

ОПЫТ ЭКСПЛУАТАЦИИ ОПЫТ ЭКСПЛУАТАЦИИ СЛАБОУСНОВНЫХ АНИОНИТОВ НА ВПУ ТЭС ОАО "ГЕНЕРИРУЮЩАЯ КОМПАНИЯ"

*Игнарина Л.М., начальник химической службы,
Молгачева И.В., к.х.н., главный специалист технологического
сектора химической службы
(ООО "ИЦ"Энергопрогресс")*



Игнарина Л.М.



Молгачева И.В.

Ионообменное обессоливание на сегодняшний день остается основным методом подготовки добавочной воды для энергетических котлов. Ассортимент ионитов, предлагаемых сегодня на рынке зарубежными фирмами-производителями, очень велик, и в условиях их конкуренции между собой потребитель нуждается в объективной экспертной оценке качества смол.

Химическая служба ООО "ИЦ"Энергопрогресс" имеет большой опыт как по входному контролю качества поступающих на ВПУ ионитов, так и по эксплуатационному. Проводимый в лаборатории входной контроль ионитов позволяет исключить случаи закупки смол у недобросовестных или некомпетентных поставщиков, а эксплуатационный - создать базу данных, характеризующих свойства ионитов в конкретных условиях.

При входном контроле анализируются потребительские показатели ионитов - гранулометрический состав, динамическая (рабочая) обменная емкость, осмотическая стабильность, а далее проводятся испытания смол на воде конкретных объектов с анализом таких показателей, как степень сорбции анионов слабых кислот и железоорганических соединений для исключения процессов их необратимого отравления.

Проводимые работы позволяют сделать выбор ионитов обоснованным, а условия их эксплуатации - оптимальными. Поэтому вопросы выбора марок и условий эксплуатации ионитов на ХВО традиционно решаются по согласованию с химслужбой, и этот подход многократно себя оправдал.

К примеру, исключается необоснованный отказ от продукции отечественного производства, учитывая критерий соотношения цены и качества. Так, сильнокислотные катиониты и сильноосновные аниониты отечественного производства КУ-2-8 и АВ-17-8 по-прежнему успешно используются в водоподготовке.

Потребность в слабокислотных катионитах на сегодняшний день невелика. Из-за отсутствия отечественного аналога, в схеме подпитки теплосети Заинской ГРЭС эксплуатируются катиониты марки Dowex MAC-3 и Гранион D-113.

Наиболее актуальным является подбор оптимальных марок и условий эксплуатации слабоосновных анионитов, работающих на I ступе-



ни обессоливания. На сегодняшний день на ХВО ОАО "Генерирующая компания" используются следующие слабоосновные аниониты: Амберлайт IRA-96, Амберлайт IRA-67, Дауэкс Marathon WBA, Гранион D-301 и Гранион D-311. Первые партии ионитов Амберлайт IRA-96 и Дауэкс Marathon WBA были закуплены в 1999 г. и введены в эксплуатацию в начале 2000 г.; отработав 7 лет, по своим рабочим характеристикам они остаются пригодными к дальнейшей работе. Анионит марки Гранион D-301 (китайского производства) впервые был взят на промышленные испытания в сентябре 2002 г. на ХВО Казанской ТЭЦ-3 и до настоящего времени эксплуатируется с удовлетворительными показателями.

Как известно, на I ступени анионирования происходит удаление большей части органических примесей, содержащихся в обрабатываемой воде. От того, насколько это удаление эффективно, зависит работа заключительной ступени обессоливания - сорбция анионов слабых кислот на высокоосновном анионите. От состояния последнего зависят содержание натрия и величина удельной электрической проводимости обессоленной воды, поскольку высокоосновные аниониты, как правило, весьма подвержены "отравлению" органическими примесями. Следствием этого становится приобретение ими амфотерных свойств, из-за которых они, подобно катионитам, задерживают на себе ионы натрия при регенерации и десорбируют их в рабочем цикле.

Использование слабоосновных анионитов макропористой структуры Амберлайт IRA-96, Дауэкс Marathon WBA и Гранион D-301, взамен ранее применяемых отечественного АН-31 и среднеосновного Варион AD, позволило существенно снизить удельные расходы щелочи в схемах подготовки обессоленной воды. Но при этом важно было выяснить, насколько восстанавливаются рабочие характеристики данных смол и возможно ли дальнейшее снижение расходов щелочи на регенерацию без создания условий, приводящих к их преждевременному "старению". Последнее недопустимо не только из-за высокой стоимости смол, но и потому, что состояние слабоосновного анионита, также как и сильноосновного, влияет на качество обрабатываемой воды.

Исследование слабоосновных анионитов в эксплуатационных условиях проводилось практически на всех ХВО энергосистемы ОАО "Генерирующая компания", отличающихся качеством исходной воды и схемами ее подготовки.

Количество щелочи на регенерацию, как правило, определяется суммой анионов минеральных кислот, поглощенных смолой в рабочем цикле. Слабоосновные аниониты, применяемые на первой ступени анионирования, имеют в своем составе некоторое количество сильноосновных функциональных групп, которые сорбируют анионы слабых кислот. В результате, помимо поглощения хлоридов и сульфатов, наблюдается поглощение анионов угольной кислоты и в редких случаях кремнекислоты. Ранее предполагалось, что к моменту отключения фильтров I ступени по "проскоку" хлоридов анионы слабых кислот, в том числе и угольной, в виде "залпового" выброса поступают в фильтрат, полностью десорбируясь с ионита. Но при более внимательном изучении процессов сорбции-десорбции угольной кислоты было замечено, что часть ее остается на фильтрующем материале. Поэтому в сумму анионов минеральных кислот при подсчете значений динамической

обменной емкости (ДОЕ) должна входить и концентрация анионов угольной кислоты в обрабатываемой воде с коэффициентом, учитывающим ее фактическое поглощение.

Исследования процессов сорбции-десорбции углекислоты, проведенные специалистами химслужбы на ХВО энергосистемы, показали, что ее поглощение на "свежих" анионитах может составлять до 90% от поступившего количества, что необходимо учитывать при подсчете ДОЕ и расхода щелочи на регенерацию. Иначе возникает ситуация, при которой новый анионит начинает эксплуатироваться в "голодном" режиме.

В процессе эксплуатации также было установлено, что сильноосновные группы, присутствующие на слабоосновном анионите, постепенно "отравляются" и сорбция углекислоты уменьшается, составляя от 20 до 60% от поступившего количества, в зависимости от состава воды и схемы водоподготовки.

Что касается кремнекислоты, то ее сорбция может происходить только в начале фильтроцикла. К его окончанию, в отличие от углекислоты, кремнекислота полностью вытесняется.

Органические вещества, присутствующие в обрабатываемой воде, частично, в виде анионов, могут взаимодействовать с ионообменными группами анионита, частично - непосредственно с его матрицей. Поскольку не существует практической возможности проведения анализа воды с четким определением состава данной "органики", невозможно рассчитать расход щелочи, необходимый для ее вытеснения при регенерации. Поэтому на регенерацию задается некоторый избыток щелочи, предназначенный для удаления органических веществ. В противном случае их неполная десорбция при регенерации будет сопровождаться постепенным накапливанием на смоле, приводящим к прогрессирующему снижению рабочих показателей.

Для оценки негативного воздействия органических веществ на аниониты применяются следующие показатели: индекс загрязнения обрабатываемой воды органическими веществами (ИОВ) и нагрузка по органическим веществам (ОВ) на анионит за рабочий цикл.

При проведении контрольных наблюдений выяснилось, что только на одной из 6-ти обследованных ХВО слабоосновные аниониты могут периодически попадать в режим "отравляющего" действия ОВ. Главным образом, это было связано с наличием на данной ХВО схемы повторного использования отработанных регенерационных растворов с одноименных фильтров. На остальных ХВО такие величины, как индекс загрязнения обрабатываемой воды или максимально допустимая органическая нагрузка, составили не более 50% от рекомендуемых значений.

Сейчас расход щелочи на регенерацию слабоосновных анионитов составляет более 1,5 г-экв/г-экв, что оправдано при повышенном содержании "органики" в обрабатываемой воде, но от которого можно было бы отойти, поскольку выяснилось, что содержание "органики" на входе анионитовых фильтров I ступени вполне удовлетворительно с точки зрения допустимых значений. Но этого делать нельзя по той причине, что метод перманганатной окисляемости не позволяет проанализировать общее содержание органических веществ, поэтому есть вероятность присутствия "техногенной органики", не окисляющейся перманганатометрически, но отрицательно воздействующей на аниониты.

Подведение баланса по процессам сорбции и десорбции "органи-





ки" также подтвердило тот факт, что слабоосновные аниониты на ХВО работают в режиме, исключающем "отравление" органическими веществами. Было установлено, что степень десорбции органических примесей зависит от задаваемого расхода щелочи, наличия и интенсивности взрыхления, времени контакта материала с регенерационным раствором, степени десорбции "органики" в предыдущей регенерации, а также продолжительности рабочего цикла перед регенерацией. В зависимости от этих факторов степень десорбции органических веществ может меняться от фильтроцикла к фильтроциклу, но в среднем составляет 100% от количества, сорбированного в рабочем цикле.

Одновременно с балансом по "органике" был подведен баланс по содержанию соединений железа, и было установлено, что степень их десорбции стабильно составляет не более 20-25%. Если и говорить об "отравлении" анионитов из-за постепенного накопления на них примесей, присутствующих в обрабатываемой воде, то более "опасными", по видимому, являются соединения железа. По литературным данным, они являются катализаторами процессов разрушения гранул анионитов. Норма содержания железа после традиционных предпочисток - не более 300 мкг/дм³, что превышает нормируемые значения для мембранных методов обессоливания и противоточного ионирования. Если бы соединения железа присутствовали в виде катионов, то их сорбция на Н-катионитовых фильтрах I ступени сопровождалась десорбцией при кислотных регенерациях. Но поскольку при значении рН более 10 железо может переходить в анионную форму, оно "транзитом" проходит через Н-катионитные фильтры и сорбируется на анионите. Очевидно, что щелочные регенерации в этом случае не могут способствовать десорбции железа с анионитов. Поэтому для предотвращения "отравления" анионитов ионами железа следует максимально снижать его содержание в обрабатываемой воде. Решить эти задачи на предпочистках, работающих по устаревшим технологиям без кардинальной реконструкции, очень сложно.

По информации фирм-изготовителей, устойчивость слабоосновных анионитов к "отравляющему" действию может быть обеспечена как приданием им макропористой структуры, так и созданием анионитов на акриловой основе, более устойчивой, чем полистирольная.

Для выявления преимуществ полиакриловых анионитов в промышленную эксплуатацию с сентября 2006 г. на ХВО-2 Нижнекамской ТЭЦ были взяты аниониты на акриловой матрице гелевой (Амберлайт IRA-67) и макропористой структуры (Гранион D-311). Исследование акриловых анионитов в условиях эксплуатации показало, что их устойчивость к воздействию органических загрязнений действительно является высокой, однако качество фильтрата по остаточной перманганатной окисляемости ниже, чем у макропористых полистирольных анионитов. Кроме того, обращают на себя внимание высокие удельные расходы воды на отмывку данных материалов, возрастающие с увеличением срока эксплуатации.

Таким образом, более предпочтительными для схем обессоливания ХВО, работающих на исходной воде р. Волги и р. Камы, являются слабоосновные аниониты макропористой структуры на полистирольной основе, которые при высоком сроке эксплуатации позволяют получать воду нормируемого качества при удовлетворительных технико-экономических показателях работы водоочисток.