621.187.1
Ш-94

Р. ШТУМПЕР

ВОДА ДЛЯ ПИТАНИЯ ПАРОВЫХ КОТЛОВ

ОНТИ - НКТП - СССР
1935

НБ
УДУНТ
(ДГТ)

НБ УЯУНТ (ЦИТ)

Р. ШТУМПЕР

ВОДА ДЛЯ ПИТАНИЯ ПАРОВЫХ КОТЛОВ И МЕТОДЫ ЕЕ ОБРАБОТКИ В СОВРЕМЕННОМ ПАРОСИЛОВОМ ХОЗЯЙСТВЕ

138

ПЕРЕВОД С НЕМЕЦКОГО С ДОПОЛНЕНИЯМИ
инж.-хим. П. Н. АНДРЕЕВА

Утверждено ГУУЗ НКТП СССР в качестве учебного пособия для втузов

879

НКТП СССР
ОБЪЕДИНЕННОЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
ГЛАВНАЯ РЕДАКЦИЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
МОСКВА — 1935 — ЛЕНИНГРАД

НБ УДУНТ (ДИТ)

ЭТ—25-5-2

Редактор инж. Г. Е. ХОЛОДОВСКИЙ.
Техредактор А. Д. ЧАРОВ.

ТКК № 22

Сдано в производство 14/XI 1934 г. Подписано к печати 16/III 1935 г. Уполн. Главлита № В-98412. Энергоредакция № 673/М. Тираж 7000. Бумага 62×94/16. 15½ п. л. Количество знаков в 1 бум. л. 101.504. Бум. л. 7¼.
Заказ № 3549.

2-я типогр. ОНТИ имени Евгении Соколовой. Ленинград, просп. Красных Командиров, 29.

НБ УИУНТ (ДИТ)

ПРЕДИСЛОВИЕ ПЕРЕВОДЧИКА

Книга известного германского специалиста Штумпера «Вода для питания паровых котлов» дает в строго систематическом и критическом изложении исчерпывающий обзор основных вопросов, связанных с применением воды и ее обработкой в современном паросиловом хозяйстве.

В перевод внесен ряд дополнений и примечаний. Они были продиктованы стремлением приблизить текст к запросам советской практики и привести некоторые новые данные, касающиеся отдельных сторон технологии питательной воды, опубликованные в советской и заграничной периодике со времени издания книги. Глава о методе катионного обмена подверглась существенной переработке.

Переводчик выражает свою благодарность проф. А. В. Раковскому за просмотр перевода и дополнений, а также инженерам И. Д. Четверикову, Л. Н. Богословскому и Н. П. Населенке за указания, использованные им при проработке дополнений.

П. Андреев

Москва
март 1935 г.

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРА

Об интенсивном развитии паросилового хозяйства за последние три десятилетия всего красноречивее свидетельствует следующий ряд цифр, заимствуемых нами у Вебстера (H. Webster) [1].

	1905 г.	1925 г.	1930 г.
Средняя поверхность нагрева ($м^2$)	232	1 114	1 610
Поверхность нагрева в самом большом одинарном котле ($м^2$)	560	2 690	3 600
Поверхность нагрева в самом большом сдвоенном котле ($м^2$)	560	2 840	4 860
Рабочее давление ($кг/см^2$)	15,75	24,5—84	24,5—100
Наивысшая температура пара (°C)	330	380—400	450
Максимальное напряжение поверхности нагрева ($кг/м^2$ *час*)	24,4	39—75,5	240
Наибольший съем пара (*т/час*)	13,6	130	226
Наибольшая высота котла ($м$)	5,8	16,76	21,34

[1] „ZVDI", 74, 738, 1930.

НБ УДУНТ (ДИТ)

Современный паровой котел вырос до гигантских размеров. Одновременно возросли соответственным образом и требования, предъявляемые к материалу котлов и питательной воде. Однако в результате столь интенсивного роста появилась диспропорция между потребностями техники и положением научно-исследовательского дела в этой области. Эта диспропорция продолжает существовать и по сей день. За последнее время необходимость планомерного исследования вопросов, относящихся к проблеме материала и питательной воды, является общепризнанной, и путь к практическому осуществлению соответствующей исследовательской программы открыт. Руководящую роль в этом направлении в Германии играют: «Союз владельцев крупных паровых котлов» («Vereinigung d. Grosskesselbesitzer»), «Общество немецких инженеров» («Verein deutscher Ingenieure»), «Общество немецких металлургов» («Verein deutscher Eisenhüttenleute»), «Союз обществ по надзору за паровыми котлами» («Verband Dampfkesselüberwachungsvereine») и «Союз немецких химиков» («Verein deutscher Chemiker»).

Однако работа была бы, нужно полагать, еще более продуктивной, если бы оказалось возможным неизбежную разрозненность заменить совместной согласованной работой. Быть может, было бы даже целесообразно расширить рамки совместной работы в этой области за пределы национальных противоречий и положить начало плодотворной исследовательской работе в европейском масштабе.

Задачи, которые ставит перед научным работником и техником проблема подготовки питательной воды, далеко не носят лишь чисто химический характер; они непосредственно соприкасаются не только с вопросами химии, но и машиностроения, материаловедения и термодинамики. Таким образом работа в области технологии воды стимулируется с четырех сторон и в свою очередь ей приходится активизировать деятельность в только что названных смежных с нею областях.

Тесная взаимная связь перечисленных дисциплин приводит к постановке следующих основных вопросов:

1. Приспособление конструкции котла к питательной воде — создание нечувствительных к ней конструкций.

2. Приспособление строительных материалов к свойствам питательной воды — получение теплоустойчивых, не подверженных старению и коррозии материалов для котлостроения.

3. Приспособление питательной воды к новым условиям эксплоатации — улучшение методов обработки воды.

Из этих трех вопросов в настоящей книге проработан почти исключительно лишь последний. При этом автором преследовалась двоякая цель: прежде всего имелось в виду дать обзор современного состояния обработки питательной воды и отметить имеющиеся в этой области достижения. По сравнению с предыдущими работами автора [1] настоящая книга носит скорее технический, нежели научно-

[1] „Die Chemie der Bau- und Betriebstoffe des Dampfkesselwesens", Berlin, Verl. J. Springer, 1928, u. „Die physikalische Chemie der Kesselsteinbildung" („Физико-химические основы образования и предотвращения накипи", Пер. П. Н. Андреева, Госэнергоиздат, 1932).

УДУНТ (ДИТ)

теоретический характер. Она предназначена по преимуществу для лиц, занятых в производстве, и ставит себе целью дать руководящие основы для понимания «водных» вопросов, с которыми приходится встречаться на практике. Некоторые наиболее актуальные вопросы, а именно: бросание и вспенивание котловой воды, роль коллоидов, удаление кремневой кислоты и износ труб пароперегревателей под действием чистого и загрязненного пара — проработаны по сравнению с другими отделами, правда, несколько теоретически. Однако усвоение их не представит затруднений для инженера-механика. Что касается двух последних глав, то они составлены главным образом для химиков.

Своей работой автор рассчитывал далее стимулировать исследовательскую инициативу. С этой целью в разных местах книги им намечены те вопросы, которые остаются пока неразрешенными. Этим указаниям частью бессознательно, частью умышленно придано освещение, соответствующее принципиальной точке зрения, которой придерживается сам автор. В основном она состоит в том, что рассмотрение проблемы питательной воды вне общего комплекса вопросов, относящихся к области паросилового хозяйства, всегда представляется в известной мере произвольным и искусственным и что оно может дать положительные результаты лишь в том случае, если одновременно будут затронуты при этом и другие области, в особенности же вопросы котлостроительных материалов. Автор заранее просит извинить те недочеты, которые возможно будут обнаружены в том или ином месте его работы, и обратить на них его внимание для внесения соответствующих исправлений. В связи с общим характером работы собственным исследованиям автора уделено место лишь постольку, поскольку это являлось по ходу изложения необходимым, причем и в этом случае приведены только основные данные.

Перед инженером-механиком и химиком лежит область, которая должна быть известным образом поделена между ними. Эта книга предназначается для обеих категорий работников; им представляется благоприятная возможность к взаимному обмену знаниями при совместной работе в одной и той же области. Если последующие строки помогут химии и машиноведению хотя бы отчасти обогатить друг друга, цель, которую имел в виду автор, выпуская в свет свою работу, будет им достигнута.

Автор.

Эш (Люксембург)
декабрь, 1930 г.

НБ УДУНТ (ДИТ)

ЧАСТЬ ПЕРВАЯ

ВОДА

1. ЗНАЧЕНИЕ ВОДЫ В ПАРОВОЙ ТЕХНИКЕ

Химически чистой воды в природе не встречается. Даже наиболее чистая среди других природных вод — дождевая — насыщена воздухом, т. е. кислородом, азотом и углекислотой, содержащимися в ней в количествах, пропорциональных их парциальным давлениям. Кроме того, она содержит пыль и другие загрязняющие ее примеси. Прочие воды, как грунтовые и поверхностные, содержат разнообразнейшие примеси, количество которых зависит от той среды, с которой они приходили в соприкосновение на своем пути от облаков до места забора воды. Хотя общее количество этих загрязнений обычно и не превышает 0,1%, тем не менее лишь они одни обусловливают собой специфические свойства воды, степень ее доброкачественности, роль, которую она играет, и ее «поведение» в котле и в силовой установке. Необходимо всегда иметь в виду, что содержащиеся в воде примеси кроме газов накапливаются в котле пропорционально испарению котловой воды и являются причиной перебоев в работе котла, а часто представляются даже опасными. Паровой котел современного типа достигает гигантских размеров. Не говоря уже о том, что обычное рабочее давление с 15—20 *кг/см²* возросло до 35—40 *кг/см²*, мы встречаем ныне котлы со съемом 150 и даже 220 *т* пара в сутки. При наличии примесей в питательной воде в количестве 0,1% в таком котле их должно было бы скопиться 3,6 *т* за сутки, что может вызвать снижение полезного объема котла на 10% и даже больше. В связи с этим необходимо отметить факт чисто принципиального значения: нарушения нормального хода работы и повреждения котла, обусловленные свойствами воды, должны быть отнесены исключительно за счет свойств содержимого котла; питательная вода как таковая повинна в них лишь косвенным образом. Хотя это и представляется само собой очевидным, тем не менее при оценке повреждений в котле и оценке свойств питательной воды это часто упускают из вида.

Принципиальное значение отмеченного факта становится очевидным, если мы примем во внимание следующие соображения:

НБ УДУНТ (ДИТ)

Концентрация содержащихся в сырой воде вредных примесей в общем настолько мала, что сама по себе сырая вода не может причинить вреда. В процессе ее испарения концентрация этих веществ, однако, повышается, а вместе с этим возрастает и их вредное влияние. Существуют нормы, определяющие те пределы, которых не должны превышать концентрации вредных примесей в котловой воде. Одна из главнейших задач водоподготовки состоит в принятии мер, гарантирующих соблюдение этих норм, которые для разных веществ различны. Они, далее, зависят от давления в котле, от его нагрузки и конструкции, способа сжигания топлива и, наконец, от наличия и концентрации в воде иных примесей. Отсюда можно составить себе представление о многообразии и сложности самой проблемы питательной воды и ее обработки. То же самое относится, хотя и в значительно меньшей мере, к водам, применяемым на паросиловых установках для других технических целей.

Содержащиеся в воде примеси:

1) понижают экономичность производства пара;

2) уменьшают степень надежности эксплоатации котельной установки в результате непосредственного или косвенного разрушающего воздействия их на материал котла;

3) понижают доброкачественность получаемого пара.

Сообразно с характером воздействия содержащихся в воде загрязнений последние могут быть разделены на три группы. К двум первым из них относятся накипеобразователи и химически агрессивные примеси, к третьей — растворенные газы, а также вещества и смеси, присутствие которых в воде обусловливает неравномерное кипение котловой воды и ее бросание. Однако подобно всем упрощенным делениям и эта классификация является неудовлетворительной. Одни и те же вещества, включенные в отдельные группы, зачастую могут быть по своим свойствам отнесены одновременно ко всем трем группам. Так, например, можно было бы поступить с накипеобразователями, ибо отложение накипи понижает не только экономичность, но и надежность эксплоатации котельной установки, а при известных условиях способствует также задержке кипения котловой воды, а следовательно, и загрязнению пара. То же самое следует сказать и по поводу загрязнений, вызывающих коррозию. Таким образом вышеприведенное деление должно рассматриваться, главным образом, как грубая схема, носящая ориентирующий характер, а не как основа для строго логической классификации отдельных загрязнений на определенные группы.

В чем же именно состоят нарушения нормальной работы котла и вред, причиняемый котлу непригодной для его питания или неудовлетворительно очищенной водой?

Они состоят:

а) в образовании накипи;
б) в отложении рыхлых осадков (шлама);
в) в коррозии;
г) в образовании щелочной хрупкости металла;
д) в бросании и вспенивании котловой воды.

НБ УДУНТ (ДИТ)

Рассмотрим вкратце под углом зрения наших современных знаний главнейшие причины перечисленных выше явлений и установим их значение для эксплоатации котельных установок.

А. КОТЕЛЬНАЯ НАКИПЬ

1. Различные виды накипи

Накипь состоит из нерастворимых в котловой воде при данных температуре и давлении веществ. Сюда относятся: гипс $CaSO_4$, гидрат окиси магния $Mg(OH)_2$, силикат кальция $CaSiO_3$, силикат магния $MgSiO_3$, карбонат кальция $CaCO_3$, карбонат магния $MgCO_3$. Наряду с ними в накипи содержатся органические примеси, а также окислы железа, образующиеся в результате коррозии котельного листа. Питательная вода, содержащая одновременно гумусовые вещества и бикарбонат железа, дает отложения соединений железа неорганического и органического характера. Они или выпадают в котле в порошкообразном виде (при малой жесткости питательной воды) или входят в состав накипи (если жесткость питательной воды была повышенной). Накипь может состоять как из смеси перечисленных выше накипеобразователей, так и из одного из них, понятно, загрязненного в той или иной мере примесью других. Химический характер накипи зависит в первую очередь, естественно, от химических свойств питательной воды, но, кроме того, также и от условий испарения ее в котле. Одной из важнейших задач химии котловой воды является определение заранее состава той накипи, которая должна получиться при данных условиях эксплоатации котла. Разрешение этой задачи означало бы вместе с тем и радикальное разрешение самой проблемы водоподготовки. К сожалению, мы еще весьма далеки от этого. Попытка подойти к разрешению этой проблемы была предпринята автором, исследовавшим зависимость состава выпадающего при обыкновенном кипячении осадка — смеси карбоната кальция с основным карбонатом магния — от ряда переменных. Как показали опыты, главнейшую роль при этом играет содержание в воде бикарбонатных ионов, т. е. карбонатная жесткость.

До сего времени отсутствуют также обстоятельные исследования различных видов накипи. Мало удовлетворительными являются и предложения, сделанные в этом направлении Вальде (Walde) и самим автором.

В основу классификации различных видов накипи могут быть, разумеется, положены различные признаки. Вальде проводит ее на основе химического их состава, тогда как автор предлагает группировать накипи по их физической структуре. Плотность и теплопроводность накипи избраны в качестве признака в классификации Эберле (Ederle) и Гольцгаузера (Holzhauser).

По химическому составу накипь можно разбить на следующие группы:

1. Чисто гипсовая накипь с содержание $CaSO_4$ не менее 90%. Она представляет собой твердый, крепкий и плотный камень, состоящий из кристаллов, расположенных перпендикулярно

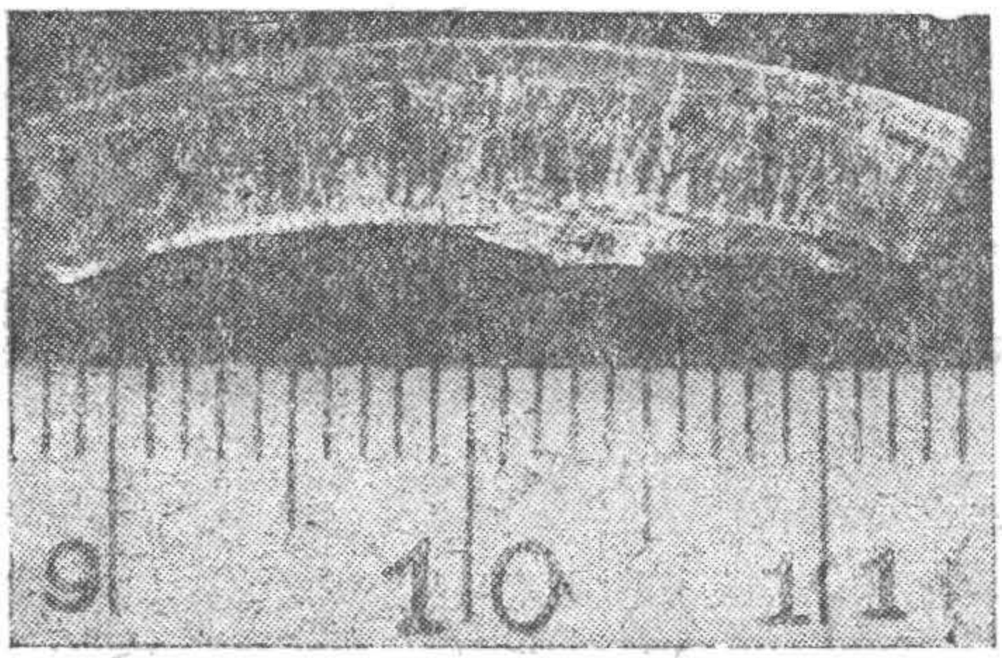
НБ УДУНТ (ДИТ)

к поверхности его отложения. Такого рода накипь с 93% $CaSO_4$ показана на фиг. 1.

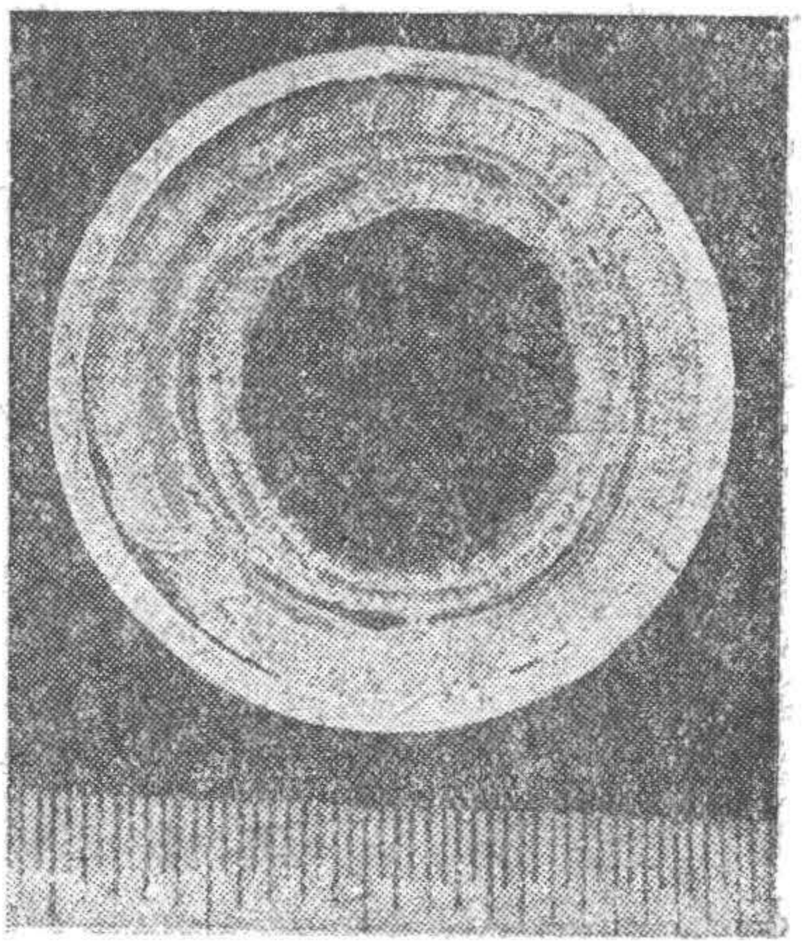
2. Накипь с превалирующим содержанием гипса, находящегося в ней в количестве менее 90%, но более 50%. Твердый, точно так же очень плотный камень. В изломе определенного расположения кристаллов не заметно.

3. Чистая карбонатная накипь: содержание $CaCO_3$ не ниже 90%. Физическая структура накипи этого рода бывает крайне разнообразна. Встречаются все промежуточные формы, начиная от порошкообразной и рыхлослоистой и кончая твердой, цементообразной формой. На фиг. 2 показан вид твердой камнеобразной накипи в трубе конденсатора с кристаллами, ориентированными перпендикулярно к поверхности стенок трубы. Фиг. 3 дает представление о внешнем виде рыхлой, губчатообразной накипи, состоящей из $CaCO_3$ (образец был отобран из горизонтального подогревателя).

4. Накипь смешанного вида. Смесь гипса и карбонатов кальция и магния. В зависимости от преобладающего содержания в накипи того или другого соединения она может быть тверже или мягче.



Фиг. 1 Чистая гипсовая накипь (поперечно-кристаллическая структура).



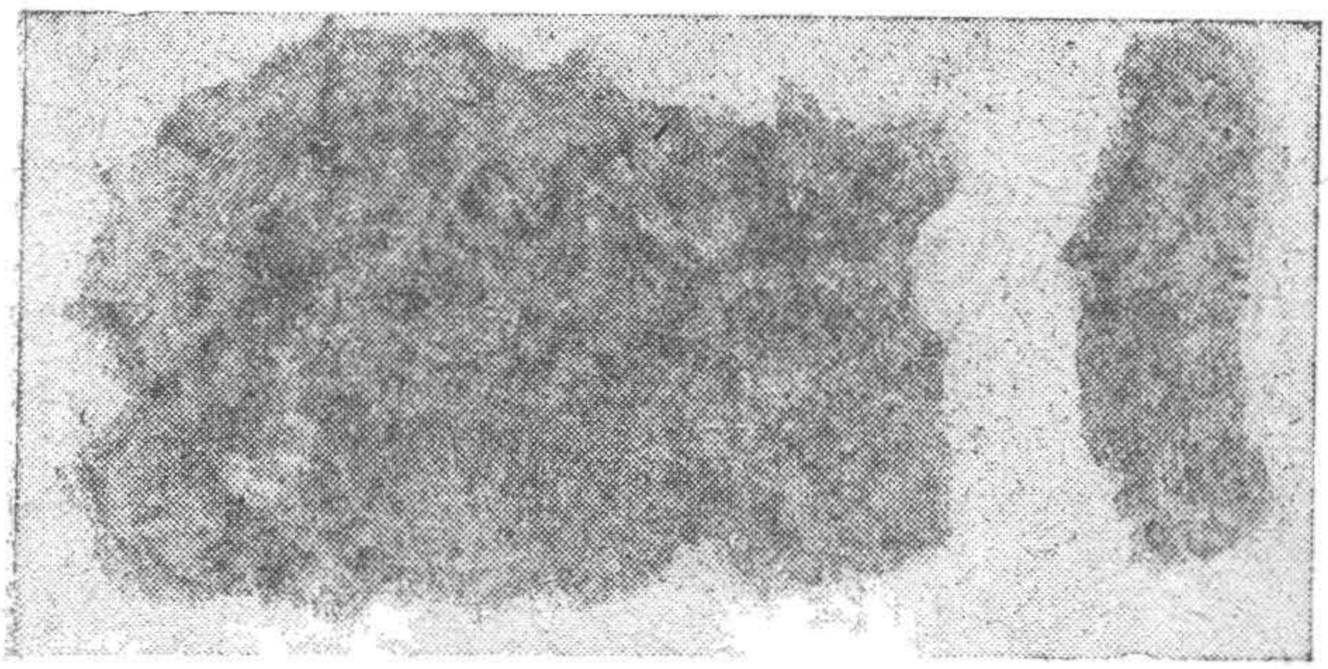
Фиг. 2. Твердая чистая карбонатная накипь (из трубки конденсатора).

5. Накипь силикатного вида. К этой категории накипи можно отнести такую, которая содержит свыше 20% SiO_2, что отвечает содержанию силиката кальция в количестве 39% и силиката магния — 33%. Воды, содержащие железо или обладающие коррозионными свойствами, в присутствии кремневой кислоты образуют также силикаты железа. Котельные накипи, состоящие из силиката железа, все без исключения отличаются большой твердостью и тонко пористым строением. Ввиду их малой теплопроводности они чрезвычайно опасны для современных мощных котлов.

6. Рыхлые осадки (шлам). Если накипеобразователи выпадают в порошкообразном виде, то говорят об образовании шлама. Последний всегда характеризуется высоким содержанием карбоната кальция, но часто содержит также значительную примесь кремневой кислоты и органических веществ. Среди прочих минеральных отло-

НТБ УДУНТ (ДИТ)

жений шлам представляет собой наименее опасную их форму, кроме того, его возможно легко удалять из котла во время самой работы с помощью специальных приспособлений. Эти преимущества шлама перед твердой плотной накипью явились стимулом к отысканию путей и методов к осаждению солей остаточной жесткости из котловой воды в форме шлама. Эти методы были найдены и получили название «коррекционных». Они состоят в соответствующей обработке самой котловой воды и применяются в дополнение к обычным способам очистки питательной воды. Если шлам содержит более значительное количество гипса, он может в известных условиях «пригорать» и давать куски и корки «вторичной накипи».



Фиг. 3. Губчатообразная мягкая карбонатная накипь.

По аналогии с процессами кристаллизации при охлаждении сплавов накипь можно подразделить по роду физической структуры на нижеследующие группы:

1. Накипь с поперечно-кристаллической структурой. Отложения накипи этого рода характеризуются наличием в них кристаллов, расположенных перпендикулярно к поверхности стенок котла (труб). Эту форму накипи мы встречаем как в гипсовых накипях, так и в таких, которые состоят из карбоната кальция и силикатов. При росте кристаллов их продольная ось оказывается расположенной параллельно к направлению теплового потока (фиг. 1 и 2).

Фиг. 4. Шлиф гипсовой накипи поперечно-кристаллической структуры.

Теплопроводность кристаллов в продольном направлении больше (примерно на 20%), чем в поперечном. Таким образом кристаллы при этом типе накипеобразования оказывают прохождению через них тепла наименьшее сопротивление. Такого рода ориентировка кристаллов в котельной накипи дает основание высказать предположение, что накипи с поперечно-кристаллической структурой появля-

НТБ УДУНТ (ДИТ)

ются в периоды наиболее энергичного прохождения тепла, следовательно, лишь во время самой работы котла. Шлиф, изготовленный из этого вида накипи (гипсовой), показан на фиг. 4 (увеличено в 100 раз).

2. Накипь с беспорядочно расположенными кристаллами. Этого вида накипь состоит из неправильно расположенных, как бы переплетенных друг с другом, кристаллов. Можно предположить, что они образуются, главным образом, в периоды незначительного прохождения тепла или также в результате нарушения нормального хода процесса кристаллизации во время работы котла, что имеет, например, место в присутствии органических веществ. При одном и том же химическом составе теплопроводность накипи этого рода меньше, чем накипи поперечно-кристаллической структуры.

3. Накипь слоистого вида. Работа парового котла отличается резко выраженным периодическим характером. На всем своем протяжении она подвержена более или менее значительным и резким колебаниям. Это получает свое отражение в физической структуре образующейся накипи, очень части приобретающей слоистое строение. Каждый слой накипи позволяет сделать известные выводы относительно характера превалирующих условий эксплоатации, имевших место при ее отложении, подобно тому, как слои в древесном стволе дают возможность судить о климатических условиях соответствующего вегетационного периода.

2. Физико-химические процессы при отложении котельной накипи

Образование накипи представляет собой сложный физико-химический процесс, далеко еще не выясненный во всех своих деталях, не говоря уже о том, что мы не в состоянии управлять им по своему желанию. Подробное изложение современных теоретических воззрений на сущность процесса накипеобразования не входит в нашу задачу, а потому мы здесь ограничимся лишь его краткой элементарной характеристикой.

Причиной образования накипи являются:

1. Химические процессы: а) разложение растворимых бикарбонатов кальция и магния с образованием нерастворимых монокарбонатов, выпадающих при нагревании воды в виде осадка:

$$Ca(HCO_3)_2 \rightleftarrows CaCO_3 + H_2O + CO_2,$$

$$Mg(HCO_3)_2 \rightleftarrows MgCO_3 + H_2O + CO_2.$$

Малорастворимый карбонат магния при взаимодействии с водой подвергается гидролитическому разложению с образованием нерастворимого гидрата окиси магния:

$$MgCO_3 + 2H_2O \rightleftarrows Mg(OH)_2 + H_2CO_3;$$

б) образование нерастворимых силикатов под действием находящейся в растворе растворимой соли кремневой кислоты на соли кальция, магния, железа, например

$$Na_2SiO_3 + CaSO_4 = Na_2SO_4 + CaSiO_3;$$

НБ УДУНТ (ДИТ)

в) разложение карбоната кальция, содержащегося в шламе, с растворенными в воде сульфатами (в частности, сульфатом натрия):

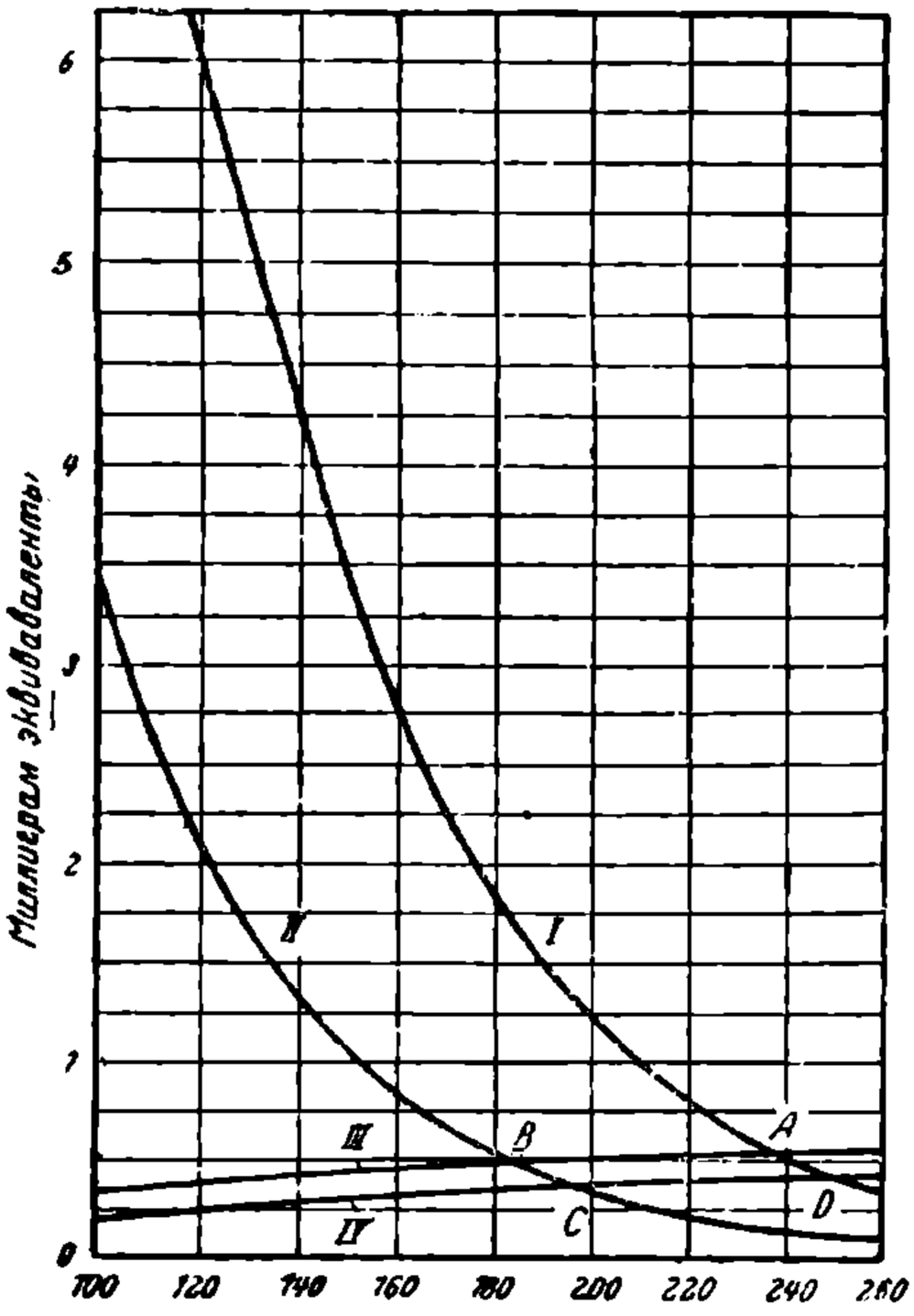
$$CaCO_3 + Na_2SO_4 \rightleftarrows CaSO_4 + Na_2CO_3.$$

Эта реакция обратима; она наступает лишь выше известной температуры, зависящей от содержания сульфата натрия и соды в котловой воде.

2. Физические процессы. С увеличением концентрации солей в котловой воде наступает момент, когда предел растворимости гипса $CaSO_4$ оказывается перейденным, вследствие чего гипс выделяется из раствора.

Следует иметь в виду, что растворимость гипса с повышением температуры понижается. Поэтому выделение гипса из котловой воды обусловлено (если не считать случая образования его в результате только что приведенной реакции) превышением предела его растворимости и представляет поэтому собой явление чисто физического характера.

Главнейшими накипеобразователями наряду с силикатами являются гипс и карбонат кальция. Существенно важным поэтому представляется ознакомление с условиями равновесия, которые имеют место при одновременном содержании гипса и карбоната в растворе и в виде твердой фазы. Диаграмма (фиг. 5), составленная на основе данных, полученных Голлом (Hall), позволяет ориентироваться в данном вопросе. Эта же диаграмма дает нам указание и для оценки роли, которую играет избыток в котловой воде сульфатов (глауберовой соли) или карбоната (соды). Кривая *I* иллюстрирует собой растворимость гипса в чистом растворе в зависимости от температуры. Кривая *II* дает растворимость гипса в растворе, содержащем 3 *г* глауберовой соли в литре. Линия *III* показывает зависимость растворимости карбоната кальция от температуры в чистом растворе. Линия *IV* иллюстрирует, наконец, ту же зависимость в растворе, содержащем 0,25 *г* соды в литре. Растворимости показаны в миллиграмм-эквивалентах (вес молекулы или иона, выражен-



Фиг. 5. Диаграмма равновесия гипса $CaSO_4$ и карбоната кальция $CaCO_3$ в водном растворе.

Кривая *I*—растворимость $CaSO_4$ в чистой воде.
Кривая *II*—растворимость $CaSO_4$ в растворе 3 *г/л* Na_2SO_4.
Кривая *III*—растворимость $CaCO_3$ в чистой воде.
Кривая *IV*—растворимость $CaCO_3$ в растворе 0,25 *г/л* Na_2CO_3.
Примечание. Основное значение для уяснения процесса накипеобразования имеет точка *A* и ее перемещение в точки *D*, *B* или *C*.

НБ УДУНТ (ДПТ)

ный в миллиграммах и деленный на значность). Для пересчета приведенных в диаграмме величин на *мг/л* (или в *г/м*^{3}) достаточно соответствующие величины для гипса умножить на 68 и для карбоната кальция — на 50.

Как видно из диаграммы (фиг. 5), растворимость гипса с повышением температуры резко понижается. Далее, благодаря присутствию в растворе Na_2SO_4 наступает смещение равновесия (закон понижения растворимости при наличии одноименного иона), которое выражается:

1) в уменьшении растворимости гипса;
2) в понижении температуры насыщения раствора гипсом;
3) в увеличении количества выделяющегося из раствора гипса.

Растворимость карбоната кальция в противоположность таковой гипса с повышением температуры хотя и слабо, но отчетливо увеличивается. При наличии в растворе соды растворимость карбоната кальция (линия *IV*) резко понижается.

Какие же закономерности наблюдаем мы при одновременном содержании в растворе сульфата и карбоната кальция?

Осадком (твердой фазой), находящимся в равновесии с насыщенным раствором $CaSO_4$, является сульфат кальция, а таковым для насыщенного раствора $CaCO_3$ — карбонат кальция. Обе кривые растворимости пересекаются в точке *A* (фиг. 5); в этой точке осадок, находящийся в равновесии, состоит, следовательно, из $CaCO_3$ и $CaSO_4$. Повышение концентрации сульфатов обусловливает, как это видно из диаграммы, смещение точки *A* влево, т. е. в сторону более низких температур (точка пересечения кривых *B*). Повышение концентрации карбонатов влечет за собой обратное явление, а именно смещение точки пересечения в сторону более высоких температур (точка пересечения кривых *D*).

Приведенный выше физико-химический анализ условий равновесия, базирующийся на учении о ионном равновесии и правиле фаз Гиббса, имеет исключительно важное значение для эксплоатации современных паровых котлов.

Соли, растворимость которых с повышением температур уменьшается, выделяются преимущественно на наиболее горячих местах, тогда как осаждение солей, растворимость которых с повышением температуры возрастает, происходит в местах, более холодных. Гипс, а также силикаты кальция и магния, отлагаются поэтому, главным образом, на горячих стенках парового котла. Напротив, карбонат кальция выделяется в более холодных местах самой массы котловой воды, а именно внутри ее. Этим объясняется тот факт, что гипс мы почти всегда находим в котле в виде камнеобразной корки на стенках котла и труб, а карбонат кальция обнаруживаем в котловой воде в виде рыхлого шлама.

Из диаграммы видно далее, что отложение гипсовой накипи в котле имеет место лишь в том случае, когда рабочая температура котла лежит выше точки пересечения кривых растворимости гипса и карбоната кальция.

Если рабочая температура ниже той, которая соответствует этой точке, то устойчивым осадком (твердой фазой) является карбонат

НБ УДУНТ (ДИТ)

кальция, а сульфат кальция, который может находиться в осадке, под действием котловой воды, содержащей CO_2, превращается в карбонат кальция. Так как последний выпадает в виде сравнительно безвредного шлама, то сущность предотвращения накипеобразования сводится к поддержанию таких рабочих давлений в паровом котле, которые бы отвечали условию стабильности карбоната кальция и неустойчивости сульфата кальция. Принимая, далее, во внимание смещение температуры равновесия (точки пересечения обеих кривых) под влиянием повышенной концентрации сульфатов в сторону более низких ее величин, а под влиянием повышенной концентрации карбонатов — в сторону величин более высоких, мы можем путем поддержания подходящих концентраций соды поднять температуру равновесия настолько высоко, что наиболее высокие для данного котла рабочие температуры всегда будут находиться в пределах, отвечающих стабильности $CaCO_3$. Из диаграммы видно, что необходимая для этого концентрация соды зависит от рабочей температуры (давления пара) и концентрации сульфатов. Концентрация карбонатов, необходимая для этого в каждом частном случае, может быть найдена путем физико-химического расчета. Применение на практике этих теоретических соображений привело к выработке в течение последних лет совершенно нового метода обработки питательной воды, так называемого коррекционного метода. Более подробное описание этого метода приводится нами ниже.

Аналогичные физико-химические закономерности мы наблюдаем также в случае выпадения в котле силикатов и магнезии. Подробнее они до сего времени, однако, не изучены.

В отношении физических свойств накипей принято считать, что отлагающаяся в котле накипь тем тверже и тем прочнее держится на внутренних поверхностях котла, чем выше содержание в воде гипса и кремневой кислоты. Накипь бывает, наоборот, мягче и более рыхлой, если питательная вода содержит значительные количества бикарбонатов, т. е. обладает высокой временной жесткостью. Образованию в котле шлама способствует, далее, содержание в воде коллоидов (например, гумусовых веществ), едкого натра и соды.

3. Значение котельной накипи

В этом разделе мы подробнее остановимся на характеристике накипи — этого крупнейшего «вредителя» в паросиловом хозяйстве. Достаточно побывать на котельных установках, чтобы удостовериться в том, как все еще мало уделяется внимания вопросу о накипи со стороны лиц, причастных к их эксплоатации, и с какими глубокими предрассудками подходят часто к его разрешению.

Не следует думать, что вопрос об образовании накипи и борьбе с ней играет совершенно ничтожную роль по сравнению с другими вопросами химической технологии наших дней. С точки зрения экономики он, правда, далеко не имеет того значения, которое приходится, скажем, на долю проблемы обогащения каменного угля, синтеза аммиака и т. п. Однако то, что недостает ему в смысле остроты и степени актуальности, с лихвой компенсируется чисто количествен-

НБ УДУНТ (ДИТ)

ной стороной вопроса. В самом деле, всюду, где лишь используется энергия пара, будь то маленький локомобиль, приводящий в действие молотилку, или мощная паросиловая установка, современный гигантский пароход или центральное отопление небоскреба, мы неизменно встречаемся с вредным влиянием накипи.

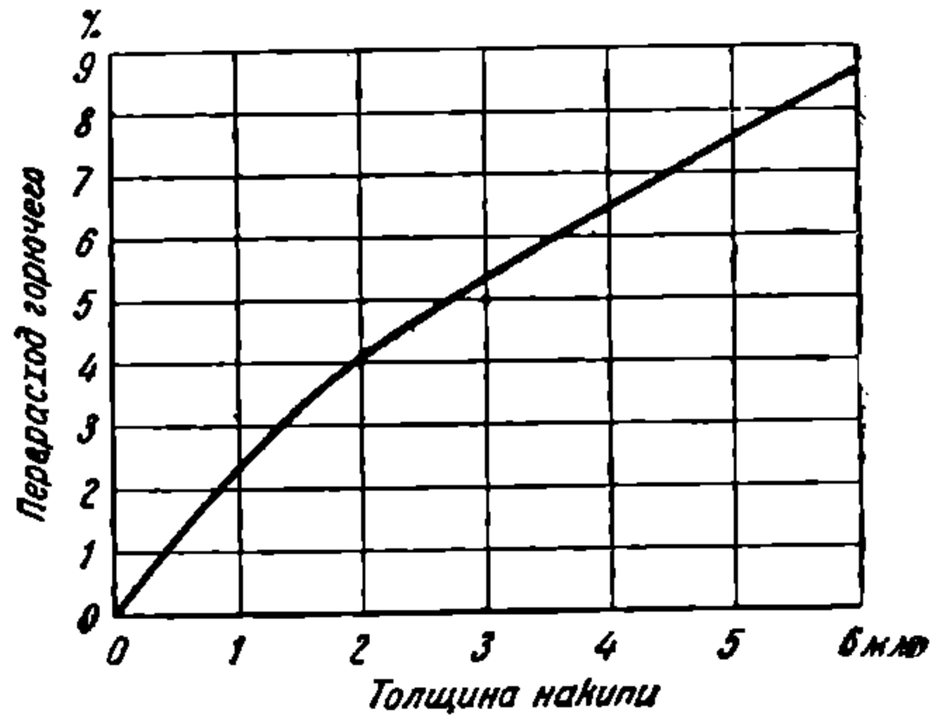
При всем многообразии той роли, которую играет накипь в паросиловом хозяйстве, ее значение для последнего определяется по существу двумя основными моментами: экономикой и надежностью эксплоатации паросиловой установки.

а) Экономический ущерб, причиняемый котельной накипью

Свое равнодушие к вопросу борьбы с накипью нам приходится ежегодно оплачивать миллионами рублей за счет наших запасов топлива.

Если принять пережог топлива, обусловленный отложением накипи, в размере всего лишь 1%, то годовая потеря угля для мирового хозяйства, выраженная в денежном эквиваленте, составит около 25 млн. руб. Непроизводительная трата топлива в 1% обозначает для паросиловой централи при ежедневном расходе 1 000 *т* угля потерю в 20 000 руб. в год.

Таким образом вопрос о накипи с точки зрения интересов народного хозяйства играет отнюдь не маловажную роль.



Фиг. 6. Влияние толщины накипи на перерасход топлива.

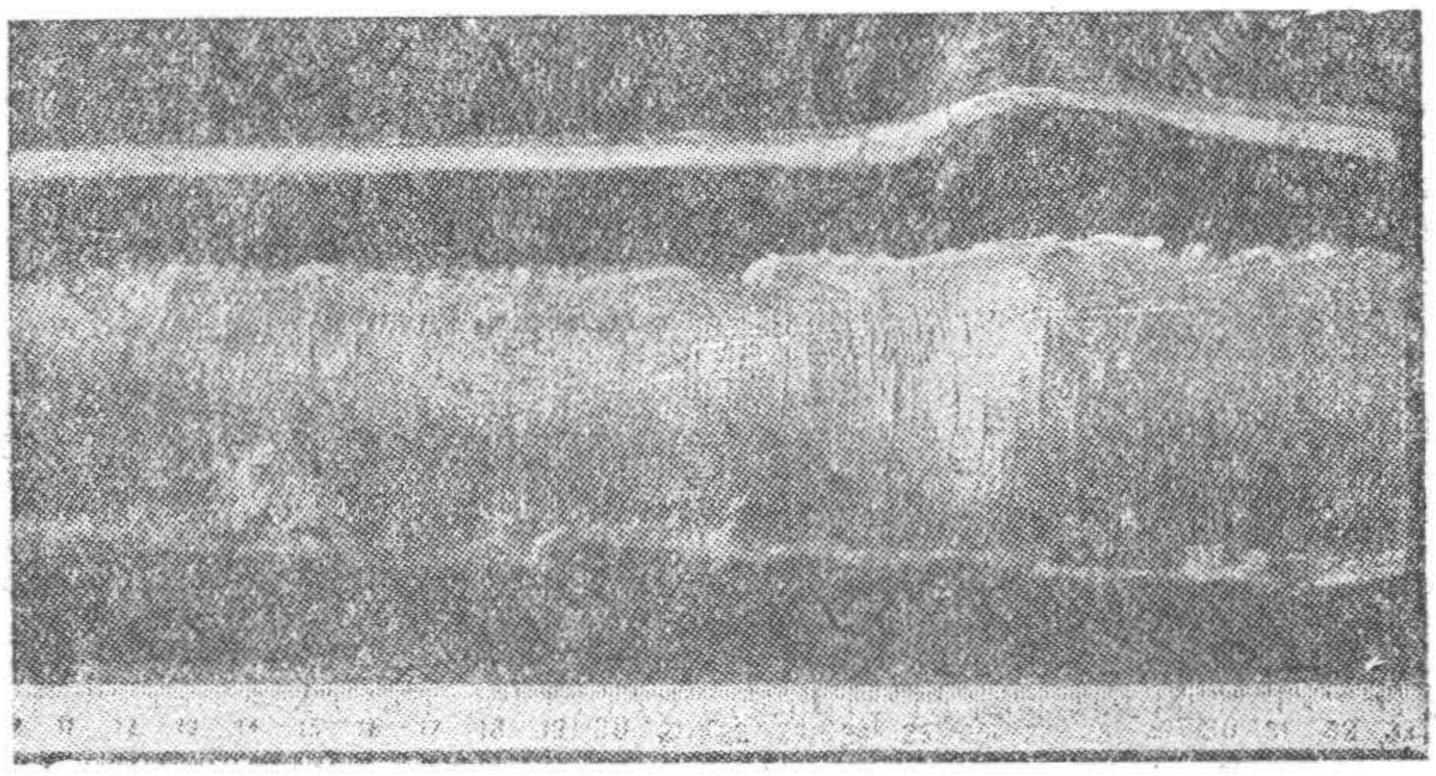
Размеры потерь и пережога топлива, обусловливаемых отложением накипи, определяются часто (в особенности в листовках, рекламирующих патентованные средства для предотвращения накипеобразования) в 25—50%. При всей неизбежности известного ухудшения теплопередачи потери эти выражаются, однако, всего лишь в нескольких процентах. Необходимо иметь в виду также следующее: отложение накипи внутри трубок передних рядов (водотрубных котлов) сопряжено с понижением теплопередачи; но одновременно с этим повышается температура топочных газов. Поэтому хотя теплоиспользование в первых рядах трубок и оказывается ниже, зато топочные газы, обладающие соответственно более высокой температурой, отдадут больше тепла кипятильным трубкам следующих рядов. Отсюда ясно, почему цифры потерь в 25—50% приходится считать тенденциозными и сильно преувеличенными. На диаграмме фиг. 6 приведены цифры пережога топлива в зависимости от толщины слоя накипи, полученные на основе безупречных опытов, которые были проведены с опытным котлом. Они все же говорят о том, что накипь в экономическом отношении играет весьма значительную роль.

НБ УДУНТ (ДИТ)

б) Повышение температуры котельного листа

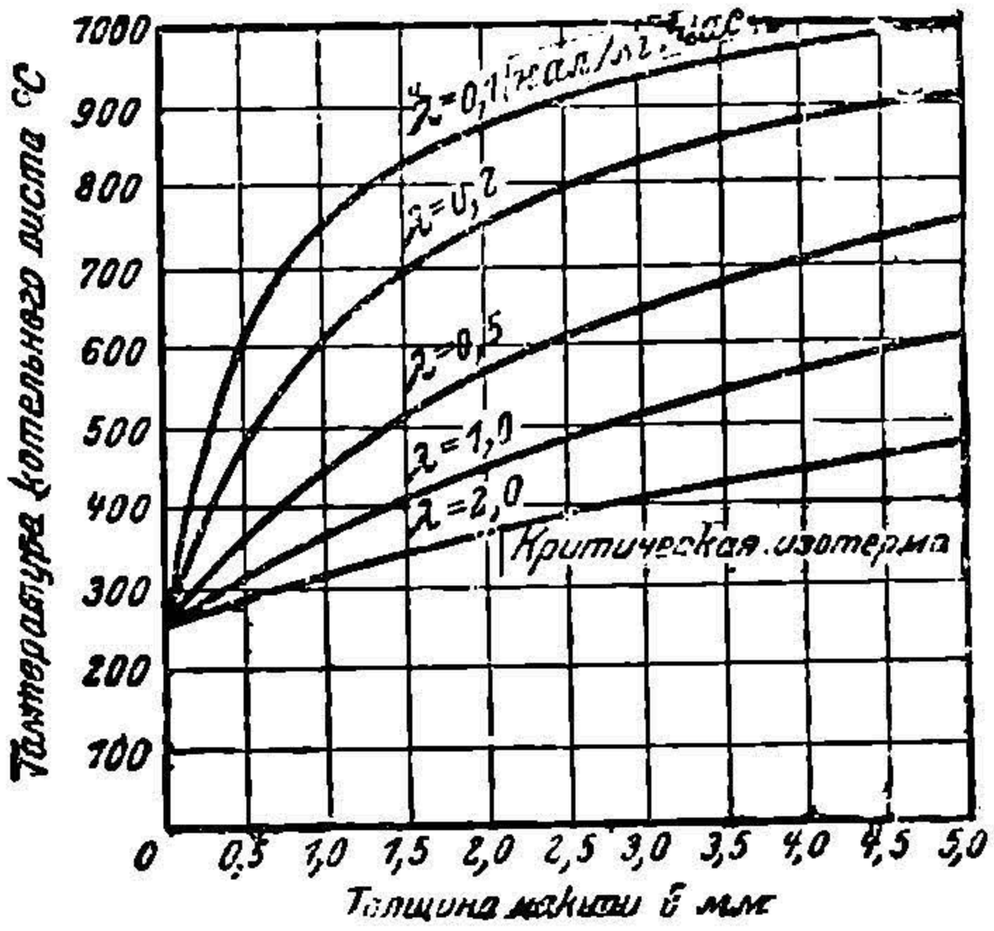
Одна из характерных особенностей накипи — это ее способность вызывать значительный и опасный перегрев котельных листов, что является результатом ее термоизоляционных свойств.

В котлостроении в настоящее время господствует тенденция возможно более эффективного использования тепловой энергии топоч-



Фиг. 7. Отдулина и поперечные трещины в кипятильной трубке в результате увеличения теплового сопротивления.

ного пространства. Отсюда ясно, что одновременно с этим в значительной мере возрастает опасность разрыва кипятильных трубок вследствие образования в них накипи. Теплопередача в этих трубках определяется в 150 000 *кал/м² час*, причем эта цифра является средней, так как измерения давали, правда, лишь для передней меридиональной линии, величины порядка 30 000 *кал/м² час*.



Фиг. 8. Влияние толщины накипи на температуру котельного листа.

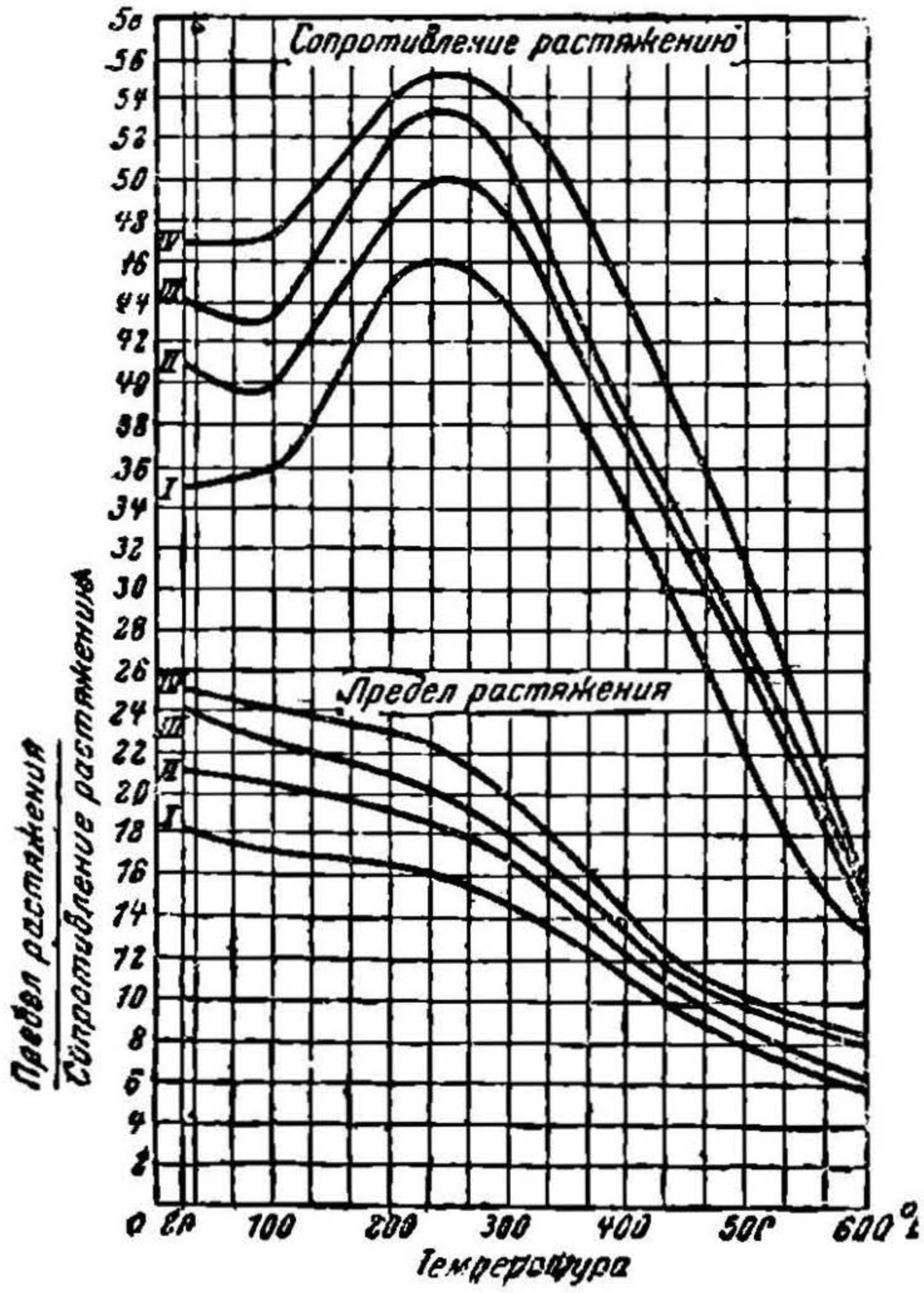
Данные эксплоатации котлов новейшего типа ясно свидетельствуют о том, что в таких трубках опасной является накипь уже толщиной в лист писчей бумаги. Далее, не говоря об увеличении опасности в связи с ростом давления, эта опасность усугубляется отложением накипей, обладающих наименьшей теплопроводностью, как раз именно в трубках первого ряда, подверженных действию радиации в наибольшей мере. Отложение накипи в таких трубках, испытывающих сильное напряжение, происходит, иногда даже исключительно, на передних частях их, обращенных к топке, в то время как задняя часть поверхности трубок с

НТБ УДУНТ (ДНТ)

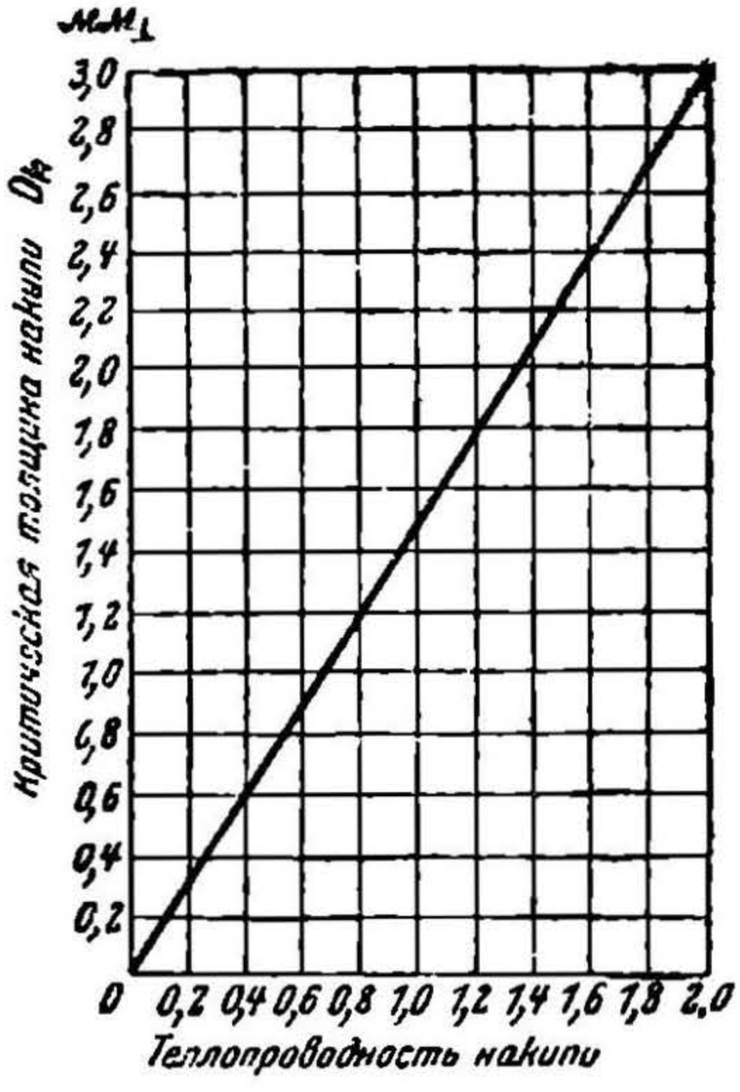
казывается свободной от накипи. Термическое и механическое воздействия на переднюю часть трубок в этом случае оказывается настолько значительными, что они могут привести к образованию в этой части многочисленных полеречных трещин. Подобное явление иллюстрирует фиг. 7 (трубка из водотрубного котла, работавшего на пылевидном топливе, давление 20 *кг/см²*).

Ход температурных кривых листа в зависимости от толщины слоя и коэфициента теплопроводности накипи иллюстрирует диаграмма фиг. 8. При расчете диаграммы за исходные были приняты следующие данные:

Температура топочного пространства	1 100 °C
Температура котловой воды .	200° (15 *кг/см²*)
Толщина котельного листа . . .	5 *мм*
Теплопроводность котельного листа . . .	50 *кал/м час* °C
Количество переданного тепла (в отсутствии накипи)	150 000 *кал/м² час*



Фиг. 9. Изменение сопротивления растяжению и предела растяжения (*кг/мм²*) четырех сортов котельного листа с повышением температуры.



Фиг. 10. Зависимость „критической толщины" накипи от ее коэфициента теплопроводности.

Попутно отметим, что коэфициенты теплопроводности различных видов отложений различны. Так, напримеp, коэфициент теплопроводности

масла . .	. 0,1 *кал/м час* C⁻
силикатов	. 0,2—0,5 „
гипса, карбоната кальция .	0,5—2,0 „

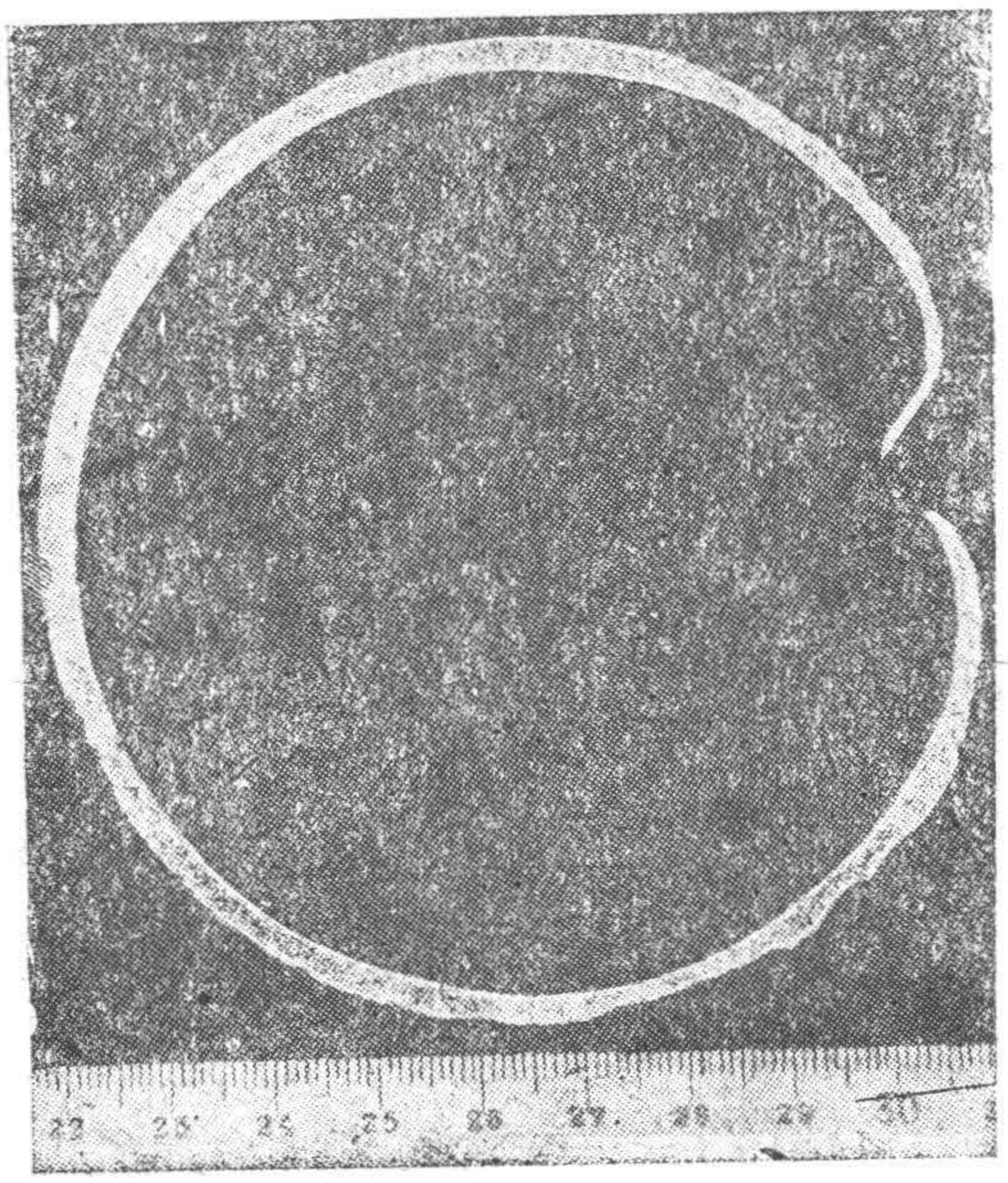
НБ УДУНТ (ДПТ)

На приведенной на фиг. 8 диаграмме температура в 400° обозначена как критическая. Это сделано на том основании, что величины сопротивления четырех обычных сортов котельного железа при этой температуре становятся ниже соответствующих величин сопротивления при обыкновенной температуре (20°). Эта критическая температура, собственно говоря, бывает различной в зависимости от сорта железа. Правильнее было бы говорить здесь поэтому о некоторой критической изотерме. Из приведенных диаграмм (фиг. 8 и 9) можно определить, далее, при какой толщине накипи достигается критическая температура котельного листа при данных условиях эксплоатации парового котла. Зависимость этой критической толщины накипи (D_k) от ее теплопроводности показана графически на фиг. 10. Получается простая линейная функция, которая для рассматриваемого случая может быть выражена равенством.

$$D_k = 1{,}5\ \lambda.$$

в) Разъедание котельного листа под слоем накипи

Прямым результатом повышения температуры котельного листа, обусловленного отложением накипи, является увеличение в этих местах коррозии. Причины усиления коррозии точно не выяснены. Неизвестно, производит ли коррозийное воздействие на металл сама котловая вода или пара, или же оно обусловлено содержанием в накипи веществ, играющих роль передатчиков кислорода. В самом факте увеличения коррозии сомневаться, однако, не приходится. Под ее влиянием железо котла иногда оказывается источенным насквозь. На фиг. 11 показана в разрезе дымогарная труба, подвергшаяся такого рода разрушительному действию коррозии при наличии на ней слоя накипи (93% $CASO_4$) толщиной в 1 *мм*.



Фиг. 11. Заржавленная дымогарная труба (результат коррозии под слоем накипи).

г) Отскакивание накипи во время работы котла

Под влиянием тех или иных факторов, например, резких колебаний температуры и др., при работе котла могут отскочить от котельного листа значительные куски накипи. При достаточно высоком нагреве стенок котла под накипью их оголение приводит к разрыву стенки котла или трубы. Но если температура листа и не была столь значительной, все же приток воды к нагретой, сво-

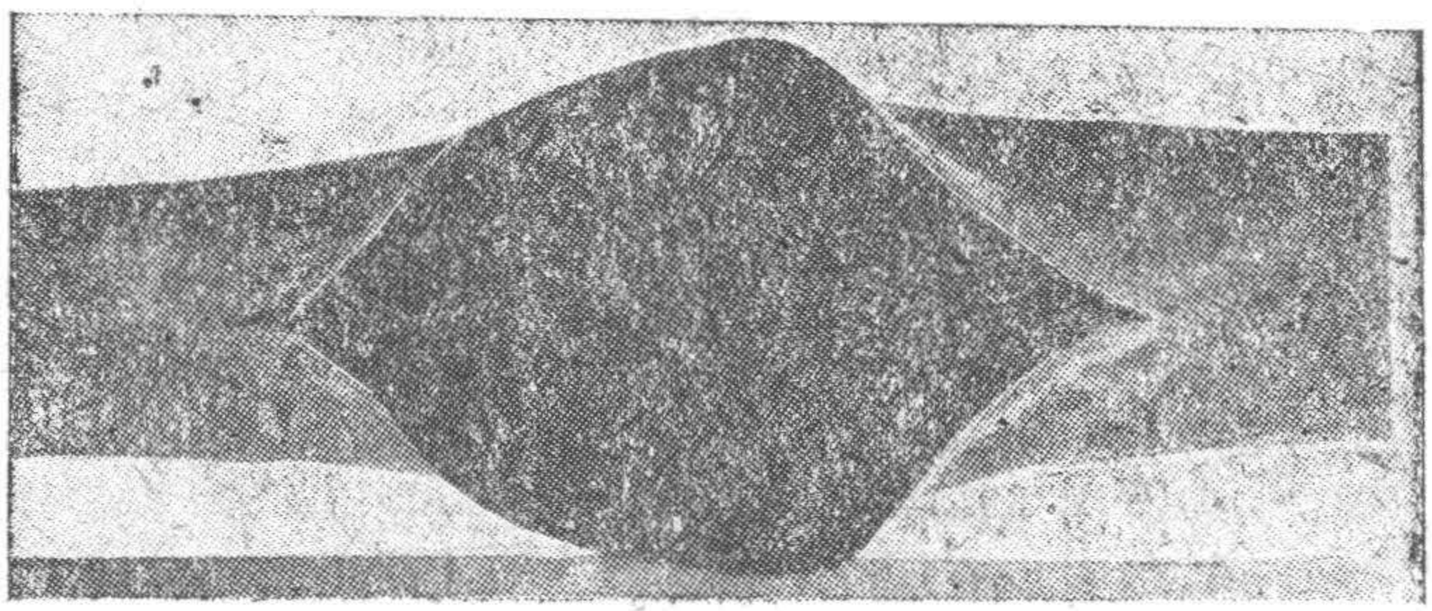
НБ УДУНТ (ДИТ)

одной от накипи поверхности влечет за собой столь энергичное паробразование, что оно может вызвать выброс котловой воды и другие вредные явления.

д) Повреждение котельных листов при удалении накипи

Котлы, стенки которых покрыты более или менее толстым слоем накипи, должны периодически выключаться из работы и подвергаться очистке от накипи. Помимо нарушения непрерывности работы котельной установки, что уже само по себе является экономически невыгодным, механический процесс удаления накипи сопряжен с известным повреждением котельных листов. При откалывании накипи происходит их местное повреждение: появляются зарубины, а вследствие холодной деформации — явления старения металла, еще более увеличивающие хрупкость металла в поврежденных местах. Последнее приводит к тому, что при эксплоатации котлов в этих местах могут появляться трещины и разрывы.

Удаление накипи часто производят химическим путем (обработка кислотами и пр.). По легко понятным соображениям применение этого метода следует признать нецелесообразным.



Фиг. 12. Разорванная кипятильная трубка (результат нарушения циркуляции воды вследствие закупорки трубки шламом).

Б. КОТЕЛЬНЫЙ ШЛАМ

Из двух видов минеральных отложений в котле — накипи и шлама — последний является, очевидно, наименее опасным. Как было указано выше, образование шлама надлежит отнести, главным образом, за счет карбонатов. Так как последние наименее опасны, в настоящее время при эксплоатации котлов стремятся к созданию и поддержанию в них условий, благоприятствующих выделению солей остаточной жесткости в виде шлама. Это привело к выработке особого способа обработки котловой воды. Образование в котле шлама не должно, однако, достигать таких размеров, которые могли бы повлечь за собой местное скопление массы шлама и тем вызвать перегрев стенок котла или хотя бы в значительной мере нарушить нормальную циркуляцию воды в котле. На фиг. 12 показан разрыв кипятильной трубы, явившийся следствием закупорки ее шламом. Чтобы избежать этих неблагоприятных явлений, прибегают к периодическому или непрерывному удалению шлама. При

УДУНТ (ДИТ)

этом должна быть предусмотрена надлежащая утилизация тепла котловой воды, которая удаляется из парового котла одновременно со шламом.

Прежде чем перейти к описанию других видов нарушений нормального хода эксплоатации паросиловой установки, являющихся следствием неудовлетворительных свойств питательной воды, отметим, что вода, применяемая для охлаждения в поверхностных конденсаторах, точно так же может давать отложения накипи (фиг. 2). При этом следует иметь в виду, что отложение в них накипи в большей мере отражается на экономической стороне эксплоатации установки, чем на степени надежности ее работы. Это само собой понятно, так как перепад тепла в конденсаторе значительно меньше, чем в паровом котле. То же относится и к испарительным установкам. Как показал опыт, производительность может при известных условиях понизиться в результате отложения накипи на поверхностях нагрева уже по истечении 2—3 недель на 50%.

В. КОРРОЗИЯ КОТЕЛЬНОГО МАТЕРИАЛА

Вопрос коррозии металлов в паросиловом хозяйстве охватывает следующие отдельные моменты.

1. Износ металла под непосредственным воздействием пламени и дымовых газов. Сюда относятся: прогорание колосников, разъедание наружной поверхности котельных листов, труб пароперегревателя и т. д.

2. Коррозия в собственном смысле слова отдельных частей котла (трубопроводов питательной воды, водоподогревателей и пр.), находящихся в постоянном соприкосновении с питательной или котловой водой.

3. Разъедание металлических частей котла под действием чистого или загрязненного пара (пароперегреватели, лопасти турбин и т. п.).

4. Разъедание материала, приходящего в соприкосновение с конденсатом (конденсаторы, трубопроводы и т. д.).

Из перечисленных явлений нас более всего интересуют последние три, и в особенности коррозия в самом котле, так как она представляется в эксплоатационном отношении наиболее опасной.

Не вдаваясь здесь в подробное изложение теории явлений коррозии, отметим лишь, что односторонний способ объяснения их сущности ныне оставлен. Теоретическая трактовка механизма процессов коррозии (в присутствии капельно-жидких электролитов), претендующая на исчерпывающую полноту, не может ограничиваться рассмотрением их с одной лишь химической или электролитической, или, наконец, коллоидохимической точек зрения. Напротив, она должна в одинаковой мере учитывать характер всех этих явлений. Таким образом с точки зрения наших современных представлений каждый коррозионный процесс как с формальной стороны, так и по существу слагается:

а) из первичных процессов электролитического характера (электролитическая упругость растворения);

НБ УДУНТ (ДГТ)

б) из вторичных — химических, коллоидохимических и электрохимических процессов.

В применении к явлениям, имеющим место в паровом котле, подобная концепция представляется особенно важной, так как именно здесь явления вторичного порядка выступают на первый план и зачастую затемняют собой значения первичных явлений электрохимического порядка.

Что касается систематики форм коррозии, имеющих место в паровом котле, то мы различаем согласно нашим современным представлениям среди них следующие:

1. Разъедание под действием свободных кислот наблюдается при наличии таковых в котловой воде и состоит в более или менее равномерном растворении поверхности стенок котла, покрытой водой. Подобное разъедание металла наблюдается в случаях питания котла неочищенными рудничными водами или в химической промышленности в отсутствии удовлетворительного контроля над эксплоатацией котла.

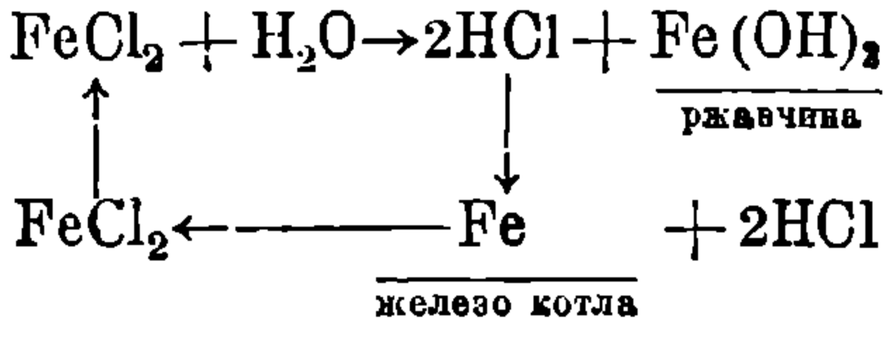
2. Разъедание под действием газов (кислород, углекислота). Внешним признаком газовой коррозии металла является наличие бугорков ржавчины и углублений, имеющих вид оспин. Воздействие растворенных газов на металл перекрывается здесь влиянием температуры и дейстием электрохимических процессов.

3. Разъедание как результат воздействия солей, подвергшихся гидролитическому разложению. Магнезиальные соли, в особенности хлористый магний, в меньшей мере — сульфат магния, в водном растворе подвергаются гидролитическому разложению, в результате которого они распадаются на гидрат окиси магния и соответствующую кислоту. Гидролиз хлористого магния протекает согласно следующей схеме:

$$MgCl_2 + 2H_2O = Mg(OH)_2 + 2HCl.$$

С повышением температуры степень гидролиза этих солей возрастает, вследствие чего магнезиальные соли вызывают в котле сильное разъедание металла. Повышенные температуры испарения, имеющие место в современном паросиловом хозяйстве, заставляют уделять этому виду коррозии сугубое внимание.

4. Разъедание в результате застоя тепла. Явления этого рода коррозии имеют место под теплоизолирующим слоем отложений (накипи или шлама). Они усиливаются в присутствии веществ, подвергающихся разложению под действием нагрева, будь то гидролизирующиеся соли или такие выделяющие кислород вещества, как нитраты, гуматы и др. Следует также иметь в виду, что внутри пор отложившихся веществ могут совершаться химические круговые процессы, как, например, реакции солей железа, протекающие примерно согласно следующей схеме:



НБ УДУНТ (ДИТ)

Взаимодействие между металлом стенок котла, хлористым магнием, хлористым железом и гидратом окиси магния точно так же приводит к аналогичному круговому процессу:

$$Fe + MgCl_2 + H_2O \rightarrow FeCl_2 + Mg(OH)_2 + H_2$$

$$\uparrow \qquad\qquad \downarrow$$

$$\underbrace{Fe(OH)_2 + MgCl_2}_{\text{ржавчина}} \longleftarrow \underbrace{FeCl_2 + Mg(OH)_2}_{\text{слой накипи}}$$

Вопрос остается пока открытым, следует ли эти явления отнести за счет прямого или косвенного воздействия котловой воды, а также, происходят ли они при активном участии или без него самой накипи.

5. Разъедание как результат местных электрических токов. Железные части котла, находясь под водой в непосредственном контакте с металлами, сплавами и другими электрически активными веществами, стоящими в ряду напряжений ниже железа, образуют гальванические элементы. Железо в этих элементах играет роль растворяющегося анода, а потому подвергается особенно сильному разрушению. При эксплоатации котельных установок с такого рода гальваническими парами приходится встречаться нередко. Всего чаще здесь имеет место контакт с нержавеющими хромоникелевыми сталями.

6. Коррозионные процессы, обусловленные разностью потенциалов на мельчайших участках. При наличии гетерогенного состава материала упомянутые выше местные электрические токи обусловливают собой появление коррозионных процессов, сосредоточенных на мельчайших участках материала. Важную роль в этом отношении играет гальваническая пара графит-железо, имеющая место в графитированном чугуне (подогреватели, работающие на дымовых газах). Шлаковые примеси, содержащие серу, также дают с окружающим их железом гальванические пары, в которых железо играет роль растворяющегося анода.

7. Коррозионные процессы в результате холодной обработки металла. Железо, испытывающее напряжение, превышающее предел текучести, обладает более высокой упругостью растворения по сравнению с железом, не испытывающим напряжения. Соответствующие зоны в металле подвергаются поэтому ржавлению в большей мере, чем окружающие их участки металла, не подверженные напряжению, превышающему предел текучести.

8. Коррозия в результате разложения водяного пара. В котлах высоких давления и производительности, в особенности же в трубах вертикальноводотрубных котлов, при недостаточной циркуляции в них воды происходит разложение частиц пара, задерживающихся на поверхности трубок. В этом случае может происходить непосредственное окисление металла. Главную роль играет при этом, повидимому, следующая реакция:

$$3Fe + 4H_2O \rightleftarrows Fe_3O_4 + 4H_2.$$

Предварительного разложения (диссоциации) водяного пара в собственном смысле слова здесь не происходит, а имеет место окисле-

НБ УДУНТ (ДИТ)

ние железа под действием водяного пара (см. следующий раздел).

Не исключена возможность непосредственного окисления железа паром под слоем накипи.

Г ИЗНОС ТРУБОК ПАРОПЕРЕГРЕВАТЕЛЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЧИСТОГО И ЗАГРЯЗНЕННОГО ПАРА

Вопрос о материале для трубок пароперегревателей и трубопроводов на установках высокого давления играет в современном котлостроении особо важную роль. Наивысшей допустимой до настоящего времени температурой является 450° С. Более высокие температуры можно, пожалуй, встретить лишь в опытных установках. Трубки пароперегревателей подвержены значительно более высоким температурным воздействиям, чем паропроводы, почему вопрос о жароустойчивом материале для них играет более важную роль. Ряд исследователей был занят в течение последних лет изучением комплекса относящихся сюда вопросов. Отметим вкратце полученные до сего времени результаты этих исследований.

В 1928 г. автором было сделано сообщение о случае разрушения нескольких труб пароперегревателя котла системы Бабкок и Вилькокс (13 *кг/см²*), работавшего на колошниковых газах, и был дан теоретический анализ процессов разрушающего воздействия водяного пара на железо при повышенной температуре. Происходящие здесь реакции характеризуются следующими схемами:

$$Fe + H_2O \rightleftarrows FeO + H_2,$$

$$2Fe + 3H_2O \rightleftarrows Fe_2O_3 + 3H_2$$

и

$$3Fe + 4H_2O \rightleftarrows Fe_3O_4 + 4H_2.$$

В этих трех реакциях отношение парциальных давлений водяного пара и водорода при данной температуре есть величина постоянная. Преунером (Preuner)[1] были найдены следующие константы для некоторых температур:

температура	900°	1 025°	1 150°
$\frac{(H_2O)}{(H_2)}$	0,69	0,78	0,86

Таким образом окисление железа с повышением температуры уменьшается. Окисление в трубках пароперегревателя не может достигнуть состояния равновесия, так как образующиеся продукты реакции беспрерывно удаляются водяными парами, и последние благодаря этому постоянно поддерживают эту реакцию.

Для установок высокого давления, получающих все большее распространение, важно иметь возможность определять заранее то влияние, которое окажет водяной пар на окисление металла трубок пароперегревателей в новых условиях эксплоатации. Теоретически повышение температур парообразования (пароперегрева) обусловливает

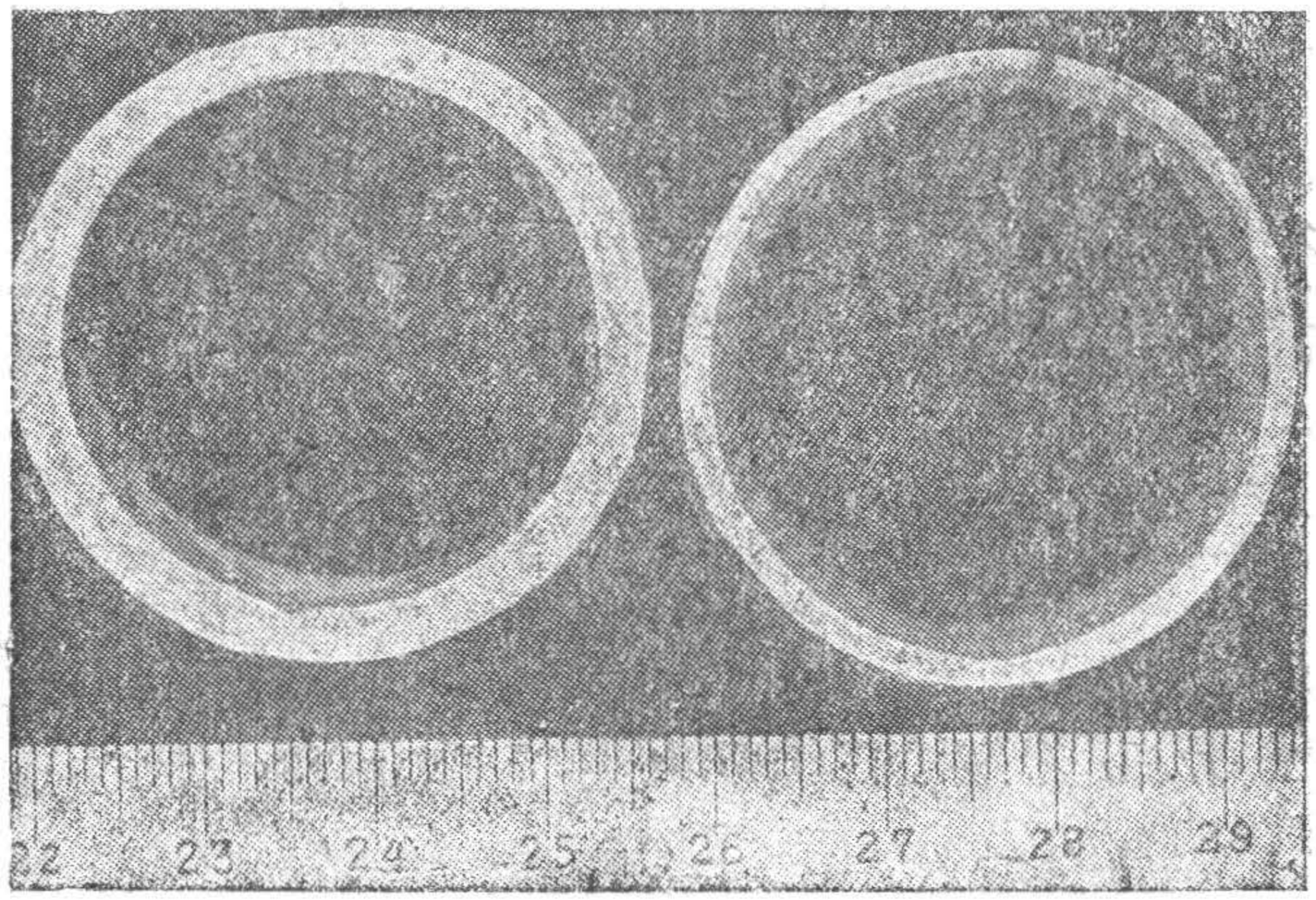
---

[1] Preuner, „Z. Physik. Chemie“, 47, 385, 1904.

НБ УДУНТ (ДИТ)

уменьшение процессов окисления. Однако с увеличением скорости течения пара в трубках пароперегревателя окисление становится интенсивнее. С другой стороны, исходя из закона Ле-Шателье о подвижном равновесии, следует сделать вывод, что равновесие при реакции окисления железа под действием водяных паров не зависит от давления. При одной и той же температуре перегрева разрушающее воздействие на трубки пароперегревателей в котлах высокого давления будет, следовательно, не больше, чем при обыкновенном давлении (однако при том, разумеется, условии, что скорость движения водяного пара в трубках будет в обоих случаях одинакова).

О разрушающем воздействии на трубки можно судить по снимку двух поперечных разрезов лопнувшей трубы, приведенных на фиг. 13. Толщина стенки лопнувшей трубки *b* по сравнению с та-



в

Фиг. 13. Износ трубки пароперегревателя.

ковой той же трубы *a* вблизи места завальцовки оказывается в два раза меньше. Внутри лопнувшей трубы образовался твердо приставший слой окиси черного цвета.

Химический состав этого продукта окисления оказался следующий:

$$FeO = 71{,}50\%,$$
$$Fe_2O_3 = 26{,}34\%,$$

откуда молекулярный состав получается по расчету такой: Fe_6O_9, или $6FeO \cdot Fe_2O_3$, или $5FeO \cdot Fe_3O_4$.

Следовательно, чистого соединения Fe_3O_4 он собой не представляет.

Результаты металлографического исследования указывают на однофазную систему, что говорит за то, что в данном случае, по-видимому, имеется налицо твердый раствор обоих окислов. Согласно новейшим исследованиям Т. Н. Федотьева и П. П. Петренко[1]

[1] Z. anorg. Chem., **157**, 155, 1926.

НБ УДУНТ (ДИТ)

реакция между водяным паром и железом протекает через FeO, причем образуется непрерывный ряд смешанных кристаллов от FeO до Fe_3O_4. Конечным продуктом реакции (до 570° включительно) является Fe_3O_4.

Перед дальнейшими исследователями стоит чрезвычайно заманчивая задача проследить и выяснить то влияние, которое оказывают на эти окислительные процессы различные загрязнения, встречающиеся в паре. Во всяком случае роль ускорителей реакции будет принадлежать газообразным примесям, кислороду и углекислоте. Насыщенный пар обычно содержит также водород, образующийся в результате коррозии котельных листов и воздействия гидрата закиси железа на воду. Парциальное давление водорода в паре, однако, слишком незначительно для того, чтобы он мог оказать заметное замедляющее действие на окислительный процесс. Разрушающее воздействие водяного пара на трубы пароперегревателя может быть с теоретической точки зрения полностью предотвращено путем искусственного повышения содержания водорода в паре до таких размеров, чтобы отношение

$$\frac{(H_2O)}{(H_2)}$$

было несколько выше того значения, которое отвечает условию равновесия при соответствующей температуре перегрева. Осуществить это практически не представляется возможным. Таким образом единственным выходом является лишь применение материалов, противостоящих разрушающему воздействию; эти материалы должны быть найдены опытным путем.

Из новейших исследований, относящихся к изучению данного вопроса, отметим следующие:

Прямые опыты с окислением бедного углеродом железа и хромовой стали были проведены в Америке[1]. Трубы из этого материала нагревались с помощью электричества до 650° и при различных давлениях (вплоть до 32 *кг/см²*) наполнялись перегретым паром. Было найдено, что реакция между паром и металлом в зависимости от состава последнего, характера поверхности, ее температуры, влажности и скорости течения пара по трубам идет различно. Опыты показали, что:

1) разрушение металла с повышением температуры увеличивается;

2) разрушение уменьшается с увеличением толщины слоя окиси, находящейся на поверхности металла. Однако не было заметно признаков такого увеличения толщины слоя окиси, при котором этот слой мог оказаться непроницаемым для водяного пара и предохранял бы металл от дальнейшего разложения;

3) давление пара практически не оказывает никакого влияния на величину разложения; к тому же выводу приводит, как это было указано выше, также и теоретический анализ реакции;

4) стали, бедные углеродом, подвергаются при данных условиях опыта разложению быстрее, нежели хромовые стали;

---

[1] „Power", 70, 258, 1929.

НБ УДУНТ (ДИТ)

5) скорость течения пара по трубам, как это ни странно, оказывает совершенно неожиданное влияние на процесс, а именно с ее увеличением окисление становится меньше.

Данные относительно коррозии под действием перегретого пара, одновременно учитывающие также и содержание кислорода, мы находим в сообщении Руммеля (Rummel)[1] Выводы, к которым приходит Руммель, могут быть резюмированы следующим образом: воздействием свободного от кислорода пара на железо вплоть до температуры пара в 425° С и температуры трубок пароперегревателя в 510° можно пренебречь. Специальные стали выдерживают более высокие температуры. Кислород весьма резко повышает эффект воздействия водяного пара на трубки. Щелочность котловой воды практически, повидимому, не оказывает никакого влияния на разрушающее воздействие чистого пара на железо; влияние кислорода на процесс вследствие этого в известной мере ослабевает.

В 1930 г. Мюнцингер (Münzinger)[2] опубликовал опытные данные, касающиеся действия чистого водяного пара на перегреватели. При проведении этих опытов через железную проволоку, закрученную в спираль и помещенную в нагреваемую электричеством кварцевую трубку, он пропускал струю водяного пара со скоростью 1 *м/сек*. Изменение толщины проволоки вследствие ее окисления он определял путем измерения ее электрического сопротивления. Измерения показали, что воздействие водяного пара на железо при 600° С в два раза сильнее, чем при 500° С. Это воздействие уже само по себе оказывается значительно более резким в начале, а затем в результате образования защитного слоя, поскольку таковой вообще образуется, происходит медленнее.

При 500° С лежит, повидимому, тот предел, выше которого трубки пароперегревателя из сименс-мартеновской стали под действием чистого водяного пара с внутренней стороны подвергаются быстрому разрушению.

Из вышеизложенного следует, что вопрос о воздействии водяного пара на трубки перегревателя находится в стадии интенсивного изучения. Правда, полученных до сего времени данных еще недостаточно, чтобы составить себе окончательное суждение о процессе. В этом отношении необходимо было бы прежде всего выяснить то влияние, которое оказывают на него загрязняющие пар примеси. Однако и добытых исследованиями данных достаточно для того, чтобы сделать вывод о непригодности обычных углеродистых сталей для изготовления перегревателей для котлов высоких производительности и давления. Перегреватели, изготовленные из углеродистой стали, следует покрывать каким-либо защитным слоем или применять для этой цели специальные сорта стали, обладающие антикоррозийными свойствами. Дальнейшие исследования должны будут устранить также имеющиеся противоречия между теоретическими соображениями и данными практического опыта (влияние температуры и скорости прохождения пара).

---

[1] Rummel I. K., Iron. Age, New-Iork, 1929, 525.
[2] Münzinger, „AEG Mitt." 1930, № 1 (Beiheft d. Kraftwerke, S. 26).

НБ УДУНТ (ДИТ)

Вопрос о термической устойчивости перегревателей прежде всего является вопросом подходящего для их изготовления материала. Поэтому будет уместным привести здесь некоторые данные, относящиеся к этого рода материалам [1].

Обыкновенные углеродистые стали пригодны для температур пара в 400—450° С. Наивысшей предельной температурой является 450° С. Однако уже при температурах примерно в 400—420° С и выше для достижения большей устойчивости материала целесообразно покрывать его защитным слоем. Нельзя далее упускать из виду, что температуры стенок труб перегревателей вследствие отложения на них летучей золы оказываются выше приведенных. Защитное покрытие слоем алюминия можно, следовательно, рекомендовать в целях повышения срока службы перегревателей при температурах, начиная с 400° С. Из способов нанесения тонкого защитного слоя алюминия на стали могут быть названы следующие: алитирование, алюмитирование, калоризирование. Паркеризирование состоит в обработке поверхности металла фосфатами железа.

За последнее время для удлинения срока службы труб перегревателей при наивысших температурах пара все чаще и чаще начинают применять специальные сорта стали с высокой термической устойчивостью. Они должны обладать более высокой стойкостью в отношении разрушающих воздействий, благоприятными механическими свойствами и ценой, делающей рентабельным их применение.

Фирма Круппа (в Ессене) выпустила новый сорт стали FK-345, обладающей по отзывам о ней значительно более высоким пределом текучести при нагреве по сравнению с обыкновенной углеродистой сталью.

Фирма Vereinigte Stahlwerke в Дюссельдорфе изготовляет особый сорт стойкой стали HZK8, которая обладает свойством противостоять разрушающим воздействиям на нее и пригодна для температур до 800° С. Она представляет собой род электростали, содержащей наряду с значительным количеством хрома небольшое количество ванадия и алюминия. Антикоррозионную медномолибденовую сталь (0,4% Cu и 0,4% Mo) изготовляет фирма Die mitteldeutschen Stahlwerke (Риза).

В какой мере оправдали себя перечисленные сорта стали на практике, точно пока неизвестно.

В дополнение к сказанному укажем, что в Америке для изготовления труб пароперегревателей применяют следующие сорта стали:

Хромомолибденовая сталь:

0,20—0,25% C	0,8—1,1% Cr	0,04% P (макс.)
0,4—0,6% Mn	0,15—0,25% Mo	0,045% S

Хромованадиевая сталь:

0,17—0,22% C	0,85—1,1% Cr	0,03% P (макс.)
0,1—0,2% Si	0,15—0,20 V	0,035% S
0,65—0,75% Mn		

[1] Hartmann O. H., „Wärme“, **53**, 525, 1930.

НБ УДУНТ (ДПТ)

Хромоникелевая сталь:

0,2% C (макс.)	17,0—20,0% Cr	0,02% S (макс.)
0,5% Si (макс.)	7,0—10,0% Ni	0,025% P (макс.)
0,5% Mn (макс.)		

Вопрос о материале для пароперегревателей, как это видно из предыдущего, находится в периоде интенсивной разработки.

Д. ЩЕЛОЧНАЯ ХРУПКОСТЬ

К наиболее распространенным повреждениям, вполне основательно вызывающим большие опасения, относится появление трещин в заклепочных швах и их хрупкость. Ряд специалистов в Германии (в особенности Бах, Бауман и их сотрудники) относят появление этих дефектов в котле за счет самого материала, и в частности, неправильной его обработки (слишком высокие давления при клепке).

Согласно опытам, проведенным в Америке Парром (S. W. Parr), причина появлений этих трещин кроется в воздействии на котельное железо едкой щелочи, причем происходит по его мнению образование хрупких сплавов железа с водородом. Наиболее характерным отличительным признаком для трещин, обусловленных щелочной хрупкостью, служит межкристаллический ход кривой разрыва в стали.

Согласие во взглядах на причину появления межкристаллических трещин в металле за последние годы достигнуто принятием следующего объяснения этого явления: щелочная хрупкость котельного металла появляется лишь тогда, когда металл испытывает перенапряжение, и места (зоны), испытавшие перенапряжение, подвергаются воздействию концентрированной натриевой щелочи, содержащей свыше 300 *г* NaOH на литр. Возможность появления столь концентрированных растворов щелочи в заклепочных швах доказана экспериментальным путем.

Борьбу со щелочной хрупкостью можно вести различными путями. Прежде всего для этого необходимо, чтобы клепка была выполнена тщательно, причем давление при клепке не превышало 8 000 *кг/см²*. Далее, следует применять менее чувствительный к щелочи материал (например, крупповское IZ-железо или слабо легированные стали). Одним из эффективных средств борьбы со щелочной хрупкостью является поддержание определенной концентрации сернокислого натра в котловой воде. В качестве защитного реактива в последнее время предлагается применять фосфат натрия.

Согласно последним опытам американцев Штрауба и его сотрудника Парра перевес как будто бы вновь переходит на сторону чисто химической теории явления щелочной хрупкости. Во всяком случае последнего слова в этом вопросе пока не сказано.

Новейшая работа, посвященная вопросу о щелочной хрупкости и выполненная в Европе, проведена Берлем и ван-Тааком (Berl u. F. van Taak)[1]. Полученные ими результаты, а также более ранние

[1] Berl. E. u F. van Taak, Forschungsarbeiten auf dem Gebiete d. Ingenieurwesens, VDI-Verlag, H. 330 (1930).

НБ УДУНТ (ДИТ)

данные Берля, Штаудингера и Плагге (Staudinger u. Plagge) [1] могут быть резюмированы следующим образом:

1. Растворы едкого натра в малых концентрациях действуют на железо слабее, чем дестиллированная вода. Для температуры в 310° (100 *кг/см²*) минимум лежит при концентрации NaOH в 0,8 *г/л*. При содержании в растворе свыше 5 *г/л* NaOH последний начинает действовать более агрессивно.

2. Сульфат натрия Na_2SO_4 с увеличением концентрации является защитой против агрессивных свойств воды.

3. Прибавление Na_2SO_4 к растворам щелочи крепостью до 50 *г/л* NaOH элиминирует полностью коррозионные свойства едкого натра. В противоположность взглядам американских исследователей, рекомендующих поддерживать определенное соотношение между концентрацией сульфатов и щелочностью котловой воды, Берль находит, что это является излишним, так как уже небольшое количество Na_2SO_4 дает полную защиту. Правда, при концентрациях свыше 50 *г/л* NaOH эта защита уже не является полной, но возрастает с увеличением содержания сульфата в котловой воде.

4. Чистые растворы солей в порядке возрастающей агрессивности их при 310° С (100 *кг/см²*) располагаются в следующей последовательности: сульфат натрия, нитрат натрия, гидрат окиси натрия и фосфат натрия (Na_2HPO_4). Эти явления можно объяснить, допустив наличие усиленного гидролиза и воздействия на железо (в частности, на гидрат окиси железа) кислоты, образующейся в результате гидролиза.

5. Примесь иных солей оказывает различное влияние на щелочную коррозию в зависимости от их состава:

а) хлориды повышают щелочную коррозию лишь в незначительной мере (хлористый натрий является вредным лишь при более высоких концентрациях);

б) нитраты и фосфаты наравне с сульфатом натрия обладают значительным защитным действием против щелочной коррозии.

6. Хроматы и бихроматы, при обыкновенной (комнатной) температуре пассивирующие железо и делающие его более стойким по отношению к ржавлению, при повышении температуры действуют на железо агрессивно (то же самое относится также и к щелочи).

7. Хлористый магний даже в очень слабом растворе вызывает чрезвычайно резкую коррозию железа. Это согласуется как с данными повседневной эксплоатационной практики, так и с исследованиями Босхарда, Бауэра (Boshardt, Bauer) и др. Сульфат магния является значительно менее вредным и обнаруживает повышенные агрессивные свойства лишь при температуре в 370° С.

8. Прибавление сульфата натрия уменьшает коррозионное действие хлористого магния. Защитные свойства сульфата натрия с повышением температуры усиливаются.

9. Исследования Берля и ван-Таака показали, что растворы одинаковой концентрации сульфата магния + хлорида натрия и хлорида магния + сульфата натрия производят одинаковое корро-

---

[1] Berl E., Staudinger u. Plagge, там же, H. 295, Bachfestschrift, 1928

НТБ УДУНТ (ДИТ)

зионное действие. Это положение, в полной мере согласующееся с результатами исследования самого автора, до сих пор еще не оценено в должной мере специалистами, работающими в области паросилового хозяйства.

10. Нитраты до определенной концентрации обладают защитными свойствами против щелочной коррозии, а также против коррозионного действия хлористого магния. При высокой концентрации нитратов защитного действия не наблюдается.

11. Агрессивные свойства хлористого магния уменьшаются с прибавлением хроматов. Бихроматы этим свойством не обладают

12. Появление каустической хрупкости может быть задержано с помощью сульфата натрия. Защитное действие сульфата натрия зависит от его концентрации. Аналогичное влияние оказывают и хроматы, которые, однако, полностью расходуются на окисление водорода.

13. Хлористый магний при 310° С также вызывает явления щелочной хрупкости, которые могут быть задержаны прибавлением сульфатов и хроматов.

14. Защитные свойства против коррозии и щелочной хрупности могут быть сообщены железу соответствующей его обработкой. Сюда относится: гальваническое никелирование и получение на поверхности железа защитного слоя окиси путем обработки его при 310° С водой, сульфатом натрия или щелочью. Получаемые при этом защитные слои в состоянии противостоять агрессивному действию хлористого магния.

15. Щелочная хрупкость является следствием поглощения железом водорода. При этом имеют место два противоположных друг другу процесса: покрытие поверхности металла слоем окиси (что доказано рентгенографическим путем) и растворение водорода в железе. Защитный слой постоянно разрушается под действием крепких щелочей, но возникает вновь под действием сульфатов, защитное действие которых зависит от их концентрации.

Работы Берля представляют собой без сомнения заметный шаг вперед в смысле расширения наших знаний относительно явлений щелочной или кислотной хрупкости, а равно коррозии железа при высоком давлении. Однако эта область едва лишь затронута исследованием. На очереди стоит изучение вопроса об агрессивном действии солей кальция (в особенности хлористого кальция), гуминовых кислот, гуматов как в чистых растворах, так и в смесях с веществами, уже исследованными, а также с другими соединениями, с которыми мы встречаемся при эксплоатации паровых котлов.

Е. БРОСАНИЕ И ВСПЕНИВАНИЕ КОТЛОВОЙ ВОДЫ

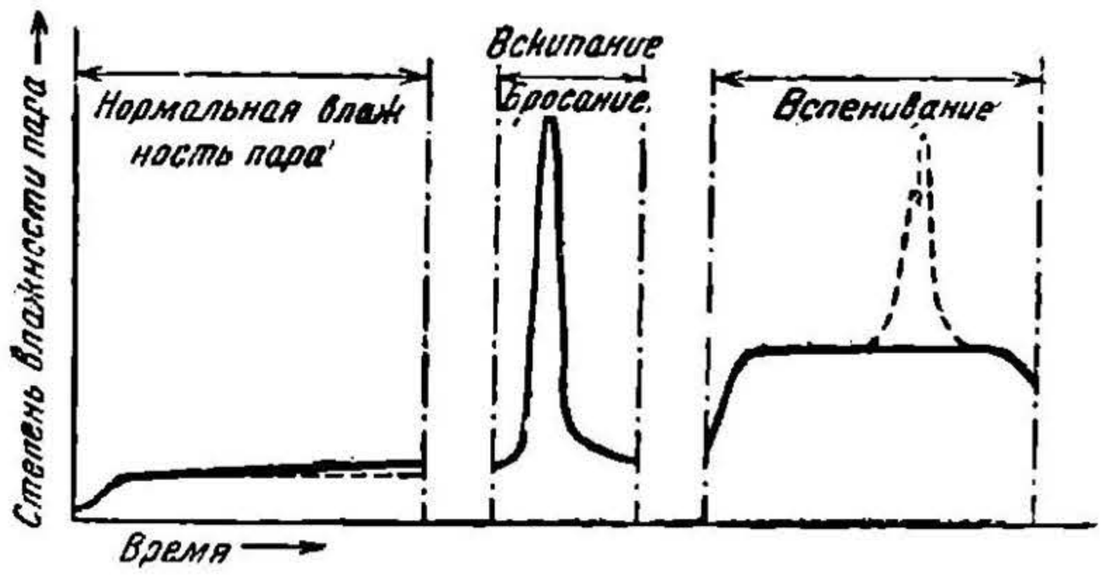
Конструкция высокомощных котлов, характеризующаяся относительно небольшим паровым пространством и быстрым парообразованием, заставляет уделять более серьезное внимание бросанию и вспениванию котловой воды. Эти явления могут не только привести к закупорке пароперегревателей, но и к загрязнению лопастей турбин и связанному с этим понижению эффективности их работы, а также вызвать опасные гидравлические удары.

НТБ УДУНТ (ДИТ)

Причины этих нарушений нормального хода парообразования для нас не вполне ясны. Это объясняется отчасти тем, что одним и тем же общим термином обозначают явления различного характера и, наоборот, один и тот же процесс получает разные наименования. Это не может не вызывать путаницы. «Союзом владельцев крупных паровых котлов» в Германии положено начало изучению комплекса относящихся сюда вопросов, в чем состоит одна из многих заслуг этого общества. К настоящему времени в этом направлении уже удалось получить весьма интересные результаты.

Чтобы внести некоторую ясность в определение сущности явлений бросания и вспенивания котловой воды, необходимо представить себе течение процесса парообразования (фиг. 14).

Для каждого котла существует определенная степень влажности насыщенного пара. В какой она мере зависит от условий его эксплоатации и конструкции, точно еще неизвестно. Однако прежде чем переходить к изучению более сложных явлений, имеющих место при бросании и вспенивании котловой воды, необходимо разрешить именно этот вопрос. Для котлов с вертикальными трубами нормальная влажность пара лежит между 1—3%; с увеличением загрязнения содержимого котла она возрастает.



Фиг. 14. Графическая схема бросания и вспенивания котловой воды.

Иногда вскипание содержимого котла происходит внезапно, причем пар увлекает с собой целые «пачки» воды. Это явление носит название бросания котловой воды. Естественно, что оно столь же внезапно и в весьма резкой мере повышает влажность пара, но лишь на короткий промежуток времени, как это видно из диаграммы фиг. 14 (средняя кривая).

Вспенивание содержимого котла приводит к повышению влажности пара, которое держится длительно, хотя и не достигает величины влажности, которую мы наблюдаем при бросании. Это явление характеризует третий отрезок той же диаграммы. Оба явления — бросание и вспенивание — могут происходить также одновременно, как это показано на том же отрезке диаграммы. Важно было бы определить взаимную связь их. В какой мере продвинулось изучение явлений бросания и вспенивания, об этом можно судить по следующим общим положениям, которые приводит инж. Кнодель (Knodel) [1].

1. Чем сложнее конструкция котла и чем больше сопротивлений встречают в нем вода и пар, тем больше опасность нарушения нормального режима работы котла.

---

[1] Mitt. V. G. B № 15; см также: Splittgerber, Vom Wasser, 2.

НБ УДУНТ (ДГТ)

2. Нормальный режим работы вертикальноводотрубных котлов нарушается легче, чем горизонтальноводотрубных.

3. Значительную роль играют размеры поверхности испарения.

4. Вспенивание происходит при наличии достаточно высокого содержания в котловой воде солей и взвешенных веществ.

5. Бросание котловой воды зависит лишь от нагрузки котла.

6. Среди прочих веществ наиболее опасными являются натриевые соли и взвешенные вещества.

7. Концентрация солей в котловой воде оказывает существенное влияние на влажность пара.

8. Стэблером приводятся следующие коэфициенты вспенивания, выраженные в граммах солей щелочных металлов, содержащихся в котловой воде:

	Соли щелочных металлов *г/л*
Для жаротрубных котлов	17
Для секционных котлов	8—10
Для водотрубных котлов	5—7
Для котлов Стерлинга .	4—5
Для паровозных котлов	2,5—3,5

Эти величины полностью совпадают с принятыми в Германии и приведенными в книге «Speisewasserpflege».

9. Вследствие местных перегревов могут происходить явления бурного вскипания, как это бывает в случае задержки кипения и отскакивания накипи.

10. Значительное влияние оказывает далее величина нагрузки котла.

11. Влияние колеблющейся нагрузки сказывается следующим образом: в то время как при постоянной нагрузке и прочих совершенно одинаковых условиях эксплоатации концентрация солей в 23 *г/м* не вызывает каких-либо нарушений нормальной работы котла, при колеблющейся нагрузке высшим пределом является концентрация их в 3,9 *г/л*.

12. Котлы высокого давления при прочих равных условиях дают меньше вспенивания, чем котлы низкого давления, так как объем пара в них меньше.

13. Контроль явлений, происходящих при вспенивании и бросании, можно легко осуществить путем исследования пара.

II. ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПИТАТЕЛЬНОЙ ВОДЫ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА ЭКСПЛОАТАЦИЮ ПАРОВОГО КОТЛА

Ознакомившись выше с теми опасностями, с которыми сопряжено применение неудовлетворительной по своему составу или плохо очищенной питательной воды, и с тем вредом, который она может причинить котлу, обратимся к более подробной характеристике самых загрязняющих воду примесей.

Исходя из современных представлений о свойствах нормальной воды для питания паровых котлов, мы прежде всего должны сказать, что критерий оценки качества вод, базирующийся исключи-

НБ УДУНТ (ДИТ)

тельно на их жесткости и пользовавшийся раньше широкой популярностью, является неправильным. Помимо жесткости необходимо уделять самое серьезное внимание также и влиянию на работу котла и ряда иных примесей, содержащихся в воде. Эта новая установка в оценке технических свойств воды всего резче сказывается при выборе того или иного способа умягчения воды, предназначаемой для тех или иных целей.

Здесь приходится руководствоваться соображениями о том, для каких именно надобностей должна быть использована вода после умягчения: нередко величина остаточной жесткости, которой можно достичь умягчением, отступает при этом на задний план перед содержанием и количественным соотношением в воде других загрязнений.

Другим выводом, связанным с нашими современными взглядами и имеющим принципиальное значение для дальнейшего развития проблемы питательной воды, является убеждение в необходимости рассматривать баланс воды в пределах силовой установки во всем его полном объеме, не ограничиваясь оценкой лишь одной части, расходуемой на питание парового котла. Соображения эксплоатационно-технического, химического и энергетическо-экономического характера требуют овладения общим балансом воды во всех его ответвлениях, во всех отдельных замкнутых кругооборотах и их взаимных пересечениях.

Практическое значение подобного взгляда станет ясным, если мы вспомним, что в современных паросиловых установках поток воды приходится сообразовывать с химическими особенностями отдельных видов вод и их специальным назначением для тех или иных целей и притом осуществлять это наиболее выгодным образом.

При просмотре специальных журналов бросается в глаза чрезвычайное многообразие в компановке схем водопотоков на силовых установках, часто совершенно непонятных и даже нецелесообразных. Оценка вопросов, относящихся к проблеме питательной воды, должна проводиться с учетом моментов строительного, теплотехнического, экономического и организационного характера, а не только химического. Такая постановка вопроса едва лишь намечается. Все, что до сего времени еще не сделано в этом направлении, может быть в короткий срок наверстано. Порукой этому служат не только наметки, которые мы встречаем в специальных отчетах [1], но и неизбежность подобного разрешения вопроса, обусловленная процессом развития самой водоподготовки.

Требования, предъявляемые к питательной воде, могут быть в общем виде сформулированы следующим образом: вода должна быть свободна от всяких вредных или нарушающих нормальную работу котла примесей. Какие же примеси должны быть признаны вредными? Каковы предельные нормы содержания в воде тех или иных примесей при той или иной конструкции парового котла, при тех или иных условиях его эксплоатации?

Ответы на эти вопросы намечаются пока лишь в общих чертах. Немало потребуется труда, чтобы разрешить их удовлетворительным

---

[1] Ср. Stender W., Schaltbilder im Wärmekraftbetrieh, Berlin, 1928.

НТБ УДУНТ (ДГТУ)

Таблица 1

Современная классификация загрязняющих примесей, встречающихся в воде

Грубые дисперсоиды		Коллоиды		Молекулярные дисперсоиды	
		органические	минеральные	соли (в частности ионы)	газы
Плавающие вещества $S < s$ . . .	Гумины	Кремневая кислота SiO_2			
Взвешенные вещества $S = s$.	Гуматы			Катионы: Анионы	Углекислота CO_2
Осаждающиеся вещества $S > s$.	Масла Жиры			$Ca^{\cdot\cdot}$ HCO_3'	Кислород O_2
				$Mg^{\cdot\cdot}$ SO_4''	
				$Na^{\cdot}$ Cl'	Азот N_2
				$(Fe^{\cdot\cdot})$ NO_3'	
				$(Al^{\cdot\cdot\cdot})$	
				соответствующие солям:	
				бикарбонату кальция: $Ca(HCO_3)_2$	
				бикарбонату магния: $Mg(HCO_3)_2$	
				сульфату кальция: $CaSO_4$	
				хлориду магния: $MgCl_2$	
				нитрату натрия $NaNO_3$	
				и т. д.	

органические	минеральные

образом с необходимой полнотой. Условием для накопления материалов, необходимых для всестороннего освещения вопросов водоподготовки, является широкая дискуссия по ним в различных технических обществах. В дальнейшем накопленный материал должен подвергнуться объективной деловой проработке в комиссиях специалистов, а ее результаты — положены в основу общего соглашения по вопросам сначала в Германии, а затем, в результате обсуждения их на международных съездах, и в международном масштабе. Однако это представляет собой задачу более или менее отдаленного будущего.

Принятое до сего времени деление содержащихся в воде примесей на накипеобразователи, вещества, способствующие появлению коррозии, и на неимеющие значения примеси является устаревшим и может привести даже к ошибочным заключениям. Всего целесообразнее классифицировать эти загрязнения по принципу деления, заимствованному у коллоидной химии, так как он совершенно свободен от тенденциозности как эксплоатационно-технического, так и

НТБ УДУНТ (ДИТ)

химического характера. Согласно этому принципу примеси, содержащиеся в питательной воде, надлежит разделить на следующие три группы:

1. Загрязняющие примеси грубо дисперсного характера.
2. Коллоидальные загрязняющие примеси.
3. Загрязняющие примеси молекулярно- и ионно-дисперсного характера.

В целях детальной характеристики примесей, каждая из перечисленных основных групп должна быть разбита в свою очередь на те или иные подгруппы. Общий обзор содержащихся в воде примесей, классифицированных по указанному выше принципу, дает табл. 1.

А. ГРУБО ДИСПЕРСНЫЕ ЗАГРЯЗНЯЮЩИЕ ПРИМЕСИ

К группе загрязняющих примесей грубо дисперсного характера относятся так называемые взвешенные вещества или механические примеси. По их удельному весу они могут быть разделены на следующие подгруппы:

а) плавающие вещества: $S < s$;

б) взвешенные вещества: $S = s$;

в) осаждающиеся вещества: $S > s$, где S — удельный вес грубых дисперсоидов; s — удельный вес воды. В физическом отношении грубые дисперсоиды характеризуются величиной их частиц — они представляют собой загрязнения, задерживаемые обыкновенной фильтровальной бумагой (величина отдельных частиц $> 0{,}1\mu$).

По химическим свойствам грубые дисперсоиды можно подразделить на органические и неорганические (минеральные). Вещества, осаждающиеся из воды, относятся по преимуществу к группе неорганических дисперсоидов, тогда как взвешенные в ней вещества состоят, главным образом, из дисперсоидов органического характера. Последние представляют собой обыкновенно продукты растительного происхождения. Поверхностные воды содержат всегда больше грубых дисперсоидов, чем грунтовые, так как последние при прохождении через слой почвы подвергаются фильтрации.

Влияние, которое оказывают на эксплоатацию котла примеси грубо дисперсного характера, многообразно: органические дисперсоиды способствуют вспениванию содержимого котла и являются причиной связанных с этим нарушений нормальной работы котла. Грубые дисперсоиды неорганического характера вызывают загрязнения котла шламом, нарушают спокойное кипение в нем воды, благоприятствуют появлению вспенивания котловой воды. Эти влияния грубых дисперсоидов на вспенивание воды объясняются их физическими свойствами и прежде всего размером их частиц. Однако и химические свойства грубых дисперсоидов играют здесь известную роль.

Продукты растительного происхождения подвергаются в котле процессам энергичного окисления, в результате которых образуются гумусовые вещества, обладающие кислотными свойствами. Органические вещества, содержащиеся в накипи, понижают ее теплопровод-

НБ УДУНТ (ДИТ)

ность, повышают тем самым температуру стенок котла и в результате вызывают повреждение котельного листа. Содержащиеся в накипи органические вещества могут далее подвергаться разложению с выделением кислот и богатых кислородом соединений и вызывать разъедание котельного железа под накипью. Не подлежит сомнению, что наличие грубых органических дисперсоидов и продуктов их разложения в котловой воде во всяком случае способствует ускоренному разъеданию котельного металла под накипью. При повышенных рабочих температурах, с которыми мы имеем дело в котлах современного типа, разъедание котельного железа наблюдается также в отсутствии накипи. Необходимо отметить, что коррозия металла в обоих случаях усиливается в присутствии нитратов, хлоридов и, само собой разумеется, также и кислорода. Из вышесказанного следует, что при известных условиях корродирующее действие на котельные листы может оказывать даже дегазированная питательная вода.

С точки зрения эксплоатационной питательная вода должна быть во всех случаях полностью свободной от грубых дисперсоидов. Поверхностные воды перед их применением или химической очисткой подвергаются осветлению или в отстойниках или с помощью фильтров. Вода, умягченная химическим путем, также должна быть профильтрована с целью удаления из нее грубо дисперсных продуктов умягчения, т. е. $CaCO_3$, $MgCO_3$ и $Mg(OH)_2$.

Б. КОЛЛОИДЫ

К коллоидным примесям в воде относятся примеси, проходящие через обычный бумажный фильтр, но задерживающиеся так называемыми ультрафильтрами. Последние представляют собой тонкие мембраны, остающиеся при высыхании коллодия (коллодий представляет собой раствор денитрированной нитроцеллулозы в эфире). В зависимости от степени разведения коллодия эфиром можно получить ультрафильтры с различной величины порами. Размеры коллоидных частиц колеблются примерно от 1 $\mu\mu$ до 500 $\mu\mu$ (1 $\mu\mu$ = $= 10^{-6}$ *мм*). Другим их характерным свойством является то, что они не диффундируют и не диализируют. Именно за последние годы коллоиды приобрели весьма важное значение в эксплоатации паровых котлов, так как целый ряд вопросов водоподготовки, как, например, роль кремневой кислоты и способ ее удаления, вспенивание содержимого котла и замедленное течение реакций обменного разложения при умягчении, в значительной мере представляют собой вопросы коллоидо-химического характера.

Из приведенного выше определения понятия коллоидов следует, что коллоидное состояние не представляет собой признака, характеризующего лишь одну какую-либо группу веществ, но что оно свойственно всем веществам. Имеются две группы коллоидов: природные и искусственные коллоиды. Те и другие мы встречаем также и в воде. К числу естественных коллоидных примесей в воде в первую очередь относятся продукты разложения остатков растительного происхождения, гумусовые вещества. К группе искусственных кол-

НБ УДУНТ (ДИТ)

лоидов следует отнести продукты, образующиеся в процессе умягчения воды, так как прежде чем осесть в форме грубо дисперсного шлама они по размерам своих частиц проходят через коллоидную стадию своего роста. Все коллоидные вещества образуются двумя путями: они или получаются из грубо дисперсных веществ путем их дробления или образуются в результате коагуляционного процесса из молекулярно-дисперсных веществ.

Наряду со взвешенными веществами коллоиды являются основной причиной вспенивания котловой воды. Это явление наблюдается при определенной разности концентрации поверхностного слоя жидкости и самой жидкости и при понижении поверхностного натяжения раствора. В особо сильной степени способностью к вспениванию обладают те растворы, на поверхности которых находятся вещества, состоящие из коллоидальных частиц. Образующаяся пена стабилизируется, далее, при наличии на поверхности жидкости загрязнений в виде взвешенных веществ. Явление это находится в связи с увеличением сцепления между пузырьками пены благодаря наличию между ними твердых веществ. Коллоидальные растворы делят на эмульсии, представляющие собой коллоидальные взвеси жидкостей в воде (например, масла) суспензии, т. е. коллоидальные взвеси твердых веществ (например гидрата окиси магния), и, наконец, гидратизированные коллоиды, в которых отдельные коллоидные частицы окружены оболочкой из адсорбированных молекул воды. Типичным представителем гидратизированных коллоидов являются мыла.

Из указанных трех видов коллоидов суспензии и, в особенности, гидратизированные коллоиды образуют пену особенно легко, причем пена в этом случае оказывается очень стойкой. Если мы вспомним, что частицы всех веществ, выделяющихся в котле из молекулярно-дисперсного раствора, т. е. $CaCO_3$, $Mg(OH)_2$, $CaSO_4$ и т. д., проходят через коллоидную стадию своего роста, то станет ясно, что по существу образованию пены может способствовать на протяжении того или иного промежутка времени каждое вещество, выпадающее в виде осадка. Умягчение воды при эксплоатации современных котельных установок приходится поэтому вести с особой тщательностью также и в целях предупреждения вспенивания содержимого котла, стремясь предотвратить выпадение в котле твердых веществ, в особенности гидрата окиси магния, легко образующего коллоидные комплексные частицы.

Коллоидная химия дает нам, далее, общие указания относительно влияния растворенных в котловой воде веществ на процесс образования хлопьев из соединений, переходящих в нерастворимое состояние. Некоторые коллоиды удерживают выпадающие в котле накипеобразователи в мелко раздробленном виде. Напротив, нейтральные соли, как, например, NaCl и Na_2SO_4, обладают свойством высаливания, т. е. коллоидные частицы переходят в грубые дисперсоиды и тем самым способствуют уменьшению пенообразования.

Здесь мы переходим к рассмотрению химической стороны чрезвычайно сложного вопроса пенообразования. В своем изложении мы

НТБ УДУНТ (ДПТ)

касались выше чисто физических моментов этого явления, оставляя в стороне вопрос о химической природе поверхностного слоя жидкости. Не подлежит, однако, никакому сомнению, что на явление вспенивания оказывает влияние и химическая природа веществ, содержащихся в поверхностном слое. Однако эта сторона вопроса до сего времени не была освещена с достаточной полнотой.

Значительный интерес в этом отношении представляют собой работы американского ученого Лангмюра (Langmuir)[1]. Приходится лишь удивляться тому, что они до сего времени остаются неизвестными в кругах специалистов-теплотехников. Между тем, эти работы имеют кардинальное значение для теоретического анализа явлений вспенивания котловой воды и выяснения той роли, которую играют коллоидные вещества в процессе образования осадков в котле и водоочистителях. Мы считаем поэтому нелишним остановиться на них подробнее, надеясь тем самым пробудить среди специалистов интерес к экспериментальной проверке и изучению теорий Лангмюра.

Лангмюр рассматривает сначала строение поверхностных слоев чистых (жидких) веществ, затем растворов и, наконец, переходит к изучению пограничных поверхностей в коллоидных системах. На свободной поверхности чистых жидкостей молекулы находятся под влиянием двух различных сил; силы притяжения между молекулами жидкости оказывают одностороннее воздействие на ее поверхность. Благодаря этому возникает поверхностное натяжение.

Лангмюр доказывает, что помимо этих чисто физических сил притяжения здесь действуют силы химического порядка, а именно силы валентности, под действием которых молекулы поверхностного слоя получают некоторую определенную ориентировку. В растворах эти силы валентности ограничены в своем воздействии, а потому и ориентировка молекул и поверхностное натяжение в зависимости от химической природы веществ, находящихся в растворе, испытывают некоторые изменения. Те же явления происходят и в пограничных поверхностях твердых и жидких коллоидальных частиц. Здесь возникает вопрос, к какому порядку величин относятся самые малые активные количества веществ, появляющихся в этих пограничных слоях. Лангмюр определяет толщину этих поверхностных слоев в 10^{-7} *см*, что отвечает порядку величин молекул. Отсюда следует сделать вывод, что на поверхностное натяжение и на явления, с ним связанные, оказывают влияние уже весьма малые количества посторонних веществ. Это проливает свет на роль стабилизаторов (защитных веществ) коллоидальных растворов.

С точки зрения эксплоатации паровых котлов значение этих данных состоит в том, что они указывают на возможность стабилизации коллоидного состояния в котле или в водоочистителе с помощью весьма незначительных количеств таких поверхностно активных веществ. Эта стабилизация может вызывать как благоприятные, так и неблагоприятные явления. Указанные вещества играют в известной

---

[1] Популярное изложение сущности взглядов Лангмюра читатель может найти в книжке В. К. Семенченко, Что такое растворы, Госхимтехиздат, Москва — Ленинград 1932. *Прим. перев.*

НБ УДУНТ (ДИТ)

мере положительную роль, поскольку они удерживают в коллоидном состоянии накипеобразователи, попадающие в котел с умягченной водой, и тем самым создают видимость повышенной растворимости их в котловой воде. Неблагоприятное воздействие поверхностно активных веществ состоит в том, что они вызывают и поддерживают пенообразование в котле. Дальнейшие исследования должны будут дать точную экспериментальную базу для суждения о ценности взглядов Лангмюра и вообще концепций коллоидо-химического характера с точки зрения анализа вопросов, относящихся к области паросилового хозяйства. Однако можно, повидимому, уже и теперь признать, что применение коллоидохимических антинакипинов представляет собой обоюдо-острое оружие, пользоваться которым можно лишь с осторожностью. Изложенное выше говорит за то, что с точки зрения теоретической универсальных антинакипных средств не существует и вопрос об их применении в каждом отдельном случае должен решаться специалистом. Этот взгляд, впрочем, уже усвоен практическими работниками. К нему приводят также и основные выводы весьма интересной и обстоятельной работы Эскуру (P. Escourrou)[1].

Кремневая кислота, как уже было отмечено выше, признается накипеобразователем наиболее опасным. Накипи, содержащие кремнезем, отличаются незначительным коэфициентом теплопроводности $= 0{,}1—0{,}2$ *кал/м час* °C). Согласно опытным данным «Союза владельцев крупных паровых котлов» в Германии при содержании силикатов в накипи свыше 40% (т. е. более 20% SiO_2) и толщине накипи в 0,5 *мм* и менее уже приходится считаться с опасностью появления отдулин и разрыва кипятильных труб. Этот вывод непосредственно вытекает из изложенного выше (см. гл. I, разд. А). Его правильность может быть подтверждена автором на основе его личного опыта.

Котельной накипи, содержащей силикаты, приписывают в настоящее время большое значение ввиду следующих соображений.

1. С помощью обычных методов обработки воды кремневая кислота может быть удалена из нее в весьма незначительной мере. Даже с помощью алюминиевых солей, с успехом применяемых для удаления коллоидальных примесей, количество кремневой кислоты удается снизить в размерах примерно до 20% содержания ее в сырой, неочищенной воде. В результате большая часть кремневой кислоты попадает в котловую воду и содержание ее в котловой воде может достичь 1 000 *мг/л* и выше.

2. Кремневая кислота в обычных условиях выпадет в котле в виде силикатов кальция и магния, образующихся в результате взаимодействия ее с солями остаточной жесткости котловой воды. В случае котловых вод, содержащих железо или обладающих разъедающими свойствами, образуются силикаты железа.

3. Водоподготовка преследует цель получить воду высокой степени умягчения, и применяемые ныне методы водоподготовки получение такой воды обеспечивают. Сообразно с этим процентное содержание кремневой кислоты в накипи, образование которой нельзя

---

[1] Escourrou, P., Chimie et Industrie, **23**, 273, 1930.

НБ УДУНТ (ДИТ)

предотвратить без применения особых методов, повышается, и потому опасная для котлов накипь с содержанием силикатов свыше 40% образуется весьма легко.

4. При наличии известных условий кремневая кислота может выпасть в виде геля (студнеобразного осадка), который приводит к еще большим локальным перегревом, чем силикаты кальция или магния.

Выпадение кремневой кислоты в форме геля обусловлено, повидимому, весьма низкой остаточной жесткостью котловой воды наряду с малой щелочностью ее или весьма высокой концентрацией солей. Степень кислотности (pH) котловой, а также питательной воды играет при этом, очевидно, весьма большую роль.

5. Накипь с большим содержанием кремневой кислоты образуется по преимуществу в наиболее сильно обогреваемых трубках котла — обстоятельство, играющее большую роль с точки зрения надежности эксплоатации современных радиационных котлов.

6. С переходом к применению котлов высокого давления опасность образования силикатной накипи еще более возрастает, так как повышенные температуры благоприятствуют ее отложению.

В литературе принято относить кремневую кислоту к загрязняющим примесям коллоидного характера. Это, однако, неправильно, так как наиболее значительная часть кремневой кислоты, как это показали поставленные автором исследования, находится в истинном растворе, т. е. в молекулярно-дисперсном состоянии. Автором был подвергнут фильтрации через простой и двойной ультрафильтр ряд природных вод и проведены определения весовым методом содержания в них кремневой кислоты до и после фильтрации. При наличии кремневой кислоты в форме коллоидного раствора она должна была бы быть полностью задержана ультрафильтрами. Этого, однако, как показывают приводимые в табл. 2 цифры, совершенно не наблюдалось.

Таблица 2

Результаты ультрафильтрации воды

Пробы воды	1	2	3	4
Содержание SiO_2 в нефильтрованной воде .	6,4	17,4	17,8	151 *мг/л*
„ SiO_2 в воде после ультрафильтрации				
а) через простой ультрафильтр .	5,8	15,8	17,8	146,4 *мг/л*
б) „ двойной ультрафильтр .	5,0	—	17,4	140,4 *мг/л*

Вопрос о том, в форме каких соединений находится содержащаяся в воде кремневая кислота, согласно новейшим воззрениям на природу водных растворов, не имеет значения. Поэтому все указания на то, что кремневая кислота содержится в воде в виде свободной кремнекислоты H_2SiO_3, в виде силиката натрия Na_2SiO_3 или же в форме силикатов — бикарбонатов, например, $Ca\begin{cases}HCO_3\\HSiO_3\end{cases}$ и т. п.,

НБ УДУНТ (ДИТ)

носят чисто гипотетический характер: в зависимости от количественных соотношений других ионов ($H^{\cdot}$, $Na^{\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, OH', HCO'_3, SO_4'', Cl') и условий выпаривания она выпадает то в виде силиката натрия, то в форме силиката щелочно-земельного металла или поликремневой кислоты $(SiO_2)_x$.

Если кремневую кислоту, несмотря на приведенные выше данные, все же и относят к коллоидным примесям, то объясняется это тем, что под влиянием различных точно еще не установленных факторов она легко подвергается полимеризации в поликремневую кислоту, выпадающую в форме геля.

Удаление из воды содержащейся в ней кремневой кислоты и предотвращение образования силикатной накипи является в настоящий момент актуальнейшей задачей современного паросилового хозяйства, в особенности при эксплоатации котлов высокого давления и производительности, а также радиационных котлов. Эта проблема является в особенности важной еще и потому, что задача умягчения воды в настоящий момент в основном разрешена и снижение жесткости воды до 1° и ниже не представляет собой более никаких затруднений.

Для устранения из воды кремневой кислоты некоторые предлагают применять чисто коллоиднохимические методы, как, например, обработку солями алюминия. Можно встретить даже заявления, что удаление кремневой кислоты вообще возможно лишь этим способом. Такого рода взгляд является неправильным, и он стоит в противоречии с теоретическими и экспериментальными данными, приведенными выше. Это подтверждается, впрочем, и самой практикой (гидрат окиси алюминия удаляет кремневую кислоту неполностью).

Исходя из вышеизложенных соображений, наилучших результатов можно ожидать от применения таких методов, которые учитывают специфические, химические и коллоидные свойства кремневой кислоты. Сюда могут быть отнесены следующие:

1. Конденсация кремневой кислоты в коллоидальную поликремневую кислоту согласно схеме

$$m(HSiO_3') \rightarrow (SiO_2)_x + nH_2O$$

и устранение поликремневой кислоты коллоиднохимическим путем например путем осаждения ее в хлопьевидной форме, фильтрацией и пр.

Удаление кремневой кислоты по этому способу представляет затруднения ввиду отсутствия планомерных опытов по изучению веществ, вызывающих конденсацию кремневой кислоты. К таким веществам надлежит, повидимому, отнести: кислоты, соли; аналогичную с ними роль играет также температура и пр.

2. Перевод кремневой кислоты в осадок в форме нерастворимых силикатов, например, силикатов железа, кальция или магния.

Эффективность этого метода ограничена известным пределом, обусловленным частичной растворимостью образующихся силикатов. По исследованиям Берля, Шплиттгербера и др. количество остающейся в воде кремнекислоты оказывается при этом выше допустимой для питательной воды нормы. Чтобы добиться снижения содержания кремнекислоты в воде до нормы, т. е. примерно до 1—2 *мг/л*,

НТБ УДУНТ (ДНТ)

пришлось бы, пользуясь данным способом, вводить в очищаемую воду совершенно несообразный избыток соответствующих солей. Таким образом метод химического осаждения может дать практически удовлетворительные результаты лишь при применении веществ, образующих силикаты с низкой растворимостью в воде. Осаждение в форме силиката железа является, повидимому, наиболее целесообразным.

3. Комбинация химических и коллоиднохимических методов. Сюда надлежит отнести обработку воды алюминатом бария, которая позволяет, как показали опыты автора, снижать количество SiO_2 даже в том случае, когда очищаемая вода содержит кремневой кислоты всего лишь 1—2 *мг/л*.

К третьей по счету проблеме коллоиднохимического процесса надлежит отнести вопрос о воздействии на ход процессов выпадения накипеобразователей в водоочистительных аппаратах и в самом котле. Течение этих процессов под действием известных защитных коллоидов, например, гумусовых веществ, может быть замедлено, причем выделяющиеся вещества удерживаются в коллоидальном состоянии, что создает видимость повышенной растворимости их в воде. Комплекс относящихся сюда вопросов представляет собой новую область, мало еще изученную как в теоретическом, так и практическом отношении.

В. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ДИСПЕРСОИДЫ

Под молекулярно-дисперсными примесями, содержащимися в воде, разумеют находящиеся в истинном растворе соли и газы. Согласно взглядам физической химии соли расщеплены в воде на положительно и отрицательно заряженные ионы, например,

хлорид натрия на Na и Cl',
сульфат кальция » $Ca^{\cdot\cdot}$ и SO_4'',
бикарбонат магния » $Mg^{\cdot\cdot}$ и $2HCO_3'$ и т. д.

Согласно классической теории Аррениуса и Оствальда степень диссоциации электролитов с увеличением разбавления раствора возрастает, приближаясь при бесконечно большом разведении к 1 (= 100%). Большинство солей в природных водах можно считать диссоциированными полностью. Исключение составляют магнезиальные соли. Новейшее учение о диссоциации Дебай и Гюкеля (Debye, Hückel) принимает, что все электролиты диссоциированы в воде полностью. Кажущиеся отклонения сильных электролитов от этого общего правила объясняются электростатическими силами притяжения свободных ионов, окруженных «облаком» ионов. Мы не станем здесь касаться тех выводов, к которым приводит нас теория диссоциации, равно как и явлений, которые с нею связаны, как-то: гидролиза, ионных равновесий и пр. Ограничимся лишь упоминанием о них. Существенное значение их для современной химии котловой воды автором подробно освещено в его другой книге[1].

Было бы ошибкой говорить просто о солях, растворенных в воде. Необходимо различать ионы, которые в зависимости от тех или иных

[1] См. сноску на стр. 4.

НТБ УДУНТ (ДИТ)

условий соединяются друг с другом и образуют соли. Нельзя связывать друг с другом кислотные и основные радикалы, определенные анализом, в гипотетические соли в порядке уменьшающейся растворимости соответствующих пар ионов, как это все еще часто делают. Результаты анализа воды должны приводиться в виде соответствующих положительных и отрицательных ионов (катионов и анионов). Выводы относительно возможных комбинаций солей на основе полученных в ионном выражении данных анализа можно делать лишь в связи с характером превалирующих условий в паровом котле. Этим путем мы приходим к современному правильному представлению об основных характерных свойствах различных вод. Принимая, далее, во внимание количественные соотношения имеющихся в наличии ионов, можно правильно наметить руководящую линию как в оценке той роли, которую та или иная вода будет играть в котле, так и при выборе метода ее очистки.

Исходя из изложенных соображений, в предпоследней главе мы даем опыт классификации вод для питания паровых котлов наряду с оценкой их пригодности для этой цели и указанием подходящих методов их очистки.

1. Газы

Природные воды всегда содержат в тех или иных количествах составные части воздуха — кислород, азот, углекислоту, растворяющиеся в них согласно закону парциальных давлений Генри-Дальтона. При умягчении сырой воды при относительно низкой температуре все они кроме углекислоты остаются в очищаемой воде; больше того, содержание кислорода в умягченной воде оказывается часто выше, чем до очистки. Исследования Шплиттгербера (Splittgerber)[1] показывают, что растворимость кислорода в очищенной щелочной питательной воде в среднем на 20% выше растворимости его в обыкновенной воде. Конденсат и дестиллат получаются практически свободными от газов, однако при эксплоатации котельной установки они почти всегда имеют возможность снова оказаться насыщенными воздухом.

Наибольшее значение имеют кислород и углекислота. Азотом как совершенно безобидным газом можно пренебречь. Единственная его роль сводится лишь к тому, что он в качестве постоянного спутника кислорода снижает парциальное давление последнего и тем самым уменьшает содержание этого вредного газа в растворе.

Растворимость газов в воде определяется их абсорбционным коэфициентом, под которым мы разумеем объем газа, растворенный в единице объема жидкости при нормальных температуре и давлении (0° и 760 *мм* рт. ст.). С повышением температуры абсорбционный коэфициент понижается; практически он не зависит от концентрации солей, с которой мы встречаемся в природных водах. В табл. 3 мы приводим данные растворимости газов при различных температурах.

---

[1] Splittgerber, Speisewesserpflege, S. 30.

НБ УДУНТ (ДПТ)

Таблица 3

Растворимость газов при различных температурах

Температура °С	Кислород *см³/л*	Азот *см³/л*	Углекислота *см³/л*
0	48,90	23,48	1 713
5	42,86	20,81	1 424
10	38,02	18,57	1 194
15	34,15	16,82	1 019
20	31,02	15,42	878
25	28,31	14,31	759
30	26,08	13,40	665
35	24,40	12,54	592
40	23,06	11,83	530
50	20,90	10,87	430
60	19,46	10,22	359
70	18,33	9,76	—
80	17,61	9,57	—
90	17,23	9,52	—
100	17,00	9,47	—

В обычных условиях вода находится в соприкосновении с воздухом, составные части которого растворяются в ней в соответствии с их парциальными давлениями.

Средний состав воздуха следующий:

Кислорода . 20,99% (по объему).
Азота . . . 78,98% „ „
Углекислоты . 0,03% „ „

Соответственно с этим парциальное давление отдельных составных частей воздуха равно:

Для кислорода 0,2099 *кг/см²*
„ азота . . . . 0,7898 „
„ углекислоты 0,0003 „

Вода, насыщенная воздухом, при 0° и 760 *мм* рт. ст., следовательно, содержит:

Кислорода . . 48,9 · 0,2099 = 10,26 *см³* = 35,01%
Азота . . . . 26,48 · 0,7898 = 18,54 *см³* = 63,25%
Углекислоты 17,13 · 0,0003 = 0,51 *см³* = 1,74%

Из приведенных цифр следует, что растворенная в воде газовая смесь богаче кислородом и углекислотой и беднее азотом по сравнению с атмосферным воздухом. Содержание CO_2 в природных водах обычно выше теоретической величины, так как помимо углекислоты воздуха в своем круговороте они поглощают еще и углекислоту, образующуюся в результате процессов гниения.

С другой стороны, содержание кислорода в природных водах подвержено значительным колебаниям, так как кислород в них беспре-

НБ УДУНТ (ДИТ)

рывно расходуется в процессах окисления (например, на окисление органических веществ).

С точки зрения практики большое значение имеет скорость поглощения кислорода дегазированной водой. Опытным путем в этом отношении были найдены следующие закономерности:

1. Скорость диффузии кислорода весьма значительна, поэтому поглощение газов водой происходит очень быстро, и газ в течение короткого времени равномерно проникает во все слои воды, находящейся в резервуаре.

2. Скорость поглощения кислорода водой прямо пропорциональна свободной поверхности воды. Из резервуаров с одинаковой емкостью преимущество должно быть отдано наиболее высоким.

3. В закрытых резервуарах поглощение кислорода происходит медленее, чем в открытых.

4. Поглощение воздуха водой, находящейся в движении, происходит быстрее, чем водой в спокойном состоянии.

5. Всего быстрее насыщение происходит в момент стремительного выхода дегазированной воды из устья трубы в открытые резервуары. Ввиду этого устье трубы следует помещать ниже уровня воды, находящейся в герметически закрытых резервуарах.

После этих общих замечаний остановимся несколько подробнее на обоих вредных газах.

а) Роль углекислоты

Углекислота может содержаться в питательной воде в свободном и связанном состояниях. Свободная кислота заслуживает упоминания, так как, будучи связана с карбонатами, она при известных обстоятельствах выделяется в свободном виде. В воде, с которой приходится иметь дело в теплосиловой установке, углекислота содержится в четырех видах:

1. Свободная газообразная углекислота находится в паре.

2. Свободная углекислота в растворенном виде содержится в сырой котловой воде и конденсате. Из всего количества углекислоты, находящейся в растворе, агрессивными свойствами обладает лишь некоторая ее часть, другая же находится в равновесии с двууглекислыми солями и лишена коррозийных свойств.

3. Связанная углекислота находится в растворе в виде карбонатов и бикарбонатов. Связанная с бикарбонатами углекислота называется также полусвязанной, так как она может быть выделена простым нагреванием.

4. Связанная углекислота содержится в твердых продуктах осаждения $CaCO_3$, $MgCO_3$, т. е. в шламе и накипи.

Особое место занимает углекислота in statu nascendi; под ней разумеют свободную углекислоту в момент ее выделения из ее соединений. Последнее происходит в котле тремя путями:

при термическом разложении бикарбонатов, например,

$$Ca(HCO_3)_2 \rightleftarrows CaCO_3 + H_2CO_3,$$

при гидролизе соды

$$Na_2CO_3 + 2H_2O \rightleftarrows 2NaOH + H_2CO_3$$

НБ УДУНТ (ДИТ)

и, наконец, при разложении растворимых и нерастворимых карбонатов под действием водородных ионов, образующихся тем или иным путем (кислотообразование):

$$CaCO_3 + H_2^{\cdot} \rightleftarrows Ca^{\cdot\cdot} + H_2CO_3.$$

Этот последний процесс происходит, повидимому, в порах накипи и под отложившимся шламом. Здесь он может в известных условиях принять характер кругового замкнутого процесса, приводящего к беспрерывной коррозии котельных листов.

В основном роль углекислоты в паросиловых установках состоит в том, что она благоприятствует процессам ржавления.

б) Роль кислорода

Роль кислорода сводится к тому, что он вызывает процесс ржавления железа и длительно таковой поддерживает. Влияние кислорода не ограничивается одним непосредственным окислением железа (чисто химический процесс). Оно выражается также в деполяризации защитных пленок водорода, покрывающих части железа, подвергающиеся ржавлению (воздействие электрохимического характера). В тех участках, где растворенный кислород получает возможность выделяться из котловой воды или скопляться, железо подвергается, вообще говоря, более усиленному ржавлению, что является прямым следствием увеличения местной концентрации этого газа.

2. Соли

Из находящихся в воде солей в первую очередь необходимо остановиться на накипеобразователях. Однако жесткость сама по себе еще не является достаточным мерилом доброкачественности питательной воды. Последняя определяется не только жесткостью, но и растворенными в воде газами, хлоридами, нитратами и кремневой кислотой.

Современные способы водоочистки обеспечивают высокую степень умягчения питательной воды. Надлежащим образом умягченная вода практически не дает накипи. Следует, правда, заметить, что получить такого рода умягченную воду возможно лишь при условии тщательного наблюдения за работой водоумягчительных аппаратов и последующей доочистки умягченной на них воды. И все же даже хорошо умягченная вода содержит соли, и поэтому применение ее в качестве добавка в котлах высоких давлений и производительности сопряжено с известными неблагоприятными воздействиями на их работу, с которыми приходится бороться. К таким воздействиям относятся накопление солей в котловой воде и связанная с этим опасность бросания и вспенивания ее, а также загрязнения пара, пароперегревателей и лопаток турбин. Кроме того, при большом содержании в котловой воде солей нельзя слишком энергично форсировать нагрев котла, так как это приводит к увеличению количества продувочной воды, что связано с известным уменьшением к. п. д. котла.

Жесткость воды определяется содержанием в ней солей кальция и магния и обозначается в градусах: 10 *мг* извести CaO в литре воды

НБ УДУНТ (ДИТ)

или эквивалентное им количество магнезии $MgO = 7{,}19$ *мг/л* соответствуют одному немецкому градусу (1° нем.) жесткости. Вода, содержащая 85 *мг/л* CaO и 32 *мг/л* MgO, имеет 8,5° нем. известковой жесткости и $32 : 7{,}19 = 4{,}46°$ нем. магнезиальной жесткости; соответственно с этим общая жесткость воды равна

$$8{,}5 + 4{,}46 = 12{,}96°\ \text{нем.}$$

Французские градусы жесткости рассчитываются на содержание солей кальция и магния, выраженное в эквивалентных количествах карбоната кальция. 1° франц. жесткости соответствует 10 *мг/л* $CaCO_3$ или эквивалентному количеству $MgCO_3 = 8{,}43$ *мг/л* $MgCO_3$. 1° англ. жесткости = 10 *мг* $CaCO_3$ в 700 *г* воды. Таким образом градусы жесткости:

1°	нем.	= 1,79°	франц.	= 1,25°	англ.
0,56°	„	= 1°	„	= 0,70°	„
0,80°	„	= 1,43°	„	= 1°	„

Одному немецкому градусу жесткости соответствуют следующие количества веществ:

Ca	7,15 *мг/л*	Fe	9,95 *мг/л*
$CaSO_4$	24,28 „	Al	4,83 „
$CaCO_3$	17,83 „	SiO_2	10,82 „
$CaCl_2$	19,79 „	SO_3	14,28 „
$Ca(HCO_3)_2$	28,9 „	SO_4	17,14 „
Mg	4,33 „	Na_2CO_3	18,90 „
MgO	7,19 „	NaOH	14,30 „
$MgSO_4$	21,47 „	$NaHCO_5$	15,0 „
$MgCO_3$	15,03 „	CO_2	7,88 „
$MgCl_2$	16,93 „	Cl	12,64 „
$Mg(HCO_3)_2$	26,13 „		

В градусах жесткости нередко выражают содержание в воде также и иных солей помимо кальциевых и магниевых. Таким образом в единицах жесткости приводятся количества таких веществ, которые вообще не имеют никакого отношения к жесткости. Такое злоупотребление понятием жесткости у лиц, недостаточно компетентных в химии, способно вызвать лишь полный сумбур. Этому надлежало бы положить конец. Единственно рациональной формой выражения данных анализа надлежит считать обозначение содержащихся в воде ионов в миллиграмм-эквивалентах, показывая их, разумеется, наряду с обозначением содержания ионов, выраженного в миллиграммах на литр или в граммах на куб. метр.

Предлагалось не раз классифицировать воды по степени их жесткости. Комиссия по питательной воде «Союза владельцев крупных паровых котлов в Германии» установила следующую градацию: мягкие воды — жесткость до 8° нем., воды средней жесткости — жесткость от 8 до 16° нем., жесткие воды — жесткость свыше 16° нем.

Общая жесткость определяется общим содержанием солей кальция и магния. При кипячении бикарбонаты превращаются в карбонаты, благодаря чему часть солей кальция и магния выпадает в виде нерастворимых карбонатов. Эта часть общей жесткости образует так называемую временную или карбонатную жесткость. Таким образом практически можно принять, что карбонатная жесткость обусловлена

НБ УДУНТ (ДИТ)

содержанием бикарбонатов кальция и магния, превращающихся при кипячении в карбонаты и выпадающих в виде шлама или накипи.

Постоянная или некарбонатная жесткость равна разности между общей и карбонатной жесткостью. Она обусловлена содержанием неразлагающихся при кипячении солей кальция и магния, следовательно, сульфатов ($CaSO_4$, $MgSO_4$), хлоридов ($CaCl_2$, $MgCl_2$), нитратов [$Ca(NO_3)_2$, $Mg(NO_3)_2$], силикатов и гуматов. Эти соединения выделяются лишь при выпаривании воды с переходом предела их растворимости. Накипеобразователями среди них являются исключительно сульфат кальция и силикаты кальция и магния, так как растворимость их не только незначительна по своей абсолютной величине, но, кроме того, она уменьшается с повышением температуры. Прочие соли в котле практически не выпадают в твердом виде за исключением тех случаев, когда в результате неудовлетворительного контроля со стороны обслуживающего персонала концентрация котловой воды переходит допустимые пределы.

Переходим к краткому рассмотрению различных солей и их роли при эксплоатации парового котла.

а) Гипс

Сульфат кальция известен в трех различных модификациях, из которых каждая отличается устойчивостью в определенных границах. Все они играют известную роль при эксплоатации котла, а потому мы их должны отметить.

Модификации гипса		Устойчивы при температуре
Дигидрат .	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	$< 98°$
Полугидрат	$CaSO_4 \cdot {}^1/_2H_2O$	98—170°
Ангидрид	$CaSO_4$	$> 170°$

Согласно исследованиям Партриджа (Partridge)[1] полугидрат не представляет собой вполне устойчивой модификации гипса. По его данным, начиная с температуры 130° С (3 *кг/см²*), встречается лишь ангидрид. Эти указания стоят, однако, в противоречии с нашими собственными наблюдениями. Произведенные автором точные анализы накипи говорят о том, что при температуре выше 200° С (16 *кг/см²*) в накипи может содержаться также известное количество полугидрата. Процентное содержание его с понижением температуры возрастает[2].

---

[1] Partridge E. P., A. H. White, Amer. Soc. Mech. Eng., 1929 (отдельный оттиск).

[2] Приведем относящиеся сюда данные:

Избыточное давление *кг/см²*	Температура °С	Содержание	
		$CaSO_4 \cdot {}^1/_2H_2O$	$CaSO_4$
11	187	39,5	60,5
13	194	28,2	71,8
20	211	16,3	83,7

НБ УДУНТ (ДИТ)

Условия растворимости трех видов гипса изображены на диаграмме фиг. 15.

Из диаграммы видно, что растворимость полугидрата и ангидрида резко уменьшается с повышением температуры.

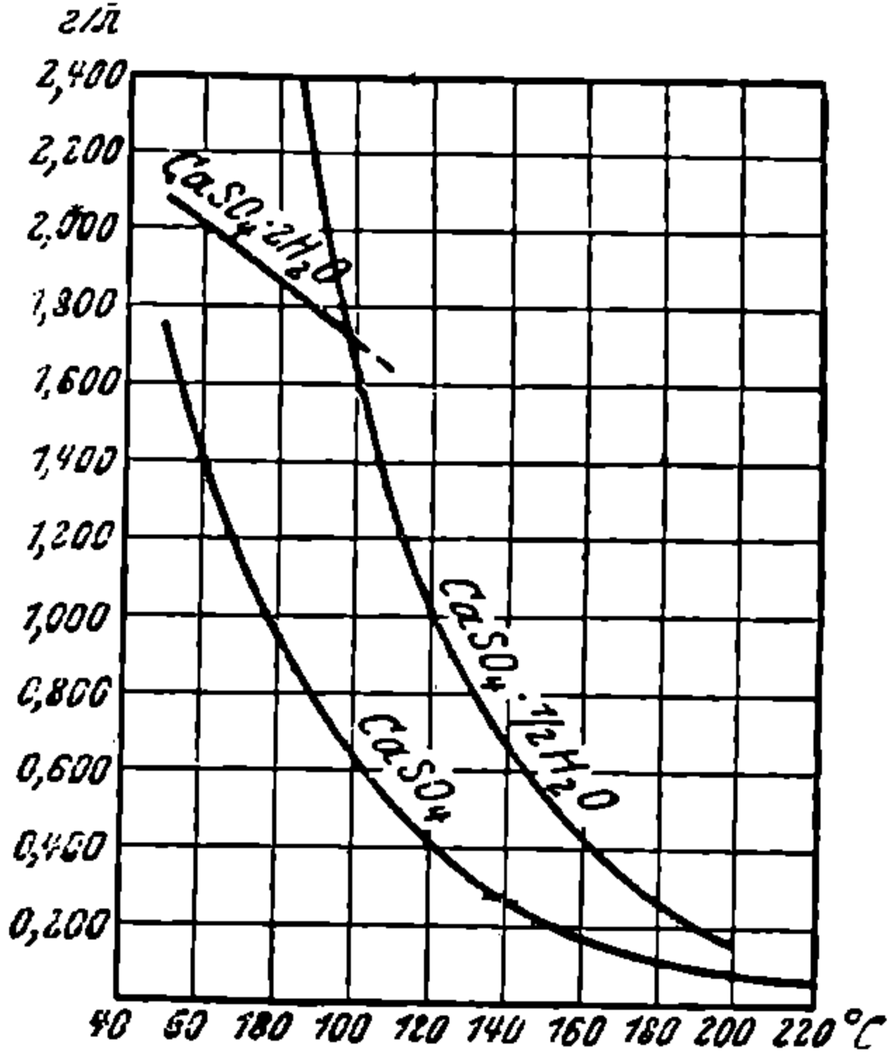
Образование гипсовой накипи может итти тремя путями:

1. Первичной формой образования гипсовой накипи является непосредственное выделение кристаллов гипса на внутренней поверхности котла. Оно находится в связи с отрицательным коэфициентом растворимости гипса и образованием пузырьков пара на поверхностях нагрева.

2. Вторичную форму представляет собой образование гипсовой накипи в результате происходящего в известных условиях схватывания («припекания») гипса, содержащегося в шламе.

3. Третичной формой является образование гипса в результате взаимодействия между котловой водой, содержащей сульфаты, и карбонатом кальция согласно обратимой реакции

$$CaCO_3 + Na_2SO_4 \rightleftarrows CaSO_4 + Na_2CO_3.$$



Фиг. 15. Диаграмма растворимости гипса (по Партриджу).

В своей основной массе гипс осаждается на стенках котле. Но он выделяется, как показывает непосредственный опыт, также в самой массе котловой воды. Об этом свидетельствует факт содержания гипса в тех или иных количествах в шламе. Это не противоречит теории Голла, согласно которой накипь осаждается исключительно на поверхности нагрева. Чтобы убедиться в этом, достаточно лишь представить себе явления, происходящие в котле: холодная (в частном случае, подогретая) вода поступает в барабан котла, где она смешивается с обычно насыщенной гипсом котловой водой.

В соответствующих частях котла вначале образуется ненасыщенный раствора $CaSO_4$, который уносится циркуляционным потоком к более горячим частям котла. Раствор гипса становится при этом все более горячим и, следовательно, более концентрированным.

Наконец, наступает момент, когда предел растворимости гипса оказывается перейденным и по отношению ко всей массе котловой воды: соответственно с этим часть накипеобразователя должна выделиться из раствора. Это наступает тем скорее, чем короче промежуток времени между поступлением питательной воды в котел и моментом достижения гипсом предела растворимости. Выделению гипса в массе котловой воды способствуют следующие моменты:

НБ УДУНТ (ДИТ)

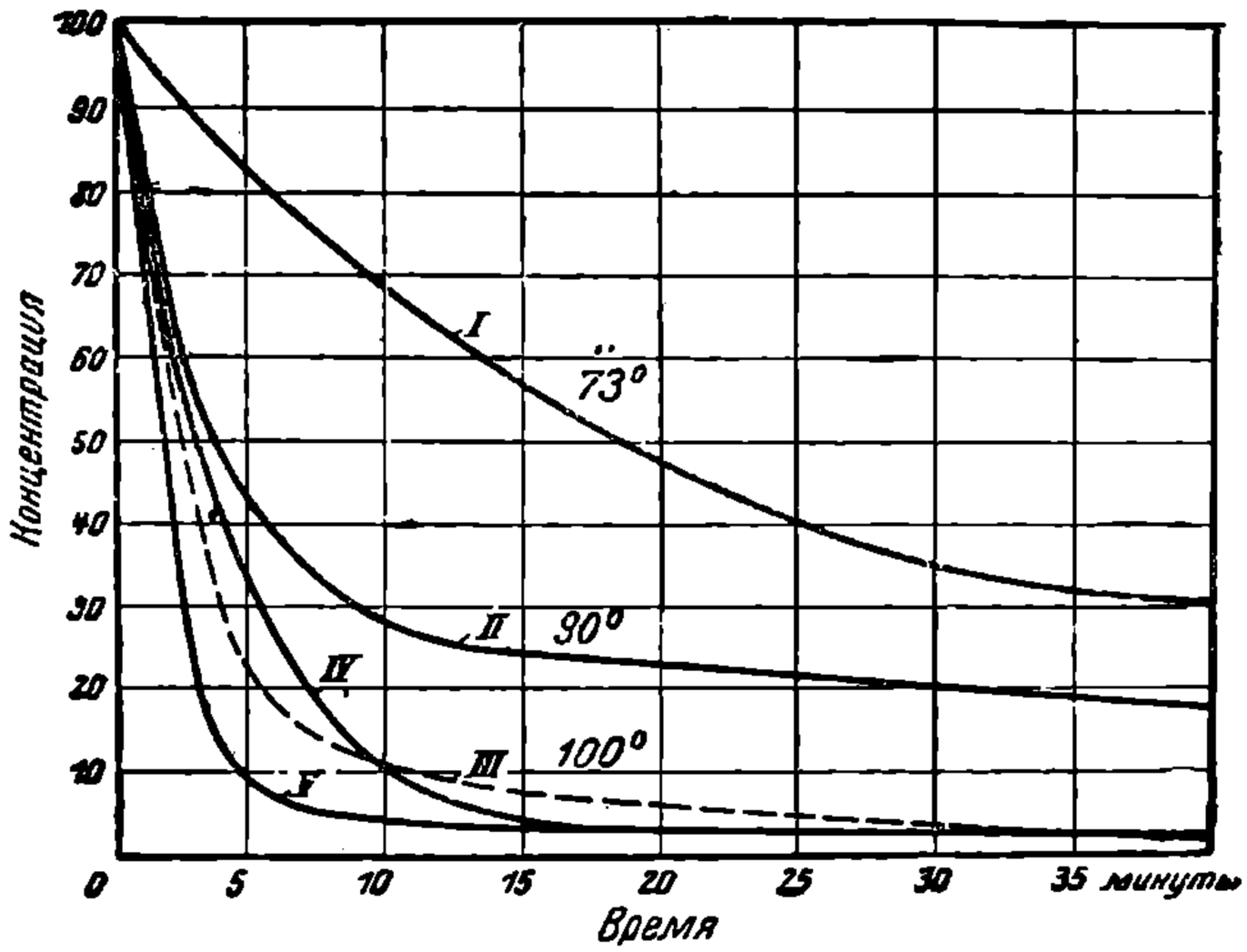
1) высокое содержание гипса в самой питательной воде;
2) высокое содержание сульфата в котловой воде;
3) повышенная циркуляция воды в котле.

б) Бикарбонат кальция $Ca(HCO_3)_2$

Эта соль растворима в воде, но разлагается при нагревании на карбонат кальция, воду и углекислоту

$$Ca(HCO_3)_2 \rightleftarrows CaCO_3 + H_2O + CO_2.$$

Аналогичным образом ведет себя также и бикарбонат магния. Таким образом путем простого нагревания бикарбонаты могут быть разрушены и соли временной жесткости удалены из воды.



Фиг. 16. Скорость разложения бикарбоната кальция.
Кривая *I*—разложение при 73°.
Кривая *II*—разложение при 90°.
Кривая *III* получена на основе теоретического расчета.
Кривая *IV*—разложение при 100° и умеренном процессе кипения.
Кривая *V*—разложение при 100° и интенсивном процессе кипения.

Важно знать поэтому те закономерности, которым подчиняется этот процесс. О них можно составить себе представление из диаграммы фиг. 16, иллюстрирующей ход разложения бикарбонатов в зависимости от времени и температуры. Как видно из диаграммы, устранение временной жесткости ускоряется с повышением температуры и увеличением движения котловой воды.

Коллоиды замедляют выделение $CaCO_3$. В бурно кипящей воде карбонат кальция выпадает в виде шлама, а при спокойном и равномерном движении воды (например, в грубопроводах) он осаждается на стенках в виде твердой накипи.

в) Бикарбонат магния $Mg(HCO_3)_2$

Термическое разложение бикарбоната магния аналогично разложению той же соли кальция, но протекает в 1,5—2 раза медленнее. Образующийся при этом карбонат магния несколько растворим, но подвергается под действием воды гидролизу, причем образуется гидрат окиси магния.

НБ УДУНТ (ДИТ)

г) Термичес ки устойчивые соли магния

Если после кипячения в воде еще остается магний, то в ней содержатся термически устойчивые соли магния. Таковыми могут быть: сульфат магния $MgSO_4$, хлористый магний $MgCl_2$ и нитрат магния $Mg(NO_3)_2$.

Удаление из сырой воды магнезиальных солей происходит несравненно труднее, нежели кальциевых. Недостаточный эффект очистки воды от магнезиальных солей, особенно при содово-известковом способе, обусловлен образованием комплексных солей магния и, в частности, коллоидных растворов. Для повышения эффекта удаления магнезиальных солей умягчение необходимо вести при возможно высокой температуре. Наилучшие в этом отношении результаты получаются, повидимому, при применении регенеративного способа [1]. Более важным моментом является происходящий в котле гидролиз соединений магния под действием высоких температур, связанный с образованием соответствующих свободных кислот. Эти магнезиальные соли относят поэтому к наиболее опасным коррозионным агентам.

Корродирующее воздействие магнезиальных солей на котельные листы оказывается тем резче, чем выше температура. Поэтому при эксплоатации котлов высокого давления на эти соли необходимо обращать сугубое внимание. Корродирующее воздействие этих солей усиливается далее в присутствии хлоридов, нитратов, гуматов и органических соединений.

д) Хлориды и нитраты

Оба этих кислотных радикала (анионы), безразлично, находятся ли они в воде в виде натриевых, кальциевых или магниевых солей, относятся к группе коррозионных агентов. Содержанием их, в особенности хлористого натрия, в первую очередь характеризуется концентрация котловой воды. Накопление этих солей выше известного предела сопряжено с появлением задержки кипения котловой воды.

III. ТРЕБОВАНИЯ, ПРЕДЪЯВЛЯЕМЫЕ К ВОДЕ, ПРИМЕНЯЕМОЙ В ПАРОСИЛОВОМ ХОЗЯЙСТВЕ

На основе общих соображений, приведенных выше, мы можем более четко определить те требования, которым должна удовлетворять вода, применяемая в паросиловом хозяйстве.

А. ВОДА ДЛЯ ПИТАНИЯ ПАРОВЫХ КОТЛОВ

1. Питательная вода

Само собой понятно, что свойства питательной воды должны отвечать данным условиям эксплоатации, в особенности конструкции парового котла и напряжению поверхности его нагрева. Ниже мы приводим общие соображения, которые могут быть положены в основу оценки степени доброкачественности питательной воды. Следует,

[1] Hermann, P. „Wärme“, 51, 755, 1928.

НТБ УДУНТ (ДИТ)

однако, здесь заметить, что они дают лишь общеориентировочные указания и отнюдь не исключают необходимости получения в каждом отдельном случае заключения специалиста-эксперта.

Наименее чувствительными к накипи являются паровые котлы с жаровыми трубами. Для питания их (при нагрузке до 20—25 *кг/м²час*) допустима вода с жесткостью в 10—12°, в особенности, если таковая содержит, главным образом, карбонатную жесткость. С увеличением напряжения свыше 25 *кг/м²час* предел жесткости снижается до 6—7°. Указанные пределы жесткости действительны также и в том случае, если жесткость обусловлена в главной мере некарбонатами, в особенности же гипсом. Жаровые трубы следует содержать по возможности в чистом виде, так как они подвергаются термической нагрузке в наибольшей степени и потому особенно страдают под действием накипи и коррозии. Сообразно с этим и продолжительность работы котлов этого типа является наименьшей.

Котлы с дымогарными трубами требуют более мягкую воду, и пределом допустимой жесткости питательной воды при нормальной их нагрузке следует считать 8—10° нем. Хотя сами трубы вынимаются и легко, однако удаление накипи с них сопряжено с затратой значительного времени и представляет собой кропотливую работу.

То же самое приходится сказать и о паровозных котлах. При оценке воды для питания паровозов необходимо учитывать общий солевой состав воды, содержание в ней соды, грубых дисперсоидов и коллоидов, так как они в сильной степени благоприятствуют вспениванию и бросанию котловой воды.

Для питания цилиндрических и батарейных котлов ввиду затруднительности очистки средних и нижних барабанов допустима вода с жесткостью, не превышающей 5—8° нем.

Питание водотрубных котлов в пределах примерно до 15 *кг/см²* и нормальной производительности (с поверхностью нагрева в 300—400 *м²* и съемом пара в 20—25 *кг/м²час*) должно производиться чистой, свободной от примесей масла, газов и кремневой кислоты водой, с жесткостью, не превышающей 3—4° нем. Содержание кислорода должно быть ниже 0,1 *мг/л*, а в случае применения одного дестиллата или конденсата — даже менее 0,03—0,05 *мг/л*. Содержание кремневой кислоты не должно превышать 1—2 *мг/л*, в особенности, если также низка и общая жесткость. При 3—4° нем. жесткости содержание кремневой кислоты допустимо в количестве 3 *мг/л*.

Для питания водотрубных котлов высокой производительности надлежит применять воду еще более чистую и мягкую, чем указано выше. Содержание в воде кислорода не должно превышать 0,05 *мг/л*. Кроме того, надлежит следить за общим содержанием солей, так как им приходится руководствоваться при установлении количества котловой воды, удаляемой при продувке. Вертикальноводотрубные котлы и вообще все котлы с изогнутыми трубками необходимо питать более мягкой водой, чем котлы с прямыми трубками.

Что касается котлов высокого и сверхвысокого давлений, то между ними приходится различать котлы нормального типа и котлы

НБ УДУНТ (ДИТ)

высокого давления специальной конструкции. Для котлов, относящихся к первой категории, необходима весьма чистая вода, жесткость которой не должна превышать 0,1—0,2° нем., а содержание кислорода 0,03—0,05 *мг/л*.

Относительно питания котлов типа Атмос более точных указаний не имеется.

В данном случае нормативные требования к питательной воде должны быть еще строже, чем для котлов высокой производительности.

В своей статье, посвященной котлам высокого давления, известный специалист Шплиттгербер [1] говорит следующее:

В докладе Гартмана (Hartmann), директора фирмы «Die Schmidtschen Heissdampfgesellschaft» в Касселе о «надежности эксплоатации установок с котлами сверхвысокого давления, опубликованном «Союзом владельцев крупных паровых котлов в Германии», мы находим следующие данные, относящиеся к вопросу о питании котлов указанного типа.

Если вопрос об очистке питательной воды для водотрубных котлов сверхвысокого давления и определенная однозначная циркуляция воды при высоком напряжении поверхностей нагрева играет еще бо́льшую роль, чем для котлов сверхвысокого давления, с обычным до сего времени объемом водяного пространства, то для питания котлов типа Атмос, Бенсона, Леффлера и Шмидта необходимость применения весьма чистой воды как будто бы отпадает.

Согласно сообщениям самого Леффлера его котел характеризуется введением перегретого пара в содержимое котельного барабана, который не соприкасается топочными газами, причем часть пара, производимого в барабане, совершает непрерывный круговой процесс. Этот способ может быть применен с выгодой лишь при весьма высоких давлениях, превышающих 50 *кг/см²*. Котлы этой системы, как правило, должны строиться для давления пара от 100 до 150 *кг/см²*. Воду, предназначенную для питания этого рода котлов, по данным Леффлера вполне достаточно очищать химическим путем, так как накипь может отлагаться в них лишь в испарительных барабанах, причем она образуется там в виде шлама, который время от времени может удаляться продувкой. Леффлер далее говорит: «Если бы накипь и образовалась в твердом виде и осела на стенках барабанов, это не отразилось бы вредно на эксплоатации котла, напротив, слой накипи в этом случае явился бы защитой против потери тепла. Периодическое удаление накипи в случае, если бы она образовалась, не составило бы никаких затруднений. Дестилляционное же устройство для этой установки обошлось бы примерно столько же, сколько стоят самые котлы. Дело в том, что теплообменные поверхности этого устройства пришлось бы проектировать больших размеров и с известным запасом, так как даже незначительное загрязнение его поверхностей существенным образом снижает эффект дестилляции. Напротив, возможность применения воды, очищенной лишь химическим спссобом, представляет собой большое преимущество нового способа производства пара».

Практических данных относительно питания котлов Леффлера до сего времени не имеется. Однако, если принять во внимание характер конструкции и эксплоатации котла, в особенности же применяемый способ испарения исключительно путем вдувания пара, эти оптимистические утверждения кажутся проблематичными. Как показывает опыт, пузырьки высокоперегретого пара проходят через подогреваемую воду, не отдавая ей всего содержащегося в них тепла; с другой стороны, они увлекают с собой частицы воды с находящимися в них солями, что может легко привести к загрязнению паровых змеевиков, находящихся в топочном пространстве. Это явление в состоянии в свою очередь повлечь за собой весьма серьезные последствия в виде образования отдулин на трубках, их разрыва или даже разъедания.

Несколько иначе дело обстоит с котлами системы Шмидта. Одна известная химическая фирма решила в прошлом году провести в г. Вернигероде совместно с фирмой «Schmidtische Heissdampfgesellschaft» длительные опыты на построен-

[1] Splittgerber, „Wärme“, 5, 738, 1928.

НБ УДУНТ (ДИТ)

ной названной фирмой небольшой котельной установке с давлением пара в 60 *кг/см²*. Наряду с первичной системой, содержащей нагревающую жидкость, в котле имеется вторичная система в форме питательного и испарительного барабанов, один перегреватель для поступающего из барабана пара, один водоподогреватель для подогрева питательной воды с змеевиками, обогреваемыми притекающей в них обратно нагревающей жидкостью, и один подогреватель для подогрева этой последней. Эксплоатационные опыты были проведены инж. Кноделем (Knodel) с очень жесткой водой из водопровода г. Вернигероде, частью не обработанной, частью умягченной едким натром и содой. Результаты опытов вкратце уже отмечены Гартманом в его последнем сообщении [1]. Обстоятельный отчет о результатах опытов был зачитан самим Кноделем на собрании членов «Союза владельцев крупных паровых котлов» в Германии, происходившем 21 мая этого года во Франкфурте на Майне [2].

Сущность доклада Кноделя сводится к следующему:

1. Котел системы Шмидта может работать при значительно больших концентрациях солей, чем нормальные вертикально- или горизонтальноводотрубные котлы, без появления признаков значительного вспенивания, бросания или захватывания паром солевых частиц котловой воды. Анализы воды, например, показали, что работу котла можно было проводить без каких-либо больших осложнений при плотности котловой воды в 15° Боме, содержавшей 155 *г/л* сухого остатка и 79 *г/л* SO_3.

2. Несмотря на высокий солевой состав, более или менее значительного уноса солевых капель в перегреватель не наблюдалось.

3. Несмотря на высокое содержание сульфатов, ни на одном из этапов опыта не наблюдалось появления на испарительных элементах инкрустирующего слоя. Накипеобразователи отлагались в барабане и на испарительных элементах лишь в рыхлом виде, причем эти отложения были более твердыми в отсутствии щелочи, чем в присутствии таковой. В одном случае их можно было удалить сильной струей воды, в другом — с помощью щеток и шарошек.

4. Полной производительности котла можно было достигнуть даже тогда, когда $^1/_8$ объема котла была заполнена шламом. Все же в целях возможно полного удаления путем продувки шлама, отлагающегося в верхней части барабана, рекомендуется применение особых мер. Опыт удаления шлама обычным способом непрерывной продувкой не дал положительных результатов ввиду совершенно незначительного тока воды в барабане котла данной системы.

На деталях результатов наблюдений технического характера, полученных на протяжении продолжительного опыта, я не могу здесь остановиться подробнее.

Что касается котла Бенсона, установленного в настоящее время на кабельном заводе фирмы Сименс и Шуккерта, то по поводу него, цитируя Глейхмана (Gleichmann) [3], надлежит отметить следующее: «Заслуга Бенсона состоит в том, что он указал на излишность включения барабанов в случае применения пара в критическом состоянии, ибо исчезает теплота испарения, как это можно видеть по тепловым диаграммам, и, следовательно, паровой смеси не образуется. В силу этого теряет смысл и устройство барабана для отделения пара; вместе с тем оказываются излишними трубы для обратного отвода воды, имеющиеся в каждом барабанном котле».

Относительно питания котлов Бенсона Глейхман говорит следующее: «Отложения накипи в трубах не происходит, повидимому, по той причине, что не образуется пузырьков пара. Содержащиеся в воде загрязнения выделяются в виде шлама и частично проходят в форме тонкой сухой пыли через перегреватели. Образование шлама может оказаться неблагоприятным для котла лишь потому, что при неравномерном распределении его по параллельным пучкам может наступить неравномерный нагрев, который вначале и приводил к некоторым затруднениям. С помощью термоэлементов, помещенных в параллельные пучки, можно было, однако, обнаружить, а приспособлениями для спуска шлама устранить неравномерное отложение шлама уже в самом начале. Приспособлениями для спуска

---

[1] „Wärme“, **51**, 58 — 68, 1928.

[2] Mitt. Vereinig. Grosskesselbesitzer, **19**, 36 — 68.

[3] Das Benzonverfahren zur Erzeugung von Hochdruckdampf, „Wärme“, **51**, 55 — 57, 1928; „Archiv f. Wärmewirtschaft“, 1928/1929, 198.

НБ УДУНТ (ДІТ)

шлама можно было пользоваться во время работы котла несмотря на высокое давление в нем».

Из сообщений, полученных автором лично, можно заключить, что солевые частицы, захватываемые паром из воды при внезапном парообразовании (составляющем характерную особенность котла Бенсона), увлекаются до турбин. Так как с помощью имеющихся в настоящее время способов эти солевые частицы удалить из пара не удается, приходится временно останавливать турбину и промывать ее водой. Так поступают, по данным Андерсона (Anderson), на силовой станции в Lakeside. По этому поводу последний говорит следующее: «Исследование внутренней части турбины обнаружило наличие небольшого количества белого осадка, который оказался растворимым в воде; турбина, пущенная после очистки паром и водой при 400 оборотах в минуту, развила полную мощность. Это указывает на то, что большая часть отложений на ее лопастях были растворимы в воде и, повидимому, состояли из едкой щелочи, фосфатов и сульфатов. После того как мощность турбины опять понизилась, она была снова подвергнута промывке, и этим путем удавалось каждый раз восстанавливать ее полную мощность».

Рекомендуемый здесь способ промывки турбины едва ли, однако, найдет большое число приверженцев среди инженеров-теплотехников.

Многого в своем изложении мне удалось коснуться лишь поверхностно; главнейшей моей целью было наметить известную отправную базу для дальнейших исследований в условиях эксплоатации и стимулировать обмен опытом, почерпнутым из практики.

Маргер (Marguerre) [1] рисует современное положение вопроса о питании котлов весьма высокого давления следующим образом:

Вопрос о питательной воде с точки зрения эксплоатации котлов весьма высокого давления играет совершенно исключительную роль. Обычно речь идет здесь о котлах с высокими напряжениями поверхностей нагрева. Требования же, предъявляемые к воде, предназначаемой для питания котлов даже среднего давления, являются, как это показал опыт последнего времени, очень высокими. Повышенных требований по отношению к питательной воде здесь приходится ожидать уже хотя бы из-за увеличения скорости течения всех химических реакций под влиянием повышенных температур воды при давлениях порядка 100 *кг/см*^{2}. В этих условиях уже достаточно совсем тонкого слоя накипи, чтобы довести температуру труб до таких пределов, при которых не только начинает понижаться твердость сталей специального состава, но которые прежде всего заставляют опасаться разложения паров воды.

Совершенно особое внимание надлежит уделять содержанию кислорода в питательной воде: в условиях эксплоатации котлов весьма высокого давления его должно быть менее 0,05 *мг/л* (в США максимально допустимой величиной принято считать 0,03 *мг/л*). Практика показала, что на конденсационных установках при тщательной эксплоатации и безукоризненном состоянии конденсаторов содержание кислорода можно уменьшить до предела значительно ниже указанной нормы.

В вопросе о том, какие из химических добавок к питательной воде следует считать наиболее благоприятными, полной ясности нет. Все согласны, однако, с тем, что вода должна быть несколько щелочной. На ряде установок оправдало себя применение фосфата натрия, на других — результаты его применения оказались менее благоприятными.

---

[1] Marguerre, ZVdI, 792, 1930.

НТБ УДУНТ (ДИТ)

С значительно более трудными условиями, чем в конденсационных установках, мы встречаемся в установках с противодавлением, где полученный пар или вовсе не возвращается или возвращается лишь частично. Прежде всего можно прибегнуть к помощи дампфумформеров, в которых пар по выходе из турбин противодавления конденсируется в поверхностных конденсаторах, дающих пар для производства, а получающийся конденсат поступает обратно в котлы. Само собой понятно, что эта система связана с высокими капиталовложениями. Испарители, получающие воду, предварительно умягченную или на пермутитовых фильтрах или иным достаточно эффективным способом, также обходятся очень дорого. Применение пермутитовой очистки как таковой и полной дегазации не исключены, повидимому, и в установках весьма высоких давлений. Данных непосредственного опыта в этом отношении пока, однако, не имеется.

Система, предложенная фирмой «Schmidtsche Heissdampfgesellschaft», характеризуется передачей испаряемой воде тепла с помощью труб, подвергающихся непрямому нагреву под влиянием циркулирующей воды. В котле Леффлера пар нагнетается обратно в котельные барабаны через пароперегреватель. В котле Бенсона парообразование ведут при критическом давлении в 225 *кг/см²*. Все эти конструкции в конечном итоге продиктованы стремлением избежать затруднений, связанных с применением питательной воды и опасением ее неудовлетворительной циркуляции. Ряд котлов указанных конструкций находится в стадии испытания, другие — в эксплоатации. У каждого типа имеются свои определенные достоинства. Авторы ожидают от их применения частичного снижения капиталовложений. В какой мере суждено осуществиться этим расчетам и могут ли быть достигнуты те преимущества, которые Шмидт и Леффлер ожидают от нечувствительности котлов предложенного ими типа к питательной воде, подвергшейся одной химической очистке, может показать лишь длительный опыт их эксплоатации.

Что касается котла Атмос, то особым преимуществом этого типа котлов считают нечувствительность их к воздействию питательной воды, в особенности же — к накипи, что объясняется вращающейся конструкцией барабанов.

Вопрос о свойствах воды, пригодной к употреблению для питания котлов весьма высокого давления, находится пока, как это следует из приведенных выше соображений, в стадии интенсивной проработки, позволяющей надеяться на его разрешение в ближайшем времени.

Приведенные выше соображения относительно тех свойств, которыми должна обладать питательная вода, содержат также и общие ориентирующие указания в части подготовки воды. Сырая, неочищенная вода может быть признана пригодной для питания котлов лишь в ничтожном числе случаев. Обычно ее необходимо подвергать соответствующей рациональной обработке. Наилучшая по своим качествам вода знаменует собой наиболее здоровое паросиловое хозяйство — таков руководящий принцип в этом деле. Поэтому не всегда является правильным ограничивать степень предварительной обработки воды, даже при наличии нечувствительных котлов, наи-

НБ УДУНТ (ДИТ)

высшим предельно допустимым содержанием загрязнений в воде. Напротив, всего лучше стремиться к максимальному снижению количества этих загрязнений. Связанные с этим затраты всегда оказываются ниже той выгоды, которая достигается в результате устранения затруднений эксплоатационного характера, повышения экономичности и надежности работы установки.

Водное хозяйство паросиловых установок современного типа, даже небольших, характеризуется переходом к утилизации высококачественных конденсационных вод, т. е. к осуществлению замкнутого цикла, в котором добавочным количеством воды компенсируются лишь неизбежные их потери. Вода, обращающаяся в паропроизводственном цикле, состоит, таким образом, из двух частей: из конденсата и добавка. Доброкачественность питательной воды зависит, следовательно, от свойств обоих ее компонентов. Достоинство питательной воды определяется при этом качеством имеющегося в распоряжении конденсата и зависит прежде всего от того, в какой пропорции конденсат и добавок смешиваются друг с другом в том или ином случае.

Проблема водного хозяйства на паросиловых установках современного типа обнимает следующие отдельные вопросы:

I. Питательная вода для котлов: 1) конденсат; 2) добавок: а) сырая вода, б) химически очищенная вода, в) дестиллат, г) вода с производства.

II. Котловая вода (содержимое котла).

III. Вода для питания испарителей.

IV. Вода для охлаждения конденсаторов.

V. Вода менее удовлетворительного качества для прочих надобностей.

VI. Вода для питья.

Важную роль с технической точки зрения играют те воды, которые должны удовлетворять определенным техническим требованиям, т. е. воды, указанные в пунктах I—IV. На других водах, поскольку они не идут на питание испарителей или котлов, мы не останавливаемся.

2. Добавочная вода

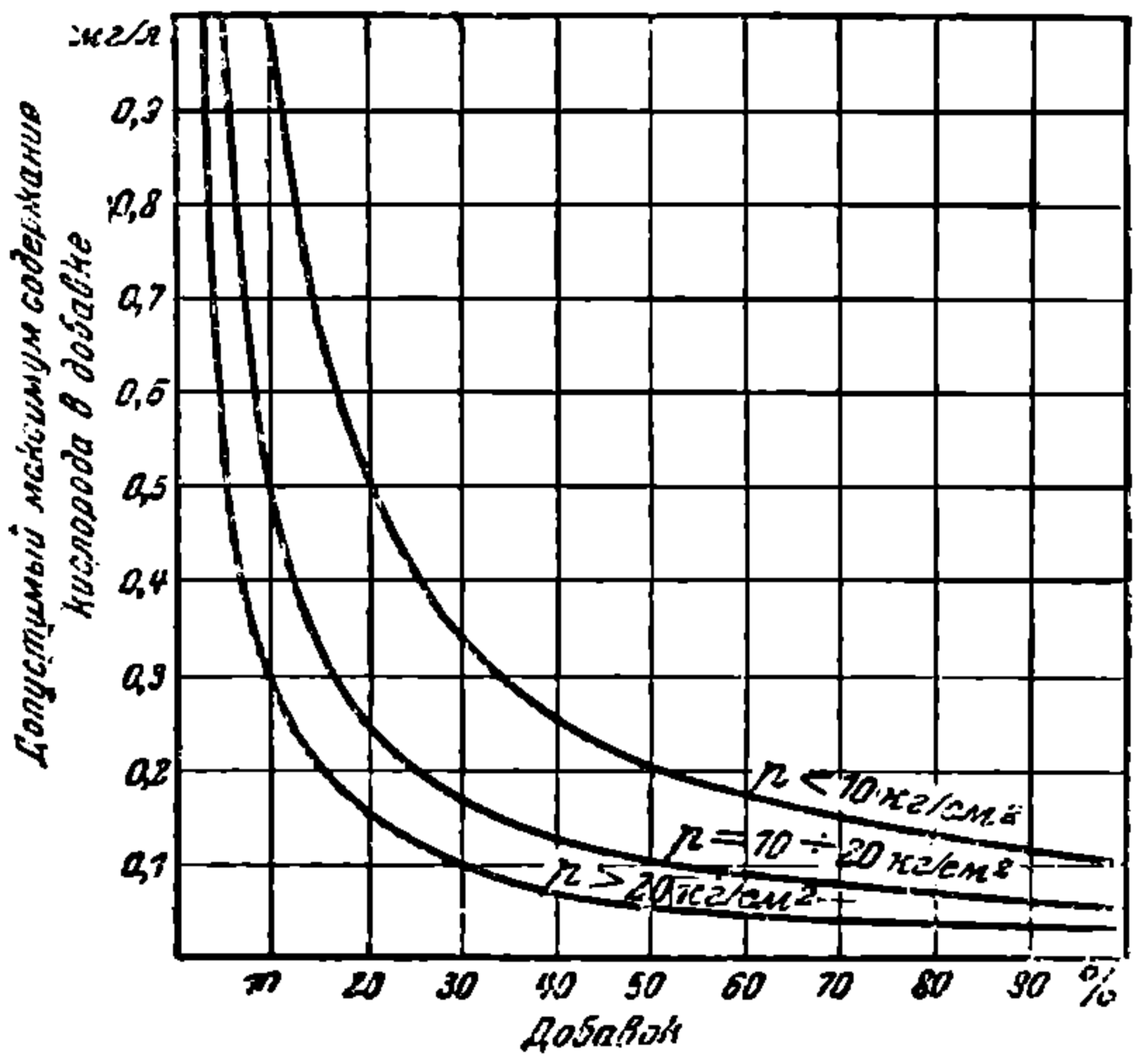
Свойства добавочной воды должны быть сообразованы с характером местных условий: типом котла, давлением, нагрузкой, пропорцией, в которой она смешивается с конденсатом, и свойствами последнего. Выше мы познакомились с теми требованиями, которым должна удовлетворять годная к употреблению питательная вода. Поэтому достаточно знать свойства конденсата и процентный состав смеси, чтобы определить ту степень доброкачественности, которой должна обладать вода, применяемая в качестве добавка. Отсюда явствует, насколько важен количественный учет образующегося конденсата, а равно и точный химический контроль его качества.

Поясним на примере, каким образом необходимо сообразовывать подготовку сырой воды с местными условиями. На диаграмме фиг. 17 приведены кривые, изображающие зависимость предельно допустимого содержания кислорода в добавке от его количества (выражен-

НБ УДУНТ (ДПТ)

ного в процентах) и от давления в котле. Диаграмма составлена в предположении, что конденсат свободен от кислорода. Такой конденсат получается в хороших конденсационных установках, если надзор за их работой производится тщательно. Чем выше потери конденсата, тем выше количество необходимого добавка и тем меньше должно быть, следовательно, содержание в нем кислорода, чтобы получить пригодную для питания воду, содержащую кислород в допустимом количестве. Это предельное количество для водотрубных котлов определяется содержанием кислорода:

При давлениях до 10 *кг/см²*	0,1 *мг/л*
„ „ от 10 до 20 *кг/см²* . .	0,05 „
Для котлов высокой производительности всех давлений, в особенности же свыше 20 *кг/см²* .	0,03



Фиг. 17. Зависимость предельно допустимого содержания кислорода в добавке от количества добавка.

Аналогичным образом необходимо расценивать содержание в воде иных примесей в особенности накипеобразователей, кремневой кислоты) и общую концентрацию солей и сообразовать очистку добавка с характером местных условий эксплоатации того или иного котла.

3. Конденсат и дестиллат

Конденсат и дестиллат относятся к одной и той же группе, так как тот и другой представляют собой продукт, получаемый при охлаждении пара. Из встречающихся в конденсате загрязнений имеют значение: масла, попадающие в него из паровых машин и насосов, кислород, углекислота, твердые примеси, наличие которых объясняется попаданием в конденсат частиц воды, увлекаемых паром, и далее, в случае неплотных конденсатов, — накипеобразователи и другие соли.

Надлежит избегать применения конденсатов, содержащих частицы масел, так как уже незначительный слой масла в котле вызывает отдулины и разрывы. Наивысший предел для содержания масла принимается равным 5 *мг/л*. Точных данных в этом отношении, однако, нет. Для котлов высокого давления эта норма является, пожалуй, слишком высокой. Следует следить за тем, чтобы образующийся конденсат не содержал кислорода. Ввиду высокой абсорбционной способности конденсата по отношению к газам, в особенности же к кислороду воздуха, его применение должно находиться под тщательным контролем.

НТБ УДУНТ (ДИТ)

В целях уменьшения поглощения конденсатом воздуха необходимо соблюдать следующие общие правила: избегать или ограничивать применение всасывающих трубопроводов необходимым минимумом; применять конденсат от турбин, а также дестиллат непосредственно, избегая сборных резервуаров. Если же применение промежуточных сборных резервуаров для дегазированной воды представляется неизбежным, то их надлежит защищать от доступа воздуха паровой или азотной подушкой, помещая над поверхностью жидкости в резервуаре слой пара или газообразного азота под небольшим избыточным давлением. Для повышения надежности действия этого предохранительного приема Бальке снабжает свои резервуары для питательной воды защищающим ее от окисления кислородным фильтром, который состоит в основном из сернистых солей и металлического цинка. Содержание кислорода в конденсате и дестиллате для котлов высокой производительности не должно превышать 0,03 *мг/л*, а сухого остатка — 15 *мг/л*.

Жесткость конденсата и дестиллата должна практически равняться нулю; предельной считается жесткость в 0,2° нем. Опасность уноса паром частиц воды в испарителях весьма значительна; качество дестиллата можно, однако, повысить устройством сепараторов с кольцами Рашига, с медными шарами или с помощью отбойных листов.

Б. КОТЛОВАЯ ВОДА

К проблеме водоподготовки, как она трактуется в настоящее время, приходится отнести также и ряд вопросов, связанных с котловой водой. Это оказалось крайне необходимым ввиду незначительной полезной емкости котлов новейшего типа и быстрого накопления в них твердых примесей, содержавшихся в питательной воде. Требования, предъявляемые к котловой воде, и ее обработка корреционным методом явились темой весьма оживленной дискуссии в течение последних лет, и основные взгляды, к которым приводит эта дискуссия, рисуются в следующем виде.

1. Жесткость

Относительно предельной величины допустимой жесткости котловой воды мнения расходятся. В общем для котлов новейшего типа высшей границей жесткости считают 2° нем., для менее чувствительных котлов (с жаровыми трубами) допустимая жесткость котловой воды может быть выше.

По данным Шплиттгербера на многих силовых установках жесткости котловой воды дают возрастать до 10° нем. и по достижении этого предела котловую воду полностью удаляют из котла. На других силовых установках нормальным пределом жесткости котловой воды считают 1° нем. и содержимое котла обновляется при повышении жесткости до 5° нем.

2. Плотность котловой воды

В связи с чрезвычайно быстрым испарением воды в котлах высокой производительности и небольшим водяным пространством кон-

НБ УДУНТ (ДИТ)

центрация котловой воды возрастает в них в столь короткое время, что это приводит к нарушению нормального кипения котловой воды. Высокое содержание солей в котловой воде не только вызывает задержку кипения, но оно является причиной разрушающего воздействия котловой воды на металл. Поэтому содержимое котла должно находиться под постоянным наблюдением. Предел допустимого общего содержания солей лежит, естественно, много ниже границы насыщения котловой воды отдельными солями, но он зависит от рода этих солей. Величина максимально допустимого содержания солей в котловой воде с повышением температуры и давления уменьшается. Для каждой из солей, играющих здесь роль, т. е. главным образом, для поваренной соли, глауберовой соли и соды, норма содержания также неодинакова.

Герман (Hermann)[1] дает приведенные в табл. 4 величины максимально допустимого содержания солей в котловой воде (в *мг/л*).

Таблица 4

Давление в *кг/см²* / Род солей	Вертикальноводотрубные котлы			Секциональные котлы		
	20	60	100	20	60	100
Поваренная соль NaCl .	21,4	12,7	10,3	7,0	5,5	5,2
Глауберова Na_2SO_4 . .	13,4	7,3	5,8	4,3	3,2	2,9
Сода Na_2CO_3 . .	15,9	8,0	4,6	5,1	4,5	2,3

С повышением давления допустимое содержание солей уменьшается. Для секциональных котлов оно ниже, нежели для вертикальноводотрубных.

В эксплоатационной практике проще определять общее содержание солей. Его находят, устанавливая с помощью ареометра Боме плотность охлажденной до 15° С пробы котловой воды, взятой из крана водоуказательного прибора (верхний кран закрыть!). 1° Боме соответствует общей концентрации солей, равной 10 *г/л* = 10 000 *г/м³*.

На диаграмме фиг. 18 показана допустимая, согласно имеющимся эксплоатационным данным, общая концентрация солей в котловой воде для котлов высокой производительности при различных давлениях. Водотрубные котлы с небольшим парообразованием (25 *кг/м² час*) и котлы, относящиеся к категории «малочувствительных», могут работать при концентрациях, в два-три раза больших. Всего лучше устанавливать соответствующие эмпирические нормы на основе наблюдений над работой данной котельной установки.

Величина допустимой плотности котловой воды в значительной мере зависит от содержания в ней органических и взвешенных веществ.

[1] Harmann P., „Wärme" 51, 72, 1928.

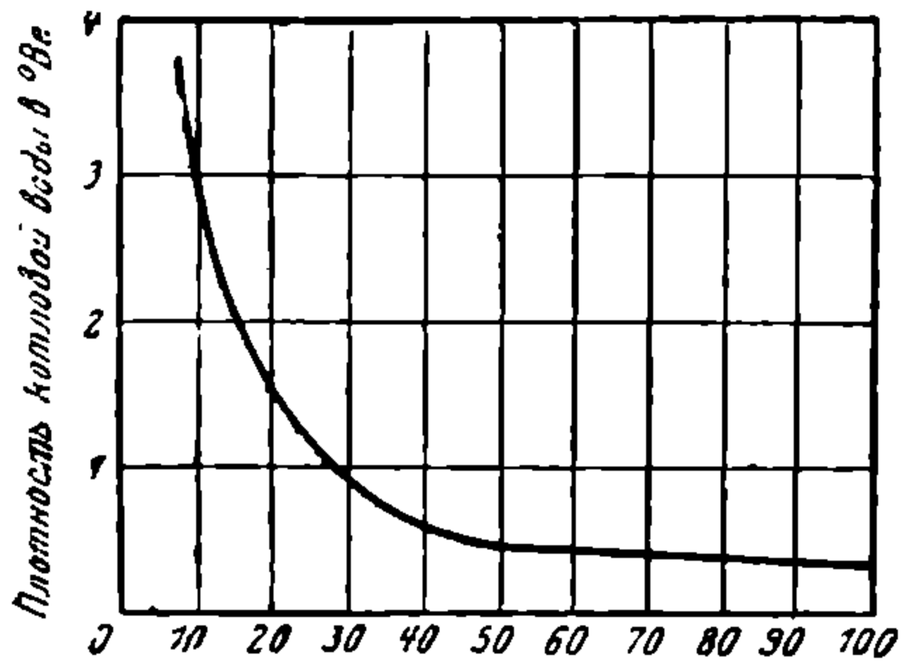
НБ УДУНТ (ДГТ)

По Рису (Rice)[1] вспенивание может происходить лишь тогда, когда имеется налицо определенная смесь солей и взвешенных веществ. Допустимые пределы величин для тех и других показаны на диаграмме фиг. 19. Количества сухого остатка и взвешенных веществ, соответствующие точкам, лежащим над кривой, способствуют явлению вспенивания котловой воды.

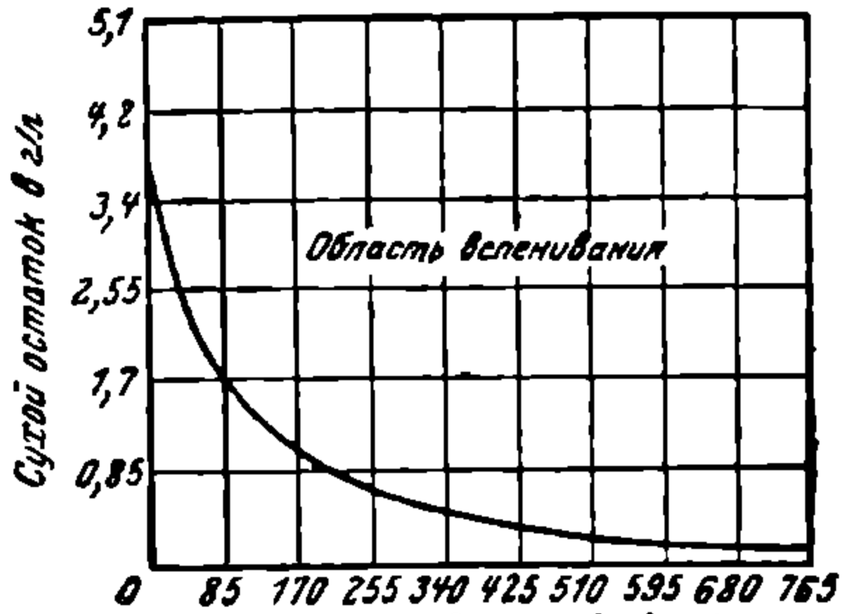
Что касается предельных величин содержания органических веществ, то при окисляемости котловой воды в 2 *г/л* $KMnO_4$ таковую надлежит заменять свежей.

3. Натронное число

Физико-химические соображения приводят к выводу, что разъедание котельного железа может быть предотвращено, если щелочность котловой воды не менее 0,4 *г/л*. Того же защитного эффекта



Фиг. 18. Зависимость общего солесодержания котловой воды (в ° Боме) от давления в котле.



Фиг. 19. Влияние взвешенных веществ и сухого остатка на вспенивание.

можно достичь при содержании в котловой воде соды в количестве 1,85 *г/л*. Та и другая щелочь могут, следовательно, замещать друг друга в пропорции 0,4 : 1,85 или 1 : 4,5. В качестве мерила щелочности «Союзом владельцев крупных паровых котлов» в Германии по предложению Шплиттгербера введено так называемое «натронное число». Последнее находят следующим образом:

Содержание соды, найденное при анализе котловой воды и выраженное в *мг/л*, делят на 4,5 и к частному от деления прибавляют найденное при анализе количество едкого натра NaOH, также выраженное в *мг/л*:

$$\text{Натронное число} = NaOH + \frac{Na_2CO_3}{4{,}5}\ мг/л.$$

Чтобы предотвратить разъедание стенок котла, натронное число должно быть всегда больше 400 и не превышать по возможности 2 000.

Как показала эксплоатационная практика, котлы, работающие при щелочности котловой воды, лежащей в пределах указанного

[1] Mitt. Ver. Grosskesselbesitzer, № 17, 1928.

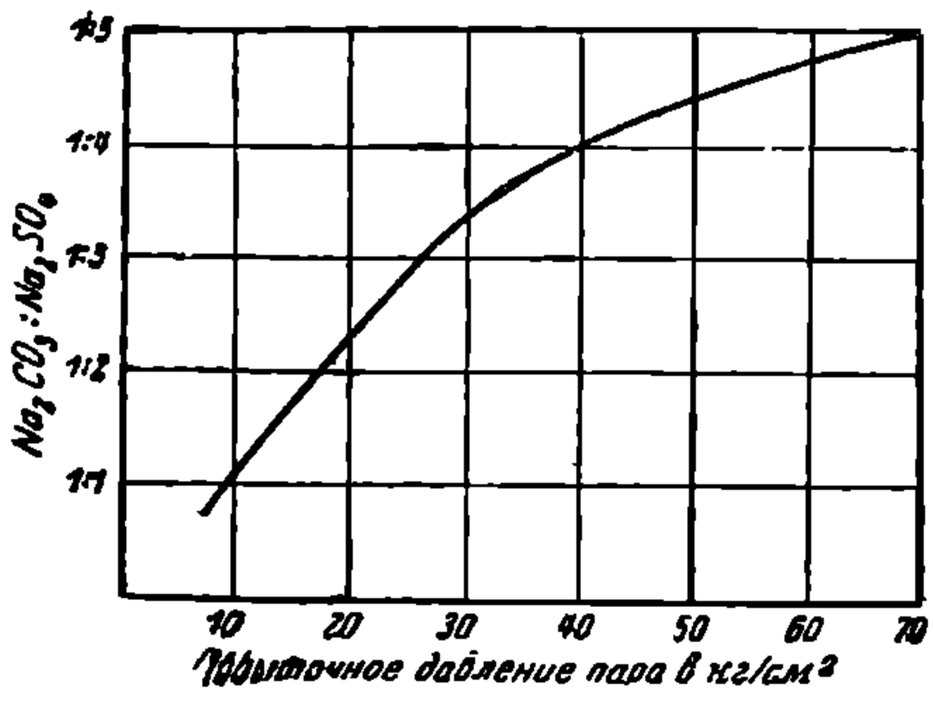
НТБ УДУНТ (ДИТ)

натронного числа, действительно, не подвергаются коррозии и оказываются свободными от накипи. Поддержание щелочности в котловой воде в пределах натронного числа является желательным еще и потому, что при этом легче удерживается в растворенном состоянии кремневая кислота.

Отрицательным моментом при соблюдении необходимого натронного числа является то обстоятельство, что щелочность благоприятствует вспениванию котловой воды. Предельная норма щелочности, равная 2 000, является поэтому слишком большой, и при эксплоатации котлов высокой производительности следует рекомендовать держаться щелочности в пределах не выше натронного числа = 1 000.

4. Отношение соды к сульфатам

Опасность применения резко щелочных котловых вод состоит в накоплении щелочи в неплотных заклепочных швах и в появлении вследствие этого щелочной хрупкости металла в зоне, подвергшейся перенапряжению. Результаты опытов, произведенных американцем Парр и его сотрудниками, подтвержденные также и в Европе, показали, что прибавление сульфата натрия к содержащей едкий натр котловой воде препятствует появлению щелочной хрупкости. Защитное действие сульфата зависит от концентрации щелочи и прежде всего от температуры. Следовательно, для того чтобы предотвратить щелочную хрупкость, необходимо, чтобы количество сульфата находилось в определенном отношении к количеству щелочи в котловой воде, причем величина этого отношения зависит от величины рабочего давления в котле. Эту зависимость отношения соды к сульфату от рабочего давления иллюстрирует диаграмма фиг. 20.



Фиг. 20. Зависимость содо-сульфатного отношения от давления в котле.

Общая щелочность показана на диаграмме в *мг/л* Na_2CO_3, а содержание сульфатов — в *мг/л* Na_2SO_4.

Рациональность поддержания в котле определенного отношения щелочи к сульфатам в общем получила свое подтверждение на практике, что дает основание рекомендовать соблюдение соответствующего отношения $Na_2CO_3 : Na_2SO_4$ в клепаных котлах.

По данным Тиля (Thiel)[1] свое защитное действие сульфат проявляет лишь в том случае, если имеется возможность выделения хотя бы тонкого, но твердого слоя этой соли, который может образоваться в неплотных заклепочных швах в результате местного увеличения концентрации щелочи и солей. Опасность вредного воздей-

[1] Mitt. Ver. Grosskesselbesitzer, № 17, 1928.

НБ УДУНТ (ДИТ)

ствия концентрированной щелочи на металл устраняется, если поверхность его оказывается покрытой защитным слоем трудно растворимого сульфата.

Отрицательной стороной прибавления сульфата к котловой воде является увеличение ее общего солесодержания, что нарушает смысл применения дестиллата. В связи с этим возник вопрос о замене сульфата другим соединением, обладающим более сильным защитным действием, позволяющим прибавлять его к воде в меньших количествах. Таким соединением согласно опытам Парра и Штрауба (Parr u. Straub) является фосфат щелочного металла. По сравнению сульфатом натрия действие последнего оказывается сильнее в 500 раз. При давлении в 35 *кг/см*^{2} на 100 частей едкого натра для предотвращения щелочной хрупкости достаточно 1 части фосфата натрия ($Na_3PO_4 \cdot 10H_2O$).

Для поддержания натронного числа в 400—1 000 оказывается достаточным давать на 1 *л* котловой воды 4—10 *мг/л* $Na_3PO_4 \cdot 10H_2O$ вместо 1 500—5 000 *мг/л* Na_2SO_4.

По новейшим данным защитное действие против щелочной хрупкости оказывает якобы также и таннин. Аналогичный эффект согласно исследованиям Берля и ван-Таака [1] может быть достигнут с помощью сульфата натрия и хроматов в результате образования защитного слоя окиси. Хороший защитный слой против щелочной коррозии получается на железе якобы путем предварительной обработки его сульфатом натрия и едкой щелочью. Хлориды натрия и магния снова уничтожают защитное действие сульфата натрия по отношению к щелочам. Однако раз полученный защитный слой противостоит воздействию смеси, состоящей из щелочи и хлористой соли.

5. Кремневая кислота

Выделение кремневой кислоты и образование нерастворимых силикатов в котле можно предотвратить путем соблюдения следующих общих правил:

1) тщательное умягчение сырой воды в целях получения возможно малой остаточной жесткости котловой воды; этим тормозится образование нерастворимых силикатов кальция и магния; однако опасность образования в котле термоизоляционного слоя, состоящего почти исключительно именно из этих силикатов, все же остается, если только не будут приняты во внимание указанные ниже моменты;

2) кремневая кислота должна быть из неочищенной воды удалена;

3) во избежание чрезмерного накопления в котловой воде кремневой кислоты котел надлежит подвергать продувке через достаточно короткие промежутки времени, если не беспрерывно;

4) сырую воду с большим содержанием кремневой кислоты нельзя подвергать очистке регенеративным методом за исключением

---

[1] Berl u. F. van-Taak, „Forschungsarbeiten auf dem Gebiet des Ingenieurwesens", Heft 330, Ver. d. Ing., 1930.

НТБ УДУНТ (ДИТ)

случаев удаления кремневой кислоты с помощью предварительной очистки;

5) в случае применения вод с сильной коррозионной способностью и с большим содержанием железа необходимо иметь в виду возможность образования в котле силикатов железа;

6) щелочность котловой воды должна быть достаточно высокой для того, чтобы кремневая кислота могла быть удержана в растворе в форме силиката натрия (жидкое стекло), а также для того, чтобы предотвратить ржавление котла, а тем самым и образование силикатов железа. Таким образом натронное число должно быть соблюдено также в целях борьбы с вредным влиянием кремневой кислоты.

В. ВОДА ДЛЯ ИСПАРИТЕЛЕЙ

Назначение испарителей — получать дестиллированную воду, которая применяется в качестве добавка взамен неизбежных потерь конденсата в производственном цикле. Все типы испарителей, безразлично, под каким давлением они ни работают, надлежит рассматривать как котлы низкого давления специальной конструкции. Сообразно с этим испарители требуют для своего питания воды, обладающей определенными свойствами. Было бы большой ошибкой думать, что при работе испарителей можно обойтись без предварительной очистки сырой воды. Последняя является пригодной в неочищенном виде для питания испарителей лишь в незначительном числе случаев.

Качество воды, пригодной для питания испарителей, зависит от их конструкции. Точных данных в этом отношении в литературе не имеется, в силу чего приходится ограничиться здесь лишь указаниями общего характера.

Вода для испарителей должна быть свободна от механических загрязнений, в особенности же она не должна содержать органических веществ, так как шламообразование понижает производительность аппаратов и способствует вспениванию.

Соли карбонатной жесткости, в особенности если она значительна, должны быть удалены из воды тем или иным путем с помощью извести, едкого натра или импфированием. Именно в испарителях образуются твердые, плотно сидящие на стенках отложения, состоящие из карбонатов, которых надлежит тщательно избегать. Вода с высокой постоянной жесткостью также должна подвергаться предварительной очистке одним из подходящих способов (известь, сода, пермутит, импфирование и т. д.).

Г. ВОДА ДЛЯ ОХЛАЖДЕНИЯ КОНДЕНСАТОРОВ

Вода, применяемая для охлаждения поверхностных конденсаторов, не должна давать отложений накипи, а также разъедания конденсаторов и трубопроводов. Равным образом необходимо предотвращать образование шлама. Последнее достигается применением воды, свободной от механических загрязнений, т. е. профильтрованной воды. Накипь не образуется, если карбонатная жесткость или вовсе отсутствует или является незначительной, а общая концентрация

НТБ УДУНТ (ДИТ)

солей не повышается настолько, чтобы оказался перейденным предел растворимости гипса. Поэтому важно следить за кругооборотом охлаждающей воды, заменяя ее в случае слишком высокой концентрации в ней солей частью свежей, предварительно профильтрованной и бедной солями, водой. Дать каких-либо определенных указаний относительно предельно допустимого содержания солей нельзя, так как оно в значительной мере зависит от самой природы солей. В общем надлежит руководствоваться пределом растворимости гипса. Накопления хлоридов в воде, применяемой для охлаждения конденсаторов, следует избегать ввиду опасности появления коррозии.

НБ УДУНТ (ДИТ)

ЧАСТЬ ВТОРАЯ

ВОДОПОДГОТОВКА

Для обеспечения экономичной, бесперебойной и безопасной работы паросиловой установки питательная вода должна, как это неоднократно указывалось нами, удовлетворять определенным требованиям, предъявляемым к ее качеству, в зависимости от условий эксплоатации. Задача водоподготовки сводится к получению воды необходимой степени чистоты и к сохранению доброкачественности ее на протяжении всего времени ее применения. Помимо этого понятие водоподготовки включает в себя также и обработку самого содержимого котла, которое равным образом должно удовлетворять определенным требованиям. Выше мы познакомились с характером тех требований, которые предъявляются в современных паросиловых установках к свойствам питательной воды. На основании изложенного выше мы можем сформулировать вопросы, относящиеся к проблеме водоподготовки, следующим образом:

I. Удаление из воды загрязняющих примесей грубо дисперсного характера.

II. Удаление коллоидальных примесей.

III. Удаление вредных примесей молекулярно-дисперсного характера: а) опреснение, б) умягчение, в) дегазация, г) импфирование (перевод примесей в менее вредные или безвредные).

IV. Обработка содержимого котла: 1) физико-химический метод обработки (коррекционный способ); 2) коллоиднохимический метод; 3) механический метод; 4) электрохимический метод; 5) снижение общего солесодержания котловой воды.

В дальнейшем мы будем придерживаться в своем изложении указанной последовательности, вводя в наш обзор соответствующие подгруппы.

I. УДАЛЕНИЕ ИЗ ВОДЫ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ПРИМЕСЕЙ ГРУБО ДИСПЕРСНОГО ХАРАКТЕРА

Как известно, грунтовые воды обычно совершенно прозрачны и не требуют никакой механической очистки. В противоположность им поверхностные воды (речные, прудовые, вода запруд и пр.) загряз-

НБ УДУНТ (ДИТ)

нены в большей или меньшей мере примесями грубо дисперсного характера, исключающими возможность применения этих вод в неочищенном виде как для питания паровых котлов или испарителей, так и для охлаждения конденсаторов. Химической очистке вод этого типа должна предшествовать их механическая очистка. На практике стремятся для нужд водного хозяйства силовых установок применять по возможности грунтовые воды. Однако в значительном числе случаев, в особенности на установках, расположенных по берегам рек, приходится пользоваться поверхностной водой, которая должна подвергаться соответствующей обработке. При этом нередко представляется необходимым применять многоступенчатый метод очистки, начиная с простого отделения грубых примесей, как, например, листьев, прутьев, водорослей с помощью решеток, сит, переходя затем к осветлению воды (в отстойных бассейнах) и заканчивая очистку на фильтрационной установке, работающей с прибавлением химических реактивов для осветления воды или же без них.

Взвешенные в воде примеси по их удельному весу можно разделить на следующие три основные группы:

а) плавающие вещества $S < s$;

б) взвешенные вещества $S = s$;

в) осаждающиеся вещества $S > s$,

где s — удельный вес воды; S — удельный вес грубых примесей.

Все три вида веществ встречаются в природных водах в виде частиц различной крупности, начиная от самых крупных и кончая коллоидальными частицами. С наименьшими трудностями сопряжено удаление плавающих на поверхности веществ, которого можно достичь, помещая устье заборной трубы на известной глубине от поверхности воды. Необходимо при этом следить за тем, чтобы устье трубы было расположено в спокойной зоне, где не наблюдается вихревых движений и самый забор воды не производил ее взмучивания.

Труднее оказывается удалить из воды содержащиеся в ней взвешенные и осаждающиеся частицы. Вообще говоря, задача удаления осаждающихся веществ в осветительных резервуарах сама по себе не представляет никаких затруднений. Однако необходимо заметить, что скорость их осаждения в весьма значительной мере колеблется в зависимости от величины частиц и что на эффект осветления воды оказывают влияние размеры установки, характер ее конструкции и скорость прохождения через нее осветляемой воды. Необходимо подчеркнуть, что поверхностную воду можно лишь в том случае считать равноценной по своим качествам грунтовой, если она тщательно очищена. Это положение до сих пор не получило всеобщего признания в среде практических работников. Очень часто мирятся с дефектами эксплоатации, обусловленными применением плохой воды, лишь бы только избежать расходов, связанных с устройством водоочистителя. Такой способ ведения дела ни в коей мере не может быть оправдан с точки зрения экономики.

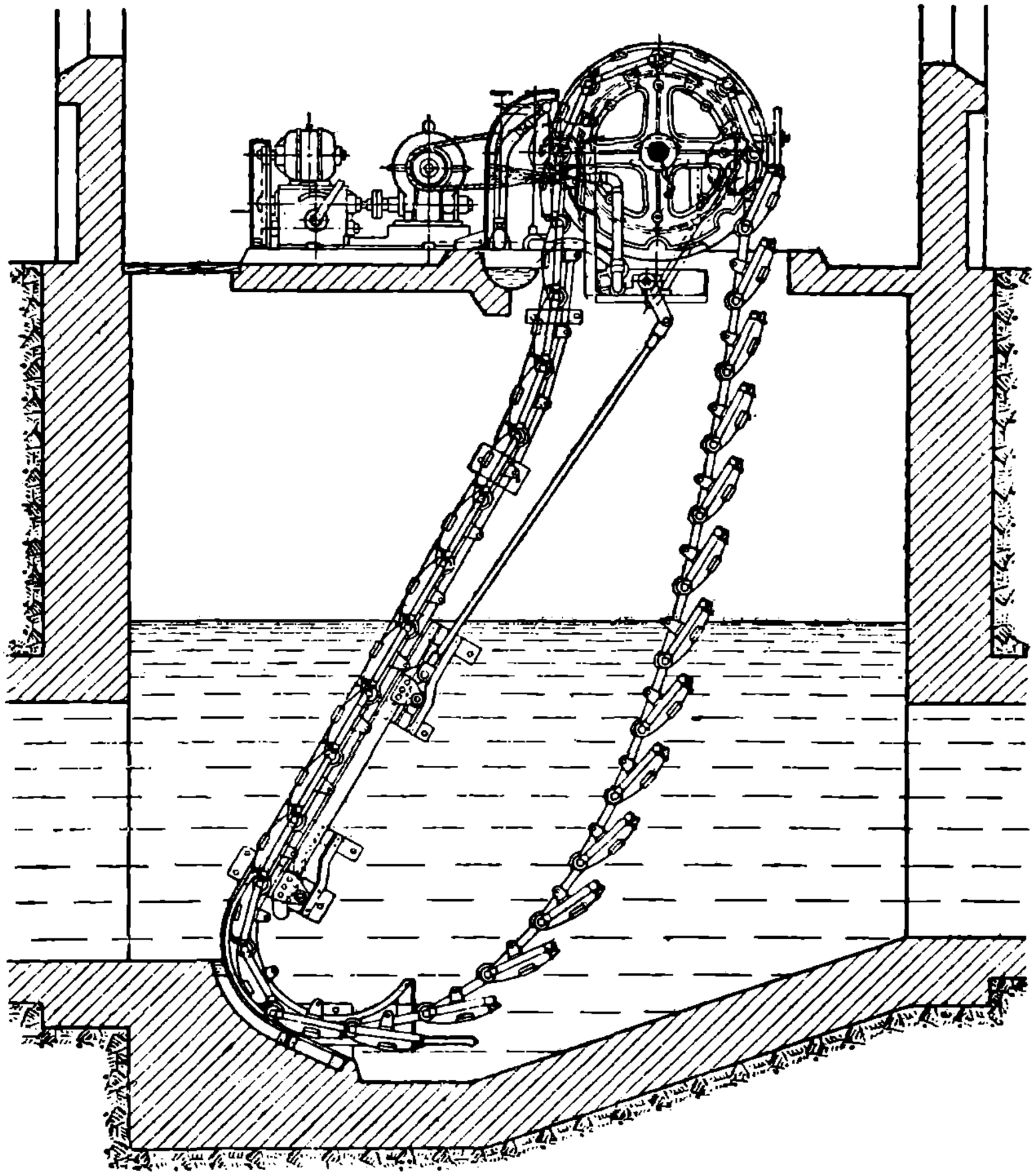
Способ водоочистки должен быть, само собой разумеется, сообразован прежде всего с физическими свойствами содержащихся в воде примесей. Грубые механические примеси удаляют с помощью

НБ УДУНТ (ДИТ)

устройств, оборудованных решетами. Осаждающиеся вещества удаляют отстаиванием в отстойных бассейнах, а более тонкую муть устраняют фильтрацией. В целях повышения эффекта осветления зачастую приходится прибегать при этом к помощи химических реактивов.

А. УДАЛЕНИЕ ГРУБЫХ ПРИМЕСЕЙ С ПОМОЩЬЮ СИТ

В связи с большим расходом воды на силовых установках, в особенности для охлаждения конденсаторов, грунтовой воды, находя-



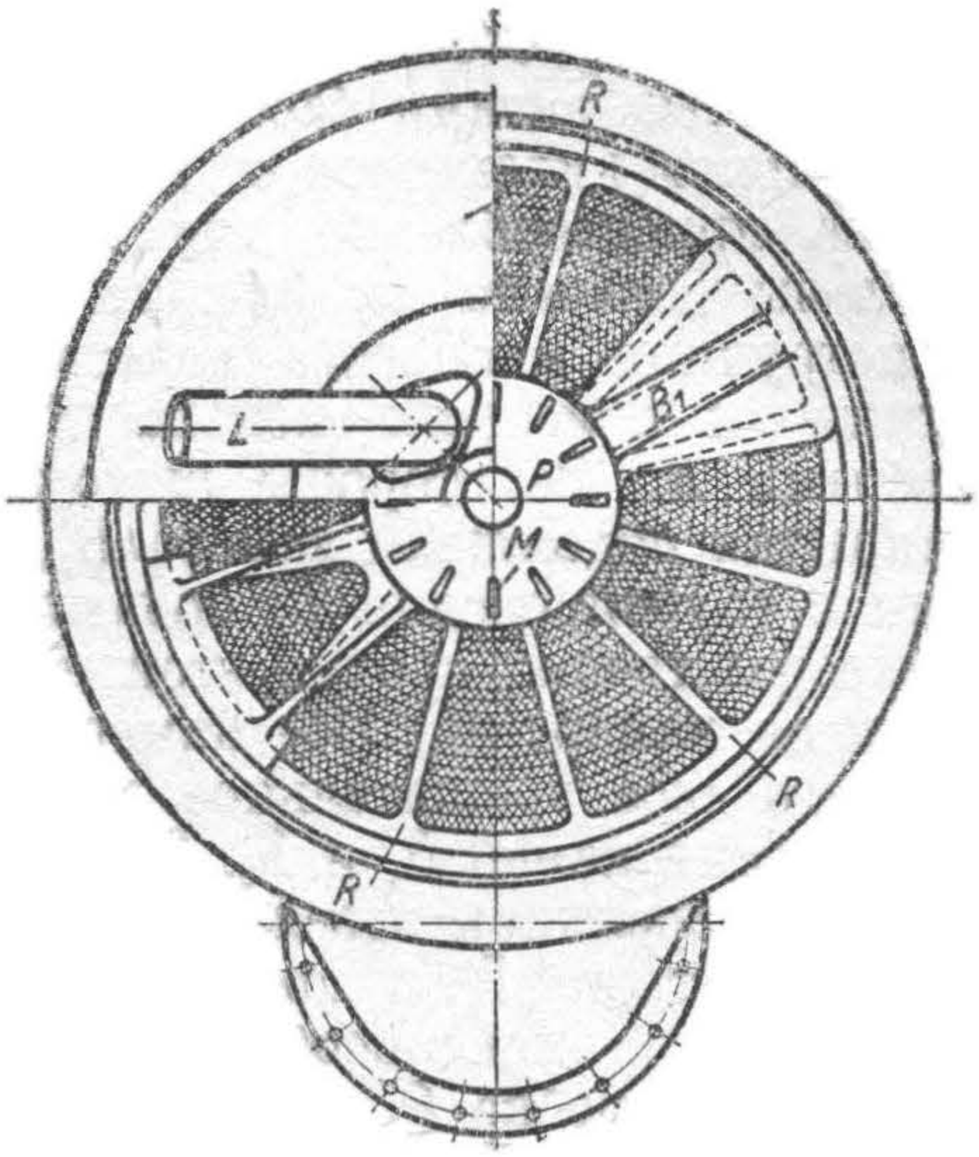
Фиг. 21. Ленточное сито (конструкция Гейгер, Карлсруэ).

щейся в распоряжении, обычно или нехватает, или же полученные таковой в достаточно большом количестве бывает сопряжено с значительными накладными расходами. Отсюда — стремление переносить силовые установки ближе к открытым водоемам (река, пруд,

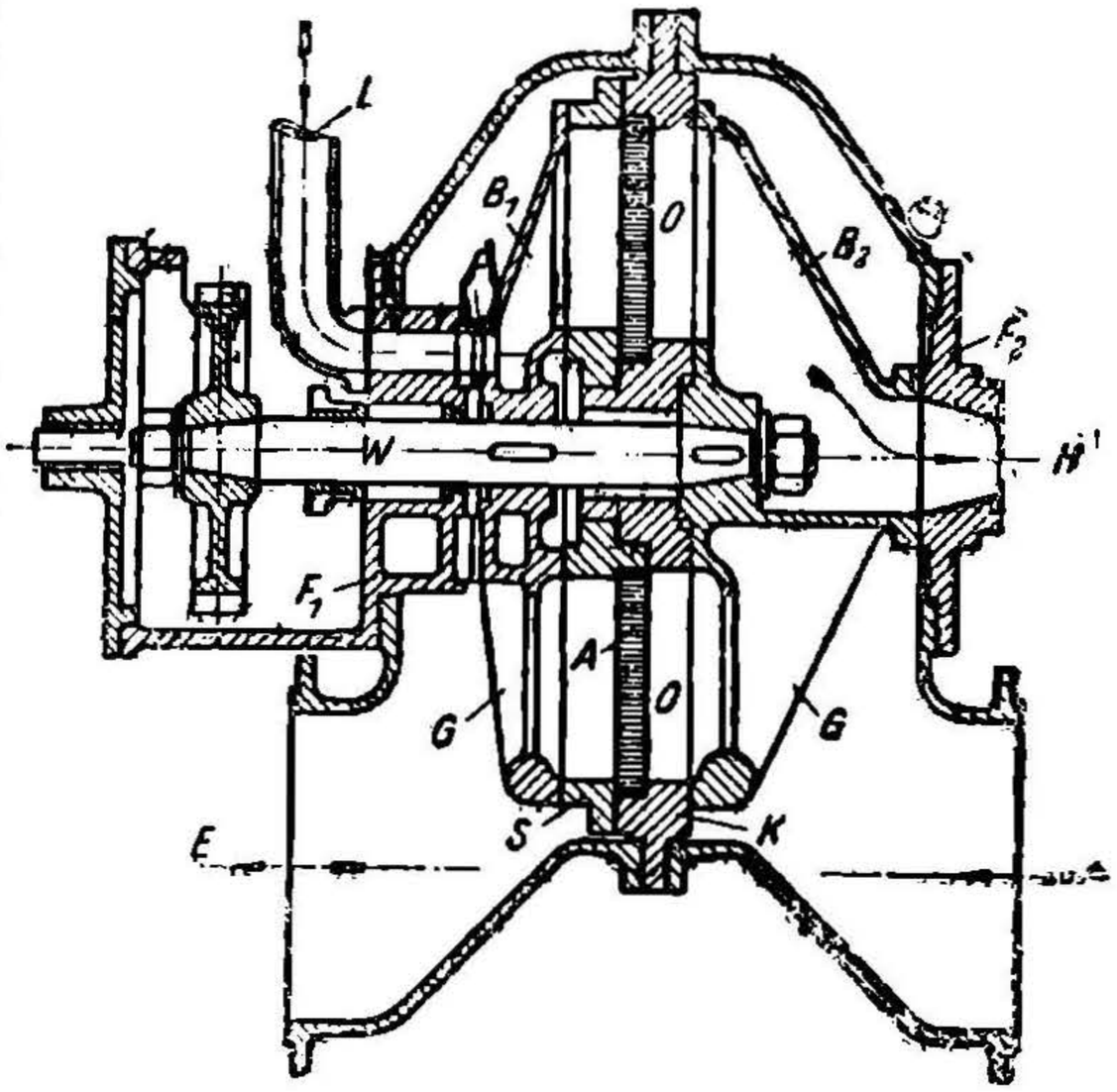
НТБ УДУНТ (ДИТ)

запруда, море), где можно было бы получить дешевую воду и притом большей частью в неограниченном количестве. Однако вода в этих случаях содержит обычно механические примеси, которые должны быть из нее удалены.

Простейший метод предварительной механической очистки состоит в задерживании грубых примесей с помощью приспособлений, снабженных ситами. Основное требование, которому должна удовлетворять конструкция таких устройств, состоит в том, чтобы они позволяли быстро и энергично производить очистку воды. С этой целью бассейны для воды оборудуются рядом сит, находящихся в действии посменно. Очистка загрязнившихся сит раньше производилась вручную, теперь для этой цели обычно применяются механические способы. Новейшие конструкции с автоматически действующими приспособлениями позволяют обходиться здесь с одним ситом, что приводит к соответствующему уменьшению размеров очистительных устройств и дает возможность упразднить часть дорогостоящих бассейнов. На фиг. 21 показано устройство такого механического приспособления [конструкция Гейгера (Geiger), Карлсруэ]. Оно представляет собой ленточное сито, с которого примеси удаляются струей воды, направляемой на него под давлением 2—3 *кг/см²*. Ленточное сито состоит из значительного числа сочлененных друг с другом ситчатых пластин различного деления и ширины. Оно беспрерывно движется с помощью двух зубчатых роликовых шайб и проходит мимо приспособления для споласкивания задержанных загрязнений, которые с ополосками отводятся затем по желобам прочь.



а



б

Фиг. 22. Водоочиститель „Kiwa“ для охлаждающей воды.

Результатом стремления к возможно большему удешевлению

НБ УДУНТ (ДИТ)

механического способа очистки явилось сокращение размеров очистных устройств до возможного минимума с одновременным упразднением бассейнов. Закрытые сита можно включать непосредственно в сеть трубопроводов; поэтому их надлежит помещать там, где контроль за их работой может быть более легко осуществлен, чем в оборудованных ситами бассейнах, иногда находящихся на расстоянии нескольких километров от места потребления очищаемой в них воды. Такое приспособление для механической очистки воды новейшей системы показано на фиг. 22. Заимствуем у Бальке[1] описание его конструкции и способа действия. Спереди и сзади ситчатой пластины A помещены кольца S и K с радиально расположенными ребрами R. Со стороны выхода воды над этими ребрами имеется закрытая подвижная камера B_1, находящаяся в постоянном соединении с трубопроводом L, подающим струю воды для ополаскивания. Непосредственно против этой камеры B_1 с другой стороны сита находится камера B_2. Обе камеры укреплены на валу W и получают от него свое вращательное движение. Части G служат для уравновешивания камер B_1 и B_2. Вал приводится в движение мотором с помощью червячной передачи. Перед камерой B_1 находится неподвижная пластина P с продолговатыми отверстиями M. Эта пластина соединена с приспособлением для ополаскивания L. В сегментообразной коробке B_1 имеются такие же продолговатые отверстия, как и на пластине P.

Описанные выше части помещены в чугунный кожух, спереди и сзади закрывающийся крышками F_1 и F_2. В крышках имеются патрубки D и E для поступающей и выходящей воды. Диаметр чугунного кожуха равен обычно двойному диаметру этих патрубков. Вал W с передней части снабжен сальником.

Очищаемая вода поступает в прибор у D, проходит ситчатую пластину A и в очищенном виде выходит в E. Содержащиеся в воде загрязнения задерживаются в пространстве O, образуемом кольцом K. Камеры B_1 и B_2 медленно вращаются. Они последовательно перекрывает всю ситчатую пластину. Лишь только против отверстий в камере B_1 появляются отверстия в пластине P, ополаскивающая струя воды поступает в камеры и промывает часть ситчатой пластины, которая в этот момент оказывается перекрытой обеими камерами. Использованная промывочная вода с содержащимися в ней загрязнениями выходит через отверстие H в крышке и может быть отведена в любое место по закрытому трубопроводу. Скорость вращения камер сообразуется с характером и количеством содержащихся в воде примесей. Обычно камеры делают один оборот в 2 мин.

Вода для ополаскивания сит подается насосом под давлением около 0,8 *кг/см²*, которое оказывается достаточным, чтобы произвести тщательное ополаскивание их. Количество промывочной воды весьма незначительно. Оно равно примерно 2—3% всего количества воды, проходящей сквозь сито. Диаметр сит (их величина) берется такой, чтобы сопротивление их составляло 200—300 *мм* вод. ст. Мощность мотора, приводящего в движение камеры, 1—3 *л. с.*

---

[1] Balke H., „Wärme“, 52, 753, 1929.

НВ УДУНТ (ДИТ)

Б. ОТСТАИВАНИЕ

Скорость отстаивания взвешенных в воде твердых частиц зависит, как известно, от их удельного веса, их величины, формы, а также от удельного веса и вязкости самой воды. У Пауэлла (S. T. Powell)[1] мы находим (приведенные в табл. 5) данные для скоростей осаждения малых и мельчайших частиц.

Таблица 5

Величина частиц *мм*	Скорость осаждения *мм/сек* (при 10°)	Величина частиц *мм*	Скорость осаждения *мм/сек* (при 10°)
1,0000	100,0	0,0300	1,3
0,8000	83,0	0,0200	0,62
0,6000	63,0	0,0150	0,35
0,5000	53,0	0,0100	0,154
0,4000	42,0	0,0080	0,098
0,3000	32,0	0,0060	0,055
0,2000	21,0	0,0050	0,0385
0,1500	5,0	0,0040	0,0247
0,1000	8,0	0,0030	0,0138
0,0800	6,0	0,0020	0,0062
0,0600	3,8	0,0015	0,0035
0,0500	2,9	0,0010	0,00154
0,0400	2,1	0,0001	0,000154

Из приведенной таблицы следует, что скорость осаждения частиц резко понижается с уменьшением размеров этих частиц. Одновременно с этим дисперсные системы становятся также более устойчивыми. Чем меньше величина частиц, тем труднее происходит осветление самой воды путем ее отстаивания.

Время отстаивания, которое приходится затрачивать на практике, зависит от величины частиц оседающих веществ, далее, от той степени чистоты воды, которую желают достичь, а также от стоимости этого способа по сравнению с другими методами осветления воды. Продолжительность отстаивания от 4 до 24 час. можно считать допустимой. Необходимо иметь в виду, что глубина бассейна имеет значение лишь для накопления шлама. Количество осаждающихся веществ данной величины частиц, как это установлено [2], зависит не от глубины бассейнов, а лишь от размеров площади его дна. Необходимо тщательно следить за тем, чтобы в массе воды, проходящей через бассейн, не получалось вихревых токов, так как, чем спокойнее вода отстаивается, тем лучше она осветляется. Эффект осветления можно повысить, помещая в резервуар для отстаивания перегородки, назначение которых состоит в том, чтобы удлинить путь

[1] Powell S. T., Boiler Feed Water Purification.

[2] Haupt, Fortschritte in der Reinigung von Oberflächenwasser in „Vom Wasser", Bd. 2, 1928.

НБ УДУНТ (ДИТ)

воды в бассейне. В основе работы почти всех отстойных резервуаров водоочистителей лежит принцип использования ускорения частиц. В резервуарах-отстойниках поток воды направляется вертикально сверху вниз, и скорость его затем внезапно уменьшается вследствие увеличения площади поперечного сечения струи воды при одновременном изменении ее направления. Продукты умягчения с большим удельным весом частиц сохраняют первоначальное направление в своем движении. Из водного потока они попадают в зону более спокойную, почти лишенную движения, где и происходит затем их осаждение. Однако в связи с относительно большой скоростью прохождения воды, а также с изменением направления струи воды в массе воды возникают вихревые движения, которые вновь увлекают вверх более мелкие осаждающиеся частицы. С этим неблагоприятным явлением особенно приходится сталкиваться в неудовлетворительно запроектированных (в смысле выбора надлежащих размеров) и неправильно построенных очистительных устройствах.

В своей работе, упомянутой нами выше, Гаупт (Haupt) обращает внимание на совершенно неправильную оценку значения метода отстаивания, с которой часто приходится встречаться. Ошибкой было бы думать, что для мутных поверхностных вод совершенно не требуется предварительного осветления их в особых резервуарах лишь потому, что эти воды ввиду значительного содержания в них мелко раздробленных и коллоидальных частиц все равно должны будут в дальнейшем подвергнуться обработке химическими реактивами и после коагуляции пройти отстойники и фильтры. Отстойники для предварительного осветления воды с этой точки зрения представляют собой только лишний источник накладных расходов. Следует, однако, отметить, что вопреки подобного рода утверждениям механический способ предварительного осветления воды перед ее фильтрацией, а также и перед химической очисткой, которая очень часто оказывается необходимой, имеет следующие преимущества:

1. Применение его уменьшает расходы, связанные с осаждением и фильтрацией взвешенных веществ, так как химических реагентов расходуется значительно меньше.

2. Достигается более тщательное осветление воды при коагуляции, а также при последующем ее отстаивании, благодаря чему уменьшается нагрузка самых фильтров.

3. Период эксплоатации фильтров между отдельными промывками оказывается значительно больше и вместе с тем количество промывочной воды становится меньше, и тем самым уменьшаются расходы по эксплоатации фильтров.

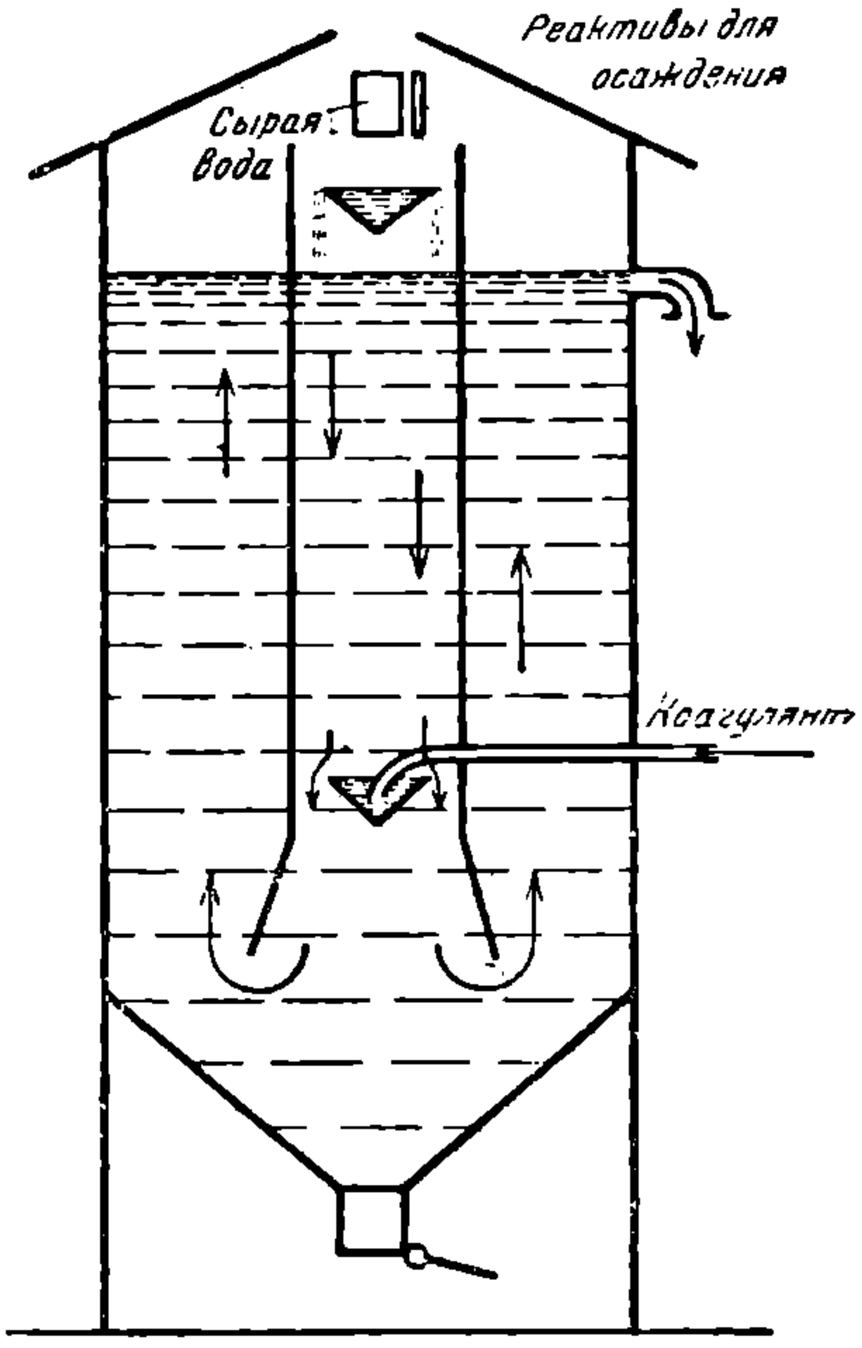
Повышение эффекта осветления путем химической обработки воды

В тех случаях, когда вода содержит частицы столь малых размеров и в таком количестве, что их нельзя удалить из воды путем простого отстаивания, приходится в целях осветления воды прибегать к помощи химических реагентов. В качестве таковых применяется известковое молоко, квасцы, сульфат алюминия, сернокислое

НВ УДУНТ (ДИТ)

железо, алюминат натрия; эти реактивы могут применяться как порознь, так и в комбинации друг с другом. Воды с высокой карбонатной жесткостью можно обрабатывать лишь одним известковым молоком. Наиболее широкое распространение получил, однако, способ обработки воды солями алюминия, в особенности квасцами и сульфатом алюминия. Необходимо заметить, что квасцы дороже, чем сернокислый глинозем. Очень часто воду приходится предварительно обрабатывать до слабо щелочной реакции известью или содой. Действие всех этих реактивов состоит в том, что они вызывают образование хлопьевидных осадков, которые увлекают с собой на дно муть, содержащуюся в воде.

Для устранения скоплений водорослей в отстойных бассейнах предлагают прибавлять к водс соли меди. Для достижения в умягчительных аппаратах большей скорости отстаивания продуктов умягчения можно вводить коагулянт, т. е. соли алюминия, в нижнюю часть самого водоочистителя беспрерывной струей, как это схематически показано на фиг. 23. Этот способ обработки воды очень широко применяется в Северной Америке, однако он имеет тот недостаток, что некоторая часть гидрата окиси алюминия в результате щелочной реакции воды растворяется в форме алюмината, что понижает эффект осветления от прибавления этого реактива.



Фиг. 23. Схема введения коагулянтов в водоочиститель.

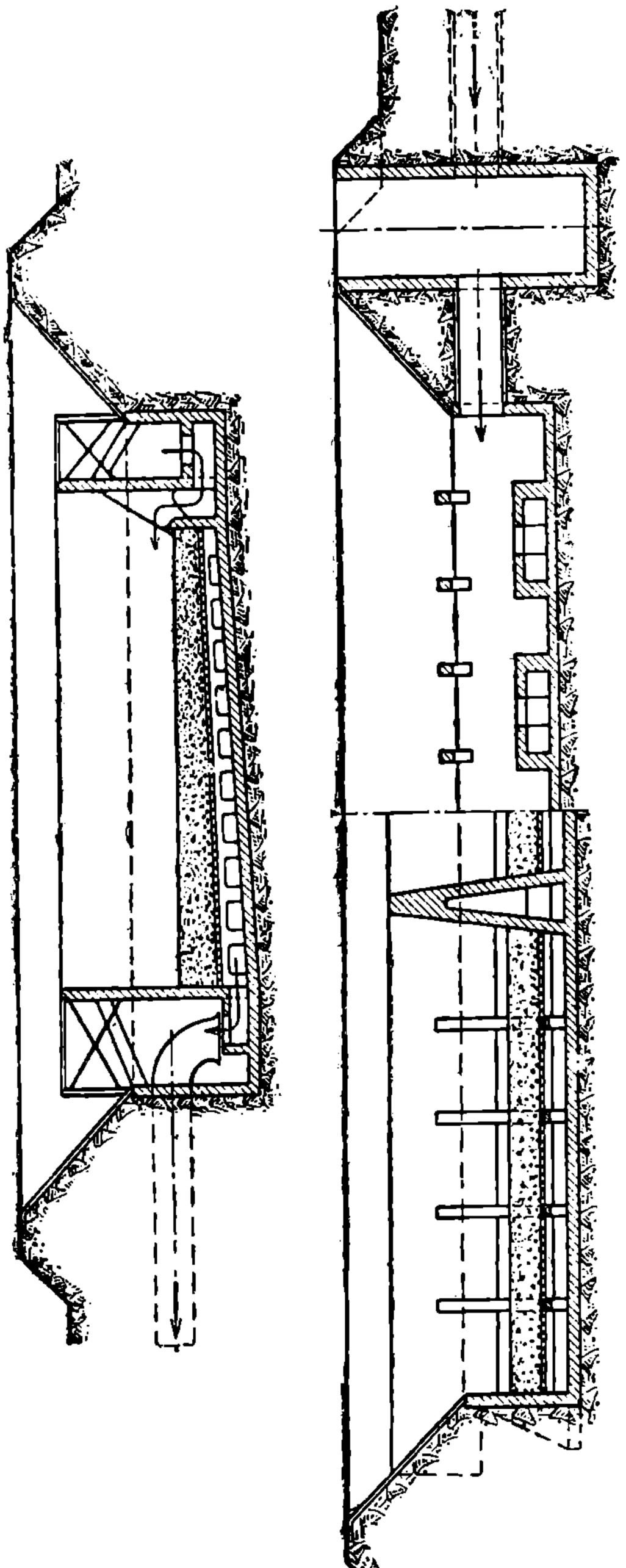
В. ФИЛЬТРАЦИЯ

Производительность фильтра зависит: 1) от величины пор фильтрующего материала и 2) от скорости фильтрации воды. Тот и другой моменты должны быть увязаны друг с другом. Решающую роль при выборе фильтрующей массы и скорости фильтрации играют, разумеется, свойства самой воды. Эффект фильтрации достигается не одним лишь фильтрующим материалом, но в значительной мере также и с помощью самих взвешенных веществ, которые, осаждаясь в порах фильтрующего материала, уменьшают их живое сечение и тем самым повышают эффект осветления воды. Скорость фильтрации, вообще говоря, зависит от данной степени загрязнения воды, а также и самого фильтра. Заиленные фильтры регенерируются путем их очистки, разрыхления фильтрующего материала и частичной загрузки свежей фильтрующей массой. В качестве материала для фильтров употребляется гравий, песок, кокс, древесная шерсть, древесные стружки и т. д.

НТБ УДУНТ (ДИТ)

При выборе фильтрационного материала необходимо обращать внимание на следующее:

1. Если фильтрационным материалом служит древесная шерсть, то при новой загрузке фильтра ни в коем случае нельзя употреблять свежую древесную шерсть, так как она отдает воде некоторую часть органических веществ. Это наблюдается в особенности в том случае, если проходящая через фильтр вода обладает щелочной реакцией и несколько повышенной температурой. Содержание в воде растворенных органических веществ вызывает явления вспенивания содержимого котла. Чтобы этого избежать, древесную шерсть надлежит предварительно выщелачивать горячим раствором соды крепостью 3—10%, а затем тщательно промывать водой.



Фиг. 24. Гравийный фильтр и отстойник.

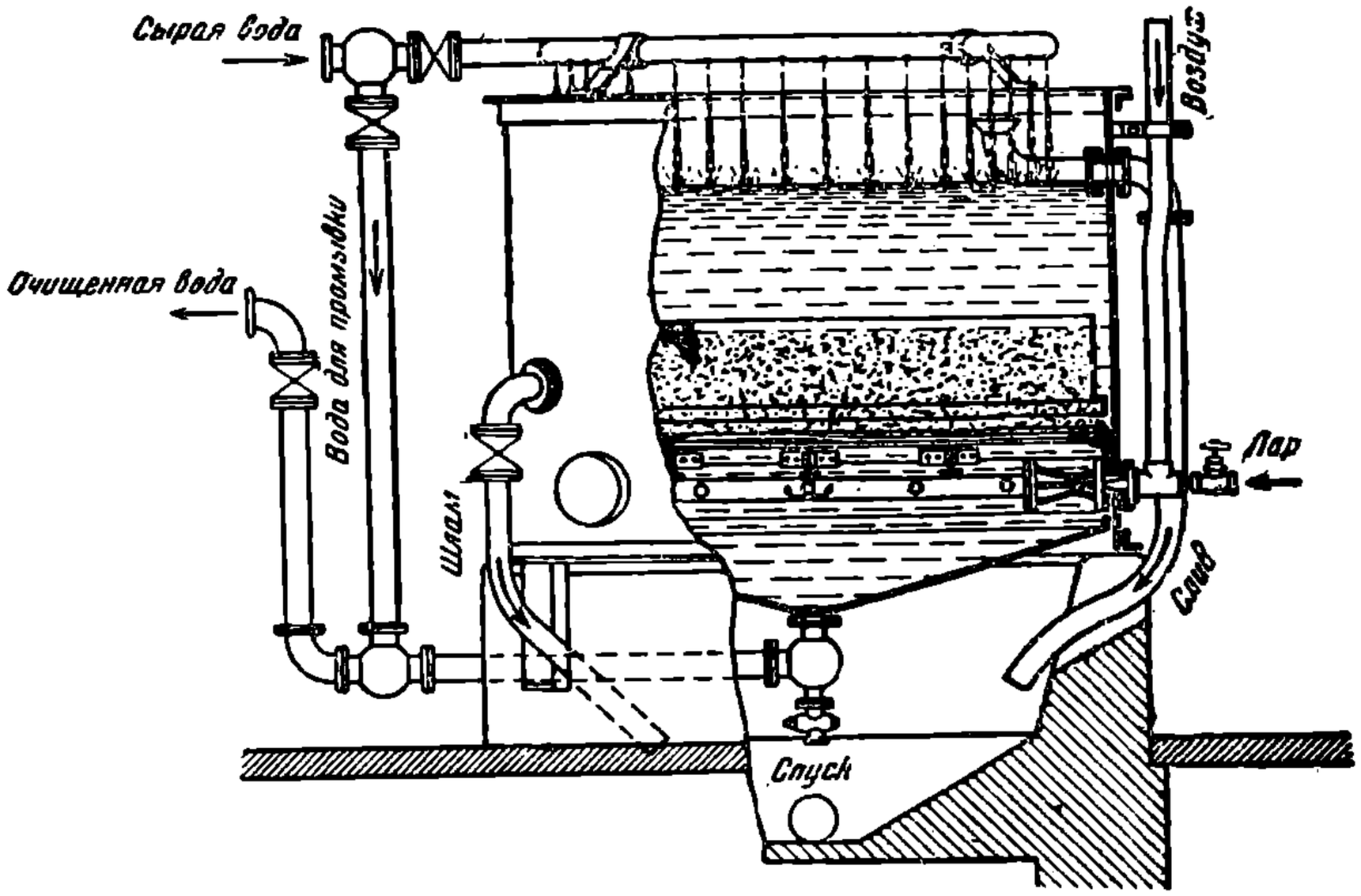
2. Горячие воды со щелочной реакцией действуют на фильтры из гравия и песка разрушающим образом и переводят кремневую кислоту в раствор. Для фильтрации вод этого типа, т. е. таких, которые подвергались предварительной химической обработке, нельзя, следовательно, употреблять фильтрующий материал, содержащий кремневую кислоту. Взамен гравия и песка здесь может быть применен магнезит или кокс.

Можно отметить следующие четыре основные конструкции фильтров:

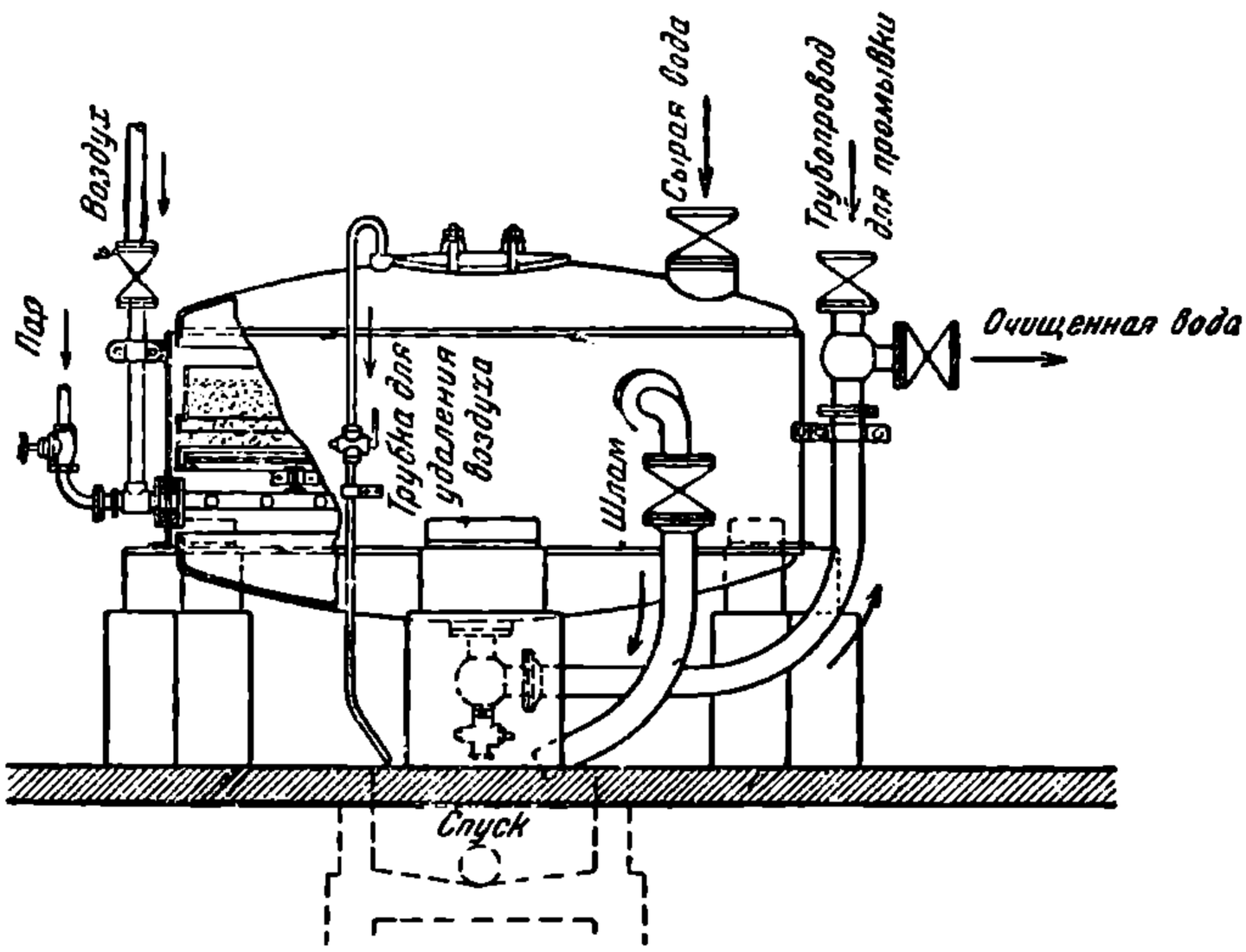
1) Фильтры из гравия в комбинации их с отстойными бассейнами. Один из фильтров этого рода показан на фиг. 24 в продольном и поперечном разрезах. Сырая вода поступает из сборного колодца в канал, откуда она течет в резервуары-фильтры, расположенные перпендикулярно к каналу. Здесь грубые примеси, содержащиеся в воде, задерживаются гравийным фильтром, а более

НБ УДУНТ (ДИТ)

мелкие должны подвергаться осаждению в осветляющих пространствах, находящихся над ним. Каждая отдельная фильтрующая и осветляющая секция подвергается самостоятельной очистке.



Фиг. 25. Открытый фильтр фирмы Зейферт.



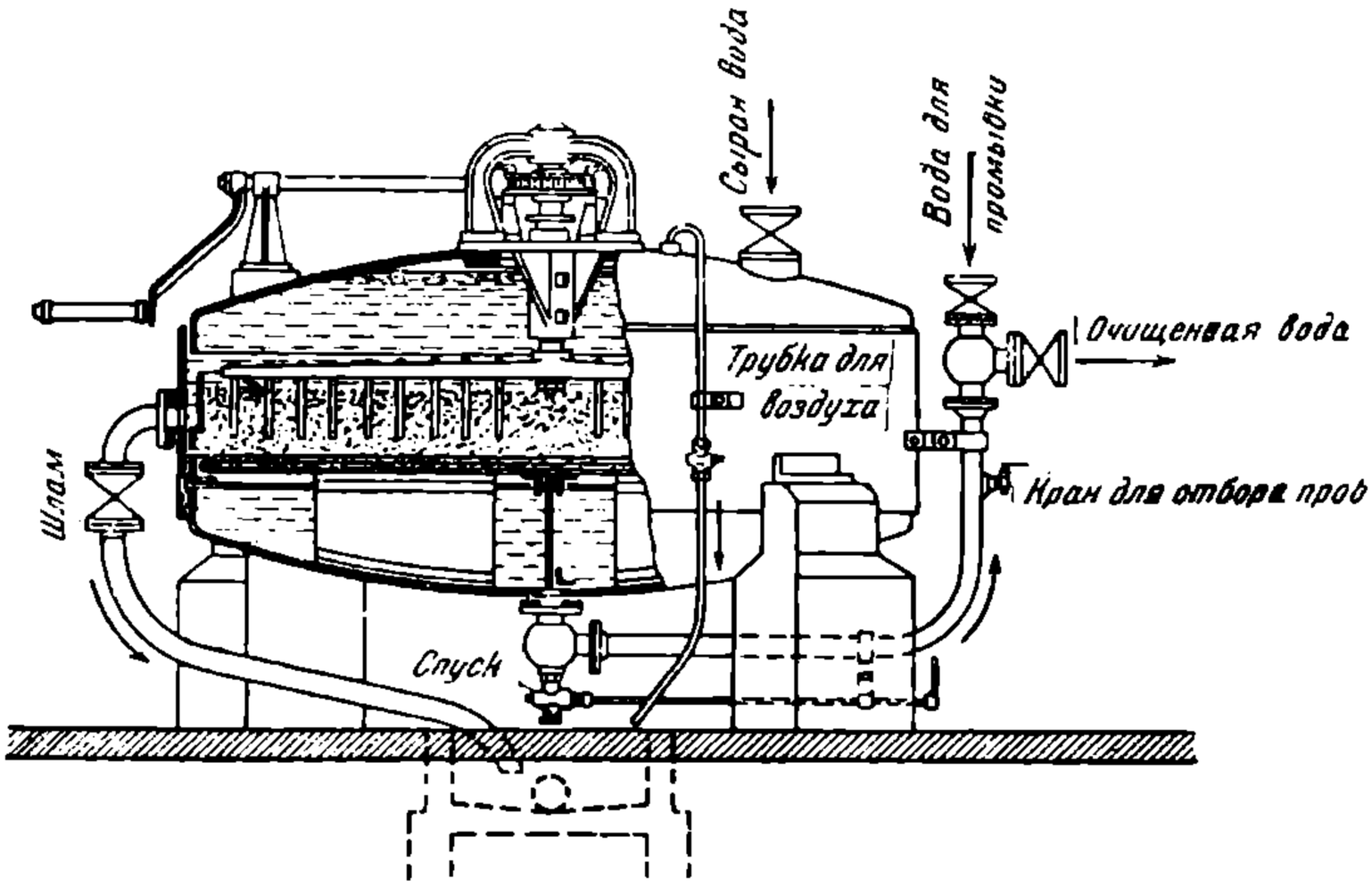
Фиг. 26. Закрытый фильтр фирмы Зейферт.

2. Открытые фильтры. Они состоят, как это видно из фиг. 25, из цилиндрических резервуаров с решетчатым дном, поверх которого располагается достаточной толщины слой фильтрую-

НБ УДУНТ (ДИТ)

щего материала. Очистка заиленного фильтра производится струей воздуха, подаваемого под давлением, причем вентиль трубы для сырой воды держится закрытым.

3. Фильтры закрытого типа. В тех случаях, когда вода, покидающая фильтр, должна под давлением подаваться в резервуар, находящийся выше самого фильтра, приходится прибегать к помощи фильтров закрытого типа. Один из таких типов показан на фиг. 26. Сырая вода под давлением направляется на пластины, расположенные внутри фильтра и принимающие на себя удар водяной струи, благодаря чему она распределяется равномерно по всей площади фильтрующего слоя. Фильтрация происходит сверху вниз. Промывка фильтра производится таким же образом, как и в случае аппаратов открытого типа, т. е. сжатым воздухом. При этом можно применять также промывку струей воды.



Фиг. 27. Закрытый фильтр с граблями фирмы Зейферт.

4. Фильтры с механическими мешалками (фиг. 27). Эти фильтры снабжены граблями для перемешивания фильтрующего материала, причем зубья этих грабель погружены в толщу фильтрующего материала. Подвижные грабли приводятся в движение с помощью одностороннего или двустороннего ворота, приводимого в действие от руки или с помощью электромотора. Промывка этих фильтров производится водой, подаваемой под необходимым давлением, причем одновременно с подачей струи воды на фильтр для его промывки приводятся в движение и грабли.

Эффект промывки водой иногда повышают с помощью инжектора, позвсляющего энергично перемешивать фильтрующий материал. Следует упомянуть, наконец, также о фильтрпрессах, применяемых при умягчении воды.

В целях повышения фильтрационного эффекта очень часто прибегают к предварительной химической обработке воды реагентами, дающими хлопьевидные осадки. Этим достигается двоякий эффект: во-первых, уменьшение пор фильтра благодаря осаждению в них

НТБ УДУНТ (ДИТ)

этих осадков и, во-вторых, использование активной поверхности коллоидных хлопьевидных осадков, находящихся как в самой массе воды, так и в порах фильтрационного материала. Вообще говоря, применение на водоумягчительных установках закрытых фильтров можно лишь приветствовать. Очень часто, однако, от их применения воздерживаются по соображениям экономии, которые в этом случае следует признать несостоятельными.

II. УДАЛЕНИЕ КОЛЛОИДАЛЬНЫХ ПРИМЕСЕЙ

Для удаления из воды примесей коллоидально-дисперсного характера прежде всего органических коллоидов (гумусовых веществ), а также эмульгированных масел и жиров, содержащихся в конденсате, могут быть предложены следующие способы, имеющие практическое значение:

1) адсорбция с помощью реагентов, образующих хлопьевидные осадки, и

2) удаление примесей электролитическим путем.

Тот и другой способы приходится восполнять устройством фильтров, так как без них размеры отстойных резервуаров для удаления упомянутых примесей ввиду замедленной скорости выделения коллоидальных веществ из воды оказались бы слишком значительными.

В качестве веществ для осаждения коллоидальных примесей применяются: сернокислый глинозем, сернокислое железо, алюминат натрия и алюминат бария. Широкое распространение получил сернокислый глинозем, который при наличии в воде солей временной жесткости реагирует согласно следующей схеме:

$$Al_2(SO_4)_3 + 3Ca(HCO_3)_2 = 3CaSO_4 + 2Al(OH)_3 + 6CO_2.$$

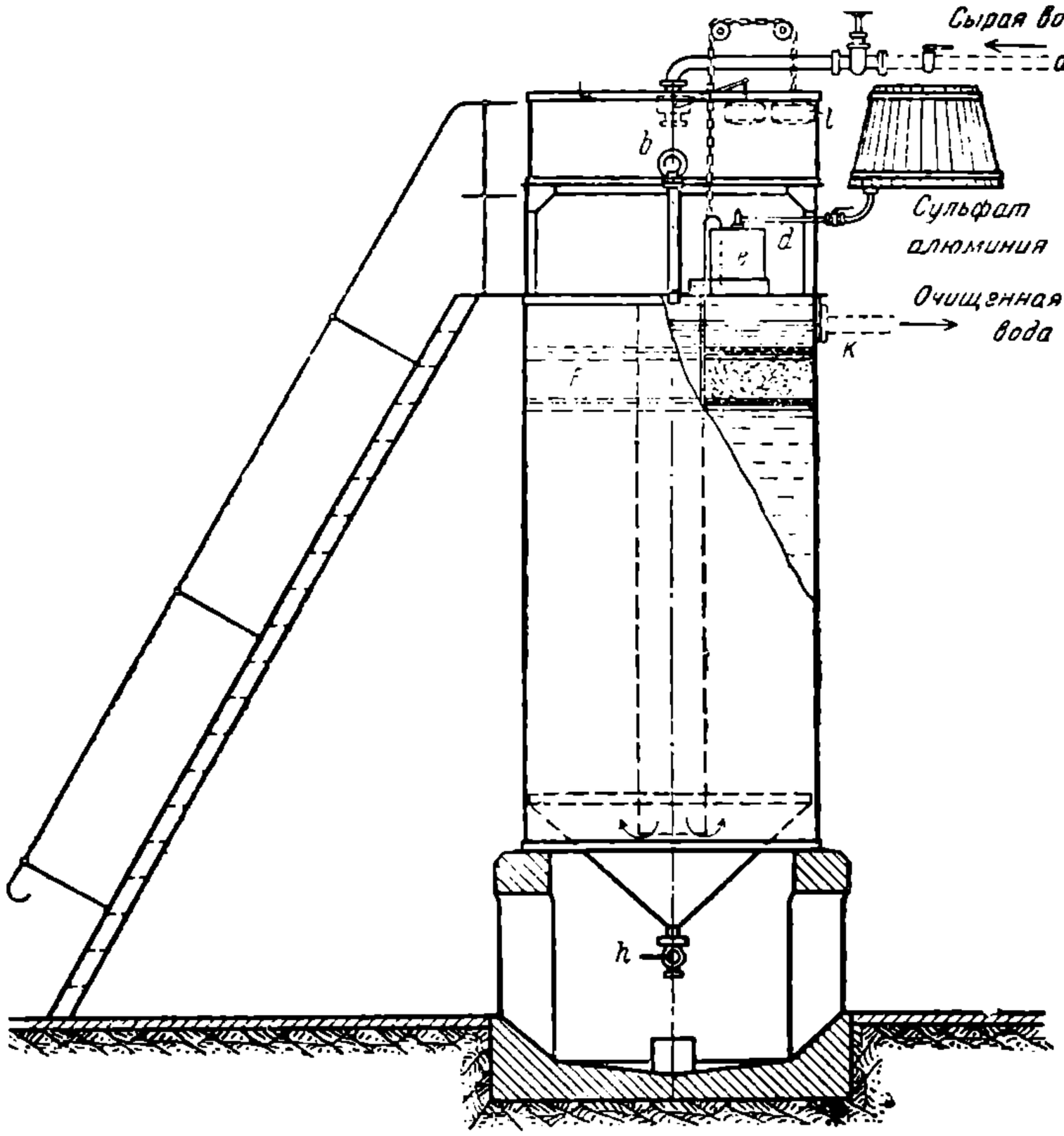
Гидрат окиси алюминия, образующийся в воде при указанной реакции, действует наподобие сетки, задерживающей грубо дисперсные примеси и увлекающей их с собой вниз. При прохождении воды через фильтр на нем образуется слизистая фильтрующая пленка, обладающая высокой адсорбционной способностью.

Как показывает вышеприведенное уравнение, временная жесткость воды при прибавлении сернокислого глинозема уменьшается, общая же жесткость воды остается без изменения. Содержание сульфатов и свободной углекислоты увеличивается. Химический контроль при применении указанного способа обработки воды состоит в определении соответствующих переменных величин для сырой и очищенной воды. О полноте коагуляции можно судить по увеличению содержания сульфатов и уменьшению временной жесткости воды. Так, например, если понижение карбонатной жесткости, выраженное в градусах, оказывается меньше увеличения содержания сульфатов, также выраженного в градусах, то коагуляция происходит неудовлетворительно.

Количество коагулянта, прибавляемого к воде, само собой разумеется, зависит от свойств сырой воды; 20 — 50 *мг/л* $Al_2(SO_4)_3$ обычно оказывается достаточно.

НБ УДУНТ (ДИТ)

На фиг. 28 показана схема компактной осветительной установки [1]. Сырая вода поступает через трубопровод *a*, причем струя ее, равно как и подача раствора сернокислого алюминия, регулируется автоматически с помощью поплавкового вентиля *l*. Смешение сырой воды с сернокислым глиноземом происходит в центральной реакционной трубе. Грубые хлопья, образующиеся в результате химического взаимодействия реагента с водой, осаждаются вместе с коллоидальными примесями в сборном резервуаре для шлама, который опоражнивается периодически через кран *h*. Очищенная вода, пройдя через фильтр *F*, вытекает через трубу *K*.



Фиг. 28. Аппарат для коагуляции сырой воды фирмы Рейхлинг и К°.

При эксплоатации устройств для осветления воды указанного типа необходимо соблюдать следующие общие правила: после прибавления реагента вода должна в течение некоторого времени находиться в сильном движении; затем следует взаимодействие реагента с водой в реакционных резервуарах в течение 20—30 мин. Диаметр этих резервуаров должен быть таким, чтобы скорость движения воды в них равнялась от 0,3 до 0,75 *мм/сек*. Резервуар, в котором происходит коагуляция, должен быть таких размеров, чтобы вода могла оставаться в нем от 3 до 6 час. и чтобы скорость движения

[1] Системы R. Reichling & C°, Krefeld-Königshof.

НБ УДУНТ (ДИТ)

равнялась 10 *мм/сек.* При осаждении сернокислым глиноземом чрезвычайно важную роль играет реакция воды, так как оптимум выделения хлопьевидных осадков обусловлен определенной степенью кислотности воды (pH = 5,7 ÷ 6,5) [1]. Выше этого предела кислотности, при pH = 8 (т. е. в случае щелочной реакции воды), хлопья начинают растворяться вследствие образования алюмината. В силу этого следует избегать предварительной обработки воды содой или известью, ограничивая таковую лишь теми случаями, когда этого требуют специфические свойства очищаемой воды. В последнем случае контроль за эксплоатацией водоочистительной установки надлежит проводить с сугубой тщательностью и в конструкцию водочистителя следует внести соответствующие изменения.

Удаление из воды масла

Удаления масла из конденсата можно достичь так же, как и устранения коллоидальных примесей из сырой воды, с помощью соответствующих реагентов. Завод Дэнэ (Галле) устраняет из воды подобного рода примеси, прибавляя к ней в тонко раздробленном состоянии силикат алюминия. Применение простой фильтрации воды через древесную шерсть, древесные стружки, губки, сукно не достигает цели. В связи с этим в последнее время особенно большие надежды возлагают на электролитический способ удаления из воды жиров и масел. По этому способу вода, содержащая масла, после грубого механического удаления их из воды подвергается действию электрического тока. Благодаря электролитическому воздействию (катафорезу) отдельные мелкие частицы масла соединяются в более крупные, после чего они задерживаются на гравиевых фильтрах, помещенных за электролитической установкой.

Удаление масел всего лучше производить еще до конденсации паров воды, т. е. в маслоотделителях [2], которые позволяют утилизировать масло, содержащееся в паре.

III. УДАЛЕНИЕ КРЕМНЕВОЙ КИСЛОТЫ

Специальных способов удаления кремневой кислоты из сырой воды, которые имели бы техническое применение, пока нет. При содово-известковом способе происходит частичное удаление кремневой кислоты, причем в зависимости от тех или иных условий эффект удаления ее достигает 10 — 40%. С помощью коллоиднохимических способов кремневая кислота удаляется также лишь частично. Так, например, при обработке воды солями алюминия оказывается возможным удалить из нее лишь 20% растворенной кремневой кислоты.

Здесь мы напомним соображения относительно теоретических основ процесса удаления кремневой кислоты из воды, приведенные

---

[1] По Шплиттгерберу процесс лучше всего протекает при pH = 6,4 ÷ 7,6. *П. А.*

[2] Прекрасный очерк-сводку практикуемых методов удаления масел дает V. Kammerer в „Bulletin des associations françaises de propriétaires d'appareils à vapeur", **11**, 145, **1930**.

НБ УДУНТ (ДИТ)

нами в разд. II (стр. 40—42). Успеха можно ожидать лишь от применения таких способов, которые учитывают своеобразный химический характер растворенной кремневой кислоты и ее конденсацию в коллоидальную поликремневую кислоту.

Перевода кремневой кислоты в нерастворимые силикаты, в особенности же в силикат кальция, можно было бы достигнуть с помощью обычного содо-известкового способа. Однако в целях уменьшения растворимости образующегося силиката кальция в этом случае необходимо было бы применять большие количества извести. что в свою очередь потребовало бы значтельного расхода соды для осаждения ее избытка. Здесь можно отметить интересные опыты Зейба (Seyb) [1], который приходит к следующему выводу: удаление кремневой кислоты из воды практически идет до 2 *мг/л*. Сверх количества извести и соды, расходуемых на умягчение воды, приходится применять для удаления SiO_2 избыток извести в размере 1 *кг/м*^{3} и соды 2 *кг/м*^{3} очищаемой воды. Этот способ по мнению автора вряд ли может иметь практическое значение — он не только очень дорог, но, кроме того, при этом способе остаются неиспользованными большие количества образующегося едкого натра.

В равной мере лишен практического значения известковый способ, предложенный Берлем и Штаудингером [2], так как в самом лучшем случае при этом способе в очищенной воде остается 19 *мг/л* кремневой кислоты. При применении гипса и хлористого кальция количество ее оказывается еще значительнее, и вода по количеству содержащейся в ней остаточной кремневой кислоты является, следовательно, для питания котлов современного типа совершенно непригодной. Так как комбинированный, т. е. химический и коллоидно-химический способ, здесь может оказаться наиболее уместным, автором были проведены соответствующие исследования. Поставленные в этом направлении опыты еще не закончены. Однако уже ориентировочные данные показывают, что для удаления кремневой кислоты с большим успехом можно применять алюминат кальция, обладающий ограниченной растворимостью. Наилучшие результаты по этому способу получаются при соблюдении следующих условий:

1) наиболее благоприятная температура воды 15—25° С;

2) наиболее благоприятная реакция воды: нейтральная (pH = 7);

3) продолжительность реакции: при перемешивании 1½ часа, при медленном прохождении воды 2—4 часа;

4) благоприятный состав сырой воды в смысле содержания в ней кремневой кислоты: не свыше 50 *мг/л* SiO_2.

При соблюдении этих условий оказывается возможным снижать содержание кремневой кислоты в воде с 6—7 *мг/л* до 0,5—1 *мг/л* SiO_2 и даже до нуля. Положительной стороной этого способа является также и то, что он представляет собой не что иное, как способ простой фильтрации, комбинируемой с последующим умятчением сырой воды. Результаты опытных наблюдений изображены графически на диаграмме фиг. 29. Диаграмма показывает, что, несмотря на

---

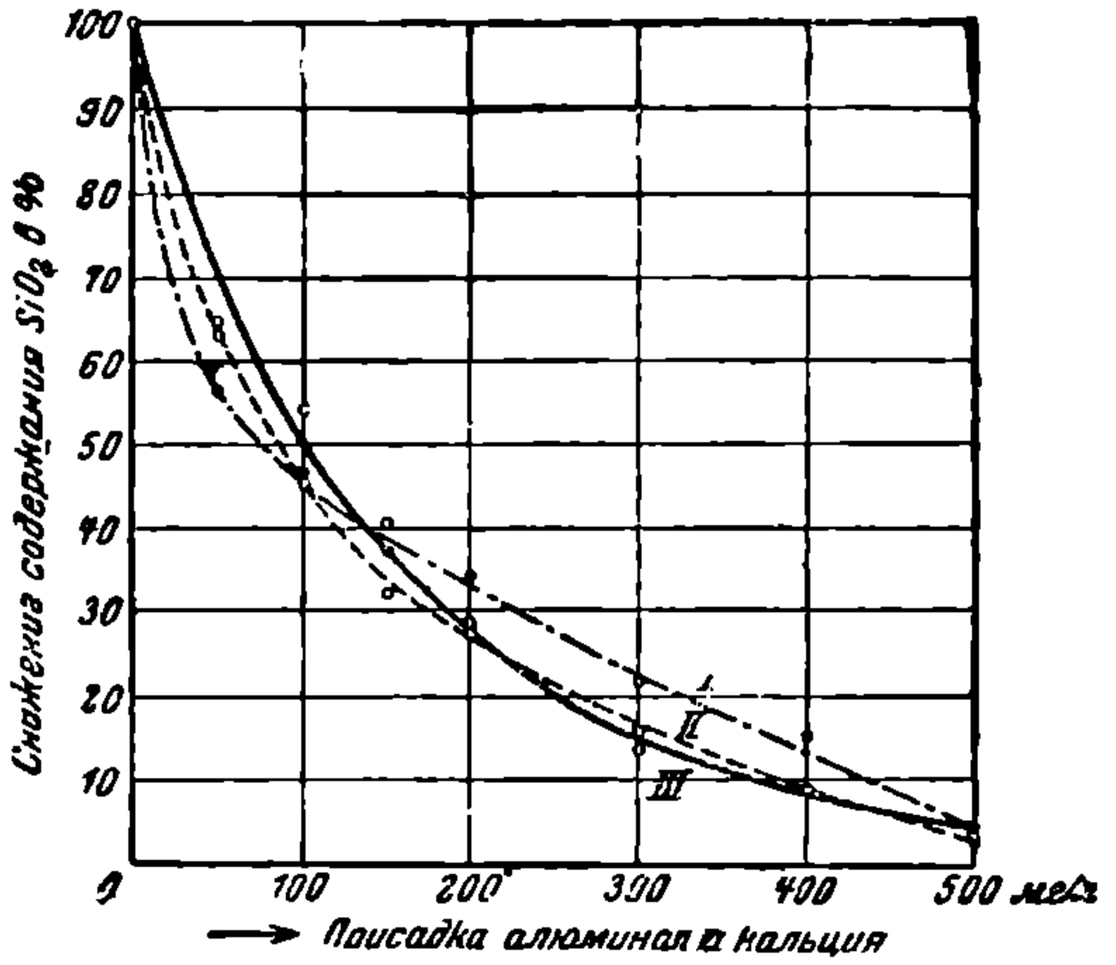
[1] Seyb, Mitt. Vereinig. Grosskesselbesitzer. **49**, № 20, 1928.

[2] Berl u. Staudinger „Z. angew. Chemie", 1923, 1313.

НБ УДУНТ (ДИТ)

колеблющийся состав сырой воды, эффект устранения кремневой кислоты достигает 95%.

Алюминат бария и другие алюминаты в равной мере могут быть применены в качестве средств для удаления кремневой кислоты. Наиболее подходящим является, однако, алюминат кальция. Результаты опытов по изучению автором вопроса удаления кремневой кислоты из воды будут им опубликованы в соответствующем месте. Укажу лишь, что исследованию с точки зрения получаемого эффекта очистки сырой воды от кремневой кислоты были подвергнуты нижеследующие реагенты: алюминат кальция, алюминат бария, алюминат стронция, алюминат магния, алюминат цинка, алюминат железа, соли кальция, магния, соли железа, сернокислый глинозем, «когидроль», активированный уголь и ряд других. Так как гравийные и песочные фильтры в известных условиях способны, как уже отмечалось выше, отдавать проходящей через них воде некоторое количество кремневой кислоты, то можно было бы рекомендовать разработать алюминатный метод в форме фильтрационного. Правда, в этом случае для удаления грубо дисперсных примесей окажется необходимым применять песочный (или магнезитовый, в частности кальцитовый) фильтр в качестве предфильтра.



Фиг. 29. Декремнизация воды алюминатом кальция.

Кривая *I*—вода с содержанием 7,4 *мг/л* SiO_2 и общей жесткостью 12° нем.
Кривая *II*—вода с содержанием 17,4 *мг/л* SiO_2 и 32,7° нем. жесткости.
Кривая *III*—вода с содержанием 17,8 *мг/л* SiO_2 и жесткостью 54° нем.

Приводим[1] выдержки из работы Штумпера, опубликованный им в 1932 г., по вопросу о кремневой кислоте[2].

1. Дополнительные опыты, проведенные автором по ультрафильтрации нескольких проб воды под давлением в 125 *кг/см*^{2} через мембранные, не проницаемые для белков фильтры, для разрешения вопроса о форме кремневой кислоты, содержащейся в природных водах, дали результаты, приведенные в табл. 6.

Приведенные данные, как и полученные автором ранее, показывают, что в коллоидальном виде кремневая кислота содержится в природных водах лишь в незначительном количестве, главная же ее часть находится в молекулярно-дисперсном состоянии, т. е. в виде истинного раствора.

2. Количества кремневой кислоты того или иного вида находятся

---

[1] Дополнение переводчика.
[2] „Die Wärme", № 17, 1932.

НБ УДУНТ (ДГТ)

Таблица 6

Пробы воды		Содержание SiO_2 в воде, *мг/л*	
№	Наименование	до фильтрации	после фильтрации
1	Природная вода . .	6,4	4,8
2	То же . .	10,0	8,4
3	То же	15,6	15,2
4	Котловая вода .	60,8	56,4
5	То же . .	60,0	58,0

в природных водах в известном равновесии друг с другом, причем это равновесие зависит в известной мере от равновесных систем других ионов, одновременно с кремневой кислотой содержащихся в природных водах.

3. Все опыты по декремнизации были проведены автором с одной и той же природной водой определенного химического состава, содержавшей 13,5 *мг/л* SiO_2. Опыты состояли в обработке 500 $см^3$ ее при 18 — 20° и при 100° С различными веществами (в количестве от 100 до 600 *мг*).

Результаты опытов приведены в табл. 7 (графа третья — % удаления SiO_2 — введена переводчиком).

Как видно из приведенных в таблице величин остаточного содержания SiO_2 в воде после обработки ее декремнизаторами, наибольший эффект очистки достигается, с одной стороны, комбинированной обработкой с помощью $CaO + Al_2(SO_4)_3$ и $CaO + FeSO_4$, с другой — алюминатами кальция, бария и натрия.

В отношении алюминатов автором прослежено влияние на эффект декремнизации времени реакции, концентрации водородных ионов, механического фактора (перемешивания реактивов с обрабатываемой водой). Наиболее быстро декремнизация протекает при применении $Ca(AlO_2)_2$, затем следуют $Ba(AlO_2)_2$ и $Sr(AlO_2)_2$.

Наилучшие результаты получаются с помощью алюмината натрия. При этом максимум декремнизации достигается при некотором оптимальном количестве реагента; при применении реагента в количествах, больших оптимального, эффект декремнизации уменьшается, так как с увеличением концентрации $NaAlO_2$ повышается концентрация NaOH:

$$NaAlO_2 + 2H_2O \rightleftarrows NaOH + Al(OH)_3,$$

что приводит в конечном итоге к образованию растворимого силиката натрия. Оптимум присадки $NaAlO_2$ в опытах автора был определен в 150—250 *мг/л* для $t = 18—20°$ и 250 *мг/л* для $t = 100°$. Однако величина дозировки $NaAlO_2$ должна быть по мнению автора в каждом частном случае установлена опытным путем в лаборатории и сообразована: 1) с содержанием SiO_2 в воде,

НБ УДУНТ (ДИТ)

Таблица 7

Наименование реактивов, применявшихся для декремнизации	Максимальный эффект декремнизации					
	Температура 18—20°С			Температура 100°С		
	Присадка мг/л	мг/л SiO_2 в очищенной воде	% удаления SiO_2	Присадка мг/л	мг/л SiO_2 в очищенной воде	% удаления SiO_2
Окислы:						
CaO .	500	6,8	49,63	500	3,6	73,34
MgO	500	10,5	22,23	500	2,2	83,70
Al_2O_3	500	8,0	40,74	500	2,6	80,74
Fe_2O_3	500	13,5	0,0	500	12,8	5,19
Угли:						
Активированный уголь	500	9,8	27,41	100	13,1	2,96
Когидроль .	200	11,0	18,52	300	13,4	0,75
Соли:						
$FeSO_4$.	600	9,6	28,89	500	10,0	25,93
$Al_2(SO_4)_3$ . .	100	9,8	27,41	100	9,2	31,85
$Fe(NH_4)(SO_4)_2$	400	9,6	28,89	500	10,6	22,0
Комбинированные присадки:						
$CaO + FeSO_4$.	500	2,8	79,26	400	1,8	86,67
$CaO + Al_2(SO_4)_3$	200	1,4	89,63	400	2,2	83,70
CaO + когидроль	200	9,2	31,85	500	6,8	49,63
Алюминаты:						
Алюминат магния .	500	10,0	25,93	300	13,2	2,2
„ цинка	500	9,6	28,89	100	12,0	11,11
„ железа .	500	8,6	36,30	500	9,0	33,34
„ кальция	500	0,8	94,08	500	2,8	79,26
„ бария .	500	3,2	76,30	500	0,8	94,08
„ стронция	500	3,0	77,78	500	3,6	73,34
натрия	150—200	0,6	95,56	250	2,0	85,18

2) с концентрацией ионов Cä, M̄g и HCO_3' и 3) с отношением содержания солей жесткости и SiO_2.

Преимущества применения $NaAlO_2$ состоят: 1) в достижении наряду с декремнизацией воды известной степени ее умягчения, что несколько снижает расходы, связанные с применением этого относительно дорогого реактива; 2) в сравнительно легком производстве алюмината натрия, так как он получается в качестве промежуточного продукта при различных методах производства алюминия; 3) в возможности непосредственной обработки им кислых вод; 4) в пригодности $NaAlO_2$ для коррекционной внутрикотловой обработки воды. Присадка $NaAlO_2$ должна производиться или к прибли-

НТБ УДУНТ (ДИТ)

зительно нейтральной или кислой воде (присадка к щелочной воде приводит к образованию растворимого силиката). Отсюда возникает необходимость при декремнизации с помощью $NaAlO_2$ в специальных реакционных и отстойных резервуарах.

Опыты по декремнизации донецкой и задонецкой вод с применением $NaAlO_2 + HCl$ и $Al_2(SO_4)_3 + CaO$ как при 18—20° С, так и с подогревом до 80—90° С в лабораторных условиях и при 10° и 45—50° С на полузаводской установке были проведены Харьковским институтом промэнергетики [1]. По свидетельству отчета института путем обработки задонецкой воды при $t = 10$—$15°$ С $NaAlO_2 + HCl$ и $Al_2(SO_4)_3 + CaO$ при оптимальном pH = 7,2—7,4 содержание в ней SiO_2 с 25—30 *мг/л* снижается до 0,5—2 *мг/л* в промежуток времени 30—60 мин. Аналогичные опыты в лабораторном и полупроизводственном масштабе с применением алюмината натрия для донецкой воды дали снижение содержания в ней SiO_2 с 9,5 до 0,5 *мг/л* (при pH = 7,5—7,7).

IV. УДАЛЕНИЕ ИЗ ВОДЫ МОЛЕКУЛЯРНО-ДИСПЕРСНЫХ ПРИМЕСЕЙ

А. УДАЛЕНИЕ СОЛЕЙ

Наиболее удовлетворительной питательной водой для котлов высокого давления и высокой производительности является вода, совершенно освобожденная от содержавшихся в ней солей и газов. Преимущества применения такого рода питательной воды в основном сводятся к устранению скоплений солей в котле, к предотвращению образования накипи и коррозии. Применение такого рода питательной воды:

1) повышает производительность парового котла, так как котловая вода, бедная солями, не дает образования пены;

2) повышает степень эффективности работы котла и упрощает его эксплоатацию;

3) предохраняет котел и арматуру от вредных воздействий, связанных с повышенной концентрацией щелочей в котловой воде;

4) предохраняет перегреватели, трубопроводы и турбины от гидравлических ударов и от отложений солей;

5) позволяет рационально использовать отборный или отработавший пар главных турбин, а также турбин питательных насосов;

6) обеспечивает надежность питания парового котла при применении автоматических регуляторов уровня воды.

Правда, при эксплоатации котлов сверхвысокого давления могут наблюдаться те или иные дефекты даже при применении наиболее чистой воды. Это связано с тем, что при неудовлетворительной циркуляции воды в кипятильных трубках может происходить, как это показали новейшие исследования, разложение самой воды. В последнем случае на стенках труб образуется слой окислов железа

[1] Харьковский институт промэнергетики, инж. Брянский, Отчет по декремнизации задонецкой и донецкой воды на СевдонГРЭС им. Строганова (рукопись), 1933.

НБ УДУНТ (ДИТ)

(ржавчины), который оказывается достаточным, чтобы привести к полному прогоранию трубок или к образованию на них отдулин.

Таким образом идеальное водное хозяйство паросиловых установок должно характеризоваться полным возвратом конденсата и покрытием неизбежных потерь его за счет воды, полностью лишенной солей и газов. Однако на пути к осуществлению этого идеала мы встречаемся на практике с целым рядом затруднений. Прежде всего возникает вопрос экономики, так как в случае применения добавочной воды в количествах, превышающих предельную норму, которая определяется характером местных условий, получение воды, совершенно лишенной солей, обходится слишком дорого. Кроме того, до сего времени не удалось добиться полного удаления солей из питательной воды. Так, для испарительных установок современного типа приходится обычно довольствоваться остаточным содержанием солей в количестве от 5 до 15 *мг/л* и жесткостью примерно от 0,1 до 0,2° нем. Однако тут же надлежит отметить, что указанные только что предельные цифры уже сами по себе свидетельствуют о том громадном преимуществе, которое представляет собой применение дестиллата в качестве добавка по сравнению с химически очищенной водой. При эксплоатации мощных силовых установок современного типа следует поэтому рекомендовать применение в качестве добавка по преимуществу воды из испарителей. Применение для этой цели химически очищенной воды должно быть ограничено лишь теми случаями, когда этого требуют или, по крайней мере, допускают специфические местные условия эксплоатации. Удаление солей из воды может быть достигнуто двумя путями:

1) путем перегонки сырой воды;
2) с помощью электролиза.

Из этих методов наибольшего внимания заслуживает получение дестиллата, так как он дешевле, а главное значительно проще электроосмотического метода.

Методы испарения

а) Общие замечания

Обращаясь к методу получения воды путем дестилляции, необходимо сказать, что здесь все еще приходится руководствоваться теми общими положениями, которые были установлены на этот счет Отте (W. Otte). Испарительные установки надлежит рассматривать в сущности как паровые котлы и сообразно с этим считать, что их эксплоатация должна регламентироваться правилами и предписаниями, касающимися контроля за их работой, которые существуют в отношении паровых котлов. Таким образом целый ряд вопросов, связанных с эксплоатацией паросиловых установок, имеет значение также и для эксплоатации испарительных установок. Особое внимание надлежит уделять, в частности, вопросу о составе и методе обработки питательной воды. Он играет для испарителей столь же важную роль, как и для паровых котлов, с той лишь разницей, что содержание в питательной воде накипеобразователей оказывает в данном случае значительное влияние, если и не на надеж-

НТБ УДУНТ (ДНТ)

ность, то в еще большей мере на производительность и экономичность их эксплоатации. Это объясняется тем, что перепад тепла, который имеется на поверхности нагрева в испарителях, несравненно меньше, чем в паровых котлах.

Таким образом умягчение воды, питающей испарители, обычно является столь же необходимым, как и воды, применяемой для паровых котлов. С этим фактом зачастую, однако, не хотят считаться предприятия, применяющие испарители. Во всех тех случаях, где имеют в виду заменить существовавшие ранее водоумягчительные устройства, работавшие по химическому методу, испарителями, приходится рекомендовать не упразднять вовсе старые водоочистители, но использовать их для обработки воды, идущей на питание испарителей.

Практически умягчение сырой воды можно вести здесь одним из способов, которые применяются с той же целью при подготовке воды для питания паровых котлов. Ввиду высокой растворимости накипеобразователей некарбонатного типа устранение хотя бы одной карбонатной жесткости для ряда вод уже даст достаточную защиту испарителей от накипи. В целях устранения карбонатной жесткости сырая вода подвергается обработке известью или соляной кислотой (способ импфирования). Всего проще карбонатная жесткость может быть удалена кипячением. К сожалению, однако, значительная ее часть остается в воде зачастую даже при многочасовом кипячении воды. В силу этого фирма Бальке, например, не прибегает более к удалению солей жесткости из сырой воды с помощью кипячения.

То, что говорит Отте по поводу отложения накипи в испарителях, остается в силе также и по отношению к вспениванию и бросанию в них воды. Результаты наблюдений над этими явлениями в паровых котлах в основном могут быть отнесены также и к испарителям. Подробное рассмотрение этого вопроса мы находим в статье того же Отте, помещенной в «Известиях Союза владельцев крупных паровых котлов в Германии». Отте обращает внимание на следующие четыре основных момента, характеризующих собой условия, влияющие на вспенивание и бросание котловой воды:

1) конструкция парогенератора;

2) физические свойства котловой воды, в особенности ее поверхностного слоя;

3) химические свойства котловой воды;

4) напряжение поверхности нагрева.

Что касается влияния конструкции испарителя на явления вспенивания и бросания, то влажность получаемого пара обусловлена следующими моментами:

1) расстоянием точки наибольшего теплонапряжения поверхности нагрева от зеркала испарения;

2) отношением поверхности зеркала испарения к поверхности нагрева;

3) размерами и формой парового пространства над поверхностью испарения.

Относительно влияния свойств воды на вспенивание и бросание ее остается в силе сказанное нами выше в разделе Е, часть I (стр. 30).

НВ УДУНТ (ДИТ)

Результаты наблюдений над эксплоатацией испарительных установок Кнодель [1] резюмирует следующим образом:

1. Очень часто фирмы ввиду высокой стоимости испарителей доставляют последние слишком малых размеров.

2. Отложение накипи в трубах понижает производительность установок в течение 14 дней примерно на 50%. Чистка покрытых накипью труб зачастую связана с большой потерей времени.

3. 30—50% воды приходится спускать из испарителя в виде щелока, что увеличивает расходы по получению дестиллата.

4. Воды с большим содержанием взвешенных веществ должны подвергаться фильтрации, так как в противном случае вследствие уноса этих составных частей, в частности, вследствие выброса пены, нормальная работа испарителей нарушается.

5. В отсутствии щелочности котловой воды и при наличии совершенно чистых поверхностей нагрева питательная вода действует на котельный материал разрушающим образом. При этом получается образование ржавчины, которое оказывается наиболее значительным в местах особенно сильной циркуляции воды, т. е. в таких местах, где в единицу времени с котельным материалом приходит в соприкосновение наибольшее количество воды, обладающей кислотными свойствами.

6. Ввиду отложения накипи в испарителе необходимо бывает в подавляющем большинстве случаев подвергать воду предварительной химической очистке. Это может оказаться излишним лишь для вод с незначительной жесткостью, поскольку таковая является карбонатной.

7. Стоимость обработки воды определяется по меньшей мере в 30 пфеннигов за куб. метр дестиллированной воды.

На основании своего личного опыта автор затруднился бы сказать, в какой мере вышеприведенные пункты имеют силу и в данный момент. Можно, однако, считать, что конструкция испарителей в настоящее время значительно улучшена и что пп. 2, 3 и 7 теперь потеряли свое значение. Во всяком случае, повышая скорость воды в испарителях, можно достигнуть уменьшения накипеобразования. Равным образом с помощью известных приспособлений можно уменьшить влажность пара, а вместе с тем — и величину сухого остатка в дестиллате. С другой стороны, фирмы, изготовляющие испарители, гарантируют стоимость дестиллата в пределах от 5 до 20 пфеннигов за куб. метр. Что касается рациональности применения испарительных установок, то таковые оправдывают себя с экономической точки зрения лишь при наличии потребности в добавочной воде в размере самое большее 15% от общего количества питательной воды и при жесткости воды, питающей испарители, не свыше 10° нем. В противном случае сырая вода должна подвергаться химической обработке [2]. Само собой, однако, понятно, что при

---

[1] Mitt. V. G., Heft 15.

[2] Это указание Штумпера стоит в некотором противоречии с сказанным им выше, а также и с дальнейшим изложением. Поскольку максимальная эффективность работы испарителей может быть достигнута лишь при условии применения воды с возможно малым содержанием накипеобразователей, постольку химиче-

УБ УДУНТ (ДИТ)

применении более значительных количеств дестиллата, в особенности для производственных целей (химическая промышленность, пивоваренное производство и т. д.), вопросы себестоимости очищенной воды получают более благоприятное разрешение, чем в случае применения испарителей для паросиловых установок. Вообще говоря, можно предвидеть, что паросиловые установки в Европе все более и более будут применять в качестве добавка воду, полученную из испарителей, и в этом отношении последуют примеру американских силовых установок, где уже в 1924 г. не менее 64% всего числа станций, обследованных комиссией «Prime Mover Commitee» электрической ассоциации «Electric Light Association», пользовались испарительными установками. Предварительную очистку воды с помощью химических методов приходится при этом настойчиво рекомендовать всюду, где она представляется необходимой.

По вопросу об испарителях интересно сопоставить взгляды европейских специалистов-тепловиков с таковыми американских специалистов. Приведем по этому вопросу выдержки из отчета проф. Гаупта [1]. Американские специалисты-тепловики почти все держатся того мнения, что полное умягчение питательной воды является необходимым лишь в том случае, когда напряжения поверхности нагрева котла оказываются более 17 *кг/м²час*. Согласно американским данным эта цель в каждом отдельном случае может быть достигнута двояким образом: или путем применения цеолитового способа очистки в комбинации его с непрерывной продувкой и применением теплообменников или с помощью испарителей. Большинство крупных силовых станций, построенных в течение последних лет, располагает испарительными установками разнообразного типа. Преимущества испарителей, в конструировании которых Европа не отстает от Америки, по мнению Пауэлла состоят в следующем:

1. Дестиллат содержит меньше примесей (сухого остатка), чем вода, полученная одним из иных способов ее очистки.

2. Химические свойства дестиллата при условии тщательного наблюдения и контроля за установкой оказываются всегда одинаково хорошими независимо от того, какого качества была сырая вода.

3. При этом не применяется никаких химических реагентов, в силу чего отпадают накладные расходы, связанные с их закупкой и транспортом.

4. Продувка котлов является излишней при условии, однако, что сырая вода не попадает в котел через неплотности в конденсаторах.

ская предочистка сырой воды, поступающей в испарители, является выгодной и может быть, следовательно, рекомендована во всех случаях за исключением лишь весьма мягких от природы вод. Другими словами, указываемая Штумпером предельная норма в 10° нем. должна быть признана слишком высокой. Необходимо также иметь в виду, что наличие химической предочистки воды, идущей на питание испарителей, обеспечивает ценный резерв в умягченной воде для покрытия необходимого добавка на случай неполадок или выхода испарителей из строя. *П. А.*

[1] Haupt, „Wärme", 52, 733, 1929.

НБ УДУНТ (ДНТ)

5. При наличии этого условия отложений накипи практически совершенно не наблюдается.

6. Котлы могут подвергаться высокой нагрузке без опасности появления вспенивания и бросания в них котловой воды.

7. Опасность появления щелочной хрупкости значительно уменьшается.

8. Изнашивание котла является незначительным, так как он не подвергастся продувке и его не приходится очищать от накипи.

9. Увеличивается производительность котла, так как трубки остаются чистыми и продувка котла не производится вовсе или производится лишь в незначительных размерах; кроме того, более высокая производительность обусловлена также тем, что котлы не выключаются из работы для удаления из них накипи. Стоимость испарителей относительно низка.

Наряду с этим отметим следующие недостатки испарителей:

1. Высокие размеры капиталовложений. Капитальные затраты при известных обстоятельствах не покрываются выгодами, получаемыми от применения испарителей. Это имеет место в том случае, когда количество потребного добавка является значительным. Устройство испарительной установки почти не может быть оправдано в тех случаях, когда количество добавочной воды превышает 20%

2. Вода, получаемая из испарителей, обычно имеет почти нейтральную реакцию. Дестиллат при совершенно незначительных количествах свободной кислоты или солей, которые при высокой температуре способны расщепляться с образованием свободных кислот, приобретает чрезвычайно сильные разъедающие металл свойства, так как в нем отсутствуют вещества, которые могли бы парализовать их коррозийное действие.

3. Отсюда в целях предотвращения опасности коррозии возникает необходимость полной дегазации питательной воды.

4. По сравнению с умягчительными аппаратами, работающими с помощью химических реагентов или пермутитовых масс, испарители имеют значительно более сложную систему трубопроводов. Это в особой мере относится к многоступенчатым испарительным установкам.

5. Приходится считаться с возможностью образования твердой плотной накипи в трубках парового котла, которая обусловливается содержанием в конденсате накипеобразователей, попадающих в него через неплотности в конденсаторе.

Некоторые американские инженеры держатся того взгляда, что расходы по эксплоатации испарителей в связи с частой их очисткой чрезвычайно сильно возрастают и что по существу здесь процессы накипеобразования из котлов переносятся в испарители. Накипь из их трубок может быть удалена [1]; тем не менее за последнее время

---

[1] Согласно эксплоатационным данным 1-й МГЭС для очистки испарителей от накипи карбонатного типа может быть применен следующий способ:

Трубки испарителей заливаются полностью 2% раствором соляной кислоты с примесью препарата Антра в количестве 5% от веса взятой для получения раствора соляной кислоты (18—19° Боме). По закрытии вентилей дается пар для

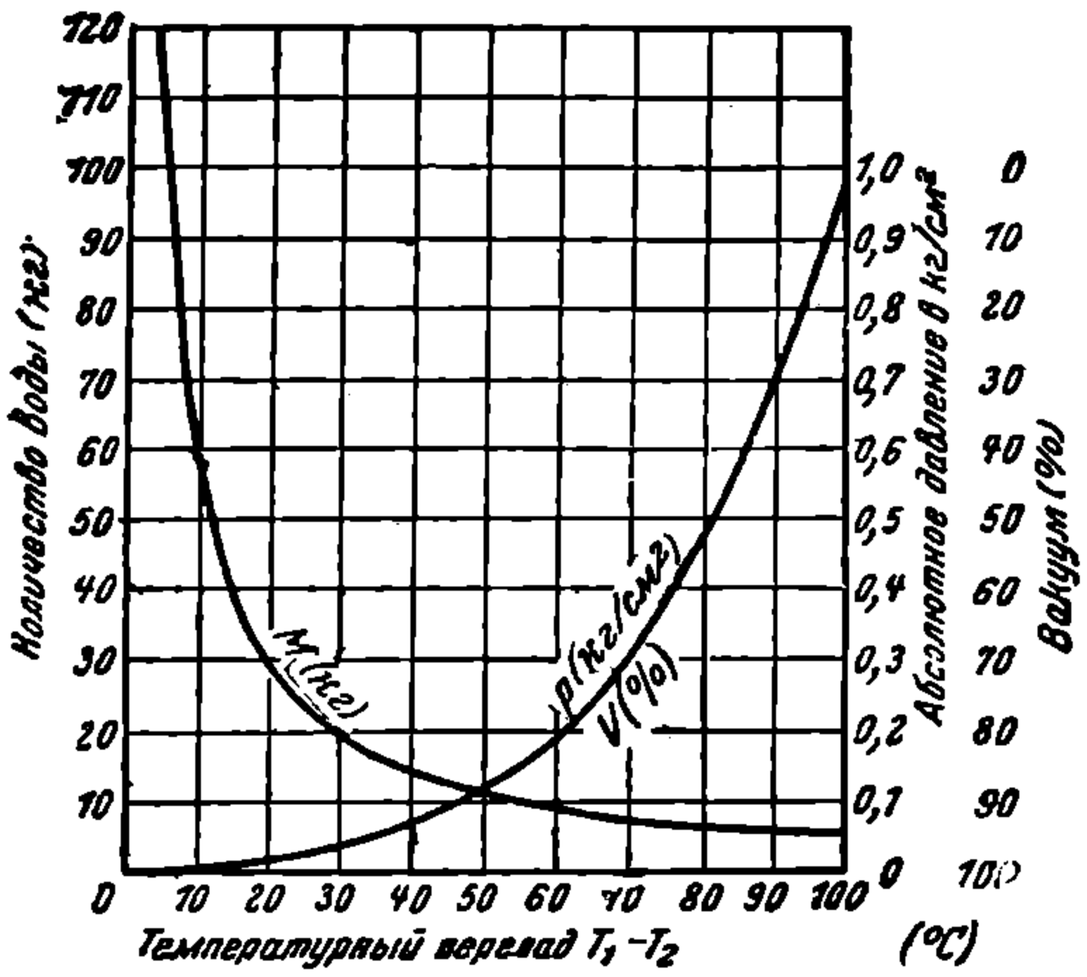
НБ УДУНТ (ДИТ)

пришли к убеждению, что испарители необходимо питать предварительно очищенной водой. Таким образом испарители получают, как правило, умягченную воду. Отложение накипи в трубках испарителей поэтому уменьшается, а дестиллат теряет свои коррозийные свойства, так как содержание щелочи в предварительно умягченной воде препятствует образованию дестиллата, обладающего кислотными свойствами.

Из предыдущего следует, что точка зрения американских специалистов в общем оказывается совершенно сходной с таковой немецких специалистов. Правда, к этому приходится добавить, что щелочность в концентрате необходимо длительно поддерживать в размере 0,4 *г/л* едкого натра с тем, чтобы по возможности уменьшить опасность коррозии и накипеобразования.

б) Типы аппаратов

Различают три типа испарителей: вакуумиспарители, испарители низкого давления и испарители высокого давления.



Фиг. 30. Зависимость количества воды испаряемой в вакуумиспарителе, от располагаемого теплоперепада.

1. Вакуумиспарители. Основными представителями испарителей этого типа являются конструкции Бальке и Шмидга. Применение этих испарителей уместно там, где имеются в распоряжении значительные количества отработавшего пара или отбросной тепловой энергии. Принцип их действия основан на том, что теплая вода при вакууме испаряется при температуре значительно ниже 100° С. При этом, если температура воды выше температуры пара, соответствующей данному разрежению, то испарение воды происходит без добавочного ее подогрева. Испаритель работает следующим образом: вода из подогревателя, подогретая за счет имеющегося в распоряжении отбросного тепла, поступает в испаритель, в котором

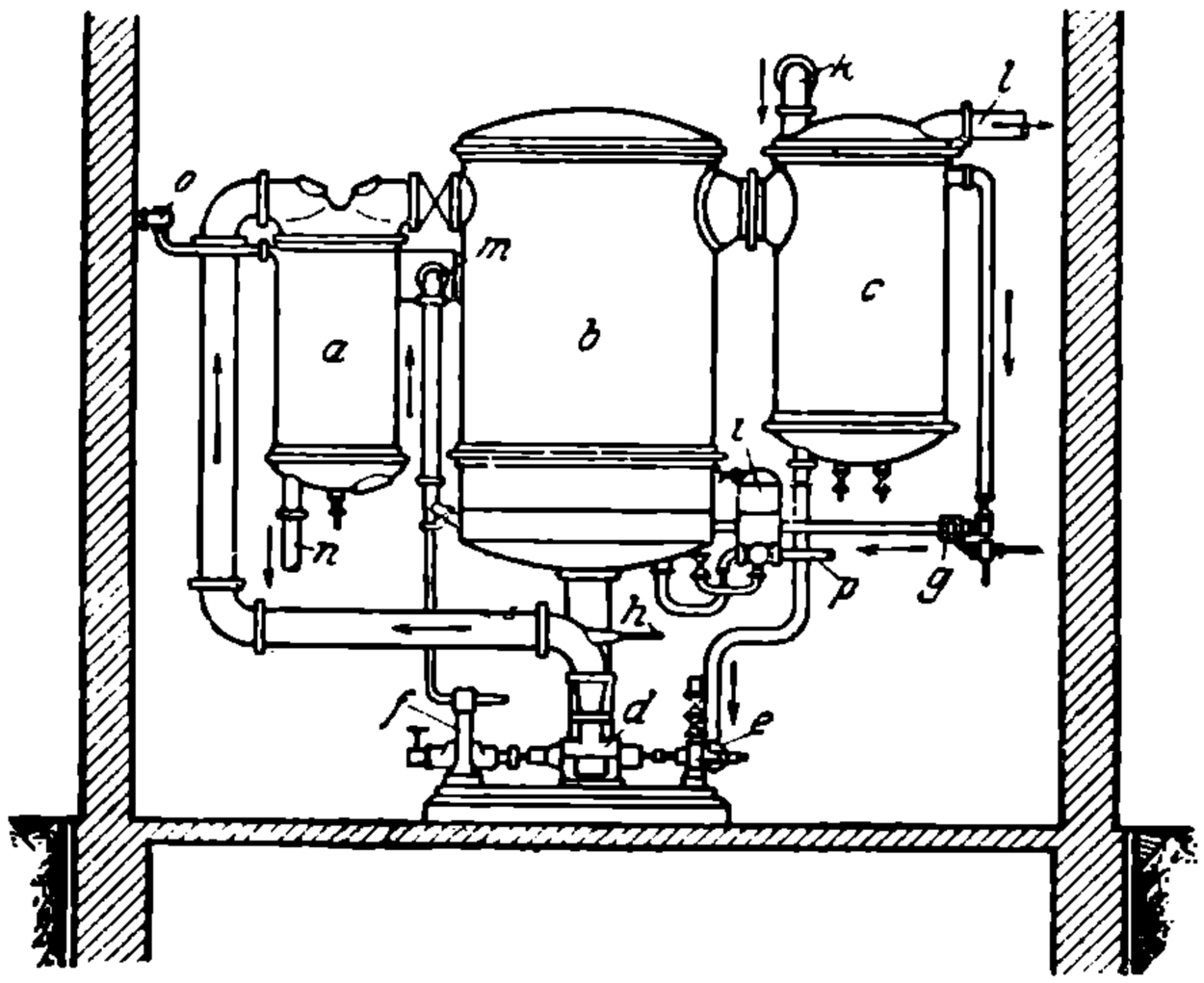
подогрева жидкости в испарителе примерно до 100° С и производится через каждые ½ часа отбор проб жидкости из испарителя для анализа до тех пор, пока анализ не покажет, что соляная кислота в испарителе сработалась примерно до 0,1%. По достижении этого момента производится спуск жидкости из испарителя, его промывка сырой водой и новое заполнение 1% раствором соляной кислоты с примесью препарата Антра в количестве 10% от веса соляной кислоты. Последующие операции те же, что и при первом заполнении испарителя раствором соляной кислоты. Очистка заканчивается опорожнением испарителей, промывкой их водой, затем 1%-раствором едкого натра и снова водой до нейтральной реакции промывной воды.

В случае гипсовой и силикатной накипи может быть применен для очистки метод обработки фосфатом или едким натром. *П. А.*

НБ УДУНТ (ДИТ)

поддерживается умеренное разрежение. Это разрежение должно быть ниже того, которое отвечает температуре подогретой воды, поступающей в испаритель. Теплоту испарения дает сама вода, которая при этом охлаждается. Количество воды, теоретически необходимое для получения 1 *кг* пара при различных разностях температур воды T_1—T_2, вводимой в испаритель (T_1), и воды, его покидающей (T_2), может быть определено по диаграмме фиг. 30. На этой диаграмме приведена, кроме того, кривая давления водяного пара при различных температурах. Из диаграммы видно, что необходимое количество циркулирующей в испарителе воды оказывается тем значительнее, чем меньше разность температур T_1—T_2. При значениях, начиная от 40—50° С, количество потребной воды уменьшается, однако, в дальнейшем уже незначительно.

В испарителе вода струится в мелко раздробленном виде по особому оросительному устройству. Часть воды испаряется, другая — соответственно охлаждается и подается обратно насосом в подогреватель с тем, чтобы снова принять участие в кругообороте. Таким образом приходится иметь небольшой насос для достижения постоянной циркуляции воды, а также для удаления воздуха и воды из конденсатора, где пары, образовавшиеся в испарителе, конденсируясь, образуют дестиллат. Вакуумиспаритель схематически показан на фиг. 31, он состоит из подогревателя *a*, самого испарителя *b*, конденсатора *c* и насоса. Последний приводится в действие от небольшой паровой турбины *f*, которая одновременно приводит в движение насосы *d* и *e*, из которых первый подает воду в испаритель, а второй служит для откачки образовавшегося дестиллата. Отработавший пар турбины *f* и воздушного насоса *g* поступает в подогреватель.



Фиг. 31. Вакуумиспаритель Бальке-Блейкен.

Ввиду низких температур испарения опасность отложения накипи незначительна. В испарителе нагревательные трубы отсутствуют, и он мало чувствителен к образованию накипи. Срок службы испарителя оказывается поэтому значительно длиннее по сравнению с трубчатым испарителем, а его очистка значительно проще.

Заслуживает внимания особый вид вакуумиспарителя, назначение которого состоит в получении дестиллата за счет использования тепла охлаждающей воды конденсационных установок[1].

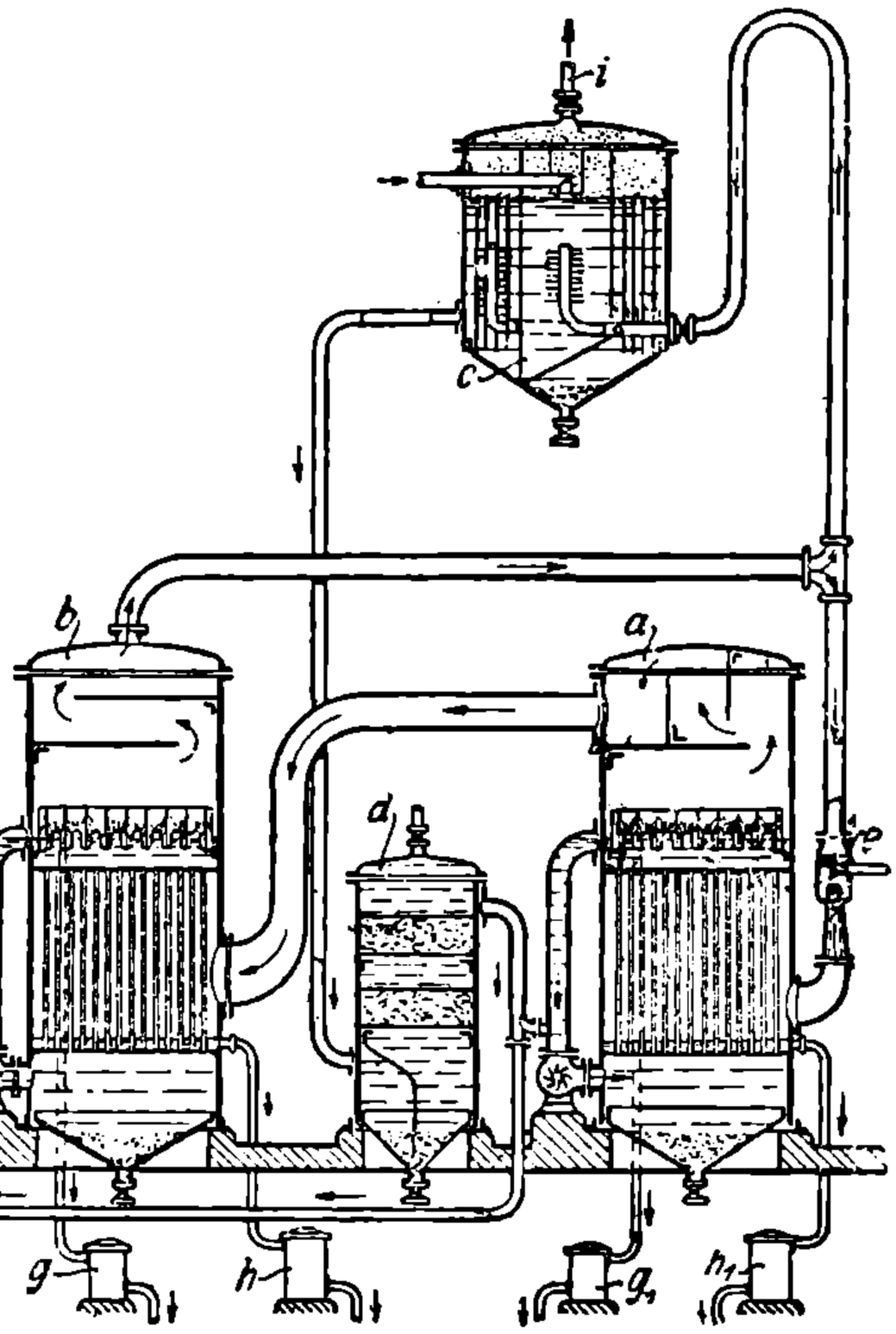
---

[1] **Wintermeyer, Feuerungstechnik, 14, 263, 1926.**

НБ УДУНТ (ДИТ)

Трудность применения на практике этого способа заключается в том, что имеющаяся разность температур невелика, а потому согласно диаграмме фиг. 30 количество воды, обращающейся в испарителе, должно быть весьма значительным, и следовательно, и сам испаритель должен быть больших размеров.

Работает испаритель этого типа следующим образом: теплая охлаждающая вода конденсаторов направляется в испаритель, находящийся под более высоким вакуумом, чем конденсатор главной конденсационной установки, что достигается с помощью вспомогательного конденсатора. Часть теплой воды испаряется в испарителе в таком количестве, пока остаток ее вследствие отдачи теплоты испарения не охладится до температуры, соответствующей тому вакууму, который имеется в испарителе. Остаток воды вытекает из испарителя. Таким образом описанный метод сводится по существу к включению в систему общей установки вспомогательного конденсатора.



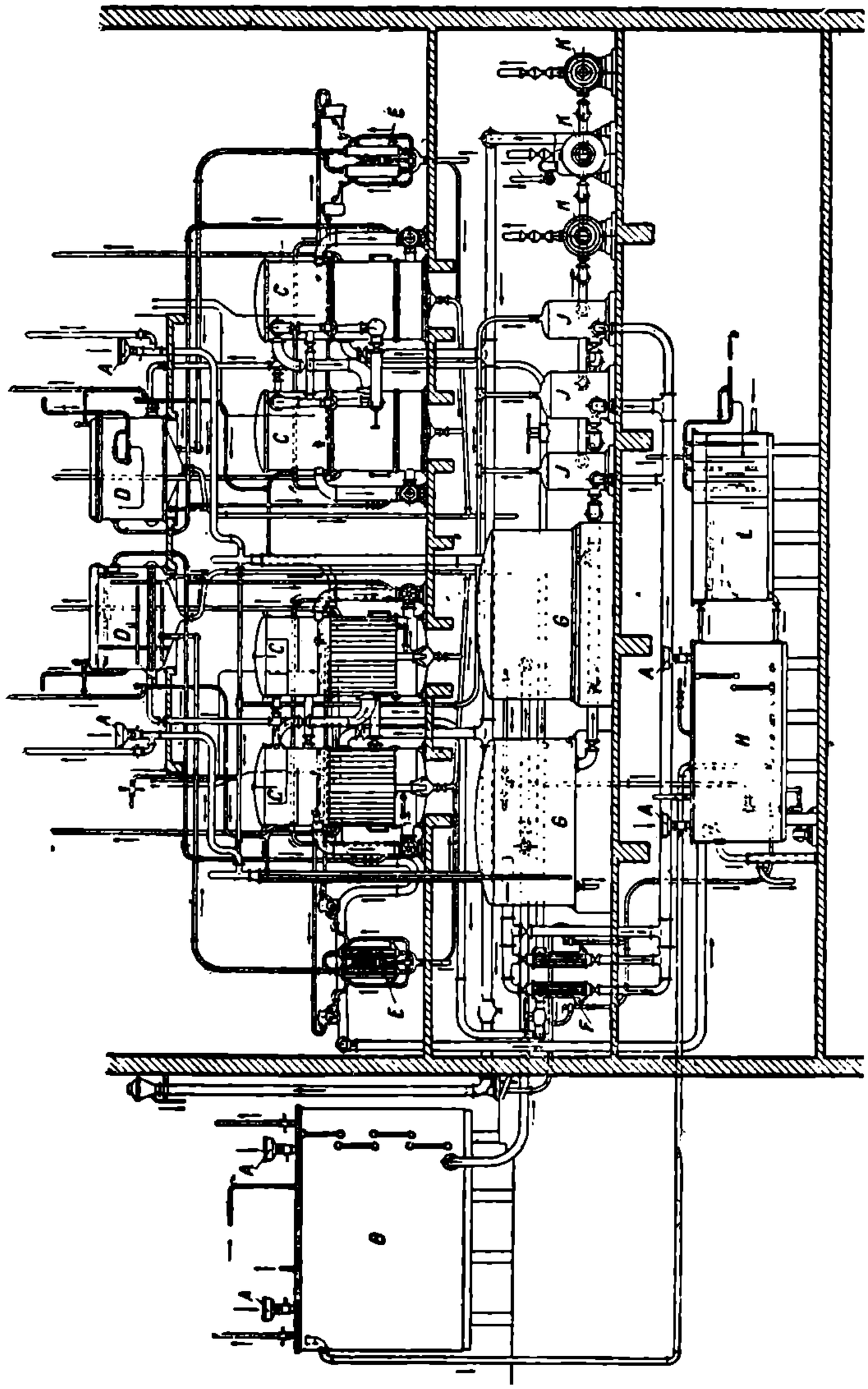
Фиг. 32. Испарительная установка с конденсатором вторичного пара (конструкции Бальке).

2. **Испарители низкого давления.** Испаритель низкого давления с брюденкомпрессором системы Бальке работает без конденсатора и строится одно- или двухступенчатым. Теплота пара, полученного из сырой воды, используется для получения пара с помощью компрессора, который питается свежим или отъемным паром соответствующего давления. Он засасывает пар из испарителя и нагнетает его в нагревательное пространство. Тем самым компрессор поддерживает тепловой поток на более высоком тепловом уровне. В нагревательных трубках испарителя вторичный пар конденсируется вместе с рабочим паром компрессора. Конденсат подается в бак питательной воды. Часть выделенного вторичного пара служит для подогрева сырой воды в поверхностном подогревателе. Для получения небольших количеств дестиллата достаточно одноступенчатого аппарата. Для больших установок можно воспользоваться ступенчатыми испарителями, дающими на каждый килограмм свежего пара до 5 *кг* дестиллата.

На фиг. 32 изображена общая схема установки двухступенчатого

НТБ УДУНТ (ДИТ)

испарителя с компрессором для вторичного пара системы Бальке. Сырая вода поступает в пластинчатый кипятильник *c*, в котором она подогревается избыточным вторичным паром до 100° С и подвергается благодаря этому термическому умягчению и дегазации. Карбонаты частью выпадают в виде шлама, частью осаждаются на



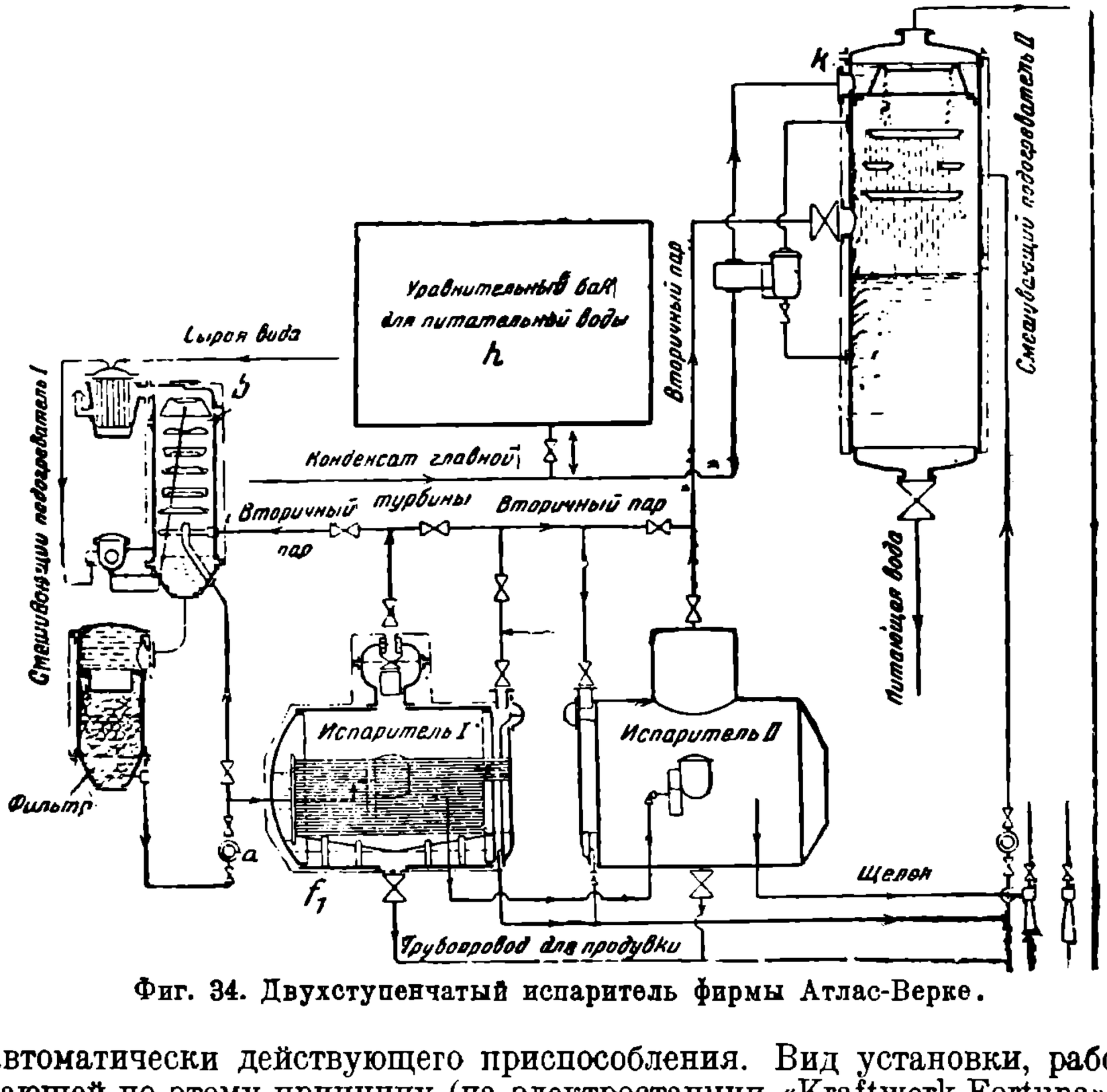
Фиг. 33. Испарительная установка крупной электростанции (Fortuna II) (конструкция фирмы Бальке).

A—кислородный фильтр; *B*—запасный бак для добавочной воды; *C*—испарители; *D*—дегазер; *E*—теплообменник; *F*—подогреватель; *G* и *H*—баки питательной воды; *J*—смесители; *L*—сборный бак для конденсата с дегазером.

пластинах, а газы удаляются через выпускное отверстие *i*. В очистителе *d* вода освобождается от взвешенного в ней шлама, после чего она поступает в испарители *I* и *II*, где поддерживается беспрерывная циркуляция воды с помощью центробежных насосов. Вода, обогащающаяся солями в результате ее испарения, непрерывно продувается через автоматически действующее приспособление для спуска

НТБ УДУНТ (ДИТ)

содержащей шлам воды, причем теплота продувочной воды регенерируется в теплообменниках. Оба испарителя соединены друг с другом последовательно и обогреваются вторичным паром с добавкой свежего пара с помощью брюден-компрессора. Последний засасывает пар из испарителя низкого давления *I* (0,1 *кг/см²* изб.), в результате чего вторичный пар с давлением, повышенным до 0,5 *кг/см²* изб., вгоняется в испаритель высокого давления *II* и вследствие повышения температуры получает способность вновь испарять воду. Дестиллат собирается в нижней части нагревательного пространства, откуда он отводится с помощью соответствующего



Фиг. 34. Двухступенчатый испаритель фирмы Атлас-Верке.

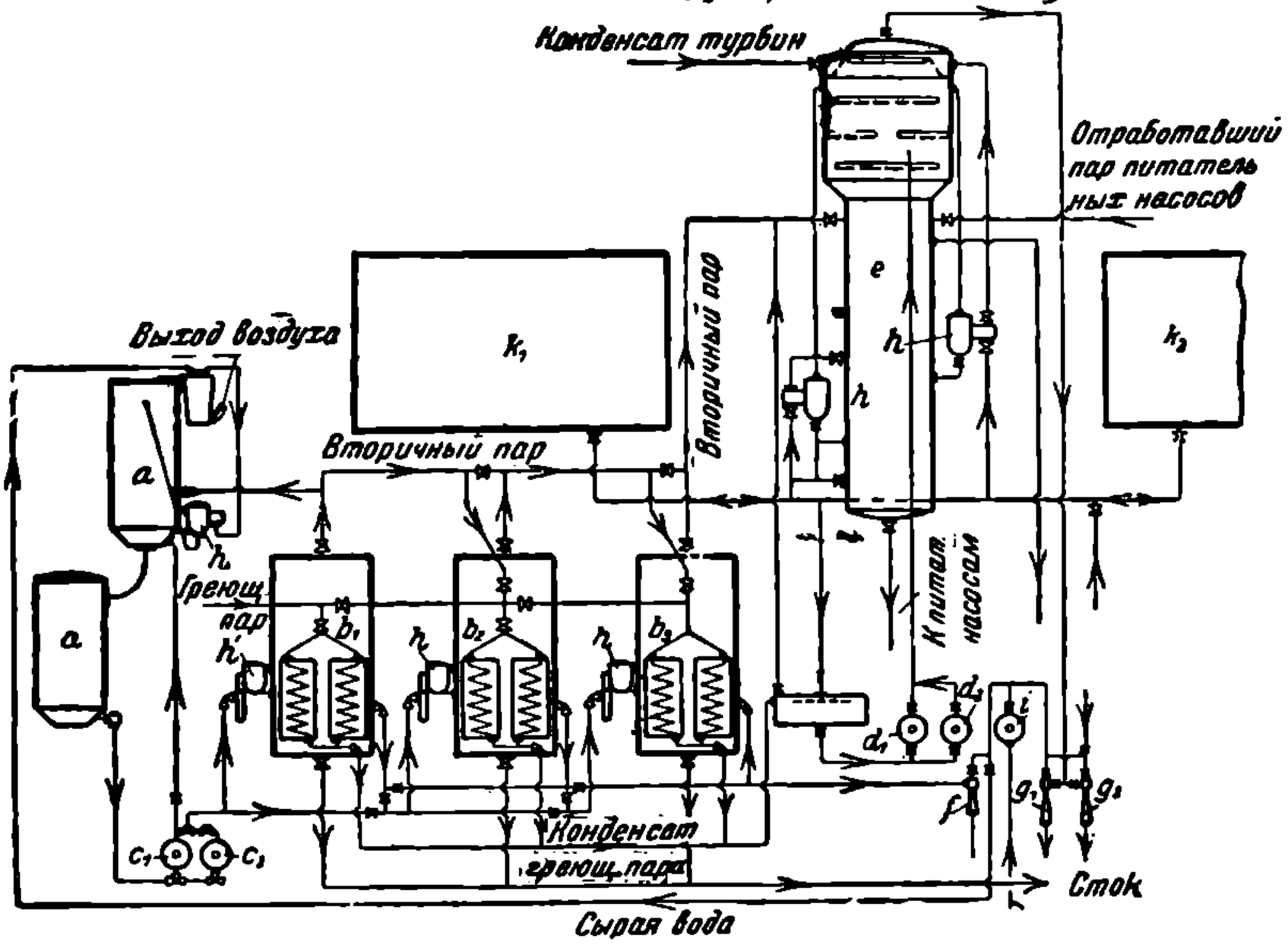
автоматически действующего приспособления. Вид установки, работающей по этому принципу (на электростанции «Kraftwerk-Fortuna»), показан на фиг. 33.

3. **Испарители высокого давления.** В основе применения испарителей высокого давления лежит стремление использовать повышенный перепад тепла греющего пара с тем, чтобы можно было оставить в работе менее крупные, а потому и более дешевые испарители, а также включать испарительные установки в общую схему паропроводов без особых осложнений. Они обогреваются свежим, отъемным или мятым паром от машин с противодавлением. При

НБ УДУНТ (ДИТ)

постройке установок для термической подготовки решающую роль играют те количества пара, которые могут быть получены для них без ущерба для эффективности работы данной установки. Выбор одно- или многоступенчатого испарителя всецело зависит именно от этих количеств пара.

Схема работы двухступенчатой установки системы Атлас (Atlas Werke) показана на фиг. 34. До своего поступления в испаритель f_1 сырая вода проходит через смешивающий подогреватель b и фильтр. При многократном обороте вода подогревается в смешивающем подогревателе вторичным паром до температуры ее дегазации. Кисло-



Фиг. 35. Установка с трехступенчатыми испарителями фирмы Атлас-Верке производительностью 7 *m/час* дестиллата и 135 *m/час* дегазированного конденсата.

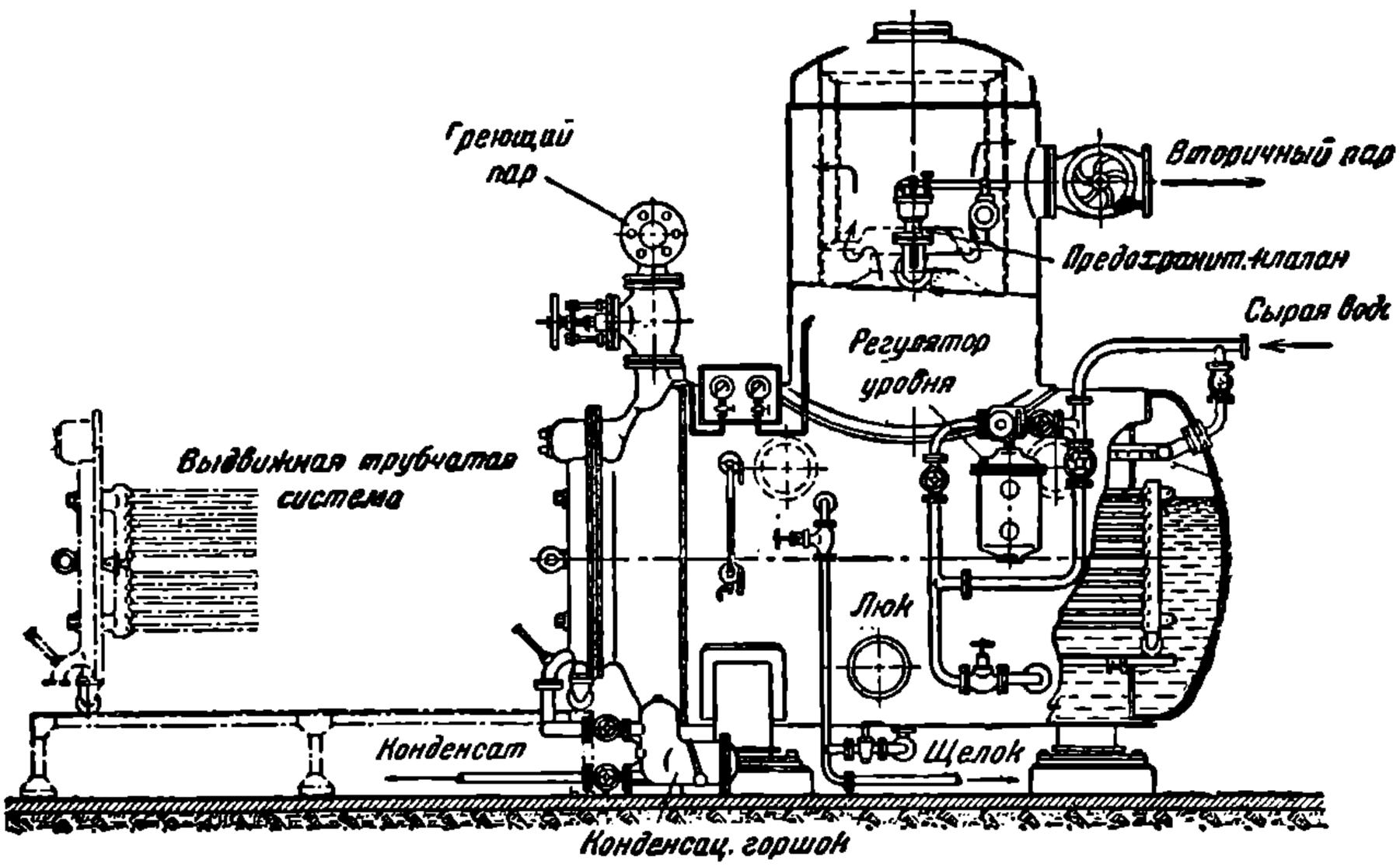
a **—смешивающий подогреватель и фильтр *I* для сырой воды; b_1, b_2, b_3—испарители; c_1, c_2—питательные насосы для испарителей; d_1, d_2—насосы для перекачки конденсата греющего пара испарителя в смешивающий подогреватель *II*; *e*—смешивающий подогреватель и дегазер *II*; *f*—эжектор для удаления щелока из испарителей; g_1, g_2—водоструйный насос для отсоса воздуха из смешивающего подогревателя *II*; *h*—регулятор; *i*—водоструйный насос; k_1, k_2—уравнительные баки питательной воды.**

род и углекислота при этом выделяются, а карбонаты частично выпадают. Выпавшие из воды осадки задерживаются фильтром. Вода с значительно уменьшенной карбонатной жесткостью поступает после этого в двухступенчатый испаритель, где она и подвергается испарению при возможно низком давлении. Вторичный пар вводится в смешивающий подогреватель и дегазер k, через который пропускается весь конденсат, и подогревает этот последний. В целях максимального повышения эффекта дегазации в деаэраторе создают с помощью воздушных водоструйных насосов пониженное давление. Из смешивающего подогревателя k питательную воду необходимо непосред-

РВ УДУНТ (ДИТ)

ственно направлять к питательным насосам и избегать возможности соприкосновения ее с воздухом. Резервуар питательной воды h, включенный в систему перед смешивающим подогревателем, служит для выравнивания колебаний в расходе питательной воды. Особая газовая защита здесь является излишней, поскольку вся вода перед подачей ее к питательным насосам предварительно проходит через дегазер.

На фиг. 35 дана схема трехступенчатой испарительной установки системы Атлас, имеющейся на электроцентрали «Kraftwerk Harbke» в Гельмстедте (Helmstedt). Трехступенчатый тип выбран потому, что в данной установке имелось лишь небольшое количество отработавшего пара и подогрев был ограничен подогревателем, обогревавшимся с помощью дымовых газов. Греющим паром в первом испарителе



Фиг. 36. Горизонтальный испаритель фирмы Шмидт.

является отработавший пар одной из паровых турбин питательных насосов с давлением 1,5 *кг/см²*.

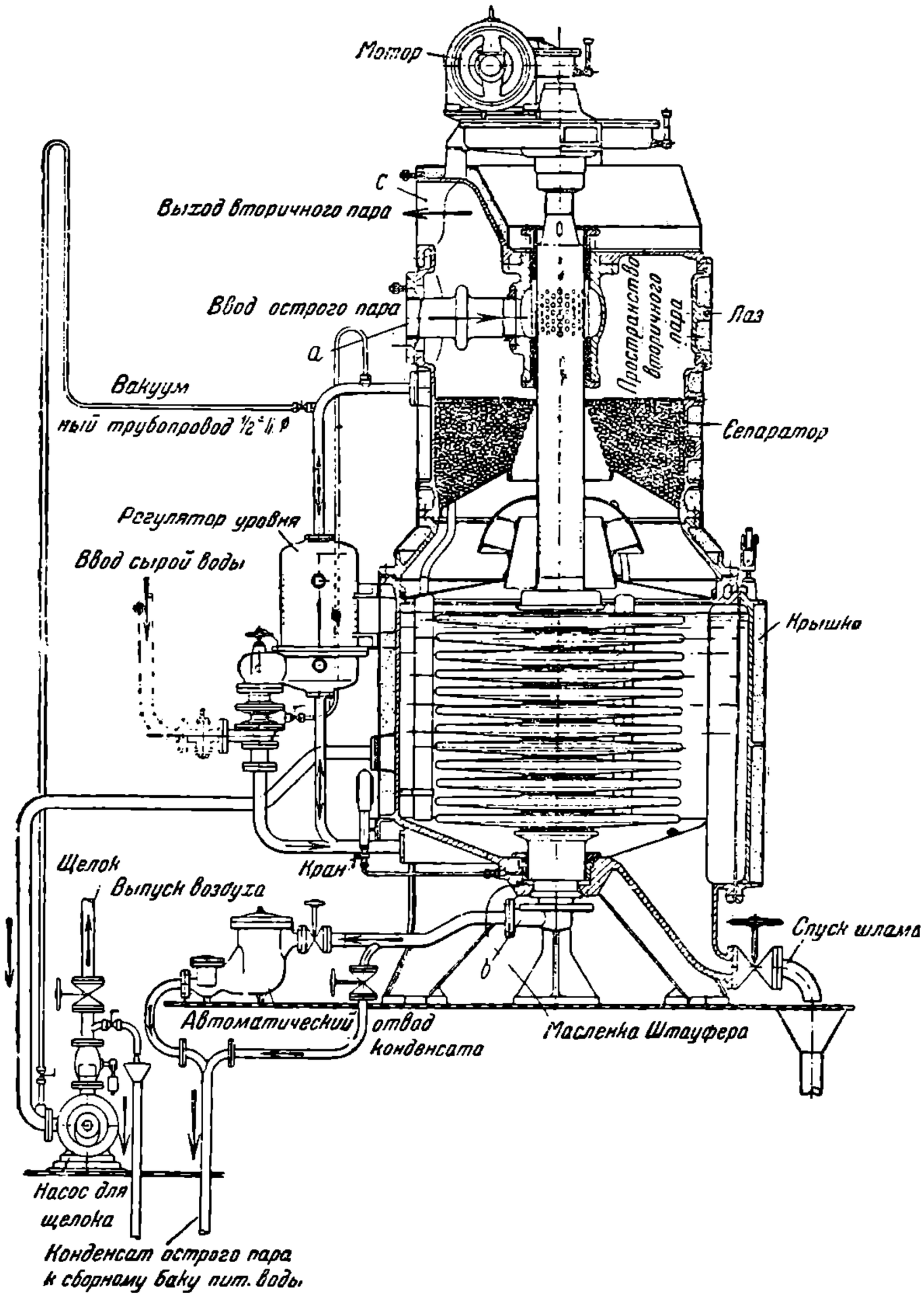
На фиг. 36 показан горизонтальный испаритель фирмы Шмидт (Schmidt Söhne, Hamburg), а на фиг. 37а — «Engisch» испаритель с вращающимися пластинчатыми нагревательными элементами (вместо труб).

Небезынтересно привести здесь некоторые данные, касающиеся испарителей заграничных фирм. Мы ограничимся описанием одного французского и одного английского испарителя.

а) Испаритель Праш и Буйон (Prach et Bouillon). На фиг. 37б показан этот тип испарителя для получения питательной воды — дестиллата. Он состоит из подогревателя h, самого испарителя e и брюден-компрессора a. Сырая вода при помощи крыльчатки f подается в трубчатый подогреватель h, где она нагревается до 100° С частью вторичного пара, поступающего из испарителя. После подогрева сырая вода поступает, протекая через отстойник i,

НТБ УДУНТ (ДИТ)

в испаритель. Здесь постоянная циркуляция ее поддерживается с помощью крыльчатки *k*. Меньшая часть воды с накопляющимися в ней в результате испарения загрязнениями удаляется через патрубок Системой труб испарителя вода нагревается до кипения, и

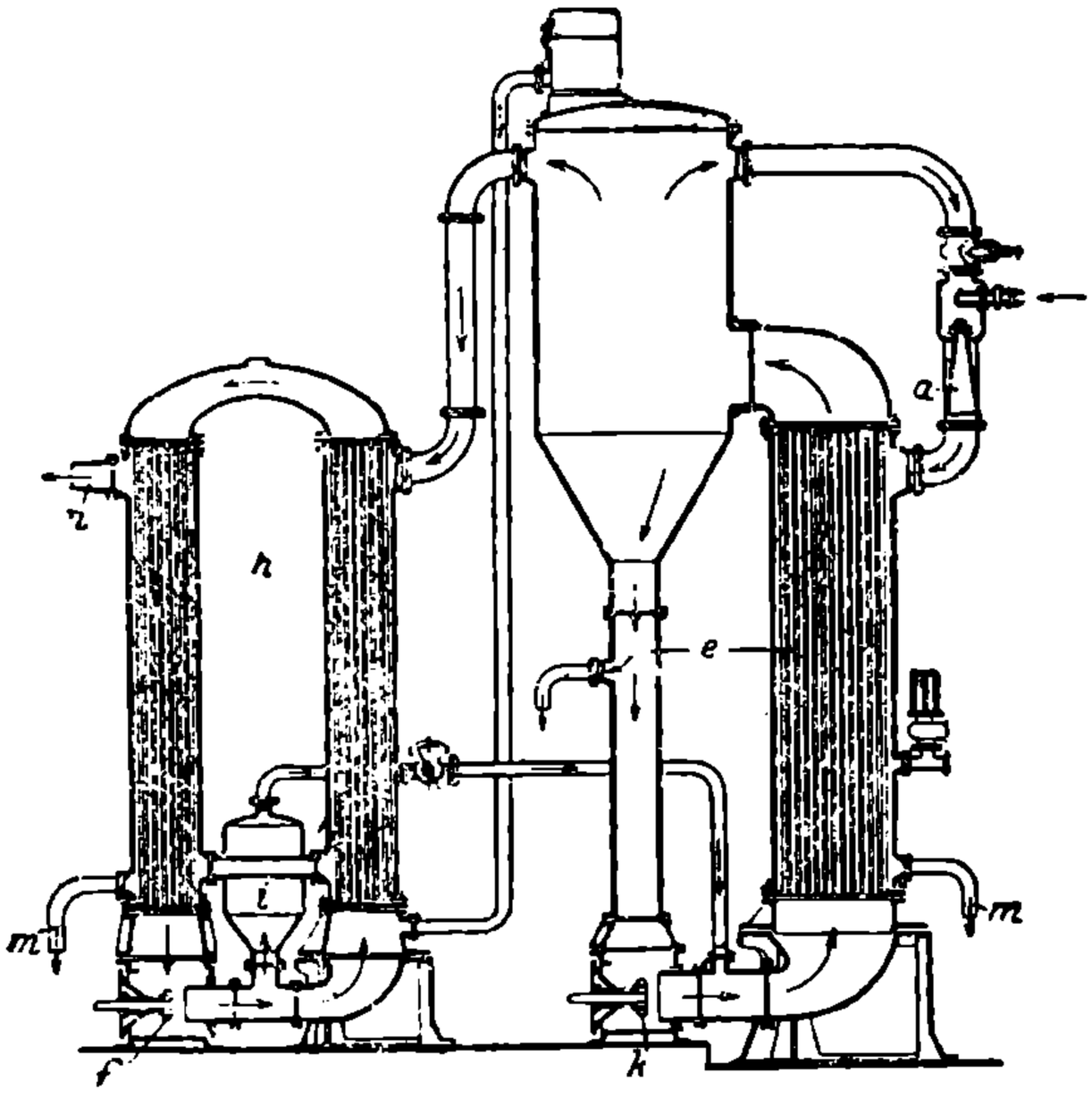


Фиг. 37а. Испаритель Engisch.

образующийся пар в большей своей части преобразуется с помощью термокомпрессора *a* в греющий пар для испарителя. Другая часть пара служит для подогрева сырой воды в *h*. Дестиллированная вода выходит из подогревателя и испарителя через отвод *m*. В *n* избы-

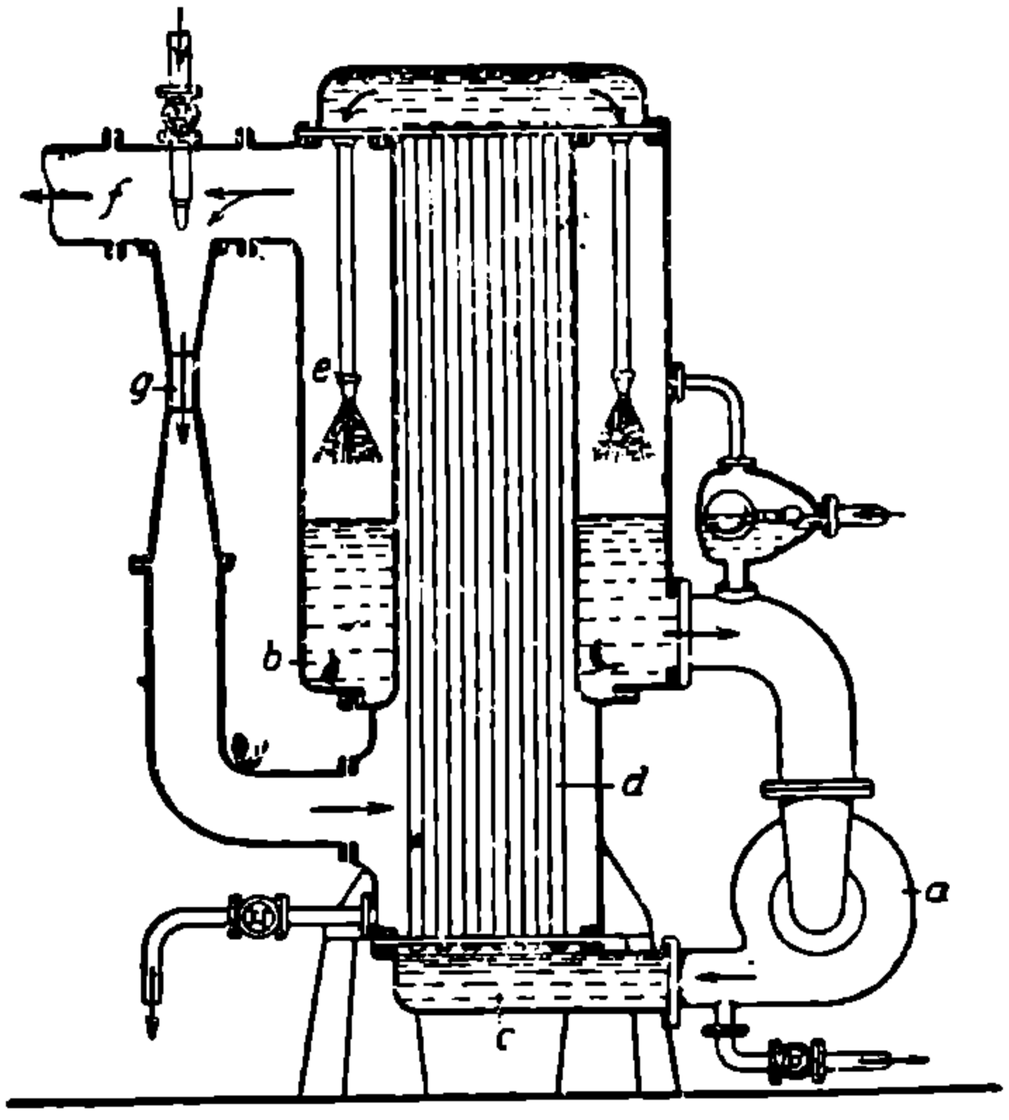
НБ УДУНТ (ДИТ)

точное количество вторичного пара выходит с давлением, равным атмосферному, и в случае надобности используется для производственных целей или же конденсируется в резервуарах для питательной воды.



Фиг. 37б. Испаритель Праш и Буйон (Париж).

б) Испаритель фирмы Виккерс (Vickers Ltd, London). Приток питательной воды (фиг. 37в) регулируется поплавковым регулятором питания. Из пространства *b* вода с помощью насоса *a* подается через нижнее пространство *c* в вертикальные нагревательные трубки *d*, где она нагревается, но не доводится до кипения. Горячая, но не кипящая вода, подается через сопла *e* обратно в пространство *b*. Брюденкомпрессор *g* позволяет превращать вторичный пар в греющий, так что температура воды, идущей по нагревательным трубам, выше температуры, соответствующей давлению в камере *b*. Таким образом часть воды испаряется, уходит через патрубок *f* и превращается в дестиллат в конденсаторе, играющем роль подогревателя. В качестве источника тепла для этого вторичного пара служит мятый пар, пар низкого давления, а также и свежий пар. В последнем случае испаритель снабжается инжекторным компрессором *g*, в двух других случаях он отпадает. Преимущество испарителей этой конструкции и состоит в том, что вода в нагревательных элементах не кипит, благодаря чему поверхности нагрева в течение долгого времени остаются свободными от накипи. Загрязнения осаждаются, главным образом, в камерах *b*, откуда они легко могут быть удалены.

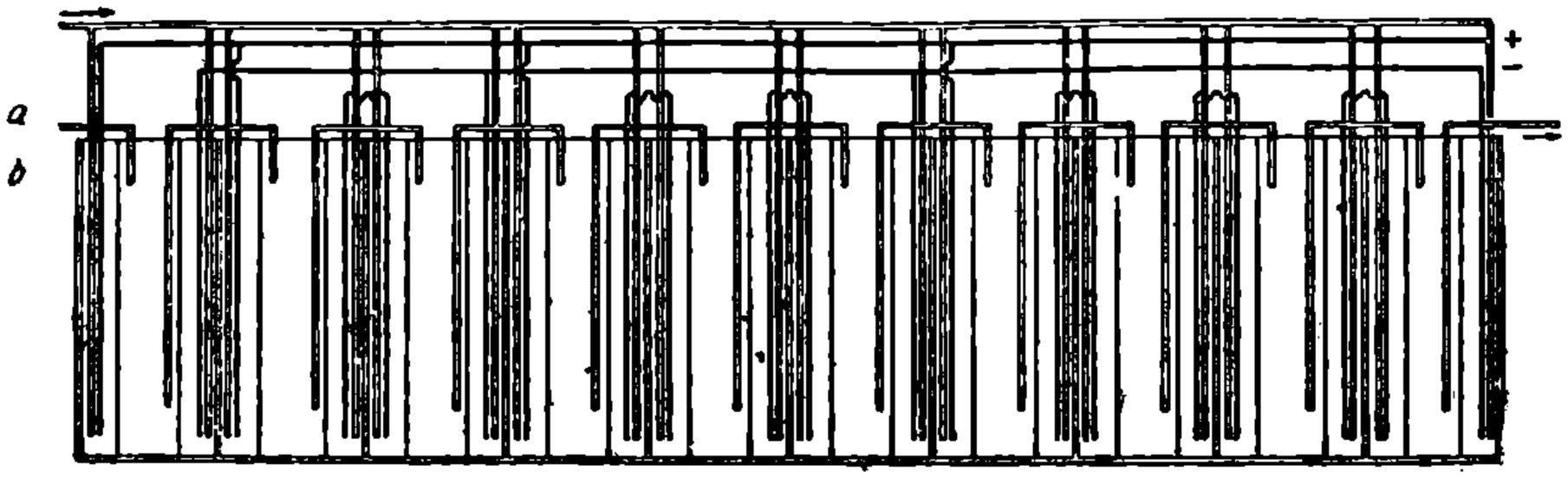


Фиг. 37в. Испаритель Виккерса.

НВ УДУНТ (ДИТ)

2. Электроосмотическое опреснение воды

Электроосмотический метод удаления из воды содержащихся в ней солей основан на движении ионов при электролизе, благодаря чему в принципе представляется возможным подвергнуть опреснению среднюю зону электролитической ячейки. Примеси скопляются при этом в анодном и катодном пространствах. Аппаратура, приме-



Фиг. 38. Удаление солей электроосмотическим способом.

няемая при этом способе, состоит из ряда последовательно включенных в цепь ячеек, снабженных диафрагмами, отделяющими среднюю зону от электродных пространств. Вся ячейка заполняется водой. Под действием электрического тока катионы $Ca^{\cdot\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, $Na^{\cdot}$, H проходят сквозь помещенную перед катодом диафрагму и разряжаются, причем происходят соответствующие химические превращения: кальций и магний выпадают в виде карбоната кальция и гидрата окиси магния; натрий образует едкий натр, водород выделяется в форме газа. Анионы направляются к аноду, на котором хлор выделяется в газообразном виде, сульфатный ион дает серную кислоту. В результате этого движения ионов средняя зона становится все беднее солями. Электрическое сопротивление при этом повышается, что вызывает необходимость повышения напряжения тока. Фирмой Сименс и Гальске этот способ разработан так, что он может получить практическое применение. На фиг. 38 показана схема аппарата, состоящего из десяти трехячейковых агрегатов для опреснения различного типа сырых вод.

Сырая вода поступает в среднее пространство первой ячейки, откуда она проходит затем по сифонным трубкам через средние ячейковые пространства всех десяти агрегатов и покидает последнюю ячейку в опресненном виде. Анодные и катодные пространства одновременно омываются сырой водой в целях удаления скопляющихся здесь продуктов электролиза. Первые 4—5 ячеек включены последовательно, поэтому каждая из них получает лишь $^1/_4$ или $^1/_5$ напряжения в 110 или 220 *в*. Повышение напряжения в следующих ячейках достигается уменьшением числа последовательно включенных ячеек. Преимущество этого способа состоит в том, что из воды одновременно удаляются коллоидальные загрязнения. Однако этот метод пока неприменим для получения больших количеств очищенной воды, требующихся для паросиловых установок, так как он слишком дорог и кропотлив.

НТБ УДУНТ (ДИТ)

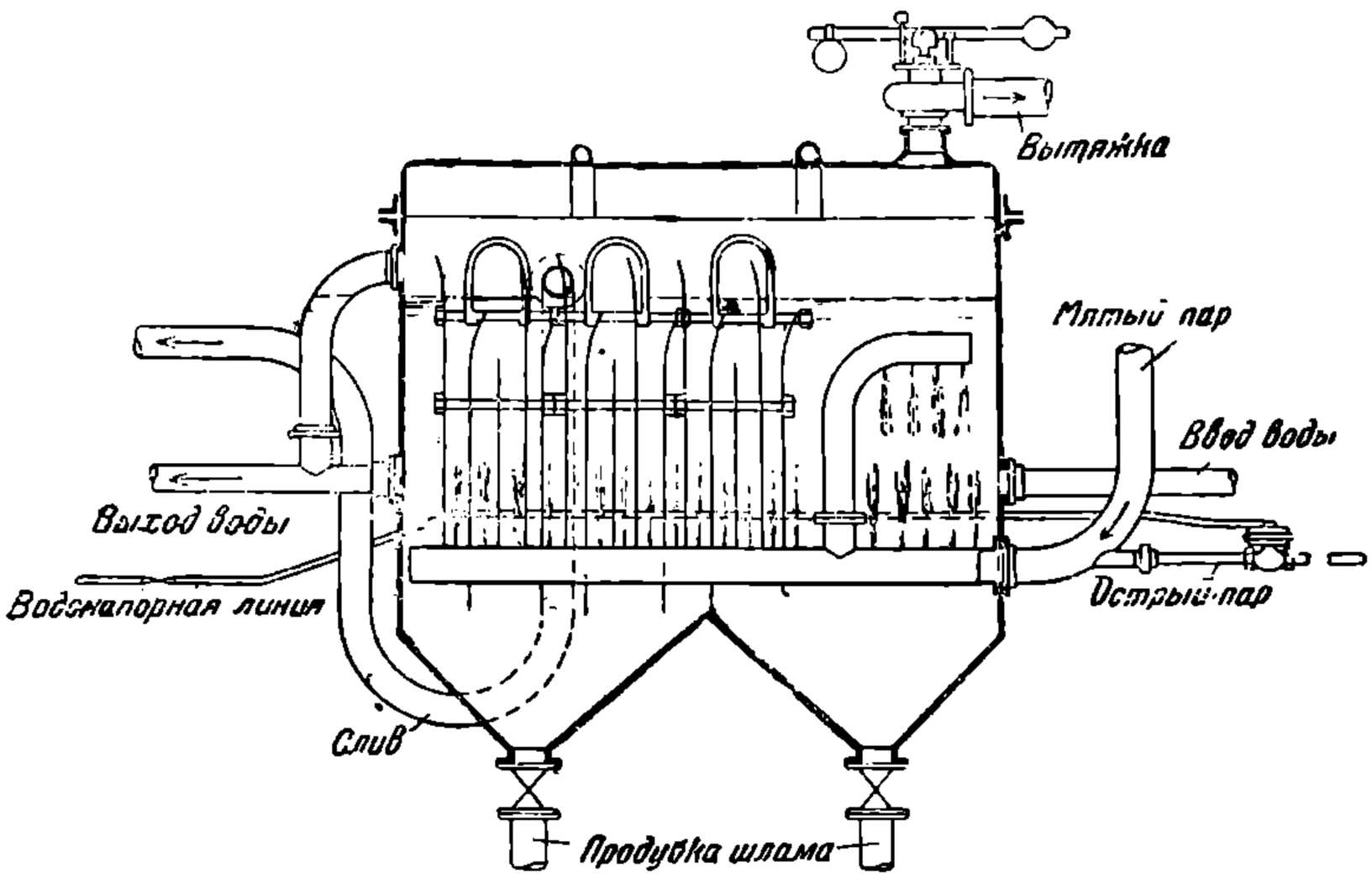
Б. УМЯГЧЕНИЕ ВОДЫ

Удаления накипеобразователей из воды возможно достигнуть с помощью следующих способов:

1) термических;
2) химических и
3) термохимических.

1. Термический метод удаления накипеобразователей

Принцип термического умягчения состоит в разложении бикарбонатов путем нагрева воды, имеющего целью перевести в осадок соответствующие накипеобразователи. Этим способом устраняется, следовательно, лишь временная жесткость. Пригоден он, главным образом, для вод с высокой карбонатной жесткостью и небольшой постоянной жесткостью, а также для вод, постоянная жесткость которых равняется 0. В качестве источника тепла служит, главным образом, отработавший пар или отбросное тепло. Экономически выгодным этот способ будет лишь там, где имеется в распоряжении дешевый источник тепловой энергии и где приходится подвергать умягчению не слишком большое количество воды.

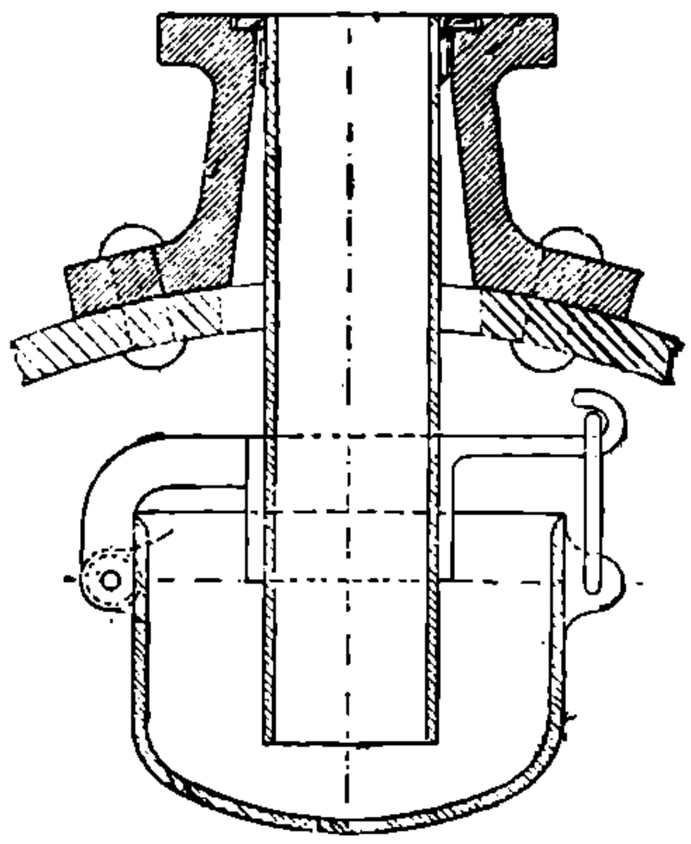


Фиг. 39. Пластинчатый кипятильник (Бальке).

На практике полное удаление карбонатов термическим методом умягчения в течение короткого промежутка времени связано с известными трудностями. Поэтому чрезвычайно важно знать главнейшие закономерности, лежащие в основе термического разложения бикарбонатов и прежде всего — зависимость процесса разложения их от условий кипячения и присутствия других веществ. В этом направлении автором был поставлен ряд обстоятельных лабораторных опытов, которые в известной мере выясняют влияние этих условий. Хотя эти опыты полностью еще не закончены, укажем здесь, что

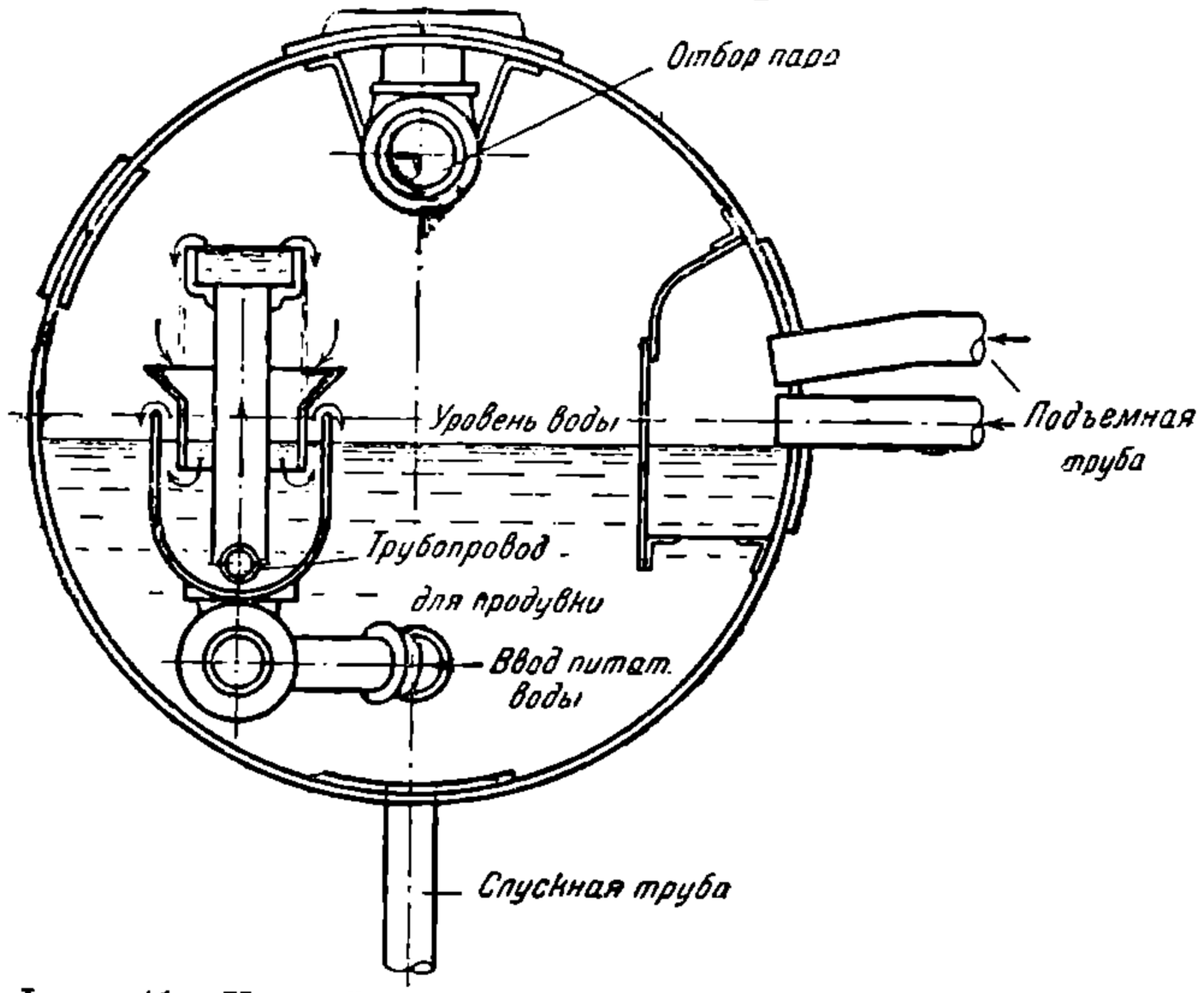
НБ УДУНТ (ДИТ)

осаждение карбонатов при кипении ускоряется: 1) благодаря прибавлению небольшого количества едкого натра (импфирование гидратом окиси натрия); 2) путем увеличения поверхности кипящей воды; 3) путем интенсификации процесса кипячения (перемешивание). На основе полученных лабораторных данных, повидимому, окажется возможным чисто термическое умягчение осуществить также и на практике. Во всяком случае эти данные дают общие руководящие указания для улучшения существующих методов термического умягчения.



Фиг. 40. Устройство для ввода питательной воды в паровое пространство котла (бельгийский тип).

Наиболее известным аппаратом для термического умягчения является пластинчатый кипятильник Бальке, показанный на фиг. 39. Сырая вода в передней части кипятильника быстро нагревается острым паром до 100° С и затем проводится через пластинчатые элементы. Карбонаты частью осаждаются на пластинах в виде накипи, одновременно выделяющийся шлам собирается в воронках, из которых он затем может быть удален. Пластинчатые элементы соединены в пучки, которые легко вынимаются из аппарата. Благодаря наличию эластичных скреплений накипь отделяется от пластин легко. Умягчение производится при атмосферном давлении. Положительная сторона этого способа состоит в том, что умягченная вода получается свободной от газов. Общее содержание солей в умягченной по этому способу воде оказывается меньше, чем при химических способах ее очистки.



Фиг. 41. Устройство для ввода питательной воды в паровое пространство котла (американский тип, по Спеллеру).

Термическое умягчение можно проводить также и в самом котле. Питательная вода с этой целью вводится в паровое пространство, где струя воды распределяется по расположенным друг над другом тарелкам или отбойным листам. При этом вода нагревается настолько, что карбонаты выпадают, а она подвергается дегазации. Подобное

НБ УГЭУНТ (ДИТ)

устройство показано на фиг. 40 в том виде, в каком оно часто применяется в Бельгии. На фиг. 41 изображен аппарат, получивший широкое распространение в Америке. К недостаткам этого метода необходимо отнести выпадение карбонатов в самом котле — момент, играющий весьма существенную роль при котлах высоких давлений и производительности. Применение термического умягчения внутри котла должно быть поэтому ограничено лишь котлами малочувствительного типа.

В известной мере к термическому способу умягчения относятся также аккумуляторы тепла. Применение их дает возможность умягчать воду с большим эффектом, но конструкцию аккумуляторов следовало бы усовершенствовать. Термическое умягчение в соединении с одновременной дегазацией воды имеет значительные перспективы для крупных силовых станций, где этот способ умягчения может быть применен с использованием для подогрева отъемного пара.

2. Химические методы умягчения воды

Задача химических методов умягчения заключается в удалении из воды накипеобразующих солей кальция и магния путем соответствующей обработки ее химическими реактивами. По роду реакций, характерных для этого метода, различают два способа: а) способ осаждения, б) способ катионного обмена (пермутитовый метод).

Способ импфирования не представляет собой метода умягчения воды в собственном смысле слова. Он преследует лишь цель перевода бикарбонатов в соединения, обладающие большей растворимостью. Он не относится поэтому к данному разделу, и мы скажем о нем подробнее ниже.

а) Способ осаждения

Умягчение воды методами осаждения основано на переводе солей кальция и магния в нерастворимые соединения. Известь осаждается при этом в виде карбоната кальция $CaCO_3$, магний — в виде гидрата окиси $Mg(OH)_2$. Эти соединения переводятся в осадок путем обработки воды едким натром NaOH, известью CaO, содой Na_2CO_3, едким баритом $Ba(OH)_2$, карбонатом бария $BaCO_3$ или алюминатом бария $Ba(AlO_2)_2$. Принципиально применим здесь также и фосфат натрия Na_3PO_4. Однако препятствием к умягчению воды одним фосфатом натрия, а равно и соединениями бария является высокая стоимость этих реагентов. Тем не менее эти соединения заслуживают нашего полного внимания в качестве присадок при коррекционном способе очистки воды.

Задача умягчения воды, таким образом, состоит в том, чтобы получить воду, по возможности свободную от солей жесткости. Чтобы достичь надлежащего эффекта умягчения методом осаждения, необходимо соблюдать нижеследующие условия:

1. Растворы реагентов должны иметь соответствующую постоянную концентрацию.

2. Должны быть обеспечены постоянство и равномерность дози-

НБ УДУНТ (ДПТ)

ровки этих растворов, причем количество их для осаждения накипеобразователей должно всегда находиться в правильном отношении к составу и количеству протекающей через водоочиститель воды.

3. Реакции обмена должны по возможности протекать быстро и обеспечивать высокую степень умягчения.

4. Должны быть устранены побочные реакции, препятствующие умягчению.

5. Должна быть обеспечена значительная быстрота осветления жидкости в резервуарах очистителя.

6. Надлежит избегать избытка реактивов свыше нормы.

7. Реакции умягчения должны проходить в водоочистителе до конца.

Основной характерной чертой всех способов умягчения методом осаждения является медленность течения соответствующих химических реакций. Причиной этого является высокая степень разбавления солей, содержащихся в очищаемой воде. Увеличение скорости реакций может быть достигнуто повышением температуры, сильным перемешиванием смеси воды с реагентами, тщательным перемешиванием реагентов с водой уже в самом начале присадки реагентов и, наконец, прибавлением соответствующих специфических катализаторов. Среди этих способов практическое применение получил лишь первый. Специфических катализаторов-ускорителей до сего времени еще не найдено. Впрочем, было предложено применять в качестве таковых выделившиеся осадки накипеобразователей.

Незначительная скорость реакции умягчения требует применения реакционных резервуаров большой емкости; резервуары эти нужны для того чтобы обеспечить время взаимодействия, необходимое для достижения соответствующего химического равновесия и осаждения образовавшихся осадков. В целях осветления умягченной воды во всех случаях следует рекомендовать включение в агрегат фильтров соответствующей конструкции.

При прибавлении реагентов в т е о р е т и ч е с к и необходимом количестве состояние равновесия реакций, носящих в основном обратимый характер, устанавливается при 5—7° нем. очищенной воды (при холодном умягчении) и при 3—5° нем. (при умягчении с подогревом). Эти пределы несколько колеблются в зависимости от состава сырой воды: они достигают 6—8° нем. для вод с значительным содержанием магнезиальных солей, а также таких, которые содержат органические коллоиды, если умягчение происходит при обычной температуре, и 4—7° нем., если таковое осуществляется с подогревом. Воды, содержащие магнезиальные соли лишь в виде следов и вовсе не содержащие гумусовых веществ, при обработке их реагентами в теоретическом количестве умягчаются до 4—5° нем. при обычной температуре и примерно до 3° нем. при подогреве. На практике поэтому приходится применять избыток реагентов в размере 10—20%, что позволяет снижать жесткость до 1—2° нем. Эти моменты иллюстрирует диаграмма фиг. 42. Умягчение воды ниже 1° нем. остаточной жесткости возможно при применении обычного способа осаждения лишь путем введения в очищаемую воду большего избытка реагентов.

НТБ УДУНТ (ДНТ)

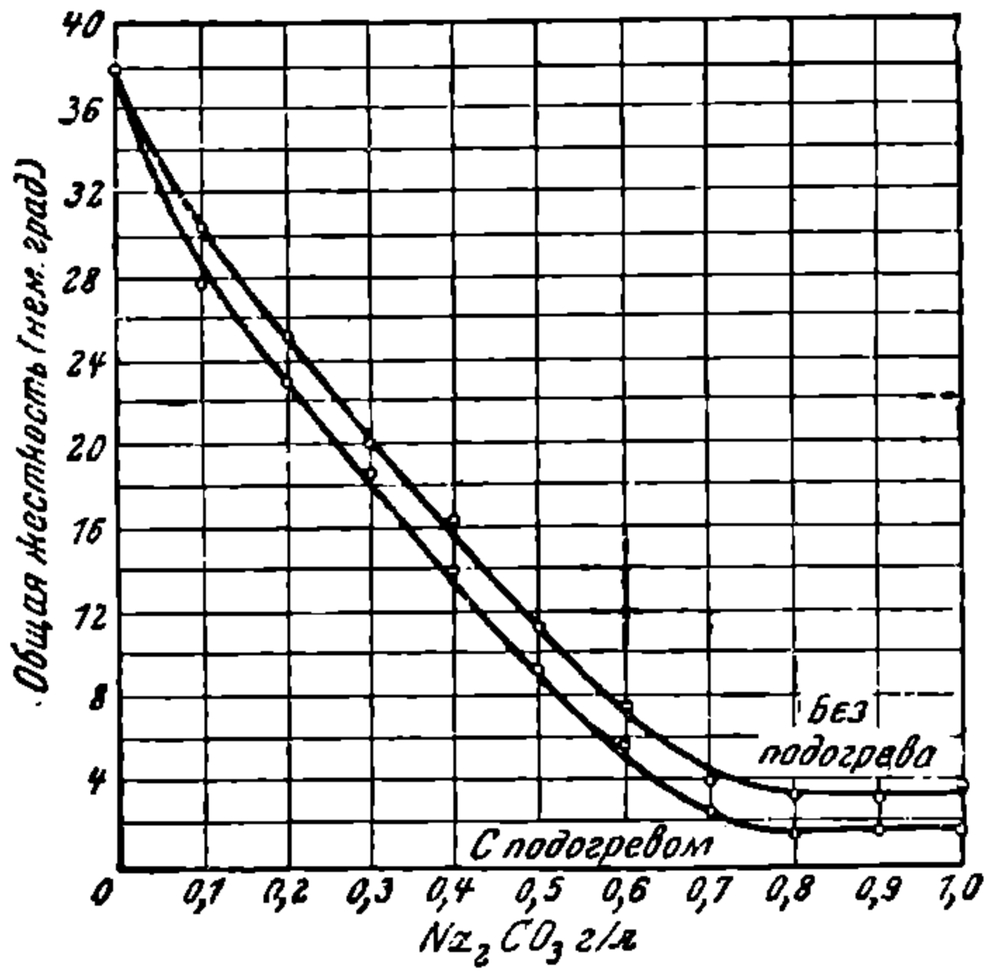
Достаточная степень умягчения, вполне удовлетворяющая практическим требованиям, может быть достигнута, если будут приняты во внимание следующие моменты:

1. Надлежащий размер реакционных и отстойных резервуаров. Емкость их должна равняться, по крайней мере, двойной-тройной часовой производительности водоочистителя.

2. Скорость прохождения воды в водоочистителе при умягчении с подогревом должна быть меньше 1 *мм/сек*, а при холодном умягчении — меньше 0,35 *мм/сек*.

3. Температура в водоочистителе должна равняться, по крайней мере, 80° С.

4. Водоумягчитель должен при эксплоатации обслуживаться достаточно квалифицированным персоналом.



Фиг. 42. Диаграмма процесса умягчения при увеличивающейся дозировке соды (и неизменной присадке извести); по данным лабораторных опытов.

Большое значение скорости прохождения жидкости в водоочистителе придают также и в Америке. В качестве нормальной там принята скорость в пределах от 0,25 до 0,35 *мм/сск*.

Переходим к краткому обзору важнейших способов умягчения. Здесь приходится прежде всего различать способы с применением одного и двух реагентов. При способах, относящихся в первой группе, в качестве реагента для осаждения применяют один из следующих: известь, соду, едкий натр, едкий барит, алюминат бария. Способы, относящиеся ко второй группе, характеризуются применением двух реагентов для осаждения накипеобразователей, причем они взаимно восполняют друг друга. К этой группе относится наиболее распространенный содово-известковый метод очистки. Нет никакой надобности приводить здесь полностью все существующие методы умягчения; вполне достаточно будет ограничиться лишь упоминанием наиболее важных из них.

1. Содово-известковый способ. При этом способе известь осаждает содержащиеся в воде бикарбонаты кальция и магния, соли магния и свободную углекислоту в виде нерастворимых соединений карбоната кальция и гидрата окиси магния, а сода переводит в осадок остающиеся в растворе соли кальция, а также избыток извести. Реакции, характеризующие процесс умягчения указанным способом, приведены в табл. 8 и 9. Из них табл. 8 иллюстрирует течение процесса умягчения в том виде, в каком он в большинстве случаев приводится, причем эта таблица является неполной и неверной. Табл. 9 содержит схему фактического хода реакций, причем в ней указаны также и наиболее важные побочные реакции.

НБ УДУНТ (ДИТ)

Таблица 8

Схема содово-известкового умягчения

Соли, содержащиеся в сырой воде		Реагент	Продукты реакции	
			в осадке	в растворе
Временная, карбонатная жесткость	Бикарбонат кальция $Ca(HCO_3)_2$ +	Известь $Ca(OH)_2$ =	Карбонат кальция $2CaCO_3$ +	Вода $2H_2O$
	Бикарбонат магния $Mg(HCO_3)_2$ +	$Ca(OH)_2$ =	Гидрат окиси магния $Mg(OH)_2 + CaCO_3$	Вода и углекислота $H_2O + CO_2$
Углекислота CO_2 +		$Ca(OH)_2$ =	$CaCO_3$ +	H_2O
Постоянная, карбонатная жесткость	Сульфат кальция (гипс) $CaSO_4$ +	Сода Na_2CO_3 =	$CaCO_3$ +	Глауберова соль Na_2SO_4
	Хлорид кальция $CaCl_2$ +	Na_2CO_3 =	$CaCO_3$ +	Поваренная соль $2NaCl$
	Сульфат магния $MgSO_4$ +	Na_2CO_3 =	Карбонат (гидрат окиси магния) $MgCO_3$ или + $Mg(OH)_2$	Na_2SO_4
	Хлорид магния $MgCl_2$ +	Na_2CO_3 =	$MgCO_3$ или + $Mg(OH)_2$	$2NaCl$

В литературе нередко можно встретить указания на то, что в водоочистителях, работающих по содово-известковому методу, одновременно удаляется также и кремневая кислота. Этот взгляд является, как показали опыты автора, совершенно неправильным. Содержащаяся в воде кремневая кислота при содово-известковом методе осаждается в форме силиката кальция лишь самое большое в размере 30—50%.

Известь и сода обычно прибавляются к очищаемой воде в виде насыщенной известковой воды. Необходимо иметь в виду, что растворимость извести в воде с повышением температуры падает. Вода, поступающая в сатуратор, поэтому ни в коем случае не должна подвергаться нагреванию. Применение известкового молока или порошкообразной извести следует считать неправильным, во-первых, потому, что при этом нельзя достичь правильной дозировки извести, а с другой стороны, применение извести в указанной форме оказывает неблагоприятное влияние на формирование хлопьев осадков накипеобразователей. Происходящий при этом процесс изображен на фиг. 43. В сосуде *1* содержится вода, обработанная известковой во-

НБ УДУНТ (ДИТ)

Таблица 9

Схема содово-известкового умягчения

Соли, содержащиеся в сырой воде	Реагент	Продукты реакции	
		в осадке	в растворе
Временная, карбонатная жесткость	Бикарбонат кальция $Ca(HCO_3)_2$ + Бикарбонат магния	Известь $Ca(OH)_2$ =	Карбонат кальция $2\,CaCO_3$ + Гидрат окиси магния (карбонат кальция)	Вода H_2O Вода и углекислота
	$Mg(HCO_3)_2$ +	$Ca(OH)_2$ =	$Mg(OH)_2 + CaCO_3$ +	$H_2O + CO_2$
Углекислота CO_2 +		$Ca(OH)_2$ =	$CaCO_3$ +	H_2O
Постоянная, некарбонатная жесткость	Сульфат кальция (гипс) $CaSO_4$ + Хлорид кальция	Сода Na_2CO_3 =	$CaCO_3$ +	Глауберова соль Na_2SO_4 Поваренная соль
	$CaCl_2$ +	Na_2CO_3 =	$CaCO_3$ +	$2NaCl$
	Сульфат магния $MgSO_4$ + Хлорид магния	Известь $Ca(OH)_2$ =	Гидрат окиси магния $Mg(OH)_2$ +	Гипс $CaSO_4$ Хлорид кальция
	$MgCl_2$ +	$Ca(OH)_2$ =	$Mg(OH)_2$ +	$CaCl_2$
Образовались при обработке реагентами	$CaSO_4$ +	Na_2CO_3 =	$CaCO_3$ +	Na_2SO_4
	$CaCl_2$ +	Na_2CO_3 =	$CaCO_3$ +	$2NaCl$

Побочные реакции:

$$Ca(OH)_2 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + 2NaOH,$$

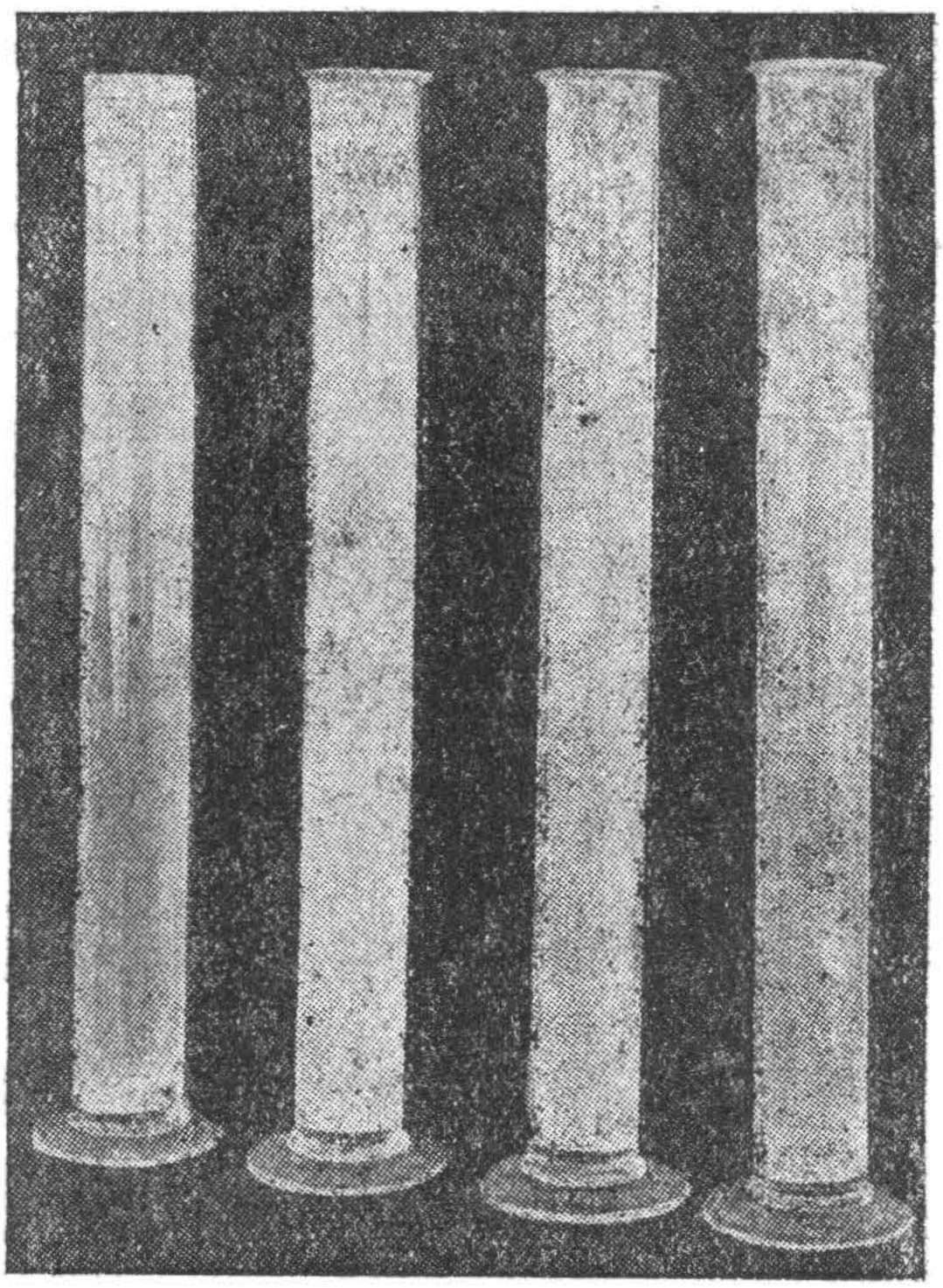
$$Ca(HCO_3)_2 + 2NaOH = CaCO_3 + Na_2CO_3 + 2H_2O,$$

$$Mg(HCO_3)_2 + 2NaOH = Mg(OH)_2 + Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O$$

и т. д.

НБ УДУНТ (ДНТ)

дой; в сосуде *2* — порошкообразной известью; в сосуде *3* — концентрированным известковым молоком; в сосуде *4* — разбавленным известковым молоком. Все они были прибавлены одновременно. На рисунке отчетливо видно, какую роль играет при этом род введенной извести: известковая вода уже прореагировала, и образовавшиеся хлопья полностью осели на дно сосуда. В сосудах же *2* и *3*, в которые было прибавлено известковое молоко и порошкообразная известь, реакция образования хлопьев еще не закончилась. Действие разбавленного известкового молока сходно с действием известковой воды.



I *II* *III* *IV*

Фиг. 43. Эффект осаждения карбонатной жесткости в зависимости от характера присадки извести.

Цилиндр *I*—присадка прозрачной известковой воды
Цилиндр *II*—присадка порошкообразной извести.
Цилиндр *III*—присадка концентрированного известкового молока.
Цилиндр *IV*—присадка разбавленного известкового молока.

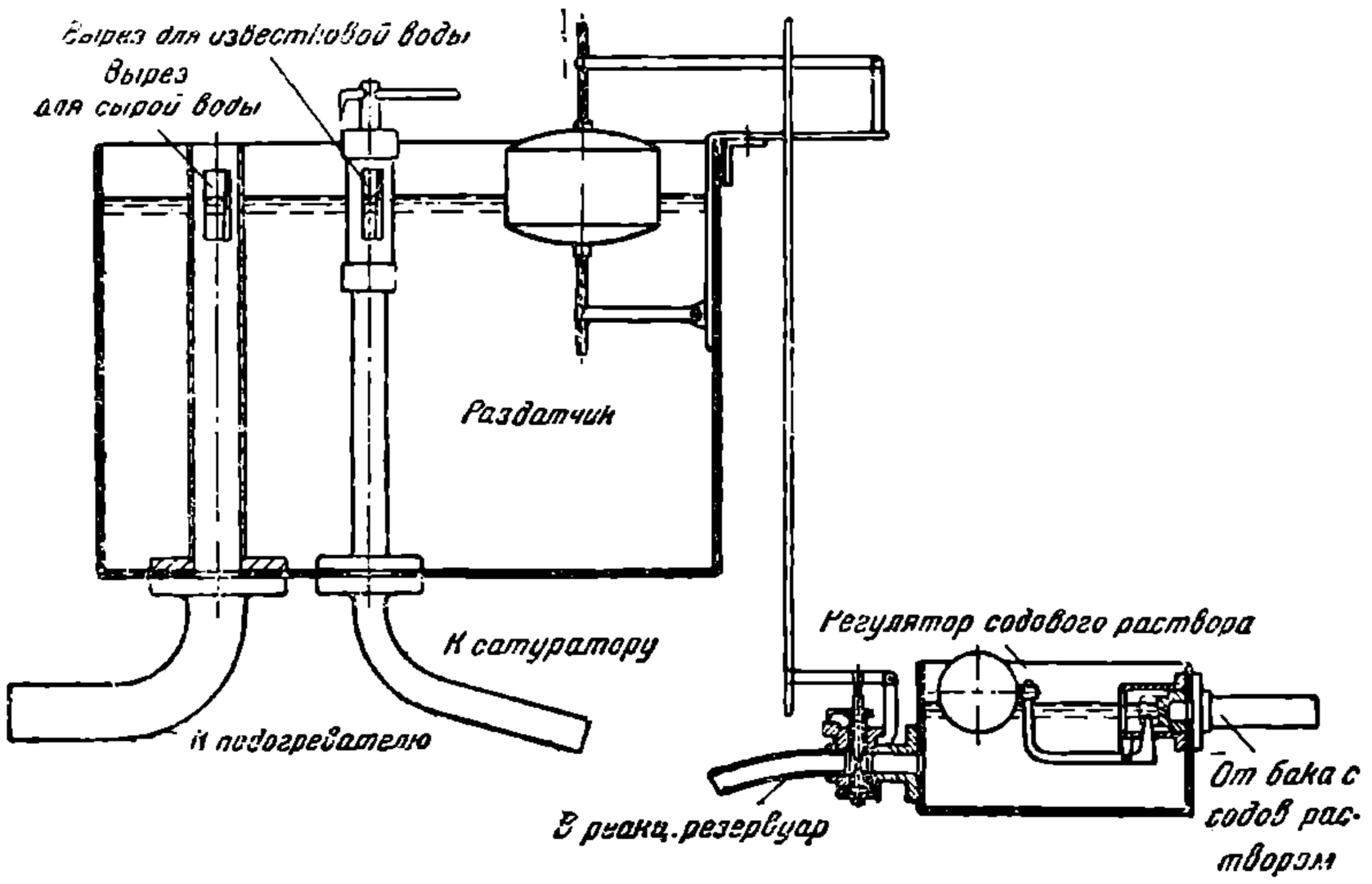
Равным образом весьма тщательно должен быть приготовлен и раствор соды. На дне сосуда, в котором производится растворение, кальцинированная, безводная сода может дать более или менее крупных размеров куски кристаллической соды, которые растворяются лишь с большим трудом. Поэтому при изготовлении раствора соды последнюю надлежит прибавлять к воде незначительными порциями. Всего лучше растворять соду при подогреве с помощью пара при интенсивном перемешивании до получения щелока определенной плотности. Последнюю надлежит возможно чаще проверять ареометром.

Установка, работающая по содово-известковому методу, состоит обычно из четырех частей: резервуара для приготовления раствора соды, дозировочного приспособления, резервуара для смешивания реагентов с умягченной водой и отстойников. Следует рекомендовать включение в агрегат водоочистителя быстродействующего фильтра, лучше даже двух, из которых каждый попеременно находился бы в работе, в то время как другой подвергался очистке. Точно так же весьма существенным является устройство подогревателя, причем следует, однако, следить за тем, чтобы одновременно не подвергалась нагреву вода, поступающая в сатуратор.

Принцип работы всех содово-известковых водоочистителей в основном один и тот же; поступающая в водоочиститель вода де-

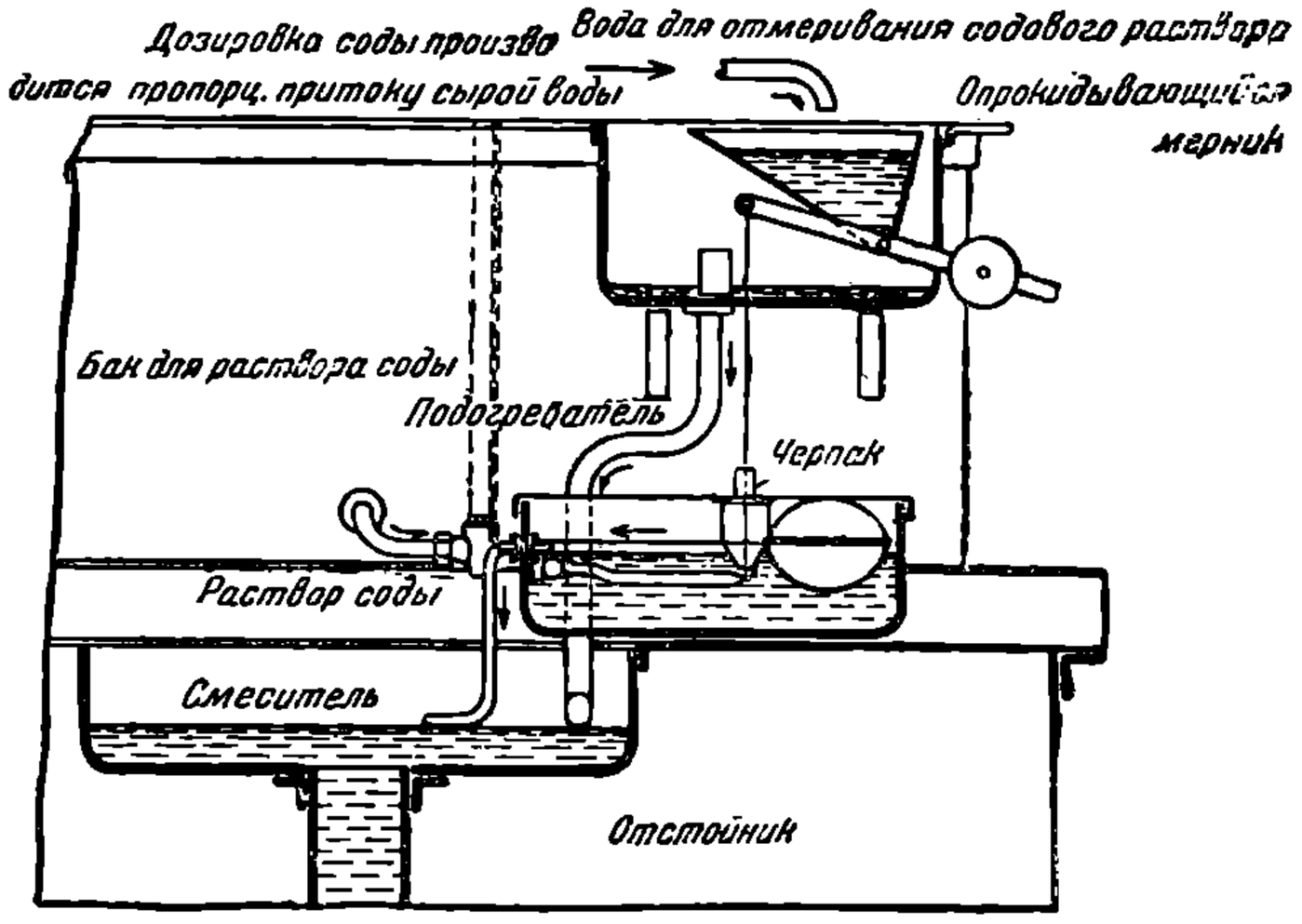
НБ УДУНТ (ДИТ)

лится с помощью специального приспособления на несколько частей. Одна часть ее идет в сатуратор, откуда она выходит и попадает в смеситель и отстойник в виде известковой воды; другая часть сырой воды используется для приведения в действие приспособления



Фиг. 44. Раздатчик фирмы Рейхлинг.

для дозировки содового раствора, причем соответствующее количество его поступает в смеситель, наконец, третья часть поступает в смеситель после подогрева ее в подогревателе.

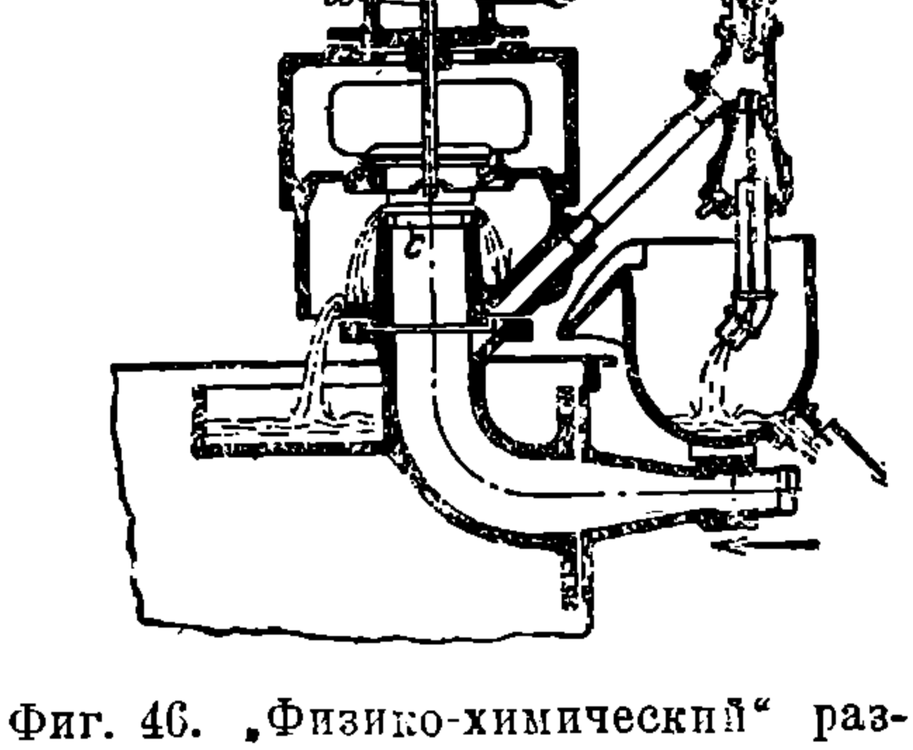


Фиг. 45. Раздатчик с опрокидывающимся мерником и черпаком фирмы Зейферт.

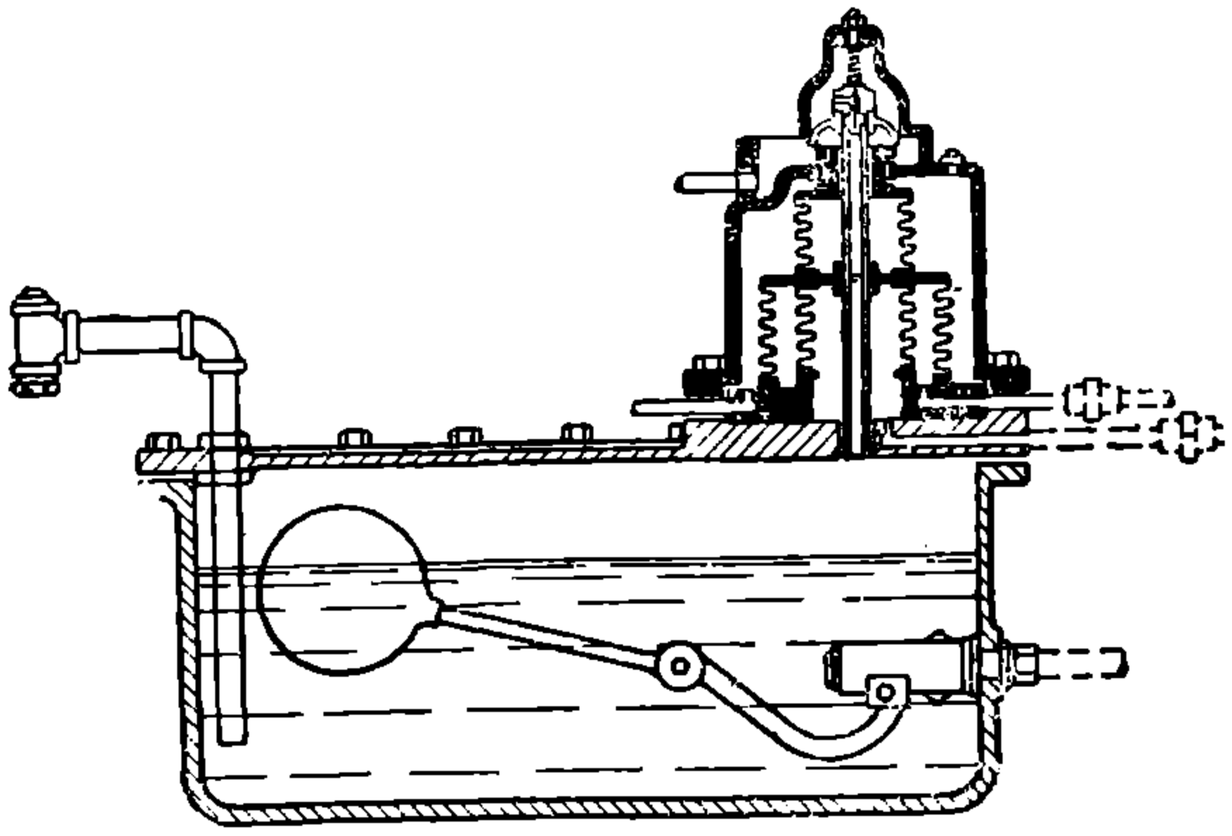
Центр тяжести как при содово-известковом умягчении, так и при других способах осаждения лежит в дозировочных приспособлениях, представляющих собою вместе с тем и наиболее уязвимое место этих

НБ УДУНТ (ДИТ)

установок. Назначение дозировочных приспособлений состоит в подаче в смеситель известковой воды и содового раствора в количествах, строго соответствующих поступающему в водоочиститель количеству сырой воды и ее химическим свойствам. Конструкторы стремятся соблюсти это условие, вводя в свои аппараты вспомогательные приспособления самого разнообразного типа. Сюда относятся: регулирующие вентили и краны, шиберы и пропорциональные распределители, поплавковые вентили, сифоны, наливные колеса, диференциальные регуляторы и целый ряд других. На фиг. 44 и 45 показаны два дозировочных приспособления, принцип действия которых ясен из чертежа. Дозировочные приспособления новой американской конструкции показаны на фиг. 46 и 47. Одно из них (фиг. 46) представляет собой «физико-химический» раздатчик. Основной деталью прибора является поршень *e*, к концу штока которого прикреплена шайба *c*. Поршень со штоком *d* и прикрепленной к нему шайбой свободно перемещается, двигаясь под действием диференциального давления вниз и под действием напора струи раствора реактива, подаваемого центробежным насосом и ударяющего в шайбу, вверх. Под действием противоположных сил поршень занимает некоторое положение равновесия, при котором количество сырой воды, проходящей через сопло *f*, оказывается пропорциональным количеству раствора реагента, проходящего через соответствующее сопло и поступающего в водоочиститель. Другой тип диференциального раздатчика изображен на фиг. 47.



Фиг. 46. „Физико-химический“ раздатчик.



Фиг. 47. Раздатчик диференциального давления.

В чрезвычайной мере опасно слепо полагаться на автоматическую работу дозировочных приспособлений. Единственно, что гарантирует в полной мере безупречную работу водо-

НБ УДУНТ (ДИТ)

очистительных устройств — это беспрерывный и четкий контроль их работы. К эксплоатационному контролю относится химический анализ извести, соды, раствора соды, известковой, сырой и очищенной воды. Анализ сырой воды должен производиться один раз в день, а очищенной — примерно два раза в смену. Определения, которые должны производиться, следующие:

а) в сырой воде: временная и постоянная жесткость, взвешенные вещества (грубые дисперсоиды), хлориды, сульфаты, свободная углекислота, кислород и органические вещества (окисляемость);

б) в очищенной воде: определения те же, что и в сырой воде, кроме того, испытание на избыток реагентов (соды, едкого натра, бикарбоната натрия);

в) в конденсате: жесткость, сухой остаток, углекислота и кислород;

г) в питательной воде: жесткость, хлориды, сульфаты, щелочность, растворенные газы;

д) в котловой воде (один раз в день): щелочность (сода и едкий натр), плотность, хлориды, сульфаты, кремневая кислота, нитраты, натронное число, содо-сульфатное отношение;

е) в известковой воде: содержание извести;

ж) раствор соды: плотность;

з) известь и сода: однократное определение чистоты продуктов при их получении, время от времени — анализ выборочных проб.

Выполняя указанные исследования, необходимо пользоваться уже готовыми типовыми бланками (формулярами), которые должны заполняться ежедневно и передаваться лицу, стоящему во главе очистительной установки. При этом все записи должны содержать примечания химика, который ни в коем случае не должен довольствоваться лишь формальным выполнением анализов, но обязан принимать самое деятельное участие в каждодневной оценке качества работы установки. Работа водоочистителя в целом может протекать нормально лишь в том случае, если эксплоатационный надзор и лабораторный контроль осуществляются одновременно, взаимно дополняя и помогая друг другу.

Далее, необходимо выработать премиальную систему вознаграждения для обслуживающего установку технического персонала в соответствии со специфическими условиями работы данного водоочистителя в зависимости от эффекта умягчения и расхода химических реагентов.

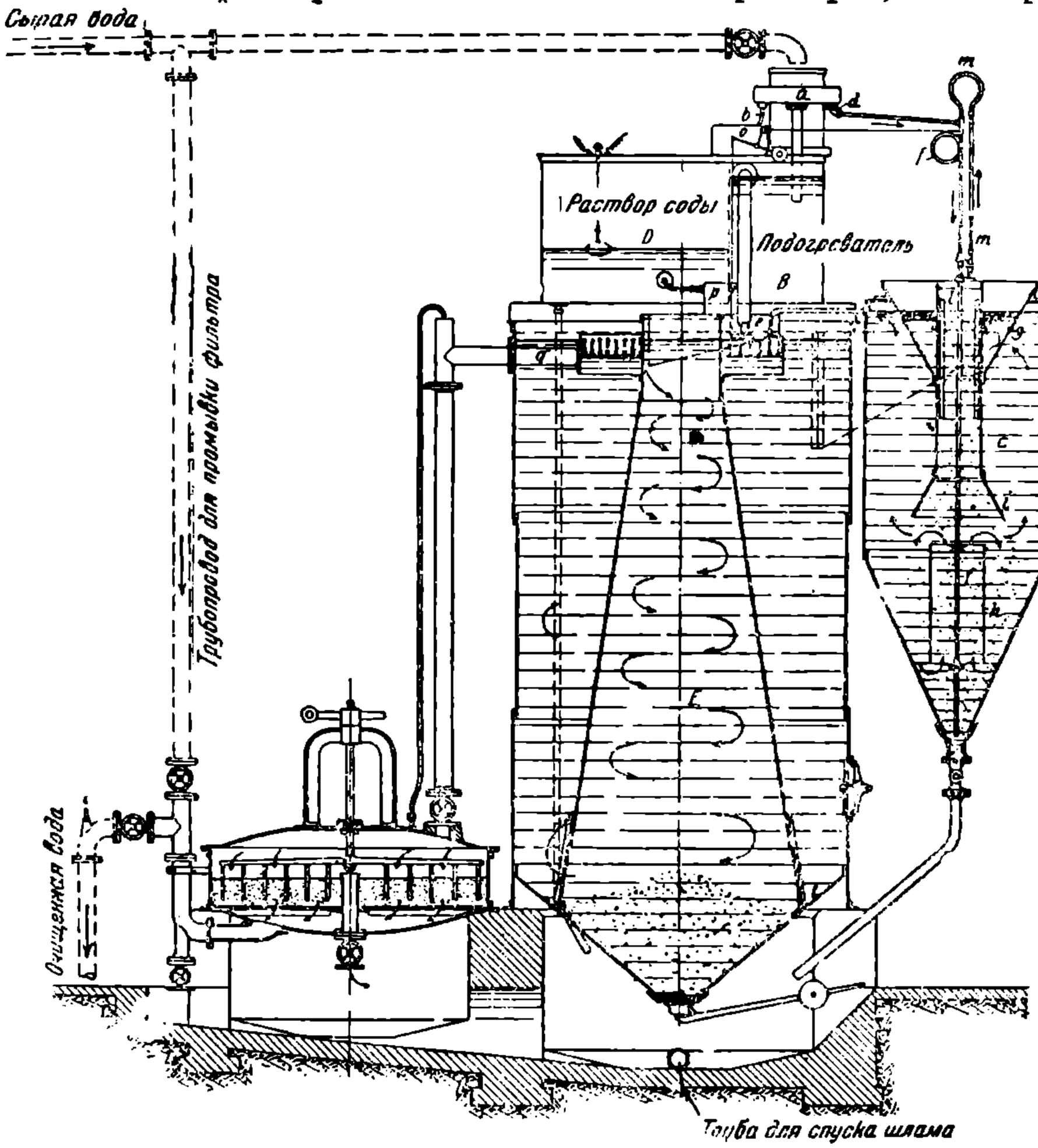
Приведенные выше соображения касательно наблюдения за водоочистителем и их работой относятся к установкам всех систем, но не ко всем котельным установкам, так как намеченную нами программу контроля в состоянии будут выполнять целиком лишь только крупные электроцентрали и промышленные предприятия, располагающие хорошо оборудованными лабораториями. Надлежащий контроль следует проводить также и на более мелких предприятиях или установках, организуя его с максимально достижимой для них четкостью и осуществляя его с помощью хотя бы небольшой лаборатории, поскольку таковая оказывается им под силу. Связанные с этим затраты, включая сюда и вознаграждение химика, без сомне-

НБ УДУНТ (ДИТ)

ния, окупятся в результате повышенной эффективности работы водоочистительного устройства.

На фиг. 48 схематически показан содово-известковый водоумягчитель современного типа, работающий с подогревом сырой воды, идущей на умягчение, и снабженный специальным фильтром.

Очень часто фильтры помещают в отстойнике, в верхней его части. Если эти фильтры не слишком малых размеров, что нередко



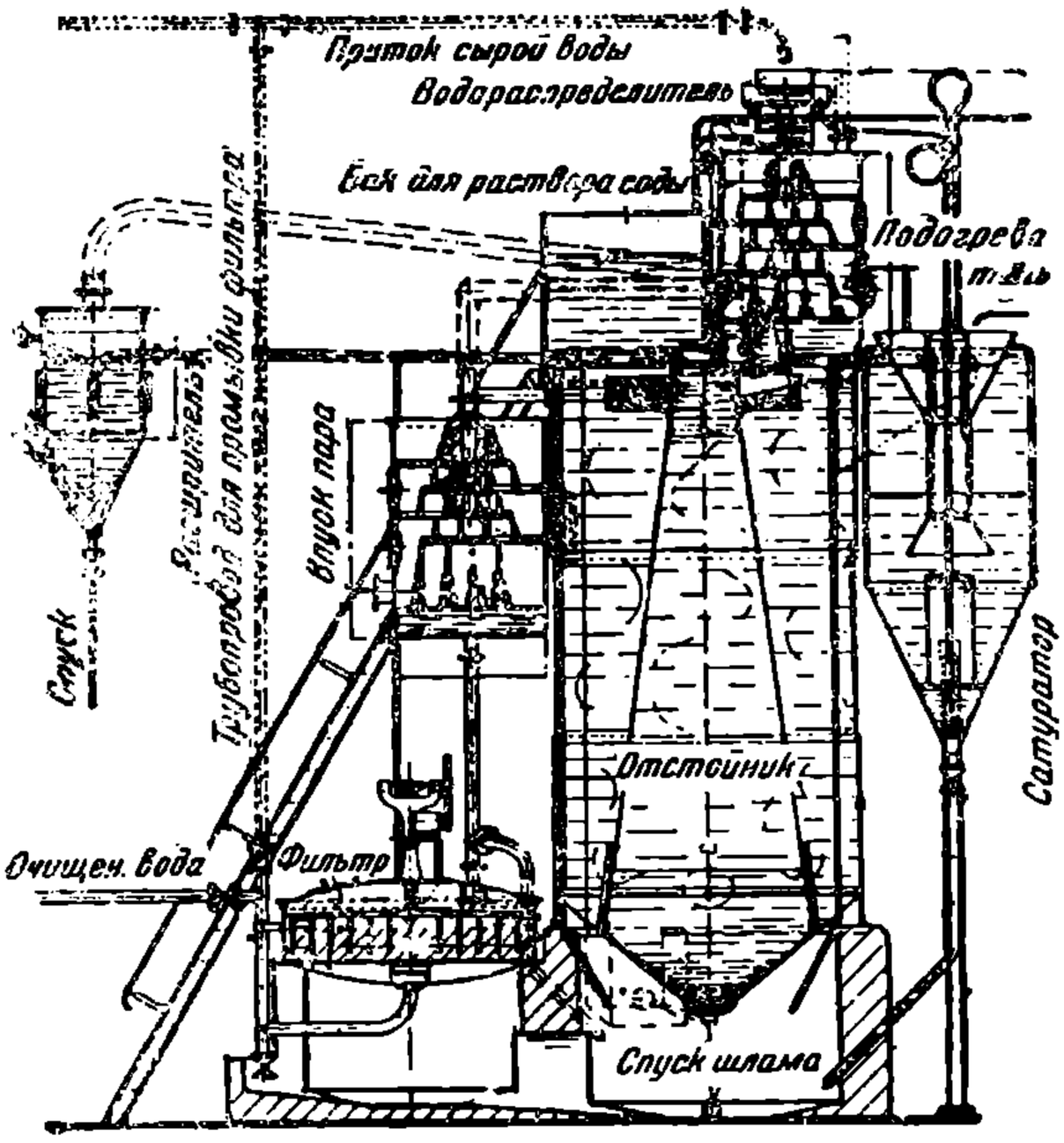
Фиг. 48. Содово-известковый водоочиститель с подогревателем и фильтром (конструкции фирмы Штейнмюллер).

имеет место, они заслуживают внимания, если фильтрующий материал состоит из древесной шерсти. Древесную шерсть следует применять после предварительной обработки ее горячим содовым раствором.

Относительно эксплоатации водоочистителя, изображенного на фиг. 48, необходимо заметить, что диаметр верхнего сечения конусообразного сатуратора должен быть таким, чтобы он обеспечивал скорость истечения известковой воды в верхнем ее слое при максималь-

НБ УДУНТ (ДИТ)

ном ее расходе не выше 0,1 *мм/сек*. Избыток реагентов должен быть таким, чтобы в очищенной воде оставалось примерно 20 *мг/л* едкого натра и 50 *мг/л* соды. Само собой разумеется, что эти цифры могут колебаться в ту или иную сторону в зависимости от условий эксплоатации водоочистителя (и свойств очищаемой воды. *П. А.*) Этот избыток реагентов, прибавляемых к воде для осаждения накипеобразователей, постепенно накапливается в котле, откуда он затем должен периодически удаляться. Во избежание связанных с этим потерь реагентов работу содово-известковых водоочистителей комбинируют с методом обратной подачи этой воды в котел. Некоторая часть котловой воды по этому способу беспрерывно направляется в особый очиститель, в котором содержащиеся в ней реагенты используются для умягчения сырой воды, и вода подвергается одновременно нагреву, а не закончившиеся в котле реакции частью переносятся в очиститель. Другая часть котловой воды проходит через теплообменник, где она отдает свое тепло сырой воде.



Фиг. 49. Регенеративный содово-известковый водоочиститель с подогревателем, дегазером и фильтром (конструкция фирмы Штейнмюллер).

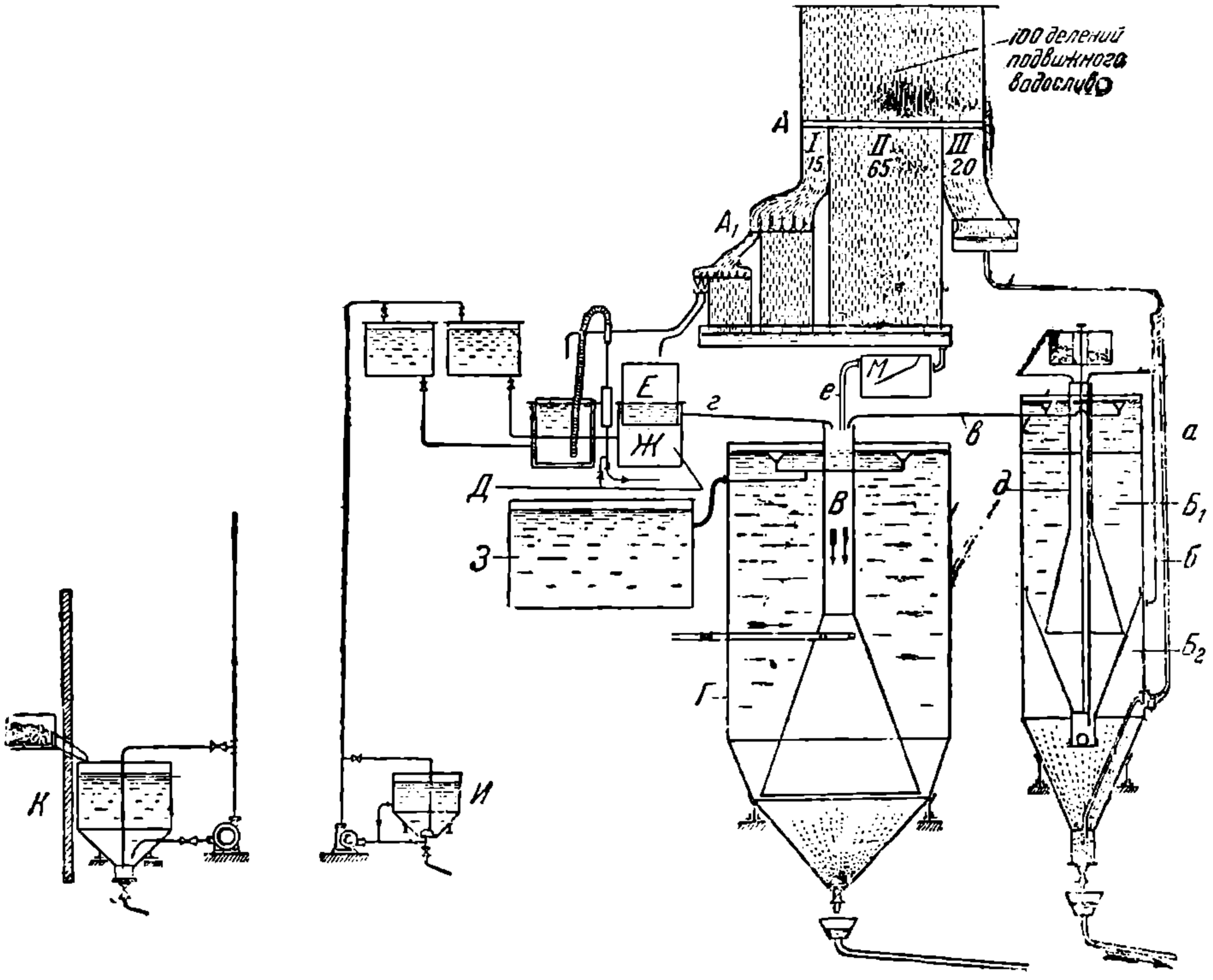
Схема подобного регенеративного содово-известкового очистителя современного типа, снабженного дегазером, показана на фиг. 49. Умягчение сырой воды в такого рода умягчителях можно доводить до 1° нем. и даже ниже, причем работу водоочистителя можно легко контролировать. Очевидно, что расход реагентов (соды и извести) при применении этого способа уменьшается в соответствии с количеством едкого натра и соды, содержащихся в части котловой воды, подаваемой в очиститель. Отсюда возникает необходимость применения специального измерительного прибора для определения количества котловой воды, используемой для умягчения сырой воды в очистителе.

Водоочиститель «Струя»[1] (конструкция Г. Б. Красина и И. Г. Перчихина). Водоочиститель «Струя» (фиг. 49а) состоит из следующих основных элементов: из водораспределителя, состоящего из подвижного A и неподвижного A_1 водосливов, двухступенчатого сатуратора, состоящего из двух частей: верхней $Б_1$ и нижней $Б_2$.

[1] Дополнение переводчика.

НТБ УДУНТ (ДИТ)

смесительной трубы *В*, отстойника *Г*, дозировочного приспособления *Д* и бака для очищенной воды *З*. Работа водоочистителя осуществляется следующим образом: вся вода, подлежащая умягчению, поступает в открытый сосуд, снабженный перегородками (на схеме не показанными), и проходя по нему, теряет первоначальную скорость и спокойным потоком сливается через широкое прямоугольное сливное отверстие в передней стенке сосуда, так называемый подвижной водослив, ограниченный снизу горизонтальным порогом, а с боков — вертикальными стенками сосуда.



Фиг. 49а. Схема водоочистителя „Струя".

Двумя перегородками, передвигающимися на общем стержне параллельно друг другу и устанавливаемыми в зависимости от химических свойств умягчаемой и умягченной воды на том или ином из 100 делений, нанесенных на стержне, вся струя воды делится на три неравные части *I*, *II* и *III*. Струя воды *I* с подвижного водослива подвергается дальнейшему делению на двух или даже трех неподвижных водосливах A_1, определенная доля ее поступает в подвижный бак *Е*, свободно плавающий на поверхности раствора реактива (соды) в резервуаре *Ж* дозировочного приспособления *Д*, из которого она вытесняет соответствующее ей количество реагента, выливающегося по трубопроводу *г* в горло смесителя *В*.

НТБ УДУНТ (ДИТ)

Остальная часть струи воды *I* присоединяется к основной массе сырой воды, т. е. к струе *II*. Последняя, пройдя подогреватель *М*, поступает в смеситель *В*. Третья струя воды *III*, отсеченная на подвижном водосливе, по трубопроводу *а* направляется в нижнее отделение $Б_2$ сатуратора. Здесь она приходит в соприкосновение с находящейся в конусообразной части известью. Обогащенная последней вода в количестве, равном поступившему в нижнее отделение сатуратора количеству сырой воды, вытесняется по трубопроводу *б* в нижнюю часть верхнего отделения сатуратора, здесь она вновь встречает известь и достигает полного своего насыщения.

Насыщенная известковая вода по трубопроводу *в* выливается в смеситель *В*.

Известь в виде известкового молока подается перед пуском аппарата в нижнюю часть верхнего и нижнего отделений сатуратора через находящуюся в средине его трубу *д* из известкового бака. В последний известковое молоко, приготовленное на вспомогательном устройстве *К*, подается насосом.

С понижением концентрации известковой воды нижнего отделения сатуратора до определенной нормы (до 20—30° нем.) оно опоражнивается от остатков отработавшей извести через спускной вентиль, и в него через шаровой клапан спускается известь, находящаяся в верхнем отделении сатуратора $Б_1$. Принцип двойного насыщения, по которому работает сатуратор, позволяет, с одной стороны, длительно получать насыщенную известковую воду, а с другой — максимально использовать активную часть извести, загружаемой в сатуратор.

Основная масса сырой воды смешивается с реагентами (содовым раствором и насыщенной известковой водой) в смесителе *В*. Последний представляет собой широкую приемную трубу, с расположенным в верхней ее части рядом тарелок, снабженных попеременно центральными и периферическими отверстиями. Реакции обменного разложения реагентов с содержащимися в сырой воде накипеобразователями совершаются частью в смесителе, частью в отстойнике, представляющем собой резервуар, объем которого равняется не менее 3-часовой производительности водоочистителя.

Выпадающие продукты реакции собираются на дне отстойника и периодически удаляются из него через спускной вентиль.

Умягченная вода, освобожденная в значительной мере от взвешенных продуктов реакции отстаиванием, подвергается дополнительному осветлению на фильтре из древесной шерсти (стружек), помещаемом в верхней части отстойника. Пройдя фильтр, прозрачная умягченная вода поступает в бак очищенной воды *3*. В новейшей конструкции аппарата «Струя» Монтажно-технический трест (б. Котлотурбина) взамен фильтров древесной шерсти предусматривает фильтрацию воды, прошедшей отстойник, на гравиевых (кварцевых) фильтрах [1].

---

[1] Подробности, касающиеся эксплоатации водоочистителя «Струя», приведены в брошюре: Н. Н. Андреев, Инструкция по умягчению воды на аппарате «Струя», Госэнергоиздат, 1934 г.

НБ УДУНТ (ДИТ)

Водоочиститель системы Гордон[1] (фиг. 49б) состоит из водораспределительных приборов *1* и *2*, раздатчика легко растворимых реагентов *28*, *29* и *30*, сатуратора *9*, отстойного резервуара *36*, известкового бака *20* с ручной или приводной (в зависимости от производительности аппарата) мешалкой, водоподогревателя, соплового или каскадного — в зависимости от рода пара, служащего для нагрева (нередко применяются также поверхностные подогреватели, например, в случаях большого расхода безмасляного пара в целях получения конденсата), запасных баков для реактивных растворов *34*, соответствующей арматуры и трубопроводов. Известковый бак с мешалкой устанавливается на нижнем полу помещения водоочистительной установки, и приготовляемое в нем известковое молоко подается по трубе *18* в закрытую воронку сатуратора при помощи парового эжектора или, еще надежнее, при помощи центробежного насоса.

Действие аппарата заключается вкратце в следующем: подлежащая очистке и умягчению вода поступает в систему водораспределителей *1* и *2*, где она разделяется на пропорциональные струи, в конечном счете направляемые: а) в подогреватель (при холодной очистке водоподогреватели отсутствуют, и главная масса воды направляется непосредственно в смесительное устройство); б) на сатуратор (через воронку *11* полого вала *10*) и в) на малое гидравлическое колесо раздатчика реагентов *28*.

Струя воды, отнятая в водосливе водораспределительного устройства и направленная в сатуратор, есть точное количество приготовляемого в нем насыщенного и прозрачного известкового раствора, отводимого из сатуратора, выше его фильтра, в предсмеситель. В этот же предсмеситель поступают горячая вода из подогревателя, все растворы реагентов вместе с водой, отработавшей на маленьком гидравлическом колесе раздатчика *28*.

Сатуратор имеет внутри одну или несколько конических перегородок, разделяющих его на отдельные камеры. В верхней части его помещен фильтр *46*. Из воронки *11* вода течет по полому валу *10* и через трубные ответвления *15* вала вытекает вблизи днища сатуратора, где тщательно перемешивается с известью, подаваемой в верхнюю камеру в виде известкового молока через воронку. Загруженная известь, отработав в верхних камерах, переводится через патрубок *21* с задвижкой или краном *22* в нижнюю камеру. Получение насыщенного раствора достигается в описываемом аппарате тем, что в нижней камере реактив, полуиспользованный в верхнем отделении сатуратора, перемешивается с неочищенной водой, служащей для его насыщения, действием мешалки *14* и трубчатых отростков *15*, а также действием самых струй воды, вытекающих через эти вращающиеся трубные отростки. Известковый раствор, заполнив всю нижнюю камеру сатуратора, попадает в нижнюю часть средней камеры, где он встречается со свежей загрузкой реактива (сатуратор работает по принципу противотока), с которым тщательно пе-

---

[1] Дополнение переводчика. Заимствовано из книги И. Л. Гордон, Вода в теплосиловом хозяйстве, 1932, стр. 299.

НБ УДУНТ (ДИТ)

ремешивается действием мешалок *13* и *12*. Все мешалки вместе с валом сатуратора вращаются от электрической передачи, установленной вместе с мотором на сатураторе. Мощность электрического мотора колеблется в зависимости от производительности аппарата от 2,25 до 1 *л. с.* По мере заполнения нижней камеры известковый раствор освобождается от механических примесей и осадков, осаждающихся благодаря тому, что действие мешалки *14* не распространяется на верхнюю часть камеры, лежащую выше успокоительной сетчатой перегородки *23*. Для подобной же цели имеется сетчатая перегородка и в верхней камере. Насыщенный реактивом известковый раствор проходит затем снизу вверх через фильтр и по трубе *24* поступает в предсмеситель.

Раздатчик для прочих реактивов состоит из небольшого сосуда, разделенного на отделения вертикальными перегородками. В одном отделении вращается маленькое гидравлическое колесо, а в других — рабочих отделениях — помещаются рабочие реактивные растворы. Гидравлическое колесо вращается от произвольно изменяемой струи воды, отнимаемой в водосливном устройстве водораспределителей. С колесом связаны маленькие черпачки *29*, забирающие реактивный раствор из одного отделения и выливающие его через воронку *31* в смесительное устройство.

Растворы легко растворимых реагентов, притекающие по мере расходования из запасных баков *34*, удерживаются в рабочих отделениях прибора *28* на постоянном уровне, например, при помощи поплавкового устройства или сливной трубы.

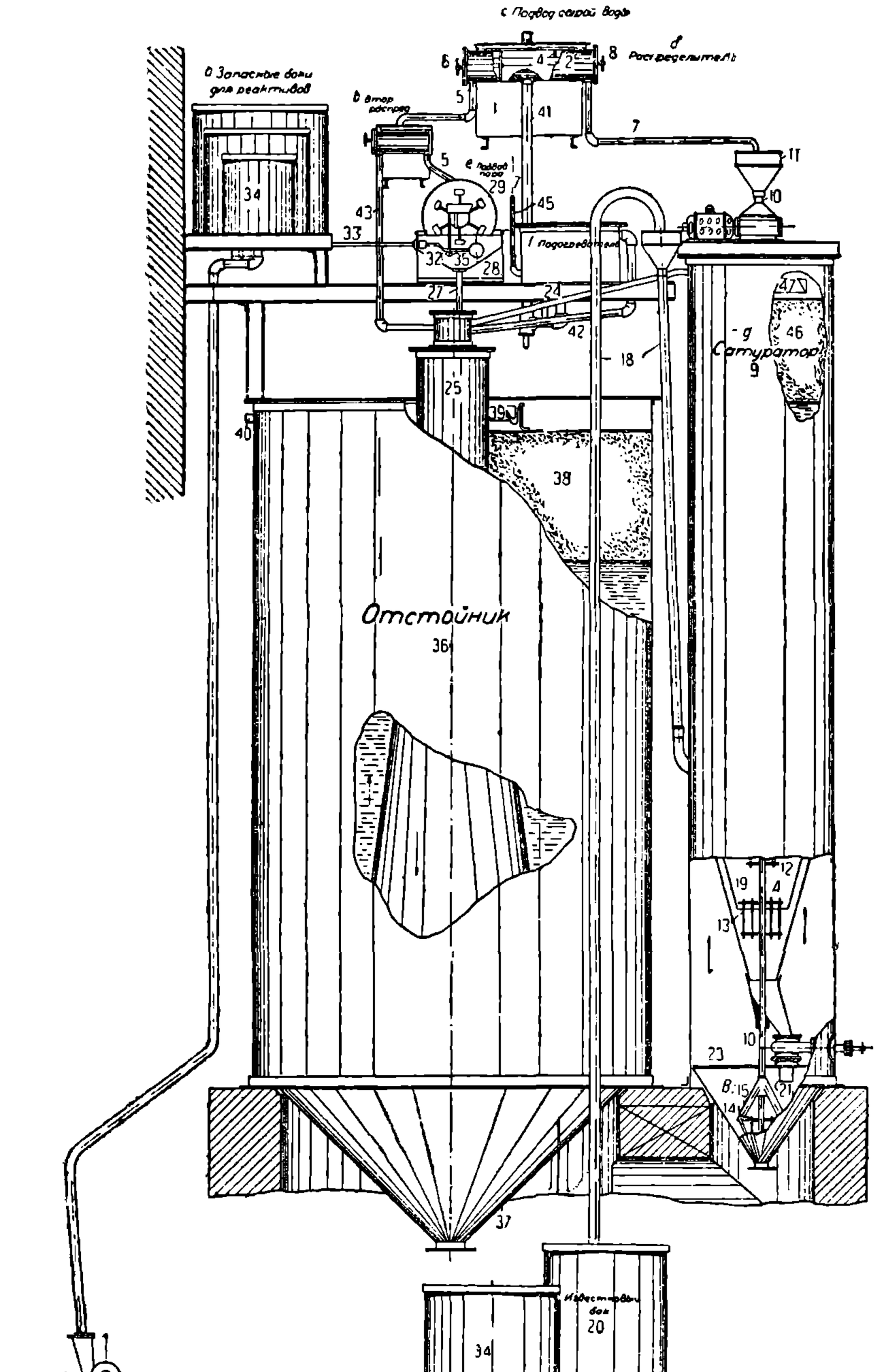
Перестановкой соответствующих цилиндрических дисков, плотно пригнанных к обработанной внутренней поверхности цилиндров водораспределительных устройств, можно в требуемых пределах регулировать величину струи воды, падающей на колесо раздатчика *28*, а следовательно, и число оборотов колеса. Этим самым регулируется и количество растворов, подаваемых ковшиками *29*.

Тщательно приготовленная смесь очищаемой воды и всех потребных растворов стекает из предсмесителя в смесительное устройство, обыкновенно располагаемое внутри трубы *25* в верхней ее части. Оно состоит из ряда наклонных выемных перегородок, благодаря особенному расположению которых многократно и резко изменяется направление жидкости, удлиняется ее путь и достигается полное перемешивание воды с реактивными растворами.

В смесительную камеру иногда подводится пар для дополнительного подогрева умягчаемой воды.

В смесительной камере жидкость и выделившиеся из нее в большом количестве осадки стекают по коническому уширению трубы *25* вниз со все уменьшающейся скоростью, причем умягченная вода по выходе из трубы поднимается с незначительной скоростью через кольцевой выход в верхнюю часть отстойника по направлению к фильтру *38*, которого она достигает уже значительно осветленной. Выше фильтра прозрачная и мягкая вода покидает отстойник *36* через кольцевой жолоб *39*. Осадки же сползают вниз, собираются на коническом днище отстойника резервуара и удаляются оттуда периодически.

НБ УДУНТ (ДИТ)



Фиг. 49б. Схема водоочистителя системы Гордон.

НБ УДУНТ (ДНТ)

Расчет количеств извести и соды

Целесообразнее всего производить расчет реагентов, исходя из эквивалентных весов накипеобразователей, содержащихся в неочищенной воде, а также и реагентов, применяемых для их осаждения. Для быстрого расчета можно воспользоваться приводимыми ниже формулами. В этих формулах V обозначает число миллиграмм-эквивалентов карбонатных ионов (временная жесткость); Ca — миллиграмм-эквивалентов ионов кальция (известковая жесткость); Mg — миллиграмм-эквивалентов ионов магния (магнезиальная жесткость); CO_2 — миллиграмм-эквивалентов свободной углекислоты. Теоретически необходимое количество реактивов определяется по формулам:

а) для извести: $(V + Mg + CO_2) \cdot 28$ *г/м*³;

б) для соды: $(Ca + Mg - V)$ 53 *г/м*³.

Полученные числовые значения необходимо разделить на коэфициент чистоты соответствующих реагентов. Так, например, если содержание извести в техническом продукте было найдено равным 80%, то соответствующий коэфициент чистоты a будет равен 0,8. Соответствующий коэфициент для соды обозначим через b. Далее, расчет реагентов необходимо вести с 10—20% избытком. Вследствие этого полученные числовые значения необходимо умножить на 1,1 или на 1,2. Таким образом фактически потребное количество реагентов при избытке таковых в 10% против теоретического может быть рассчитано по следующим формулам:

а) для извести: $\dfrac{(V + Mg + CO_2) \cdot 28 \cdot 1{,}1}{a}$ *г/м*³;

б) для соды: $\dfrac{(Ca + Mg - V) \cdot 53 \cdot 1{,}1}{b}$ *г/м*³.

Свободной углекислотой можно при этом пренебречь, в особенности при умягчении с подогревом.

Для получения миллиграмм-эквивалентов необходимо количество соответствующих ингредиентов, найденных анализом и выраженных в *мг/л*, разделить на их эквивалентные веса. Наиболее часто встречающиеся при этом эквивалентные веса следующие: кальций Ca — 20, известь CaO — 28, бикарбонат HCO_3 — 61; магний Mg — 12,16; окись магния MgO — 20, 16; сода Na_2CO_3 — 53; углекислота CO_2 — 22.

2. Умягчение с помощью едкого натра. Содово-известковый способ может быть изменен, причем для удаления солей временной жесткости и магния взамен извести может быть применен едкий натр. Химические реакции при этом в основе остаются те же, что и при содово-известковом способе, с той лишь разницей, что при взаимодействии едкого натра с солями карбонатной жесткости карбоната кальция образуется вдвое меньше и взамен получается эквивалентное количество соды (табл. 10). При нейтрализации свободной углекислоты точно так же образуется сода, а не карбонат кальция. Благодаря этому соответственно уменьшается присадка соды. Этот способ уместен в том случае, когда умягчению подвергается вода, временная и постоянная жесткость которой приблизительно равны. В этом случае

НТБ УДУНТ (ДИТ)

Таблица 10

Соли, содержащиеся в сырой воде		Реагент	Продукты реакции	
			в осадке	в растворе
Временная, карбонатная жесткость	Бикарбонат кальция $Ca(HCO_3)_2$ +	Едкий натр $2NaOH$ =	Карбонат кальция $CaCO_3$ +	Сода и вода Na_2CO_3 + $+2H_2O$
	Бикарбонат магния $Mg(HCO_3)_2$ +	$4NaOH$ =	Гидрат окиси магния $Mg(OH)_2$ +	$2Na_2CO_3$ + $+2H_2O$
Углекислота CO_2 +		$2NaOH$ =		Na_2CO_3 + $+2H_2O$
Постоянная, некарбонатная жесткость	Сульфат кальция $CaSO_4$ +	Сода Na_2CO_3 =	$CaCO_3$ +	Глауберова соль Na_2SO_4
	Хлорид кальция $CaCl_2$ +	Na_2CO_3 =	$CaCO_3$ +	Поваренная соль $2NaCl$
	Сульфат магния $MgSO_4$ +	Na_2CO_3 =	Карбонат (гидрат окиси) магния $MgCO_3$, в частности, + $Mg(OH)_2$	Na_2SO_4
	Хлорид магния $MgCl_2$ +	Na_2CO_3 =	$MgCO_3$, в частности, + $Mg(OH)_2$	$2NaCl$

количество соды, образующееся при устранении временной жесткости едким натром, оказывается вполне достаточным для устранения также и постоянной жесткости. Обработка одним едким натром оказывается недостаточной, если в этом случае содержание магния превышает содержание извести.

Для расчета количеств химических реагентов, необходимых для умягчения по этому способу, можно воспользоваться следующими формулами, в которых значения V, Ca, Mg, CO_2 тождественны с уже указанными выше, а c обозначает коэфициент чистоты едкого натра,

а) для едкого натра: $\frac{(V + Mg + CO_2) \cdot 40 \cdot 1{,}1}{c}$ $г/м^3$ технического едкого натра;

б) для соды: теоретически

$$(Ca + Mg - V) \cdot 53 - (V + Mg + CO_2) \cdot 53 = (Ca - 2V - CO_2) \cdot 53,$$

практически

$$\frac{(Ca - 2V - CO_2) \cdot 53 \cdot 1{,}1}{b}$$ $г/м^3$ технической соды.

НБ УДУНТ (ДПТ)

Если придать приведенному равенству форму

$$[\text{Ca} - (2V + \text{CO}_2)] \cdot \frac{53 \cdot 1{,}1}{b},$$

то получается, что прибавка соды является излишней в том случае, если $2V + \text{CO}_2$ будет равно или больше, чем Ca. В этом случае воду следует умягчать обработкой одним едким натром.

Возникает вопрос, является ли применение извести и едкого натра равноценным или один из этих реагентов имеет известное преимущество перед другим. Преимущество извести, вообще говоря, состоит в ее дешевизне. Достоинством едкого натра является его легкая растворимость, что дает возможность легко получать раствор постоянной крепости. Эффект, достигаемый с помощью известковой воды, всегда более или менее колеблется. Обстоятельные опыты, поставленные автором, показали, что остаточная жесткость очищенной воды в случае применения одного лишь едкого натра оказывается несколько ниже, чем в случае применения известковой воды.

Применение одного едкого натра или едкого натра и соды приводит к упрощению контрольных анализов, так как отпадает контроль за работой сатуратора.

3. Содово-регенеративный способ умягчения. Умягчение воды с помощью одной соды возможно лишь для таких вод, которые совершенно не содержат солей временной жесткости и не содержат магния, что вряд ли может встретиться на практике. Поэтому умягчение с помощью соды в настоящее время практикуется лишь в связи с применением так называемого регенеративного метода, при котором едкий натр, образующийся в котле в результате гидролиза, используется для осаждения солей временной жесткости и магния в сырой воде в особом очистителе. Происходящие при этом химические реакции аналогичны тем, которые приведены нами выше при рассмотрении умягчения воды с помощью едкого натра и соды.

Важную роль при содово-регенеративном способе играет определение количества котловой воды, которое должно быть переведено из котла в очиститель. Оно зависит от общего содержания солей в котловой воде и должно быть сообразовано с условиями эксплоатации данной котельной установки. Недостатком содово-регенеративного способа является то, что содержание солей в воде при применении этого способа не уменьшается, а с другой стороны, имеют место тепловые потери. За последнее время, однако, способ Некара (Neckar) и другие, ему аналогичные, в этом отношении улучшены. В очиститель направляют лишь одну часть котловой воды, в то время как другая часть ее отдает свое тепло в теплообменниках, причем используется перепад тепла при уменьшении давления пара [1]. На фиг. 50 показана схема регенеративного способа Некара.

Расчет необходимого количества соды производится на основе анализа химического состава сырой и котловой воды, причем в целях упрощения расчетов отношение количества сырой воды к котловой, подаваемой в очиститель, должно оставаться постоянным. Однако

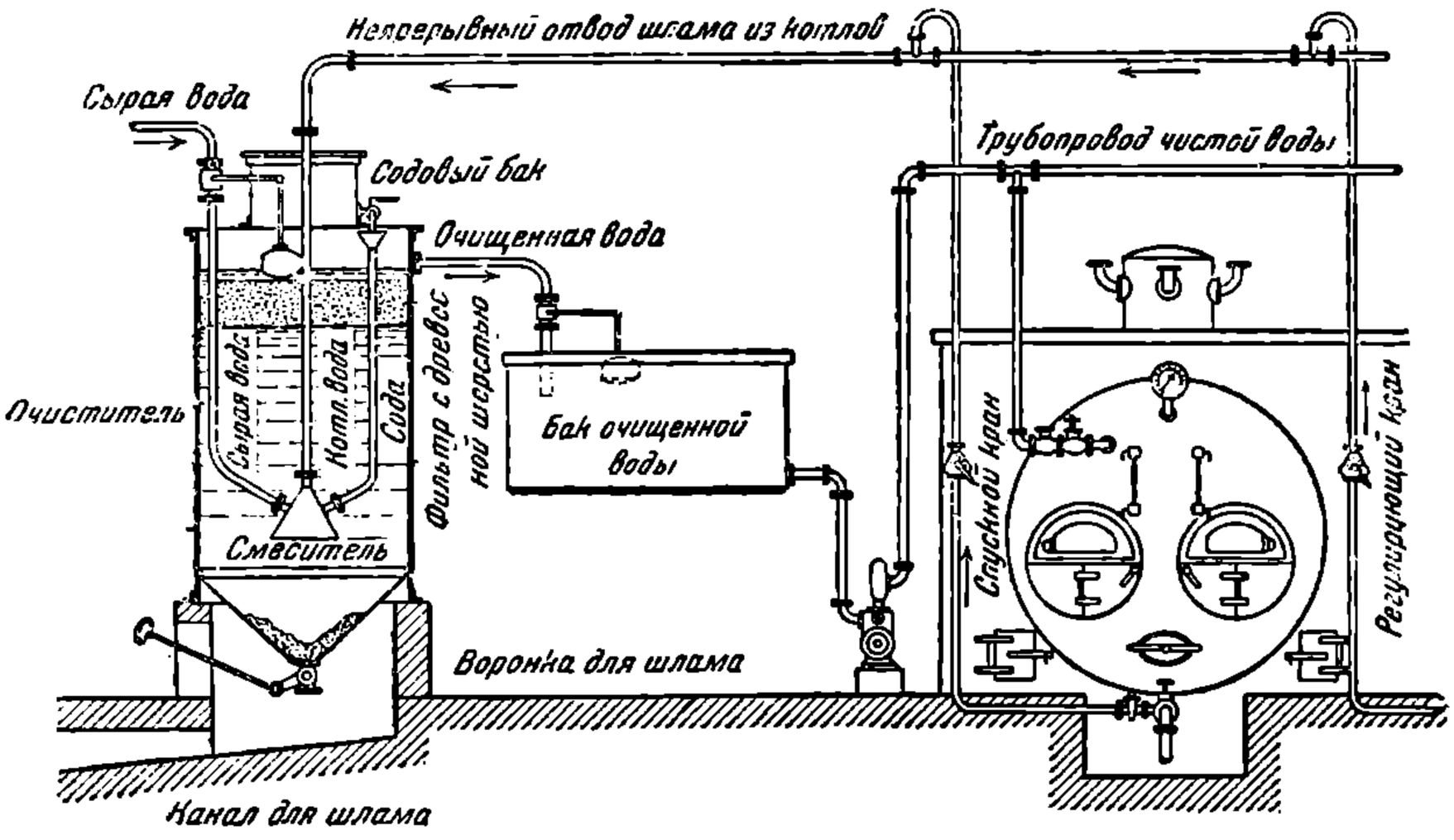
[1] Haas, Eugen, «Wärme», 51, 932, 1928.

НБ УДУНТ (ДИТ)

состав котловой воды, даже в случае постоянства количества ее, поступающего в очиститель, подвержен значительным колебаниям, в силу чего расчет необходимой добавки соды представляет собой задачу, довольно трудную. Всего лучше исходить при этом из степени очистки питательной воды и регулировать добавку соды на основе многократных ее анализов.

Содово-регенеративный способ также обеспечивает получение очищенной воды на всем протяжении работы установки жесткостью ниже 1° нем.

4. Пути к улучшению методов осаждения. Критический обзор существующих в настоящее время способов умягчения, в особенности со стороны их конструктивно-технического оформления, приводит объективного наблюдателя к выводу, что все они имеют свои недостатки и что принципиально является возможным внести в них



Фиг. 50. Водоочиститель Некара.

те или иные улучшения. Рационализаторская работа должна затронуть по нашему мнению следующие моменты конструктивного и эксплоатационно-технического характера:

1. Улучшение приспособлений для перемешивания сырой воды с растворами реагентов.

2. Энергичное перемешивание реакционной смеси, что может быть достигнуто с помощью мешалок, путем тангенциального ввода воды под давлением и т. д.

3. Раздельная обработка известью и содой, проводимая в разных резервуарах.

4. Добавка веществ, способствующих ускорению реакции умягчения и процесса осветления (например, применение коагулянтов).

5. Улучшение способа осаждения твердых продуктов реакции (например, путем применения механических способов или соответствующего изменения характера конструкций).

6. Повышение эффективности чисто термического способа умягчения путем добавки (импфирования) к умягчаемой воде едкого

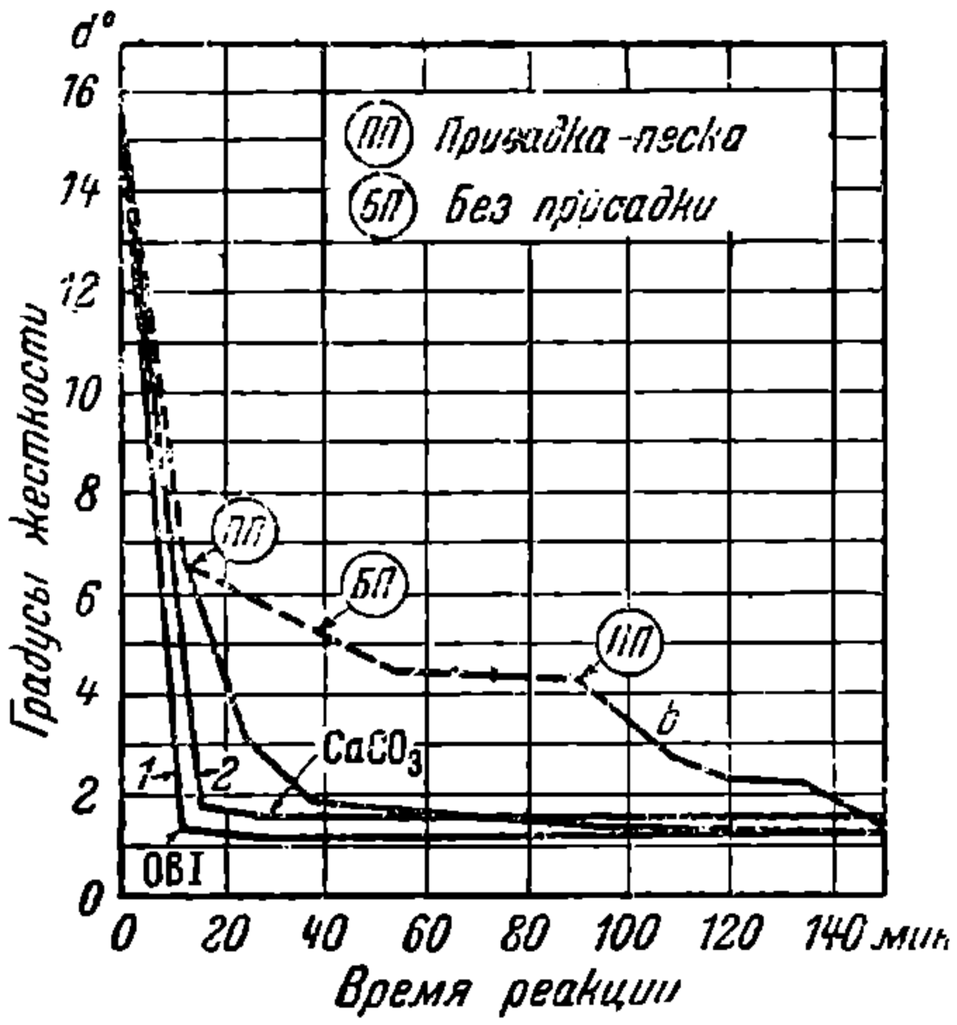
НБ УДУНТ (ДПТ)

натра и путем приспособления конструкции кипятильников к специфическим особенностям химических процессов, происходящих при умягчении.

7. Введение автоматических способов контроля над водоочистителями, например, применение для этой цели измерения электропроводности, автоматического определения концентрации водородных ионов (pH) и пр.

Все вышеприведенные указания отнюдь не претендуют на полноту, они лишь отчасти намечают пути дальнейшего развития и улучшения существующих химических способов умягчения.

По вопросу [1] применения катализаторов для ускорения реакций умягчения воды некоторые экспериментальные лабораторные данные содержатся в работе Листа и Лейка (List, Leick) [2]. Предварительные опыты, поставленные названными авторами, показали, что значительного ускорения процесса умягчения можно достичь уже простым встряхиванием пробы дестиллированной воды, искусственно обогащенной бикарбонатом кальция, по прибавлении к ней эквивалентного ее жесткости количества извести (известковой воды) с некоторым количеством песка.



Фиг. 50а.

Так снижение жесткости до известного градуса остаточной жесткости в пробе, к которой был прибавлен песок, достигается через 40 мин., а в контрольной (без песка) — через 120 мин.

Значительно больший эффект умягчения и сокращения времени реакции получается при прибавлении к умягчаемой воде размолотого в порошок карбоната кальция и препарата «OBI» (представляющего собой также карбонат). Основным ускорителем реакции надлежит считать, однако, карбонат кальция; действие песка носит вспомогательный характер, так как он способствует лишь более тщательному перемешиванию воды с кристаллами карбоната кальция. Прибавление песка к воде может, однако, давать некоторое дальнейшее понижение остаточной жесткости воды, предварительно умягченной с прибавлением карбоната кальция. Относящиеся сюда опытные данные показаны графически на фиг. 50а.

Труднее происходит при аналогичных условиях выпадение магния из искусственно приготовленных растворов бикарбоната магния, что объясняется большей растворимостью его по сравнению с кар-

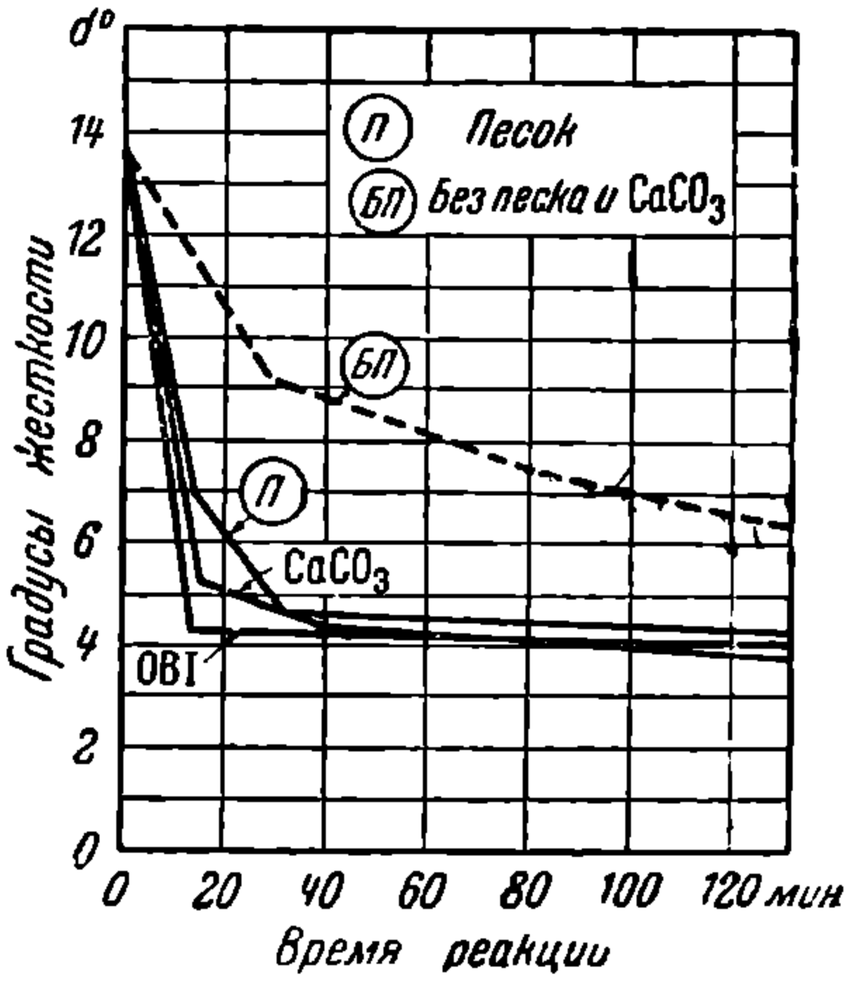
---

[1] Добавление переводчика.

[2] List H., Dr. Ing., u. Leick J., „Neue Wege d. Wasserenthärtung, nach dem Fällungsverfahren („Wärme", 56, № 46, 1933).

НБ УДУНТ (ДИТ)

бонатом кальция. Однако прибавление песка и карбоната кальция (при одновременной теоретической присадке известковой воды) и в этом случае неизменно приводит к сокращению времени реакции и более значительному снижению остаточной жесткости по сравнению с контрольной пробой (фиг. 50б).

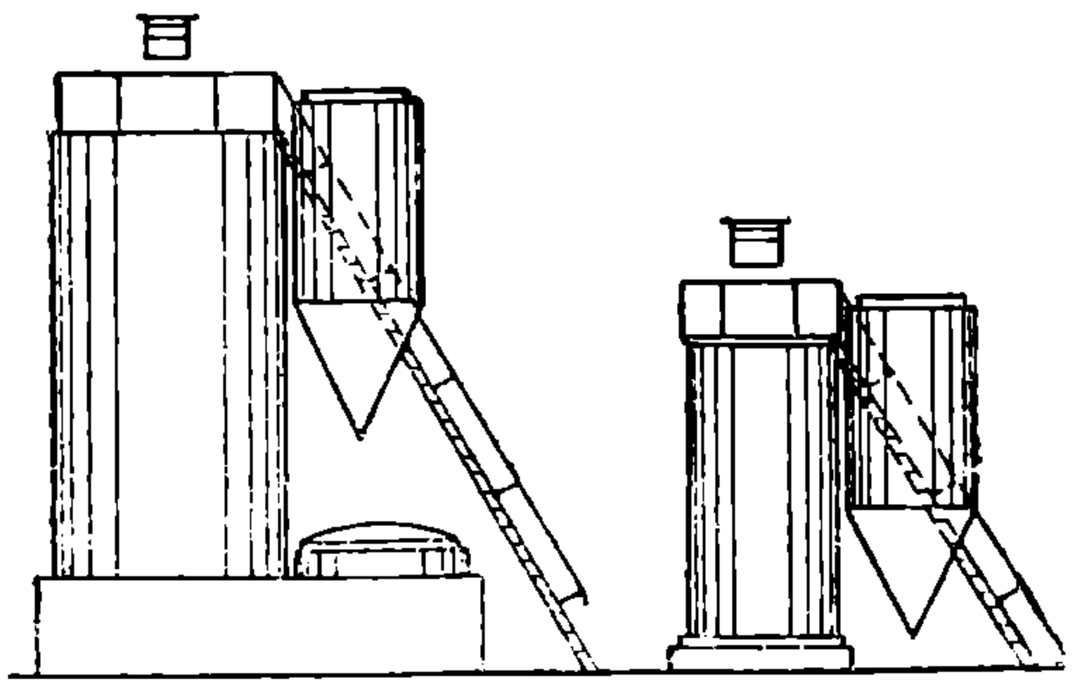


Фиг. 50б.

Применение катализаторов отнюдь не ограничивается случаем умягчения искусственно приготовленных вод, содержащих лишь карбонатную жесткость. Они с успехом могут быть использованы также для природных вод, содержащих наряду с карбонатной и некарбонатную жесткость. Однако их применение для вод этой категории оказывается целесообразным только в пределах относительно низких температур, так как специфического влияния катализаторов на ход процесса умягчения при температуре свыше 40° С более не наблюдается.

Проводя умягчение в аппаратах специальной конструкции с применением подходящих катализаторов, время реакции удается сократить по заявлению авторов до 7—10 мин. против обычных 2—3 час.

Ряд водоумягчителей, работающих по контактному методу, уже находится в промышленной эксплоатации. Их работа по свидетельству авторов полностью подтвердила правильность выводов, полученных на основе лабораторных исследований. Этого типа водоумягчительные аппараты состоят из контактного отделения, отстойника и фильтра. В них применяются скорости прохождения воды, не только обеспечивающие весьма тщательное перемешивание умягчаемой воды с реагентами и катализаторами, но и предотвращающие заиление контактного отделения карбонатным шламом. Сокращение размеров водоочистительного устройства, достигаемое применением метода контактного водоумягчения, авторы иллюстрируют схематическим чертежом (фит. 50в).



Фиг. 50в.

б) Способ катионного обмена (пермутирование)[1]

1. Сущность способа. Способ катионного обмена основан на свойстве ряда искусственных и естественных пермутитовых масс, пред-

[1] Глава переработана переводчиком

НБ УДУНТ (ДИТ)

ставляющих собой гидратизированные алюмосиликаты натрия, вступать в реакцию обменного разложения с содержащимися в умягчаемой воде солями щелочно-земельных металлов. Реакция умягчения сырой воды по этому способу состоит в замене натрия в молекулах алюмосиликата натрия катионами $Ca^{\cdot\cdot}$ и $Mg^{\cdot\cdot}$, превращающими его в алюмосиликаты кальция и магния и вытесняющими в пермутируемую воду соответствующее эквивалентное им количество ионов натрия. Процесс умягчения сводится к пропусканию воды через фильтры, загруженные пермутитовой массой. С течением времени, по мере насыщения кальцием и магнием, пермутитовая масса теряет свои умягчающие свойства. Утраченная ею в процессе работы способность к катионному обмену легко восстанавливается регенерацией, состоящей в обработке пермутитовой массы раствором поваренной соли и последующей промывке ее водой для удаления остатков регенерирующего солевого раствора из пор пермутитового фильтра.

Химические реакции, происходящие при пермутировании, иллюстрируют схемы, приведенные в табл. 11.

Из приведенных в табл. 11 статических схем реакций, пермутирования и регенерации следует, что обмен происходит лишь между катионами, анионы же участия в нем не принимают и остаются в неизмененном виде в умягченной воде. Газы остаются в очищенной (умягченной) воде в том же количестве, в котором они содержались перед поступлением на пермутитовый фильтр. Больше того, пермутированная вода может содержать их даже в большем количестве, так как обладает, повидимому, свойством растворять большее количество кислорода, чем сырая.

Реакции катионного обмена, имеющие место при пермутировании и регенерации, в значительной мере усложняются одновременно происходящими при этом процессами сорбционного и диффузионного характера. Вышеприведенные схемы реакций надлежит поэтому рассматривать лишь как общие ориентирующие.

Поскольку реакции образования пермутита кальция-магния (умягчение) и пермутита натрия (регенерация) носят обратимый характер и скорость их течения в том или ином направлении зависит от соотношения концентраций участвующих в обмене ионов $Na^{\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$ и $Mg^{\cdot\cdot}$, они могут быть выражены также в форме следующего уравнения:

$$Na_2P + M^{\cdot\cdot} \rightleftarrows MP + 2Na^{\cdot},$$

где P представляет собой пермутитовый радикал, $M^{\cdot\cdot}$ — ион щелочно-земельного металла.

Из приведенного уравнения следует, что

$$\frac{[Na_2P] \cdot [M^{\cdot\cdot}]}{[Na^{\cdot}]_2 \cdot [MP]} = \text{const},$$

где $[M^{\cdot\cdot}]$ и $[Na^{\cdot}]$ — суть концентрации ионов $Ca^{\cdot\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$ и $Na^{\cdot}$ в растворе, а выражения $[Na_2P]$ и $[MP]$, поскольку пермутит натрия и пермутит щелочно-земельного металла в воде нерастворимы, — ве-

НБ УДУНТ (ДИТ)

Таблица 11

Схема реакций при пермутитовании и регенерации фильтров

Соли, содержащиеся в воде до пермутитования		Пермутитовая масса до пермутитования	Пермутитовая масса после пермутитования	Соли, содержащиеся в воде после пермутитования
Карбонатная жесткость	Бикарбонат кальция $Ca(HCO_3)_2$ + Бикарбонат магния $Mg(HCO_3)_2$ +	Пермутит Na_2P =	Пермутит кальция CaP + Пермутит магния MgP +	Бикарбонат натрия $2NaHCO_3$ $2NaHCO_3$
Углекислота CO_2				CO_2
Некарбонатная жесткость	Сульфат кальция $CaSO_4$ + Хлорид кальция $CaCl_2$ + Сульфат магния $MgSO_4$ + Хлорид магния $MgCl_2$ +	Na_2P = Na_2P = Na_2P = Na_2P =	Пермутит кальция CaP + Пермутит магния MgP +	Глауберовая соль Na_2SO_4 Поваренная соль $2NaCl$ Na_2SO_4 $2NaCl$

Регенерация пермутитового фильтра

Пермутит кальция и магния		Поваренная соль		Пермутит натрия		Хлористый кальций и хлористый магний
CaP (MgP)	+	$2NaCl$	=	Na_2P	+	$CaCl_2$ ($MgCl_2$)

НБ УДУНТ (ДИТ)

личины лишь аналогичные, но не идентичные с концентрацией этих пермутитов.

Связь щелочно-земельных металлов (в особенности кальция) с радикалом пермутита P отличается значительно большей устойчивостью по сравнению с таковой натрия. Поэтому константа равновесной системы

пермутит ⟶ раствор соли (солей) щелочно-земельного металла должна представлять собой дробь со значительным по величине знаменателем. Это обозначает, что уже небольшие количества $Ca^{\cdot\cdot}$ и $Mg^{\cdot\cdot}$ переводят P в знаменатель этой дроби, т. е. они соединяются с радикалом пермутита.

При обратном ходе реакции, характеризующем регенерационный процесс, состояние равновесия определяется формулой

$$\frac{[MP]\cdot[Na^{\cdot}]_2}{[Na_2P]\cdot[M^{\cdot\cdot}]} = \frac{1}{\text{const}} = \text{const},$$

где новая константа представляет собой величину, обратную первой. Ее числовое выражение показывает, что для того, чтобы заставить ионы $Na^{\cdot}$ соединиться с радикалом пермутита P и осуществить переход Na_2P в знаменатель, необходимо иметь весьма значительное количество ионов $Na^{\cdot}$.

Отсюда следует, что для регенерации отработавших пермутитовых фильтров, т. е. для превращения пермутита щелочно-земельного металла в пермутит натрия, необходимо количество ионов $Na^{\cdot}$ в растворе, значительно превышающее величину, которая получается путем стехиометрического расчета на основе статических схем реакций, приведенных выше в табл. 11.

Анализ этот показывает также, почему воды, содержащие соли натрия в количестве выше известного предела, например, морская вода, солончаковые воды и т. п., не могут быть умягчены обычным пермутитированием.

Снижение эффективности работы пермутитовой массы или уменьшение обменной способности ее с нарастанием концентрации ионов $Na^{\cdot}$ в умягчаемой воде может быть иллюстрировано приведенными в табл. 12 экспериментальными данными, полученными для вятского глауконита [1].

Таблица 12

Вятский глауконит

Содержание NaCl *мг/л*	Обменная способность до 0,1° жесткости
10	0,336
1 000	0,212
2 500	0,160
2 000	0,092
3 000	0,066
5 000	0

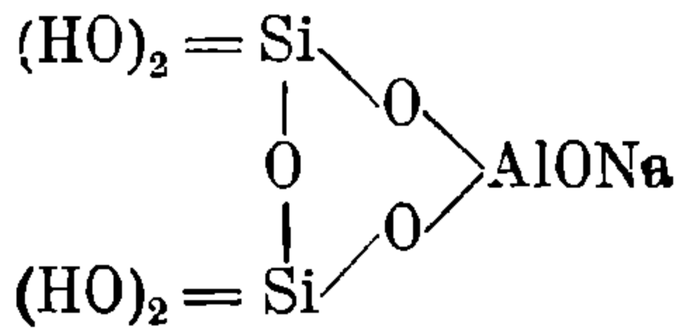
[1] Инж. Кострикин Ю. М., инж. Прохоров Ф. Е., О пригодности советских пермутитовых материалов для умягчения вод, «Известия ВТИ», № 8 (86), 1933.

НБ УДУНТ (ДИТ)

2. Пермутитовые массы. Одним из способов получения искусственных умягчающих масс является метод, впервые примененный Гансом, но в настоящее время потерявший свое промышленное значение. Этот метод состоит в сплавлении смеси каолина, кварца (или буры) и в обработке сплава, раздробленного в зерна, водой, под действием которой они превращаются в готовый к употреблению опаловидный песок, названный Гансом «пермутитом». Последний представляет собой аморфный гидратизированный алюмосиликат натрия, состав которого соответствует формуле брутто

$$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot nSiO_2 mH_2O.$$

Характер конституционной связи реакционно активного натрия в молекуле пермутита определяется по Гансу формулой



Искусственные алюмосиликаты могут быть получены также методом преципитации, состоящим в осаждении алюмосиликогеля путем смешения растворов солей алюминия с растворами жидкого стекла и в последующем высушивании геля и его измельчении в зерна желаемой крупности.

Этот способ лежит в основе изготовления пермутита по рецептуре «Института прикладной минералогии» на Докторовском химзаводе. Пермутит марки AS и других, ему аналогичных, получается на этом заводе осаждением активного геля из сернокислых растворов нефелина путем нейтрализации их растворами жидкого стекла до слабо щелочной или нейтральной реакции, высушивания отпрессованного геля при 70—80° С и измельчения сухого продукта до зерен определенной крупности [1].

Серьезное промышленное значение за последние годы приобрело применение в качестве умягчающих масс ряда минералов. В центре внимания научно-исследовательских и производственных кругов СССР находится в данное время глауконит.

Глауконит представляет собой минерал с весьма непостоянным химическим составом, варьирующим от месторождения к месторождению и отвечающим по Ферсману и др. примерно формуле

$$R_2O \cdot R'_2O_3 \cdot 4SiO_2 \quad 2H_2O,$$

где

$$R_2O : K_2O,\ Na_2O,\ CaO,\ MgO,\ FeO \text{ и } R_2O_3 : Fe_2O_3 \text{ и } Al_2O_3.$$

Он встречается в виде мелких зерен зеленого цвета различных оттенков в количествах от долей процента до 70—80% в отложениях

---

[1] В. П. Астафьев, Технология пермутитового водоумягчения, ОНТИ НКТП СССР Москва — Ленинград — Новосибирск, 1933.

[1] Рыковской А. Е. и Населенко Н. П., Глауконит как смягчитель жестких вод, 1932, стр. 5.

НБ УДУНТ (ДИТ)

почти всех геологических эпох (относительно бедны глауконитовыми породами лишь каменноугольная и пермская системы) по всей территории Советского союза [1]. Широкая распространенность глауконитовых пород открывает многообещающие перспективы их промышленной переработки и использования для различных целей и в первую очередь для производства умягчающих масс.

В ряде месторождений глаукониты сопутствуют фосфоритовым залежам, которые могут быть названы фосфорито-глауконитовыми. К таковым, в частности, относятся Егорьевское (в бассейне левобережья Москва-реки и р. Оки) и Вятское (на водораздельном плато между реками Камой и Вяткой), которые и служат в настоящее время объектом разработки для получения реакционно-активного глауконитового песка. Процесс производства глауконитового песка состоит в обогащении эфелей (хвостов), получающихся в весьма значительных количествах после концентрации фосфоритов, в просушке полупродукта в сушильных барабанах при t около 300° С, в отсеве на ситах (Грубера) для отбора фракций с зернами определенных размеров (примерно от 0,25 до 0,8 *мм*) и очистке на магнитных сепараторах (Гумбольдта) [2]. Эта схема процесса лежит в основе производства глауконитового песка на Воскресенском химкомбинате, перерабатывающем породы Егорьевского месторождения.

Вятский глауконит получается пока лишь способом мокрого рассева, однако и для него предусматривается в дальнейшем более рациональная схема переработки (магнитная сепарация и пр.). Концентрат вятского глауконита дает чрезвычайно чистый продукт, не требующий для своего закрепления термической обработки [3] и содержащий лишь 3—4% пустой породы; в таком же концентрате рязанского яруса примесей содержится до 20%.

Дальнейшее развитие производства глауконитового песка намечается как по линии увеличения выработки (производственная программа Главхимпрома в 1934 г. предусматривала всего лишь около 750 *т*) и усовершенствования методов производства в целях повышения качества получаемого в настоящее время из егорьевских и вятских эфелей готового продукта, так и изыскания иных более высококачественных или допускающих более простую переработку месторождений. Таковыми, например, можно считать по данным ЦНИГРИ [4], чистые кварцевые пески Сталинградского района, из которых глауконит может быть выделен одной только магнитной сепарацией. Сенонский же глауконит Саратовского месторождения явился бы первым по своему качеству, если бы его включения в породе были найдены в более крупных зернах. Этот глауконит легко выделяется из мергеля простым отмучиванием и не требует ни термического закрепления, ни магнитной сепарации.

---

[1] Рыковской А. Е. и Населенко Н. П., см. сноску на стр. 127.

[2] Для уменьшения примеси мелких фракций полученный продукт подвергается на Воскресенском химзаводе повторному рассеву.

[3] Под закреплением разумеется уменьшение способности продукта к пептизации (см. ниже).

[4] Рыковской А. Е., Доклад на конференции по пермутитовым массам при Главэнерго, 1934.

НБ УДУНТ (ДИТ)

Из других минералов следует упомянуть волконскоит и вермикулит, обменная способность которых значительно выше, чем у глауконитов. Первый из них представляет собой хромомагниевый силикат состава: $MgO \cdot Cr_2O_5 \cdot nSiO_2 \cdot mH_2O$, а второй — минерал, близкий по своему составу к биотиту (магнезиальной слюде): $(K,H)_2 (MgFe^{\cdot\cdot})_3 (Al, Fe^{\cdot\cdot\cdot})_2 Si_3O_{12}$.

Из месторождений волконскоита известно, однако, пока только одно (в районе Перми), к тому же «неблагоприятное по условиям залегания и характеру рудного тела не только для разработки, но даже и разведки» (Рыковской).

Вопрос о добыче и использовании вермикулита в настоящее время находится лишь в стадии лабораторной и практической проработки Институтом прикладной минералогии.

Химико-технологические свойства советских умягчающих масс по основным показателям характеризуются согласно исследовательским данным водной лаборатории ВТИ[1] и ЦНИГРИ[2] следующим образом:

1. Умягчение советскими глауконитами осуществляется до 0,1° нем., т. е. практически до 0° нем.

2. Обменная способность. Под обменной способностью (по весу) разумеется количество $Ca^{\cdot\cdot}$ и $Mg^{\cdot\cdot}$ в пересчете на CaO, удаляемое из сырой воды 100 весовыми частями умягчителя с начала пермутирования до момента появления в очищенной воде жесткости более 0,1° нем. Имеющая большое практическое значение так называемая объемная обменная способность есть отношение количества $Ca^{\cdot\cdot}$ и $Mg^{\cdot\cdot}$ в пересчете на эквивалентное им количество CaO, удаляемых из воды при тех же условиях, к объему умягчителя. Число, выражающее обменную способность по весу, есть одновременно число нем. градусов жесткости, которые 1 *кг* глауконита способен удалить из 1 $м^3$ воды, или количество $м^3$, которые он способен умягчить на один нем. градус.

Поэтому

$$Q = \frac{n}{x} k\, м^3 \text{ или } k = \frac{Q \cdot x}{n} кг,$$

где Q — количество воды в $м^3$, n — жесткость ее в нем. градусах, x — обменная способность глауконита и k — его вес[3].

Обменная способность советских умягчителей (табл. 13) не менее таковой заграничного неопермутита. Различие в обменной способности глауконитов и докторовского алюмосиликогеля почти выравнивается при пересчете на объемную обменную способность, так как насыпной объемный вес глауконита (1 $м^3$ весит около 1 500 *кг*) почти в три раза больше, чем у алюмосиликогеля (1 $м^3$ весит 490—680 *кг*).

3. Стойкость в отношении воздействия механических и химических факторов. Годовой износ загра-

---

[1] Инж. Костриkин Ю. М. и Прохоров Ф. Е., О пригодности советских пермутитовых материалов для умягчения вод, «Известия ВТИ», № 8 (86), 1933.

[2] ЦНИГРИ, Характеристика глауконитов Егорьевского месторождения (рукопись), 1934.

[3] Проф. Турчишович В. Т., Справочник инженера проектировщика промышленных сооружений, том. VI, стр. 267, 1933.

НБ УДУНТ (ДИТ)

ничного неопермутита вследствие частичного истирания и уноса частиц продукта при эксплоатации фильтров равняется максимум 3—5% в год (по данным фирмы «Пермугит»). По сравнению с неопермутитом износ советских масс характеризуется следующим порядком цифр: для саратовского глауконита 5% (и даже несколько меньше), для рязанского 6—7%, для вятских глауконитов 10—15% (Рыковской) [1]. Таким образом в отношении механической прочности отечественные массы стоят по данным ЦНИГРИ несколько ниже заграничного неопермутита. В отношении чувствительности к загрязнению воды взвешенными веществами и к содержанию железа в сырой воде отечественные умягчители ведут себя аналогично неопермутиту.

Допустимый предел кислотности воды при пермутировании на советских глауконитах лежит по данным водной лаборатории ВТИ при pH = 7,0—6,8 и даже меньшем [2].

4. Насыпной вес глауконитов аналогичен таковому неопермутита (т. е. 1,40—1,57 *т/м*³).

5. Скорость умягчения и регенерации на фильтрах характеризуется следующими показателями: оптимальная скорость фильтрации для вод со средней жесткостью около 5 *м/час*. Время регенерации для глауконитов 1 час — 1 ч. 15 м. (вместо 6 час. для пермутита Ганса). Практика глауконитового умягчения на Березниковской ТЭЦ показала возможность увеличения скорости прохождения воды с пониженной известкованием жесткостью через глауконитовый фильтр без ущерба для качества умягченной воды до 10 *м/час* и выше.

6. Расход соли на регенерацию равен трех-, четырехкратному теоретически потребному количеству. Регенерация глауконитовых умягчителей может быть, повидимому, проведена при повышенной температуре, что снижает количество расходуемой на регенерацию соли (при температуре 55—60° примерно на 20%), но связано с потерей тепла, затраченного на подогрев рассола [3]. Экономия в соли достигается в основном вторичным использованием соляного регенерационного раствора, причем из умягчителя удаляется им до 40—50% количеств поглощенных щелочно-земельных металлов. Применение регенерационного раствора в третий раз является нецелесообразным ввиду незначительного в этом случае эффекта регенерации. Начало ухудшения регенерационных свойств 10% раствора соли лежит по данным водной лаборатории ВТИ между 200 и 300° нем. (вятский глауконит). При применении для регенерации 10% раствора технической соли, загрязненной солями Ca и Mg, содержание последних в этом растворе во избежание неполноты регенерации не должно превышать 150—200° нем. [4]

---

[1] См. сноску на стр. 128.

[2] См. сноску на стр. 126.

[3] Эксплоатационных опытов в этом отношении не имеется. О результатах лабораторных опытов см. отчет водной лаборатории ВТИ: «Изучение процессов регенерации пермутирующих материалов при повышенных температурах», 1933.

[4] Водная лаборатория ВТИ: «Многократное использование регенерационного раствора» (рукопись), 1933.

НТБ УДУНТ (ДИТ)

Таблица 13

Технологические свойства советских пермутитовых масс
(по данным водной лаборатории ВТИ)

Название материала	Насыпной вес *т/м³*	Крупность зерен *мм*	Способность к пептизации	Обменная способность до 0,1° нем. при скорости фильтрации в *м/час*				Обменная способность при скорости фильтрации 5,83 *м/час*
				0 96	2,91	5,83	19,4	
А. Естественные пермутитовые массы								
1. Глауконiты Егорьевского месторождения								
а) Портландский горизонт (мокрый рассев) .	1,57	0,2—0,6	Средняя .	0,156	0,150	0,150	0,140	0,20
б) Портландский горизонт (обожженный и магнитносепарированный глауконит) .	1,57	0,2—0,6	„ . .	0,358	0,338	0,332	0,300	0,52
в) Рязанский горизонт (мокрый рассев) .	1,37	0,2—0,6	Ниже средней .	0,153	0,141	0,127	0,121	0,17
г) Рязанский горизонт (обожженный магнитносепарированный глауконит) . .	1,41	0,2—0,6	Незначительная	0,399	0,390	0,360	0,335	0,51
д) Аквилонский песок . .	1,40	0,2—0,6	Большая .	0,370	0,366	—	0,316	—
2. Вятский глауконит . .	1,48	0,2—0,6	Незначительная	0,248	0,248	0,248	0,260	0,37
Б. Искусственные пермутитовые массы (алюмосиликогели)								
а) AS_5 (лабораторный) .	0,49	$d = 1—1,2$ $l = 4—6$	—	0,11	данных нет			—
б) AS_{10} (лабораторный)	0,48	$d = 1—2$ $l = 5$	—	данных нет				—
в) AS_{15} (лабораторный) .	0,46	$d = 0,2—1,0$	—	данных нет				—
г) AS_{15} (заводской) .	0,68	$d = 0,2—1,0$	—	1,53	1,40	1,08	1,30	0,73

НБ УДУНТ (ДПТ)

7. Пептизация. Глауконiты обладают в известной мере свойством пептизации, т. е. способностью при промывке дестиллированной водой после предварительной обработки их раствором NaCl частично переходить в коллоидальное состояние. Это, повидимому, находится в связи как с частичным разрушением примесей, всегда содержащихся в них в том или ином количестве, так и с гидролитическим разложением части глауконитов, подвергшейся выветриванию. Это свойство глауконитов может быть, однако, в значительной мере элиминировано термической обработкой их (закрепление) и не имеет существенного практического значения, так как в условиях промышленной эксплоатации лептизация после 5—6 регенераций прекращается.

8. Влияние температуры. Температурный режим водоумягчения на заграничном неопермутите ограничивается пределом 35—40° С. Исследования на опытной установке ВТИ [1] свидетельствуют, повидимому, о возможности значительного расширения температурного диалазона умягчения на советских глауконитах, по крайней мере, в течение ограниченного срока работы фильтров без изменения их технологических свойств. Вопрос о допустимости повышенных температур умягчения до проведения опытов на горячей воде в течение более длительного срока (4—6 мес.) надлежит считать, однако, пока открытым. Практической предельной нормой для советских глауконитов, как и для заграничного неопермутита, является 35—40° С умягченной воды.

3. Особенности метода катионного обмена. К достоинствам метода катионного обмена следует отнести:

1. Умягчение воды при условии надлежащего надзора за установкой и нормальных скоростях прохождения воды через фильтры практически до 0° нем. жесткости. Этот эффект достигается как при не меняющейся на протяжении работы фильтров, так и колеблющейся жесткости сырой воды.

2. Проведение процесса умягчения без применения каких-либо реагентов при полном отсутствии осадков, обычных при методах осаждения.

3. Компактность установок, работающих по методу катионного обмена, наряду с относительной простотой надзора за ними и их эксплоатации.

Недостатками метода с точки зрения применения в теплосиловом хозяйстве являются следующие его особенности:

1. Пермутитовые и неопермутитовые (глауконитовые) фильтры обладают значительной чувствительностью к механическим примесям (взвешенным веществам), а также к содержанию в воде железа и марганца, снижающих активные свойства умягчающего материала, и углекислоты, действующей в значительных концентрациях на него разрушающим образом; аналогичную роль играет повышенная температура умягчаемой воды; сырая вода с температурой выше 35—40° С для умягчения на неопермутитовых фильтрах не пригодна.

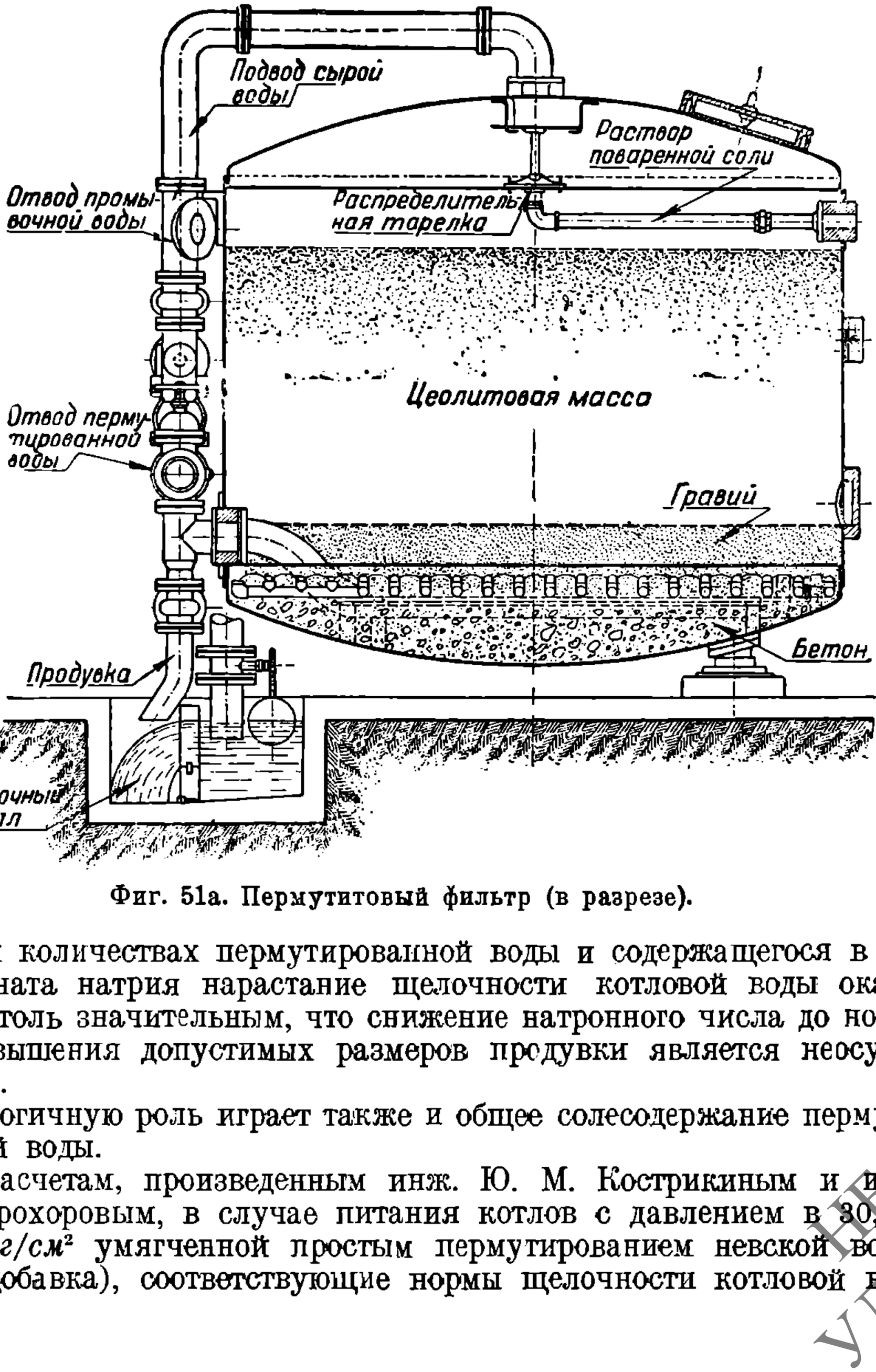
---

[1] Водная лаборатория ВТИ, Исследования советских пермутитовых масс на опытной установки ВТИ (рукопись), 1933.

НБ УДУНТ (ДИТ)

2. Общее солесодержание в воде после прохождения фильтров возрастает, что находится в прямой связи с самой сущностью метода катионного обмена ($2Na > \frac{Ca+Mg}{2}$, см. схемы реакций); содержание кремневой кислоты в воде после умягчения пермутитом остается без изменений.

3. При питании котлов пермутированной водой с умеренным содержанием в ней бикарбоната натрия поддержание щелочности котловой воды в пределах допустимого для данного котла натронного числа может быть достигнуто продувкой в нормальных размерах. Однако при



Фиг. 51а. Пермутитовый фильтр (в разрезе).

больших количествах пермутированной воды и содержащегося в ней бикарбоната натрия нарастание щелочности котловой воды оказывается столь значительным, что снижение натронного числа до нормы без превышения допустимых размеров продувки является неосуществимым.

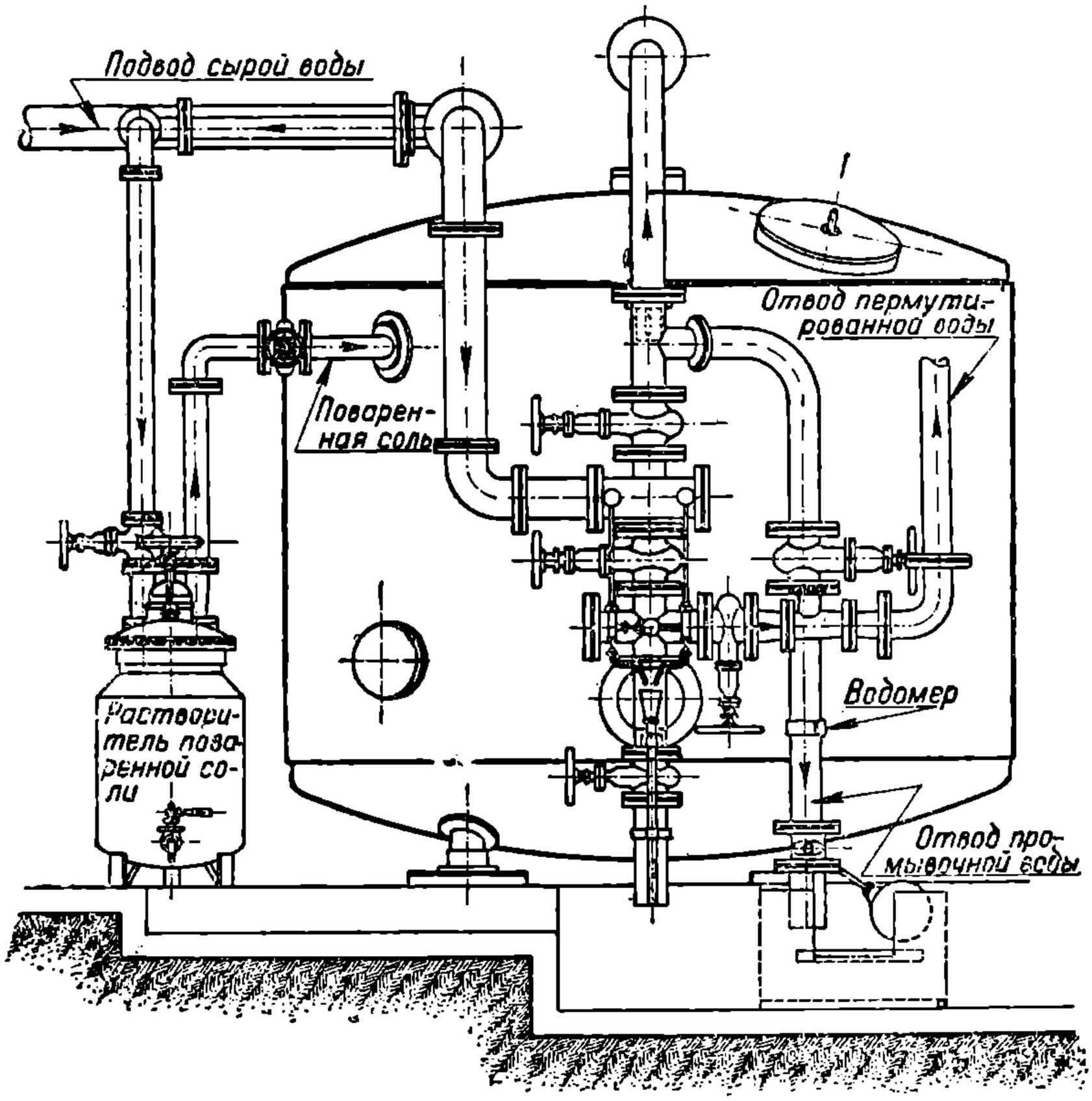
Аналогичную роль играет также и общее солесодержание пермутированной воды.

По расчетам, произведенным инж. Ю. М. Кострикиным и инж. Ф. Е. Прохоровым, в случае питания котлов с давлением в 30, 60 и 100 *кг/см²* умягченной простым пермутированием невской водой (100% добавка), соответствующие нормы щелочности котловой воды

НБ УДУНТ (ДИТ)

могут быть соблюдены при продувке в 6,6; 10,5 и 17,5%. Однако размеры непрерывной продувки при применении в качестве питательной воды очищенной одним пермутированием более минерализованной воды Москва-реки возрастают соответственно до 39,6; 63% и выше.

Не менее серьезным является образование в котле в результате разложения $NaHCO_3$, поступающего с пермутированной водой, более или менее значительных количеств свободной CO_2, которая, по данным Тильманса и Кларманна, обусловливает разъедание железа в си-



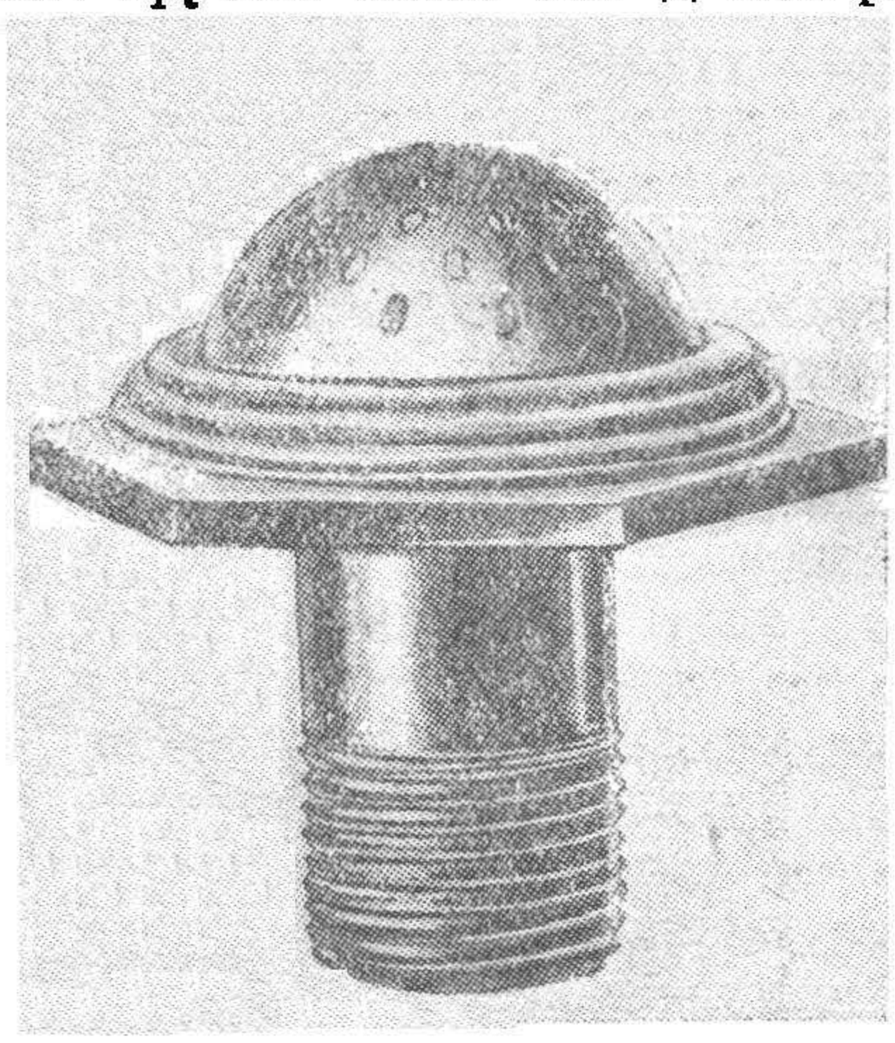
Фиг. 51б. Пермутитовый фильтр (вид сбоку).

стеме $H_2O—CO_2—Fe$ даже в отсутствии кислорода, а при наличии NaCl согласно Штумперу и Вильке приобретает свойства сильной кислоты.

4. Элементы пермутитовых установок. Пермутитовые фильтры закрытого типа работают под давлением в 1,5—5 *кг/см²* и представляют собой металлические цилиндрической формы корпуса, устанавливаемые вертикально или горизонтально. Их габариты в основном определяются выбранной при проектировании скоростью фильтрации, зависящей от свойств (жесткости) очищаемой воды. Конструкция пермутитовых фильтров показана на фиг. 51а и 51б.

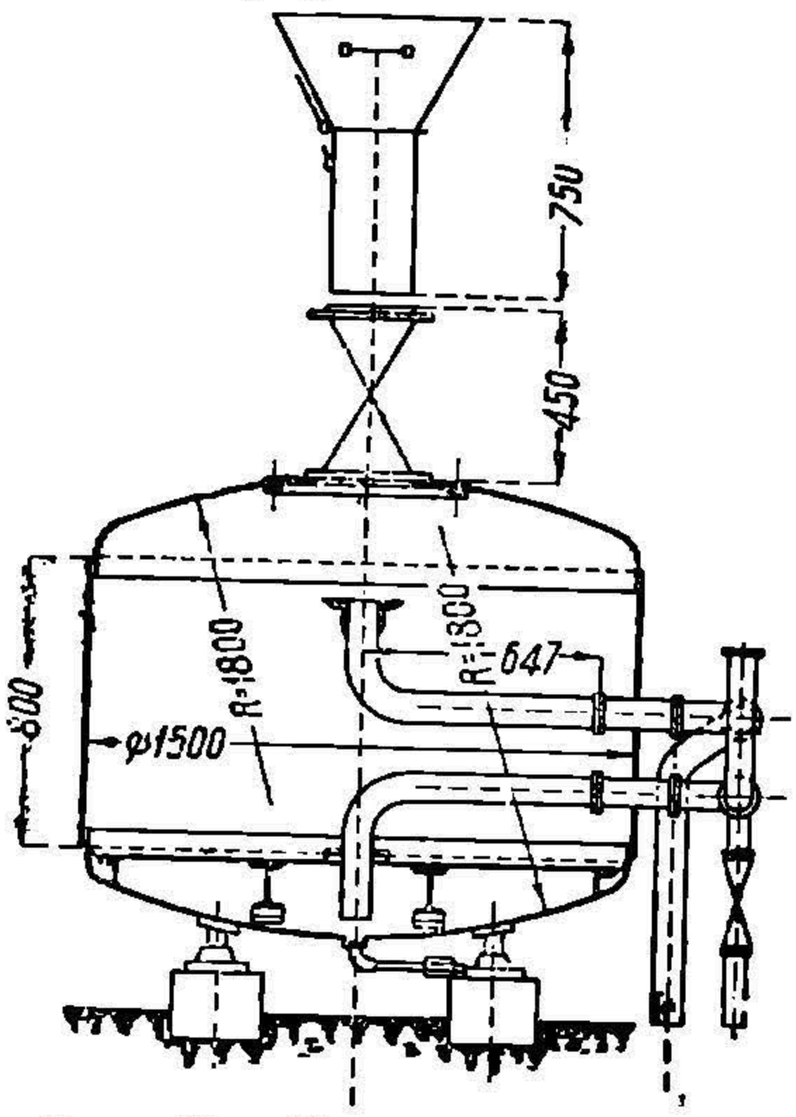
НТБ УДУНТ (ДИТ)

В бетоне, заполняющем сферическое днище, расположена центральная труба, от которой расходятся трубки меньшего диаметра с ввинченными в них и выступающими непосредственно над поверхностью бетона купольными головками-соплами (в количестве около 250 шт.), служащими для отвода умягченной воды, прошедшей через фильтр, и равномерного распределения воды, подаваемой снизу вверх для разрыхления и промывки умягчающей массы перед регенерацией фильтра. В заграничных фильтрах (фирмы «Пермутит») головки-сопла выполнены из меди. Монтажно-технический трест (б. Котлотурбина) применяет для своих фильтров головки-сопла из пластмассы (фиг. 51в). Поверх головок-сопел располагается гравиевая подушка, состоящая из слоев гравия с уменьшающейся кверху крупностью зерен (от 7 до 1,5—0,8 *мм*), а на ней — слой умягчающей массы определенной расчетной толщины.



Фиг. 51в. Сопло пермутитового фильтра.

Сырая вода подается в верхнюю часть фильтра и проходит через него сверху вниз. По истечении определенного промежутка времени, установленного для работы фильтра, подачу сырой воды на фильтр прекращают и, открыв соответствующий шибер, током сырой воды снизу вверх взрыхляют и промывают умягчающую массу. После этого закрывают шиберы трубопроводов, подводящих и отводящих сырую промывочную воду, и открывают шибер трубопровода, подающего на фильтр регенерационный раствор поваренной соли.



Фиг. 51г. Солерастворитель.

Солерастворитель. Получение регенерационного раствора соли происходит в специальном закрытом баке (фиг. 51г), снабженном сетчатым днищем с расположенной на нем подушкой из слоев гравия с различной крупностью зерна, поверх которой загружается необходимое количество соли, вымываемое подаваемой в растворитель водой. Для удаления накапливающихся загрязнений предусматривается промывка солерастворителя обратным током воды.

После прохождения через пермутитовый фильтр подаваемого из солерастворителя регенерирующего раствора фильтр тщательно про-

НБ УДУНТ (ДИТ)

мывается водой для удаления остатков хлористого натра и солей жесткости из пор фильтра. В целях экономии соли и уменьшения расхода воды, связанного с процессом регенерации, раствор соли, пропедший через фильтр, не удаляется в стоки, а направляется в особый бак, откуда подается в фильтр взамен чистой воды для взрыхления и частичной регенерации массы при следующей операции. Таким образом свежий раствор соли как бы лишь заканчивает процесс регенерации, частично выполняемой раствором соли от ретенерации. После двухкратного использования раствор соли удаляется в стоки.

5. Комбинированное умягчение. Указанные особенности способа катионного обмена делают в ряде случаев неизбежным комбинирование его с методами дополнительной обработки воды. Последние оказываются часто необходимыми как для обеспечения нормальной работы пермутитовых фильтров (предварительное осветление сырой воды, удаление из нее железа, марганца, углекислоты), так и для получения очищенной воды, полностью удовлетворяющей требованиям, предъявляемым к ней как к питательной или добавку.

Надлежащее снижение щелочности пермутированной воды может быть достигнуто подкислением воды серной кислотой до или после фильтров. Этот способ почти не отражается на общем солесодержании пермутированной воды.

Резкого изменения свойств пермутированной воды можно достичь путем предварительной обработки сырой воды известью. Известкование позволяет не только уменьшить общее солесодержание и щелочность пермутированной воды в размерах, соответствующих карбонатной жесткости, и полностью удалить из сырой воды железо (если оно содержится в ней в виде бикарбоната) и углекислоту, но обеспечить также (при комбинации с коагулированием) значительное снижение (до 70%) содержания в конечном продукте органических веществ и, что не менее важно, частично также и кремневой кислоты.

Принципиальные возражения, которые встречало известкование в качестве метода предочистки, основаны были, главным образом, на опасении выделения $CaCO_3$, не успевшего осесть в отстойнике и песочных фильтрах, в умягчающей массе самых пермутитовых фильтров и обусловленной этим полной и безвозвратной потере ею своих умягчающих свойств. В виде контрмеры в схеме предочистки известью считалось необходимым предусматривать подкисление сырой воды после известкования серной кислотой с последующим проведением ее (в целях страховки от случайных передозировок кислоты и связанного с ними разрушения пермутитовой массы) через мраморные фильтры, что, естественно, в значительной мере усложняло схему пермутирования.

Данные лабораторных исследований, проведенных водной лабораторией ВТИ [1], однако, показали, что при условии тщательной фильтрации сырой воды, подвергнутой предварительному известкованию, не происходит никаких изменений в нормальной работе фильтров. Даже подача на фильтры воды, недостаточно осветленной

---

[1] См. сноску на стр. 126.

НБ УДУНТ (ДИТ)

после известкования, приводит к отложению карбоната кальция лишь в верхнем слое фильтра, причем он может быть в крайнем случае без труда удален с фильтра промыванием умягчающей массы слабой HCl без заметного ущерба для ее технологических свойств.

Результаты эксплоатации пермутитовой (глауконитовой) установки на Березниковской ТЭЦ с применением метода предварительного известкования полностью подтвердили правильность выводов водной лаборатории ВТИ, что дает основание признать упомянутые выше возражения против применения схемы пермутирования в его комбинации с предварительным известкованием сырой воды несостоятельными.

Вопрос о выборе той или иной принципиальной схемы пермутитового умягчения, как общее правило, в каждом частном случае может и должен быть решен лишь в зависимости от физических и химических свойств данной воды, подлежащей очистке, размеров добавка пермутированной воды, индивидуальных особенностей данного котельного агрегата, нагрузки котла и характера прочих местных условий на данной паросиловой установке.

6. Данные из практики комбинированного пермутирования в СССР. Схемы водоумягчения способом катионного обмена с последующим подкислением очищенной воды и с предварительным известкованием сырой получили у нас в Союзе свое техническое оформление: первая — на ТЭЦ Луганского паровозостроительного завода, вторая — на ТЭЦ Березниковского химкомбината и Краснопресненской ТЭЦ (Москва).

Источником водоснабжения Березниковской ТЭЦ до настоящего времени являлась р. Кама со значительно колеблющимся на протяжении года солевым составом и содержанием взвешенных веществ, что видно из табл. 14.

Таблица 14

Состав воды р. Камы[1]

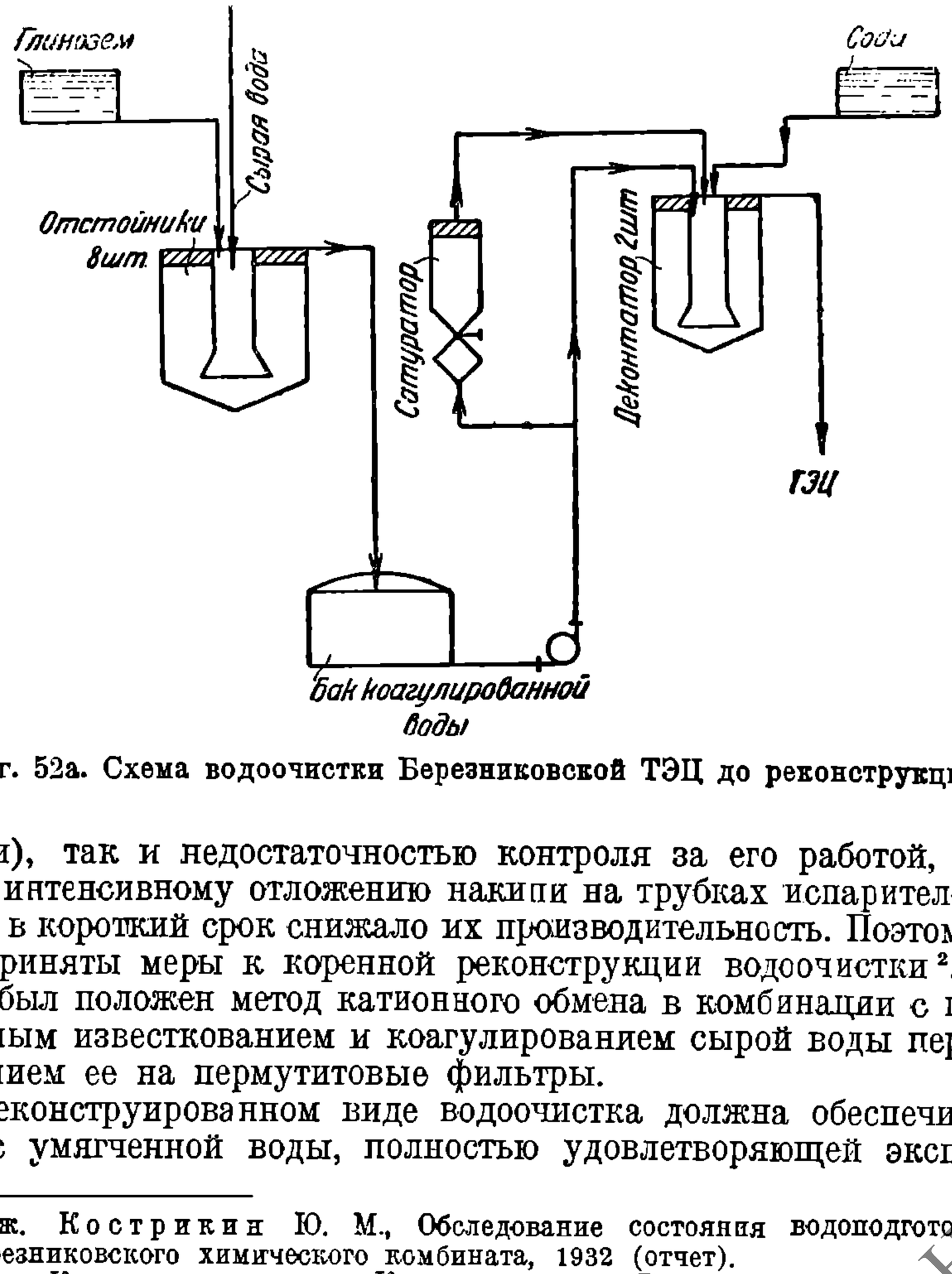
Средний состав (*мг/л*)		Колебания (*мг/л*)
Взвешенные вещества	13,8	66,8—2,9
Сухой остаток .	. 233,2	326,4—149,6
Окисляемость . .	7,92	11,09—4,00
Жесткость общая ° нем .	6,15	7,84—4,06
„ карбонатная	3,62	5,95—2,12
„ постоянная .	2,53	5,72—0,06
CaO	46,4	60,6—26,8
MgO .	10,5	17,7— 1,9
Cl	47,7	75,3—16,5
SO_3	16,8	31,9— 8,2
SiO_2 . .	11,4	14,8— 6

[1] Инж. Кострикин Ю. М., Соображения по вопросу проектирования пермутитовой установки на ТЭЦ Березниковского химического комбината, 1932 (докладная записка).

НБ УДУНТ (ДИТ)

Котельная установка Березниковской ТЭЦ состоит[1] из трех котлов Бабкок и Вилькокс и двух котлов Ганомаг. Нормальная производительность каждого 120 *т/час*, рабочее давление 60 *кг см²*. Котлы однобарабанные с малым водяным объемом. Топки экранированы со всех сторон. Котлы питаются конденсатом греющего пара из подогревателей и конденсатом турбин с добавкой дистиллата, получаемого со специальной испарительной (двухступенчатой) установки. На питание последней сначала шла неочищенная вода р. Камы, впоследствии — та же вода после предварительного ее умягчения содово-известковым методом.

Неудовлетворительная работа водоумягчителя (см. схему на фиг. 51а), обусловленная как дефектами в его конструкции (регулирование производительности и подача реагентов осуществлялись



Фиг. 52а. Схема водоочистки Березниковской ТЭЦ до реконструкции.

от руки), так и недостаточностью контроля за его работой, приводила к интенсивному отложению накипи на трубках испарителей, что резко и в короткий срок снижало их производительность. Поэтому ТЭЦ были приняты меры к коренной реконструкции водоочистки[2]. В ее основу был положен метод катионного обмена в комбинации с предварительным известкованием и коагулированием сырой воды перед поступлением ее на пермутитовые фильтры.

В реконструированном виде водоочистка должна обеспечить получение умягченной воды, полностью удовлетворяющей эксплоата-

---

[1] Инж. Кострикин Ю. М., Обследование состояния водоподготовки на ТЭЦ Березниковского химического комбината, 1932 (отчет).

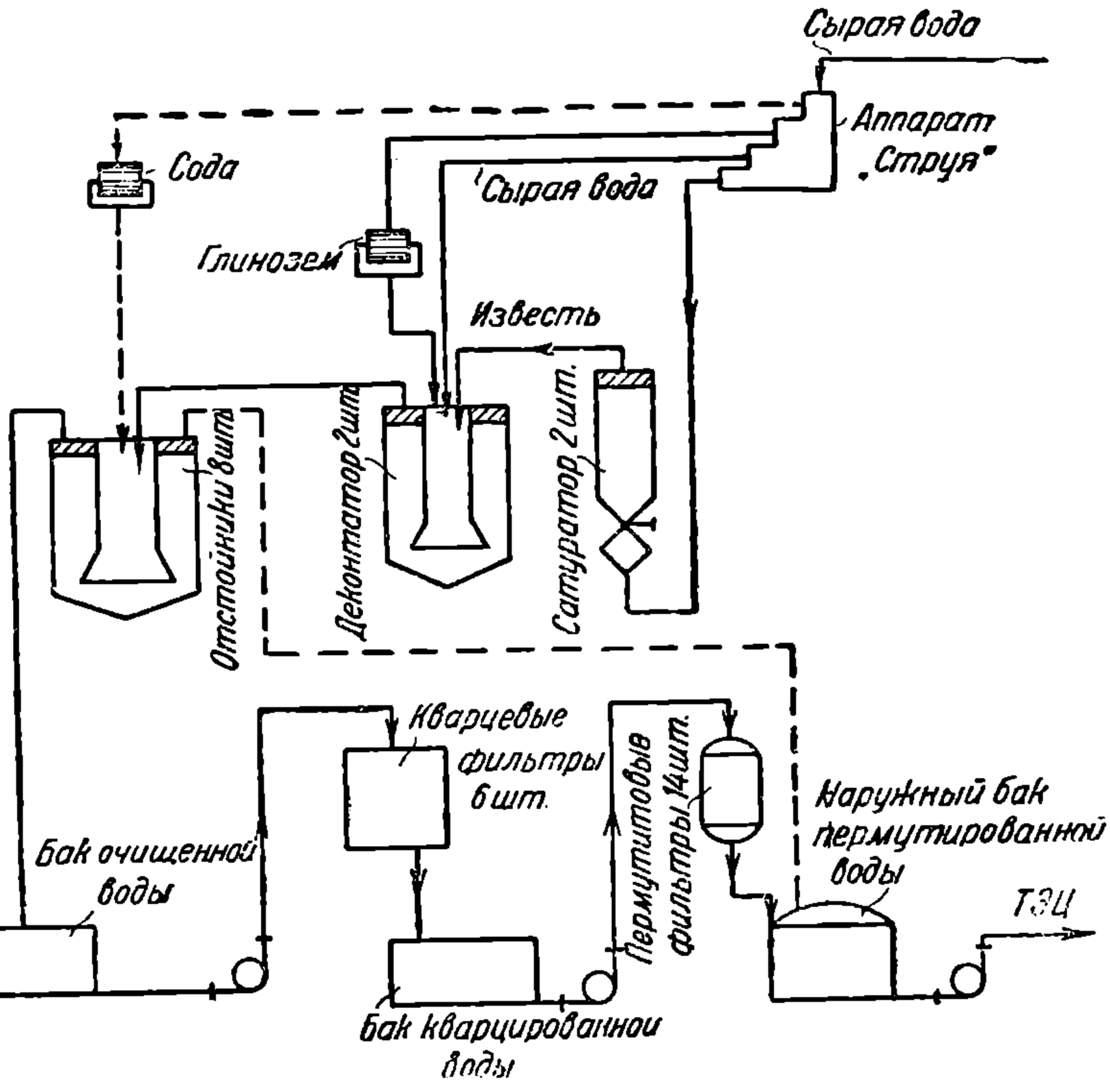
[2] Инж. Капеллер и инж. Клинкерман, Водоприготовление на Березниковской ТЭЦ Березниковского химического комбината, доклад, 1934.

НБ УДУНТ (ДИТ)

ционным требованиям, предъявляемым как к питательной воде для испарителей, так и к добавку к конденсату и дестиллату, являющимся основной базой питания котлов ТЭЦ.

Реконструкция содово-известковой части (производительностью в 500 *м³/час*) проведена с применением основных элементов системы «Струя» (распределительное устройство, сатуратор двойного насыщения, вытеснители) и подогрева сырой воды до 35—40° С. Схема реконструированной водоочистной установки показана на фиг. 52б.

Присадка соды (пунктирная линия на фиг. 52б) осуществлялась в период работы установки, предшествовавший включению в систему



Фиг. 52б. Схема водоочистителя Березниковской ТЭЦ после реконструкции.

пермутитовых фильтров; с пуском пермутитовой установки водоочиститель используется лишь для известкования и коагуляции воды перед пермутированием, которые производятся одновременно и в одном резервуаре.

Пермутитовая установка ТЭЦ состоит из 6 кварцевых и 14 пермутитовых фильтров. Кварцевые фильтры открытого типа с производительностью 100 *т/час* каждый. Размеры этих фильтров: $d = 5\,250$ *мм*, высота 4 890 *мм*, площадь сечения 21,6 *м²*, скорость фильтрации (расчетная) 5 *м/час*. Пермутитовые фильтры закрытого типа с расчетной производительностью в 40 *т/час* (эксплоатационная достигает 70 *м³/час*) каждый, размер фильтра: $d = 3\,000$ *мм*,

НБ УДУНТ (ДИТ)

$h = 3\,500$ *мм*. Материал для загрузки пермутитовых фильтров — вятский глауконит (12,5 *т* на каждый фильтр) с крупностью зерен от 0,2 до 0,5 *мм*, получаемый из эфелей на установке кустарного типа на самой ТЭЦ. Пермутирование дает очищенную воду с щелочностью в 2,5° и с жесткостью в 0,1° нем. не только при расчетной (5 *м/час*), но и при эксплоатационной (около 10 *м/час*) скорости фильтрации. Емкость умягчения каждого фильтра (при обменной способности глауконита в 0,2%) равна 2 400 тонноградусов.

Время от выключения на регенерацию до включения в работу (включая промывку током воды снизу вверх, пуск солевого раствора, удаление солей жесткости в дренаж) не превышает 1 часа — 1 ч. 10 м. Расход воды на весь процесс регенерации фильтра при повторном использовании солевого раствора (дающего 7—10% экономии NaCl) равен 35 $м^3$. Мутность очищенной воды в виде слабой опалесценции вследствие пептизации наблюдается лишь в первых порциях воды, выходящих из фильтров после регенерации. В дальнейшем (на 4—5 регенераций) наблюдается почти полное исчезновение мутности.

Регенерация производилась в первый период эксплоатации очищенной поваренной солью (в количестве около 70 *г*/тонноградус). В дальнейшем для этой цели намечено использование отходов, остающихся после обогащения сильвинита на Соликамской обогатительной фабрике. Вынос мелких частиц самого глауконита при промывке фильтров обратным током воды весьма незначителен. Щелочность очищенной воды держится в среднем на уровне 2,5° нем. Намеченная максимальная продувка в размере 10% позволяет давать (при камской воде) присадку пермутированной воды к дестиллату (конденсату) до 40%.

Вся установка с общей установленной мощностью около 500 $м^3/час$ обслуживается семью работниками в смену.

Схема пермутитового умягчения с применением подкисления пермутированной воды осуществлена на ТЭЦ Луганского паровозостроительного завода германской фирмой «Пермутит» [1]. Котлы Луганской ТЭЦ с давлением 33 $кг/см^2$, с поверхностью нагрева по 1 111 $м^2$ и максимальной производительностью в 100 *т/час* получают питательную воду, состоящую на 55% из конденсата (турбин, отопления и производственного) и добавка пермутированной воды в количестве 45%. Источником водоснабжения по проекту предусмотрена р. Луганка (за последнее время ТЭЦ переведена на артезианскую воду) с сильно минерализованной водой (по одному из анализов сухой остаток после прокаливания равен 1 158 *мг/л*, общая жесткость 37° нем., карбонатная — 16° нем.), в резкой мере загрязняемой грубыми дисперсоидами, содержание которых достигает временами величин порядка 300 и выше *мг/л* взвешенных веществ.

Получение пермутированной воды (в количестве около 110 *т/час*) производится по следующей схеме (фиг. 52в): коагуляция сырой воды в мишерах → фильтрация коагулированной воды → пермути-

---

[1] Инж. Прохоров Ф. Е. (водная лаборатория ВТИ), Неопермутитовая установка Луганской ТЭЦ, «Известия ВТИ», № 8, 1933, стр. 47—54.

НБ УДУНТ (ДИТ)

рование — подкисление пермутированной воды серной кислотой — дегазация пермутированной воды (совместно с конденсатом).

После введения в сырую воду коагулянта, дозировка которого осуществляется с помощью особого устройства [1], обеспечивающего пропорциональность между количеством реагента и коагулируемой воды, последняя поступает в два параллельно работающих реактора (мишера) представляющих собой закрытые железные резервуары, емкостью около 20 *м*³ каждый (фиг. 52г). Здесь при перемешивании воды в течение 15—20 мин. с помощью мешалок происходит процесс коагуляции. По выходе из реакторов вода фильтруется на установке, состоящей из четырех работающих параллельно гравиевых фильтров. Каждый из фильтров представляет собой железный резервуар (3 *м* диаметром, 3,5 *м* высоты цилиндрической части). Днища фильтров снабжены для достижения равномерной фильтрации соплами. Фильтры заполнены гравием:

на нижнем днище

Зерно 5 — 7 *мм*, высота слоя 150 *мм*
" 2,3 " " " 150 "
" 0,5 " " " 700 "

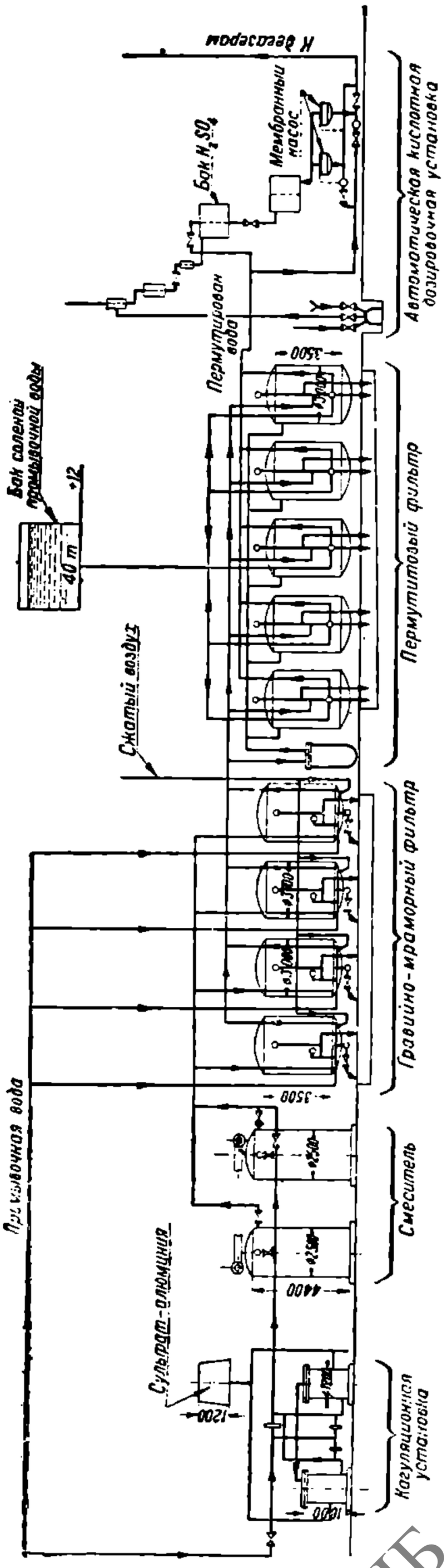
на верхнем днище

Зерно 0,5 — 1 *мм*, высота слоя 1 650 *мм*

Скорость фильтрации 4,2 *м/час*, часовая производительность фильтра 3 *м*³, расход воды на промывку фильтра 50 *м*³.

При применении коагулянта в количестве максимум 60 *г/м*³ очистка коагуляцией с фильтрованием на гравиевых фильтрах дает воду, совершенно свободную от взвешенных веществ, с содержанием органических веществ на 70% меньшим по сравнению с сырой водой.

По данным контрольных наблюдений водной лаборатории ВТИ над работой двух фильтров коагуляционной установки при колеблющемся



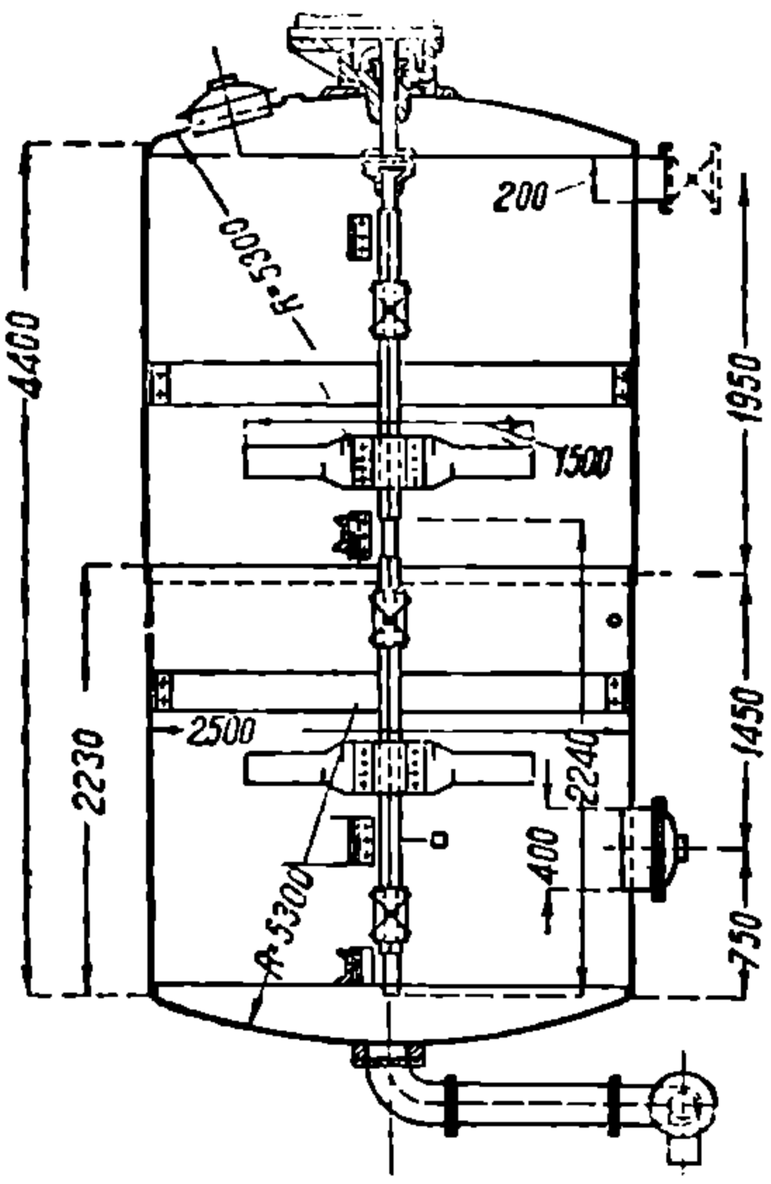
Фиг. 52в. Схема пермутитовой установки на Луганской ТЭЦ.

[1] См. фиг. 85 на стр. 235.

НБ УДУНТ (ДНТ)

содержании взвешенных вощоств в сырой воде (169,2 356 и 462,5 *мг/л*), степень загрязненности поверхности фильтра, по достижении которой необходима его промывка, равняется в среднем 19 300 *мг/м²*. Исходя из этой величины загрязнения фильтра, продолжительность непрерывной его работы при нормальном содержании в воде взвешенных веществ (30 *мг/л*) и производительности (35 *т/час*) достигает 5—6 суток, а количество промывочной воды по отношению ко всей осветленной воде в этом случае составляет всего 1,11%.

По данным водной лаборатории ВТИ основные достоинства установки в целом состоят: в отсутствии громоздких отстойников, малом расходе и автоматичности дозировки коагулянта наряду с высоким эффектом удаления взвешенных и органических веществ даже при сильном загрязнении сырой воды.



Фиг. 52г. Реактор (мишер).

Полностью осветленная и со значительно сниженным содержанием органических веществ вода поступает на пермутитовую установку из пяти фильтров (из которых один находится в регенерации) с общей производительностью четырех работающих фильтров 110 *т/час*. Габариты фильтра: $d = 3$ *м*, $h = 3{,}5$ *м*.

Каждый из фильтров загружен 18 *т* германского неопермутита, который помещается слоем в 1 750 *мм* над гравиевой подушкой из трех слоев зерен убывающей крупности (7—5, 3—2, 2—1,5 *мм*) и соответствует общей емкости поглощения, равной 4 675 тонноградусов. Каждый фильтр рассчитан на непрерывную пятичасовую работу при воде с общей жесткостью в 34° нем.

Скорость фильтрации 4 *м/час*, эффект умягчения до 0,0—0,1° нем. при колеблющейся жесткости сырой воды, достигающей 37° нем.; расход соли (100%) на регенерацию 1 фильтра 280,6 *кг*, время на регенерацию (от выключения до включения) 1 час, расход воды на промывку 13—19 *м³*.

Результаты гарантийного испытания пермутитовых фильтров, произведенного водной лабораторией ВТИ, и гарантии фирмы «Пермутит» приведены в табл. 15.

Пермутированная вода для снижения содержания в ней бикарбонатов подвергается подкислению разбавленной серной кислотой при помощи двух мембранных насосов, производительностью в 55 *м³/час* каждый. Мембранный насос (фиг. 52) работает следующим образом: пермутированная вода, проходя через водомер *1*, вращает его головку с насаженным на ней эксцентрически стержнем *2*, скрепленным с пластинкой *3*. Последняя, следуя движению стержня *2*, открывает или закрывает сопло *4* и тем самым дает или прекращает доступ сжатого воздуха к мембране головки насоса по трубе *5*. Под да-

НБ УДУНТ (ДИТ)

Таблица 15

Показатели работы пермутитовых фильтров Луганской ТЭЦ

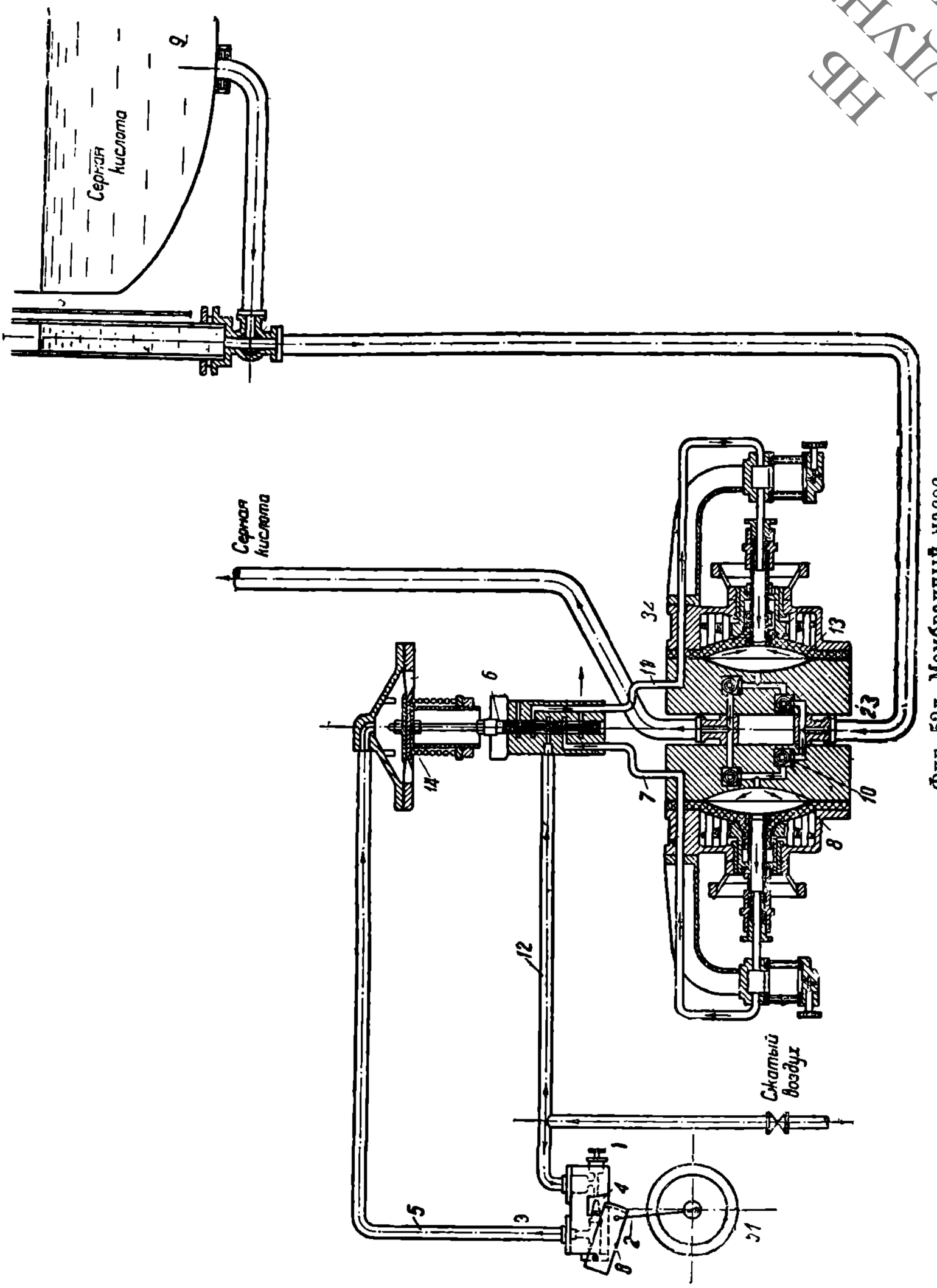
Показатели	Размерность	Данные испытаний		Гарантии фирмы „Пермутит“	
		максимальные	нормальные	максимальные	нормальные
Производительность фильтра . .	*т/час*	55	27,5	—	27,5
Производительность за 5 час. . .	*т*	137,5	137,5	—	137,5
Остаточная жесткость .	°нем.	0,1	—	0,1	—
Емкость фильтра . . .	тонно-градусы	—	4 675	—	4 675
Время работы фильтра . .	час.	—	5	—	5
Длительность регенерации .	час.	—	1	—	1
Количество промывочной воды .	*л/сек*	40	27	49	35
Расход соли (100%) .	*кг/м*³	2,65	2,28	2,38	2,04
Запас против теории . .	Кратность	3,74	3,1	3,36	2,77
Обменная способность .	%CaO	Отклонен.	0,26	—	0,26
Потеря напора на фильтре . .	*м* вод. ст.	6	2,5	10	—
Допускаемая температура сырой воды	°С	3	2,5	35	4—30
Расход пермутита для всей установки . . .	*кг/год*	—	—	540	—

влением сжатого воздуха поршень *6* опускается книзу и этим движением открывает выход наружу по каналу *7* сжатому воздуху, находившемуся в левой части насоса, вследствие чего мембранный объем *8* заполняется из бака *9* посредством клапана *10* серной кислотой. Одновременно с выходом сжатого воздуха наружу из левой части насоса открывается отверстие канала *11*, по которому сжатый воздух из трубы *12* устремляется в правую часть и своим давлением на мембрану выталкивает из мембранного пространства *13* находящуюся в нем серную кислоту, которая заполнила его в момент выхода сжатого воздуха из канала *11* наружу при подъеме поршня *6*, вызванном закрытием сопла *4* и выпрямлением пружины *14*.

По свидетельству отчета водной лаборатории ВТИ: 1) работа насосов вполне обеспечивает автоматическую пропорциональную дозировку серной кислоты; 2) колебания производительности с 10 до 50—55 *т/час* не находят отражения на пропорциональности дозировки серной кислоты; 3) соответствующей регулировкой насоса и концентрацией дозируемой кислоты можно добиться содержания бикарбонатных солей, не превышающего 5° нем.; 4) опасность перекисления воды при производительности выше и ниже 10 *т/час* от-

НТБ УДУНТ (ДИТ)

ЦНТБ УГНТУ



Фиг. 52д. Мембранный насос.

сутствует за исключением моментов обратного движения пермутированной воды от дегазера; 5) в качестве гарантии против подачи перекисленной воды в котлы фирмой «Пермутит» предусмотрен ввод перед дегазерами продувочной воды.

Отметим кстати, что Шплиттгербер дает следующую оценку работы мембранного насоса: «... насос в состоянии точно отмеривать количества жидкости, начиная с 1 $см^3$ до несколько сотен $см^3$. Прибор работает с точностью, до сих пор не наблюдавшейся у дозировочных приспособлений».

В. МЕТОД ИМПФИРОВАНИЯ

Для предотвращения образования карбонатной накипи вследствие разложения бикарбонатов последние могут быть переведены в хлористые соли:

$$Ca(HCO_3)_2 + 2HCl = CaCl_2 + 2H_2O + 2CO_2,$$
$$Mg(HCO_3)_2 + 2HCl = MgCl_2 + 2H_2O + 2CO_2.$$

Хлористый кальций и хлористый магний, образующиеся при этих реакциях, представляют собой соли с весьма значительной растворимостью, и потому они не дают накипи. Таким образом способ импфирования состоит в обработке сырой воды соляной кислотой в целях устранения карбонатной жесткости, опасной в смысле образования накипи, и в превращении ее в эквивалентное количество хлоридов кальция и магния. Этот способ не может рассматриваться как метод умягчения в собственном смысле слова.

Из приведенных уравнений видно, что импфированная вода оказывается богаче хлоридами и свободной углекислотой, чем сырая. Для непосредственного применения для питания паровых котлов импфированная вода непригодна. Она с успехом может быть, однако, применена для питания испарителей и в конденсаторах, так как не дает в них накипи. Способ весьма пригоден для вод с высокой карбонатной жесткостью, но применение его нерационально для вод с большим содержанием гипса и солей магния, в особенности в тех случаях, когда они подвергаются концентрации на установках с обратным охлаждением. В последнем случае легко может происходить выделение гипса, а воды с высоким содержанием магния оказывают вследствие образования хлористого магния сильное разъедающее действие на материал испарителей и конденсаторов.

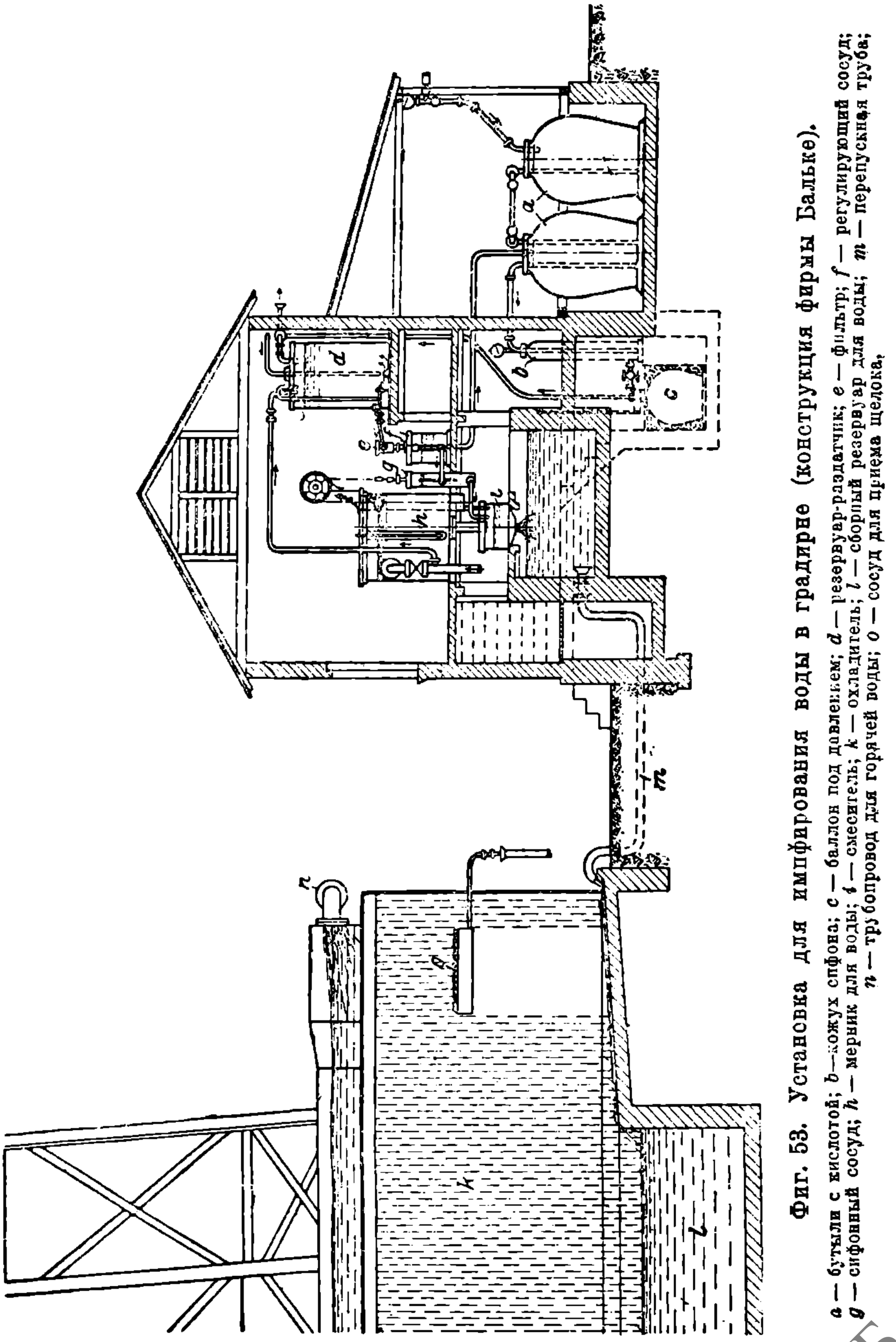
На фиг. 53 показана схема применения метода импфирования в комбинации его с установкой для обратного охлаждения (градирней).

Прибавление кислоты производится автоматически и контролируется путем периодических анализов сырой и импфированной воды.

При установках с обратным охлаждением импфированию подвергается добавок, причем в случае слишком высокой концентрации солей часть воды приходится спускать. На испарителях импфируется непосредственно подлежащая испарению вода.

НТБ УДУНТ (ДИТ)

К импфированию может быть отнесен также исследованный и рекомендованный автором метод обработки сырой воды при чисто тер-



Фиг. 53. Установка для импфирования воды в градирне (конструкция фирмы Балькe).

a — бутыли с кислотой; *b* — кожух сифона; *c* — баллон под давлением; *d* — резервуар-раздатчик; *e* — фильтр; *f* — регулирующий сосуд; *g* — сифонный сосуд; *h* — мерник для воды; *i* — смеситель; *k* — охладитель; *l* — сборный резервуар для воды; *m* — перепускная труба; *n* — трубопровод для горячей воды; *o* — сосуд для приема щелока.

мическом способе с добавлением небольшого количества едкого натра, что ускоряет выпадение карбонатов.

НБ УДУНТ (ДИТ)

Г. ДЕГАЗАЦИЯ

1. Общие замечания

Задача дегазации состоит не только в удалении из воды способствующих коррозии газов — кислорода и углекислоты, — но и в защите дегазированной воды против нового проникновения в нее газов перед поступлением ее в котел. Первая задача разрешается применением дегазеров (деаэраторов), вторая — помощью соответствующих защитных приспособлений.

Как нами уже было указано, оба благоприятствующих коррозии газа — кислород и углекислота — являются составными частями воздуха, растворяющимися в воде пропорционально их парциальным давлениям. Если содержание углекислоты в природных водах обычно и превышает несколько величину, соответствующую равновесию растворимости углекислоты, обусловленному парциальным ее давлением, то это объясняется, как известно, обогащением природных вод углекислотой, образующейся в результате деятельности микроорганизмов, выделяющих углекислоту в качестве продукта их жизнедеятельности.

Однако содержание углекислоты превышает количество ее, соответствующее ее парциальному давлению в воздухе, также в недегазированном конденсате и дестиллате. Это объясняется тем, что при выпаривании в конденсат и дестиллат переходит почти все количество свободной и бикарбонатной углекислоты. Конденсат от паровых машин, насосов, конденсационных горшков, парового отопления содержит газы, находившиеся в остром паре, почти в неизменившихся количествах. Наоборот, конденсат турбин при условии удовлетворительной эксплоатации содержит газы лишь в виде следов. Конденсат турбин, полученный в свободном от газов виде, приходя в соприкосновение с воздухом, жадно его поглощает, т. е. ведет себя так же, как и все прочие дегазированные воды. Отсюда возникает необходимость, с одной стороны, в газовой защите, с другой — в организации четкого эксплоатационного контроля. Условия, имеющие место при конденсации пара в конденсаторах нормального давления, в частности в испарителях, рисуются в следующем виде: из котла или испарителя паром увлекается все количество кислорода за исключением химически активной его части, израсходованной в процессе ржавления и окисления органических веществ. Количество содержащейся в паре углекислоты состоит: 1) из растворенной свободной углекислоты; 2) из свободной углекислоты, получившейся вследствие термического разложения бикарбонатов; 3) из углекислоты, образовавшейся в результате гидролитического разложения соды, и 4) из углекислоты, выделившейся в свободном виде из твердых карбонатов под действием кислот. Главная часть ее состоит из углекислоты, упомянутой в пп. 1 и 2.

Количество углекислоты, содержащейся в конденсате, прежде всего зависит от содержания свободной и бикарбонатной углекислоты в питательной воде. Количество углекислоты, образующейся в связи с гидролитическим разложением соды, должно, естественно, возрастать с увеличением концентрации соды в котловой воде. Так

РВ УДУНТ (ДИТ)

как гидролиз увеличивается с повышением рабочего давления, то и содержание CO_2 в паре должно с возрастанием давления также увеличиваться. Содержание углекислоты в паре в сильной степени зависит от того, каким способом было проведено умягчение воды. При содово-известковом способе из воды удаляется как свободная, так и бикарбонатная углекислота; поэтому углекислота собственно не может вовсе попасть в пар. Если на практике и приходится обнаруживать углекислоту в конденсате в количестве до 15 *мг/л*, то это незначительное количество ее получается или за счет гидролитического разложения избытка соды или воздействия на нее кислот (гидролиз магнезиальных солей, гумусовые кислоты).

При содово-регенеративном способе в котел поступают некоторое количество бикарбоната натрия, соответствующее содержанию свободной углекислоты в сырой воде, и определенный избыток соды. Содержание углекислоты в паре при этом способе умягчения должно, следовательно, быть больше, чем при содово-известковом способе. Необходимо все же отметить, что в реакционном резервуаре, где сырая вода вступает во взаимодействие с горячей котловой водой, происходит удаление бикарбонатной углекислоты в количествах, соответствующих данным условиям эксплоатации (температура, скорость циркуляции воды).

При пермутитовом методе умягчения в котел поступает все количество свободной углекислоты и углекислоты бикарбонатов (в виде HCO_3' — ионов), а из него — в пар. Здесь условия, следовательно, еще менее благоприятные, чем при предыдущем способе.

С помощью термического умягчения достигается соответствующее данной рабочей температуре уменьшение содержания не только свободной, но и бикарбонатной углекислоты.

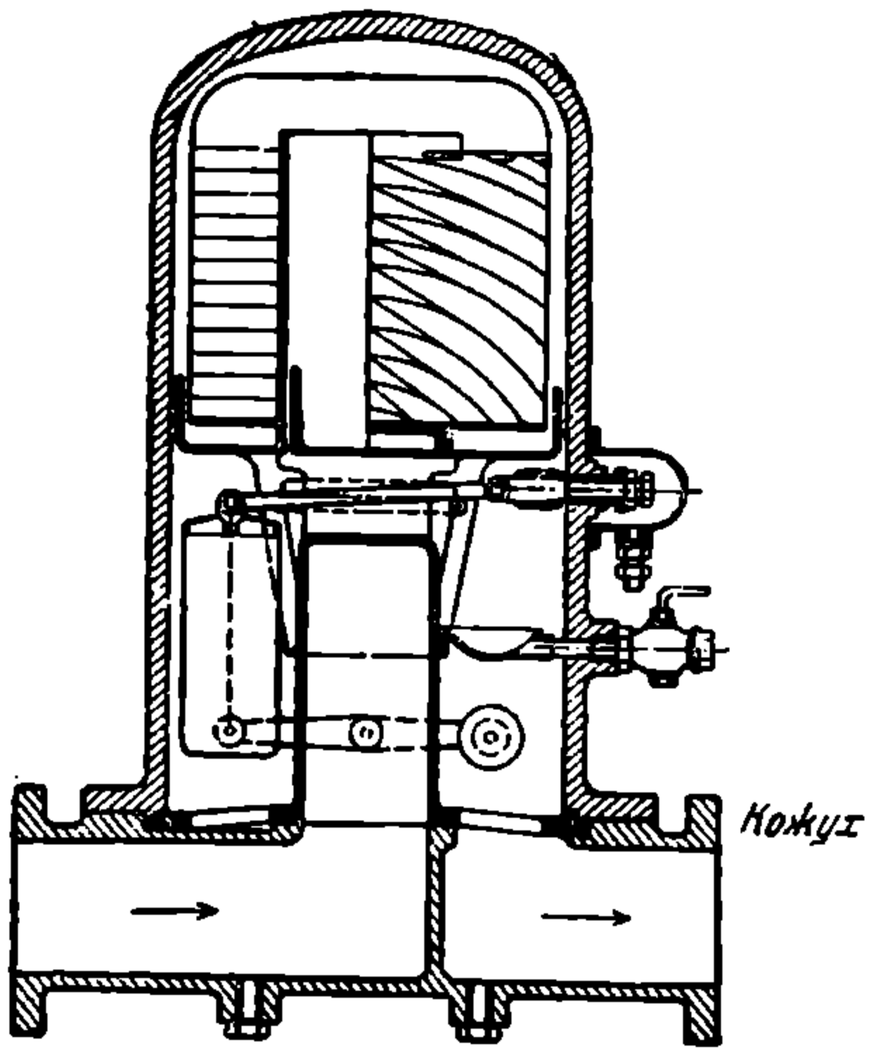
Вторичный пар испарителей содержит как свободную углекислоту, так и углекислоту бикарбонатов, находившуюся в сырой воде. Вышеприведенные соображения относятся, естественно, к тем случаям, когда отсутствуют приспособления для дегазации. Они приводят к выводу, что в смысле содержания углекислоты в конденсированном паре дело обстоит всего благоприятнее в случае термического умягчения. Затем следует регенеративный содово-известковый метод, содово-известковый с подогревом, содово-известковый способ умягчения без подогрева, содово-регенеративный и пермутитовый способы. Испарители современной конструкции занимают в этом отношении особое положение, поскольку при них всегда имеются деаэраторы. Указанная последовательность допускает, естественно, исключения, так как содержание углекислоты в конденсате зависит также и от свойств самой сырой воды. Практика подтверждает правильность этих соображений: по Шплиттгерберу,[1] конденсированный пар при содово-известковом способе содержит в круглых цифрах 10—20 *мг/л* CO_2, при способе Некара — около 40 *мг/л* и при пермутитовом — 50—60 *мг/л*.

Возникает вопрос, какие предельные количества кислорода и углекислоты в питательной воде являются допустимыми. Они зависят от условий эксплоатации, в особенности же от величин давления

[1] Speisewasserpflege, S. 32.

НТБ УДУНТ (ДИТ)

и напряжения поверхности нагрева. Дегазация добавка должна быть, далее, сообразована с его количеством. В общем для нормальных типов котлов максимальное содержание кислорода в питательной воде принимают равным примерно 0,5—1 *мг/л;* для котлов высоких давления и производительности требуется, однако, питательная вода с максимальным содержанием кислорода, не превышающим 0,05—0,1 *мг/л*, — нормы [1], которые могут быть соблюдены на протяжении длительного срока эксплоатации при наличии удовлетворительного контроля над установками для дегазации без особых трудностей.



Фиг. 54. Дегазер „Aerex" фирмы Атлас-Верке.

Что касается углекислоты, то указать нормы для ее содержания не представляется возможным, так как коррозионные свойства воды не столько зависят от абсолютных количеств углекислоты, сколько от отношения

$$\frac{\text{свободная углекислота}}{\text{углекислота бикарбонатов}}$$

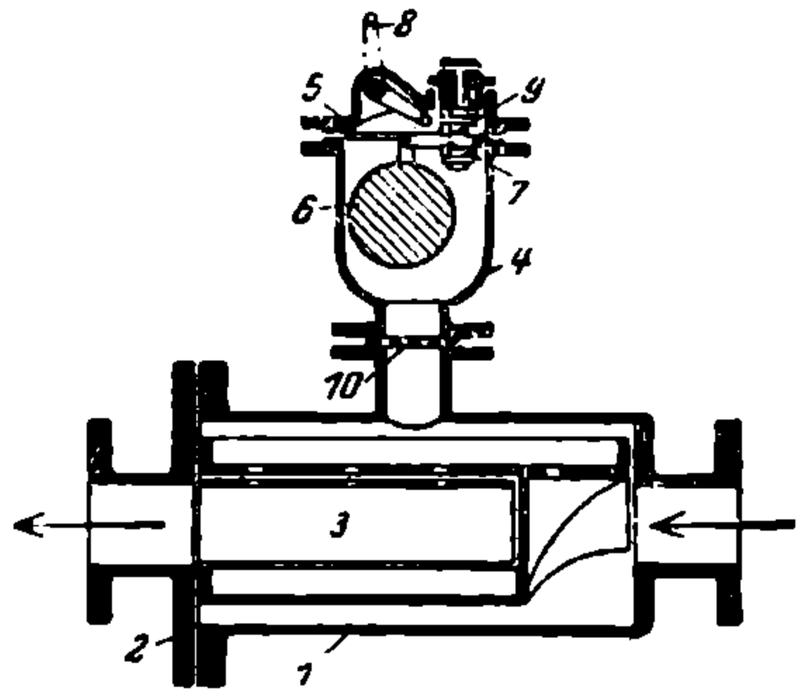
Принимая во внимание выделение углекислоты с паром, приходится во всяком случае рекомендовать возможно полное устранение углекислоты как свободной, так и бикарбонатной.

2. Технические приспособления для дегазации

Для удаления из питательной воды газов применимы следующие методы:

1. Механическая дегазация.
2. Термическая дегазация.
3. Дегазация под вакуумом.
4. Химическая дегазация.
5. Дегазация с помощью адсорбции.

1. Для производства дегазации механическим путем пользуются приспособлениями, в которых вода подвергается распылению или энергичному перемешиванию, вследствие чего газы выделяются, собираются в воздушных камерах и затем выпускаются из них наружу с помощью автоматически действующего клапана. Целесообразно включать эти приспособления для дегазации в систему трубопроводов для горячей воды (например, после подогревателей). В ка-



Фиг. 55. Дегазер Бюринга.

1 — корпус; *2* — отъемная крышка; *3* — вставка; *4*—корпус вентиля; *5*—крышка вентиля; *6*—поплавок; *7*—рычаг; *8*—рычаг, устанавливающий соединение с воздухом; *9*—вентиль; *10*—сито.

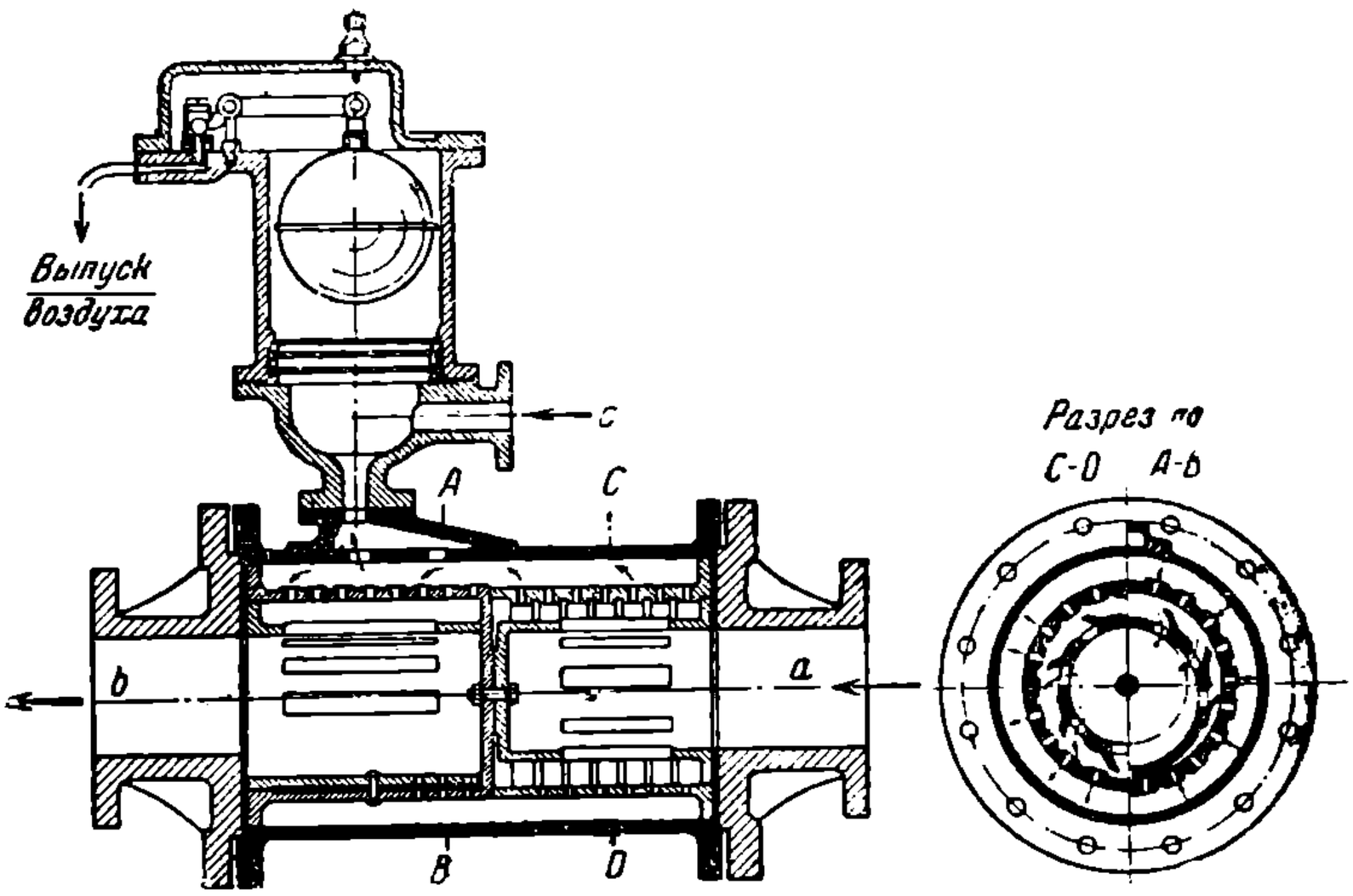
[1] Указываемые автором нормы содержания O_2 не только для котлов высокого, но и среднего давления выше принятых в Америке и в СССР. См. приложение. *П. А.*

НБ УДУНТ (ДИТ)

честве примера подобного способа дегазации могут служить: деаэратор фирмы Атлас-Верке (Atlas-Werke), деаэратор питательной воды системы Бюринга (Bühring) и деаэратор Шпура (Spuhr).

Деаэратор фирмы Атлас-Верке (фиг. 54) состоит из воздушной камеры, в которую помещены друг над другом спиралеобразные пластины. Вода поступает через патрубок в верхнюю часть воздушной камеры, стекает затем мелкими струйками по пластинам вниз, где она и отдает растворенные газы. Эти газы собираются в газовом колпаке и постепенно снижают уровень воды, в результате чего при некотором наинизшем его положении приходит в действие выпускной клапан, который выпускает собравшиеся газы наружу; одновременно с этим действие деаэратора возобновляется.

Аналогичным образом работают деаэраторы системы Бюринга (фиг. 55) и системы Шпура (фиг. 56). Деаэратор Шпура работает



Фиг. 56. Дегазер Шпура.

следующим образом: вода поступает в *a*, подвергается перемешиванию с помощью спиралеобразно помещенных пластин, причем энергичному выделению газа способствуют острые углы, края и выступы, а равно и имеющиеся здесь отверстия. Газы собираются в воздушной коробке, откуда они и выпускаются время от времени наружу с помощью автоматического клапана. Часть растворенных газов, выделяющихся еще до поступления в деаэратор, вследствие уменьшения их растворимости, связанного с повышением температуры, вводится в воздушную камеру через отверстие *c*.

Гофером (Hofer)[1] при испытании деаэратора Шпура были получены результаты, указанные в табл. 16.

2. Способ термической дегазации основан на уменьшении растворимости газов с повышением температуры. Удалять газы позволяет приспособление каскадного типа, помещаемое в самом котле (фиг. 40 и 41). Однако при этом газы полностью увле-

[1] Hofer K., „Wärme“, 51, 753, 1928.

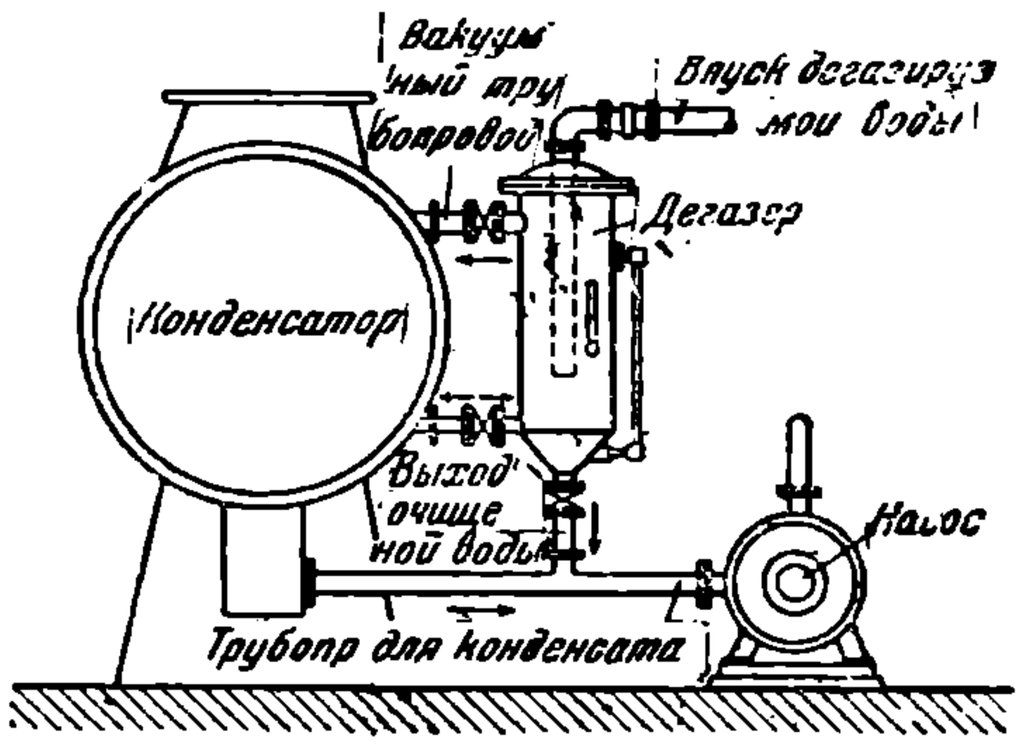
НБ УДУНТ (ДИТ)

Таблица 16

Вода	Содержание кислорода $см^3/л$	Содержание углекислоты $мг/л$
Сырая . .	1,3	7,0
Колодезная	1,8	7,0
Из насоса . .	1,4	—
Перед дегазером	0,8	—
После дегазера . . .	—	—

каются паром, а потому они снова появляются в конденсате. Ороси-тельные аппараты для дегазации воды в настоящее время по большей части включаются в систему устройств для химической очистки. Очень часто резервуарам дегазеров дают слишком незначительные размеры, что снижает эффективность работы дегазеров. Термическая дегазация осуществляется также и в испарителях, которые с этой целью снабжаются соответствующими приспособлениями (клапаны для выпуска газов и пр.).

Уменьшение растворимости газов при понижении давления используется для дегазации воды под вакуумом, которая производится как при обыкновенной температуре, так и при повышенной. Холодный способ дегазации состоит в распылении дегазируемой воды в пространство, находящееся под разрежением. Такого рода аппарат системы Бальке изображен на фиг. 57; в этой системе дегазер непосредственно присоединен к конденсатору. Вода поступает в дегазер сверху через распределитель, причем дегазер находится под тем же разрежением, как и конденсатор. Благодаря разности давлений газ выделяется и удаляется с помощью вакуумного насоса. Фирма Бальке строит аналогичного типа аппараты, работающие с одновременным подогревом дегазируемой воды.



Фиг. 57. Вакуумный дегазер (Бальке).

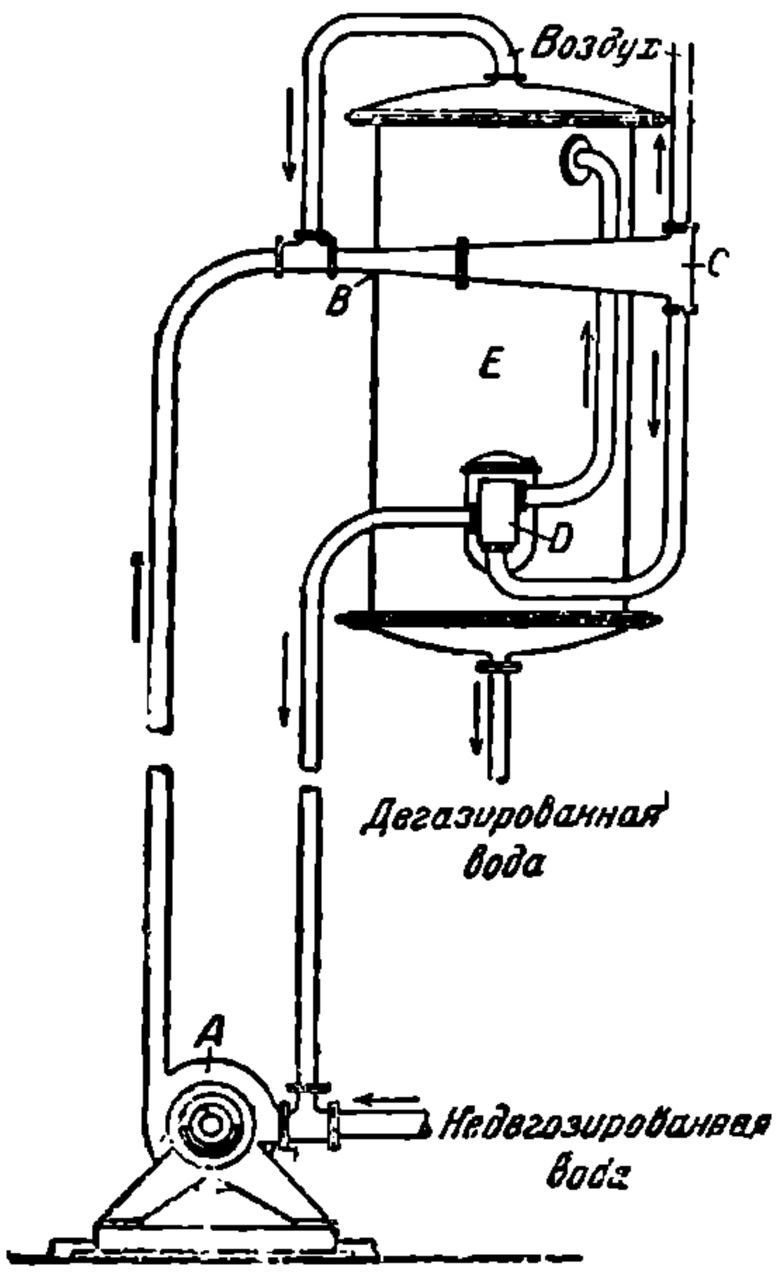
В дегазере для питательной воды системы Атлас-Верке, работающем по вакуумному принципу, распылителя и пароструйного насоса не имеется. Вода, подлежащая деаэрации, одновременно является и водоструйной водой. Схема такого устройства показана на фиг. 58. Содержащая газы вода с помощью насоса *A* подается в отсасывающее воздух приспособление *B*, которое удаляет выделяющиеся в резервуаре *E* газы. В этом резервуаре находятся решетчатые или водосливные перегородки в зависимости от того, производится ли дегазация конденсата или сырой воды, выделяющей шлам. В *C* пузырьки газов, увлеченные струей воды, выделяются, а вода поступает в резервуар *D*, снабженный поплавковым вентилем. Последнее

НТБ УДУНТ (ДИТ)

приспособление позволяет впускать воду в резервуар для дегазации полностью или частично. В частном случае избыточное количество воды из всасывающего трубопровода, отводится вновь к насосу *A*. В дегазере *E* поддерживается разрежение, которое регулируется температурой дегазируемой воды.

В аппаратах другой конструкции отсос воздуха производится с помощью водоструйного приспособления, что является обычным при смешивающих подогревателях и деаэраторах — испарителях, изготовляемых этой фирмой.

Комбинацию дегазации под разрежением с подогревом при помощи пара мы встречаем в дегазерах фирмы Зейферт (Seiffert). В дегазерах этого типа (фиг. 59) вода распыляется в вакуумное пространство с помощью пара, проходящего через сопла, причем выделяющиеся газы удаляются вакуумным насосом. Увлекаемый одновременно вторичный пар подвергается конденсации в холодильнике.



Фиг. 58. Вакуумный дегазер фирмы Атлас-Верке.

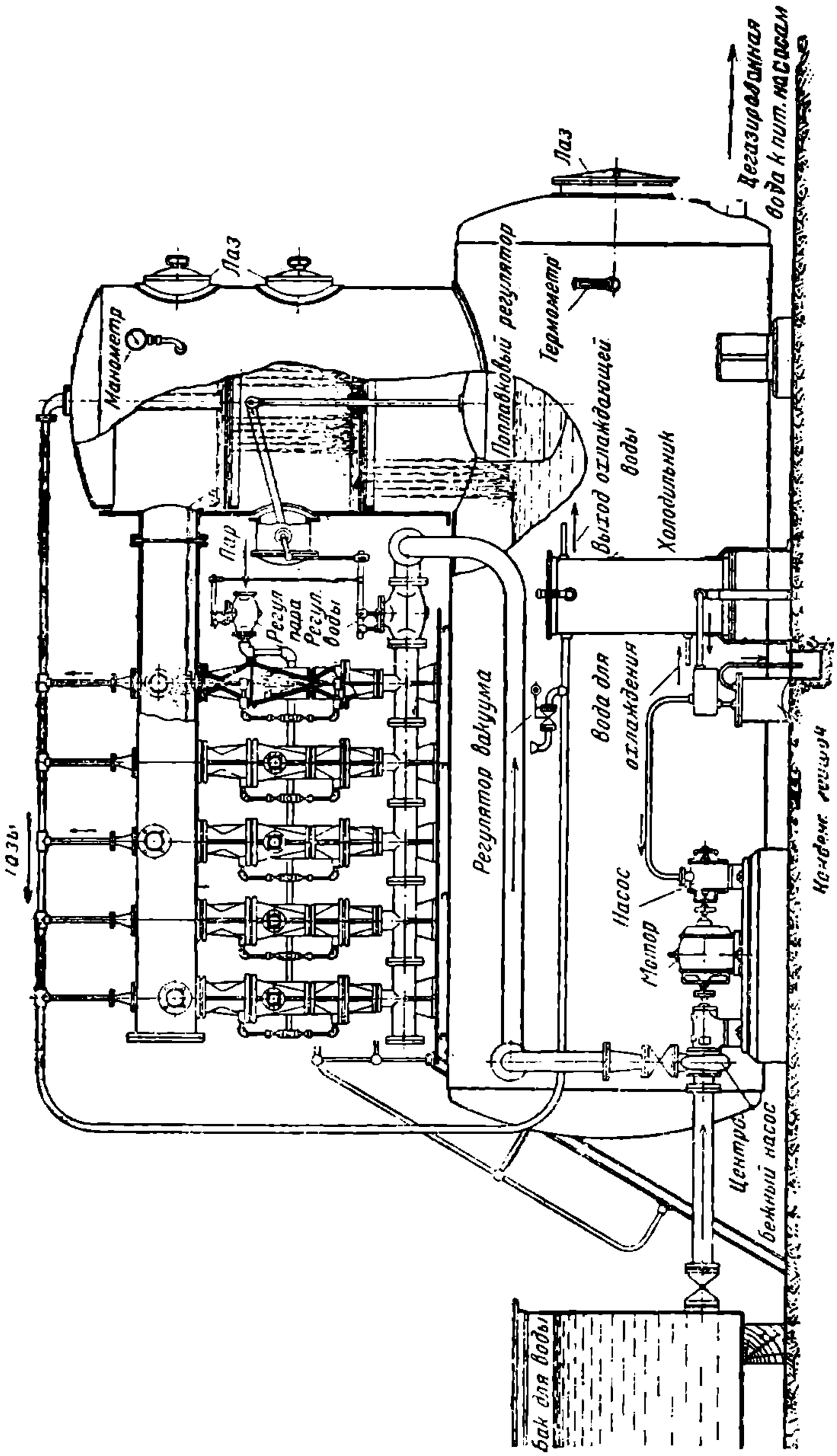
3. Химическая дегазация основана на химических реакциях обоих вредных газов — кислорода и углекислоты — с соответствующими веществами, причем в результате этих реакций образуются безвредные соединения.

Как было указано при рассмотрении способов умягчения питательной воды, свободная углекислота осаждается известью и благодаря этому становится безвредной. Углекислота связывается также щелочами, содой и едким натром, но в этом случае она попадает в котел в виде растворимого соединения и благодаря термическому разложению соответствующих бикарбонатов снова выделяется в свободном виде.

В основе химических способов дегазации воды лежит стремление переместить неизбежный процесс ржавления из котла в соответствующий реакционный резервуар, в который проходила бы дегазируемая вода перез своим поступлением в котел. Этот принцип осуществляется с помощью фильтров, загруженных железными стружками. В такого рода фильтрах агрессивные составные части питательной воды связываются железными стружками и тем самым удаляются из нее (обезвреживаются). Для повышения эффекта действия этих фильтров было предложено активизировать процесс ржавления железного фильтра, используя для этой цели разность потенциалов элементов неоднородного загрузочного материала (железо-медные стружки, железные стружки — кокс) или применяя железные сплавы, особенно легко подвергающиеся ржавлению, при одновременном подогреве обрабатываемой воды.

НТБ УДУНТ (ДИТ)

Подобного рода фильтр-дегазер фирмы Гюльсмейер (Hülsmeyer) показан на фиг. 60. Он состоит из резервуара, в котором помещены легко вынимающиеся корзины, заполненные пучками волокон мар-



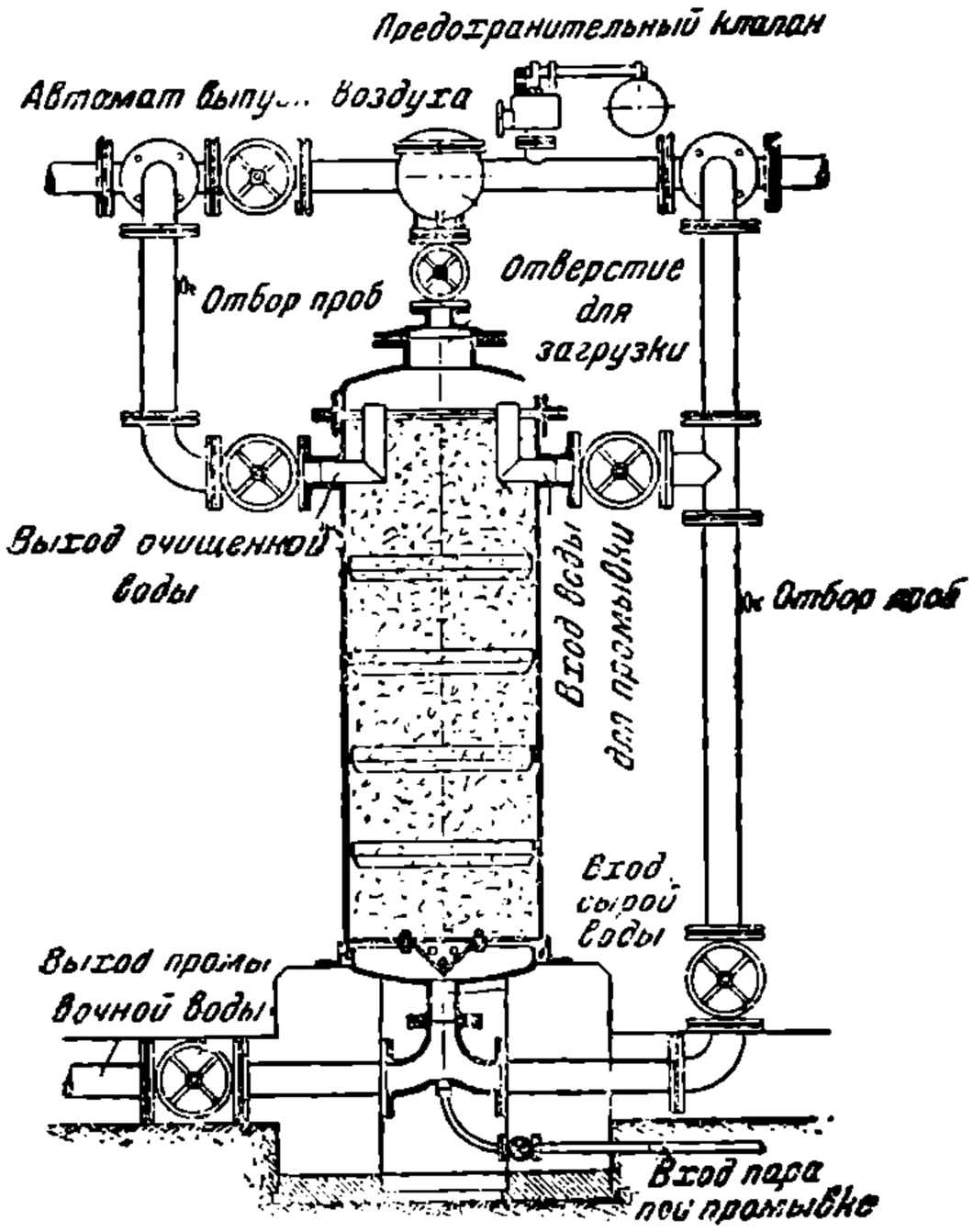
Фиг. 59. Дегазер питательной воды фирмы Зейферт.

ганцевистой стали. Вода, содержащая газы, поступает снизу, проходит сквозь железный фильтр, где кислород и углекислота связываются

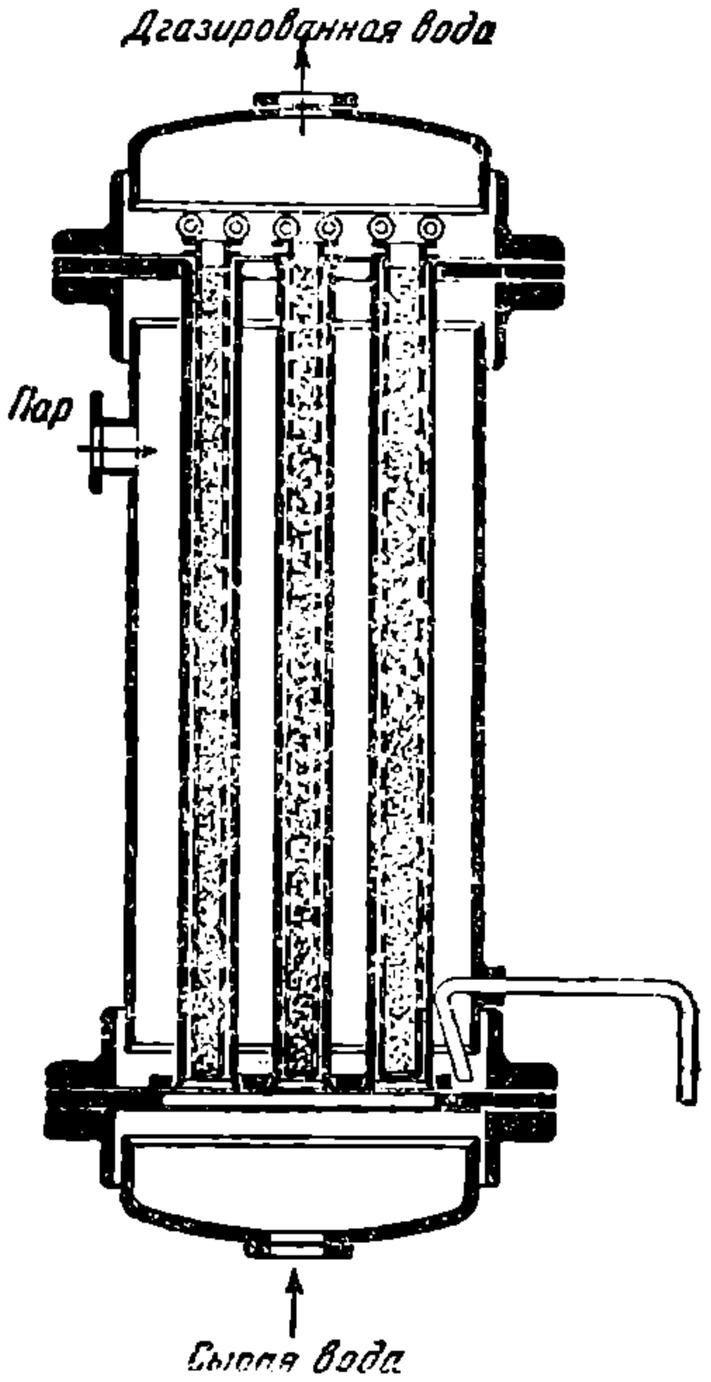
НБ УДУНТ (ДНТ)

железом. В целях очистки загрязненного фильтра ток воды пускают через фильтр в обратном направлении.

По тому же принципу построены дегазеры Зейферта (фиг. 61), работающие с подогревом. Дегазер питательной воды, изготовляемый заводом Maschinenfabrik Niederrhein, Duisburg (фиг. 62), функционирует следующим образом: вода поступает в камеру, в которой она распределяется на два неравных потока. Главная струя воды проходит через фильтр-раскислитель и после этого направляется к насосам для питательной воды. Меньшая струя воды поступает из водяной камеры вместе с выделившимися газами в открытый резервуар, где и происходит его дегазация. Эти аппараты снабжаются также подогревателями.



Фиг. 60. Деаэрационный фильтр.



Фиг. 61. Деаэрационный фильтр фирмы Зейферт.

Как показывает опыт, эффективность действия железных фильтров по прошествии короткого промежутка времени значительно понижается, так как стружки покрываются защитным слоем ржавчины. Далее, способ этот является слишком дорогим. По Кноделю, например, для очистки питательной воды в количестве 360 *т/час* при содержании в ней кислорода в количестве 5 *мг/л* приходится расходовать в месяц в среднем 10 *т* железных стружек. Однако в целях удаления остаточных количеств кислорода, начиная примерно с 0,5 *мг/л* и ниже, железные фильтры имеют известное значение.

Таким образом применение железных фильтров можно рекомендовать для повышения эффекта очистки не вполне удовлетворительно работающих дегазеров, а также в целях повышения надежности их

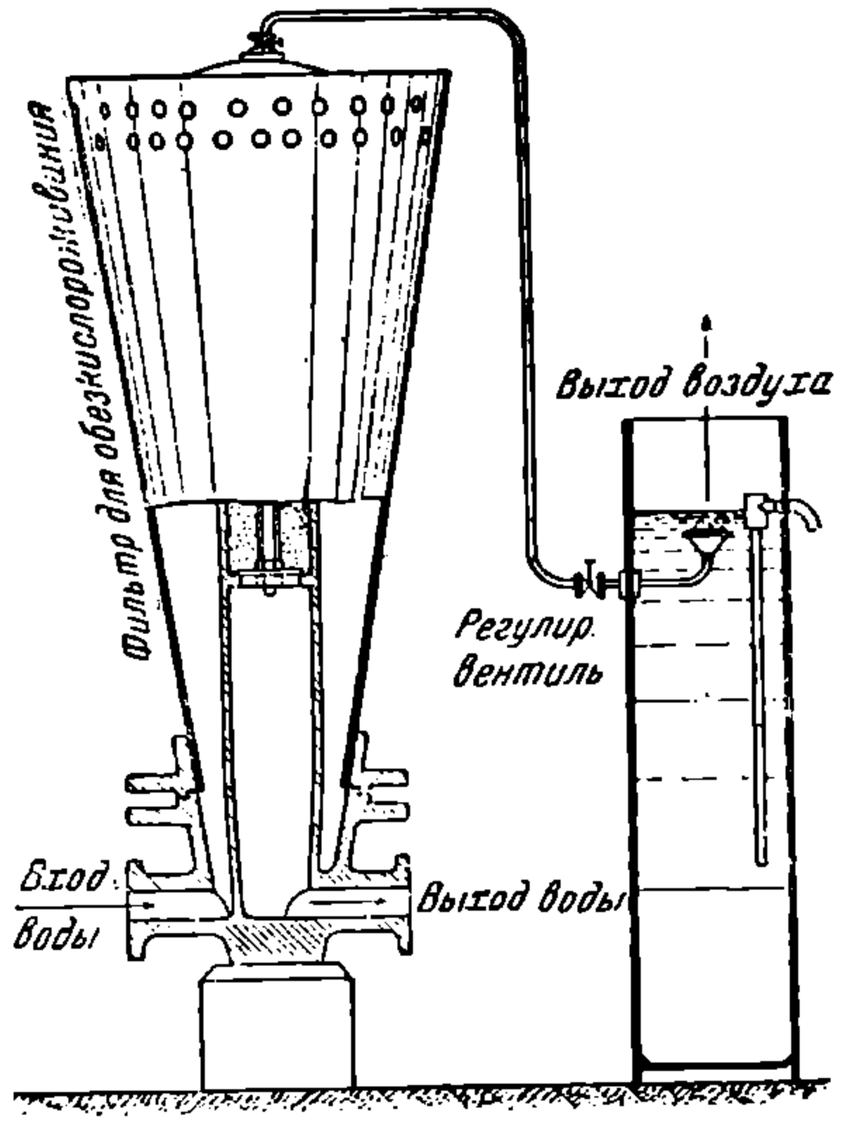
НБ УДУНТ (ДИТ)

работы. Применение их оказывается в особенности рациональным там, где железные стружки представляют собой отбросный продукт, получающийся в большом количестве, например на металлургических и железообрабатывающих заводах.

Эти фильтры имеют то преимущество, что они работают автоматически и могут быть помещены между питательными насосами и котлами для удаления из воды остаточных количеств кислорода и углекислоты. Фильтры работают, правда, удовлетворительно лишь до тех пор, пока стружки оказываются не слишком заржавленными; поэтому их приходится систематически и тщательно споласкивать и часто загружать свежими железными стружками. Далее, размеры самых фильтров должны соответствовать количеству воды, подвергающейся дегазации.

Удаления свободного кислорода из воды можно достичь также путем добавления к ней легко окисляющихся веществ, как, например, гидросульфата, сернистокислого натрия и сернистой кислоты. При этом образуется сульфат натрия, который при известных обстоятельствах может дать необходимое содо-сульфатное отношение. Довольно широкое применение этот метод по имеющимся данным получил в Америке. Дегазация воды адсорбцией газов с помощью поверхностно активных веществ находится все еще в начальной стадии своего развития.

Валь (Vahle) предложил фильтровать очищаемую воду через древесный уголь. Возможно, что применение специальных сортов древесного угля и аналогичных ему адсорбирующих веществ сулит здесь более широкие перспективы. Планомерных опытов в этом направлении, однако, не проводилось.



Фиг. 62. Деаэрационный фильтр конструкции Maschinenfabrik Niederrhein.

4. Данные применения химического метода дегазации[1]. В основе сульфитного метода обескислороживания воды лежит реакция окисления четырехвалентной серы сульфитного иона в шестивалентную сульфатного иона:

$$2SO_3'' + O_2 \rightarrow 2SO_4''$$

Имеющиеся в литературе опытные данные по изучению реакции в растворах сульфита натрия могут быть в основном резюмированы следующим образом:

1) реакция растворенного кислорода с сульфитными ионами протекает в водных растворах относительно медленно;

---

[1] Дополнение переводчика.

НБ УДУНТ (ДНТ)

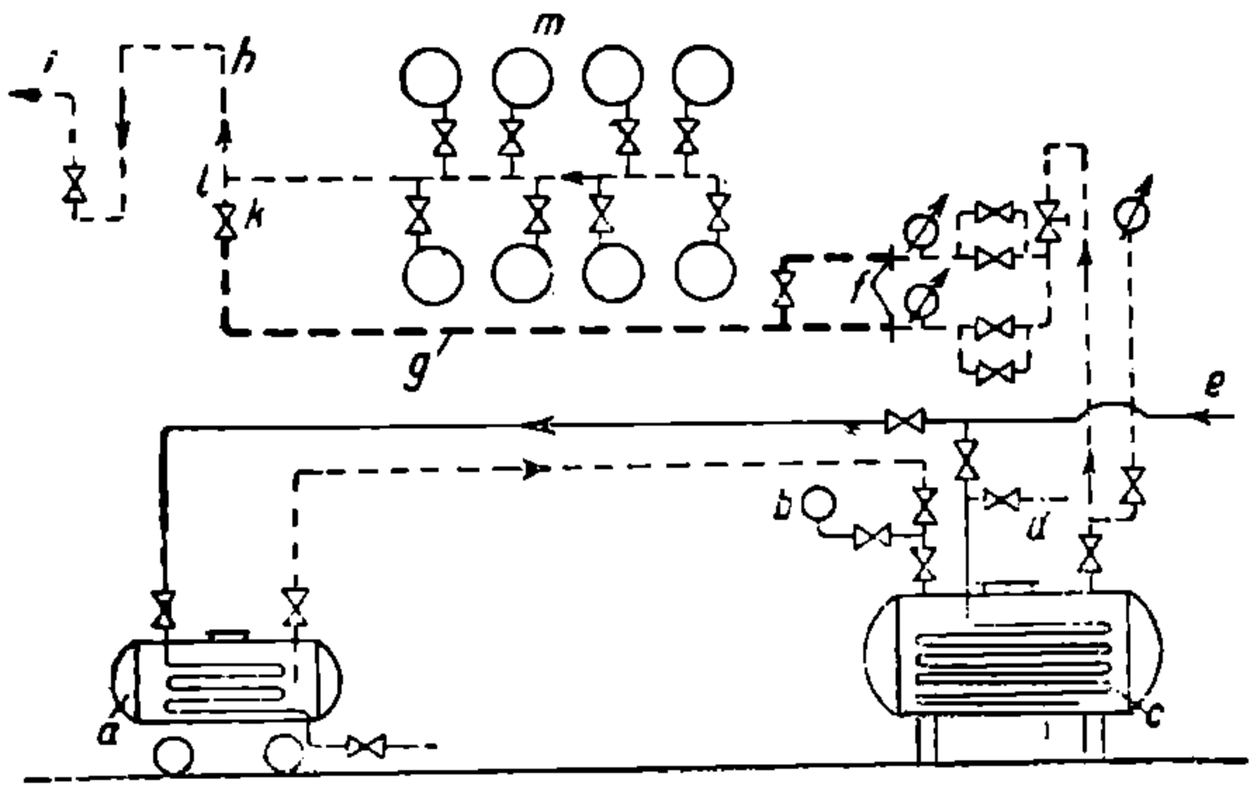
2) к факторам, замедляющим скорость реакции, относится наличие в воде примеси солей;

3) реакция окисления сульфитного иона протекает энергичнее с увеличением концентрации в растворе сульфита, с повышением температуры и при наличии в растворе солей тяжелых металлов, каталитически ускоряющих процесс окисления (специфическими ускорителями реакции являются, в частности, соли меди).

Процесс обескислороживания воды сульфитными ионами был в частности подвергнут изучению в лабораторных и производственных условиях Зейбом и Весли (Seyb, Wesly).[1]

Последними установлено, что:

1. Кислорода, растворенного в дестиллированной воде, расходуется на окисление эквивалентных количеств сульфита при 20° в течение 10 мин. лишь 50% и по истечении 6 час. — 80%. При 50° расход кислорода на окисление сульфита через 90 мин. достигает 100%, при 85° реакция окисления протекает почти мгновенно с полным исчезновением из раствора свободного кислорода.



Фиг. 62а. Установка для удаления кислорода двуокисью серы (сернистым ангидридом).

a—вагон-цистерна для жидкого SO_2; *b*—предохранительный клапан; *c*—бак для SO_2 (до 4—5 *кг/см²* 18°C); *d*—подвод охлаждающей воды; *e*—подвод пара; *f*—измерительные диафрагмы; *g*—свинцовый газопровод для SO_2; *h*—покрытый резиной питательный трубопровод; *i*—трубопровод без покрытия резиной (к котельной); *k*—медное сито; *l*—место смешивания; *m*—фильтры питательной воды.

2. Расход кислорода, растворенного в дестиллированной воде, содержащей примеси солей, на окисление эквивалентного количества сульфита натрия равен при 20° и продолжительности взаимодействия в течение 5½ часов[1] 10% первоначального количества кислорода, содержавшегося в воде; при 50° по прошествии тех же 5½ час. расход равен 27% и при 85° он достигает 80% через 30 мин.

3. При 85° и наличии 100% избытка сульфита и следов солей меди в растворе по истечении 60 мин. получается вода, совершенно не содержащая кислорода.

Обескислороживание воды сульфитным способом может быть проведено как с помощью сернистого ангидрида, так и средней и кислой натриевой соли сернистой кислоты.

При применении сернистого ангидрида в опытах Зейба и Весли он подавался из цилиндрического резервуара по трубопроводам к смешивающему приспособлению конструкции авторов опыта. В ре-

[1] „Archiv für Wärmewirtschaft", № 2, 1933; „Дегазирование питательной воды сернистым ангидридом и натриумсульфитом" (реферат, „Энергетическое обозрение", № 6, 1933).

НБ УДУНТ (ДИТ)

зервуаре емкостью около 12 $м^3$ находится трубчатый змеевик, покрытый изоляцией (фиг. 62а). Через змеевик пропускается вода или пар для поддержания в нем постоянной температуры примерно 18°, соответствующей абсолютному давлению газа в 3 $кг/см^2$. Стенки резервуара и газопровода вплоть до измерительной шайбы *f* — из железа; они могут быть не освинцованными и не покрытыми каучуковым изоляционным слоем, так как сухой сернистый ангидрид на железо не действует. Начиная от измерительного приспособления и далее, трубопровод, однако, — из свинца, так как сюда могут проникать пары воды. Газ и вода смешиваются в гуммированном тройнике *l*, причем газ, подводимый через вертикальное колено, проходит через медную пластинку, по площади равную двойному сечению тройника и снабженную многочисленными отверстиями.

Характерен для дальнейшей части внутри гуммированного трубопровода четырехколенчатый изгиб *l* и *h*, способствующий, как показали специальные опыты, поставленные авторами, более полному растворению сернистого ангидрида. Вода, содержащая 100% избыток сульфита, поступает в бак для очищенной воды. По опытам Зейба и Весли, при дозировке реактива с избытком в 100% против теоретического в воде по выходе ее из запасного бака после 1—2-часового пребывания в нем кислород совершенно отсутствовал.

Взамен сернистого ангидрида, вдуваемого в обрабатываемую воду под тем или иным давлением, как это имело место в опытах Зейба и Весли, можно с успехом применять сернистокислый натр, вводимый в воду в виде раствора. Между действием того и другого соединения нет никакого принципиального различия, так как и сернистый ангидрид в итоге реагирует с кислородом в значительной мере в форме сульфита натрия, образующегося в результате усреднения его содержащейся в химически очищенной воде щелочью:

$$H_2SO_3 + NaOH = NaHSO_3 + H_2O,$$
$$NaHSO_3 + NaOH = Na_2SO_3 + H_2O.$$

Рационально при этом согласно Зейбу и Весли применять не самый сульфит натрия, легко окисляющийся при соприкосновении с воздухом и требующий своего растворения перед употреблением, а кислую соль, которую можно получать с сернокислотного производства в виде раствора крепостью около 40°, нейтрализуя последний перед применением соответствующим количеством едкого натра:

$$NaHSO_3 + NaOH = Na_2SO_3 + H_2O.$$

Наибольшее значение по мнению Зейба и Весли представляет собой использование сульфита натрия в качестве дополнительного метода к обескислороживанию производственного конденсата в дегазерах пониженного давления. Смесь чистого и освобожденного от масла конденсата подвергается в данном случае дегазации примерно при температуре 63° С (давление 670 *мм* рт. ст.), причем содержание кислорода с 10 *мг/л* снижается до 0,3—0,5 *мг/л*. Присадка около 20 *мг/л* сернистого натрия дает уже по истечении 20 мин. воду, свободную от кислорода, при наличии в ней избытка сульфита в коли-

НТБ УДУНТ (ДИТ)

честве 16 *мг/л*. Этот вид комбинированного обескислороживания имеет за собой еще и то преимущество перед применением лишь одной дегазации, что он удаляет кислород, если таковой попадает в питательную магистраль, еще до поступления питательной воды в котел и самое позднее — в самом котле.

Как это следует из вышеприведенных данных лабораторного и эксплоатационного характера, полученных Зейбом и Весли, эффективное обескислороживание сульфитным методом связано с избыточной присадкой сульфита, что приводит к довольно значительному накоплению его в котловой воде. Уместным является вопрос, какую роль может играть в котле с точки зрения коррозии это количество сернистокислого натрия ввиду возможности восстановления сернистокислого натрия до сернистого натрия с последующим образованием сероводорода в результате гидролитического распада сернистого натрия:

$$Na_2S + 2H \rightleftarrows 2NaOH + H_2S.$$

Восстановление Na_2SO_3 в Na_2S может иметь место как в результате термического разложения соли:

$$4Na_2SO_3 \rightarrow 3Na_2SO_4 + Na_2S,$$

так и под действием водорода, образующегося при взаимодействии воды с железом, или же при непосредственном взаимодействии Na_2SO_3 с железом:

$$Fe + 2H_2O = Fe(OH)_2 + H_2,$$

$$Na_2SO_3 + 3H_2 = Na_2S + 3H_2O,$$

$$Na_2SO_3 + 2Fe = Na_2S + Fe_2O_3.$$

Наличие образования H_2S при нагревании раствора Na_2SO_3 при $t = 325—340°$ С было экспериментально доказано в опытах, проведенных Рысаковым М. В. и Висленевой Г. Н. [1].

Никаких указаний относительно наличия явлений коррозии, связанных с применением обескислороживания с помощью сульфитного метода, в заграничной специальной литературе, однако, не встречается.

К неблагоприятным сторонам сульфитного метода (при обработке воды сульфитом натрия) необходимо отнести повидимому лишь некоторое повышение общего солесодержания котловой воды.

Для обескислороживания воды может быть, наконец, использован уже упоминавшийся выше гидросульфат натрия, хорошо известный по своим восстанавливающим свойствам в аналитической практике (применение взамен пирогаллола при газовом анализе для поглощения кислорода), в текстильном производстве и пр. Взаимодействие его с кислородом характеризуется следующими схемами:

$$Na_2S_2O_4 + O_2 + H_2O = NaHSO_4 + NaHSO_3,$$

$$NaHSO_3 + \tfrac{1}{2}O_2 = NaHSO_4.$$

---

[1] Химическая деаэрация конденсата и дестиллата для питания котлов, Отчет (рукопись), 1933.

НБ УДУНТ (ДИТ)

Приведенные схемы показывают, что по своей реакционной емкости гидросульфат почти в три раза превосходит сульфит натрия.

Препятствием к применению гидросульфата в качестве средства для обескислорожевания воды является, однако, его дороговизна.

Помимо сульфитного способа практическое применение нашел за границей также метод обработки воды гидратом закиси железа.

На станции «Milwauke Electr. Railwav and Light Co», применяющей этот метод [1], суспензия гидрата закиси железа, обескислорожи-вающее действие которой характеризуется схемой

$$4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O = 4Fe(OH)_3,$$

готовится в защищенном от воздуха резервуаре емкостью около 1 $м^3$ из 12 *кг* $FeSO_4$, 6,5 *кг* NaOH и горячего конденсата. Этого количества оказывается достаточным для 2 000 $м^3$. Во избежание повышения содержания сульфатов в котловой воде:

$$FeSO_4 + 2NaOH = Fe(OH)_2 + Na_2SO_4,$$

полученный гель перед применением трижды выщелачивается водой. Гель диспергируется в воде и удерживается в форме суспензии перемешиванием мешалкой, приводимой в движение от мотора ($^1/_8$ *л. с.*), и затем смешивается с конденсатом.

Присадка гидрата закиси железа в котел за 4½ мес. равнялась 225 *кг*. После ввода в котел он быстро оседал, и находившаяся над ним вода оказывалась совершенно прозрачной. Значительная часть образовавшегося гидрата окиси удалялась продувкой; остаток собирался, главным образом, в грязевиках в виде слоя шлама темнокоричневого цвета. Барабаны и трубы котла оказывались покрытыми темнокоричневым тонким слоем окиси железа, что, однако, к каким-либо осложнениям не приводило.

Способ, само собой разумеется, применим лишь при незначительном содержании кислорода, так как в противном случае расход суспензии гидрата закиси и отложения гидрата окиси оказались бы слишком высокими.

Интерес, который проявляется к методам химического обескислороживания за границей, факт частичного применения их в производственной практике в Европе и Америке уже в течение ряда лет и, с другой стороны, острота вопроса кислородной коррозии на наших паросиловых установках в связи с неудовлетворительной работой в некоторых случаях деаэрационных установок или их отсутствием — диктуют необходимость скорейшей постановки соответствующих экспериментальных исследований по применению этого метода в производственных условиях и у нас в Союзе [2].

---

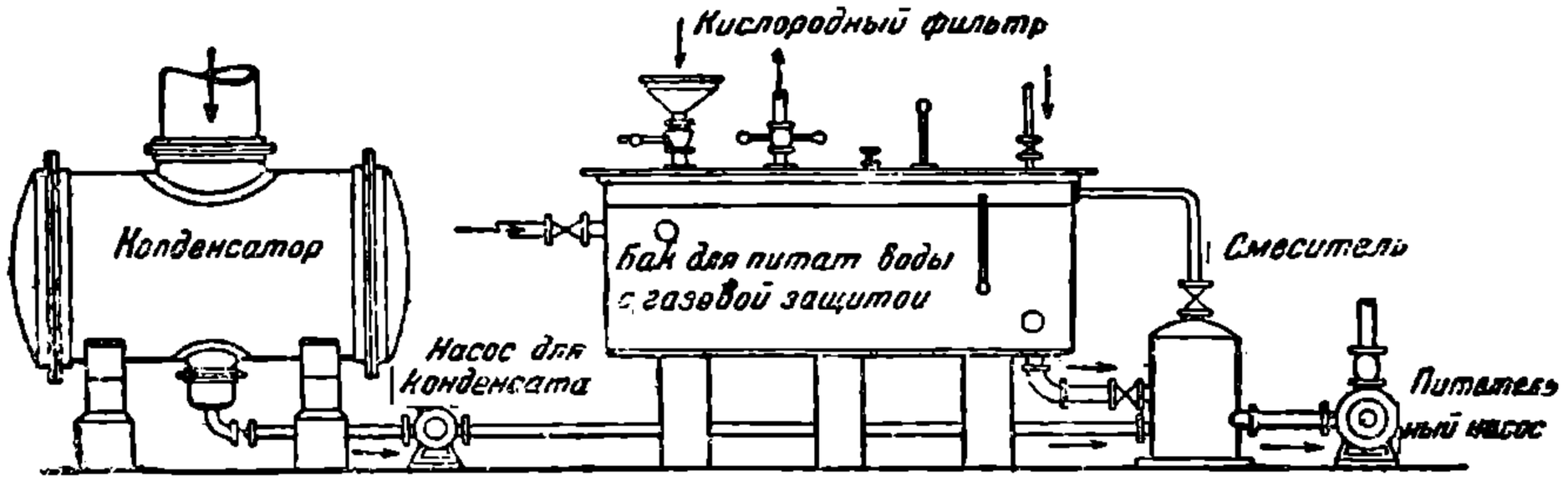
[1] „Archiv für Wärmewirtschaft", Heft 6, 1932.

[2] По имеющимся сведениям такого рода опыты были поставлены Украинским институтом промэнергетики. Результаты их, однако, до сего времени не опубликованы. *П. А.*

НБ УДУНТ (ДНТ)

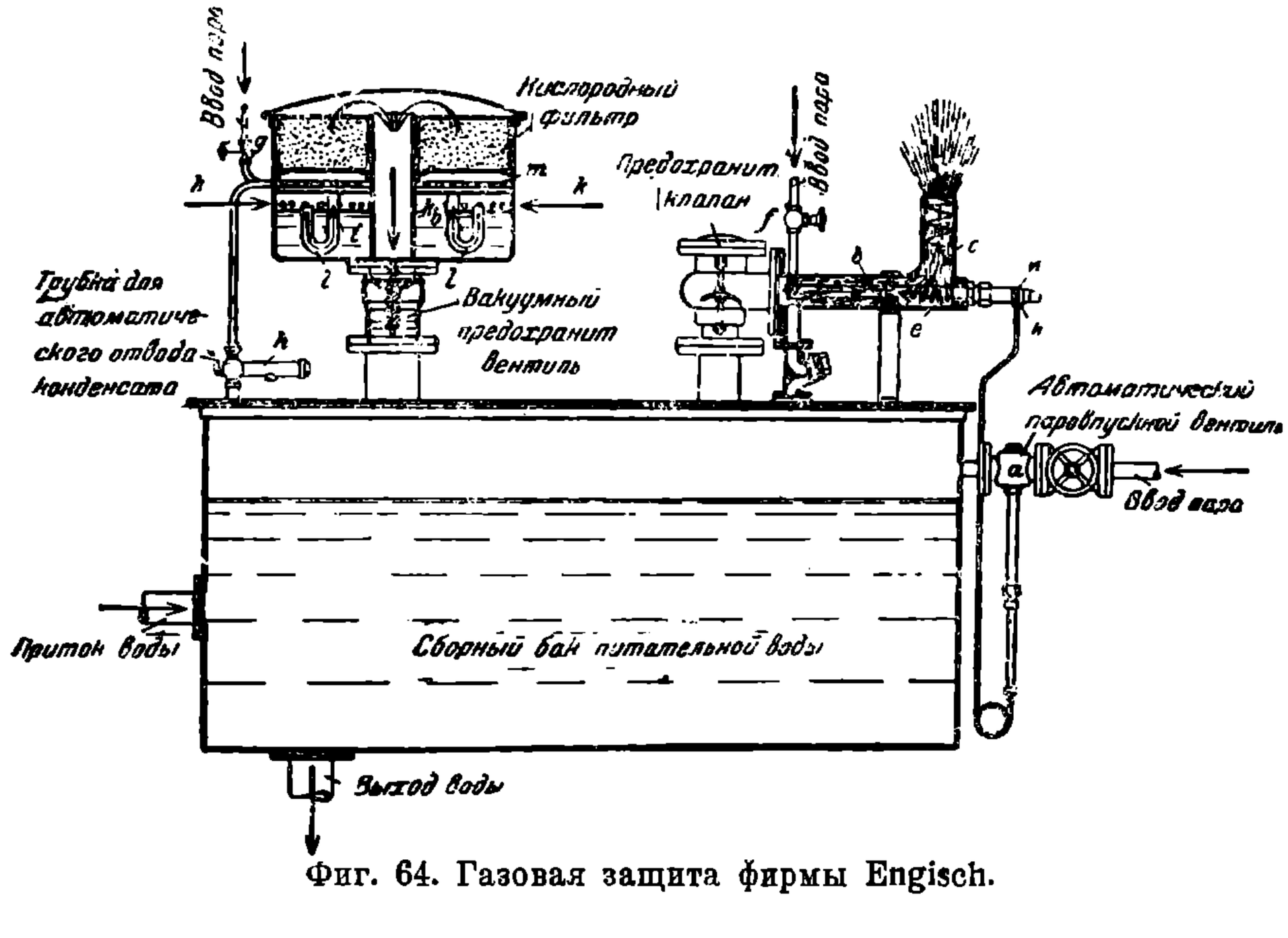
3. Газовая защита

Как мы уже указывали в начале настоящего раздела, задача сводится не только к получению питательной воды, свободной от газов, но также к защите дегазированной воды от возможности поглощения ею на пути к котлу новых порций воздуха. В обеспечении таких



Фиг. 63. Газовая защита системы Бальке.

условий питания котла, которые абсолютно исключали бы опасность проникновения воздуха в дегазированную питательную воду, как раз и лежит одна из главных трудностей рационального разрешения проблемы дегазации. Дегазированная вода настолько жадно вновь



Фиг. 64. Газовая защита фирмы Engisch.

поглощает составные части воздуха, что достаточно оказаться воде в соприкосновении с воздухом в течение долей секунды, чтобы обесценить полностью предшествующую дегазацию. В случае применения конденсата турбин и дестиллата приходится обращать на это особенно серьезное внимание. Насосы и всасывающие трубопроводы в этом отношении представляют собой наиболее уязвимое место вод-

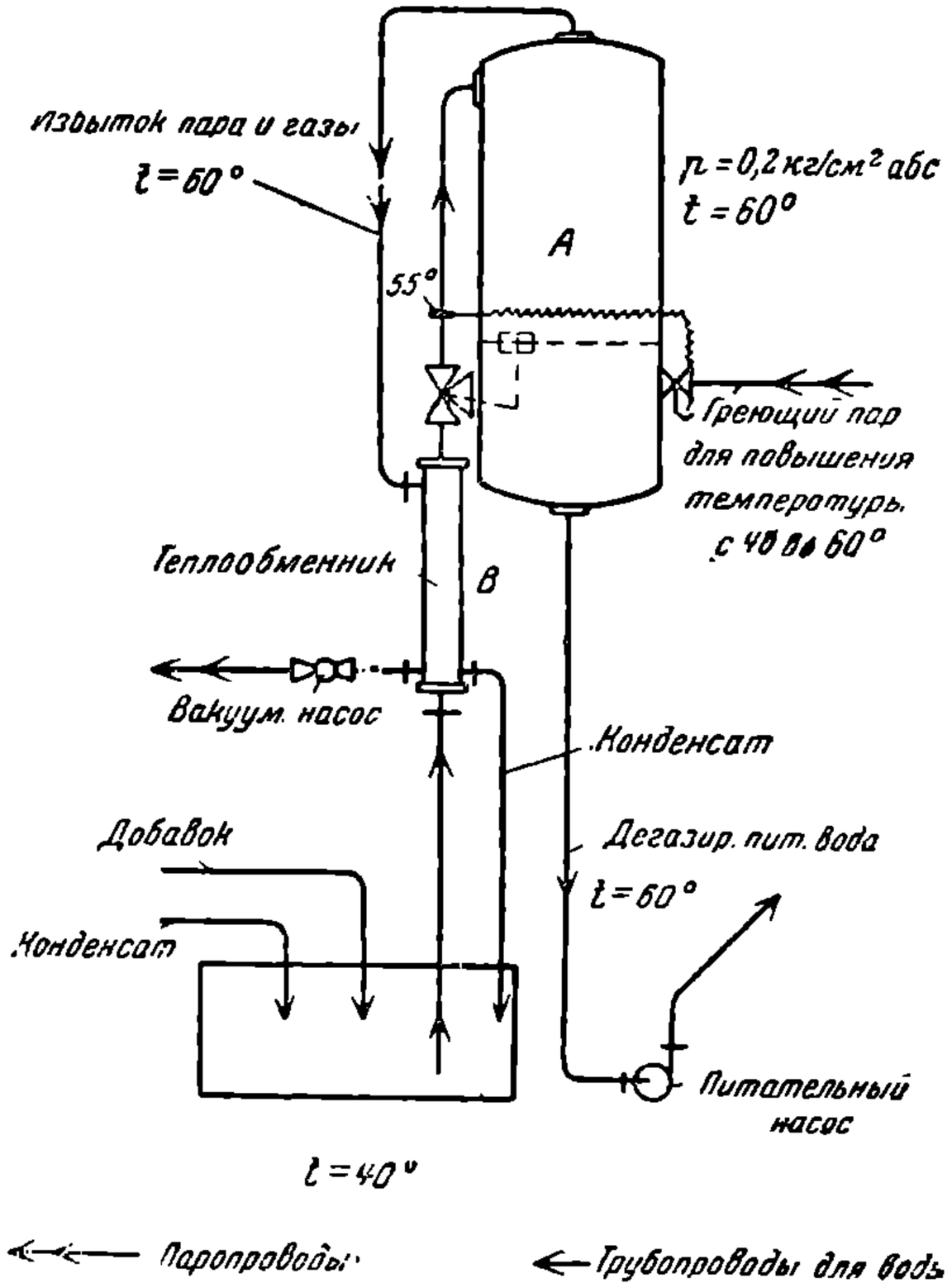
НВ УДУНТ (ДИТ)

ного потока, так как здесь мы встречаемся с постоянной опасностью просачивания воздуха к воде. Для уменьшения этой опасности нужно соблюдать следующие общие правила: необходимо вообще избегать всасывающих трубопроводов или же уменьшать их длину до абсолютно минимальных размеров; следует, далее, питание конденсатом и дестиллатом производить без помощи каких-либо промежуточных резервуаров. Поскольку сборные резервуары для дегазированной воды являются абсолютно необходимыми, их следует защищать от доступа воздуха паровыми или азотными подушками, которые располагают над поверхностью воды, находящейся в закрытых со всех сторон резервуарах.

Для большей надежности резервуары для питательной воды Бальке снабжает фильтром для защиты от кислорода, состоящим, повидимому, из цинкового порошка и сернистокислого натрия (фиг. 63).

Система газовой защиты фирмы Энгиш («Engisch Maschinen und Apparatebaugesellschaft») надежна вдвойне, так как в ней имеется, с одной стороны, кислородный фильтр, а с другой — паровая подушка, которая автоматически вводится с помощью вентиля в тот момент, когда это оказывается необходимым (фиг. 64).

К действию паровых подушек и кислородных фильтров на практике отнеслись критически. Морав (Morawe) разработал поэтому способ, в котором совершенно не применяются защитные подушки и кислородные фильтры, а одновременно производится общая дегазация конденсата и добавок. С этой целью он соединяет резервуар питательной воды с дегазером. Схема работы этого приспособления[1] показана фиг. 65. Вода, поступающая в бак и в дегазер *A*, беспрерывно находится в состоянии кипения, причем выделяющиеся газы беспрерывно удаляются совместно с отсасываемым вторичным паром через теплообменник *B* с помощью вакуумного насоса. Вода, остающаяся в резервуаре *A*, подается питательным насосом непосредственно в котел. Температура в дегазере равна примерно 60° С, что отвечает абсолютному давле-



Фиг. 65. Дегазер фирмы „Пе-мутит".

[1] Изготовляет фирма „Permutit Gesellschaft".

НБ УДУНТ (ДИТ)

нию насыщенного пара в 0,2 *кг/см²*. Температура питательной воды в сборном резервуаре, состоящей из конденсата и добавка, около 40° С. Благодаря вакууму в дегазере *A* питательная вода вводится в него через теплообменник *B*, причем в аппарате с помощью с помощью поплавка достигается постоянство уровня воды. Дегазация происходит в *A*, причем вода струится в нем по пластинам. Эта конструкция с успехом может быть применена в тех случаях, когда имеется пар, свободный от масла.

Для дегазации отработавшего пара, содержащего масло, можно воспользоваться несколько видоизмененным типом устройства, предложенным обществом «Пермутит». В этом случае, прежде чем поступить в дегазер, вода проходит через два последовательно включенных теплообменника. В них она нагревается до температуры, несколько более высокой, чем это соответствует давлению в дегазере, благодаря чему часть воды испаряется, подвергаясь при этом соответствующему охлаждению. Вторичный пар, содержащий газы, конденсируется в первом теплообменнике. Подогрев во втором теплообменнике происходит с помощью греющего пара.

По свидетельству Шульца (Schulz) [1] этот способ дает удовлетворительные результаты.

Следует еще упомянуть, что были предложены и такие термические способы дегазации, в которых вода нагревается до температуры свыше 100° С (до 120°) с помощью отъемного пара или иных источников дешевой тепловой энергии.

V. ОБРАБОТКА КОТЛОВОЙ ВОДЫ

Одним из наиболее важных выводов, к которым приводит нас современное состояние химии котловой воды, состоит в том, что рациональная водоподготовка ни в коем случае не должна ограничиваться обработкой воды до поступления ее в котел, но одновременно с этим необходимо уделять серьезное внимание также и обработке воды в самом котле. При тех исключительно высоких коэфициентах теплопередачи, с которыми мы встречаемся в котлах современного типа, слой накипи толщиной в бумажный лист уже представляет собой опасность, в силу чего необходимо следить за тем, чтобы поверхности нагрева были все время совершенно чистыми.

Приходится, далее, отметить, что мы не располагаем такими методами очистки, которые позволяли бы производить умягчение воды до 0° нем. При всех способах, даже при очистке воды в испарителях или на пермутитовых фильтрах, умягченная вода обнаруживает остаточную жесткость от 0,1 до 1° нем. Эти сами по себе незначительные количества накипеобразователей оказываются, однако, достаточными, чтобы в известных условиях дать накипь. Помимо этого следует учитывать также возможность временного нарушения нормальной работы водоочистных сооружений и неплотности в конденсаторах, приводящие к повышению остаточной жесткости питательной воды выше допустимой нормы. Поэтому в целях обеспечения

[1] Schulz Br., „Wärme", **51**, 765, 1928.

НБ УДУНТ (ДИТ)

надежности эксплоатации котельных установок современного типа приходится не только беспрерывно следить за свойствами котловой воды, но и подвергать ее соответствующей обработке.

Основной вопрос, который ставит перед нами химия котловой воды, может быть сформулирован следующим образом: какими средствами располагаем мы для создания таких физико-химических условий образования накипи, которые обеспечивали бы отложение ее не в виде плотных корок твердой камнеобразной накипи, а в форме рыхлого осадка — шлама?

С точки зрения надежности эксплоатации шлам приходится расценивать более благоприятным образом, нежели плотную накипь, при том, однако, условии, если значительные образования шлама в котле могут быть своевременно предотвращены. Такая постановка вопроса привела к совершенно новым способам водоподготовки, которые могут быть названы «коррекционными». Коррекционными способами названы они потому, что они имеют своею целью помимо обычной водоподготовки направлять процессы, происходящие в самом котле, в благоприятную сторону, заставляя накипеобразователи выделяться в котле в менее опасной форме, т. е. в виде рыхлых осадков или шлама.

Другой вид обработки котловой воды мог бы состоять в полном предотвращении осаждения накипеобразователей в котле или, по крайней мере, в сильном замедлении их отложения. Этого рода способов в нашем распоряжении, однако, нет, хотя мы и не можем отрицать за некоторыми коллоидами такого действия. Эту именно цель преследует применение известных «антинакипинов», все еще появляющихся на рынке в качестве универсальных средств под самыми разнообразными фантастическими названиями. Не говоря уже о том, что действие их в большинстве случаев является весьма сомнительным, эффект, который они дают, в большинстве случаев находится в полной диспропорции с их ценой. Антинакипины можно подразделить по их составу на следующие три группы:

а) неорганические;
б) органические;
в) смеси неорганических и органических веществ.

Неорганические антинакипины состоят обычно из соды или едкого натра. Далее, предлагаются в качестве антинакипинов продукты, содержащие хлористый барий, фосфаты, растворимое стекло (силикат натрия), хромовые соли, оксалаты и т. д.

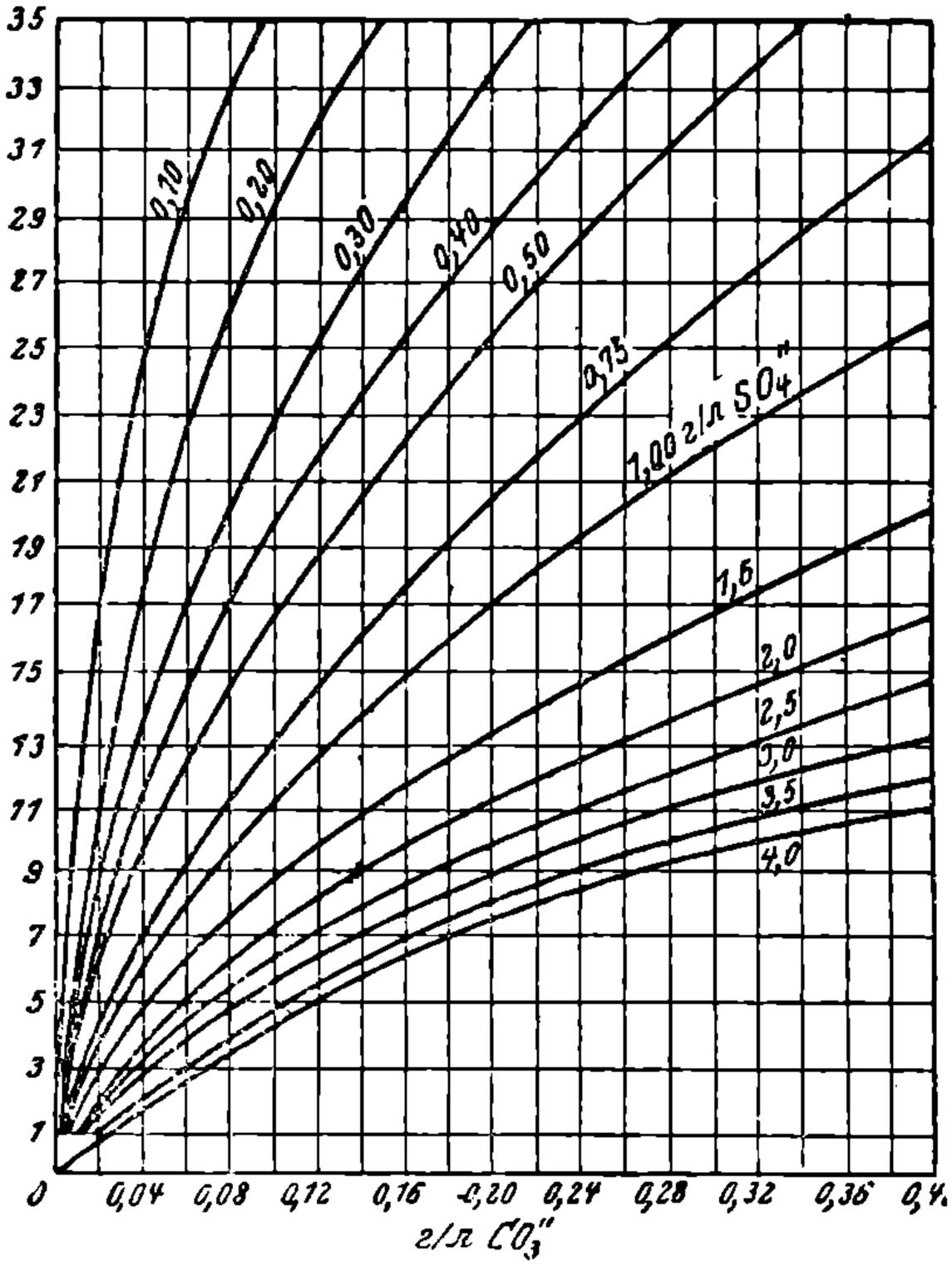
Рекламирующие эти вещества фирмы обычно рекомендуют применять их в количествах, совершенно недостаточных для рациональной очистки воды. Это делается ими в тех видах, чтобы применение этих продуктов не было бы для потребителя слишком дорогим. Достигаемый эффект оказывается поэтому неудовлетворительным, и в котле образуются в результате их применения значительные количества твердой накипи и шлама.

Органические антинакипины содержат дубильные вещества, растительные экстракты, растительные слизи, декстрин, крахмал и т. п. Их действие равным образом представляется весьма сомнительным. Кроме того, применение их приводит к загрязнению котло-

УДУНТ (ДИТ)

вой воды, которое по меньшей мере может вызвать повышенное вспенивание ее и бросание. Подвергая антинакипины критической оценке, приходится настоятельно рекомендовать воздерживаться от их применения, так как их действие обычно является недостаточным, а с другой стороны, цена их слишком высока, а главное они никогда не в состоянии заменить собой очистки воды на водоочистителях.

Равным образом нельзя рекомендовать огульно применять обмазку стенок котлов; во всяком случае эту последнюю надлежит проводить с величайшей осторожностью.



Фиг. 66. Коррекционный метод с применением соды. Размеры присадок соды при различных давлениях в котле и различных концентрациях сульфатного иона в котловой воде (по Голлу).

За последние годы был подвергнут научному изучению ряд методов получения рыхлых осадков в котле. Они были испробованы и на практике.

В основном эти способы сводятся к следующим:

1) смещение химических равновесий;

2) коллоиднохимические способы;

3) механические способы;

4) электрические способы.

А. СМЕЩЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ РАВНОВЕСИЙ (КОРРЕКЦИОННЫЙ МЕТОД)

Этот коррекционный метод основан на законах физической химии и имеет целью создать такие условия выпадения накипеобразователей в котле, при которых образуется не твердая накипь, а шлам. Первым из опубликованных способов является способ обработки котловой воды содой, который был предложен Голлом. Принцип его был уже описан нами выше. Как показано на фиг. 5, он сводится к тому, чтобы таким образом согласовать друг с другом содержание в котловой воде соды и сульфатов и температуру, чтобы точка пересечения кривых растворимости гипса и карбоната кальция лежала постоянно выше данной рабочей температуры котла. На основе физико-химических расчетов, которых мы здесь подробнее касаться не можем, Голл установил для различного содержания сульфатов и различных рабочих давлений (температур) соответствующие присадки соды, которые могут быть определены из диаграммы фиг. 66, приведенной в значительно расширенном автором виде.

НБ УДУНТ (ДНТ)

Новейшие исследования растворимости карбоната кальция, повидимому, поколебали теоретические основы этого метода; однако полученные данные должны подвергнуться еще проверке. Во всяком случае коррекционный метод с применением соды пока что при давлениях в котле до 15 *кг/см²* может быть рекомендован. Свыше 15 *кг/см²* наступает гидролитическое разложение соды в более резкой степени, что соответственным образом понижает антинакипинные свойства этого вещества. Ввиду этого Голл предложил использовать для той же цели фосфат натрия — способ, применение которого получает широкое распространение и в Европе, однако результаты его применения на практике оказываются, повидимому, не всегда благоприятными [1].

Фосфатирование котловой воды основано на тех же физико-химических принципах, что и коррекционный способ с применением соды. Расчет подлежащих добавлению количеств фосфата натрия, который производится сообразно с концентрацией сульфатов и температурой котловой воды, оказывается лишь несколько сложнее, чем в случае применения соды.

Для расчета потребных количеств фосфата Шплиттгербер дает на основе американских литературных источников общие ориентирующие цифры, приведенные в табл. 17.

Таблица 17

Давление в котле *кг/см²*	Необходимый избыток фосфата (PO_4''') в % к содержанию сульфатов
11	0,5
21	10,0
91	14,0

Согласно новейшим исследовательским данным метод обработки воды фосфатами имеет, далее, то преимущество, что позволяет предотвращать (в частности, уменьшать) коррозию и щелочную хрупкость металла. С точки зрения эксплоатации котлов высокой производительности с небольшим водяным пространством обработка воды фосфатом представляется более благоприятной по сравнению с методом присадки соды или поддержания в котле содо-сульфатного отношения, так как при этом можно ограничиться вводом малых количеств фосфата натрия — обстоятельство, играющее существенную роль в смысле снижения опасности вспенивания и бросания котловой воды [2].

---

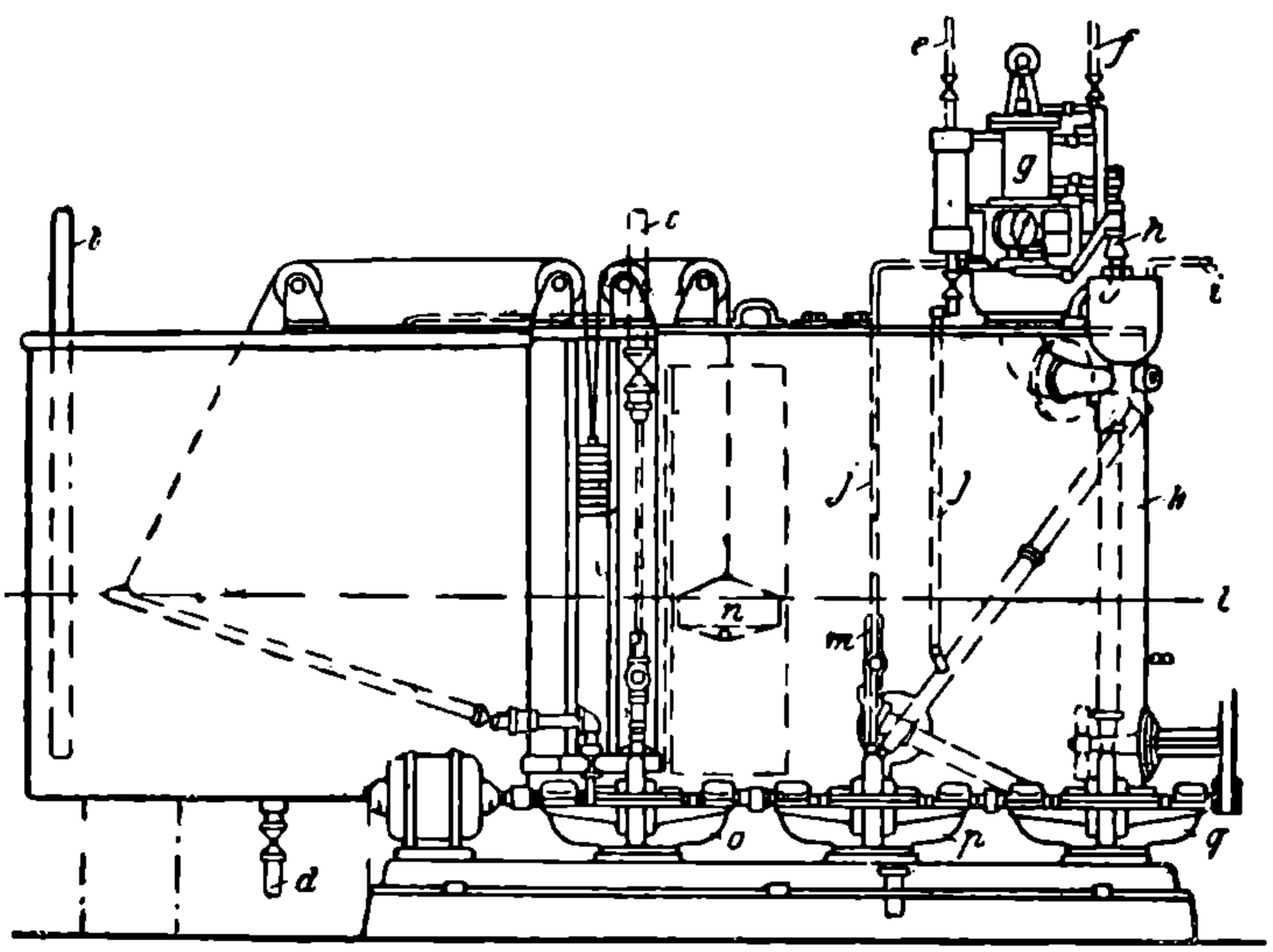
[1] На съезде объединения электроцентралей Германии в 1929 г. Маргер (Marguerre) сделал доклад об установке с давлением в 100 *кг/см²* на крупной силовой станции в Мангейме (два вертикальноводотрубных котла нормального типа, работающих на пылевидном топливе). Кипятильные трубки обнаруживали склонность к прогару уже при совершенно незначительном слое накипи, которая может образоваться в результате загрязнения питательной воды вследствие неплотностей в конденсаторах. Как ни странно, справиться с ее отложением обработкой котловой воды фосфатом не удалось; напротив, в этом случае получался шлам с большим содержанием железа, который равным образом приводил к повреждению трубок. «Wärme», 52, 225, 1929.

[2] Руководящие указания по проведению фосфатирования котловой воды см. приложение I, стр. 230. *Прим. пер.*

НБ УДУНТ (ДНТ)

Установка для применения фосфатного коррекционного метода в комбинации с содово-известковым умягчением показана на фиг. 67. Раствор фосфата натрия из специального резервуара подается в деаэратор-подогреватель в количествах, необходимых для связывания солей остаточной жесткости умягченной воды и достаточных для получения требуемого избытка фосфата в котловой воде. Прибавление раствора фосфата необходимо производить лишь по завершении известью и содой их осаждающего действия.

Условием успешного применения этого способа является, таким образом, наличие реакционных резервуаров достаточных размеров и тщательный контроль за работой установки.



Фиг. 67. Содово-известковый водоочиститель в комбинации с коррекционным фосфатированием.

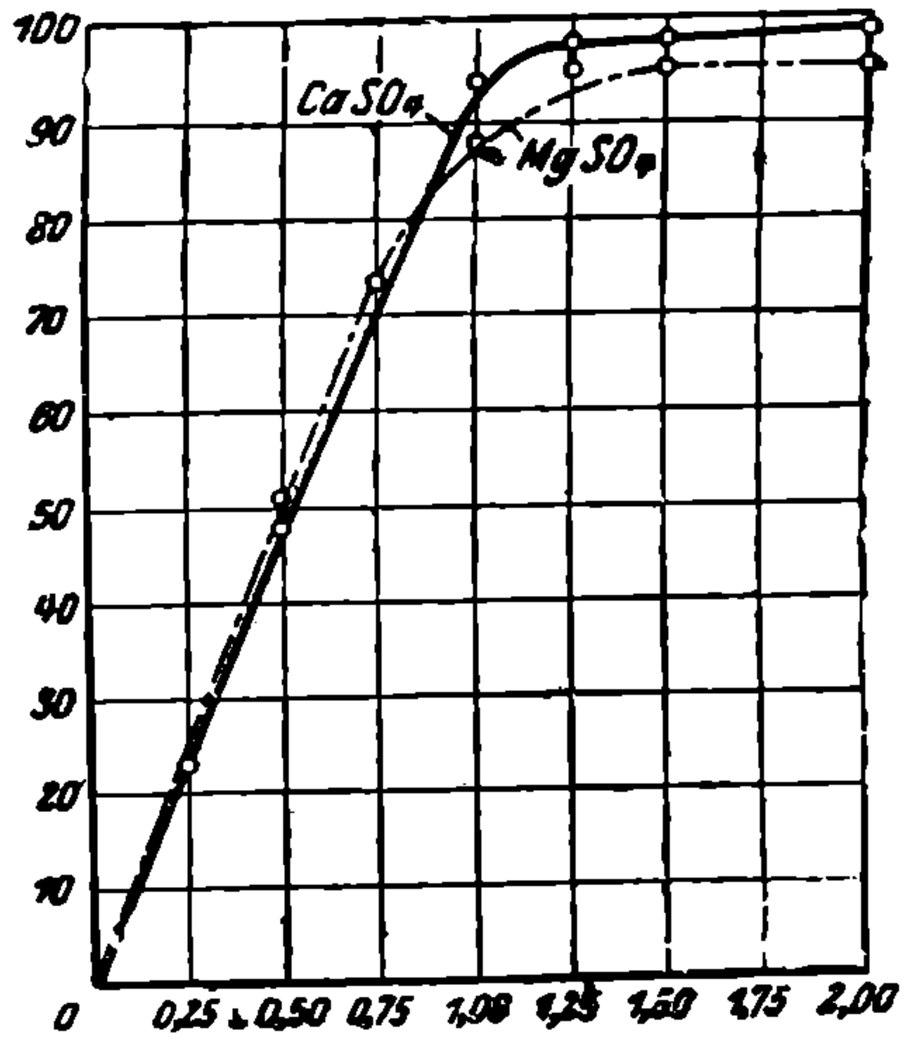
a—фосфатный бак; *b*—трубопровод для подачи раствора фосфата; *c*—приток сырой воды; *d*—спускной кран; *e*—соединительный трубопровод со стороны высокого давления диафрагмы в трубопроводе сырой воды; *f*—соединительный трубопровод со стороны низкого давления диафрагмы в трубопроводе сырой воды; *g*—раздатчик реактивов; *i*—вода для разбавления; *j*—трубки для выхода воздуха; *k*—известково-содовый бак; *l*—зеркало раствора; *m*—продувочный трубопровод; *h*—поплавок; *o*—фосфатный насос; *p*—насос для реактивов; *q*—циркуляционный насос для реагентов.

Содово-известковые очистители в комбинации их с фосфатным коррекционным методом в том виде, как это показано на фиг. 67, с успехом функционируют в Америке в целом ряде котельных установок с давлением пара до 42 *кг/см*^{2}. Основным условием безупречной работы такого рода установок являются надежность, равномерность и полнота содово-известковой очистки; точной дозировки фосфата при этом не требуется. Однако количество фосфата все же должно быть достаточно значительным, чтобы можно было длительно поддерживать концентрацию фосфата в котловой воде, необходимую для предотвращения отложения накипи.

Установка (фиг. 67) состоит, помимо реакционных резервуаров (на чертеже они не показаны), из баков для извести и соды (правая

НБ УДУНТ (ДГТ)

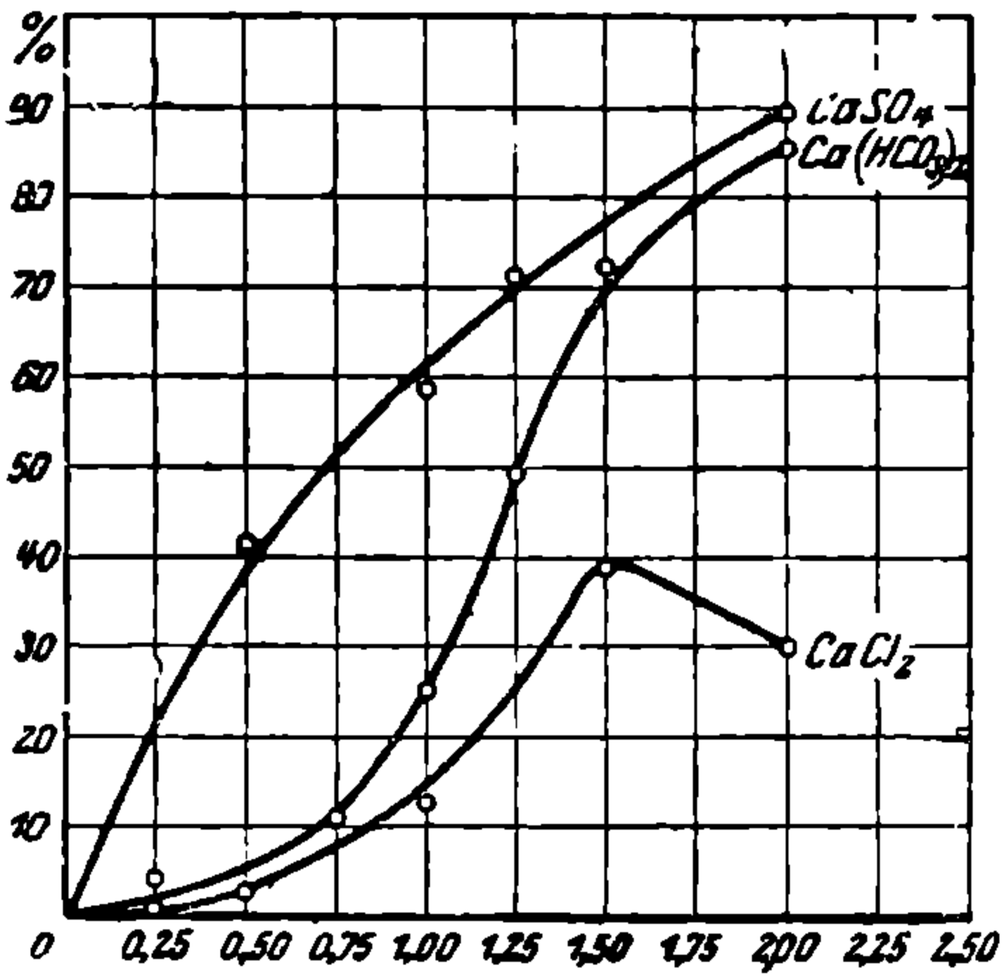
сторона) и расположенного слева от них резервуара для раствора фосфата, высота которого та же, что и у резервуара для извести и соды. В резервуаре с раствором фосфата находится подвижная трубка, поддерживаемая на весу с помощью поплавка и цепочки с противовесом. Открытый конец трубки находится на уровне поверхности жидкости в резервуаре для извести и соды. Резервуар для раствора фосфата должен заполняться в соответствии с добавкой в другой резервуар извести, соды и воды.



Фиг. 68. Кривая осаждения сульфатного иона алюминатом бария.

Раствор фосфата расходуется в зависимости от добавки воды в сатуратор. Движение поплавка, плавающего на поверхности жидкости в сатураторе, вызывает соответствующее опускание подвешенной трубки в резервуаре с раствором фосфата и заставляет последний стекать по ней к насосу, который и подает соответствующее количество раствора фосфата в трубопровод перед фильтром или же в подогреватель-деаэратор.

В качестве коррекционного метода на основе значительного числа исследований автором предложено применение алюмината бария [1].



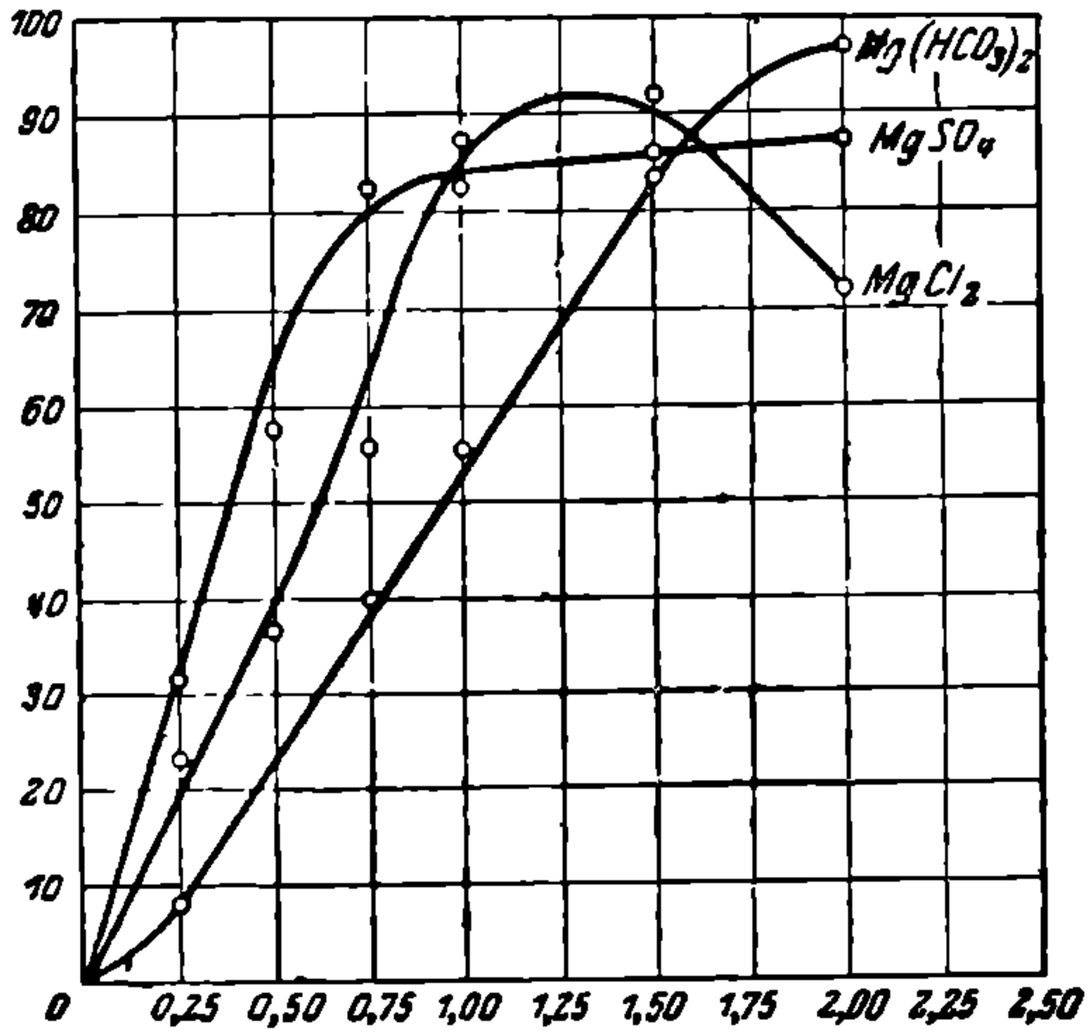
Фиг. 69. Кривые осаждения солей кальция алюминатом бария.

Использование этого соединения в качестве химического реактива для обычного умягчения подобно применению извести и соды связано со следующими затруднениями: прежде всего технический алюминат бария не является соединением определенного химического состава, вследствие чего расчет необходимых присадок всегда оказывается несколько ненадежным. При дозировке можно все же руководствоваться содержанием в нем BaO, который как показывает фиг. 68, почти полностью (также и в щелочном растворе) осаждает сульфаты, в то время как алюминатный остаток осаждает катионы кальция и магния лишь частично. Преимущество алюмината бария состоит не столько в его химическом действии, сколько в поверхностно актив-

[1] Stumper R., „Wärme“, 53, 33 и 53, 1930.

НБ УДУНТ (ДИТ)

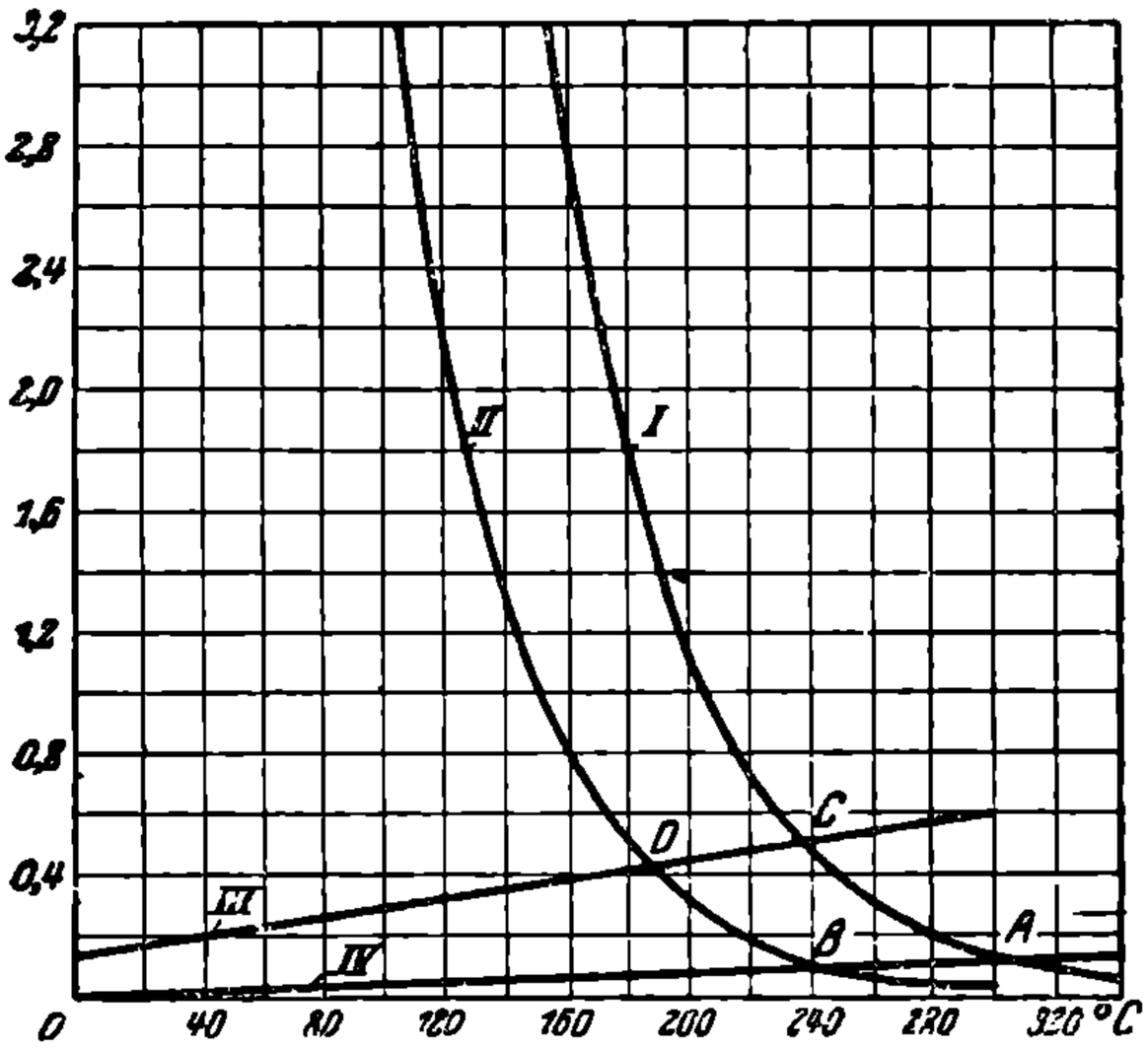
ных свойствах образуемых им хлопьев гидрата окиси алюминия. Ход процесса осаждения солей кальция и магния с увеличением дозировок алюмината бария иллюстрируют кривые на диаграммах фиг. 69 и 70. По абсциссе нанесены количества алюмината бария, кратные теоретическим, по ординате — количества осажденных CaO и MgO в процентах к исходной концентрации. Из диаграмм видно, что осаждение солей магния происходит полнее, чем солей кальция.



Фиг. 70. Кривые осаждения солей магния алюминатом бария.

Применение алюмината, как это следует из предыдущего, ввиду его дороговизны можно рекомендовать лишь в форме коррекционного метода и, следовательно, лишь в комбинации с одним из соответствующих методов предварительной очистки воды.

О сущности коррекционного метода с применением алюмината бария можно составить себе представление из диаграммы фиг. 71. На этой диаграмме приведены кривые растворимости соответствующих веществ: сульфата кальция, карбоната кальция и сульфата бария в миллиграмм-эквивалентах. Кривой *I* представлена растворимость гипса в чистом растворе; кривой *II* — растворимость этого накипеобразователя в растворе 3 *г* Na_2SO_4 *в* литре воды, линия *III* показывает зависимость растворимости карбоната кальция от температуры (согласно новейшим исследованиям эту кривую нельзя более рассматривать теоретически правильной [1]). Линия *IV* иллюстрирует



Фиг. 71. Диаграмма равновесия при коррекционной обработке воды алюминатом бария.

[1] По данным американских исследователей Фрира и Джонстона (1929 г.) карбонат кальция обладает отрицательным коэфициентом растворимости: при неизменяющемся парциальном давлении углекислоты растворимость $CaCO_3$ с повышением температуры уменьшается. *П. А.*

НБ УДУНТ (ДИТ)

растворимость сульфата бария. Для пересчета в *мг/л* величин растворимости, выраженных в миллитрамм-эквивалентах, соответствующие числовые значения надлежит умножать: для гипса на 68, для карбоната кальция на 50, для сульфата бария на 116,7.

Карбонат бария, образующийся при действии алюмината на бикарбонаты кальция и магния или на избыточную соду, можно не принимать в расчет, так как он обладает известной растворимостью и в результате реакции обмена с сульфатами превращается в сульфат бария. Равным образом можно пренебречь также и алюминатами кальция и магния, которые при обработке воды алюминатом бария выпадают.

Диаграмма равновесия позволяет сделать следующие выводы касательно взаимоотношений между составными частями осадка (твердой фазы) $CaSO_4$, $CaCO_3$ и $BaSO_4$ и находящимся над ними раствором.

а) Система $CaSO_4 + CaCO_3$

Условия равновесия этой системы подробнее были рассмотрены выше. В точке *C* отношение концентраций сульфатных и карбонатных ионов постоянно. Влево от точки пересечения постоянной фазой является карбонат кальция и вправо от нее — сульфат кальция.

С повышением концентрации SO_4'' точка пересечения обеих кривых растворимостей перемещается в сторону более низких температур, что благоприятствует выделению гипса. С прибавлением бария концентрация сульфатных ионов вследствие образования $BaSO_4$ уменьшается и тем самым уменьшается опасность выделения гипса, что оказывается равнозначащим перемещению точки пересечения вправо. Обработка воды содой, фосфатом натрия и алюминатом бария оказывает, следовательно, одинаковое антинакипное действие.

б) Система $CaSO_4 + BaSO_4$

Точка пересечения обеих кривых растворимости в чистых растворах лежит в *A* ($\approx 310°$ C; 100 *кг/см²*). $CaSO_4$ представляет собой устойчивый осадок (твердую фазу) лишь выше этой температуры равновесия, ниже ее таковым является $BaSO_4$. С повышением концентрации сульфатов область постоянства $CaSO_4$ перемещается в сторону более низких температур. Противодействовать этому можно путем поддержания избытка бария, одновременно понижающего растворимость сульфата бария и увеличивающего область устойчивости этого вещества. Здесь важно припомнить, что растворимость $BaSO_4$ с повышением температуры увеличивается и поэтому он выпадает в котле не в виде твердой накипи, а шлама.

в) Система $CaCO_3 + BaSO_4$

Кривые растворимости обоих веществ расходятся; между ними, следовательно, не происходит никакого химического взаимодействия.

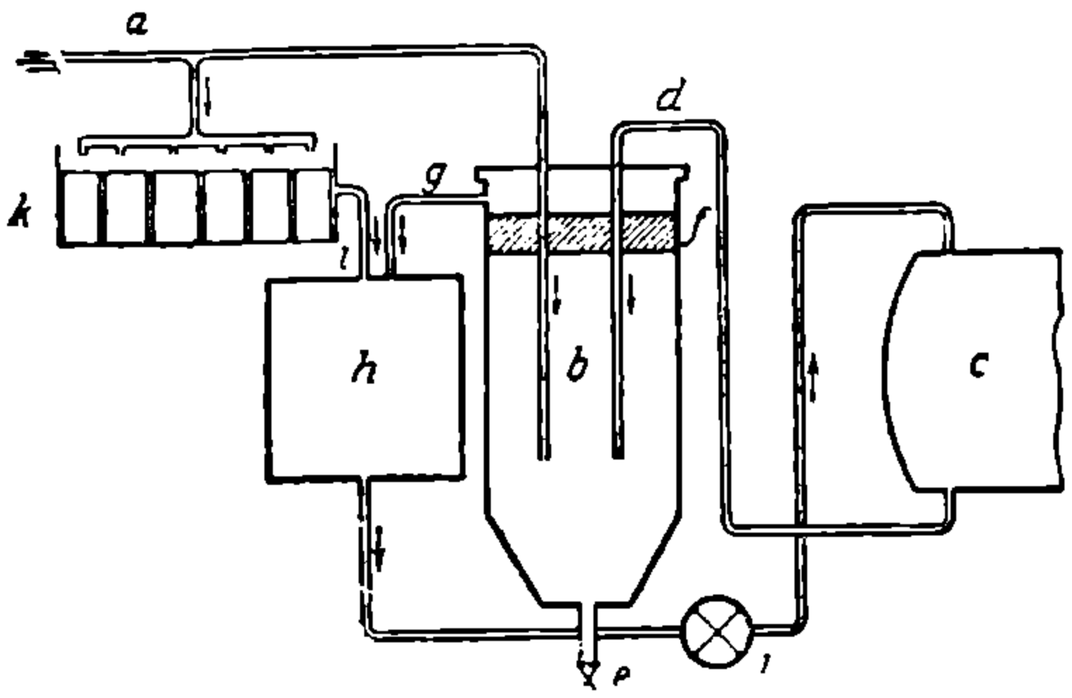
Метод обработки воды солями бария, как это следует из приведенных соображений, может быть разработан по типу коррекцион-

НТБ УДУНТ (ДИТ)

ного аналогично с обработкой ее содой и фосфатами. Здесь могут быть применены карбонат бария, гидрат окиси бария и алюминат бария. Среди них алюминату бария должно быть, без сомнения, отдано предпочтение, так как он обладает одновременно и другими благоприятными свойствами (в качестве коагулянта для выделяющихся осадков, масел, а также кремневой кислоты).

Б. КОЛЛОИДНОХИМИЧЕСКИЕ СПОСОБЫ

Различные органические и неорганические коллоиды производят антинакипное действие. Это действие состоит в том, что коллоиды адсорбируют образующиеся нерастворимые осадки, дающие накипь, отклоняют их от стенок котла или же стабилизируют в состоянии коллоидальной дисперсности частицы твердых веществ в процессе их выпадения из раствора. При этом играют роль не только процессы коллоиднохимического характера, но и чисто химические превращения, в которых принимают участие продукты разложения органических веществ (желатин, танин и т. д.). Действие этих антинакипных средств чрезвычайно сложно. Оно до сего времени недостаточно еще исследовано, чтобы можно было рекомендовать их широкое применение. Кроме того, применение коллоиднохимических антинакипинов представляет собой обоюдоострое оружие, так как наряду с благоприятным действием они оказывают также и вредное влияние на свойства котловой воды, способствуя вспениванию последней.



Фиг. 72. Схема обработки воды таннином по способу Решке.

Метод обработки воды, основанный на коллоиднохимическом принципе, был разработан Решке (Reschke). Он представляет собой метод, в котором применяются дубильные вещества в комбинации с регенеративным способом. Этот метод был испытан Гофером [1]. Приводим выдержки из его отчета по испытанию этого метода.

Схема процесса обработки воды с помощью дубильной кислоты показана на фиг. 72. Сырая вода в необходимом количестве из главного трубопровода *a* поступает в реакционный резервуар *b*, куда одновременно вводится из котла по трубопроводу *d* вода, содержащая дубильные вещества и некоторое количество шлама. Находящиеся в котловой воде в коллоидальном виде дубильные вещества реагируют в резервуаре *b* в известной степени с накипеобразователями, содержащимися в сырой воде. Отлагающийся на дне шлам можно удалять время от времени через спускной вентиль. Размеры реакционного резервуара обеспечивают примерно часовой промежу-

[1] Hofer, K., Glückauf, № 16, 1929.

НТБ УДУНТ (ДИТ)

ток времени для происходящих здесь химических и коллоидно-химических процессов. Полное отделение питательной воды от увлеченных из котла осадков производится с помощью фильтра *f*, помещенного перед сливной трубой *g*. Осветленная питательная вода поступает в сборный резервуар *h*, в который одновременно по трубе *i* притекает небольшое количество более крепкого раствора дубильных веществ из резервуара *k*. Из сборного резервуара питательная вода, частично очищенная и содержащая дубильные вещества, направляется затем к насосу, а оттуда идет в котел.

Гофер испытал этот метод при очистке питательной воды для жаротрубных котлов с давлением около 10 *кг/см²* при съеме пара в 20 *кг/м²час*. Результаты, полученные им, могут быть резюмированы следующим образом: с помощью метода Решке удается наряду с предотвращением образования накипи снижать образование шлама в котле до минимального предела, так как реакционный резервуар позволяет выделять до поступления воды в котел бикарбонаты и в известной мере также гипс и гидрат окиси магния. Кроме того, благодаря постоянному отводу и фильтрации котловой воды в известной мере удается также удалять из котла образующийся в нем шлам. Таким образом этому способу нельзя, повидимому, отказать в известной эффективности. Спрашивается, однако, является ли этот способ пригодным также и для котлов высокой производительности и для котлов, более чувствительных к загрязнениям, содержащимся в питательной воде (горизонтально- и вертикальноводотрубные котлы).

К изложенному необходимо будет еще добавить, что аналогичным образом можно было бы использовать на практике и способ обработки воды алюминатом бария. При этом реакционные резервуары всего лучше было бы держать при тех же условиях давления и температуры, которые имеются в самом котле, например путем комбинации их с тепловым аккумулятором.

B. МЕХАНИЧЕСКИЕ СПОСОБЫ

Механические способы, применяемые для предотвращения образования накипи, в основном сводятся к предотвращению образования пузырьков пара на поверхности нагрева или путем повышения скорости циркуляции воды в кипятильных трубках, или сообщением массе воды вращательного движения, или, наконец, перемещением образования пузырьков пара с поверхности нагрева внутрь самой массы воды. Для пояснения сущности происходящих здесь процессов приведем вкратце соответствующие соображения, изложенные в работе автора, посвященной анализу явлений накипеобразования с физико-химической точки зрения [1].

Одного констатирования того факта, что парообразование является причиной повышения концентрации котловой воды, отнюдь еще недостаточно для понимания процесса отложения накипи. Образование и дальнейший рост пузырьков пара сопровождается рядом

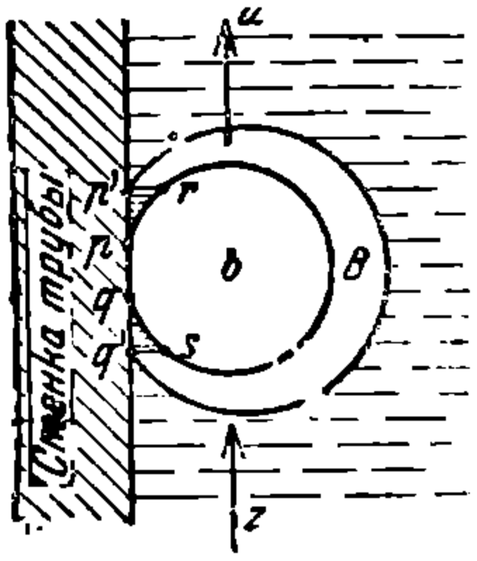
---

[1] Die phisikalische Chemie der Kesselsteinbildung und ihrer Verhütung, 1930 Имеется русский перевод: „Физико-химические основы образования накипи и борьбы с ней", Госэнергоиздат, 1932. *Прим. пер.*

НБ УДУНТ (ДГТУ)

побочных явлений физико-химического порядка, которые играют при этом, как впервые отчетливо показал Отте[1], весьма существенную роль. Они были положены Партриджем[2] в основу предложенной им теории образования накипи.

В основном предотвращение образования накипи сводится к удержанию трудно растворимых в воде солей в состоянии, по возможности, далеком от насыщения. Замечательно, однако, что во многих случаях выпадение осадков происходит даже тогда, когда концентрация солей в котловой воде лежит много ниже точки насыщения. Ключ к объяснению этого явления дает нам исследование тех процессов, которые происходят при образовании и росте пузырьков пара на поверхностях, подвергающихся нагреву (фиг. 73). Небольшой пузырек пара держится на нагреваемой поверхности на своей базе, имеющей форму круга (показанной на чертеже прямой *pq*) и не омываемой водой. С увеличением пузырька до объема *B* весь объем жидкости, показанный на чертеже в меридиональном сечении треугольниками *pp'r* и *qq's*, полностью испаряется.



Фиг. 73. Образование пузырька пара на поверхности нагрева.

В результате этого испарения на поверхности нагрева остается микроскопический тонкий слой осадка в форме кружка, состоящий как из легко, так и трудно растворимых солей. Этот тонкий солевой слой Отте называет «следами накипи».

Как только пузырек пара срывается с поверхности нагрева под действием силы *a* подъема пузырька кверху (возрастающей с увеличением объема пузырька) и циркуляционных токов воды, растворимые части микроскопического слоя накипи тотчас растворяются вновь, а труднорастворимые — лишь постепенно, в зависимости от толщины солевого слоя и растворяющих свойств самой котловой воды. При недостаточно продолжительном соприкосновении с водой на отложившемся микроскопическом слое образуются новые пузырьки, которые вновь оставляют на ней солевой осадок. Так в результате непрекращающейся смены одних пузырьков другими вырастает, наконец, слой постоянной накипи. Чем меньше объем срывающихся с нагретой поверхности пузырьков пара, тем тоньше оставляемые ими на ней «следы накипи», тем легче растворяются эти следы в котловой воде. В этом случае накипи не образуется вовсе или она появляется не так быстро. Отсюда первое требование: в целях возможно быстрого удаления пузырьков пара с мест их образования необходимо поддерживать возможно энергичную циркуляцию котловой воды, в особенности у наиболее сильно нагретых поверхностей.

Исходя из изложенных представлений о механизме парообразования, Отте предложил особый вид конструкции парового (трехбарабанного) котла. Проектирование и постройка котлов современ-

---

[1] Otte W., Mitt. V. G., № 17, 1928; Zeitschr. bayer. Revisionsvereins, **31**, 241, 1927.
[2] „Amer. Soc. Mech. Eng.“, 1929, Rochester Meeting (отд. оттиск).

НБ УДУНТ (ДГТУ)

ного типа вообще характеризуется стремлением к достижению высокой циркуляции в них котловой воды. Следует добавить, что той же цели возможно быстрого удаления пузырьков пара можно достичь, приводя воду во вращательное движение. Последнее можно осуществить двояким образом: или вращением самых кипятильных труб или при неподвижных трубах сообщением с помощью тех или иных вспомогательных приспособлений вращательного движения воде. Первый из отмеченных принципов положен в основу конструкции котлов Атмос. В своей концепции, с которой мы познакомились выше, Отте исходил из соображений чисто теоретического характера. Правильность взглядов Отте была экспериментально доказана независимо от него американцами Партриджем и Уайтом. Появление «следов накипи» в растворе типса этим исследователям удалось запечатлеть фотографическим путем Снимки, полученные нами, изображены на фиг. 74 и 75. На снимке фиг. 74 мы видим кругообразные следы накипи, оставленные на поверхности двумя пузырьками. Фиг. 75 дает изображение той же нагретой поверхности спустя 4 мин. после появления этих «следов». На снимках видно, как рост кристаллов гипса идет от «следов накипи». Оба снимка получены в опыте с насыщенным раствором гипса, содержащим воздух. Те же явления можно было наблюдать также, хотя и не столь отчетливо, в опытах с растворами, освобожденными от растворенных в них газов. «Следы накипи» в ненасыщенных растворах по данным авторов растворяются снова. Это наблюдается, однако, при том условии, если промежуток времени между двумя последующими образованиями пузырьков пара оказывается достаточно для этого продолжительным, т. е. кипение раствора происходит не слишком энергично.

Фиг. 74. Следы накипи под пузырьком пара (начальная стадия).

Фиг. 75. Отложение накипи под пузырьками пара (снимок той же поверхности, что и на фиг. 74, но 4 мин. спустя).

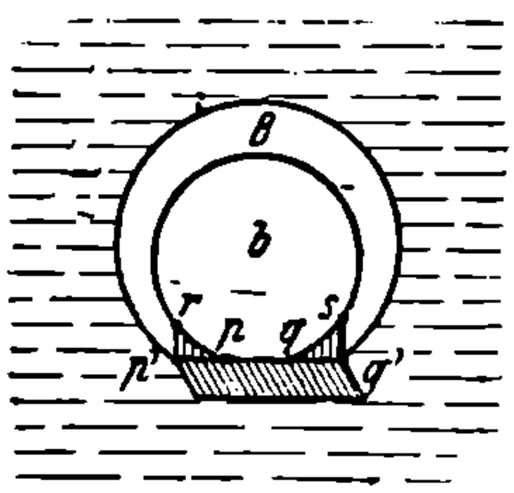
Приведенные соображения не исчерпывают, однако, полностью того влияния, которое оказывает парообразование на появление накипи. Опыт показывает, что пузырьки пара образуются также и внутри самой массы воды, а не только на нагретой поверхности. Здесь мы сталкиваемся с явлениями двух родов:

НБ УДУНТ (ДИТ)

1) с парообразованием на частицах взвешенных веществ;
2) с самопроизвольным парообразованием.

1. Образование пара на частицах взвешенных веществ

Частицы механических примесей, содержащихся в кипящей воде, представляют собой центры образования пузырьков пара, как это показано на фиг. 76. На небольших взвешенных частицах образуется сначала малый пузырек пара *b*, который разрастается и по достижении им объема *B* оставляет на взвешенной частице «следы накипи», соответствующие треугольникам *pp'r* и *qq's*, которые этим путем увеличиваются далее. Отрыв пузырька от взвешенной частицы может произойти или под давлением механических воздействий в массе воды, находящейся в движении, или же на ее поверхности, под действием сил поверхностного натяжения. Побудителями к образованию пузырьков пара являются также появляющиеся в воде пузырьки газов (CO_2, воздуха).



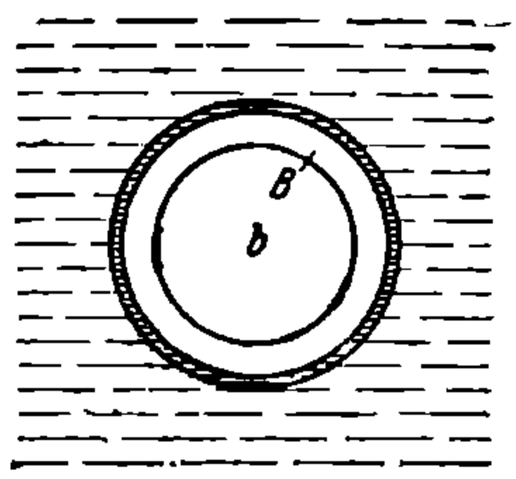
Фиг. 76. Образование пара на взвешенных частицах.

2. Самопроизвольное образование пара

Пузырек пара может появиться без внешней побудительной причины, т. е. не на взвешенной частице и не на поверхности нагрева. Это происходит в особенности при внезапном понижении давления в паровом котле. Этот вид образования пузырька схематически показан на фиг. 77. Малый пузырек *b* вырастает в большой *B*, причем вещества, котерые при этом становятся нерастворимыми, оттесняются к оболочке пузырька.

На основании изложенных соображений мы приходим к следующим выводам:

Описанные в вышеприведенных разделах физико-химические явления, сопутствующие образованию твердой и мягкой накипи, протекают, главным образом, в пограничных слоях, между паром и водой, в пузырьках пара. Парообразование идет тремя путями: 1) парообразование на поверхности нагрева; 2) парообразование, вызываемое твердыми загрязнениями внутри массы воды, и 3) самостоятельное парообразование, совершающееся без побудителей.



Фиг. 77. Самопроизвольное образование пара.

Наименее благоприятным в смысле накипеобразования надлежит считать парообразование на поверхности нагрева, так как в этом случае накипь отлагается непосредственно на ней самой. Два других вида приводят лишь к образованию шлама. Правда, и этот последний в известных условиях может дать накипь. Однако образовавшаяся таким путем накипь не будет иметь тех неблагоприятных свойств, которыми обладает накипь, отложившаяся непосред-

НБ УДУНТ (ДИТ)

ственно на поверхности нагрева. Отсюда вытекает необходимость изыскания путей и средств к максимальному уменьшению парообразования на поверхности нагрева, к перемещению образования пузырьков внутрь содержимого котла и к максимальному ускорению образования здесь пузырьков пара. Это может быть достигнуто, как мы видели выше, двумя способами:

1) путем повышения циркуляции котловой воды, следовательно, путем увеличения скорости движения воды и

2) путем сообщения массе котловой воды вращательного движения, т. е. путем достижения возможно значительной величины тангенциальной слагаемей энергии движения воды к кипятильной трубе.

Другой путь состоит, повидимому, в прибавлении к котловой воде взвешенных или даже коллоидных веществ. Возможно, что действие коллоидальных «антинакипинов» частично связано с появлением в воде зародышевых центров образования пузырьков пара, которое и приводит в результате к выделению накипеобразователей не на поверхностях нагрева, а в самой массе котловой воды. Однако в этом отношении мы не располагаем соответствующими экспериментальными данными для точно обоснованных заключений.

Как один из видов механических способов предотвращения накипеобразования надлежит рассматривать непрерывную продувку котла, так как она препятствует повышению концентрации солей в котловой воде. Сообразуя продувку с поступлением в котел свежей питательной воды, в известной мере можно достичь постоянной концентрации котловой воды, которая длительно лежала бы ниже предела насыщения ее накипеобразователями, в особенности же гипсом и силикатами, и препятствовала бы тем самым отложению накипи. Вообще же говоря, основная цель, которую преследует продувка, состоит не в борьбе с накипеобразованием, а в предотвращении явления задержки кипения и вспенивания, а далее, также в удалении из котла и последующей утилизации избыточных количеств реагентов, которые могут быть использованы для осаждения накипеобразователей. Было бы небезынтересно поставить углубленные опыты по использованию продувки в качестве метода предотвращения отложения накипи. Однако для выяснения этого вопроса, как и целого ряда иных вопросов котловой химии, соответствующих исследований до сего времени не было проведено.

Г. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СПОСОБЫ

Под действием электрического тока вещества, растворенные в воде, выделяются в иной форме, чем это имеет место без применения электролиза. При прохождении через содержимое котла электрического тока накипеобразователи выделяются, главным образом, в виде шлама. Поэтому было предложено немало электролитических способов для предотвращения накипеобразования. Однако результаты их применения не оправдали возлагавшихся на них надежд. Проведенные до сего времени опыты дали весьма сбивчивые результаты, лишая возможности уяснить себе причину их неудач. Останавливаться поэтому на них подробнее было бы преждевременно.

УДУНТ (ДИТ)

Однако отсюда отнюдь не следует делать вывода, что электрические методы предотвращения образования накипи принципиально не могут дать положительных результатов. Явления, имеющие место при прохождении электрического тока через нагретый котел, настолько сложны, что успешное применение метода на практике явится рациональным лишь после выяснения его теоретической сущности.

Д. СНИЖЕНИЕ ОБЩЕГО СОЛЕСОДЕРЖАНИЯ В КОТЛОВОЙ ВОДЕ (ПРОДУВКА)

Значение общего солесодержания в котловой воде нами уже неоднократно отмечалось выше. Мы напомним здесь лишь о том, что высокое содержание солей способствует задержке кипения, явлениям бросания, вспенивания котловой воды, а также появлению коррозии и отложению накипи. В связи с этим отмечу одно явление, которое мною неоднократно наблюдалось и которое находится в противоречии с теорией. Дело в том, что химическое исследование котловой воды зачастую обнаруживает содержание сульфата кальция в количестве, значительно превышающем то, которое можно было бы ожидать, принимая во внимание растворимость гипса при данной температуре. Разница иногда превышает во много раз теоретически возможные количества ионов кальция и сульфатных ионов. Если и принять в расчет повышенную растворимость гипса в растворах поваренной соли, а также в коллоидальных растворах по сравнению с чистой водой, то на мой взгляд этого все же окажется недостаточным для объяснения указанной выше несообразности. Приходится допустить, что гипс обладает способностью давать в котле сильно пересыщенные растворы, хотя нужно сознаться, что и это объяснение является недостаточно убедительным. Истинные причины явления могут выяснить лишь только соответствующие опыты. На опасность закупорки и разрыва труб пароперегревателей, возможность отложения солей на лопатках турбин, коррозии, эррозии укажем здесь лишь вскользь. В силу этих соображений в паросиловых установках современного типа для котлов всех систем приходится настоятельно рекомендовать применение непрерывной продувки, тем более, что тепло продувочной воды может быть использовано.

Относительно определения количества котловой воды, которое должно быть удаляемо из котла, у Клейна (Klein) мы находим следующие указания: по достижении в котловой воде предельной концентрации, о которой мы уже говорили на стр. 59, с продувочной водой должно непрерывно выводиться из котла количество солей, равное тому, которое поступает в котел с питательной водой.

Таким образом имеет силу следующее равенство:

$$(D + L) \cdot S = L \cdot g,$$

где D — количество испаренной воды в $м^3/час$;

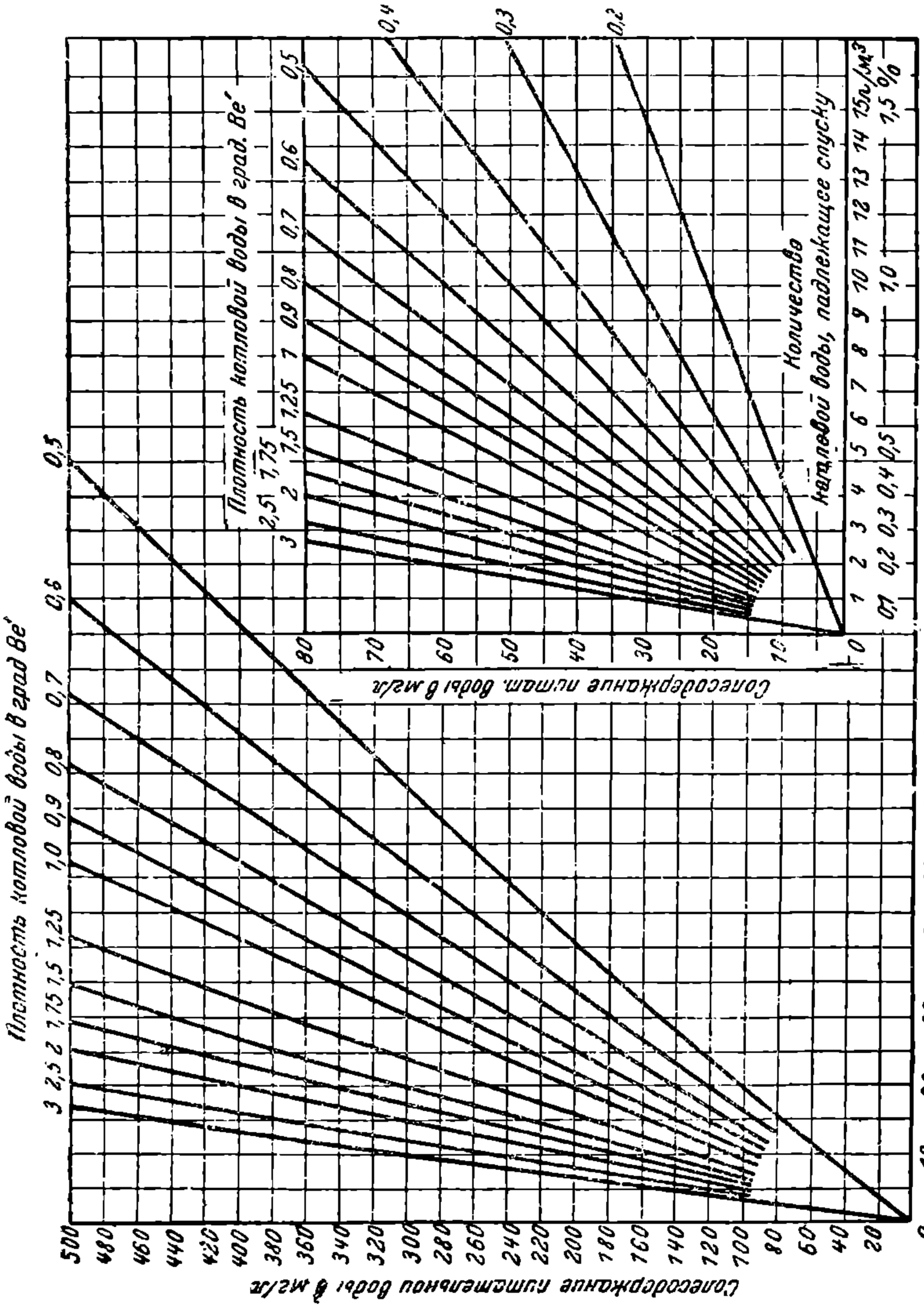
L — количество концентрата (продувочной воды), подлежащего удалению, в $м^3/час$;

S — общее солесодержание в питательной воде (сухой остаток) в $г/м^3$;

g — предельно допустимое солесодержание в котловой воде в $г/м^3$.

НБ УДУНТ (ДИТ)

Предельно допустимое солесодержание в котловой воде, вообще говоря, зависит от конструкции самого котла и от той нагрузки, при которой он работает. Для котлов современного типа предельной концентрацией принято считать 10 000 $г/м^3 = 1°$ Боме (для других



Фиг. 78. Диаграмма для определения количеств продувочной воды (по Р. Клейну).

условий в вышеприведенное уравнение необходимо будет подставить соответствующие иные значения).

Решая приведенное выше уравнение в отношении L, найдем

$$L = \frac{D \cdot S}{g - S} \ м^3/час,$$

НБ УДУНТ (ДІТ)

или в процентах к количеству испаренной питательной воды:

$$L = \frac{100 \cdot S}{g - S} \text{ \%},$$

или L — в литрах на каждый куб. метр испаренной питательной воды:

$$L = \frac{1\,000 \cdot S}{g - S} \text{ л/м}^3.$$

Для быстрого определения количества воды, подлежащего удалению продувкой в тот или иной момент при различных величинах солесодержания в питательной воде вплоть до 500 *г/м*³ и при плотности котловой воды от 0,3 до 3° Боме, можно воспользоваться диаграммой, приведенной на фиг. 78. Количество продуваемой котловой воды может быть определено по диаграмме или в процентах или в *л/м*³ испаренной питательной воды.

Количество котловой воды M, подлежащее спуску за сутки, по Шплиттгерберу [1] определяется по следующей формуле:

$$M = \frac{I \cdot v \cdot a}{A} \text{ м}^3/\text{сутки},$$

где A обозначает допустимый сухой остаток котловой воды в *г/м*³ (или произведение, полученное от умножения числа градусов Боме на 10 000);

a — сухой остаток питательной воды в *г/м*³;

I — водяной объем котла в *м*³;

v — отношение объема воды, испаряемой в течение 24 час., к объему водяного пространства.

Голл [2] и Манн [3] предложили весьма обстоятельные и более точные формулы, которые для практических целей эксплоатации не имеют, однако, большого значения.

VI. ОЦЕНКА РАЗЛИЧНЫХ ВОД И ВЫБОР НАДЛЕЖАЩЕГО МЕТОДА ИХ ОЧИСТКИ

А. КЛАССИФИКАЦИЯ И ОЦЕНКА ВОД

Оценка той или иной воды производится на основе ее химических свойств. Сообразно современному положению наших знаний результаты анализа должны быть выражены в ионной форме, а именно в миллиграмм-эквивалентах на литр. Под эквивалентным весом иона разумеют, как известно, его атомный вес или вес иона, деленный на его валентность. Миллиграмм-эквивалент есть тысячная доля эквивалента, выраженного в граммах. Наряду с этой формой выражения результатов анализа можно указывать количества веществ

---

[1] Splittgerber, „Wärme“, **51**, 737, 1928.
[2] Hall, R., Mining and Metallurgical Investigations № 24, 1927.
[3] Manz, „Wärme“, **51**, 726, 1928.

НБ УДУНТ (ДИТ)

в *мг/л* (или *г/м*^{3}), так как величину сухого остатка, содержание грубых дисперсоидов и органических веществ нельзя приводить в миллиграмм-эквивалентах.

Вовсе неприемлемым, как уже было указано, является обозначение данных анализа в градусах жесткости. Даже самое понятие жесткости надлежит считать устаревшим, и оно должно было бы исчезнуть из лексикона современного химика и инженера. Однако эту точку зрения в настоящий момент еще нельзя провести со всей последовательностью, почему понятие жесткости приходится пока сохранить. Существенными преимуществами выражения данных анализа в миллиграмм-эквивалентах является легкость составления баланса анионов и катионов, позволяющего быстро производить проверку полученных аналитических данных и, следовательно, быстро определять, насколько точно выполнен анализ.

Далее, такой баланс дает возможность с помощью простого вычитания определять (приближенно) содержание ионов щелочных металлов $Na^{\cdot}$, $K^{\cdot}$, если таковые не были найдены прямым определением, которого в большинстве случаев не производят. В том случае, когда содержание ионов щелочных металлов было определено непосредственно, баланс анионов и катионов дает иногда важные указания относительно содержания в воде веществ, которые могли бы иначе остаться незамеченными. Этим путем автору, например, не раз приходилось обнаруживать повышенное содержание фосфатов и нитратов в водах, при анализе которых эти вещества без такого баланса наверняка не были бы определены.

При сопоставлении концентрации анионов и катионов друг с другом можно составить себе более точное представление о том, как будет вести себя данная вода в процессе кипения в котле, чем при любой иной форме выражения аналитических данных, так как расчет количеств действующих веществ может быть произведен путем простого сложения и вычитания. Вводя в этот элементарный расчет понятие жесткости (в его более новой трактовке, т. е. в виде концентраций ионов $Ca^{\cdot\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, HCO_3'), можно дать классификацию и оценку вод, в особенности котловых, которая будет носить совершенно точный и объективный характер.

Попутно необходимо отметить принципиальную ошибку, которую еще до сих пор допускают при оценке результатов анализа воды. Она состоит в связывании попарно найденных анионов и катионов в определенные соли, как это предложено было делать Фрезениусом.

При этом исходят из крепости кислот и оснований, связывая сначала друг с другом наиболее сильные кислоты с наиболее сильными основаниями, а затем соединяя друг с другом в порядке убывающей крепости менее сильные радикалы. Этим методом пользуются еще часто и теперь, связывая ионы K и NO_3' в нитрат калия, ионы $Ca^{\cdot\cdot}$ и SO_4'' в гипс и, наконец, ионы Mg и CO_3'' в карбонат магния.

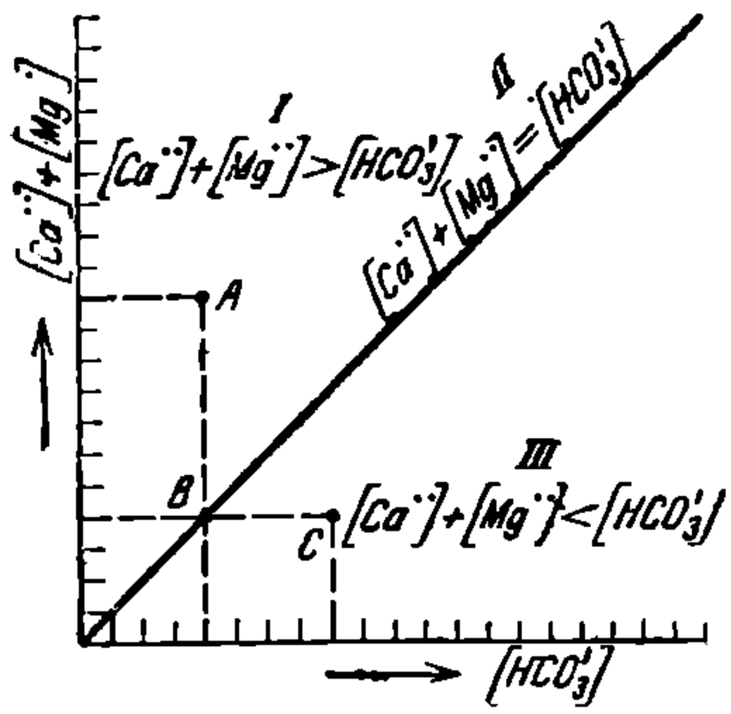
При этом способе пересчета известь фигурирует, главным образом, в виде сернокислого кальция и магний — в форме карбоната магния, что в большинстве случаев совершенно неверно и должно неизбежно привести к совершенно неправильной оценке питательной воды. Что такого рода промахи можно встретить даже у лиц, хорошо

НТБ УДУНТ (ДИТ)

знакомых с вопросами водоподготовки (правда, лишь с такими, которые относятся к испарителям), доказывает нам Бальке [1].

По вопросу оценки и классификации вод на основе содержания в них катионов и анионов и в особенности отношения количеств их друг к другу автором был сделан в 1928 г. ряд предложений, которые приводятся ниже в расширенном виде и более углубленной проработке.

Исходя из эквивалентных, в частности миллиграмм-эквивалентных концентраций растворенных солей, мы можем разделить природные воды прежде всего на три основных группы. К одной из них должны быть отнесены воды, в которых сумма эквивалентов кальция и магния больше концентрации бикарбонатных ионов; к другой — те, в которых концентрация ионов $Ca^{\cdot\cdot}$ и $Mg^{\cdot\cdot}$ меньше концентрации бикарбонатных ионов, и к третьей — те, в которых эти концентрации равны. Это деление вод на три группы можно провести, исходя также из понятия жесткости. В этом случае тремя основными типами вод будут те, в которых сумма известковой и магнезиальной жесткости или больше, или меньше, или, наконец, равна их карбонатной жесткости. Новый метод классификации вод схематически показан на фиг. 79; приведенные на диаграмме примеры характеризуют вкратце принцип классификации.



Фиг. 79. Графическая схема свойств трех основных типов природных вод.

Понятно без дальнейших пояснений, что из воды, в которой эквивалентные концентрации бикарбонатных ионов и ионов кальция и магния равны, т. е. для которой справедливо отношение

$$[Ca^{\cdot\cdot}] + [Mg^{\cdot\cdot}] = [ACO_3']$$

накипеобразователи $Ca^{\cdot\cdot}$ и $Mg^{\cdot\cdot}$ при кипячении практически выделяются сполна. Вода, состав которой отвечает отношению

$$[Ca^{\cdot\cdot}] + [Mg^{\cdot\cdot}] < [HCO_3'],$$

точно так же после кипячения не будет содержать ионов $Ca^{\cdot\cdot}$ и $Mg^{\cdot\cdot}$, но в ней будут находиться карбонатные ионы (сода), образовавшиеся из избыточного количества бикарбонатных ионов, причем количество карбонатных ионов будет равно разности

$$[HCO_3'] - [Ca^{\cdot\cdot}] + [Mg^{\cdot\cdot}].$$

Что касается вод, которые характеризуются отношением

$$[Ca^{\cdot\cdot}] + [Mg^{\cdot\cdot}] > [HCO_3'],$$

---

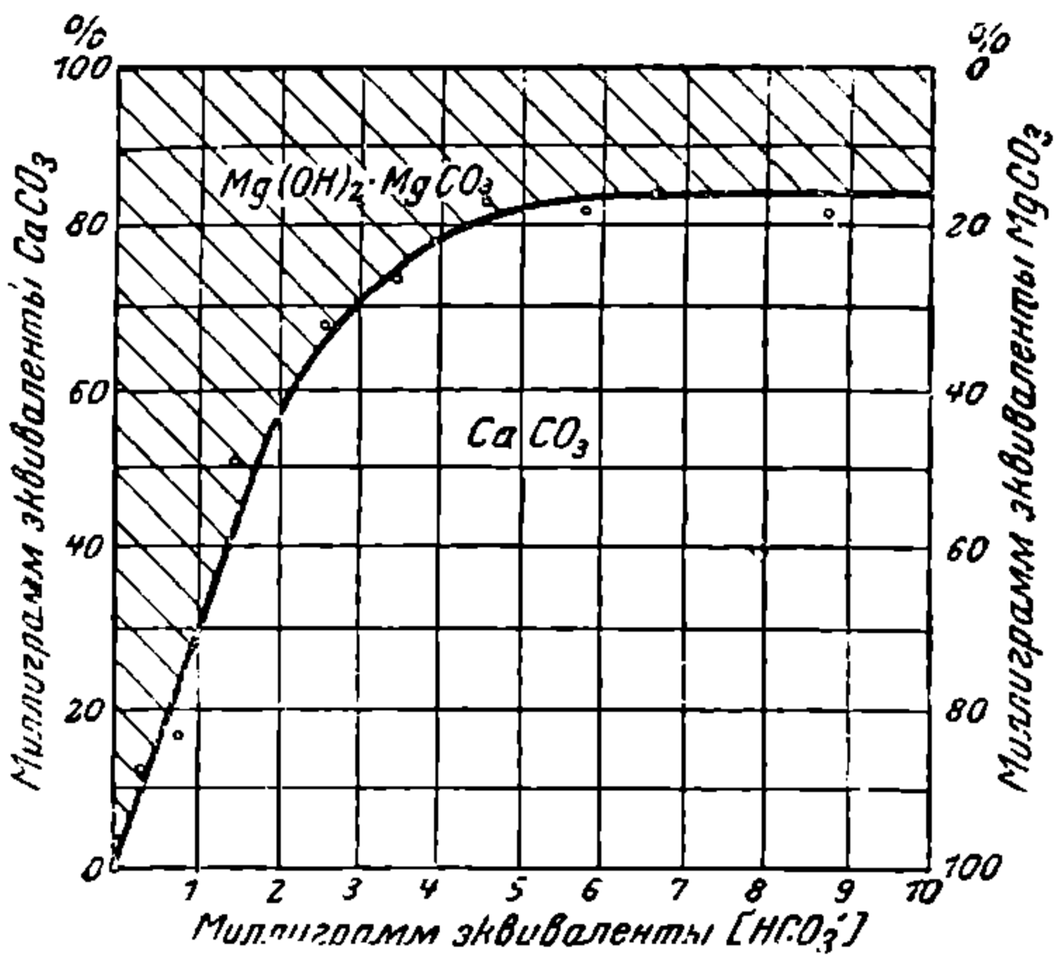
[1] Balke H., Die neuzeitliche Speisewasseraufbereitung, Verlag O. Spamer, Leipzig, 1930. Имеется русский перевод.

НБ УДУНТ (ДИТ)

то некоторая часть ионов кальция и магния должна быть связана с бикарбонатными (в частности, с появляющимися карбонатными) ионами, причем карбонат кальция и карбонат магния, вернее, основной карбонат магния $n\mathrm{MgCO_3}$ $m\mathrm{Mg(OH)_2}$, выпадают в виде осадка и в растворе остается избыток, равный

$$[\mathrm{Ca^{\cdot\cdot}}] + [\mathrm{Mg^{\cdot\cdot}}] - [\mathrm{HCO_3'}].$$

Для оценки свойств воды не безразлично, в каких количественных отношениях происходит распределение находящихся в растворе ионов $\mathrm{Ca^{\cdot\cdot}}$ и $\mathrm{Mg^{\cdot\cdot}}$ между карбонатными ионами, образующимися при кипячении. Этот вопрос автор пытался осветить, исходя из данных большого числа исследований вод различного происхождения. В результате опытов удалось выявить известную закономерность, которую иллюстрирует диаграмма фиг. 80. Кривая на этой диаграмме показывает характер зависимости состава осадка, выпадающего при кипячении (100°), от концентрации бикарбонатных ионов в сырой воде. По линии абсцисс нанесены концентрации ионов $\mathrm{HCO_3'}$ в миллиграмм-эквивалентах, по ординате — процентное содержание $\mathrm{CaCO_3}$ или $\mathrm{MgCO_3}$, в осадке: $\mathrm{CaCO_3} + n\mathrm{MgCO_3}$ $m\mathrm{Mg(OH)_2}$, т. е. числовые значения отношений



Фиг. 80. Диаграмма выпадения при кипячении воды осадка в зависимости от концентрации в ней бикарбонатов.

$$\frac{\mathrm{CaCO_3} \cdot 100}{\mathrm{CaCO_3} + n\mathrm{MgCO_3} \cdot m\mathrm{Mg(OH)_2}}$$

и

$$\frac{n\mathrm{MgCO_3} \cdot m\mathrm{Mg(OH)_2} \cdot 100}{\mathrm{CaCO_3} + n\mathrm{MgCO_3} \cdot \mathrm{Mg(OH)_2}},$$

точно так же выраженных в миллиграмм-эквивалентах.

Полученная кривая делит плоскость диаграммы на два поля: левое (верхнее) поле отвечает основному карбонату магния, правое (нижнее) — карбонату кальция. Чем ниже содержание бикарбонатных ионов в воде, тем меньше $\mathrm{CaCO_3}$ и тем больше карбоната магния содержится в осадке или, говоря иначе, тем больше ионов кальция $\mathrm{Ca^{\cdot\cdot}}$ и тем меньше ионов магния $\mathrm{Mg^{\cdot\cdot}}$ остается в прокипяченной воде. Кривая резко падает, начиная с концентрации $\mathrm{HCO_3'}$ ионов, равной 4,5; при более высоких концентрациях бикарбонатных ионов состав образующегося осадка изменяется мало. При малых концентрациях $\mathrm{HCO_3'}$ магния содержится в осадке больше, чем кальция, потому что в этом случае вследствие гидролиза образуется нерастворимый гидрат окиси магния

$$\mathrm{MgCO_3} + 2\mathrm{H_2O} = \mathrm{Mg(OH)_2} + \mathrm{H_2CO_3}.$$

НБ УДУНТ (ДИТ)

Общее количество выпадающего осадка с понижением концентрации бикарбонатов соответственно уменьшению концентрации ионов HCO_3' меньше; однако процентное содержание нерастворимого $Mg(OH)_2$ в осадке больше, что в достаточной мере объясняет характер кривой диаграммы фиг. 80. Концентрация ионов HCO_3', превышающая 4,5 миллиграмм-эквивалента, практически мало влияет на состав осадка, но это еще не значит, что на его состав не оказывают влияния другие факторы.

Новый род классификации вод и метода их оценки, таким образом, состоит в нижеследующем:

1-я группа: $[Ca^{\cdot\cdot}] + [Mg^{\cdot\cdot}] > [HCO_3']$.

Воды этой группы характеризуются тем, что сумма эквивалентов кальция и магния в них больше концентрации бикарбонатных ионов или общая жесткость больше карбонатной. При кипячении вод этого рода кальций и магний выпадают в количестве, соответствующем концентрации бикарбонатов. В прокипяченной воде остается в растворе количество ионов $Ca^{\cdot\cdot}$ и $Mg^{\cdot\cdot}$, соответствующее разности $[Ca^{\cdot\cdot}] + [Mg^{\cdot\cdot}] - [HCO_3']$ плюс некоторое количество этих ионов, которое соответствует данному равновесию растворимости осадка. Обозначая эти последние через *ca* и *mg*, мы можем придать формуле, характеризующей этот тип вод после кипячения, следующий вид:

$$[Ca] + [Mg^{\cdot\cdot}] - [HCO_3'] + ca + mg.$$

Величиной слагаемых *ca* и *mg* можно в общем пренебречь. Она играет роль лишь в случае вод, для которых разность

$$[Ca^{\cdot\cdot}] + [Mg^{\cdot\cdot}] - [HCO_3']$$

оказывается незначительной, т. е. когда количество ионов $Ca^{\cdot\cdot}$ и $Mg^{\cdot\cdot}$, остающееся в растворе, невелико, и потому растворимость осадка уже приходится принимать в расчет.

Большая часть (90—95%) всех природных вод может быть отнесена к первой группе. Отсюда вытекает необходимость ее подразделения на приводимые ниже подгруппы:

1-я подгруппа: $[HCO_3] = 0$.

Эти воды не содержат бикарбонатных ионов. Другими словами, их временная жесткость равна нулю. При кипячении ионы кальция и магния остаются в растворе без изменения. Гипс выпадает лишь тогда, когда предел растворимости его вследствие упаривания воды оказывается перейденным. Выделение гипса из раствора облегчается при этом тем, что растворимость его с повышением температуры уменьшается. Важное значение в этом отношении приобретает коэфициент упаривания воды, который показывает, во сколько раз объем воды должен быть уменьшен ее испарением для достижения предела растворимости гипса (ср. диаграмму на фиг. 81 и пример расчета коэфициента *E* ниже, стр. 186).

НБ УДУНТ (ДИТ)

Выделение гипса в паровом котле неизбежно, так как в нем растворимость гилса неминуемо должна достигнуть своего предела. Доброкачественность вод, относящихся к этой подгруппе, зависит от содержания в них ионов кальция, магния, сульфатных ионов и ионов хлора, обусловливающих образование накипи ($CaSO_4$) и явления коррозии ($MgCl_2$, $CaCl_2$). Для умягчения вод этого рода пригодны: содовый метод, а в случае обильного содержания магния — комбинированный способ обработки содой и едким натром или же содово-регенеративный метод. Далее, для этих вод является особенно пригодным пермутитовый способ умягчения. Воды этого рода встречаются редко.

2-я подгруппа: $[Ca^{\cdot\cdot}] = 0$.

Вода свободна от ионов кальция, но ионов магния в ней содержится больше, чем бикарбонатных ионов:

$$[Mg^{\cdot\cdot}] > [HCO_3']$$

Воды эти дают в котле мягкую накипь, состоящую из $Mg(OH)_2$, или при содержании в воде растворенной кремневой кислоты — твердую, обладающую малой теплопроводностью накипь, состоящую из силиката магния $MgSiO_3$, в частности — смеси обоих веществ. При применении этих вод необходимо особенно следить за опасностью появления коррозии. Методами очистки являются: умягчение на пермутитовых фильтрах и обработка едким натром. Вода этой группы встречается редко.

3-я подгруппа: $[Mg^{\cdot\cdot}] = 0$.

Эти воды свободны от ионов магния, содержание в них ионов кальция определяется соотношением

$$[Ca^{\cdot\cdot}] > [HCO_3']$$

Сообразно с этим в котле выделяется с течением времени, даже при незначительной концентрации сульфатных ионов, твердая накипь, содержащая гипс. Для очистки этих вод можно рекомендовать применение соды и умягчение на пермутитовых фильтрах. Эти воды также встречаются редко.

Хотя воды, относящиеся к подгруппам 1, 2 и 3, встречаются редко и могут скорее рассматриваться в качестве предельных типов, они все же заслуживают внимания, так как к ним могут быть отнесены также и воды, в которых концентрации HCO_3', $Ca^{\cdot\cdot}$, или $Mg^{\cdot\cdot}$ ионов, правда, не равны нулю, но по своей величине практически не играют роли. Такие воды, в особенности же воды, содержащие магний в количествах, которыми можно пренебречь, встречаются чаще.

4-я подгруппа: $[HCO_3'] > 0$.

К этой подгруппе относится большинство природных вод, которые при кипячении выделяют часть ионов $Ca^{\cdot\cdot}$ и $Mg^{\cdot\cdot}$ в форме карбонатов, а после кипячения содержат остаток этих ионов, равный

НБ УДУНТ (ДИТ)

$$[Ca^{\cdot\cdot}] + [Mg^{\cdot\cdot}] - [HCO_3']$$

Количество кальция и магния выделяющихся в виде осадка, зависит от содержания бикарбонатов, которое не только определяет собой количество осажденных накипеобразователей, но и соотношение количеств $Ca^{\cdot\cdot}$ и $Mg^{\cdot\cdot}$ в осадке (фиг. 80). Принимая во внимание данные, показанные на фиг. 80, эту подгруппу можно в свою очередь разбить на две в зависимости от того, оказывается ли в воде концентрация бикарбонатов больше 4,5 миллиграмм-эквивалентов на литр (= 12,6° временной жесткости), или она меньше этой величины [1].

а) $[HCO_3'] > 4{,}5$ миллиграмм-эквивалентов. При кипячении этих вод выпадает количество:

ионов кальция $[Ca^{\cdot\cdot}]$, равное 0,85 $[HCO_3']$, и
» магния $[Mg^{\cdot\cdot}]$, равное 0,15 $[HCO_3']$,

где $[Ca^{\cdot\cdot}]$, $[Mg^{\cdot\cdot}]$ и $[HCO_3']$ обозначают, как и раньше, концентрации ионов кальция, магния и HCO_3', выраженные в миллиграмм-эквивалентах на 1 *л*.

Из сказанного следует, что поведение данной воды в котле будет зависеть от содержания кальция и магния в сырой воде и далее от соотношения количеств обоих веществ, т. е. оно будет различным, смотря по тому, будет ли

$$[Ca^{\cdot\cdot}] > [Mg^{\cdot\cdot}],$$

$$[Ca^{\cdot\cdot}] < [Mg^{\cdot\cdot}],$$

или

$$[Ca^{\cdot\cdot}] = [Mg^{\cdot\cdot}].$$

Воды, характеризуемые равенством $[Ca^{\cdot\cdot}] = [Mg^{\cdot\cdot}]$, будут содержать после кипячения больше магния, чем кальция, и их необходимо подвергать соответствующей обработке, в особенности для устранения их коррозионных свойств. То же самое относится к водам, в которых $[Ca^{\cdot\cdot}] < [Mg^{\cdot\cdot}]$. Напротив, в случае применения вод, в которых $[Ca^{\cdot\cdot}] > [Mg^{\cdot\cdot}]$, следует обращать внимание на опасность образования накипи.

б) $[HCO_3'] < 4{,}5$ миллиграмм-эквивалентов. При кипячении этих вод в зависимости от содержания бикарбонатов выпадают неодинаковые количества кальция и магния. Например, при 1 миллиграмм-эквиваленте HCO_3' выпадает 0,3 миллиграмм-эквивалента $Ca^{\cdot\cdot}$ и 0,70 миллиграмм-эквивалента $Mg^{\cdot\cdot}$, но при 3 миллиграмм-эквивален-

---

[1] Новейшие исследования, проведенные автором, показали, что приведенная диаграмма оказывается верна, к сожалению, не во всех случаях. Более правильной была бы форма пространственного изображения с координатами: миллиграмм-эквиваленты HCO_3', отношение $\frac{[Ca^{\cdot\cdot}]}{[Mg^{\cdot\cdot}]}$ в воде, и отношение $\frac{CaCO_3}{CaCO_3 + MgCO_3}$ в осадке.

Дальнейшие опыты в данном направлении производятся. Несмотря на свое ограниченное значение (для вод определенных районов), диаграмма позволяет наметить то направление, в котором надлежит искать ответа на затронутый вопрос.

НВ УДУНТ (ДИТ)

тах HCO_3' — 2,1 миллиграмм-эквивалента $Ca^{\cdot\cdot}$ и 0,9 миллиграмм-эквивалента $Mg^{\cdot\cdot}$.

Воды тила а и б 4-й подгруппы подвергают умягчению с помощью обычных методов, например содово-известкового, содово-регенеративного, пермутитового и т. д.

Дальнейшими отправными точками при оценке вод, относящихся к 1-й группе, в особенности к 4-й ее подгруппе, могут служить следующие:

1. Избыток ионов накипеобразователей, выражаемый величиной

$$[Ca^{\cdot\cdot}] + [Mg^{\cdot\cdot}] - [HCO_3'].$$

Чем выше эта величина, тем значительнее опасность образования накипи, в особенности, если содержание $Mg^{\cdot\cdot}$ по сравнению с $Ca^{\cdot\cdot}$ мало.

2. Отношение количества ионов кальция к количеству ионов магния в сырой и в прокипяченной воде

От величины этого отношения зависит выбор способа умягчения данной воды, так как, чем больше ионов магния содержится в воде, тем труднее провести умягчение ее методом осаждения. Воды с большим содержанием магнезиальных солей надлежит подвергать умягчению с помощью едкого натра, обработке едким натром в комбинации с регенеративным методом или же методом катионного обмена.

3. Содержание сульфатов

Содержание в питательной воде сульфатов служит непосредственной мерой образования гипса. Более правильно принимать во внимание одновременно содержание в прокипяченной воде и SO_4'' и $Ca^{\cdot\cdot}$ Зная последнее, а также растворимость гипса при данной температуре котловой воды, можно определить расчетом кратность испарения единицы объема воды, при которой достигается предел растворимости гипса при данных рабочих температурах.

Для определения числа E_{CaSO_4} кратности испарения воды (для гипса) необходимо знать следующие величины:

а) растворимость гипса для данного частного случая L_t;

б) содержание гипса в прокипяченной котловой воде P.

Обе величины могут быть выражены как в миллиграмм-эквивалентах на 1 *л*, так и в *мг/л*. Содержание $CaSO_4$ легко определить анализом с учетом закономерностей выпадения $Ca^{\cdot\cdot}$ и $Mg^{\cdot\cdot}$, графически показанных на диаграмме фиг. 80. Расчет ведут следующим образом: установив анализом концентрацию в воде бикарбонатных ионов HCO_3', с помощью диаграммы определяют, какое количество $Ca^{\cdot\cdot}$ и $Mg^{\cdot\cdot}$ приходится при выпадении на ионы HCO_3'. Этим путем находят числа: a % для $Ca^{\cdot\cdot}$ и b % для $Mg^{\cdot\cdot}$

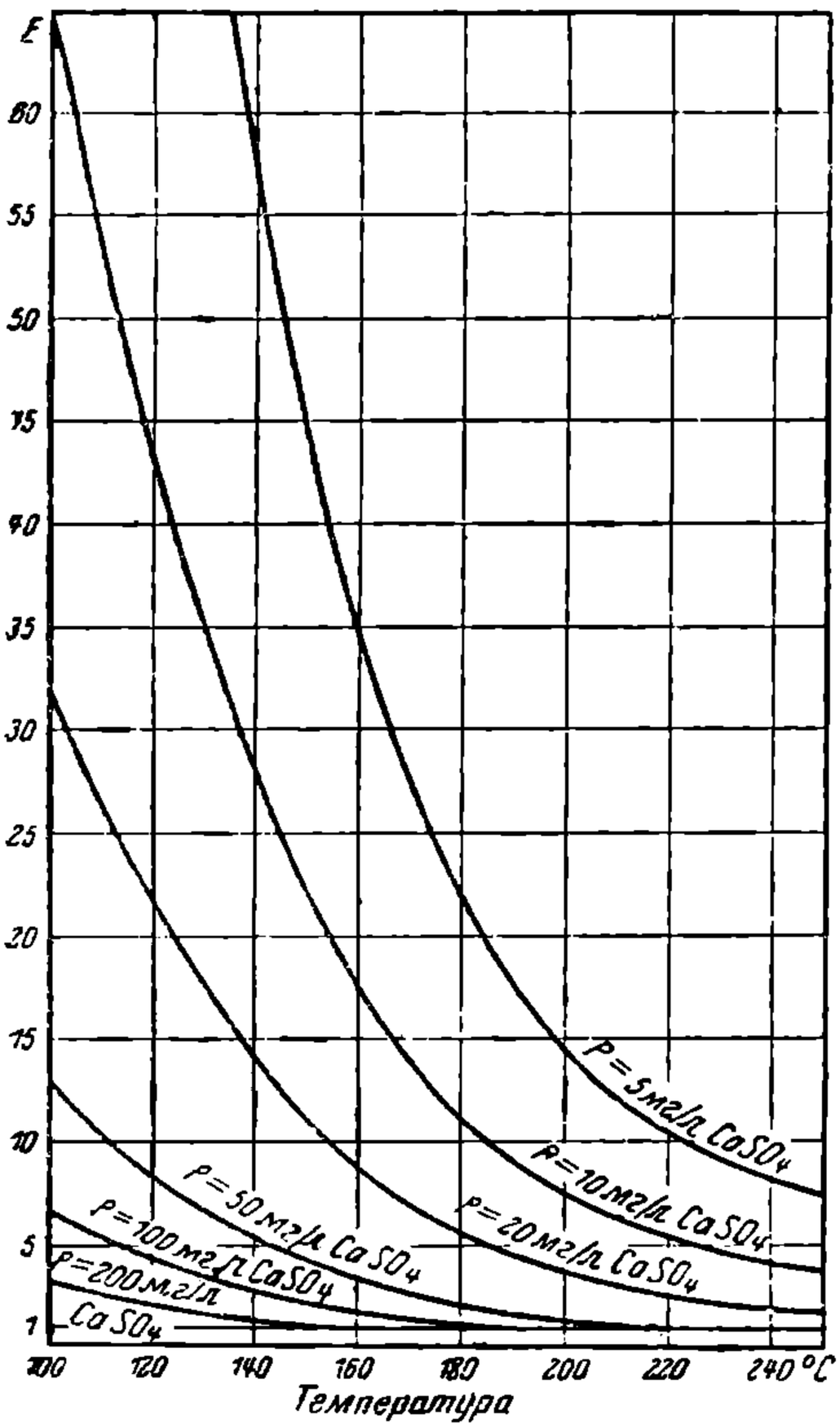
НТБ УДУНТ (ДИТ)

Таким образом выпадает в осадок ионов

$$Ca^{\cdot\cdot} = \frac{a}{100} \cdot [HCO_3'] \text{ миллиграмм-эквивалентов}$$

$$Mg^{\cdot\cdot} = \frac{b}{100} \cdot [HCO_3']$$

В прокипяченной воде остается, следовательно,



Фиг. 81. Зависимость коэфициента упаривания E от температуры и содержания гипса.

ионов кальция $[Ca^{\cdot\cdot}] - \frac{a}{100} \cdot [HCO_3']$ миллиграмм-эквивалентов магния $[Mg^{\cdot\cdot}] - \frac{b}{100} \cdot [HCO_3']$ миллиграмм-эквивалентов.

Содержание сульфатных ионов $[SO_4'']$ известно. Их связывают соответствующим образом с остаточным количеством (избытком) ионов кальция и находят, таким образом, количество образующегося при выпаривании гипса (на литр). При этом могут быть три случая в зависимости от того, оказывается ли остаточное количество (остаток) $Ca^{\cdot\cdot}$ больше, меньше, или оно равно содержанию сульфатных ионов. Так как один эквивалент $Ca^{\cdot\cdot}$ соответствует одному эквиваленту SO_4'', то для каждого из трех случаев содержание гипса окажется равным:

а) если $[SO_4^{\cdot\cdot}] <$ остатка $[Ca^{\cdot\cdot}]$, содержание гипса равно $P_{CaSO_4} = [SO_4^{\cdot\cdot}]$ миллиграмм-эквивалентов на 1 *л*;

б) если $[SO_4''] =$ остатку $[Ca^{\cdot\cdot}]$, содержание гипса равно $P_{CaSO_4} = [SO_4''] =$ остатку $[Ca^{\cdot\cdot}]$ миллиграмм-эквивалентов на 1 *л*.

в) если $[SO_4''] >$ остатка $[Ca^{\cdot\cdot}]$, содержание гипса равно $P_{CaSO_4} =$ остатку $[Ca^{\cdot\cdot}]$ миллиграмм-эквивалентов на 1 *л*.

Зная количество содержащегося в воде гипса P (в милиграмм-эквивалентах или *мг/л*), можно найти коэфициент упаривания E_{CaSO_4}. Он, очевидно, равен

$$E_{CaSO_4} = \frac{L}{P}.$$

На диаграмме (фиг. 81) показана зависимость числа E от температуры котловой воды при различных содержаниях $CaSO_4$ (от 5 до

НБ УДУНТ (ДИТ)

200 *мг/л*) в воде. Из диаграммы видно, что число E тем больше, чем меньше содержание в воде гипса, и тем меньше, чем выше температура, т. е. давление в котле. Практическое значение числа E состоит в том, что оно служит непосредственной мерой накипеобразования и позволяет производить оценку пригодности воды в каждом конкретном случае. Степень пригодности, в частности, доброкачественности, воды прямо пропорциональна числу E. Воды, числа E которых равны 1, при данной температуре котловой воды являются насыщенными по отношению к гипсу, а потому выделяют его из раствора как при нагреве выше данной рабочей температуры, так и при малейших повышениях его концентрации (испарении). Если $E < 1$, то это значит, что воды при данной рабочей температуре содержимого котла перенасыщены гипсом $CaSO_4$, а потому выделяют гипс уже при простом нагревании до этой температуры.

Ввиду особого значения числа E, равного 1, оно показано на диаграмме линией, параллельной оси абсцисс. Совершенно ясно, что сущность подготовки питательной воды, поскольку дело касается образования гипсовой накипи, сводится к получению воды с наивозможно большим числом E, что может быть достигнуто:

а) уменьшением концентрации ионов $Ca^{\cdot\cdot}$;

б) уменьшением концентрации сульфатных ионов SO_4'';

в) одновременным снижением концентрации ионов $Ca^{\cdot\cdot}$ и SO_4''

Пример. Определить коэфициент упаривания E для воды состава:

$Ca^{\cdot\cdot}$	= 1,1415 миллиграмм-эквивалента	= 22,87 *мг/л*
$Mg^{\cdot\cdot}$	= 0,7188	= 8,74
HCO_3'	= 0,5500	= 33,55
SO_4''	= 1,0178	= 49,40

при давлении в котле в 15 *кг/см²* ($t = 200°$ С) и при растворимости гипса $CaSO_4$ при 200° С 76 *мг/л* = 1,1176 миллиграмм-эквивалента.

Согласно диаграмме (фиг. 80) на 0,55 миллиграмм-эквивалента бикарбонатных ионов в осадке приходится 14% $Ca^{\cdot\cdot}$ и 86% $Mg^{\cdot\cdot}$

Количество выпадающего в осадок $Ca^{\cdot\cdot}$ поэтому равно

$$0{,}55 \cdot \frac{14}{100} = 0{,}077 \text{ миллиграмм-эквивалента.}$$

В растворе остается количество $Ca^{\cdot\cdot}$, равное
1,145 — 0,077 = 1,0645 миллиграмм-эквивалента на 1 *л*.

Из этого количества ионов кальция на связывание содержащихся в воде сульфатных ионов приходится 1,0178 миллиграмм-эквивалента. Следовательно, содержание в воде гипса равно 1,0178 миллиграмм-эквивалента или

$$1{,}0178 \cdot 68\,^{1} = 69{,}21 \text{ мг/л } CaSO_4$$

или

$$P = 69{,}21 \text{ мг/л} = 1{,}0178 \text{ миллиграмм-эквивалента.}$$

---

[1] Так как $\frac{CaSO_4}{2} = \frac{136}{2} = 68$. *Прим. пер.*

НБ УДУНТ (ДПТ)

С другой стороны,

$$L^{200}_{CaSO_4} = 76 \text{ мг/л} = 1{,}1176 \text{ миллиграмм-эквивалента},$$

поэтому

$$E = \frac{76}{69{,}21} = 1{,}095,$$

или, считая на миллиграмм-эквиваленты,

$$E = \frac{1{,}1176}{1{,}0178} = 1{,}097.$$

Коэфициент упаривания равен 1,096. Это обозначает, что при упаривании 1,096 $м^3$ до 1 $м^3$ (при 200° С) достигается предел растворимости гипса, и с этого момента начинается выделение гипса.

Если расчет произвести, не пользуясь указаниями диаграммы (фиг. 80), то остаточное количество ионов $Ca^{\cdot\cdot}$ получается равным

$$1{,}1415 - 0{,}55 = 0{,}5915,$$

что соответствует числу E, равному (округленно) 1,9.

Согласно этому расчету предел растворимости гипса при 200° С достигается при испарении 47% определенного объема воды, тогда как при правильном вычислении этот момент наступает при испарении 8,2% объема.

Само собой разумеется, что для оценки вод 1-й группы необходимо принимать во внимание также и общий солевой состав, кремневую кислоту, хлориды, кислород и коллоиды.

2-я группа: $[Ca^{\cdot\cdot}] + [Mg^{\cdot\cdot}] = [HCO_3']$

В водах, относящихся к этой группе, сумма концентраций ионов кальция и магния равна концентрации бикарбонатных ионов. Такие воды встречаются в природе редко. Из приведенного равенства следует, что накипеобразователи удаляются из них полностью простым кипячением, или, точнее, в растворе остается незначительное количество их, зависящее от растворимости осадка. «Поведение» воды этого рода в котле в большей мере зависит от других веществ, одновременно содержащихся в ней. При питании котла такой водой в неочищенном виде в нем отлагается шлам (карбонаты). Если в шламе содержится много карбоната кальция, а в воде находятся значительные количества сульфатов, то может образоваться накипь, содержащая гипс:

$$CaCO_3 + SO_4'' \rightleftarrows CaSO_4 + CO_3''.$$

Так как накипеобразователи удаляются из этих вод путем более или менее продолжительного кипячения, всего проще производить их умягчение термическим способом. Для сокращения времени реакции может быть с успехом применено перемешивание и импфирование умягчаемой воды едким натром. Эти воды оказываются пригодными для целей охлаждения после предварительного импфирования их кислотой.

3-я группа: $[Ca^{\cdot\cdot}] + [Mg^{\cdot\cdot}] < [HCO_3']$

Кипячением вод этого рода накипеобразователи удаляются практически полностью, и в прокипяченной воде остается избыток карбонатных ионов, соответствующий разности

$$[HCO_3'] - ([Ca^{\cdot\cdot}] + [Mg^{\cdot\cdot}]).$$

НБ УДУНТ (ДИТ)

Эти воды содержат бикарбонат натрия, который в результате термического разложения превращается в соду. Котловая вода в случае применения вод, относящихся к третьей группе, будет содержать, следовательно, едкий натр. Благодаря этому растворимость выпавших в котле веществ уменьшается, а шламообразование или выделение накипи соответственно увеличивается.

Воды этого рода приобрели весьма значительный интерес с обнаружением явления щелочной хрупкости котельных листов. Они встречаются чаще, чем до сего времени предполагали, и обработка их в паросиловом хозяйстве представляет собой бо́льшие трудности, чем можно было бы предполагать.

Все воды, умягченные пермутитовым методом, относятся к этой группе. Вследствие накопления в котле соды и едкого натра применение этих вод для питания паровых котлов помимо опасности появления щелочной хрупкости связано с целым рядом и других отрицательных явлений. Среди них следует в особенности указать на вспенивание, бросание котловой воды, коррозию сплавов, содержащих медь и цинк, разрушающее воздействие на водоуказательные стекла и т. п. Несмотря на щелочную реакцию котловой воды, выделение углекислоты в котле может привести к местным разъеданиям, что связано, правда, с одновременным наличием и других факторов (содержание в котле шлама, гумусовых веществ), роль которых до сего времени точно еще не выяснена.

Воды этого рода точно так же следует умягчать, и их применение связано с частой (или непрерывной) продувкой котла и с надлежащей обработкой содержимого котла (содо-сульфатное отношение). Рациональная водоподготовка в этом случае состоит в термическом умягчении регенеративного или обычного типа с прибавлением в очиститель воды 1-й группы.

Б ОЦЕНКА РАЗЛИЧНЫХ СПОСОБОВ УМЯГЧЕНИЯ

При выборе того или иного способа умягчения надлежит обращать внимание не только на свойства сырой воды, так как не каждый метод может оказаться одинаково пригодным для одной и той же воды. Приходится учитывать также и соответствующие условия эксплоатации (например, конструкцию котла, нагрузку и пр.). Это необходимо делать потому, что от этих условий зависят как величины предельных норм жесткости, так и нормы содержания в воде тех или иных примесей. Современные теория и практика в противоположность устаревшим взглядам химии воды прежних лет подчеркивают громадное значение наличия в питательной воде наряду с накипеобразователями также и других примесей.

Таким образом в смысле выбора того или иного способа очистки оказывается возможным дать лишь только общие руководящие указания и то лишь до известного предела. В каждом отдельном случае этот вопрос должен быть разрешен на основе подробного изучения как свойств самой воды, так и соответствующих условий эксплоатации. Ниже мы приводим общие соображения, касающиеся выбора того или иного способа умягчения.

Известь и, в частности, едкий натр оказываются пригодными

НБ УДУНТ (ДНТ)

для очистки вод, обладающих исключительно временной жесткостью, а также для вод с небольшой постоянной жесткостью, но высокой карбонатной. Воды этого типа весьма легко подвергаются термическому умягчению.

Сода может применяться лишь при умягчении вод с превалирующей постоянной жесткостью при одновременном незначительном содержании магнезиальных солей и бикарбонатов.

Едкий натр представляет собой наиболее простое химическое средство для умягчения тех вод, постоянная и временная жесткость которых примерно равны друг другу, так как при обработке едким натром из бикарбонатов получается сода, которая служит для осаждения солей постоянной жесткости.

Содово-известковый способ применим почти во всех случаях, в особенности же он пригоден для вод с высокой временной жесткостью. При небольшом содержании в воде бикарбонатов, но высоком содержании солей магния взамен соды и извести можно применять для умягчения воды соду и едкий натр.

Применение регенеративных способов является нерациональным для вод с высоким содержанием магниевых солей. Этот способ неприменим также для котлов высокого давления, общее содержание солей в которых повышать нельзя.

Цеолитовый, или пермутитовый, способ дает самую мягкую, химически умягченную воду. При условии надлежащего надзора, в особенности же своевременной регенерации, вода получается по этому способу даже при долговременной эксплоатации фильтров с жесткостью в пределах от 0,1 до 0,3° нем. Этот эффект практически оказывается совершенно равным той степени умягчения, которая может быть достигнута с помощью испарителей. При умягчении воды пермутитовым методом приходится обращать особое внимание на кремневую кислоту. Воды с высоким содержанием бикарбонатов ввиду сопряженного с ним накопления соды в котловой воде непригодны для умягчения пермутитовым способом.

Водами, пригодными без предварительной очистки для питания испарителей, можно считать такие, жесткость которых не превосходит 10^{c} нем., в особенности же, если эта жесткость карбонатная. Если жесткость оказывается выше, то вода, поступающая в испарители, должна подвергаться предварительной очистке, в частности, импфированию.

Так как ни один из методов сам по себе не является абсолютно безупречным, на практике приходится прибегать к комбинации различных методов друг с другом. Среди возможных комбинаций заслуживают внимания следующие:

а) термохимический способ;

б) предварительное умягчение по содово-известковому способу с последующим умягчением на пермутитовых фильтрах;

в) содово-известковый метод — импфирование — умягчение на пермутитовых фильтрах;

г) импфирование — умягчение на пермутитовых фильтрах;

д) содово-известковый способ — испарители;

е) импфирование — испарители;

ж) умягчение на пермутитовых фильтрах — испарители.

НБ УДУНТ (ДИТ)

VII. КРАТКИЕ РУКОВОДЯЩИЕ УКАЗАНИЯ К ПРОИЗВОДСТВУ ИССЛЕДОВАНИЯ ВОДЫ, ХИМИЧЕСКИХ РЕАКТИВОВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ ПРИ УМЯГЧЕНИИ, И НАКИПИ

Рациональное ведение водного хозяйства на паросиловых установках возможно лишь в том случае, если применяемая в них вода подвергается регулярному исследованию. Содержать водоочистные и водоумягчительные установки в хорошем состоянии и быть вполне осведомленным относительно явлений, которые протекают в котельной или происходят в машинном зале, можно только в том случае, если весь водный поток находится под постоянным рационально осуществляемым химическим контролем. Химический анализ должен быть распространен на все фазы кругооборота воды в установке, начиная с сырой воды и кончая конденсатом. Само собой понятно, нет надобности ежедневно производить полный анализ воды каждого рода. Один раз в месяц должен производиться, однако, полный анализ как сырой воды, так и питательной воды. Ежедневно надлежит исследовать:

а) сырую воду на жесткость и на содержание в ней осадка (шлама);

б) обработанную воду на жесткость, щелочность (бикарбонат натрия, сода, едкий натр), содержание хлоридов и кислорода;

в) конденсат на сухой остаток, жесткость, кислород;

г) котловую воду на плотность, жесткость, содержание едкого натра, сульфатов, хлоридов; по полученным данным вычислить содосульфатное отношение и натронное число. В случае питания котлов водой с высоким содержанием кремневой кислоты ежедневно необходимо определять также и содержание в котловой воде кремневой кислоты;

д) определение концентраций содового раствора и известковой воды при содово-известковых умягчителях.

Периодически (примерно каждую шестидневку или декаду) необходимо производить, кроме того, нижеследующие определения:

а) в сырой воде: содержание хлоридов, нитратов, сульфатов, кремневой кислоты, свободной углекислоты и кислорода и окисляемость;

б) в питательной воде: содержание кремневой кислоты и окисляемость;

в) в котловой воде: содержание железа и шлама и окисляемость;

г) исследование доставляемых химических реагентов.

Само собой разумеется, что вышеприведенные указания не носят общеобязательного характера. В зависимости от условий эксплоатации контрольные анализы надлежит выполнять чаще или реже. Основной принцип ведения водного хозяйства состоит в возможно более частом производстве анализов воды.

Ниже приведено описание методики наиболее важных исследований, относящихся:

1) к общему анализу воды;

2) к анализу химических реактивов, применяемых при водоочистке, и

НБ УДУНТ (ДИТ)

3) к анализу накипи.

Методика исследования накипи дана несколько подробнее потому, что в литературе почти не встречается соответствующих указаний [1]. Этим самым одновременно я иду навстречу пожеланию ряда лиц, неоднократно обращавшихся ко мне с просьбой указать достаточно аппробированный метод анализа накипи. Безупречный анализ накипи позволяет судить о характере совершающихся в котле процессов.

А. ОБЩИЙ АНАЛИЗ ВОДЫ [2]

1. Исследование физических свойств воды

При продолжительном стоянии пробы воды ее внешний вид и химические свойства изменяются. Поэтому определение температуры, цвета, запаха и прозрачности исследуемой воды производятся на месте отбора пробы для анализа. Особенно быстро изменяется содержание свободной углекислоты и кислорода, в силу чего для определения этих газов необходимо производить отбор отдельных проб воды в специально для этого предназначенные склянки с хорошо пришлифованными пробками. В целях текущего контроля общего солесодержания вод можно воспользоваться методом определения электропроводности [3].

Большим установкам, на которых имеется достаточно квалифицированный персонал химиков, можно посоветовать обзавестись соответствующей аппаратурой, необходимой для производства указанных определений. Всего выгоднее приобрести имеющиеся в продаже универсальные измерительные приборы, позволяющие не только определять электропроводность, но производить также и другие электрометрические измерения, как, например, потенциометрические титрования, определения pH, измерения диэлектрической постоянной (например, при определении воды в маслах и т. д.). Такого рода прибор оказал автору значительные услуги при физико-химических исследованиях реакций умягчения. Таким образом ими можно пользоваться с успехом не только в лабораториях производственного типа, но и в исследовательских. Значительные услуги может оказать здесь также интерферометр.

2. Исследование химических свойств воды

* **Реакция.** Качественно реакция определяется с помощью индикаторов, из которых для данной цели применяют лакмус (обычно в форме лакмусовой бумажки), розоловую кислоту и фенол-

---

[1] О методике анализа накипи см. также: «Контроль за питательной и котловой водой», Энергоиздат, 1932, и «Эксплоатация котельных установок», Энергоиздат, 1933.

[2] Дополнения переводчика отмечены знаком *.

[3] * Применение электрометрического способа, в особенности в комбинации его с автоматизированной записью кривой электропроводности, надлежит самым настойчивым образом рекомендовать в тех случаях, когда особо важное значение имеет производство непрерывного контроля за постоянством свойств контролируемой воды, например конденсата насыщенного пара, конденсата турбин и т. п.

УДУНТ (ДИТ)

фталеин; pH (см. ниже) большинства природных вод лежит в пределах от 6 до 8, в подавляющем числе случаев между 7—8 (Тильманс). Лакмус меняет свою окраску именно в этих пределах, почему большая часть природных вод дает на лакмус нейтральную реакцию. Изменение окраски по фенолфталеину происходит при pH = 8,3, ввиду чего природные воды редко дают розовую окраску при прибавлении фенолфталеина, оставаясь обычно бесцветными. Розоловая кислота в пределах pH = 6—7 дает желтую до красновато-желтой окраску, при pH = 7—8 — красную. Желтый цвет воды при прибавлении розоловой кислоты свидетельствует поэтому об агрессивных (кислотных) свойствах воды.

* **Определение активной реакции**. а) Общие замечания. Количественную характеристику реакции воды дает определение в ней концентрации водородных ионов.

Чистая вода в весьма незначительной степени диссоциирована на ионы H˙ и OH′, которые связаны между собой количественным отношением, характеризующимся уравнением

$$[H^{\cdot}] \quad [OH'] = K_w,$$

где K_w есть константа диссоциации воды, равная (по Серенсену) при 18° C — $10^{-14,14}$; знак [] обозначает молярную концентрацию (частное от деления числа миллиграмм соответствующего иона в *л* на его молярный вес).

Так как при диссоциации H˙ и OH′ образуются в чистой воде в одинаковых количествах, то

$$[H^{\cdot}] = [OH'] = 10^{-7,07},$$

и концентрация водородных ионов [H′] в чистой воде равна, следовательно,

$$[H^{\cdot}] = 10^{-7,07}.$$

При прибавлении к чистой воде кислоты или щелочи количество соответствующих ионов H˙ или OH′ возрастает в сильной степени. Однако уравнение

$$[H^{\cdot}] \cdot [OH'] = K_w$$

продолжает в целом оставаться в силе, так как произведение новых концентраций ионов H˙ и OH′ должно попрежнему быть равным $10^{-14,14}$.

Так, например, если [H˙] возросло до 1 10^{-2}, то [OH′] равно 1 10^{-12}; если $[OH'] = 1 \cdot 10^{-4}$, то $[H^{\cdot}] = 1 \cdot 10^{-10}$ и т. д.

Таким образом концентрации [H˙] и [OH′] взаимно определяют друг друга, и достаточно знать концентрацию одного из них для того, чтобы тотчас найти соответствующую концентрацию другого. Принято активную реакцию выражать в концентрациях водородного иона, определяя таковую для OH′, если это является необходимым, расчетом.

Нейтральная реакция среды имеет место, очевидно, при равенстве концентраций в ней [H˙] и [OH′].

НБ УДУНТ (ДНТ)

Кислая — *обусловлена* превалирующим содержанием водородных ионов:

$$[H^{\cdot}] > 10^{-7,07} > [OH']$$

Щелочная — преобладанием гидроксильных ионов:

$$[H^{\cdot}] < 10^{-7,07} < [OH']$$

Согласно общепринятому предложению Серенсена концентрация водородных ионов выражается не непосредственно в виде цифры десять с отрицательным показателем, а в виде показателя степени без знака минус или логарифма степени с обратным знаком, который был назван им «водородным показателем» и обозначается символом pH.

Если, например,

$$[H^{\cdot}] = 10^{-7,07}, \text{ то } pH = 7,07.$$

Так как

$$pH + pOH = 14,14 \text{ при } 18^{\circ} C,$$

то показатель концентрации гидроксильных ионов pOH определяется по разности

$$pOH = 14,14 - pH.$$

pH и pOH выражают степень активной кислотности или щелочности, отличающихся от общей кислотности или щелочности, определяемой титрованием, тем, что они обусловлены лишь концентрацией имеющихся в растворе ионов $H^{\cdot}$ и OH' к моменту титрования. Титрирная же кислотность или щелочность дает сумму ионов $H^{\cdot}$ и OH', которая слагается как из ионов $H^{\cdot}$ и OH', имевшихся в растворе перед титрованием, так и тех, которые образовались в нем из недиссоциированных молекул кислоты или щелочи в процессе нейтрализации раствора.

Различные концентрации $H^{\cdot}$ и OH' ионов при одной и той же величине титрирной кислотности или щелочности являются мерилом степени ионизации различных кислот и щелочей. Так, например, 0,1 *N* раствор HCl, почти сполна диссоциирующийся на ионы $H^{\cdot}$ и Cl', дает $H^{\cdot}$ в 70 раз больше, чем 0,1 *N* раствор слабо диссоциирующейся уксусной кислоты.

б) Определение концентрации водородных ионов. Определение концентрации водородных ионов может быть выполнено как электрометрическим, так и колориметрическим путем. С достаточной для практических целей точностью и быстротой определение концентрации водородных ионов может быть произведено с помощью колориметрического метода Михоэлиса. В качестве индикаторов здесь служат следующие основные растворы:

Основной раствор № 1	Основной раствор № 2
0,3 г *m*-нитрофенола в 100 *см*³ дестиллированной воды	0,1 г *p*-нитрофенола в 100 *см*³ дестиллированной воды

Из этих двух основных растворов приготовляют два ряда других растворов для сравнения. С этой целью в девять прокалиброванных

НБ УДУНТ (ДИТ)

одинаковых пробирок каждого ряда (серии) отмеривают указанные ниже количества основных растворов, предварительно разбавленных в 10 раз 0,1 *N* раствором соды, и объем во всех пробирках доводят до 7 *см*³ 0,1 *N* раствором соды. Пробирки после этого терметически закрывают и снабжают этикетками, на которых помечают соответствующие величины pH.

I серия для *m*-нитрофенола (pH = 8,4 до 6,8)

№ пробирок	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
Количество индикатора, *см*³ . .	5,2	4,2	3,0	2,3	1,5	1,0	0,66	0,43	0,27
Величина pH (этикетка) . .	8,4	8,2	8,0	7,8	7,6	7,4	7,2	7,0	6,8

II серия для *p*-нитрофенола (pH = 7,0 до 5,4)

№ пробирок	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
Количество индикатора, *см*³ . .	4,05	3,0	2,0	1,4	0,94	0,63	0,40	0,25	0,16
Величина pH (этикетка)	7,0	6,8	6,6	6,4	6,2	6,0	5,8	5,6	5,4

Для измерения концентрации водородных ионов в прокалиброванную пробирку отмеривают 6 *см*³ исследуемой воды, прибавляют 1 *см*³ одного из неразбавленных основных растворов индикаторов и определяют, какой пробирке из серии приготовленных описанным выше способом пробирок соответствует цвет жидкости в пробирке с испытуемой водой. Воды, содержащие окраску, могут быть разбавлены 2—4 объемами дестиллированной воды. Для обычных природных вод шкала индикаторов (серия пробирок) с pH от 8,4 до 5,4, вообще говоря, оказывается достаточной.

* По Тильмансу (Tilmanns) [1] величина [H˙] может быть в большинстве случаев определена проще и точнее, чем любым из прочих методов, расчетом на основании результатов определения бикарбонатной и свободной углекислоты, если таковые содержатся в воде в значительном количестве, по формуле

$$[H^{\cdot}] = 3 \cdot 10^{-7} \cdot \frac{[CO_2]}{[HCO_3']} \ мг/л.$$

[1] Tillmanns, I. Dr., Die chemische Untersuchung von Wasser und Abwasser. Zweite Auflage, Verlag W. Knapp, Halle, 1932.

НБ УДУНТ (ДИТ)

Для вод с большим содержанием бикарбонатов и небольшим количеством свободной углекислоты (менее 2,5% углекислоты бикарбонатов) надлежит пользоваться формулой Кольтгофа:

$$[H^{\cdot}] = 3 \cdot 10^{-7} \cdot \frac{b + 1{,}5 \cdot 10^{-2} \cdot a}{0{,}985\ a}.$$

Приведенные в формулах обозначения $[HCO_3']$, a и $[CO_2]$, b — соответствующие молярные концентрации (частное от деления *мг/л* на молярный вес) бикарбонатов и свободной углекислоты.

а) Определение свободной углекислоты[1]. Мерную колбу на 200 *см*³, снабженную притертой или каучуковой пробкой, с меткой, нанесенной на горлышке возможно ниже (целесообразно воспользоваться колбой с яйцевидным расширением в горле), заполняют до черты исследуемой водой и, прибавив 1,0 *см*³ спиртового раствора фенолфталеина определенной концентрации (см. ниже), титруют жидкость в колбе 0,1 *N* раствором NaOH до появления неисчезающей минимум в течение 3 мин. розовой окраски, совладающей с окраской стандартного раствора (см. ниже), активная реакция которого равняется pH = 8,3 (точка изменения окраски фенолфталеина). При титровании жидкость осторожно побалтывают, закрыв предварительно колбу пробкой. Определение целесообразно производить дважды, прибавляя при втором определении к титруемой воде сразу почти все количество 0,1 *N* раствора NaOH, израсходованное при первом, и осторожно по каплям дотитровывая до конца. Расчет производится на основании результатов второго определения как более надежного.

Каждый куб. сантиметр 0,1 *N* раствора NaOH соответствует 4,4 *мг* CO_2:

$$CO_2 + NaOH = NaHCO_3 + H_2O.$$

Умножая число куб. сантиметров 0,1 *N* раствора NaOH, израсходованных при титровании 200 *см*³ испытуемой воды, на 22 (= 4,4 · 5), находят число миллиграмм CO_2 в литре.

В случае содержания в воде железа перед титрованием к ней прибавляют 1—2 *см*³ насыщенного раствора сегнетовой соли. При значительной карбонатной жесткости испытуемую воду целесообразно разбавлять предварительно не содержащей CO_2 дестиллированной водой.

* Необходимые реактивы. 1) Спиртовой раствор фенолфталеина: 0,35 *г* фенолтфталеина в 1 *л* 95% спирта.

2) 0,1 *N* раствор NaOH.

3) Дестиллированная вода, не содержащая CO_2, получается перегонкой 2—3 *л* обыкновенной дестиллированной воды, к которой перед перегонкой прибавляется около 100 *см*³ насыщенного раствора $Ba(OH)_2$.

4) Стандартный раствор с активной реакцией, соответствующей pH = 8,4, приготовляют следующим образом: 2 *см*³ 1% раствора фенолфталеина разбавляют дестиллированной водой до 100 *см*³, и

[1] «Стандартные методы исследования питьевых и сточных вод». Москва, 1927 г.

НБ УДУНТ (ДИТ)

0,2 *см*³ этого разбавленного раствора и 0,5 *см*³ 10% раствора едкого натра прибавляют к 200 *см*³ дестиллированной воды, отмеренным в колбу такого же размера и образца, как та, в которой ведут определение свободной углекислоты.

* б) Углекислота бикарбонатов[1]. После оттитрования свободной CO_2 с фенолфталеином к этому же раствору прибавляют 1—2 капли раствора метилоранжа и титруют жидкость 0,1 *N* соляной или серной кислотой до изменения окраски жидкости в оранжевую.

Количество углекислоты бикарбонатов в данном объеме равно $(T - t) \cdot 4{,}4$ *мг* CO_2, где T — число *см*³ 0,1 *N* кислоты, пошедшей на титрование с метилоранжем, и t — число *см*³ 0,1 *N* NaOH, израсходованных при титровании с фенолфталеином.

Углекислота, образующаяся при титровании в небольших количествах, на метилоранж почти не действует, так как изменение его окраски происходит при концентрации водородных ионов, равной примерно 1 10^{-4}, т. е. при четкой кислотности, которой слабо диссоциированная углекислота не дает.

Однако значительные количества углекислоты, образующиеся при титровании вод с высокой карбонатной жесткостью, все же оказывают некоторое влияние на окраску индикатора. Поэтому при анализе таких вод необходимо, протитровав пробу на холоду до изменения окраски жидкости, затем ее прокипятить и, охладив жидкость, протитровать снова до изменения окраски (Тильманс).

в) Агрессивная углекислота. Определение агрессивной углекислоты качественно может быть произведено следующим образом:

а) В водах с жесткостью от 5 до 20° карбонатной жесткости к 100 *см*³ свежеотобранной воды прибавляют 2 капли раствора сернокислой меди (10 *г* $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ в 100 *см*³ дестиллированной воды). Если в течение ½ мин. наблюдается едва слабое помутнение, то агрессивная углекислота в воде отсутствует или ее количество весьма незначительно.

б) В водах с жесткостью менее 5° карбонатной жесткости к 100 *см*³ свежеотобранной прозрачной воды прибавляют 10 капель спиртового раствора ализарина (1 *г* сухого ализарина растворяют при частом взбалтывании в 100 *см*³ спирта и после 12-часового отстаивания жидкость фильтруют).

Содержание агрессивной углекислоты можно определить по следующей цветной шкале:

Окраска:	Агрессивная углекислота:
Голубовато-красная	Отсутствует
Красноватая, цвета меди	Незначительные количества
Чисто желтая	Много

Взвешенные вещества. От одного до нескольких литров (в зависимости от степени загрязнения взвешенными веществами испытуемой воды) фильтруют через прокаленный и взвешенный тигель Гуча под разрежением, взбалтывая перед каждым наполнением тигля от-

---

[1] «Стандартные методы исследования питьевых и сточных вод». Москва, 1927 г.

НБ УГУНТ (ДГТ)

стаивающийся на дне измерительной колбы осадок. Тигель с отфильтрованным осадком промывают холодной дестиллированной водой, высушивают при 110° С до постоянного веса (для чего достаточно 2—2,5 час.) и взвешивают. Взвешенный тигель с осадком после этого прокаливают в течение 60 мин. и по охлаждении в эксикаторе взвешивают снова. Разность в весе тигля до и после прокаливания дает количество органических взвешенных веществ, количество неорганических получают по разности: вес тигля после прокаливания минус вес пустого тигля. Результаты определения пересчитывают в *мг/л* или в *г/м*³.

Содержание взвешенных веществ может быть найдено также по разности величин сухого остатка в фильтрованной и нефильтрованной пробе испытуемой воды, определенных при одинаковых условиях (одинаковая температура высушивания, один и тот же объем выпаренной воды и т. д.).

Взвешенные вещества = (сухой остаток + взвешенные вещества) — сухой остаток.

Сухой остаток. 500—1 000 *см*³ испытуемой воды [1] выпаривают в прокаленной и взвешенной платиновой, кварцевой или фарфоровой чашке на водяной бане. При содержании в воде хотя бы следов взвешенных веществ вода должна быть предварительно профильтрована. Измерительная колба после опорожнения ополаскивается тщательно небольшими порциями дестиллированной воды, и ополоски сливаются в чашку. По выпаривании воды в чашке последняя со содержащимся в ней остатком высушивается до постоянного веса при 180° С и взвешивается.

Остаток после прокаливания (минеральный остаток). Чашку с сухим остатком осторожно прокаливают до полного сгорания органических веществ и, дав ей остыть, смачивают прокаленный остаток 2—5 *см*³ 5% раствора углекислого аммония, после чего избыток последнего удаляют после высушивания на водяной бане осторожным нагреванием над слабым пламенем горелки Бунзена. Чашку с осадком после охлаждения в эксикаторе взвешивают. Разность между весом чашки с прокаленным остатком и весом пустой чашки в пересчете на 1 *л* есть остаток после прокаливания (минеральный остаток).

Потеря при прокаливании = сухой остаток — минеральный остаток.

Кремневая кислота. Сухой остаток используют для определения кремневой кислоты, железа и глинозема, извести и магнезии. Сухой остаток обрабатывают соляной кислотой (удельный вес 1,9), выпаривают досуха, повторяют эту операцию и высушивают остаток в течение ½—1 часа в сушильном шкафу при 120—130° С. После этого прибавляют 50 *см*³ разбавленной HCl и фильтруют жидкость через фильтр средней плотности. Если требуется очень точное определение кремневой кислоты, фильтрат необходимо подвергнуть вторичному выпариванию с тем, чтобы выделить остаточное коли-

---

[1] При определении сухого остатка в конденсате, дестиллате и т. п. надлежит выпаривать не менее 2 л. *П. А.*

НБ УДУНТ (ДИТ)

чество содержащейся в нем в растворенном виде кремневой кислоты. Оба отфильтрованных осадка соединяют вместе, сжигают в муфельной печи или на горелке Бунзена (Тэклю) и определяют вес кремневой кислоты. В фильтрате от SiO_2 определяется далее содержание железа, глинозема, извести и магнезии.

Быстрое определение кремневой кислоты. При выполнении текущего технического контроля дает прекрасные результаты следующий способ быстрого определения кремневой кислоты (метод основан на образовании окрашенного в желтый цвет комплексного соединения кремневой кислоты с молибденовой кислотой):

К 100 *см*³ исследуемой воды в цилиндре прибавляют 1 *г* истертого в тонкий порошок аммония молибдата и 5 *см*³ 10% соляной кислоты; жидкость взбалтывают до полного растворения молибдата. Во второй цилиндр одинаковых размеров прибавляют 105 *см*³ исследуемой воды и из точно калиброванной бюретки (с делениями в 0,05 или 0,02 *см*³), позволяющей вести отсчет с точностью почти до 1/100 *см*³, прибавляют по каплям раствор хромата калия до получения одинаковой окраски жидкости в обоих цилиндрах. Количество раствора хромата калия в *см*³, необходимое для достижения одинаковой окраски, увеличенное в 10 раз, соответствует содержанию кремневой кислоты SiO_2 в воде в *мг/л*. Точность этого метода ± 1 — 2 *мг/л* кремневой кислоты SiO_2.

Необходимые реактивы:

1. Чистый молибдат аммония в порошке.
2. Соляная кислота (10%, удельный вес 1,05).
3. Раствор хромата калия: 5,3 *г* K_2CrO_4 в литре дестиллированной воды (сохранять в темноте).

Железо и глинозем. К кислому фильтрату от кремневой кислоты прибавляют 10—20 *см*³ 10% раствора хлористого аммония и осаждают полуторные окислы аммиаком при кипении. Избыток аммиака должен быть лишь незначительный. Жидкость фильтруют, остаток промывают, сжигают и определяют вес суммы полуторных окислов взвешиванием.

*** Алюминий** [1] (колориметрический способ определения Athaka). а) Качественная проба. К 5 *см*³ исследуемой воды прибавляют 1 *см*³ 0,1% раствора (спиртового) ализарина и затем аммиака до щелочной реакции. При содержании в воде солей алюминия быстро появляется пурпуровая окраска жидкости и осадка, не исчезающая при 5-минутном кипячении и после подкисления предварительно охлажденной жидкости слабой уксусной кислотой. С помощью ализарина можно открыть 1 часть Al в 10 000 частях воды.

б) Количественное определение. Отмеривают от 5 до 20 *см*³ испытуемой жидкости, подкисляют соляной или серной кислотой, прибавляют 10 *см*³ глицерина и лимонной кислоты, 5 *см*³ раствора ализарина (0,1—1% раствор), разбавляют дестиллированной водой до 40 *см*³ и подщелачивают аммиаком. Смесь оставляют стоять

---

[1] Хлопин, Методы санитарных исследований, т. I. Анализ питьевых, сточных и минеральных вод, Ленинград, 1928.

НБ УДУНТ (ДИТ)

в течени 5 мин., прибавляют уксусной кислоты; доводят объем ее дестиллированной водой до 50 *см*³ и сравнивают окраску обычным путем в колориметре с аналогичным образом изготовленными стандартными растворами алюминиевой соли. Исследуемые растворы должны содержать от 0,005 до 0,05 *мг;* более крепкие должны быть соответственно разведены. При указанных соотношениях окраска получается при содержании 0,015 *мг* Al в присутствии 10 *мг* железа. Если исследуемая вода содержит более 0,05 *мг*, то она должна быть разведена (но не более чем до содержания в ней 0,005 *мг* Al).

Известь. а) Весовое определение. В фильтрате от определения полуторных окислов известь осаждают в аммиачном растворе раствором щавелевокислого аммония. Полученный осадок оксалата кальция после многочасового отстаивания на горячей бане отфильтровывают, тщательно промывают 2% раствором аммиака до исчезновения в фильтрате реакции на щавелевую кислоту (проба с раствором $KMnO_4$), сжигают и прокаливают до постоянного веса. Вес прокаленного осадка дает непосредственно количество CaO, которое и пересчитывают на литр исследуемой воды.

* б) Определение кальция может быть проведено также и о б ъ е м н ы м м е т о д о м. С этой целью осадок оксалата кальция, полученный при осаждении щавелевокислым аммонием, растворяют после промывки на фильтре горячим 5% раствором H_2SO_4, фильтр после растворения осадка тщательно промывают горячей дестиллированной водой до исчезновения реакции на ион $Ca^{\cdot\cdot}$ в промывной воде, собирая жидкость в колбу Эрленмейера. Жидкость в колбе титруют 0,1 *N* раствором $KMnO_4$ до слабо розовой окраски. Число куб. сантиметров раствора $KMnO_4$, умноженное на 2,8, дает количество CaO в *мг* в объеме воды, взятом для выпаривания при определении сухого остатка.

Магнезия. К фильтрату, оставшемуся после определения извести, прибавляют аммиак и осаждают магний фосфатом натрия Na_2HPO_4. После тщательного перемешивания жидкость оставляют стоять 8—12 час., после чего отфильтровывают осадок фосфата магния-аммония, промывают его разбавленным аммиаком, сжигают, прокаливают и определяют вес пирофосфата магния. Умножением найденного количества пирофосфата магния $Mg_2P_2O_7$ на 0,3621 находят количество окиси магния. По найденному в воде содержанию извести и магнезии вычисляют общую жесткость.

Быстрые методы определения жесткости

* **Метод Блахера.** К 100 *см*³ воды прибавляют 1 каплю раствора метилоранжа (1 часть метилоранжа на 1 000 частей дестиллированной воды) и титруют сначала до появления отчетливого розового окрашивания 0,1 *N* HCl. Общее число куб. сантиметров 0,1 *N* HCl, пошедших на титрование с метилоранжем, умноженное на 2,8, дает градусы карбонатной жесткости. Образовавшаяся при титровании в результате разложения бикарбонатов углекислота удаляется кипячением в течение 5 мин. По охлаждении жидкости до комнатной температуры к ней прибавляют 2 капли раствора фенолфталеина

НВ УДУНТ (ДИТ)

(1 : 100) и затем 0,1 *N* NaOH до появления розовой окраски. Появившуюся розовую окраску уничтожают одной каплей 0,1 *N* раствора HCl. Оставлять розовую окраску нецелесообразно, так как в противном случае труднее заметить изменение окраски при последующем титровании пальмитатом калия (Тильманс). Обесцвеченную указанным образом жидкость титруют 0,1 *N* раствором пальмитата калия, приливая последний из бюретки при непрерывном взбалтывании жидкости в колбе. После некоторого времени появляется слабое розовое окрашивание, которое быстро усиливается. Титрование заканчивают на четкой интенсивной окраске жидкости. Число куб. сантиметров раствора пальмитата калия, израсходованных на титрование, будучи умножено на 2,8, дает немецкие градусы общей жесткости исследуемой воды.

Приготовление 0,1 *N* раствора пальмитата калия[1].

Отвешивают 25,6 *г* пальмитиновой кислоты ($C_{16}H_{32}O_2$, температура плавления 60° С), совершенно свободной от примеси стеариновой кислоты ($C_{13}H_{36}O_2$), переводят навеску в литровую колбу, в которую было предварительно влито 300—350 *см*³ 95% этилового спирта и 400 *см*³ глицерина, и нагревают смесь до полного растворения пальмитиновой кислоты. Затем к горячему раствору приливают из бюретки 10% спиртовой раствор КОН до появления розового окрашивания с фенолфталеином и оставляют смесь в колбе, закрытой пробкой, на 24 часа. По истечении этого срока к обесцветившейся смеси вновь прибавляют раствора КОН до появления розовой окраски по фенолфталеину, доливают раствор 95% спиртом до 1 *л*, жидкость тщательно перемешивают взбалтыванием и устанавливают титр ее. С этой целью отмеривают из бюретки точно 10 *см*³ 0,1 *N* HCl и, прибавив 2 капли раствора фенолфталеина, усредняют свеже приготовленной известковой водой до появления четкого розового окрашивания. Приготовленный таким путем раствор $CaCl_2$, соответствующий 28 *мг* CaO, титруют пальмитатом калия, после чего на основе результатов титрования разбавляют соответствующим количеством 95% спирта для получения точно 0,1 *N* раствора пальмитата.

* **Метод Блахера в модификации Лейка**[2] (для малых жесткостей). Отмерив 200 *см*³ испытуемой воды, к ним прибавляют 2 капли метилоранжа (1 1 000) и определяют общую щелочность титрованием 0,1 *N* раствором HCl до изменения окрашивания жидкости. Установив указанным путем общую щелочность (*M*) испытуемой воды, 1 000 *см*³ ее отмеривают с помощью градуированной литровой колбы в сосуд емкостью в 2 *л*, прибавляют пятикратное количество 0,1 *N* HCl от количества ее, израсходованного при предыдущем титровании 200 *см*³ воды, + 3 *см*³ 0,1 *N* HCl избытка. После прибавления указанного количества 0,1 *N* HCl жидкость энергично перемешивают в течение 2 мин., прибавляют к ней 5 *см*³ раствора (0,5%) фенолфталеина и 0,1 *N* NaOH до появления интенсивного розового окрашивания. После непродолжительного стояния жидкость обесцвечивают

---

[1] Хлопин Г. В., Анализ питьевых, сточных и минеральных вод, 3-е изд., 1928, стр. 126.

[2] Leick, Vom Wasser, Bd. V, 1931, 171—173.

НБ УДУНТ (ДИТ)

0,1 *N* HCl и, прибавив к ней одну лишнюю каплю 0,1 *N* HCl, тотчас титруют 0,1 *N* раствором пальмитата калия до появления слабо розовой окраски.

Жесткость воды находят умножением числа израсходованных куб. сантиметров 0,1 *N* раствора пальмитата калия на соответствующий расчетный коэфициент.

Пример. На титрование 1 000 *см*³ испытуемой воды израсходовано 4,15 *см*³ 0,1 *N* раствора пальмитата. Расчетный коэфициент: 1 *см*³ пальмитата = 0,1927° нем. Общая жесткость $H_{общ}$ испытуемой воды равняется

$$H_{общ} = 4{,}15 \cdot 0{,}1927 = 0{,}799° \approx 0{,}8°.$$

Расчетный коэфициент раствора пальмитата находят определением титра раствора пальмитата по раствору кальциевой соли, концентрация и объем которого должны быть по возможности близки к таковым испытуемой воды. Это требование является обязательным ввиду отсутствия прямой пропорциональности между количеством расходуемого раствора пальмитата и содержанием извести в испытуемой воде (титр пальмитата оказывается тем ниже, чем ниже жесткость испытуемой воды), а также зависимости расхода пальмитата от объема титруемой жидкости.

Ход определения расчетного коэфициента для раствора пальмитата следующий: сначала приготовляют раствор кальциевой соли для установки титра. С этой целью растворяют в 1 *л* дестиллированной воды 0,3070 *г* химически чистого $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (1 *см*³ такого раствора соответствует 0,1 *мг* CaO). Из этого раствора отмеривают в измерительную колбу на 1 *л* число куб. сантиметров, равное числу градусов средней жесткости испытуемой воды за последние 2 дня, умноженному на 100. Объем жидкости в измерительной колбе доводят дестиллированной водой до метки. Раствор переливают из мерной колбы в сосуд для титрования, прибавляют к жидкости 3 *см*³ 0,1 *N* HCl и тщательно ее перемешивают. После этого, прибавив к жидкости 5 *см*³ раствора фенолфталеина (0,5%), приливают из бюретки по каплям 0,1 *N* NaOH до появления интенсивного розового окрашивания. Обесцветив жидкость после непродолжительного стояния ее 0,1 *N* HCl и прибавив к ней одну лишнюю каплю 0,1 *N* HCl, жидкость тотчас титруют 0,1 *N* раствором пальмитата до появления слабо розового окрашивания, неисчезающего в течение нескольких минут.

Пример. Средняя жесткость питательной воды за последние 2 дня равна 0,8° нем. Взято стандартного раствора: 0,8 · 100 = 80 *см*³ (= 8,0 *мг* CaO). На титрование израсходовано 4,15 *см*³ пальмитата,

$$1\ см^3 \text{ пальмитата} = \frac{8}{10 \cdot 4{,}15} = 0{,}193° \text{ нем.}$$

(«расчетный коэфициент», титр).

*** Метод Кларка**. 100 *см*³ исследуемой воды или меньший объем ее (при повышенной жесткости), восполненный дестиллированной водой до 100 *см*³, отмеривают в склянку емкостью в 200—300 *см*³, снабженную притертой стеклянной, корковой или резиновой пробкой, и к воде прибавляют из бюретки раствор мыла. Содержимое склянки после каждого прибавления мыльного раствора энергично взбалты-

РБ УДУНТ (ДИТ)

вают. Раствор мыла прибавляют до тех пор, пока при встряхивании не получится мягкой, мелко пузырчатой, не потрескивающей на-слух, пены, неисчезающей в течение 5 мин. Для определения следует брать количество воды, на титрование которой расходуется примерно 45 *см*³ раствора мыла. Число градусов жесткости, соответствующее числу *см*³ раствора мыла, пошедших на титрование, отсчитывают по табл. 17.

Таблица 17[1]

Расход раствора мыла *см*³	Градусы жесткости	Разность	Расход раствора мыла *см*³	Градусы жесткости	Разность
1,4	0	—	24	5,87	0,27
2	0.15	0,15	25	6,15	0,28
3	0,40	0,25	26	6,43	0,28
4	0,65	0,25	27	6,71	0,28
5	0,90	0,25	28	6,99	0,28
6	1,15	0,25	29	7.27	0,28
7	1,40	0,25	30	7,55	0,28
8	1,65	0,25	31	7,83	0,28
9	1,90	0,25	32	8,12	0,29
10	2,16	0,26	33	8,41	0,29
11	2,42	0,26	34	8,70	0,29
12	2,68	0,26	35	8,99	0,29
13	2,94	0,26	36	9,28	0,29
14	3.20	0,26	37	9,57	0,29
15	3,46	0,26	38	9,87	0,30
16	3,72	0,26	39	10,17	0,30
17	3,98	0,26	40	10,47	0,30
18	4,25	0,27	41	10,77	0,30
19	4,52	0,27	42	11,07	0,30
20	4,79	0,27	43	11,38	0,31
21	5,06	0,27	44	11,69	0,31
22	5,33	0,27	45	12,00	0,31
23	5,60	0,27			

Пример. На титрование 100 *см*³ испытуемой воды израсходовано 34,7 *см*³.

Жесткость воды равна

$$8{,}7 + (0{,}7 \cdot 0{,}29) = 8{,}9^\circ \text{ нем.}$$

Приготовление раствора мыла. 150 частей свинцового мыла размягчают в фарфоровой чашке на водяной бане и тщательно смешивают с 40 частями поташа в однородную массу. Образовавшееся калиевое мыло извлекают абсолютным спиртом, дают вытяжке отстояться, затем фильтруют, отгоняют спирт и высушивают оставшееся мыло на водяной бане.

[1] Tillmanns, op. cit, S. 133.

НБ УДУНТ (ДИТ)

Приготовление титрованного раствора мыла. Концентрация мыльного раствора должна быть такова, чтобы 45 *см*³ его соответствовали 12 *мг* CaO, содержащимися в 100 *см*³ воды, т. е. показывали 12° нем. Для получения мыльного раствора указанной крепости поступают следующим образом. Приготовив сначала несколько более крепкий раствор мыла (10 *г* мыла в 1,5 *л* 56% спирта), им титруют 100 *см*³ раствора, содержащего 0,559 *г* химически чистого высушенного при 100° $Ba(NO_3)_2$ или $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ в количестве 0,523 *г* в 1 *л* воды (жесткость такого раствора соответствует 12° нем.), и на основании результатов титрования производят соответствующее разбавление его спиртом.

Пример.

Израсходовано при титровании 24 *см*³ мыльного раствора. Количество 56% спирта, которое должно быть прибавлено к каждым 100 *см*³ крепкого мыльного раствора, равно

$$\frac{(45-24) \cdot 100}{24} = 87{,}5 \text{ } см^3.$$

* **Метод Кларка в модификации Шплиттгербера**[1] для определения малых жесткостей: 500 *см*³ исследуемой воды отмеривают в склянку с притертой пробкой для встряхивания емкостью около 600 *см*³. Прибавив несколько капель раствора фенолфталеина, жидкость нейтрализуют в зависимости от характера реакции кислотой или щелочью и затем прибавляют из бюретки мыльного раствора по Кларку, разбавленного спиртом или метанолом в пять раз, пока не образуется мягкая, не потрескивающая на-слух устойчивая пена.

Каждый куб. сантиметр мыльного раствора в пределах расхода его на титрование до 50 *см*³ соответствует 0,003° нем., а в пределах более 50 *см*³ — 0,01° нем.

Пример. Израсходовано мыльного раствора:

а) 20 *см*³;

б) 68 *см*³.

Жесткость воды равна:

а) $20 \cdot 0{,}003 = 0{,}06°$ нем.;

б) $50 \cdot 0{,}003 + 18 \quad 0{,}01 = 0{,}15 + 0{,}18 = 0{,}33°$ нем.

* **Метод Варта-Пфейфера.** Пробу, оттитрованную с метилоранжем (см. определение карбонатной жесткости), кипятят в течение 5 мин. и затем прибавляют к ней в зависимости от величины предполагаемой жесткости 20 *см*³ или более щелочной смеси Пфейфера (смесь равных объемом 0,1 *N* раствора NaOH и 0,1 *N* раствора Na_2CO_3). По прибавлении смеси Пфейфера жидкость кипятят 10 мин., после чего ее переводят в мерную колбу на 200 *см*³. Колбу Эрленмейера, в которой производилось кипячение, ополаскивают небольшими порциями прокипяченной дестиллированной воды, сливая ополоски в ту же мерную колбу на 200 *см*³. Жидкость в мерной колбе охлаждают, доводят объем ее дестиллированной водой до метки тщательно перемешивают многократным взбалтыванием и фильтруют через сухой фильтр в сухой стакан. Отмерив из стакана пипеткой 100 *см*³ фильт-

[1] Эксплоатация котельных установок, Госэнергоиздат, 1933, стр. 214—215.

НБ УДУНТ (ДИТ)

рата, к ним прибавляют 2 капли раствора метилоранжа и жидкость титруют 0,1 N кислотой.

Если обозначить через A число куб. сантиметров 0,1 N кислоты, нейтрализующих количество куб. сантиметров смеси Пфейфера, прибавленное к 100 $см^3$ воды, через B — число куб. сантиметров 0,1 N кислоты, пошедшее на титрование 100 $см^3$ фильтрата, то общая жесткость в немецких градусах $H_{общ}$ определится из формулы

$$H_{общ} = 2{,}8\ (A - 2B).$$

Пример. 10 $см^3$ смеси Пфейфера нейтрализуются 9,8 $см^3$ 0.1 N кислоты; прибавлено смеси Пфейфера 20 $см^3$; на титрование 100 $см^3$ фильтрата израсходовано 6,3 $см^3$ 0,1 N кислоты.

Общая жесткость воды равна

$$H_{общ.} = 2{,}8 \cdot (19{,}6 - 12{,}6) = 19{,}6^\circ \text{ нем.}$$

Постоянная жесткость H_p определяется как разность между общей и карбонатной $H_к$:

$$H_p = H_{общ} - H_к.$$

Если жесткость испытуемой воды выше 25° нем., то для определения надлежит брать меньшие ее объемы (например, 25 $см^3$, 50 $см^3$ и т. п.), восполняя объем жидкости в колбе дестиллированной водой до 100 $см^3$. Расчет результатов определения в этом случае производится с учетом степени разведения испытуемой воды.

Количество смеси Пфейфера, применяемое для осаждения Ca и Mg при определении общей жесткости, должно превышать в 2—3 раза количество смеси, теоретически необходимое для осаждения солей Ca и Mg во взятом объеме испытуемой воды.

* **Нитрат-ион** [1]. а) Качественная реакция. Наливают в маленькую фарфоровую чашку 2 $см^3$ испытуемой воды, бросают кристалл бруцина или дифениламина и осторожно приливают избыток концентрированной серной кислоты (свободной от азотной кислоты). Появление розовой окраски, быстро переходящей в желтую, указывает на присутствие азотной кислоты, если ее содержится в воде в количестве не менее 1 $мг/л$ N_2O_5.

Бруцин дает желтое окрашивание также с азотистой кислотой. Однако при избытке серной кислоты (не менее двух объемов кислоты на один объем воды) бруцин реагирует в присутствии азотистой только с азотной кислотой, если его прибавлять к совершенно охлажденной смеси испытуемой воды с серной кислотой (Клут), проводя в этом случае определение следующим образом: к 3 $см^3$ H_2SO_4 (удельный вес 1,84), налитым в пробирку. прибавляют по каплям 1 $см^3$ испытуемой воды и, тщательно охладив жидкость в пробирке, прибавляют несколько миллиграммов бруцина; при содержании нитратов тотчас или через короткое время появляется красное окрашивание. Для проведения реакции на N_2O_5 может быть применен также дифениламин (синее окрашивание при содержании в воде нитратов не менее 7 $мг/л$).

---

[1] Хлопин, см. сноску на стр. 201.

НБ УДУНТ (ДИТ)

б) Количественное определение. Способ Грандваля и Ляжу. Способ основан на образовании аммонийных нитропроизводных фенола, окрашенных в желтый цвет и получающихся при обработке остатка от выпаривания некоторого объема воды раствором фенола в концентрированной серной кислоте.

Ход определения: выпаривают на водяной бане 10 *см*³ исследуемой воды досуха; по охлаждении на сухой остаток вливается 1 *см*³ сульфофенолового раствора, смесь тщательно перемешивают стеклянной палочкой и оставляют в покое на 5 мин. при комнатной температуре. Затем к смеси прибавляют некоторое количество дестиллированной воды (50—60 *см*³) и 10% раствор аммиака (удельный вес 0,96), объем доводят до 100 *см*³ дестиллированной водой и производят сравнение со стандартным раствором в цилиндрах Геннера или с рядом растворов стандартной серии.

Способ дает надежные результаты при содержании в естественных водах азотной кислоты в количестве не менее 0,5 *мг/л* N_2O_5; в водах, сильно минерализованных (1,5—3 *г* сухого остатка), результаты определения на 3—7% ниже истинных.

Реактивы:

1. Сульфофеноловый раствор: 3 *г* бесцветного фенола растворяют в 37 *г* серной кислоты удельный вес 1,84), не содержащей азотной, в колбе, нагревая ее на кипящей бане в течение 6 час. Колба со смесью на время нагревания закрывается пробкой со вставленной в нее стеклянной трубкой в 40 *см* длины, оттянутой вверху в капилляр для предотвращения поглощения серной кислотой паров воды из воздуха во время нагревания. По охлаждении реактив переливают в склянку из оранжевого стекла и хранят в темном месте.

2. Раствор азотнокислого калия, 1 *см*³ которого равен 1 *мг* N_2O_5 1,872 *г* KNO_3 в 1 *л* дестиллированной воды, и серия стандартных растворов: 1/0,5; 2/1; 3/1,5; 4/2,0; 5/2,5; 6/3; 7/3,5; 8/4,5; 10/5; 11/6; 12/7; 13/8; 14/9; 15/10; 16/11; 17/20; 18/30; 19/40 *мг/л* N_2O_5.

* **Фосфатный ион.** а) Колориметрическое определение с применением растворов сульфомолибдена и хлористого олова. К 10 *см*³ испытуемой котловой воды, предварительно полностью освобожденной от взвешенных веществ (фильтрацией через бумажный фильтр, тигель Гуча и т. п.), обесцвеченной (обработкой костяным углем или А-утлем) и нейтрализованной по фенолфталеину, прибавляют 3 капли сульфомолибденового раствора и 1 каплю свеже приготовленного раствора хлористого олова. Перемешав жидкость встряхиванием в пробирке, сравнивают по истечении 15 мин. ее окраску с таковой в пробирках стандартной серии, содержащих 0,2; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 *мг/л* P_2O_5 и одинаковое с испытуемой водой количество реактивов.

При содержании в котловой воде фосфатов выше 5,0 *мг/л* ввиду появления слишком интенсивной окраски, мешающей определению, вода должна быть разбавлена дестиллированной водой, а при расчете введена соответствующая поправка на степень ее разведения. Наилучшие результаты получаются[1] при содержании в испытуемой

[1] «Методика определения фосфата в котловой воде и накипи», Водная лаборатория ВТИ (отчет), 1933.

НБ УДУНТ (ДІТ)

пробе фосфатов в количестве от 0,2 до 1,0 *мг/л* P_2O_5. Содержание в испытуемой воде до 60 *мг/л* кремневой кислоты, также дающей с сульфомолибдатом окрашивание, на точность определения PO_4''' не влияет.

Колориметрическое определение может быть проведено также в цилиндрах Геннера или другом колориметрическом приборе.

Необходимые реактивы:

1. Сульфомолибденовый раствор: получается смешением 100 *см*³ 10% водного раствора молибдата аммония с 300 *см*³ 50% (по объему) серной кислоты (Тильманс).

2. Раствор фосфата для приготовления стандартных растворов, 1 *см*³ которого соответствует 0,1 *мг/л* P_2O_5, получается растворением 0,504 *г* химически чистого $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$, в 1 *л* дестиллированной воды. Точность раствора должна быть проверена весовым методом.

3. Свеже приготовленный раствор $SnCl_2$: 0,1 *г* олова, расплющенного в тонкую пластинку, растворяют в 2 *см*³ концентрированной соляной кислоты, к которой для ускорения растворения прибавляют каплю 3—4% раствора медного купороса; полученный раствор восполняют до 10 *см*³ дестиллированной водой.

б) Метод Сульфриана (бензидиновый) [1]. Метод основан на окислительных свойствах комплексного соединения $H_7[P(Mo_2O_7)_6]$, образующегося при взаимодействии молибдата аммония с фосфатами. Под действием названного комплексного соединения прибавленный к его раствору бензидин (парадиамидодифенил) окисляется в краситель, сообщающий раствору синий цвет. Интенсивность окраски раствора еще более усиливается благодаря одновременному содержанию в нем раскисленного молибденового соединения синего цвета. Определение фосфатного иона по методу Сульфриана производят следующим образом:

К 5 каплям молибденового раствора (1), находящимся в пробирке из бесцветного стекла, прибавляют 1 *см*³ испытуемой котловой воды, усредненной уксусной кислотой. Жидкость в пробирке встряхивают и добавляют к ней 1 *см*³ раствора бензидина (2). После встряхивания в пробирку отмеривают градуированной пипеткой 3 *см*³ раствора уксуснокислого натрия (3) и сравнивают интенсивность синей окраски жидкости в пробирке с таковой стандартных растворов (4) различных концентраций. Для достижения одинаковых условий при определении надлежит пользоваться пробирками одинаковых размеров из бесцветного стекла, применяя стандартные растворы фосфата и реактивы для изготовления эталонов для сравнения всегда в тех же объемах, в каких были даны в пробирку с испытуемой жидкостью котловая вода и реактивы. Точность определения тем выше, чем слабее окраска растворов, ввиду чего для сравнения надлежит применять стандартные растворы относительно слабых концентраций (2, 5, 7, 10 *мг/л* P_2O_5).

---

[1] Халапсина Е. В., Брусникина Л. А., Говорова Л. С., Определение фосфатов в котловой воде, питательной воде и накипи, «Известия ВТИ», № 2 (90), 1934.

НБ УДУНТ (ДНТ)

В случае необходимости испытуемую котловую воду разбавляют дестиллированной водой, вводя при расчете поправку на степень ее разведения. Содержание SiO_2 в котловой воде в пределах до 60 *мг/л* при одновременном содержании в ней фосфатов в количестве 2,5 *мг/л* P_2O_5 практически на точность определения фосфатного иона не влияет. При более высоких (свыше 2,5 *мг/л* P_2O_5) концентрациях фосфатного иона на точность определения его не оказывают влияния концентрации SiO_2 в котловой воде даже 100—200 *мг/л* SiO_2 [1].

По капельному методу определение производится следующим образом: капля молибденового раствора наносится с помощью капиллярной трубки или стеклянной палочки на кусок фильтровальной бумаги и после того, как капля впитается, на то же место дают каплю испытуемой котловой воды, усредненной уксусной кислотой. Подсушив осторожно над светящимся пламенем бунзеновской горелки смоченный от нанесения жидкостей участок бумаги, на него дают каплю раствора бензидина. Дав последней впитаться, прибавляют каплю насыщенного раствора уксуснокислого натрия и производят сравнение интенсивности образовавшегося на бумаге синего пятна с таковой пятна, полученного аналогичным путем от стандартных растворов.

Реактивы, необходимые для производства определения:

1. Молибденовый раствор: 7,5 *г* молибдата аммония растворяют в 50 *см*^{3} дестиллированной воды и полученный раствор выливают в склянку с притертой пробкой, содержащую 50 *см*^{3} HNO_3 (удельный вес 1,2).

2. Раствор бензидина: 0,05 *г* бензидина или бензидин-хлоргидрата (химически чистого) растворяют в 10 *см*^{3} чистой концентрированной уксусной кислоты и полученный раствор разбавляют дестиллированной водой до объема в 100 *см*^{3}.

3. Раствор уксуснокислого натрия: насыщенный при комнатной температуре раствор химически чистой соли (в случае необходимости профильтрованной через бумажный фильтр).

4. Стандартные растворы фосфата: ряд растворов фосфата с содержанием от 2 до 10 *мг/л* P_2O_5.

Сульфатный ион. К 200—500 *см*^{3} профильтрованной воды (в частности, после упаривания до объема в 200 *см*^{3}) прибавляют 1—2 *см*^{3} концентрированной соляной кислоты. Жидкость нагревают до кипения и осаждают в ней сульфаты избыточным количеством хлористого бария. Осадок отфильтровывают, промывают, сжигают и определяют вес сернокислого бария. (Пересчетные коэфициенты — см. приложения.)

Хлорион. К 100 *см*^{3} воды, предварительно точно нейтрализованной H_2SO_4, прибавляют 1 *см*^{3} 10% раствора хромата калия и титруют раствором азотнокислого серебра (4,791 *г* химически чистого $AgNO_3$ в 1 *л* дестиллированной воды), 1 *см*^{3} которого соответствует 1 *мг* хлора, до перехода желтой окраски в буро-красноватую. При анализе кот-

---

[1] Водная лаборатория ВТИ, Методика определения фосфатов в котловой воде и накипи, Отчет, 1933.

НБ УДУНТ (ДНТ)

ловых вод достаточно 10—20 *см*³, которые перед определением разбавляют дестиллированной водой до 100 *см*³.

Кислород. * 1. Проба на кислород[1]. Для быстрого ориентировочного определения содержания кислорода в испытуемой воде может быть применен по Винклеру следующий способ. Адурол Гауффа (хлоргидрохинон) дает с водой бесцветный раствор, который, будучи слабо подщелочен аммиаком или бурой, приобретает в зависимости от содержания кислорода в воде более или менее интенсивную окраску. Проба на кислород состоит в прибавлении к испытуемой воде смеси, состоящей из адурола, буры и сегнетовой соли, и в наблюдении за появляющейся окраской жидкости.

Смесь приготовляется следующим образом: 1 часть адурола смешивают с 6 частями буры и с 3 частями сегнетовой соли, высушенных при 100° С. Изготовленная смесь сохраняется в склянке, закрытой пробкой, в течение месяцев без изменения.

2. Количественное определение (по Винклеру). Для определения необходимо иметь склянку с точно измеренным объемом около 250 — 300 *см*³. Объем склянки определяют взвешиванием склянки, заполненной дестиллированной водой (при $t = 20°$). Отбор пробы воды для определения кислорода производят следующим образом: через каучуковую трубку, опущенную до дна калиброванной склянки, впускают медленной струей испытуемую воду в течение 5 мин., давая воде переливаться через края склянки. После заполнения каучуковую трубку медленно вынимают из склянки и с помощью пипетки с тонким оттянутым концом в 1 или 2 *см*³ прибавляют к находящейся в склянке воде от 2 *см*³ раствора едкого натра, содержащего иодистый калий (1), а затем такой же пипеткой — 1 *см*³ раствора сернокислого марганца (2)[2]. При расчете содержания кислорода учитывают уменьшение объема испытуемой воды в склянке на 3 *см*³, обусловленное введением в жидкость растворов названных реактивов. После введения реактивов склянку закрывают герметически пришлифованной стеклянной пробкой и содержимое склянки тщательно перемешивают. Наблюдаемое при этом окрашивание осадка гидрата окиси марганца уже сразу позволяет приближенно судить о содержании растворенного в воде кислорода: если осадок сохраняет белый цвет, то это указывает на содержание кислорода в воде лишь в виде следов. Чем выше содержание кислорода, тем интенсивнее окрашивается осадок в коричневый цвет. Осадку дают осесть, с помощью пипетки прибавляют 5 *см*³ концентрированной соляной кислоты, склянку после этого закрывают вновь и растворяют осадок путем многократного перемешивания жидкости в склянке.

После этого содержимое склянки переливают в достаточных размеров фарфоровую чашку и жидкость титруют обычным путем 0,01 *N* раствором гипосульфита. Если при определении прибавлено 3 *см*³ реактива и израсходовано *n* куб. сантиметров 0,01 *N* раствора гипо-

---

[1] Tillmans, см. сноску на стр. 195.

[2] Присадку реактивов (1) и (2) надлежит производить на месте отбора пробы, а прибавление соляной кислоты и дальнейшие манипуляции — в лаборатории. *Прим. пер.*

НБ УДУНТ (ДИТ)

сульфита, а V обозначает объем склянки, то содержание кислорода в воде вычисляется по следующим формулам:

$$1.\ \frac{n \cdot 1\,000 \cdot 0{,}0558}{V - 3} = см^3/л\ O_2\ (0°\ и\ 760\ мм\ рт.\ ст.),$$

$$2.\ \frac{n \cdot 1\,000 \cdot 0{,}08}{V - 3} = мг/л\ O_2\ (0°\ и\ 760\ мм\ рт.\ ст.).$$

Необходимые реактивы:

1. Раствор едкого натра, содержащий иодистый калий. К 100 $см^3$ 36% раствора химически чистого едкого натра прибавляют 10 $г$ порошкообразного химически чистого иодистого калия.

2. Раствор сернокислого марганца: 48 $г$ химически чистого $MnSO_4$ растворяют в 100 $см^3$ прокипяченной дестиллированной воды.

*3. 0,01 N раствор серноватистокислого натрия [1].

24,8 $г$ соли, растертой в порошок и высушенной между листами фильтровальной бумаги, растворяют в 1 $л$ не содержащей углекислоты дестиллированной воды (в отсутствии углекислоты 0,1 N раствор гипосульфата устойчив) и соответственным разбавлением полученного 0,1 N раствора приготовляют необходимый 0,01 N раствор. Титр 0,1 N раствора гипосульфита устанавливается по 0,1 N раствору бихромата калия (4,90 $г$ чистого, растертого в порошок и высушенного при 130° С кристаллического бихромата калия в 1 $л$ дестиллированной воды) следующим образом: в склянку с притертой пробкой точно отмеривают 20 $см^3$ 0,1 N раствора двухромовокалиевой соли, разбавляют 100 $см^3$ дестиллированной воды, прибавляют 1 $г$ иодистого калия и 5 $см^3$ крепкой соляной кислоты и жидкость титруют 0,1 N раствором гипосульфита сначала до ослабления окраски от выделившегося иода, а затем после прибавления 1 $см^3$ крахмального клейстера — до перехода синего цвета жидкости в бледнозеленый.

4. Раствор крахмала (свеже приготовленный).

Точность определения O_2 методом Винклера при склянке для отбора пробы объемом 250—300 $см^3$ не больше 0,03 $мг$ O_2. В самом деле, наименьший объем 0,01 N раствора гипосульфита, отсчитываемый при определении, оказывается не менее 0,05 $см^3$, т. е. он равняется примерно одной небольшой калле гипосульфита, соответствующей 0,004 $мг$ O_2. Пересчет на 1 $л$ испытуемой воды (при объеме склянки 250 $см^3$) дает ~ 0,02 $мг/л$ O_2. Если принять во внимание нечеткость изменения окраски индикатора при прибавлении лишь одной малой капли 0,01 N раствора гипосульфита и далее — наличие в применяемом иодистом калии (даже «химически чистом») небольших количеств KJO_3, то ясно, что при затрате на изменение окраски индикатора более одной капли 0,01 N раствора гипосульфита и без контрольной пробы на KJO_3 точность определения, без сомнения, не может быть выше указанной. Неточность определения возрастает, однако, еще более, если при титровании применяется не весь объем жидкости, но лишь часть его (например, 100 $см^3$), к чему иногда совершенно неправильно прибегают в целях страховки себя от случайностей при титровании.

---

[1] Tillmanns. S. 236. op. cit.

НБ УДУНТ (ДИТ)

Увеличение точности определения кислорода по методу Винклера может быть достигнуто применением (по предложению Шплиттгербера) для анализа бо́льших объемов испытуемой воды, а именно не менее 1 *л*, и титрованием не части, а всего объема отобранной жидкости, а также введением соответствующей поправки на KJO_3 и «иодное число» испытуемой воды, определяемых в контрольных параллельных пробах.

* Определение кислорода в присутствии сульфитного иона

Отдельные моменты в ходе определения кислорода методом Винклера иллюстрируются следующими схемами реакций:

$$MnSO_4 + 2NaOH = Mn(OH)_2 + Na_2SO_4,$$
$$2Mn(OH)_2 + O_2 = 2H_2MnO_3,$$
$$H_2MnO_3 + 4HCl = MnCl_4 + 3H_2O,$$
$$MnCl_4 = MnCl_2 + Cl_2,$$
$$2KJ + Cl_2 = 2KCl + J_2,$$
$$J_2 + 2Na_2S_2O_3 = 2NaJ + Na_2S_4O_6.$$

В момент образования четыреххлористого марганца после прибавления HCl при наличии в растворе сульфита натрия образуется одновременно сернистая кислота:

$$Na_2SO_3 + 2HCl = 2NaCl + H_2SO_3,$$

тотчас реагирующая с выделившимся в растворе иодом с образованием серной и иодистоводородной кислот:

$$H_2SO_3 + J_2 + H_2O = H_2SO_4 + 2HJ.$$

Таким образом определение кислорода обычным способом Винклера при содержании в испытуемой воде сульфита натрия должно давать пониженное содержание O_2 и, в частности, может привести к ошибочному заключению о полном отсутствии его в испытуемой воде.

Из модификаций основного винклеровского метода, предложенных для определения кислорода в присутствии сульфитного иона, приводим метод «инактивного марганца» и вариант, предложенный Гаазе (Haase).

а) Метод «инактивного марганца»[1]. Отобрав надлежащим образом пробу испытуемой на кислород воды, в нее вводят с помощью пипетки 2,0 *см*³ 33% раствора NaOH и 2,0 *см*³ раствора сернокислого марганца (40 *г* $MnSO_4$, свободного от железа, в 100 *см*³ прокипяченной дестиллированной воды). Закрыв склянку пробкой и перемешав ее содержимое интенсивным встряхиванием, дают образовавшемуся осадку полностью осесть и затем прибавляют к нему 3,0 *г* сухого бикарбоната калия $KHCO_3$, после чего, закрыв склянку,

---

[1] «Z. f. analyt. Chemie». 90, № 718, 1932; Инж. Гольдина Р. Б., Методика определения кислорода в питательной воде, деаэрируемой сульфитным способом, «Известия ВТИ», № 6 (94), 1934; Шплиттгербер, Консультация по водоочистке на Березниковской ТЭЦ.

НБ УДУНТ (ДИТ)

содержимое ее вновь перемешивают энергичным встряхиванием. После 5—10-минутного отстаивания осадок, состоящий из $MnCO_3$ и H_2MnO_3, отфильтровывают под небольшим и равномерно действующим разрежением помощью водяного насоса через бумажный фильтр, помещенный в платиновый конус или через ватный фильтр, промывают дважды 2% раствором бикарбоната калия $KHCO_3$ до удаления Na_2SO_3 и растворяют в 50,0 *см*³ 5% соляной кислоты (свободной от железа). Прибавив к полученному солянокислому раствору 0,3 *г* химически чистого KJ, выделившийся иод оттитровывают обычным способом 0,01 *N* раствором гипосульфита. Расчет тот же, что и в основном винклеровском способе, описанном выше.

По свидетельству Гаазе результаты, получаемые при определении методом «инактивного марганца», по своей точности не уступают таковым, получаемым с помощью электрохимического способа. Точность метода при указанном ходе анализа лежит в пределах около 0,05 *мг/л* O_2. При проведении анализа необходимо стремиться к тому, чтобы фильтруемый осадок не находился все же слишком долгое время в соприкосновении с воздухом.

б) Метод Гаазе состоит в разрушении сульфита путем прибавления к исследуемой воде определенного количества титрованного раствора иода с последующим удалением его избытка определенным количеством раствора гипосульфита одинаковой с раствором иода концентрации. Ход определения содержания кислорода по Гаазе следующий:

В склянку известного объема, наполненную исследуемой водой, содержащей сульфит, последовательно прибавляют: 1 *см*³ 0,1 *N* раствора иода, 1 *см*³ 0,1 *N* раствора гипосульфита, 1 *см*³ 30% раствора едкого натра, содержащего иодистый калий, 1 *см*³ 40% раствора хлористого марганца и после осветления жидкости 5 *см*³ чистой 25% серной кислоты. После каждого прибавления реактива склянка закрывается стеклянной пробкой, причем необходимо следить за тем, чтобы в склянку не попало ни одного пузырька воздуха, и склянка подвергается многократному встряхиванию. При небольшом содержании кислорода титрование охлажденного до комнатной температуры раствора приходится вести 0,01 *N* раствором иода (до появления синего окрашивания), а при высоком содержании кислорода — 0,01 *N* раствором гипосульфита до исчезновения синей окраски в зависимости от того, находится ли в избытке в склянке после прибавления реактивов гипосульфит или иод.

В параллельной пробе испытуемой воды производится определение содержания сульфита путем прибавления к жидкости 1 *см*³ или более 0,1 *N* раствора иода и обратного титрования после охлаждения 0,01 *N* раствором гипосульфита. Содержание кислорода вычисляется по следующей формуле:

$$O_2 \ мг/л = \frac{x \cdot 80}{(V-4) - (V-4) \cdot d},$$

где x обозначает количество того или иного титрованного раствора, выраженное в *см*³ 0,01 *N* раствора гипосульфита; V — объем склянки; d — поправочный температурный коэфициент.

НБ УДУНТ (ДИТ)

Пример. Объем склянки $V = 290{,}6$ *см*³, температура испытуемой воды 60° С, содержание сульфита, определенное в отдельной пробе, соответствует 16,1 *см*³ 0,01 *N* раствора гипосульфита на 1 *л*; отнесенное к объему склянки $V = 290{,}6$ *см*³ содержание его выразится в 4,8 *см*³. В конечной стадии определения оттитрован иод в количестве, эквивалентном 4,0 *см*³ 0,01 *N* гипосульфита.

10,0 *см*³ 0,01 *N* раствора иода (соответствующие 1 *см*³ 0,1 *N* раствора иода, прибавленного для связывания сульфита).
4,0 *см*³ 0,01 *N* раствора иода (выделилось и оттитровано в конечной стадии определения)
14,0 *см*³ 0,01 *N* раствора иода
10,0 *см*³ 0,01 *N* раствора гипосульфита (соответствующие присадке 1 *см*³ 0,1 *N* гипосульфита для устранения избытка иода)
4,8 *см*³ 0,01 *N* раствора гипосульфита (соответствующие содержанию сульфита)
14,8 *см*³ 0,01 *N* раствора гипосульфита.

Таким образом при сопоставлении баланса иода и гипосульфита получается избыток гипосульфита в размере 0,8 *см*³ 0,01 *N* раствора гипосульфита. Подставляя соответствующие значения для x и d в вышеприведенную формулу, получаем

$$O_2 \frac{0{,}8 \cdot 80}{(290{,}6 - 4) - (290{,}6 - 4) \cdot 0{,}01531} = \frac{64}{286{,}6 - 4{,}39} = \frac{64}{282{,}21} = 0{,}227.$$

Без поправки на температуру количество кислорода оказалось бы равным 0,223 *мг/л*, т. е. лишь на 0,004 *мг/л* меньше, чем при введении поправки. Так как определение кислорода само по себе сопряжено с источником большого числа ошибок, то, вообще говоря, поправкой на температуру можно пренебречь.

Поправка d для повышенных температур выражается в следующих цифрах:

при 30° — 0,00192	при 70° — 0,02066
„ 40° — 0,00628	„ 80° — 0,02665
„ 50° — 0,01052	„ 90° — 0,03304
„ 60° — 0,01531	

Органические вещества. Органические вещества в исследуемой воде окисляются перманганатом калия. Таким образом расход перманганата калия может служить относительным мерилом содержания органических веществ в воде. Определение в зависимости от содержания в воде хлоридов (Cl′) производят по одному из следующих способов.

* а) Содержание хлоридов (хлориона) менее 30 *мг/л* [1]. К 100 *см*³ испытуемой воды (при сильно загрязненных водах и котловой воде соответственно меньший объем, который разбавляют дестиллированной водой до 100 *см*³), отмеренным в очищенную

[1] «Контроль за питательной водой», Энергоиздат, 1932.

НТБ УДУНТ (ДИТ)

хромовой смесью колбу Эрленмейера, прибавляют 5 *см*³ разбавленной серной кислоты (1 : 3) и жидкость нагревают до кипения. После этого в зависимости от содержания в воде органических веществ к жидкости в колбе прибавляют 5—20 *см*³ 0,01 *N* раствора перманганата, кипятят жидкость точно в течение 10 мин. (по секундомеру) и по истечении 10 мин. кипячения прибавляют от 5 до 20 *см*³ 0,01 *N* щавелевой кислоты. Жидкость обесцвечивается, и избыток щавелевой кислоты оттитровывают 0,01 *N* раствором перманганата до появления розового окрашивания. По числу израсходованных на окисление куб. сантиметров раствора перманганата определяют количество перманганата калия, пошедшее на окисление органических веществ в 1 *л* (1 *см*³ 0,01 *N* раствора перманганата соответствует 0,316 *мг* $KMnO_4$, или 0,08 *мг* O_2).

В случае разбавления испытуемой воды дестиллированной при расчете окисляемости необходимо внести поправку на количество раствора перманганата, расходуемого на окисление органических веществ во взятом для разведения объеме дестиллированной воды. Последнее находится на основе данных определения окисляемости самой дестиллированной воды, проводимой в условиях, тождественных вышеизложенным.

* б) Содержание хлоридов (хлориона) больше 30 *мг/л*. К отмеренным в колбу Эрленмейера 100 *см*³ испытуемой воды (или меньшему объему, восполненному дестиллированной водой до 100 *см*³) прибавляют 10 *см*³ 10% раствора NaOH; жидкость нагревают до кипения и, прибавив 5—20 *см*³ 0,01 *N* раствора $KMnO_4$, кипятят точно (по секундомеру) 10 мин., после чего к жидкости быстро приливают 10 *см*³ серной кислоты (1 : 3), обесцвечивают 5—20 *см*³ 0,01 *N* раствора щавелевой кислоты и избыток последней оттитровывают 0,01 *N* раствором $KMnO_4$.

Расчет тот же, что и в случае «а».

В случае обесцвечивания жидкости при кипячении с перманганатом надлежит поставить определение заново, увеличив количество перманганата (однако не выше 20 *см*³) или уменьшив объем испытуемой воды.

* Необходимые реактивы. 1. 0,01 *N* раствор щавелевой кислоты. Для приготовления раствора служит перекристаллизованная и высушенная на воздухе щавелевая кислота. Для приготовления 1 *л* нормального раствора такой щавелевой кислоты необходимо $H = \frac{C_2H_2O_4 + 2H_2O}{2} = \frac{126}{2} = 63$ *г* щавелевой кислоты (воздушно-сухой); для получения 0,01 *N* раствора, следовательно, — 0,63 *г* щавелевой кислоты. Так как 16 весовых частей кислорода соответствуют 126 весовым частям щавелевой кислоты, то количество кислорода, потребное на окисление 1 *см*³ 0,01 *N* раствора щавелевой кислоты, определяется из отношения

$$x : 16 = 0{,}63 : 126,$$

т. е.

$$x = \frac{16 \cdot 0{,}63}{126} = 0{,}08 \text{ мг}.$$

НБ УДУНТ (ДИТ)

2. 0,01 *N* раствора $KMnO_4$ согласно реакции восстановления хамелеона

$$2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 5O + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 3H_2O$$

должен содержать в 1 *л*

$$H = \frac{2KMnO_4}{10 \cdot 100} = \frac{KMnO_4}{5 \cdot 100} = \frac{158}{500} = 0{,}316 \text{ } г.$$

Отвешивают 0,32—0,34 *г* $KMnO_4$, растворяют соль в дестиллированной воде в мерной литровой колбе и доводят объем до метки. Титр раствора устанавливается по раствору 0,01 *N* щавелевой кислоты и проверяется при каждом ряде определений.

3. Серная кислота 25% (1 : 3) не должна раскислять хамелеона.

4. Раствор NaOH (10%) не должен раскислять хамелеона.

Щелочность. Необходимые реактивы:

0,1 *N* соляная кислота;

раствор метилоранжа (0,2% водный раствор);

раствор фенолфталеина (1% спиртовой раствор);

100 *см*³ исследуемой воды отмеривают в колбу Эрленмейера и прибавляют к жидкости 2—3 капли фенолфталеина. Появление красного окрашивания указывает на присутствие карбонатных или гидроксильных ионов. Жидкость титруют 0,1 *N* соляной кислотой до обесцвечивания. Количество пошедших на титрование куб. сантиметров 0,1 *N* HCl обозначают буквой *p*. К той же жидкости прибавляют затем 2 капли метилоранжа и жидкость титруют далее 0,1 *N* соляной кислотой до перехода окраски жидкости в оранжевую. Общее количество куб. сантиметров 0,1 *N* соляной кислоты, израсходованное при титровании, обозначают буквой *m*.

Эти числа куб. сантиметов *p* и *m* при пересчете на градусы жесткости умножают на 2,8. Полученные от умножения соответствующие числа обозначают через *P* и *M*. По соотношению чисел *P* и *M* можно судить о химических свойствах очищенной воды.

* Так как водные растворы солей гуминовых кислот имеют щелочную реакцию, то при более или менее значительном содержании гуматов в испытуемой воде приведенный выше ход определения общей щелочности должен быть видоизменен (в целях определения поправки на гуматы) следующим образом. Оттитровав 100 *см*³ исследуемой воды 0,1 *N* HCl в присутствии метилоранжа до изменения окраски жидкости в оранжевую, жидкость кипятят далее в течение 3—5 мин. для удаления углекислоты и затем, быстро охладив ее, к ней прибавляют вновь фенолфталеина и титруют 0,1 *N* NaOH до появления розового окрашивания, не исчезающего в течение 1 мин. Число куб. сантиметров 0,1 *N* NaOH (*n*), пошедших на титрование, будучи умножено на 2,8, дает содержание гуматов *Г*, выраженное в градусах жесткости:

$$Г = 2{,}8 \cdot n.$$

Определенный указанным путем жесткостный эквивалент гуматов должен быть введен в качестве поправки при вычислениях количеств карбонатов, бикарбонатов и гидратов по величинам *P* и *M*.

РБ УДУНТ (ДИТ)

При истолковании величин P и M надлежит различать следующие случаи:

1. $P = M$. Щелочность воды состоит исключительно из гидроксильных ионов, следовательно, или из едкого натра NaOH, или из извести $Ca(OH)_2$ (или из обоих вместе). Для того чтобы узнать, какая именно щелочь имеется в растворе, необходимо принять во внимание число градусов жесткости воды:

а) $M = H$ — содержится исключительно известь. Очиститель работает с избытком извести и с недостатком соды.

б) $M < H$ — одновременное присутствие извести и едкого натра. Очиститель работает с избытком извести и соды.

2. $P = \frac{M}{2}$ — щелочность состоит исключительно из карбонатов. Если жесткость не превышает 1—3° нем., в растворе содержится карбонат кальция или карбонат магния, и эффект умягчения надлежит считать удовлетворительным.

3. $P > \frac{M}{2}$. Если щелочность по фенолфталеину больше ½ щелочности по метилоранжу, то вода содержит наряду с карбонатами еще и гидроксильные ионы. Водоочиститель работает с избытком извести.

4. $P < \frac{M}{2}$. В этом случае вода содержит еще бикарбонаты. Водоочиститель работает с недостатком извести.

5. $P = 0$ и $M > 0$. Содержатся исключительно бикарбонаты. Водоочиститель работает с недостатком извести.

Для того чтобы из величин щелочности p и m узнать содержание имеющихся в растворе солей, надлежит пользоваться нижеприведенными формулами. При одновременном содержании в жидкости едкого натра и соды:

количество едкого натра $= p - (m-p) \cdot 40 =$ *мг/л* NaOH
» соды $= (m-p) \cdot 106 =$ *мг/л* Na_2CO_3.

При одновременном содержании соды и бикарбонатов:
количество соды $= 106\ p =$ *мг/л* Na_2CO_3
» бикарбоната натрия $= (m-2\,p)\ 84 =$ *мг/л* $NaHCO_3$.

* Форма выражения результатов анализа

В основном природные воды могут рассматриваться как сильно разбавленные растворы солей, диссоциированных в них на ионы, образующие сложные более или менее устойчивые равновесные системы. С физико-химической точки зрения представляется поэтому рациональным выражать результаты анализа их не в форме окислов, а в виде соответствующих катионов и анионов. В целях более четкой наглядной характеристики состава вод, соотношений между ионами и упрощения расчетов при использовании данных исследования для технологических и других целей, а также в интересах быстроты проверки надлежащей полноты анализа и правильности его выполнения является, далее, целесообразным, как это уже было отмечено ранее, наряду с весовыми количествами для катионов и анионов вычислять соответствующие им величины миллиграмм-эквива-

НБ УДУНТ (ДИТ)

лентов. Перечисление результатов анализа в эквивалентную форму представляет собой также и то преимущество, что оно позволяет по разности между суммами положительных и отрицательных эквивалентов установить простым расчетом содержание в исследованной воде ингредиентов, обнаруженных качественно, но почему-либо не подвергшихся прямому количественному определению. Такого рода косвенное определение расчетом чаще всего применяют к щелочам, так как их непосредственное определение представляет наибольшие трудности.

Содержащиеся в воде газы (O_2, CO_2, H_2S и т. д.), а также находящиеся в ней почти всегда в коллоидальном состоянии трехвалентное железо Fe_2O_3 и алюминий Al_2O_3 при вычислении суммы миллиграмм-эквивалентов в расчет не принимаются (см. приложение: форма анализа воды). То же самое надлежит сказать и о той части SiO_2, которая содержится в воде не в молекулярно дисперсной а коллоидальной форме. Содержание всех этих веществ выражают обычно в миллиграмах окислов.

Чтобы найти число миллиграмм-эквивалентов того или иного иона, необходимо, очевидно, количество миллиграммов его, найденное анализом, разделить на величину эквивалента данного иона. Так, например, если в литре воды по анализу содержится:

Cl' .	141,8 *мг*
$Ca^{\cdot\cdot}$	40,07 „
$Mg^{\cdot\cdot}$	12,1 „

то числа миллиграмм-эквивалентов соответствующих ионов равны

$$Cl' = \frac{141{,}8}{35{,}46} = 4 \text{ миллиграм-эквивалента}$$

$$Ca^{\cdot\cdot} = \frac{40{,}07}{20{,}035} = 2$$

$$Mg = \frac{12{,}1}{12{,}1} = 1$$

Пересчет на миллиграмм-эквиваленты может быть упрощен путем умножения найденного числа миллиграммов данного иона на величину, обратную его эквиваленту:

$$141{,}8 \cdot \frac{1}{35{,}46} = 141{,}8 \cdot 0{,}0282 = 4 \text{ миллиграмм-эквивалента}$$

$$40{,}07 \cdot \frac{1}{20{,}035} = 40{,}07 \cdot 0{,}0499 = 2$$

$$12{,}1 \cdot \frac{1}{12{,}16} = 12{,}16 \cdot 0{,}0822 = 1$$

Аналогичным образом производится также пересчет в миллиграмм-эквивалентные числа *мг/л* окислов и ангидридов. Соответствующие множители приведены в приложениях III и IV.

Еще более наглядными результаты анализа становятся, однако, при одновременном пересчете таковых в процент ы-эквивалент ы, как это было предложено делать Стэблером. Такой пересчет оказывается в особенности ценным в тех случаях, когда при-

НТБ УДУНТ (ДИТ)

ходится иметь дело со сравнением свойств ряда исследованных вод. Путем пересчета на проценты-эквиваленты оказывается, в частности, например, возможным легко установить сходство качественного состава отдельных образцов воды, которые на первый взгляд (без углубленного рассмотрения результатов анализа, выраженных в ионной форме или миллиграмм-эквивалентах) представляются совершенно отличными друг от друга. Сказанное может быть иллюстрировано на следующем примере:

Допустим, что исследование двух образцов воды *А* и *Б* дало следующие результаты: [1]

Ионы	Вода *А*		Вода *Б*	
	мг	миллиграмм-эквиваленты	*мг*	миллиграмм-эквиваленты
Cl'	63,26	1,78	105,40	2,97
SO_4''	236,3	4,92	344,20	8,20
HCO_3'	363,2	5,95	605,30	9,92
$Ca^{\cdot\cdot}$	6,70	0,33	11,30	0,56
$Mg^{\cdot\cdot}$	2,31	0,19	3,90	0,32
$Na^{\cdot}$	277,60	12,07	463,70	20,16
$Fe^{\cdot\cdot}$	1,40	0,05	1,50	0,05

Состав вод *А* и *Б*, как выраженный в *мг*, так и в миллиграмм-эквивалентах, не обнаруживает никакого сходства между ними.

Однако достаточно лишь привести состав этих вод по методу Стэблера к одинаковой концентрации, а именно к концентрации 100 миллиграмм-эквивалентов в 1 *л*, т. е. выразить полученные данные анализа в процентах-эквивалентах, чтобы фактическое сходство качественного состава вод *А* и *Б* стало тотчас же очевидным. В самом деле такой пересчет дает следующие величины:

Ионы	Проценты-эквиваленты	
	Вода *А*	Вода *Б*
Cl'	7,03	7,04
SO_4''	19,45	19,44
HCO_3'	23,52	23,52
$Ca^{\cdot\cdot}$	1,31	1,33
$Mg^{\cdot\cdot}$	0,76	0,76
$Na^{\cdot}$	47,73	47,80
$Fe^{\cdot\cdot}$	0,20	0,11

[1] Инж. Бутырин П. Н. и инж. Лаптев Ф. Ф., Таблицы для пересчета анализов вод в эквивалентную форму, под редакцией проф. К. Л. Малярова, Госгеологоразведиздат, Москва — Ленинград, 1933, стр. 8 и след.

НБ УДУНТ (ДНТ)

Таким образом перечисление состава вод на проценты-эквиваленты значительно облегчает и углубляет сравнительную характеристику вод при их оценке, а потому применение подобного расчета при обозначении результатов анализа должно быть признано также вполне рациональным.

Пересчет данных анализа на проценты-эквиваленты предполагает, однако, наличие исчерпывающей полноты и достаточную точность анализа.

Ошибка полного анализа воды в процентах может быть вычислена по следующей формуле:

$$x = 100\,\frac{A - B}{A + B},$$

где x — погрешность анализа в процентах; A — сумма миллиграмм-эквивалентов положительных ионов; B — сумма миллиграмм-эквивалентов отрицательных ионов.

Анализ воды выполнен удовлетворительно, если погрешность анализа не превышает 0,2%.

Б. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЧИСТОТЫ РЕАКТИВОВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ ПРИ ВОДОУМЯГЧЕНИИ, И ИСПЫТАНИЕ КРЕПОСТИ ИХ РАСТВОРОВ

1. Известь. Известь, применяемая при содово-известковом умягчении или при иных способах очистки, подвергается исследованию на содержание в ней окиси кальция. С этой целью быстро отвешивают 100 *г* надлежащим образом отобранной средней пробы и гасят их дистиллированной водой. Полученное известковое тесто споласкивают в измерительную колбу емкостью в 500 *см*³ и доводят объем жидкости в колбе дистиллированной водой до метки. После энергичного перемешивания жидкости отмеривают пипеткой при постоянном покачивании колбы 100 *см*³ взвеси во вторую измерительную колбу емкостью в 500 *см*³ и доводят объем ее дистиллированной водой до метки. Из этой хорошо промешанной жидкости отмеривают пипеткой 25 *см*³, соответствующих 1 *г* исходного материала, в колбочку емкостью в 200 *см*³ прибавляют 75—100 *см*³ дистиллированной воды, несколько капель фенолфталеина и титруют жидкость нормальным раствором соляной кислоты до исчезновения красного окрашивания жидкости. 1 *см*³ нормального раствора соляной кислоты соответствует 0,028 *г* = 2,8% извести.

2. Известковая вода. Пробу известковой воды отбирают из выходной трубы. 100 *см*³ известковой воды титруют после прибавления фенолфталеина 0,1 *N* раствором соляной кислоты до обесцвечивания. 1 *см*³ 0,1 *N* соляной кислоты соответствует 0,0028 *г* CaO или непосредственно 28 *мг* CaO в литре известковой воды.

3. Сода. 53 *г* средней пробы соды растворяют в литровой измерительной колбе в дистиллированной воде, доводят объем жидкости в колбе до черты и после тщательного перемешивания титруют 100 *см*³ этого раствора нормальной серной кислотой (или соляной кислотой) в присутствии метилоранжа. По изменении цвета жидкости через нее продувают свободный от углекислоты воздух, титруют, если при этом жидкость становится желтой, далее до перехода желтой окраски в оранжевую. Число куб. сантиметров нормаль-

НВ УДУНТ (ДИТ)

ной кислоты, пошедшее на титрование, указывает непосредственно процентное содержание соды.

4. Раствор соды. Содержание соды в приготовленном к употреблению содовом растворе можно определить путем титрования. Однако проще содержание соды в *г/л* определять по удельному весу раствора с помощью табл. 19.

Таблица 19

Удельный вес растворов соды

Удельный вес при 15° С	Na_2CO_3 *г/л*	Удельный вес при 15° С	Na_2CO_3 *г/л*	Удельный вес при 15° С	Na_2CO_3 *г/л*
1,0141	11,1	1,0468	44,5	1,0830	77,8
1,0153	14,8	1,0508	48,2	1,0871	81,5
1,0192	18,5	1,0548	51,9	1,0912	85,2
1,0231	22,2	1,0588	55,6	1,0953	88,9
1,0270	25,9	1,0628	59,3	1,0994	92,6
1,0309	29,6	1,0688	63,0	1,1035	96,3
1,0348	33,3	1,0708	66,7	1,1076	100,0
1,0388	37,0	1,0748	70,4		
1,0428	40,7	1,0789	74,1		

5. Едкий натр (каустическая сода). 40 *г* средней пробы едкого натра растворяют в измерительной колбе в 1 *л* воды, отмеривают 100 *см*³ раствора и титруют их нормальной соляной кислотой в присутствии фенолфталеина. Число куб. сантиметров кислоты, пошедшей на титрование, соответствует содержанию едкого натра в процентах.

6. Раствор едкого натра. Содержание в щелоке NaOH определяют с помощью ареометра. Содержание едкого натра в *г/л*, соответствующее данному удельному весу, находят с помощью табл. 20.

Таблица 20

Удельный вес растворов едкого натра

Удельный вес раствора NaOH	Содержание NaOH *г/л*	Удельный вес раствора NaOH	Содержание NaOH *г/л*	Удельный вес раствора NaOH	Содержание NaOH *г/л*
1,052	47,3	1,134	134,9	1,231	253,6
1,060	55,0	1,142	145,0	1,241	267,4
1,067	62,5	1,152	153,5	1,252	281,7
1,075	70,7	1,162	166,7	1,263	296,8
1,083	79,1	1,171	177,4	1,274	311,7
1,091	88,0	1,180	188,8	1,285	327,7
1,100	96,6	1,190	201,2	1,297	344,7
1,108	105,3	1,200	213,7	1,308	361,7
1,116	114,9	1,210	226,4	1,320	380,6
1,125	124,4	1,220	239,7		

НБ УДУНТ (ДИТ)

B. АНАЛИЗ НАКИПИ

Как нами было указано вначале, накипь содержит следующие отдельные вещества: гипс $CaSO_4$ (ангидрид $CaSO_4$ и полугидрат $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$), карбонат кальция $CaCO_3$ (в форме кальцита или арагонита), карбонат магния $MgCO_3$, гидрат окиси кальция $Ca(OH)_2$, силикат магния $MgSiO_3$, силикат кальция $CaSiO_3$, окись железа Fe_2O_3, гидрат окиси магния $Mg(OH)_2$.

Наряду с перечисленными соединениями накипь может содержать и другие неорганические вещества, а также органические примеси. Химический анализ накипи дает нам лишь количества содержащихся в накипи оснований и кислотных радикалов, следовательно, CaO, MgO, Fe_2O_3, CO_2, SO_3, а также содержание воды.

На основании полученных аналитических данных химик должен дать солевой состав накипи. Такого рода пересчет оснований и кислотных радикалов в те или иные соединения всегда носит, однако, несколько условный характер. Следует надеяться, что с введением в химическую лабораторную практику физических методов исследования проблема безупречного непосредственного определения отдельных солей в смесях в скором времени получит свое удовлетворительное разрешение. Это отчасти осуществлено уже в настоящее время путем применения *x-лучей*. Для того чтобы уяснить себе сущность совершающихся в котле процессов, далеко не безразлично, какие именно соли содержатся в накипи. Для практических целей, правда, оказывается уже достаточным получить хотя бы приблизительное представление о составе накипи примерно в том виде, как это достигается при комбинации в различные соли найденных анализом ингредиентов воды. Выработка более совершенной методики составит задачу дальнейших исследований в будущем. Ниже мы даем общий ход анализа накипи. Мы исходим при этом из предположения, что она содержит следующие вещества: масла, воду, известь, магнезию, окись железа, глинозем, карбонаты, сульфаты и силикаты [1].

Что касается отбора пробы накипи, то здесь необходимо указать на то, что состав накипи из одного и того же котла может весьма сильно колебаться. Именно это обстоятельство и дает возможность по анализу отложений в котле косвенным образом судить о характере циркуляции в нем котловой воды. Отбор проб накипи надлежит поэтому производить с чрезвычайной осмотрительностью. Необходимо всегда при этом указывать место, откуда взята данная проба накипи. Кроме того, необходимы указания относительно конструкции котла, условий его эксплоатации, давлений, продолжительности его работы, средней нагрузки, а также данных, касающихся водного хозяйства котельной. Все эти сведения должны быть сообщены лаборатории одновременно с присылкой соответсвующих проб накипи для анализа. Каждая проба подвергается в лаборатории сначала измельчению в фарфоровой, а затем в агатовой ступке, после чего она высушивается при 100—105° С. Высушенную готовую для анализа пробу накипи сохраняют в склянках с притертой пробкой

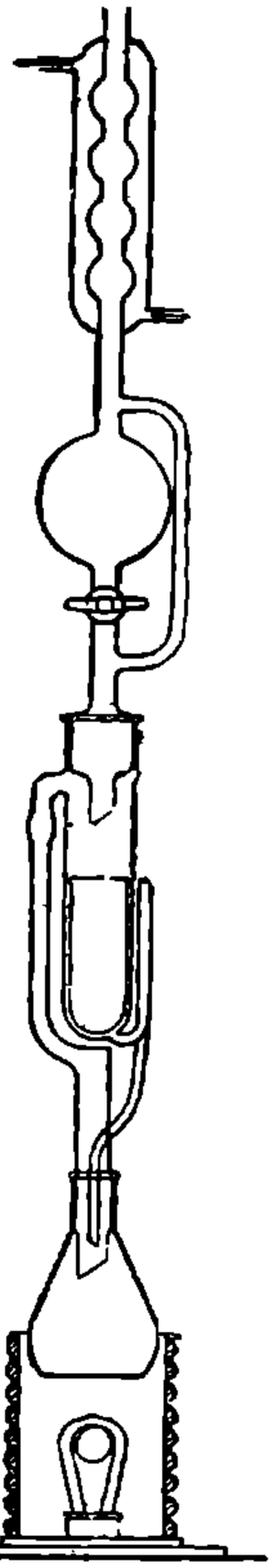
---

[1] То есть не содержит иных органических веществ кроме масла. *Прим. пер.*

НБ УДУНТ (ДИТ)

1. Масла. При качественном испытании на масла некоторое количество накипи помещают в пробирку и обрабатывают эфиром: появление желтого окрашивания эфира указывает на присутствие в накипи масла. Далее, нагревают некоторое количество накипи на пластинке: при наличии масел (смазочных) в накипи выделяются пары со специфическим запахом.

Количественное определение масла производят с помощью аппарата Сокслета -конструкции, показанной на фиг. 82. Навеску растертой в порошок и высушенной накипи (5—20 *г*) помещают в экстракционную гильзу, вес которой точно определен, закрывают ее отверстие тампоном ваты и помещают в экстракционную трубку. После этого экстракционную трубку наполняют до колена боковой сифонной трубки эфиром и соединяют экстракционную трубку с холодильником. В колбу прибавляют еще 50 *см*^{3} эфира, и аппарат помещают на водяную баню. Экстракцию производят до тех пор, пока эфир в экстракционной трубке не перестанет окрашиваться в желтый цвет. После этого для большей надежности проводят еще 2—3 экстракции, собирают эфир после последнего возгона в шаре, поворачивая соответствующий кран. Гильза высушивается на часовом стеклышке при 100° С и взвешивается. Потеря в весе дает количество экстрагированного масла; полученный результат контролируют взвешиванием колбы с содержащимся в ней экстрагированным маслом после высушивания колбы до постоянного веса.



Фиг. 82. Экстракционный аппарат Сокслета.

Освобожденная от масел навеска накипи подвергается дальнейшему исследованию.

2. Кремневая кислота. 2,5 *г* освобожденного от масла вещества растворяют в фарфоровой чашке в 50 *см*^{3} соляной кислоты (удельного веса 1,12), выпаривают досуха, прибавляют вновь небольшое количество концентрированной соляной кислоты, вторично выпаривают жидкость и высушивают остаток в течение ½—1 часа при 120° С. После охлаждения увлажняют остаток в чашке концентрированной соляной кислотой, прибавляют 100 *см*^{3} дестиллированной горячей воды, нагревают жидкость до кипения и осадок отфильтровывают, причем фильтрат собирают в измерительную колбу емкостью 500 *см*^{3}. Осадок промывают на фильтре горячей разбавленной соляной кислотой, затем — горячей водой до исчезновения реакции на хлор, и прокаливают. Если осадок на фильтре состоит из крупных крупинок (зерен), то его подвергают сплавлению со смесью поташа и соды в платиновом тигле. Плавление нельзя при этом производить на газовом пламени, так как в востановительной атмосфере восстановленные железные окислы, содержавшиеся в крупинках, могут дать сплав с платиной и вследствие этого не будут обнаружены при анализе. Всего лучше поэтому сплавление вести в муфельной электри-

УДУНТ (ДИТ)

ческой печи (в течение получаса при 1 000° С). По охлаждении сплав растворяют в воде с прибавлением соляной кислоты, кремневая кислота переводится в нерастворимую форму указанным выше путем и отфильтровывается. Оба фильтрата соединяют вместе. Фильтр с чистой кремневой кислотой сжигают в платиновом тигле и тигель взвешивают. Если после удаления кремневой кислоты обработкой фтористоводородной кислотой в тигле остается некоторый остаток, то к нему прибавляют несколько зерен бисульфата калия, тигель прокаливают, растворяют полученный сплав в соляной кислоте и раствор прибавляют к объединенному фильтрату, объем которого доводят затем до метки. При силикатных и сульфатных накипях всего лучше производить сплавление навески накипи с карбонатом натрия непосредственно с самого начала.

3. Полуторные окислы. Из разбавленного до 500 *см*³ дестиллированной водой фильтрата отмеривают 100 или 200 *см*³ (05, или 1 *г*), прибавляют 2 капли метилоранжа и 2 *г* хлористого аммония и осаждают гидраты окисей небольшим избытком аммиака. Жидкость подвергают в течение короткого времени кипению и затем отфильтровывают образовавшийся осадок. Отфильтрованный осадок растворяют вновь в некотором количестве разбавленной соляной кислоты и повторяют осаждение. Фильтрат, полученный при вторичной фильтрации, присоединяют к первому. После тщательного промывания осадка горячей дестиллированной водой осадок высушивают, сжигают фильтр с осадком и тигель взвешивают. Привес тигля дает сумму полуторных окислов ($Fe_2O_3 + Al_2O_3$).

В случае содержания в накипи фосфатов величина осадка соответственно увеличивается. Если при определении кремневой кислоты пришлось прибегать к сплавлению, то перед осаждением полуторных окислов кислый раствор обрабатывают с целью удалить некоторое количество платины, перешедшей в раствор, сероводородом и осадок платины отфильтровывают. Чтобы определить содержание окиси железа и алюминия отдельно, прокаленный осадок полуторных окислов растворяют в 30 *см*³ крепкой соляной кислоты, раствор разбавляют кипящей дестиллированной водой, восстанавливают железо раствором хлористого олова и охлажденную жидкость после прибавления к ней 10 *см*³ хлорной ртути в 50 *см*³ раствора сульфата марганца, подкисленного серной кислотой, титруют разбавленным раствором перманганата калия до появления розового окрашивания. Вычитая полученное этим путем содержание окиси железа из найденной суммы полуторных окислов, определяют содержание окиси алюминия. Для выполнения этого определения необходимы следующие реактивы:

а) Раствор хлористого олова: 10 *г* $SnCl_2$ растворяют в 500 *см*³ воды, прибавляют 50 *см*³ концентрированной соляной кислоты и несколько зерен металлического олова. Раствор надлежит сохранять в атмосфере углекислоты.

б) Раствор хлорной ртути: $HgCl_2$ 1,5%.

в) Раствор сульфата марганца; растворяют 110 *г* сульфата марганца в 600 *см*³ дестиллированной воды, прибавляют 150 *см*³ фосфорной кислоты (удельный вес 1,70) и 130 *см*³ концентрированной

НБ УГХТ (ДГТ)

соляной кислоты (удельный вес 1,84) и объем жидкости доводят дестиллированной водой до 1 000 *см*³.

г) Раствор перманганата калия. 0,1 *N* раствор перманганата калия разбавляют таким образом, чтобы 1 *см*³ раствора соответствовал 0,002 *г* железа. Титр раствора устанавливают по чистой железной проволоке (содержание железа в ней Fe = 99,85%) или по окиси железа.

4. Известь. К фильтрату, полученному от осаждения полуторных окислов, прибавляют 2 *г* хлористого аммония, жидкость нагревают до кипения и осаждают кальций горячим раствором щавелевокислого аммония (10%). Кипятят жидкость в течение нескольких минут и осадок щавелевокислого кальция после четырехчасового отстаивания на горячей водяной (или песочной) бане отфильтровывают. Осадок промывают на фильтре горячей водой, растворяют в 20 *см*³ горячей разбавленной серной кислоты и в 100 *см*³ горячей воды, после чего полученный раствор титруют 0,1 *N* раствором перманганата калия при 60°.

5. Магнезия. К фильтрату, полученному при определении кальция, после охлаждения прибавляют 30 *см*³ 10% раствора фосфата натрия или аммония и 0,1 объема жидкости концентрированного аммиака. После энергичного и продолжительного перемешивания жидкости в стакане дают отстоять 12 час., затем отфильтровывают осадок, промывают его 3% аммиаком, фильтр с осадком сжигают, прокаливают и взвешивают в виде $Mg_2P_2O_7$ (расчетный фактор см. приложения).

6. Сульфаты. Из фильтрата, полученного при определении кремневой кислоты, отмеривают пипеткой 100 или 200 *см*³, жидкость нейтрализуют аммиаком и слабо подкисляют (1 *см*³ концентрированной соляной кислоты на 200 *см*³ жидкости). Жидкость нагревают до кипения и сульфатные ионы осаждают достаточным количеством 10% прозрачного раствора хлористого бария. После 6—8-часового отстаивания[1] на водяной бане осадок отфильтровывают, промывают сначала горячей разбавленной соляной кислотой, затем горячей водой до исчезновения реакции на хлор, фильтр с осадком сжигают и слегка прокаленный осадок сульфата бария взвешивают.

7. Углекислота. Определение углекислоты карбонатов, содержащихся в накипи, всего проще вести объемным методом с помощью прибора, изображенного на фиг. 83. При этом поступают следующим образом: 0,1977 *г* высушенного, свободного от масел вещества помещают в колбочку для разложения и заполняют воронку соляной кислотой (удельного веса 1,10). Соединив колбочку с градуированной бюреткой и открыв соответствующий кран, спускают соляную кислоту из воронки медленно в колбочку для разложения. После того как выделение углекислоты прекратится, содержимое колбочки нагревают на небольшом пламени до кипения, дают жидкости кипеть в течение минуты, после чего пламя удаляют и тотчас за-

[1] Практический опыт показывает, что образование крупно кристаллического осадка $BaSO_4$, позволяющего сократить время осаждения до 30—60 мин., может быть достигнуто прибавлением по каплям раствора хлористого бария к беспрерывно кипящей жидкости.

НБ УДУНТ (ДИТ)

полняют колбочку через воронку 30% раствором поваренной соли. После этого колбочку удаляют и впускают в бюретку воздух, чтобы довести уровень жидкости в ней до нулевого деления. После этого закрывают правый кран и газовую смесь дважды медленно пропускают через 30% раствор едкого натра, находящийся в абсорбционном сосуде. После поглощения в нем углекислоты отсчитывают объем газа V в бюретке. Уменьшение объема даст содержание углекислоты. При расчете надлежит внести поправку на температуру и барометрическое давление. Объем V с поправкой на температуру и давление вычисляют по следующей формуле:

$$V_0 = \frac{V(P - p) \cdot 273}{760(273 + t)},$$

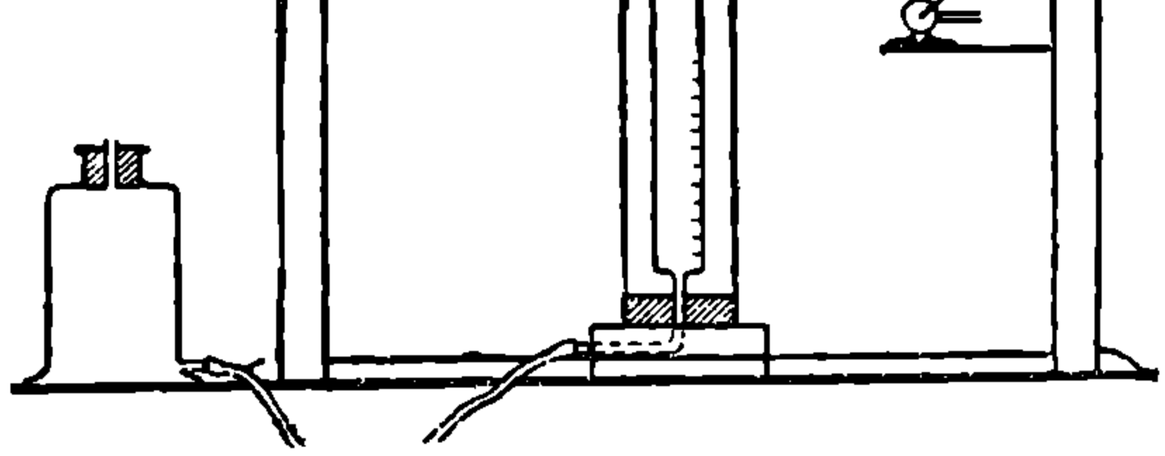
где V — объем, отсчитанный в измерительной трубке;

B — барометрическое давление в *мм* рт. ст.;

p — упругость паров воды насыщенного раствора поваренной соли;

t — температура окружающей среды.

Упругость паров насыщенного раствора поваренной соли может быть определена из табл 21.



Фиг. 83. Аппарат для газоволюметрического определения углекислоты.

Таблица 21

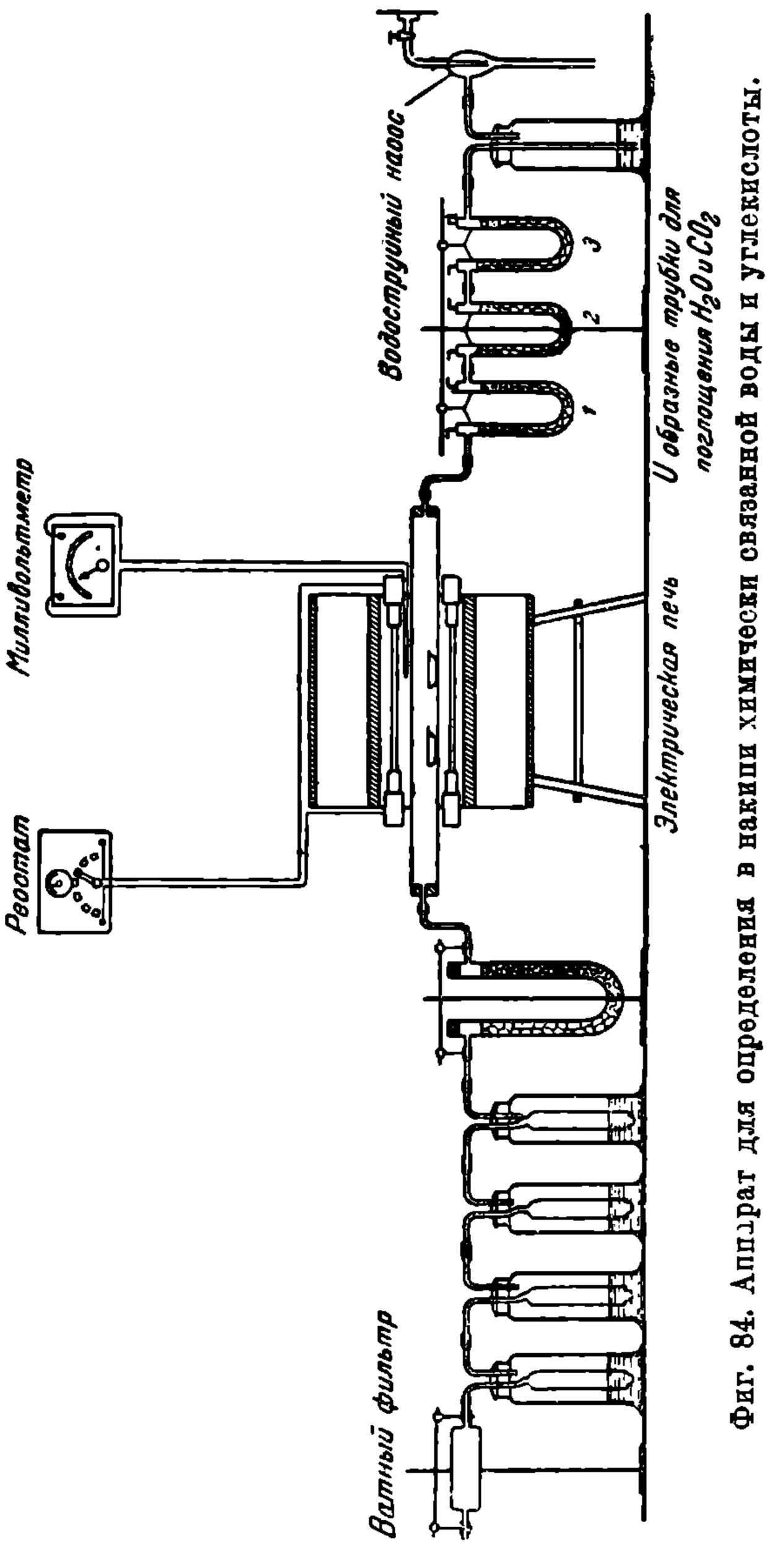
Упругость паров насыщенного раствора поваренной соли

t °C	P *мм* рт. ст.	t °C	P *мм* рт. ст.	t °C	P *мм* рт. ст.	t °C	P *мм* рт. ст.	t °C	P *мм* рт. ст.	t °C	P *мм* рт. ст.	t °C	P *мм* рт. ст.
10	7,34	13	8,95	16	10,86	19	13,10	22	15,73	25	18,24	28	22,48
11	7,93	14	9,55	17	11,52	20	13,93	23	16,70	26	19,99	29	23,83
12	8,38	15	10,18	18	12,30	21	14,80	24	17,74	27	21,21	30	25,25

Число куб. сантиметров углекислоты, приведенных к 0° и 760 *мм* рт. ст., дает при навеске в 0,1977 непосредственно проценты углекислоты CO_2. При небольших содержаниях углекислоты в накипи необходимо брать соответствующий кратный вес навески и производить соответствующий пересчет в проценты.

НБ УДУНТ (ДНТ)

8. Одновременное определение химически связанной воды и углекислоты. Для этого определения пользуются аппаратом, схематически изображенным на фиг. 84. Аппарат в основном состоит из электрической печи с присоединенными к ней абсорбционными сосудами и с помещенными перед нею сосудами для очистки воздуха. Аппарат состоит из следующих частей:



Фиг. 84. Аппарат для определения в навеске химически связанной воды и углекислоты.

из ватного фильтра для очистки воздуха от грубых механических примесей;

двух промывных склянок с концентрированной серной кислотой;

двух промывных склянок с 25% раствором едкого калия;

одной большой U-образной трубки, до половины наполненной хорошо просушенным хлористым кальцием и наполовину натронной известью;

одной электрической печи с фарфоровой трубкой (18 *мм* диаметра), регулировочного реостата и термоэлемента;

одной U-образной трубки, на $^2/_3$ объема заполненной кусочками пемзы, смоченными концентрированной серной кислотой, и на $^1/_3$ — ангидридом фосфорной кислоты;

двух U-образных трубок, наполненных натронной известью;

одного дрекселя и водоструйного насоса.

2,5 *г* высушенного свободного от масел вещества помещают в прокаленный фарфоровый челнок, который вводят в фарфоровую трубку до ее середины, перед челноком помещают второй с перекисью свинца, назначение которого состоит в том, чтобы задерживать выделяющиеся пары SO_3. После этого U-образные трубки закрывают, еще раз контролируют плот-

НБ УДУНТ (ДИТ)

пость всех соединений и кранов, после чего начинают медленно просасывать через аппарат с помощью водоструйного насоса воздух. Ток воздуха контролируют путем отсчета пузырьков в дрекселе. Воздух должен просасываться с такой скоростью, чтобы в дрекселе можно было различать отдельные пузырьки воздуха. После этого включают электрическую печь и, повышая температуру на 8—10° С в минуту, доводят ее до 900° С, которую и держат в течение одного часа. Не прекращая просасывания воздуха через аппарат, печь затем выключают, дают ей охладиться и после полного ее охлаждения разъединяют абсорбционные трубки. Абсорбционные трубки оставляют на час в весовой комнате, после чего их взвешивают. По увеличению веса первых трубок определяют содержание влаги, увеличение веса следующих U-образных трубок дает содержание углекислоты.

На основе полученных анализом данных вычисляют предположительный состав накипи. При этом расчет целесообразно вести в следующей последовательности: углекислоту связывают с известью, остаток извести — с ангидридом серной кислоты, избыток извести — с кремневой кислотой, избыток кремневой кислоты — с магнезией и избыток магнезии — с водой [последовательно получаются: $CaCO_3$, $CaSO_4$, $CaSiO_3$, $MgSiO_3$ и $Mg(OH)_2$]. Этот метод расчета в зависимости от характера полученных аналитических данных необходимо модифицировать.

Для оценки накипи имеет большое значение определение ее пористости. Последнюю находят расчетом по объемному весу R (кажущийся удельный вес) и S (истинному весу). Обе величины определяют с помощью простого волюметра по следующей формуле:

$$\text{Пористость} = \frac{S - R}{S} \cdot 100.$$

Для того чтобы составить себе приблизительное суждение о составе накипи, достаточно произвести следующие определения: потерю при прокаливании, вещества, не растворимые в соляной кислоте, известь и ангидрид серной кислоты.

НБ УДУНТ (ДИТ)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сравнивая положение проблемы питательной воды в современной стадии ее развития с таковым 5—10 лет назад, необходимо констатировать весьма значительный прогресс как в смысле расширения наших теоретических сведений, так и практического опыта в этой области.

1. Главнейшая задача обработки воды сводится к получению во всех отношениях безупречной питательной воды. При этом должен быть осуществлен контроль не только свойств питательной воды, но и самого содержимого котла (котловой воды). Содержание в последней вредных или нарушающих нормальную эксплоатацию котла примесей не должно превышать известного предела. Рациональное ведение водного хозяйства на паросиловых установках предполагает наличие наблюдения за водным и паровым потоком во всем его объеме.

2. Если эффект умягчения питательной воды с помощью химических методов не превышал ранее 5—3% жесткости, то в настоящее время с введением улучшенных методов и при наличии более строгого контроля за работой водоочистительных устройств жесткость очищенной воды, как общее правило, может быть снижена ниже прежних предельных норм. Прежние способы умягчения с помощью соды или соды и извести улучшены введением в практику умягчения регенеративного способа, так что в современных устройствах может быть достигнуто на протяжении длительного срока эксплоатации умягчение воды менее чем до 1° жесткости. Эти улучшенные способы имеют, правда, тот недостаток, что часть котловой воды, богатой солями, вводится в котел обратно, в силу чего эти способы мало пригодны для котлов, в которых легко появляется бросание и вспенивание котловой воды. В общем их приходится избегать и в случае котлов высокого давления.

Несмотря на достигнутые успехи, методы очистки воды могут быть еще более улучшены, в особенности в части их конструктивных деталей.

Пермутитовый метод повсюду находит все большее и большее применение. При наличии надлежащего контроля и приспособления его к условиям эксплоатации этот метод дает по сравнению с другими химическими способами наилучший эффект умягчения.

3. Наиболее бедную солями очищенную воду дают испарители. Однако жесткость воды, полученной на испарителях, часто ока-

НБ УДУНТ (ДИТ)

зывается не ниже жесткости воды, умятченной на пермутитовых фильтрах. Ввиду низкого солесодержания дестиллата способ испарения уместен всюду, где его применение может быть оправдано с точки зрения экономики. При его применении необходимо иметь в виду, что вода с жесткостью свыше 10° [1] перед поступлением в испарители обязательно должна быть предварительно очищена химическим путем.

4. На больших установках все более и более применяют комбинированные способы очистки, например: сода — известь — испарители; импфирование — испарители; пермутитовые фильтры — испарители; содово-известковый способ — импфирование — пермутитовые фильтры — испарители и др.

5. Чтобы избежать нарушений в нормальной работе котла, а также коррозии, содержимое котла подвергается обработке некоторыми реактивами. Это привело к разработке коррекционных способов, основанных на законах физической химии. Обработка котловой воды органическими коллоидами лишена, повидимому, практического значения для котельных установок современного типа, так как отрицательные стороны этого метода превышают те положительные результаты, которые он дает.

6. Ввиду незначительной остаточной жесткости вод, применяемых ныне для питания паровых котлов, особенно важное значение приобрел вопрос об удалении кремневой кислоты.

7. Другим следствием незначительной остаточной жесткости, допускаемой для питательной воды, является необходимость более строгого контроля за работой конденсаторов.

8. Постройка котлов производится в последнее время с учетом свойств питательной воды, причем стремятся к созданию котлов, которые были бы по возможности нечувствительны к составу питательной воды.

9. В целях защиты котлов от вредного действия питательной воды стремятся найти коррозионно-устойчивые строительные материалы, в особенности же надежные материалы для труб пароперегревателей.

При наличии значительных успехов, ныне достигнутых в области водоподготовки, еще очень и очень много чрезвычайно важных вопросов ждут своего разрешения. Этого нельзя замалчивать. Поэтому остается лишь пожелать, чтобы планомерная исследовательская работа была развернута энергичными темпами и дальнейшему развитию паросилового хозяйства не был нанесен ущерб отсталостью наших сведений в области изучения физико-химических свойств воды и материалов для котлостроения.

---

[1] См. сноску на стр. 87. *Прим. пер.*

НБ УДУНТ (ДИТ)

ПРИЛОЖЕНИЯ

I. ОБЩИЕ РУКОВОДЯЩИЕ УКАЗАНИЯ ПО ФОСФАТИРОВАНИЮ КОТЛОВОЙ ВОДЫ

1. ОСНОВНЫЕ УСЛОВИЯ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДА

Основные условия применения фосфатирования могут быть сформулированы следующим образом:

1. Применение питательной воды с возможно минимальным содержанием в ней солей остаточной жесткости, кремневой кислоты и сухого остатка, так как с повышением концентрации накипеобразователей и общего солесодержания в питательной воде соответственно возрастает количество взвешенных веществ в котловой воде и ее плотность, благоприятствующие вспениванию и бросанию.

2. Тщательная очистка котла от накипи и шлама перед переходом к регулярному фосфатированию.

3. Применение оптимальной дозировки фосфата и щелочи, устанавливаемой для каждого котла в соответствии со свойствами питательной воды данными планомерного эксплоатационного контроля при различных нагрузках котла и с учетом индивидуальных конструктивных его особенностей.

4. Наличие устройств и приспособлений, обеспечивающих равномерный бесперебойный ввод в котел реагентов и нормальный отбор проб для анализа питательной и котловой воды, и конденсата насыщенного и перегретого пара.

5. Систематическая, достаточно интенсивная продувка котла.

6. Проведение систематического планомерного эксплоатационного контроля над режимом котла и качеством питательной, котловой воды, насыщенного и перегретого пара.

II. ПРЕДВАРИТЕЛЬНАЯ ОЧИСТКА КОТЛА ПЕРЕД ПЕРЕХОДОМ К РЕГУЛЯРНОМУ ФОСФАТИРОВАНИЮ

1. Удаление накипи производится обычными механическими способами с соблюдением необходимой осторожности во избежание повреждения поверхностей стенок барабана и труб.

2. Там, где удаление накипи затруднено вследствие ее твердости или недоступности мест отложения, может быть применен способ вываривания твердой накипи раствором едкого натра с последующими тщательным ополаскиванием котла в целях полнейшей очистки котла от остатков щелочи и механической очисткой.

НТБ УДУНТ (ДИТ)

3. Для разрыхления накипи может быть применен также фосфат натрия, всего легче разрыхляющий гипсовую накипь, труднее — карбонатную и еще труднее — силикатную.

Операция разрыхления накипи фосфатом производится следующим образом: котел, подлежащий очистке с помощью фосфата, отключается от паровой магистрали, и при давлении, сниженном до $^1/_3$ против рабочего, в котел вводят раствор фосфата в количестве 1 и более *кг/м*³ котловой воды. По истечении 24 час. котел подвергают продувке, спуская около половины котловой воды, после чего вводят в котел около половины первоначального количества фосфата и восполняют удаленное количество котловой воды соответствующим количеством питательной воды. Указанную операцию проводят в течение того или иного промежутка времени несколько раз до тех пор, пока содержание фосфата в котловой воде не достигнет 100 *мг/л* P_2O_5. По достижении указанного содержания фосфата котел держат под давлением в течение часа, затем прекращают топку и после полного охлаждения опоражнивают, вскрывают, производят осмотр котла и немедленно приступают к чистке и промывке котла. Удаление из котла фосфатного шлама необходимо производить по возможности вскоре по опоражнивании и охлаждении котла, так как в противном случае благодаря соприкосновению с воздухом фосфатный шлам вновь затвердевает.

4. Указанной обработкой удается обычно размягчить твердую накипь настолько, что она без труда может быть удалена при последующих механической очистке шарошками и споласкивании котла водой. Однако в некоторых случаях под размягченным губчатообразным слоем остаются части неподвергшейся воздействию фосфата накипи, что наблюдается в особенности при силикатной накипи. Однако эти участки накипи при проведении регулярного фосфатирования котла постепенно размягчаются и переводятся в шлам.

5. При случайных перекосах уровней воды в верхних барабанах в случае быстрого ввода фосфата в котел может произойти попадание главной части вводимого фосфата лишь в один из барабанов. Участвуя в циркуляции, фосфат будет воздействовать в этом случае лишь на одну половину котла. Чтобы этого избежать, необходимо вводить фосфат отдельными небольшими порциями через короткие промежутки времени.

III. ФОСФАТИРОВАНИЕ

А. РАСЧЕТ ДОЗИРОВКИ РЕАГЕНТОВ

1. Избыток ионов PO_4''' по отношению к ионам SO_4'', необходимый для предотвращения образования гипсовой накипи, возрастает с увеличением давления. По расчетам Шплиттгербера, произведенным им по формуле Голла и по значениям константы, определенным для некоторых давлений, указанный избыток ионов PO_4''' для давлений от 21 до 91 *кг/см*² колеблется от 10 до 14%. Расчет требуемого избытка фосфата по формуле Голла, однако, довольно кропотлив, так как требует предварительного определения сульфатных ионов.

УДУНТ (ДИТ)

Кроме того, величины константы K_p известны лишь для немногих давлений, и потому этот метод расчета по необходимости связан с интерполированием.

2. Поэтому расчет присадок фосфата практически удобнее производить по жесткости питательной воды. Избыток фосфата против количества его, эквивалентного жесткости питательной воды, для давления порядка 30—35 *кг/см²* должен быть ограничен количеством его в размере (10—20 *мг/л* P_2O_5). Приведенный избыток фосфата и надлежит считать практической нормой при фосфатировании, варьируя дозировку реактива в указанных пределах в соответствии со свойствами питательной воды (размерами добавка химически очищенной воды, свойствами ее и т. п.). Значительный избыток фосфата приводит, как показали опытные наблюдения, к образованию более растворимых форм фосфата кальция; меньшее против указанного количество фосфата не обеспечивает надлежащего эффекта удаления накипеобразователей из котловой воды.

Дозировка щелочи должна производиться с ориентировкой на нормальную величину натронного числа в котловой воде, которое должно быть не менее 100—200.

3. Предельное количество фосфата Φ_1 в граммах, подлежащее введению в котел на первые сутки, определяется по формуле

$$\Phi_1 = 41HB + 41HD + aB \text{ грамм } Na_3PO_4 \cdot 10H_2O \ (100\%),$$

где H — общая жесткость питательной воды в немецких градусах; D — суточный расход питательной воды в *м³*; B — рабочий водяной объем котла в *м³*; a — принятый для данного котла избыток фосфата.

При $C\%$ химически чистой соли в техническом фосфате Φ_2, применяемом для фосфатирования,

$$\Phi_2 = \frac{(41HB + 41HD + aB) \cdot 100}{C} \text{ грамм } Na_3PO_4 \cdot 10H_2O(C\%).$$

Предельное количество подлежащего введению в котел едкого натра NaOH при содержании $C_1\%$ NaOH в техническом продукте на первые сутки равняется $NaOH = \frac{200 \cdot B \cdot 100}{C_1}$ *г* едкого натра (технического).

4. Количество реагентов (фосфата и едкого натра), подлежащих введению в котел в течение всех последующих суток фосфатно-щелочного режима котла, определяется в соответствии с данными анализа котловой воды на содержание фосфата и щелочность (натронное число) и указанными выше нормами содержания фосфатов и едкого натра в котловой воде.

5. Указанная норма натронного числа 100—200 *мг*) является низшей границей щелочности котловой воды, необходимой и достаточной для обеспечения оптимального антинакипного действия фосфата и предотвращения образования кислых моно- и дифосфатов, опасных с точки зрения коррозии стенок котла. Щелочность котловой воды может быть в зависимости от характера местных условий и

НТБ УДУНТ (ДИТ)

выше указанной. Однако она не должна переходить известного предела, опасного с точки зрения вспенивания котловой воды и загрязнения насыщенного пара. Этот предел должен быть определен для данного котла в соответствии с условиями его эксплоатации экспериментальным путем.

Б. ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРОВ

1. Присадка фосфата натрия (Na_3PO_4 $10H_2O$) и едкого натра производится в виде их растворов, заготовляемых в количествах, обеспечивающих бесперебойное проведение фосфатнощелочного режима.

2. Растворы реактивов надлежит изготовлять всегда одной и той же определенной концентрации, величина которой устанавливается в зависимости от условий проведения фосфатнощелочного режима данного котельного агрегата или ряда их.

3. Приготовление растворов целесообразно производить в специальном баке, снабженном рейкой с нанесенными на ней делениями, из которых каждое показывает определенную часть объема бака (например, 100 *л*). Определив отсчетом соответствующего деления на рейке объем, занимаемый свежеприготовленным раствором, и установив анализом его крепость, нетрудно быстро получить раствор, отвечающий точно необходимой концентрации. Для растворения фосфата и едкого натра следует применять конденсат.

4. Все манипуляции с едким натром надлежит производить со строгим соблюдением мер предосторожности (защитная прозодежда, очки и т. п.), предусматриваемых правилами охраны труда при обращении с опасными для здоровья химпродуктами. В техническом отношении, а также с точки зрения охраны труда, целесообразно производить растворение каустика целым барабаном в железном баке достаточных размеров, снабженном крышкой, который одновременно служил бы и резервуаром для более или менее длительного хранения приготовленного концентрированного раствора едкого натра.

В. ВВЕДЕНИЕ РЕАГЕНТОВ В КОТЛЫ

а) Общие замечания

1. Система ввода фосфатов путем присадки реагента в питательную магистраль или непосредственно в котел имеет тот основной недостаток, что котел превращается при этом в реакционный резервуар, в котором остаточные количества накипеобразователей, содержащихся в поступающей в котел питательной воде, вступают в реакции обменного разложения с фосфатом натрия, приводя к образованию взвешенных веществ, в значительной мере увеличивающих способность к вспениванию котловой воды.

2. Наиболее рациональным является поэтому коррекционное доумягчение всей питательной воды фосфатами (с некоторой передозировкой реактива против теоретической нормы) до поступления ее в питательную систему при более или менее высоком подогреве

РБ УДУНТ (ДИТ)

(до 100° и несколько выше 100° С) в соединении с тщательной фильтрацией через достаточно плотные кварцевые фильтры, гарантирующие полностью отсутствие запрашивания питающей системы (т. е. трубопровода, насоса подогревателя, экономайзера) осадками, образующимися при взаимодействии солей остаточной жесткости питательной воды с фосфатом.

3. Способ коррекционного доумягчения воды вне котла является, однако, до сего времени в Союзе технически не освоенным, ввиду чего в данный момент приходится применять лишь обычный метод внутрикотловой коррекционной обработки воды путем присадки фосфата к поступающей в котел питательной воде или непосредственно к котловой воде.

4. Дозировка реагентов должна производиться таким образом, чтобы она позволяла на всем протяжении работы котла поддерживать в нем концентрацию PO_4''' и щелочи на установленном для данного котла и для данных условий его работы (нагрузки, уровня воды и пр.) нормальном уровне (10—20 *мг/л* P_2O_5).

5. Ввод реагента в котел может производиться непрерывно или периодически. Основное затруднение, с которым неизбежно связано применение периодической дозировки, заключается в необходимости ввода в котел известного избытка фосфата, которое обеспечило бы к моменту следующего ввода его наличие в котловой воде требуемого минимального избытка (около 10 *мг/л* P_2O_5).

Во избежание опасности вспенивания и уноса этот избыток реагента должен быть минимальным, в особенности в начале фосфатирования, когда фосфат вступает в реакцию не только с солями жесткости котловой воды, но и с остатками (хотя бы и небольшими) старой накипи, поскольку таковая не была удалена полностью при предварительной очистке котла. Отсюда в свою очередь возникает необходимость в более частых дозировках фосфата.

Наиболее рациональной с точки зрения эксплоатации надлежит поэтому считать непрерывную дозировку реагентов.

б) Техника введения реагентов в котел

1. Непрерывный ввод реагентов

Способ непрерывной дозировки может быть осуществлен с помощью дозировочного устройства, показанного на фиг. 85. Последнее состоит из открытого деревянного бака *A* для раствора фосфата и расположенного под ним закрытого железного дозировочного бака *B*; этот последний соединен тонкими трубками с баком *A* и трубопроводом, подающим питательную воду. Дозировочный бак *B* заполняется раствором фосфата из бака *A* через вентиль C_3 и с помощью вентилей C_1 и C_2 присоединяется к питательному трубопроводу в двух местах — до и после поставленной на нем дроссельной шайбы. Под действием диференциального давления, создаваемого дроссельной шайбой, некоторое количество питательной воды поступает в дозировочный бачок и вытесняет такое же количество раствора реагента, который через вентиль C_2 попадает в питательный

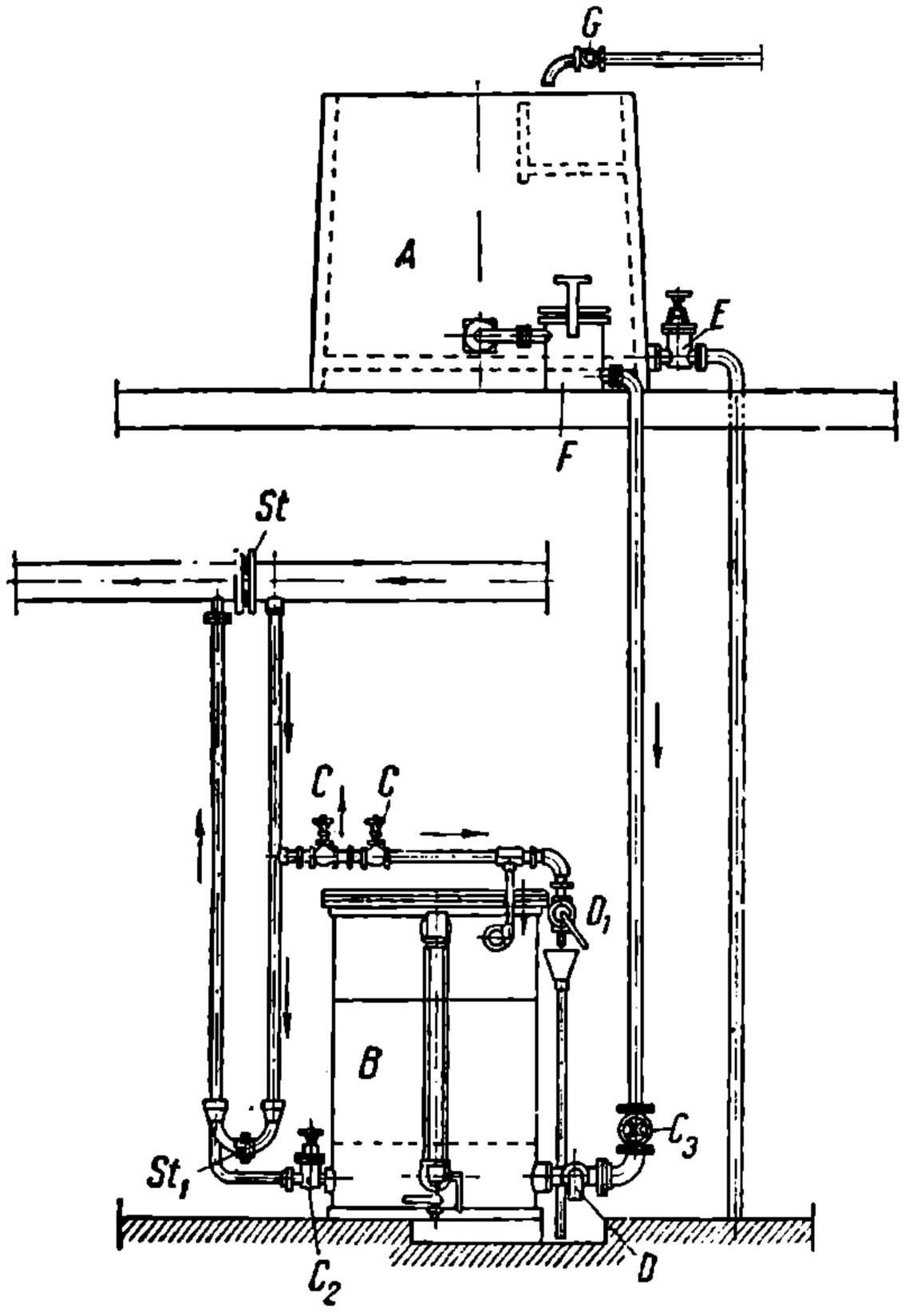
НБ УДУНТ (ДИТ)

трубопровод, где и смешивается с питательной водой. Приток реактива регулируется с помощью вентиля *C*. Небольшой стеклянный поплавок, находящийся в водоуказательном стекле, которым снабжен дозирующий бак, тонет в воде и плавает на поверхности имеющего несколько больший удельный вес раствора фосфата. Таким образом по положению поплавка можно судить о количестве раствора фосфата, находящегося в дозировочном бачке. Для обеспечения бесперебойной дозировки устройство состоит не из одного, а из двух дозировочных бачков, работающих посменно.

2. Периодический ввод реагентов

1. Периодический ввод реагентов в котел может применяться или в качестве самостоятельного метода присадки или в комбинации его с непрерывной дозировкой для корректирования последней по каждому котельному агрегату в отдельности.

2. Способ периодической дозировки может быть осуществлен с помощью вытеснительного приспособления для ввода фосфатного раствора непосредственно в каждый котел за счет перепада давления в напорной линии питательной магистрали.



Фиг. 85. Дозировочное устройство фирмы „Пермутит".

Г. ПРОДУВКА

Фосфатнощелочный режим должен сопровождаться продувками фосфатируемого котла в целях удаления из него взвешенных веществ (шлама) и длительного поддержания концентраций ингредиентов в котловой воде, не достигающих критических (предельных), т. е. таких, превышение которых непосредственно влечет за собой загрязнение насыщенного пара.

IV. КОНТРОЛЬ

А. ОБЩИЕ ЗАМЕЧАНИЯ

1. Непременным условием правильного ведения фосфатного режима и надлежащего контроля за ним является наличие надлежа-

НБ УДУНТ (ДІТ)

щей аппаратуры (медных или в крайнем случае железных змеевиковых холодильников) для отбора проб котловой воды и получения конденсата насыщенного пара для анализа.

2. Отбор пара следует производить из паропроводов на вертикальных участках между паросборником и перегревателем как можно дальше от колен.

Отбор проб котловой воды надлежит производить из переднего верхнего барабана.

3. Необходимость производства продувок предполагает наличие измерительной аппаратуры для учета паропроизводительности котла и количеств продувочной воды.

Б. ХИМИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ ПРИ ФОСФАТИРОВАНИИ

Основными объектами химического контроля при фосфатировании являются:

а) химические свойства питательной и котловой воды и конденсата насыщенного пара;

б) концентрация растворов реагентов.

Объем, а также частота производства контрольных анализов должны быть сообразованы со специфическими местными условиями работы котельных агрегатов и проведения фосфатнощелочного режима.

Указанные определения могут быть выполнены методами, приведенными в главе «Общий анализ воды».

НБ УДУНТ (ДИТ)

II. ТАБЛИЦА ДЛЯ ПЕРЕСЧЕТА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

Требуется найти	Найдено	Фактор	Логарифм
Al	Al_2O_3	0,5291	72357
Ba	$BaCO_3$	0,6961	84264
	$BaSO_4$	0,5884	76970
C	CO_2	0,2727	43573
CO_2	$CaCO_3$	0,4397	64315
	CaO	0,7847	89472
	MgO	1,0913	03793
CO_3	CO_2	1,3636	13470
Ca	$CaCO_3$	0,4004	60252
	CaO	0,7147	85409
	$CaSO_4$	0,2943	46883
$CaCO_3$	CO_2	2,2743	35685
	CaO	1,7847	25157
CaO	CO_2	1,2743	10528
	$CaCO_3$	0,5603	74843
	$CaSO_4$	0,4119	61474
	MgO	1,3906	14321
$CaSO_4$	$BaSO_4$	0,5830	76570
Fe	Fe_2O_3	0,6994	84473
Fe_2O_3	Fe	1,4298	15527
H	H_2O	0,1119	04884
H_3PO_4	$Mg_2P_2O_7$	0,8806	94476
Mg	MgO	0,6032	78044
	$Mg_2P_2O_7$	0,2184	33923
$MgCO_3$	MgO	2,0913	32041
MgO	$Mg_2P_2O_7$	0,3621	55879
NO_3	N_2O_5	1,1481	05999
Na	NaCl	0,3934	59487
	Na_2SO_4	0,3238	51026
NaCl	Cl	1,6486	21712
Na_2SO_4	$BaSO_4$	0,6084	78421
P_2O_5	$Mg_2P_2O_7$	0,6379	80477
S	$BaSO_4$	0,1373	13781
SO_2	$BaSO_4$	0,2744	43836
SO_3	$BaSO_4$	0,3429	53518
SO_4	$BaSO_4$	0,4114	61430
SiO_3	SiO_2	1,2664	10257

НБ УДУНТ (ДІТ)

III. ТАБЛИЦА МНОЖИТЕЛЕЙ ДЛЯ ПЕРЕСЧЕТА ОКИСЛОВ И АНГИДРИДОВ НА МИЛЛИГРАММ-ЭКВИВАЛЕНТЫ

Окислы	Эквивалентный вес	lg	Множитель для пересчета на миллиграмм-эквиваленты	lg
K_2O	47,104	1,67306	0,02123	$\bar{2}$,32694
Na_2O	30,997	1,49132	0,03226	$\bar{2}$,50868
CaO	28,035	1,44770	0,03567	$\bar{2}$,55230
MgO	20,16	1,30449	0,04960	$\bar{2}$,69551
FeO	35,92	1,55534	0,02784	$\bar{2}$,44466
Fe_2O_3	26,613	1,42509	0,03758	$\bar{2}$,57491
Al_2O_3	16,99	1,23019	0,05886	$\bar{2}$,76981

Ангидриды	Эквивалентный вес	lg	Множитель для пересчета на миллиграмм-эквиваленты	lg
N_2O_5	54,008	1,73245	0,01852	$\bar{2}$,26755
N_2O_3	38,008	1,57988	0,02631	$\bar{2}$,42012
SO_3	40,03	1,60239	0,02498	$\bar{2}$,39761
CO_2	22,000	1,34242	0,04546	$\bar{2}$,65758
P_2O_5	23,673	1,37425	0,04224	$\bar{2}$,62575
SiO_2	30,03	1,47756	0,03330	$\bar{2}$,52244

НБ УДУНТ (ДНТ)

IV. ТАБЛИЦА МНОЖИТЕЛЕЙ ДЛЯ ПЕРЕСЧЕТА КАТИОНОВ И АНИОНОВ В МИЛЛИГРАММ-ЭКВИВАЛЕНТЫ

Катионы	Эквивалентный вес	lg	Множитель для пересчета в миллиграмм-эквиваленты	lg
$H^{\cdot}$	1,0078	0,00337	0,9923	$\bar{1}$,99663
$K^{\cdot}$	39,104	1,59222	0,02557	$\bar{2}$,40778
$Na^{\cdot}$	22,997	1,36167	0,0434	$\bar{2}$,63833
$NH_4^{\prime}$	18,039	1,25622	0,0554	$\bar{2}$,74378
$Ca^{\cdot\cdot}$	20,035	1,30179	0,0499	$\bar{2}$,69821
$Mg^{\cdot\cdot}$	12,16	1,08493	0,0322	$\bar{2}$,91507
$Fe^{\cdot\cdot}$	27,92	1,44592	0,0358	$\bar{2}$,55408
$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$	18,63	1,26982	0,0537	$\bar{2}$,73018
$Al^{\cdot\cdot\cdot}$	8,99	0,95376	0,1112	$\bar{1}$,04624
$Mn^{\cdot\cdot}$	27,465	1,43878	0,0364	$\bar{2}$,56122

Анионы	Эквивалентный вес	lg	Множитель для пересчета в миллиграмм-эквиваленты	lg
Cl'	35,457	1,54970	0,02820	$\bar{2}$,45030
$NO_3^{\prime}$	62,008	1,79245	0,01613	$\bar{2}$,20755
$NO_2^{\prime}$	46,008	1,66283	0,02174	$\bar{2}$,33717
$SO_4^{\prime\prime}$	48,03	1,68151	0,02082	$\bar{2}$,31849
$HCO_3^{\prime}$	61,007	1,78539	0,01639	$\bar{2}$,21461
$CO_3^{\prime\prime}$	30,000	1,47712	0,03333	$\bar{2}$,52288
$PO_4^{\prime\prime\prime}$	31,673	1,50069	0,03157	$\bar{2}$,49931
$HS^{\prime}$	33,067	1,51940	0,03024	$\bar{2}$,4
$S^{\prime\prime}$	16,03	1,20493	0,06238	$\bar{2}$,79507
$SiO_3^{\prime\prime}$	38,03	1,58013	0,02629	$\bar{2}$,41987

НБ УДУНТ (ДИТ)

V. ФОРМА ПРОТОКОЛА АНАЛИЗА ВОДЫ

Подробный адрес пробы ..... Анализ № .....

..... Аналитик .....

РЕЗУЛЬТАТЫ АНАЛИЗА

А. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Цвет ..... взвешенные вещества .....

осадок ..... прозрачность .....

изменение при стоянии .....

Б. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Катионы	Содержание в 1 л		% миллиграмм-эквивалентов	Анионы	Содержание в 1 л		% миллиграмм-эквивалентов
	мг	миллиграмм-эквивалентов			мг	миллиграмм-эквивалентов	
$K^{\cdot}$	.....	.....	.....	Cl'	.....	.....	
$Na^{\cdot}$	.....	.....	.....	SO_4''	.....	.....	.....
$Ca^{\cdot\cdot}$	.....	.....	.....	NO_3'	.....	.....	.....
$Mg^{\cdot\cdot}$	.....	.....	.....	NO_2'	.....	.....	.....
$Fe^{\cdot\cdot}$	.....	.....	.....	HCO_3'	.....	.....	.....
.....	.....		.....	SiO_3''	.....	.....	.....
Итого	.....	.....	.....	Итого	.....	.....	.....

Сухой остаток при 180° С

Остаток после прокаливания

Потеря при прокаливании .....

Fe_2O_3 .....

Al_2O_3 .....

CO_2 свободная .....

Реакция (pH) .....

Жесткость общая .....

» карбонатная .....

Окисляемость (мг/л O_2) .....

.....

..... " ..... 193 ..... г.

Заведующий лабораторией

Аналитик

НБ УДУНТ (ДИТ)

VI. АНАЛИЗ НАКИПИ

(Форма Германского общества владельцев крупных паровых котлов) [1]

СОСТАВ НАКИПИ В %

Потеря при прокаливании

в том числе воды (H_2O) . .
углекислоты (CO_2)
масла . .
органических веществ (за исключением масла) .....

Растворимых в воде веществ всего

в том числе извести (CaO) .
магнезии (MgO)
натрия (Na_2O) .
сульфатов (SO_3)

Вещества, растворимые в кислотах, всего

в том числе полуторные кислоты (Fe_2O_3, Al_2O_3)
извести всего (CaO) . .
связанной с CO_2
„ SO_3
„ „ „ SiO_2
магнезии (MgO)
сульфатов (SO_3) .
силикатов (SiO_2) . .

Веществ, не растворимых в кислотах, всего

в том числе окиси железа (Fe_2O_3)
извести (CaO) .
магнезии (MgO)
сульфатов (SO_3) .
силикатов (SiO_2) . .

Сумма

На основе приведенных данных состав исследованной накипи примерно следующий:

воды (H_2O) . . . .
карбоната кальция ($CaCO_3$) .
сульфата кальция ($CaSO_4$) . .
гидрата окиси магния $Mg(OH)_2$.
масла .
органических веществ (за исключением масла) .
силикатов . . . . . .

Сумма

[1] Эксплоатация котельных установок, Энергоиздат, 1933.

НБ УДУНТ (ДИТ)

VII. ОРИЕНТИРОВОЧНЫЕ НОРМЫ ДЛЯ ОЦЕНКИ СВОЙСТВ ПИТАТЕЛЬНОЙ, КОТЛОВОЙ И ДР. ВОДЫ

Показатели	Конденсат турбин	Дестиллат	Очищенная вода (содово-известковым способом)	Питательная вода [1]		Котловая вода		Насыщенный пар (конденсат насыщенного пара)
				30 *кг/см²*	60 *кг/см²*	30 *кг/см²*	60 *кг/см²*	
Щелочность *M* .	<0,2	<0,3	5°—5,5°	—	—	—	—	<0,3
Щелочность *P*	0	0	2,75°—3,0°	—	—	—	—	0
Натронное число .	—	—	—	—	—	не <100 [2]	не <100 [2]	—
Жесткость в немецких градусах	<0,2	не >0,2	<1,0° [3]	<0,5°	0,1—0,3	—	—	<0,2
Сухой остаток в *мг/л* при 180°	—	12	—	—	—	не >3 000	не >1 500	—
Плотность ° Боме .	—	—	—	—	—	не >0,3°	не >0,15	—
Окисляемость *мг/л* O_2	<1,0	не >1,0	—	не >5	не >5	не >125	не >125	—
Кислород *мг/л* O_2 . .	не >0,05	—	—	не >0,05	0,01—0,03	—	—	—
Углекислота CO_2 *мг/л*	—	—	—	—	—	—	—	не >30
Масло *мг/л* . .	—	—	—	не >3—5	не >2—3	—	—	—
P мг/л .	—	—	—	—	—	5—20	5—20	—

[1] Для горизонтально-водотрубных котлов.
[2] При наличии фосфатирования котловой воды; верхний предел щелочности см. стр. 232.
[3] При подогреве до 80—90°С.

НБ УДУНТ (ДПТ)

VIII. ТАБЛИЦА ПЕРЕВОДА ГРАДУСОВ БОМЕ СОДОВОГО РАСТВОРА В ПРОЦЕНТЫ И НЕМЕЦКИЕ ГРАДУСЫ

Плотность в ° Боме	Крепость содового раствора		Удельный вес в *г/см*³	Плотность в ° Боме	Крепость содового раствора		Удельный вес в *г/см*³
	в %	в немецких градусах			в %	в немецких градусах	
1,0	0,63	333	1,007	1,5	0,97	513	1,010
2,0	1,31	693	1,014		1,67	883	1,018
3,0	2,04	1 079	1,022	3,5	2,47	1 307	1,025
4,0	2,9	1 540	1,029	4,5	3,22	1 720	1,032
5,0	3,54	1 873	1,036	5,5	3,94	2 085	1,040
6,0	4,35	2 302	1,045	6,2	4,52	2 391	1,046
6,4	4,69	2 481	1,048	6,6	4,86	2 571	1,049
6,8	5,03	2 666	1,051	7,0	5,19	2 746	1,052
7,2	5,35	2 830	1,053	7,4	5,51	2 915	1,055
7,6	5,67	3 000	1,056	7,8	5,83	3 084	1,058
8,0	5,99	3 169	1,060	8,5	6,39	3 381	1,063
8,0	6,79	3 592	1,067	9,5	7,20	3 804	1,071
10,0	7,61	4 026	1,075	10,5	8,05	4 259	1,071
11,0	8,50	4 497	1,083	11,5	8,93	4 725	1,087
12,0	9,35	4 941	1,091	12,5	9,79	5 180	1,095
13,0	10,24	5 428	1,100	14,0	11,17	5 910	1,108
15,0	12,11	6 407	1,116	16,0	13,13	6 958	1,125
17,0	14,13	7 489	1,134	18,0	15,13	8 020	1,142
19,0	16,23	8 600	1,152	—	—		—

НБ УДУНТ (ДНТ)

IX. ТАБЛИЦА ДЛЯ ПЕРЕСЧЕТА ГРАДУСОВ БОМЕ НА УДЕЛЬНЫЕ ВЕСА

$$\text{Удельный вес} = \frac{144{,}3}{144{,}3 - {}^{\circ}\text{Боме}}$$

Боме	Удельный вес	° Боме	Удельный вес	° Боме	Удельный вес	° Боме	Удельный вес
0	1,000	1	1,007	2,0	1,014	3,0	1,022
0,1	1,001	1,1	1,008	2,1	1,015	3,1	1,023
0,3	1,002	1,3	1,009	2,2	1,016	3,3	1,024
0,4	1,003	1,4	1,010	2,4	1,017	3,4	1,025
0,6	1,004	1,5	1,011	2,5	1,018	3,5	1,026
0,7	1,005	1,7	1,012	2,6	1,019	3,7	1,027
0,9	1,006	1,8	1,013	2,7	1,020	3,8	1,028
		1,9	1,013	2,9	1,021	4,0	1,029

X. ТЕХНИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ НА КАЛЬЦИНИРОВАННУЮ СОДУ И СЕРНОКИСЛЫЙ ГЛИНОЗЕМ

Кальцинированная сода (ОСТ 4892) должна удовлетворять следующим техническим условиям:

1) должна быть белой, порошкообразной и растворимой в воде; при растворении допускается мелкая муть;

2) потеря при прокаливании в двойном тигле не более 4%;

3) содержание Na_2CO_3 не менее 98%;

4) содержание Na Cl не более 1%;

5) содержание Na_2SO_4 не более 0,1%.

Цифры пп. 3, 4 и 5 относятся к веществу, прокаленному в двойном тигле.

Сернокислый глинозем (сорт В, ОСТ 1895).

Технические условия:

а) Al_2O_3 не менее 13,5% или $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18\ H_2O$ не менее 88,3%;

б) окиси железа Fe_2O_3 не более 0,8%;

в) закиси железа FeO не более 0,1%;

г) свободной H_2SO_4 не более 0,1%;

д) нерастворимого остатка (прокаленного) не более 1,0%.

НБ УДУНТ (ДИТ)

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Алюминат бария 77, 102
— воды 192 и след.
— извести 219
— котельной накипи 221
— реагентов 219
— едкого натрия 220
— известковой воды 219
— соды 219

Бальке, дегазер 151
— испаритель 691
— пластинчатый кипятильник 100
Барий, соли бария для умягчения 102
Березниковская ТЭЦ (водоочистка на ТЭЦ) 137
Бикарбонат кальция 50
— магния 50
Бросание котловой воды 30

Ввод питательной воды в паровое пространство 101
Вещества органические 35, 66, 213
Вермикулит 129
Виды накипи 10, 11
Вода для испарителей 64
— — охлаждения конденсаторов 64
— котловая 59
Водоочиститель 69
— Гордона 116, 117
— Пекар 121
— Рейхлинга 78
— «Струя» 112
— Штейнмюллера 112
Вода, требования, предъявляемые к воде, 51
Воды природные, классификация 178
Вспенивание 30

Газовая коррозия 43, 45, 46
— защита 160
Газы 42
Гидролиз, коррозия как следствие гидролиза 21
Гипс 8, 17, 18, 48
— вторичное образование гипсовой накипи 49
— модификация гипса 48
— первичное образование гипсовой накипи 49
— третичное образование гипсовой накипи 49
Гипсовая накипь 8
Глаукониты 127
Гумусовые вещества 8, 36, 42

Дегазация 147 и след.
Дегазер Бальке 151
— Бюринга 149
— Зейферта 153
— фирмы Атлас-Верке 150
— Шпура 150
Дегазация с помощью вакуума 151
— фильтры для дегазации 154
— химические методы 152
Декремнизация 79
Дестилат 58
Дисперсоиды, грубые дисперсоизы 35, 66
Добавок 56

Едкий натрий, анализ 220

Жаротрубные котлы 52
Жесткость 47, 50, 59
— карбонатная 47
— некарбонатная (постоянная) 48
— общая 47

Загрязнения в питательной воде 32
Застой тепла 16, 21
Защитное (стабилизирующее) действие коллоидов 38, 39

Известковая вода 105
Известь, расчет присадки извести 118, 219
Износ трубок пароперегревателя 25
Ионы 42
Импфирование 145
— едким натром 101
Испарение под разрежением (вакуум-испарители) 90
Испарители 90—98
Испарители высокого давления 94
— низкого давления 92
Испаритель фирмы Атлас-Верке 94
— Викерса 98
— Праш и Буйон 98
— Шмидта 96

НБ УДУНТ (ДПТ)

Кислород 43, 46, 209—213
Классификация загрязняющих воду примесей 34
Коагуляция 77, 78, 79
Коллоиды 34, 36
Комбинированное пермутитовое умягчение 136
Конденсат 58
Контактный метод умягчения 122
Концентрация водородных ионов 193
— солей в котловой воде 60
Коррекционный способ 10, 14, 163
Коррозия кислородная 46
— котельного материала 18, 20
Котел Атмос 53
— Бенсона 53
— Деффлера 53
— Шмидта 53
Котельная накипь, анализ 221
— — виды 8
— — классификация 10
— — силикатная 9, 17, 39
— — средства для предотвращения 163
— — теплопроводность 8, 17
— — толщина, критическая 18
Котловая вода 30, 59, 165
— — обратный ввод в котел 120, 121
— — плотность 59
Котлы весьма высокого давления 56
— водотрубные вертикальные 52
— паровые с жаровыми трубами 52
— секционные 32, 52
Коэфициент вспенивания 32
— упаривания 186
— теплопроводности 17
Кремневая кислота 9, 40, 79
Круговой процесс коррозии 21, 22

Ленточные сетки 68
Локальные токи 22
Луганская ТЭЦ (водоочистка на ТЭЦ) 140

Магний, карбонат магния, жесткостный эквивалент 47
— соли магния 51
— хлористый 5
Масло, удаление из воды 79
Масляный слой, теплопроводность 17
Материал для пароперегревателей 27
Мембранный насос 143, 144
«Мишер» (реактор) 142
Молекулярные диперсоиды 42

Накипь, критическая толщина 18
Натрий, едкий натрий 28
— сульфат натрия 28
— фосфат натрия 28, 29, 63, 165, 166
Натронное число 61, 230, 232
Неопермутит 130
Нитраты 51

Обезкислороживание, фильтр фирмы Гюльсмейера 153
— химические способы 152
Обработка воды (водоподготовка) 66
— солями алюминия 77
Образование пузырьков пара 172
— хлопьев 77, 78
Окисление — см. коррозия
Отношение соды; сульфаты 62
Отскакивание корок накипи 18
Отстаивание 71
Очистка (умягчение едким натром) 118
Оценка питательной воды 51

Паровое пространство (ввод питательной воды) 101
Паровые котлы, типы 52
Пароперегреватели, износ трубок 23
Пережог горючего 15
Пермутирование (метод катионного обмена) 123
Пермутитовые массы 127
Питательная вода для паровых котлов 51
Плотность котловой воды 59, 60
Поверхностное натяжение 38
Поверхностные воды 6
— слои 38
Повреждение листов 18, 19
Праш и Буйон, испаритель 96, 98
Присадка реагентов, расчет 118, 119, 120
Приспособления для дозировки 107
Продувка 176
Процесс накипеобразования 11

Равновесие, диаграмма равновесия $CaSO_4$ и $CaSO_3$ в растворе 12
Раздатчик диференциального давления 109
— Зейферта 108
— реагентов фирмы Рейхлинт 108
— физико-химический 109
Разложение пара 22, 26
Размер частиц запрязняющих воду примесей 35, 36
Разность потенциалов 22
Разъедание под действием пара 22
Растворимость гипса 49
Реагенты для умягчения 102
Решетчатые сита 68
Роль котельного камня 14

Сатуратор 105, 111, 114, 116
Силикатная накипь 39, 40
Содовый способ (регенеративный) 120
Содо-сульфатное отношение 62
Солерастворитель 137
Соли 46
Сопротивление котельных листов 17
Сорта стали для трубок пароперегревателей 27, 28
Способ катионного обмена 123
— Неккара 120

НБ УДУНТ (ДИТ)

Способы осаждения 102
— отстаивания 71
— очистки, выбор 189
Сульфат кальция — см. гипс
Схемы водоумягчения 105, 106. 119

Таннин 61. 170
Температура котельного листа 16
Тепловые аккумуляторы 102
Теплопередача 15
Термическое умягчение (импфирование едким натром) 100, 101
Транскристаллическая структура накипи 10
Требования, предъявляемые к питательной воде, 33, 51

Удаление взвешенных веществ (осветление) 66
— коллоидальных примесей 77
Удаление кремневой кислоты (декремнизация) 79
Углекислота, роль 45
Удаление масла 79
Ультрафильтры 40
Умягчение воды 100
— регенеративный способ 120
Умягчение содой 120
— содово-известковый способ 104
— с применением едкого натра 118
— термическое 100
— химическое 102
Устройство для ввода питательной воды 101

Физико-химические явления при накипеобразовании 11, 12, 13, 14
Фильтр Зейферта 75, 76
— гравийные 74
— пермутитовые 133
— из древесной шерсти 74
— закрытые 76
— открытые 75
Фильтрация 73
Фосфатирование, руководящие указания 230
Фосфатный ион, определение 206
Фосфаты 29

Хлориды, хлорион, определение 208
Хлористый магний 5, 29
Хроматы, бихроматы 29

Щелочная хрупкость 28
Шлам котельный 19

Электроосмос 99
Электролитический способ защиты [illegible]а 175

НБ УДУНТ (ДИТ)

ОГЛАВЛЕНИЕ

Стр.

Предисловие автора 3

Часть первая

ВОДА

I. Значение воды в паровой технике . . . . . .
II. Загрязнения питательной воды и их влияние на эксплоатацию парового котла 32
III. Требования, предъявляемые к воде, применяемой в паросиловом хозяйстве 51

Часть вторая

ВОДОПОДГОТОВКА

I. Удаление из воды загрязняющих примесей грубо дисперсного хозяйства 66
II. Удаление коллоидальных примесей . 77
III. Удаление кремневой кислоты 79
IV. Удаление из воды молекулярно-дисперсных примесей 84
V. Обработка котловой воды 162
VI. Оценка различных вод и выбор надлежащего метода их очистки . . . 178
VII. Краткие руководящие указания к производству исследования воды, химических реагентов, применяемых при умягчении накипи . 191
Заключение . 228

Приложения

I. Общие руководящие указания по фосфатированию котловой воды. 230
II. Таблица для пересчета результатов анализа 237
III. Таблица множителей для пересчета окислов и антидридов на миллиграмм-эквиваленты 238
IV. Таблица множителей для пересчета катионов и анионов в миллиграмм-эквиваленты 239
V. Форма протокола анализа воды 240
VI. Анализ накипи 241
VII. Ориентировочные нормы для оценки свойств питательной, котловой и др. воды 242
VIII. Таблица перевода градусов Боме содового раствора в проценты и немецкие градусы 243
IX. Таблицы для пересчета градусов Боме на удельные веса 244
X. Технические условия на кальцинированную соду и сернокислый глинозем 244
Алфавитный указатель 245

НБ УДУНТ (ДИТ)

ОПЕЧАТКИ И ИСПРАВЛЕНИЯ
к книге Р. Штумпер «Вода для питания паровых котлов»

Стр.	Строка сверху	Строка снизу	Напечатано	Должно быть
16		18	30 000	300 000
18		15	пара	пар
18		8	$CASO_4$	$CaSO_4$
22	5		$\underset{\text{ржавчина}}{Fe(OH)_2} + MgCl_2$	$\underset{\text{ржавчина}}{Fe(OH)_2} + MgCl_2$
28	2		0,02% S	0,025% S
47		26	$NaHCO_5$	$NaHCO_3$
49	24		котле	котла
49		12	раствора	раствор
58	18		в особенности	(в особенность
58		12	конденсатов	конденсаторов
67		17	осветительных	осветлительной
78	1		осветительной	осветлительных
100	2 в табл. 9, графа 1 справа		Вода H_2O	Вода $2H_2O$
132	24		умягченной	умягчаемой
142	1		вощоств	веществ
142	1		169, 2 356	169, 2; 356
158	15		2 И	2 H_2O
162	4		с помощью с помощью	с помощью
173	21		нами	ими
196		9	0,35	0,2
210	4		вычеркнуть (0° и 760 *мм* рт. ст.).	
232	8		10—20	5—20
232	11		воды (размерами добавка химически очищенной воды, свойствами ее и т. п.).	воды и достигаемым эффектом.
234	17		10—20	5—20
234	23		около 10	около 5
234	24		этот избыток реагента должен быть минимальным,	присадка реагента должна производиться малыми порциями,
242		1	*P*	P_2O_5
245	2, слева		—воды	Анализ воды
245		19, слева	—Пекар	—Некар
245	17, справа		дисперсоизы	дисперсоиды
246	17, слева		Деффлера	Леффлера
246	9, справа		Отношение соды; сульфаты	Отношение сода: сульфаты
246	—	26, справа	$CaSO_3$	$CaCO_3$

НБ УДУНТ (ДИТ)

НБ УДУНТ (ДИТ)

Цена 3 р. Пер. 60 к.

ЭТ—25-5-2

Сканувала Сідорчик О.В.

НБ
УДУНТ
(ДІТ)