

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ
БЕЛОРУССКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Филиал БНТУ “Институт повышения квалификации и переподготовки
кадров по новым направлениям развития техники, технологии и экономики
БНТУ”

Кафедра «Метрология и Энергетика»

Реут О.П., Хаютина Е.С., Куличенков В.П.

Водоподготовка для предприятий энергетики

Учебно-методическое пособие для слушателей курсов повышения квалифи-
кации энергетиков и студентов энергетического факультета БНТУ

Электронный учебный материал

УДК 620.9:628.16(075.8)

ББК 31.19я7

X29

Авторы:

Реут О.П., Хаютина Е.С., Куличенков В.П.

Рецензенты:

Карпович С.С., кандидат технических наук,
зав. кафедрой “Новые материалы и
технологии” ИПК и ПК БНТУ

Романенков В.Е., кандидат технических наук,
доцент, вед. науч. сотр. кафедры “Новые
материалы и технологии” ИПК и ПК БНТУ

Методическое пособие предназначено для курсов повышения квалификации в ИПК и ПК БНТУ и может быть использовано специалистами предприятий ГПО “Белэнерго” и студентами энергетического факультета БНТУ.

Белорусский национальный технический университет,
пр-т Независимости, 65, г. Минск, Республика Беларусь

Тел. 2964732

E-mail: rectorat@ipk.by

Регистрационный номер №БНТУ/ИПКиПК-48.2015

© БНТУ, 2015

СОДЕРЖАНИЕ

1 ВВЕДЕНИЕ	4
2 ХАРАКТЕРИСТИКА ПРИРОДНЫХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ВОД	5
2.1 Общие положения	5
2.2 Классификация природных вод	6
2.3 Показатели качества воды	7
3 ПРЕДВАРИТЕЛЬНАЯ ОЧИСТКА ВОДЫ МЕТОДАМИ КОАГУЛЯЦИИ И ОСАЖДЕНИЯ.....	12
3.1 Общие положения	12
3.2 Коагуляция воды сернокислым алюминием.....	13
3.3 Коагуляция воды солями железа.....	14
3.4 Содоизвесткование	17
3.5 Едконатровый метод	18
3.6 Основные факторы, влияющие на процессы коагуляции	18
3.7 Осветление воды	22
4 ОСНОВНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ ПРЕДОЧИСТКИ.....	24
ФИЛЬТРУЮЩИЕ МАТЕРИАЛЫ.....	24
4.1 Осветлители	24
4.2 Осветлительные фильтры.....	28
4.3 Фильтрующие материалы	30
5 УДАЛЕНИЕ ИЗ ВОДЫ ИСТИННО-РАСТВОРЕННЫХ ПРИМЕСЕЙ	31
5.1 Физико-химические основы ионного обмена.....	31
5.2 Ионообменные материалы	35
5.3 Факторы, влияющие на процессы ионного обмена.....	42
5.4 Технологические процессы при ионообменной обработке воды.....	49
5.5 Обессоливание воды	55
5.6 Декарбонизация воды	57
6 ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СХЕМЫ УМЯГЧЕНИЯ ВОДЫ	58
7 ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СХЕМЫ ХИМИЧЕСКОГО ОБЕССОЛИВАНИЯ ВОДЫ	62
7.1 Общие положения	62
7.2 Компоновка оборудования при прямоточной технологии	64
ионного обмена	64
7.3 Противоточные технологии ионного обмена.....	70
8 СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОТИВОТОЧНОЙ.....	76
И ПАРАЛЛЕЛЬНОТОЧНОЙ ТЕХНОЛОГИЙ.....	76
9 ОСНОВНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ СХЕМ ХИМИЧЕСКОГО УМЯГЧЕНИЯ И ОБЕССОЛИВАНИЯ ВОДЫ.....	77
10 ОСНОВНЫЕ ТРЕБОВАНИЯ К КАЧЕСТВУ И ЭКСПЛУАТАЦИИ ИОНООБМЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ.....	80
10.1 Требования к качеству ионитов в зависимости от схемы и технологии их применения на ВПУ ТЭС.....	80
10.2 Эксплуатация карбоксильных (слабокислотных) катионитов.....	82
10.3 Эксплуатация сильнокислотных катионитов	84
10.4 Эксплуатация слабоосновных анионитов.....	88
10.5 Эксплуатация сильноосновных анионитов.....	92
11 МЕМБРАННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В ТЕПЛОЭНЕРГЕТИКЕ.....	93
11.1 Баромембранные процессы	94
11.2 Электромембранные процессы	111
12 ПОДГОТОВКА ВОДЫ ДЛЯ СИСТЕМ ОБОРОТНОГО ОХЛАЖДЕНИЯ	115
12. 1 Общие положения	115
ЛИТЕРАТУРА	118

1 ВВЕДЕНИЕ

Вода является самым распространенным материалом, применяемым почти во всех отраслях промышленности. Это и растворитель различных веществ, среда для протекания разнообразных химических реакций, составная часть многих технических и бытовых продуктов, охлаждающее и нагревающее вещество для деталей машин и аппаратов промышленных агрегатов и в отопительных системах. В теплоэнергетике вода и водяной пар являются рабочим телом для преобразования тепловой энергии (парогенератор) в механическую (турбина), которая далее превращается в электрическую энергию (электрогенератор).

Конечным продуктом теплоэнергетического производства является электрическая и тепловая энергия, а исходным сырьем - заключенная в топливе химическая энергия. Вода в этом производстве используется в качестве промежуточного вещества: в топке парогенератора при сгорании топлива (химической реакции соединения топлива с кислородом) выделяется тепловая энергия, которая через металлические стенки труб передается протекающей в них воде. За счет этого тепла осуществляется переход воды из жидкого в газообразное состояние, т.е. в пар, энергия которого приводит во вращение ротор паровой турбины и находящийся с ней на одном валу электрический генератор. Кроме того, на теплоэлектроцентралях некоторая часть полученной водой тепловой энергии отпускается в виде отборного пара от теплофикационной турбины на промышленные цели и в отопительные системы.

Основным фактором, определяющим эффективность передачи тепловой энергии и последующего её превращения в механическую энергию, является чистота контактирующих с водой и паром поверхностей металла: во-первых, труб парогенератора и, во-вторых, лопаточного аппарата турбины. В первом случае наличие посторонних наслоений на поверхности металла приводит к ухудшению теплопередачи и вызывает перерасход сжигаемого в парогенераторе топлива. Кроме того, снижение теплопередачи может привести, если учитывать высокую температуру в топке (более 1000°C), к пережогу металла и выходу из строя участков труб вплоть до аварийного останова парогенератора. Во втором случае образование даже весьма незначительных отложений посторонних веществ на поверхности лопаток турбины приводит к увеличению сопротивления и соответственно повышению давления, которое для современных мощных турбогенераторов неизбежно приводит к ощутимым потерям электрической энергии. Более значительные и неравномерные отложения на лопатках турбины, если учитывать высокие скорости вращения ротора, могут вызвать повреждение отдельных лопаток вплоть до аварийного останова блока турбина-генератор. Поэтому обеспечение высокого качества теплоносителя является важнейшей задачей.

Для удовлетворения разнообразных требований к качеству воды, потребляемой при выработке электрической и тепловой энергии, возникает необходимость в ее специальной физико-химической обработке. Вода является,

по существу сырьем, которое после надлежащей обработки используется для следующих целей:

- в качестве исходного вещества для получения пара;
- для конденсации отработавшего в паровых турбинах пара;
- в качестве теплоносителя в тепловых сетях и системах горячего водоснабжения;
- для охлаждения различных аппаратов и агрегатов.

Выбор методов обработки воды, составление общей схемы технологического процесса при применении различных методов, определение требований, предъявляемых к ее качеству, существенно зависит от состава исходных вод, типа электростанции, параметров основного оборудования (паровых котлов, турбин), системы теплофикации и горячего водоснабжения.

В настоящее время имеются существенно отличающиеся друг от друга технологии подготовки воды: традиционные с использованием химических реагентов и барометрические – мембранные, практически не использующие реагенты. В данной инструкции в отдельных разделах приведены оба вида технологий.

2 ХАРАКТЕРИСТИКА ПРИРОДНЫХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ВОД

2.1 Общие положения

Вода является прекрасным растворителем как неорганических, так и многих органических веществ и газов. В чистом виде вода в природе не существует. Даже дистиллированную воду нельзя назвать абсолютно чистой, так как в ней сразу же растворяются газы из атмосферы и, вероятно, вымываются химические элементы из стенок сосуда. Природные воды являются растворами тех или иных веществ, с которыми вода контактировала в процессе круговорота.

Вода обладает рядом аномальных свойств: наибольшая плотность воды достигается при положительной температуре, у нее аномально высокие теплота испарения и теплота плавления, удельная теплоемкость, температура кипения и замерзания. Вода кипит при 100°C и замерзает при 0°C . Наибольшая плотность воды при температуре $+4^{\circ}\text{C}$ обеспечивает жизнь в воде и зимой. Плотность чистой воды, свободной от воздуха, при атмосферном давлении $0,1\text{ МПа}$ равна $1,00000\text{ г/см}^3$. При любых других температурах плотность меньше.

Большая удельная теплоемкость – $4,1855\text{ Дж/(г}\cdot^{\circ}\text{C)}$ при 15°C способствует регулированию температуры на Земле из-за медленного нагревания и остывания масс воды. Теплоемкость воды более чем в два раза превышает теплоемкость любого другого химического соединения, чем и объясняется выбор воды в качестве рабочего тела в энергетике.

Аномальное свойство воды – расширение объема при замерзании на 10% обеспечивает плавление льда, то есть сохраняет жизнь подо льдом.

Количественный и качественный состав примесей рек и водоемов зависит от метеорологических условий и подвержен сезонным колебаниям. Так, в весенний паводковый период, после вскрытия льда, воды содержат минимальное количество растворенных солей, однако характеризуются максимальным количеством взвешенных веществ, увлекаемых с поверхности талыми водами. В зимний период в результате питания поверхностного водотока подземными водами его солесодержание достигает максимума. В летнее время состав речной воды определяется соотношением долей поверхностного и подземного стоков.

Качество воды, пригодность ее для конкретного использования оценивают по комплексу показателей, которые дают более объективную их характеристику.

2.2 Классификация природных вод

Природная вода – сложная дисперсная система, содержащая множество разнообразных примесей минерального и органического характера. Дисперсная система состоит из мелких частиц вещества, распределенного в другом веществе (среде). Система называется гомогенной, если внутри нее нет поверхностей раздела, отделяющих друг от друга части системы, различающиеся по свойствам. Гетерогенные системы – системы, внутри которых имеются такие поверхности раздела. Гомогенные системы однофазные, гетерогенные имеют не менее двух фаз.

Природные воды условно разделяются на атмосферные (дождь, снег, туман), поверхностные (реки, озера, пруды, болота), подземные (артезианские скважины) и соленые (моря, океаны, соленые озера). Характер и количество этих примесей определяют качество воды, т.е. характеризуют возможность использования ее для различных целей в промышленности и в быту.

Примеси природных вод по степени дисперсности (крупности) подразделяют на:

- истинно растворенные (ионо- или молекулярно-дисперсные), распределенные в воде в виде отдельных ионов, молекул или небольших комплексов размеров менее 1нм (к ним относятся растворенные в воде соли, кислоты, щелочи, газы);

- коллоидно-дисперсные с размером частиц от 1 до 100нм. Коллоидные частицы не выделяются из воды под действием силы тяжести, не задерживаются фильтрующими материалами (песок, фильтровальная бумага) и различимы только в отраженном свете (опалесценция). В природных водах в коллоидно-дисперсном состоянии находятся различные соединения кремния, алюминия, железа и органические вещества - продукты распада растительных и животных организмов:

- грубодисперсные с размером частиц более 100нм. Грубодисперсные примеси состоят из органических веществ, песка и глины, которые смываются

ся с поверхности земли дождями и талыми водами и являются механическими примесями и осаждаются под действием силы тяжести.

По химическому составу примеси природных вод можно разделить на два типа: минеральные и органические.

К минеральным примесям воды относятся растворенные в ней содержащиеся в атмосфере газы - N_2 , O_2 , CO_2 образующиеся в результате биохимических процессов - NH_3 , CH_4 , H_2S , а также газы, вносимые сточными водами, различные соли, кислоты, основания, в значительной степени находящиеся в диссоциированной форме, т.е. в виде образующих их катионов и анионов. В основном, в поверхностных и артезианских водах содержатся соли, состоящие из следующих ионов:



Органические примеси - гумусовые вещества - попадают в воду за счет отмирания водной флоры и фауны с последующими процессами их химического и биологического распада, вымывания из почв и торфяников органических веществ.

По величине солесодержания поверхностные воды подразделяются на три класса:

- пресные воды с солесодержанием до 1 г/дм^3 ;
- солоноватые – солесодержание $1 - 25 \text{ г/ дм}^3$;
- соленые – солесодержание более 25 г/ дм^3 .

По характеру преобладающего в природной воде аниона выделены три больших класса вод:

- гидрокарбонатные воды (преобладают анионы HCO_3^- или сумма анионов HCO_3^- и CO_3^{2-});
- сульфатные воды (преобладают анион SO_4^{2-});
- хлоридные воды (преобладают анион Cl^-).

2.3 Показатели качества воды

Важнейшими показателями качества воды, определяющими ее пригодность для использования на тепловых электрических станциях, являются: содержание взвешенных веществ, рН, электропроводимость, сухой остаток, жесткость, щелочность, окисляемость, содержание коррозионно-агрессивных газов O_2 и CO_2 .

Содержание взвешенных веществ характеризует загрязненность воды твердыми макро- и микрочастицами. Количество их обычно выражается в мг/дм^3 .

Солесодержание воды представляет собой сумму концентраций растворенных минеральных солей и органических веществ, выраженное в мг/ дм^3 (международное обозначение *ppm*).

Сухой остаток – солесодержание воды, свободной от механических примесей.

Прокаленный остаток – сухой остаток, прокаленный при температуре 800°C , при которой сгорают органические соединения и разлагаются бикарбонаты.

Электропроводимость – это численное выражение способности водного раствора проводить электрический ток. Электрическая проводимость воды зависит в основном от концентрации растворенных минеральных солей и температуры. Минеральную часть воды составляют ионы Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- . Этими ионами и обуславливается электропроводимость природных вод. Присутствие других ионов, например, Fe^{3+} , Fe^{2+} , Al^{3+} , NO_3^- , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- , не сильно влияет на электропроводимость, если эти ионы не содержатся в воде в значительных количествах. По значению электропроводимости можно приблизительно судить о минерализации воды.

Окисляемость воды – показатель, определяющий степень загрязнения воды органическими веществами. Спектр органических загрязнений очень широк:

- **группа растворенных примесей** – гуминовые соли и их кислоты, некоторые примеси промышленного происхождения, часть аминокислот и белков;

- **группа нерастворенных примесей** – фульвокислоты (соли) и гуминовые кислоты и их соли – гуматы кальция, магния, железа, жиры различного происхождения, частицы различного происхождения, в том числе, микроорганизмы.

Содержание органических соединений в воде оценивается по методикам определения окисляемости воды, содержания органического углерода, биохимической потребности в кислороде. Величина, характеризующая содержания в воде органических веществ, окисляемых одним из сильных окислителей при определенных условиях, называется окисляемостью.

Существует несколько видов окисляемости воды, наиболее часто применяемыми из которых является перманганатная и бихроматная. Окисляемость выражается в миллиграммах кислорода, эквивалентного количеству реагента, пошедшего на окисление органических веществ, содержащихся в 1 дм^3 воды.

В практике водоочистки для природных малозагрязненных вод определяют перманганатную окисляемость, а в более загрязненных водах – как правило, бихроматную окисляемость (называемую также ХПК – “химическое потребление кислорода”).

Перманганатная окисляемость измеряется в $\text{мгО}/\text{дм}^3$, если учитывается масса иона кислорода в перманганате калия, пошедшего на окисление органики, или в $\text{мг KMnO}_4/\text{дм}^3$, если оценивается количество KMnO_4 . Соотношение $\text{мгО}/\text{дм}^3 : \text{KMnO}_4/\text{дм}^3$, примерно, 1:4.

Окисляемость является очень удобным комплексным параметром, позволяющее оценить общее загрязнение воды органическими веществами.

В ряде европейских стран введен показатель «общий органический углерод» (ООУ). Этот показатель характеризует содержание углерода в органических соединениях, присутствующих в воде. Его определяют сжиганием порций раствора и измерением количества образовавшегося CO_2 .

Содержание общего органического углерода ООУ достаточно надежный показатель содержания в воде органических веществ.

Жесткость воды является одним из наиболее важных показателей качества. Общая жесткость определяется суммой концентрации ионов кальция и магния и выражается в мг-экв/дм³; при малой концентрации – в мкг-экв/дм³. За рубежом используются и другие единицы жесткости: немецкий градус – Н, французский градус – t⁰, американский градус и ppm CaCO_3 (частей на миллион, равно концентрации в мг/дм³).

Таблица 2.1 Соотношение единиц жесткости

Единицы жесткости воды					
СНГ мг-экв/дм ³	немецкий градус, Н ⁰	французский градус, t ⁰	американский градус	английский градус	пересчет на CaCO_3
1,000	2,804	5,005	50,05	3,51	50,05

Общая жесткость подразделяется на карбонатную и некарбонатную.

Карбонатная (временная) жесткость обуславливается присутствием в воде бикарбонатов кальция и магния.

Некарбонатная (постоянная) жесткость обуславливается присутствием хлоридов, сульфатов и других некарбонатных соединений кальция и магния.

По определяемому катиону жесткость подразделяется на кальциевую и магниевую.

Общей щелочностью воды (Що) называется суммарная концентрация всех анионов слабых минеральных и некоторых органических кислот, а также ионов гидроксила. В зависимости от типов анионов, обуславливающих щелочность воды, различают бикарбонатную (HCO_3^-), карбонатную (CO_3^{2-}), силикатную (HSiO_3^- , SiO_3^{2-}), гидратную (OH^-), фосфатную (H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-}) щелочность. Обычно в природных водоемах бикарбонатная щелочность существенно преобладает над остальными, поэтому ее значение без большой погрешности выражает общую щелочность воды.

Определение вида щелочности производится титрованием кислотой в присутствии индикаторов фенолфталеин и метилоранж. В таблице 2.2 приведена зависимость вида щелочности от соотношения расхода кислоты при титровании фенолфталеином и метилоранжем.

Таблица 2.2 Зависимость вида щелочности от соотношения расхода кислоты при титровании фенолфталеином и метилоранжем

Соотношение между Φ и M	В воде присутствуют ионы	Щелочность		
		Гидратная	Карбонатная	Бикарбонатная
$M=\Phi$	OH^-	$\Phi=M$		
$M<2\Phi$	OH^-, CO_3^{2-}	$2\Phi - M$	$2(M-\Phi)$	
$M=2\Phi$	CO_3^{2-}		$M=2\Phi$	
$M>2\Phi$	CO_3^{2-}, HCO_3^-		2Φ	$M - 2\Phi$
$\Phi=0$	HCO_3^-			M

Концентрация коррозионно-активных газов. Для вод, используемых для энергетических целей, важное значение имеют растворенные в воде газы: кислород O_2 , углекислота CO_2 , сероводород H_2S , аммиак NH_3 . Наличие этих газов в воде определяется различными факторами: сорбцией (поглощением) из воздуха, появлением в процессе очистки воды, протеканием биохимических реакций в природной воде, а также в питательной воде вследствие присосов воздуха в конденсаторах паровых турбин и насосах. К коррозионно-активным относятся такие газы как O_2, CO_2, Cl_2, H_2S .

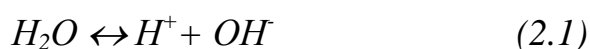
Концентрация растворенных в воде газов главным образом зависит от: природы газа, температуры воды, степени ее минерализации, парциального давления газа над водой, pH воды и т.д. Это во многих случаях затрудняет их аналитическое определение и требует специальных методов анализа.

Наиболее эффективный способ удаления растворенных газов – десорбция. Этот способ основан на законах Генри-Дальтона, характеризующих зависимость между концентрацией газа растворенного в воде и его парциальным давлением над водой.

Кроме того, существуют и химические способы удаления из воды растворенных газов, основанные на связывании их специальными реагентами в новые химические соединения.

Концентрация ионов водорода (pH). Величина pH – один из важнейших показателей качества воды для определения ее стабильности, накипеобразующих и коррозионных свойств, прогнозирования химических и биологических процессов, происходящих в природных водах.

Химически чистая вода является очень слабым электролитом. Только одна из десяти миллионов молекул диссоциирует на ионы H^+ и OH^- .



Так как распадается незначительное количество молекул воды, концентрация ионов H^+ и OH^- мала, тем более мало их произведение и при $t=24,8^\circ C$ $H_2O=10^{-14}$.

Согласно закону действия масс в водных растворах произведение активности ионов водорода и гидроксила является величиной постоянной и называется ионным произведением воды:

$$a_{H^+} \cdot a_{OH^-} = K_{H_2O} = 10^{-14} \quad (2.2)$$

Характер среды (кислая, щелочная, нейтральная) определяется концентрациями этих ионов. Чаще используют водородный показатель pH , представляя его как отрицательный логарифм концентрации водородных ионов $pH = -\lg a_{H^+}$.

Для чистой воды при $T=25^\circ C$ можно записать, что $a_{H^+} = a_{OH^-} = 10^{-7}$ и при $pH=7$ среда нейтральна.

Величина pH определяется количественным соотношением в воде ионов H^+ и OH^- , образующихся при диссоциации воды.

Если в воде растворено какое-либо вещество, являющееся источником ионов H^+ или OH^- (HCl , H_2SO_4 , $NaOH$) то концентрации H^+ или OH^- не будут равны, но их произведение будет постоянно.

Очень часто показатель pH путают с такими параметрами, как кислотность и щелочность воды. Важно понимать разницу между ними. Главное заключается в том, что pH – показатель интенсивности, но не количества. То есть, pH отражает степень кислотности или щелочности среды, в то время как кислотность и щелочность характеризуют количественное содержание в воде веществ, способных нейтрализовать соответственно щелочи и кислоты.

В зависимости от уровня pH можно условно разделить воду на несколько групп:

Таблица 2.3 Классификация воды по величине pH

Группа воды	Величина pH
сильнокислые воды	<3
кислые воды	3–5
слабокислые воды	5–6,5
нейтральные воды	6,5–7,5
слабощелочные воды	7,5–8,5
щелочные воды	8,5–9,5
сильнощелочные воды	>9,5

Показатель pH учитывается при всех видах обработки воды. Измерение pH основано на потенциометрическом методе – определении разности электрических потенциалов двух электродов (индикаторного и электрода сравнения), помещенных в анализируемый раствор.

3 ПРЕДВАРИТЕЛЬНАЯ ОЧИСТКА ВОДЫ МЕТОДАМИ КОАГУЛЯЦИИ И ОСАЖДЕНИЯ

3.1 Общие положения

Необходимость удаления из воды грубодисперсных и коллоидных примесей на первых стадиях ее очистки вытекает из требований улучшения технико-экономических показателей последующих ступеней очистки природных вод от других примесей.

Предварительную очистку воды, как правило, осуществляют путем совмещения нескольких технологических процессов коагуляции и осветления, известкования с коагуляцией и осветления и другие.

При коагуляции воды происходит укрупнение тонкодисперсных, мелко раздробленных и коллоидных частиц, в результате чего увеличивается скорость их осаждения, а также способность задерживаться пористыми фильтрующими материалами.

Грубо-и коллоиднодисперсные примеси могут быть причиной образования накипи на поверхностях нагрева, ухудшения качества пара, загрязнения ионитных материалов.

Грубодисперсные примеси достаточно полно могут быть удалены из воды путем отстаивания и фильтрования, а коллоидные примеси, которые являются наиболее распространенными и в тоже время трудноудаляемыми, требуют применения специальной технологии – коагуляции.

Коагуляция – это физико-химический процесс слипания коллоидных частиц под действием сил молекулярного притяжения с образованием грубодисперсной макрофазы и с последующим выделением их из воды. В практике водоподготовки под коагуляцией понимают очистку воды от коллоидных веществ с одновременной очисткой от грубодисперсных примесей путем дозирования в обрабатываемую воду специального реагента – коагулянта.

Коллоидные частицы имеют исключительно малые размеры, находятся в непрерывном и беспорядочном броуновском движении, что способствует выравниванию концентрации частиц по объему. Между ними действуют силы взаимного притяжения и отталкивания. Силы взаимного отталкивания обусловлены тем, что коллоидные частицы имеют электрические заряды одного знака. Они обладают значительной адсорбционной способностью и накапливают на своей поверхности ионы электролитов одного знака, которые образуют адсорбционный слой. Адсорбцией называют явление изменения содержания конкретного компонента в поверхностном слое по сравнению с содержанием его во внутренних слоях. Коллоидная частица вместе с адсорбционным слоем называется гранулой. И так как гранула имеет электрический

заряд, то вокруг нее концентрируются ионы с зарядами противоположного знака – противоионы. Противоионы не связаны с гранулой прочно, они сохраняют способность к диффузии в окружающую жидкость, образуя вокруг гранулы диффузионный слой. Гранула вместе с диффузионным слоем называется мицеллой (рис. 3.1).

При броуновском движении вместе с коллоидной частицей движется двойной электрический слой, состоящий из ионов адсорбционного слоя и части противоионов диффузионного слоя. Остальные противоионы, расположенные вокруг двойного электрического слоя, отрываются от движущейся частицы, и она приобретает некоторый заряд, одинаковый по знаку с зарядом гранулы. Поэтому коллоидные частицы находятся во взвешенном состоянии, не осаждаются и самостоятельно не укрупняются.

Наиболее эффективным методом понижения электрокинетического потенциала является взаимная коагуляция коллоидов, т.е. взаимная нейтрализация их потенциалов путем добавления к данному коллоиду противоположно заряженного коллоида.

Данный способ широко используется в технологии водоподготовки. Для коллоидных примесей природных вод характерен отрицательный потенциал, поэтому для их коагуляции (укрупнения) применяют вещества (коагулянты), продукты гидролиза которых имеют положительный потенциал.

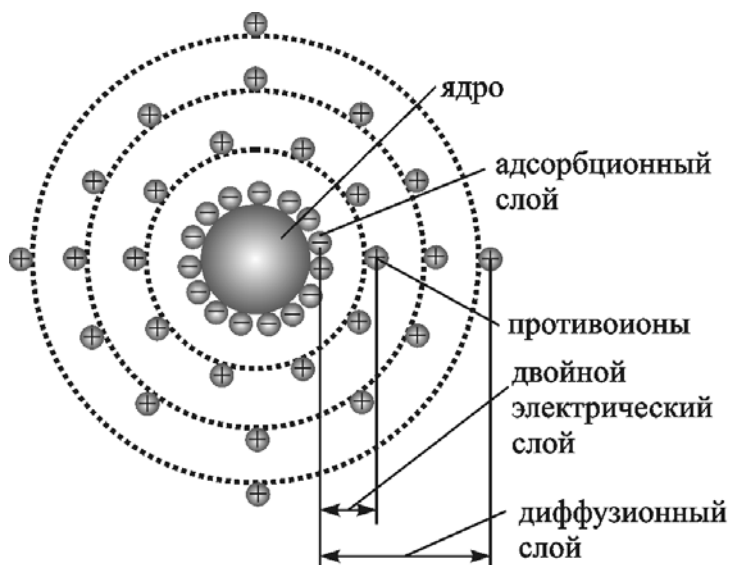


Рисунок 3.1 Строение мицеллы

В качестве традиционных коагулянтов используют:

сернокислый алюминий $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ (глинозем);

сернокислое железо $FeSO_4 \cdot 7H_2O$;

хлорное железо $FeCl_3 \cdot 6H_2O$.

В настоящее время получают распространение новые типы коагулянтов, в частности, полиоксихлориды алюминия (ОХА) и др.

3.2 Коагуляция воды сернокислым алюминием

Коагуляция коллоидно-дисперсных примесей воды сернокислым алюминием $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18 H_2O$ осуществляется при щелочности воды менее 2 мг-экв/дм³. При щелочности исходной воды более 2мг-экв/дм³, окисляемости до 10мг/дм³ O₂, большом содержании железа и кремнекислоты целесообразно проводить коагуляцию сернокислым закисным или хлорным железом совместно с известкованием.

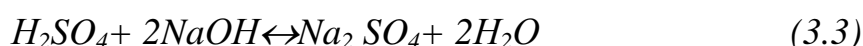
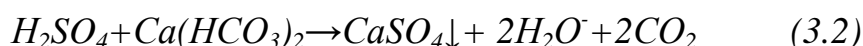
Коагуляция производится в специальных аппаратах – осветлителях, куда подают подогретую воду и реагенты.

В результате реакции гидролиза

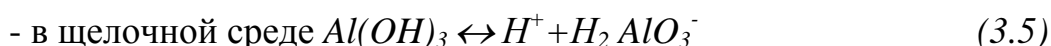
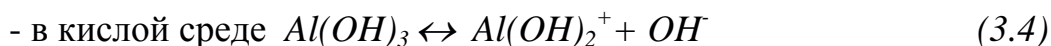


образуется почти нерастворимый гидрат окиси алюминия, который является неустойчивым компонентом коллоидной системы.

Приведенная реакция гидролиза может протекать лишь при условии, что образующаяся при этом серная кислота будет частично нейтрализована содержащимися в воде бикарбонатами кальция и магния, а при их недостатке – добавляемыми в воду щелочными агентами (содой или едким натром). Например:



Гидрат окиси алюминия обладает амфотерными свойствами: в кислой среде при $pH < 6,5$ он диссоциирует как щелочь, а в щелочной среде при $pH > 7,5$ – как кислота.



Учитывая этот фактор, процесс коагуляции сернокислым алюминием ведут при $pH = 6,5 - 7,5$. При этом благодаря выходу из твердой среды подвижных ионов OH^- частицы гидрата окиси алюминия приобретают положительные заряды, а отрицательные противоионы OH^- образуют атмосферу диффузионного слоя. Коллоидные частицы сернокислого алюминия заряжены незначительно или вовсе не имеют заряда, поэтому быстро коагулируют, слипаясь в хлопья. Одновременно с автокоагуляцией коллоидных частиц гидрата окиси алюминия происходит слипание их с частицами коллоидных примесей воды.

Доза коагулянта изменяется с изменением качества воды и определяется экспериментально лабораторным путем в различные периоды года с последующим уточнением в промышленных условиях.

Расчет дозы коагулянта в мг-экв/дм³ осуществляется по величине снижения щелочности воды.

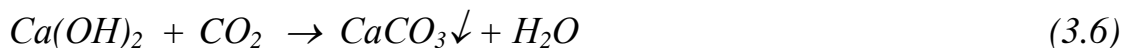
3.3 Коагуляция воды солями железа

Коагуляция сернокислым закисным железом $FeSO_4 \cdot$ или хлорным железом $FeCl_3$ осуществляется в щелочной среде. Это связано с тем, что в результате гидролиза этих солей образуются гидраты окиси железа, которые являются неустойчивыми компонентами коллоидной системы. В кислой и нейтральной среде реакция окисления закиси железа в гидрат окиси железа протекает медленно и не завершается в осветлителе. С повышением величины

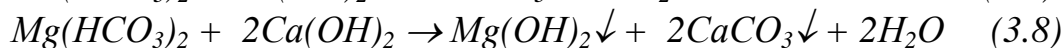
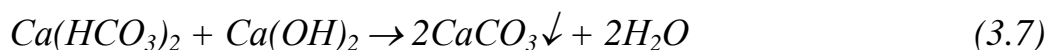
pH выше 8,5 скорость процесса повышается, поэтому необходимо одновременно с введением в воду коагулянта добавлять щелочь, сочетая коагуляцию, например, с известкованием

При этом исходят следующие процессы:

- удаление из воды свободной углекислоты CO_2 с образованием трудно растворимого, выпадающего в осадок соединения карбоната кальция - $CaCO_3$:

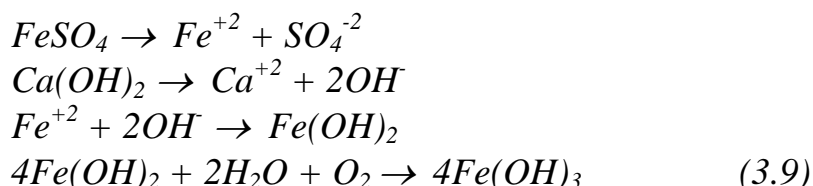


- переход бикарбонатов (HCO_3^-) в карбонаты CO_3^{2-} при введении извести в большем количестве, чем это необходимо для связывания свободной углекислоты. При этом из раствора удаляются ионы кальция, введенные с известковым молоком, а также ионы Ca^{+2} и Mg^{+2} , содержащиеся в исходной воде и связываемые избытком ионов OH^- в трудно растворимые соединения.



Таким образом, уменьшается жесткость, щелочность и солесодержание обрабатываемой воды.

В результате введения в воду наряду с известью раствора сернокислого железа ($FeSO_4$) происходит его гидролиз, окисление растворенным в воде кислородом и образование гидроокиси железа.



Суммарно:



Процесс образования $Fe(OH)_3$ идет при pH 10,0-10,3.

Гидроокись железа образует первоначально коллоидную систему, частицы которой коагулируют коллоидные примеси исходной воды. Затем образуются хлопья, захватывающие естественную взвесь и мелкие частицы осадка, выделяющегося при известковании воды. Таким образом, в воде снижается содержание коллоидных веществ, в том числе органических, и кремнекислоты.

Совместное известкование и коагуляция обеспечивает наилучший эффект протекания процессов, т.к. $Ca(OH)_2$ является поставщиком гидроксил-ионов при гидролизе $FeSO_4$. В свою очередь, при удалении коллоидных ве-

ществ в процессе коагуляции создаются благоприятные условия для роста кристаллов $CaCO_3$.

Применение коагуляции солями железа увеличивает расход извести, кальциевую некарбонатную жесткость, содержание сульфат-ионов, т.е. приводит к увеличению расхода реагентов и на известкование и на последующую ионитовую обработку воды. Поэтому при эксплуатации предочистки следует поддерживать ту минимальную дозу коагулянта, при которой достигается необходимое качество известкованной воды и необходимые свойства шлама.

Дозу коагулянта невозможно определить по анализу исходной воды. Ее определяют экспериментально и уточняют далее по результатам обработки воды на предочистке. Обычно достаточна доза коагулянта в пределах 0,25-0,5 мг-экв/дм³.

Контроль дозирования коагулянта осуществляется путем определения величины повышения некарбонатной жесткости обработанной воды по сравнению с некарбонатной жесткостью исходной воды.

Величина дозы коагулянта, мг-экв/дм³ определяется по формуле:

$$D_{\text{коаг}} = (Ж_{\text{коаг}} - Щ_{\text{коаг}}) - (Ж_{\text{исх}} - Щ_{\text{исх}}), \quad (3.11)$$

где: $Ж_{\text{исх}}$ $Ж_{\text{коаг}}$ - жесткость исходной и коагулированной воды, мг-экв/дм³, соответственно;

$Щ_{\text{исх}}$ $Щ_{\text{коаг}}$ - щелочность исходной и коагулированной воды мг-экв/дм³ соответственно.

Доза извести, мг-экв/дм³, необходимая для протекания реакции, рассчитывается по формуле:

$$D_u = Щ_{\text{исх}} + CO_2 + D_k + Mg + I_2, \quad (3.12)$$

где: D_u - расход извести, мг-экв/дм³;

$Щ_{\text{исх}}$ - щелочность сырой воды, мг-экв/дм³;

CO_2 - содержание углекислоты в сырой воде, мг-экв/дм³;

Mg - содержание магния в сырой воде, мг-экв/дм³;

D_k - дозировка коагулянта, мг-экв/дм³;

I_2 - избыточная гидратная щелочность известкованно-коагулированной воды, равная $2Щ_{\text{фф}} - Щ_{\text{общ}}$, мг-экв/дм³.

Эта величина, определенная расчетным путем, в процессе эксплуатации корректируется с таким расчетом, чтобы избыточная гидратная щелочность обработанной воды поддерживалась в пределах 0,1-0,3 мг-экв/дм³, значение рН порядка 10,0-10,3 (при температуре измерения 25°С).

Средняя доза реагентов за смену, мг-экв/дм³, может быть также определена по балансу между количествами израсходованного реагента и обрабатываемой воды.

$$D_p = W_p \cdot B_p / Q_{осв} \quad (3.13)$$

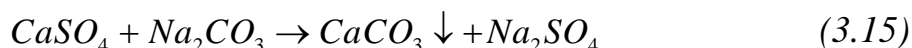
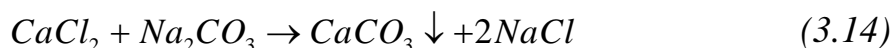
где: W_p - объем израсходованного за смену реагента, м³;
 B_p - концентрация реагента, мг-экв/дм³;
 $Q_{осв}$ - количество известкованно-коагулированной воды за смену, м³.

Качество известкованно-коагулированной воды оценивается по следующим показателям:

- щелочность общая и гидратная, мг-экв/дм³;
- величина рН;
- жесткость, мг-экв/дм³;
- нестабильность, мг-экв/дм³;
- содержание взвеси, мг/дм³, прозрачность;
- содержание соединений железа, мкг/дм³;
- содержание кремнекислоты, в том числе нереакционноспособной, мкг/дм³;
- окисляемость, мгО/дм³.

3.4 Содоизвесткование

При известковании общая жесткость воды, как указывалось выше, снижается только на величину ее карбонатной составляющей, т.к. перевод Ca^{2-} -ионов в труднорастворимую форму $CaCO_3$ происходит лишь в той мере, в какой образуются ионы CO_3^{2-} в результате разрушения ионов HCO_3^- . Для более полного умягчения в воду необходимо дополнительно ввести ионы CO_3^{2-} , а также увеличить дозировку ионов OH^- , чтобы перевести в труднорастворимую форму по возможности все ионы Mg^{2+} . Это достигается содоизвесткованием, когда вместе с известью в воду дозируют кальцинированную соду Na_2CO_3 . Вследствие этого кроме реакций (3.6-3.10), приведенных в разделе известкование, происходит удаление и кальциевой некарбонатной жесткости:



При этом способе очистки $J_{ост} \approx 0,3 \div 0,4$ мг-экв/дм³ и вода с такими показателями без дополнительной обработки может быть использована в испарителях, паропреобразователях, водогрейных котлах, в тепловых сетях.

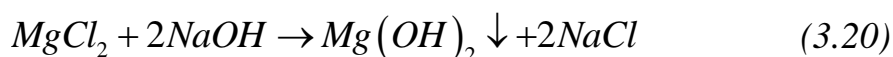
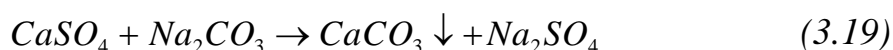
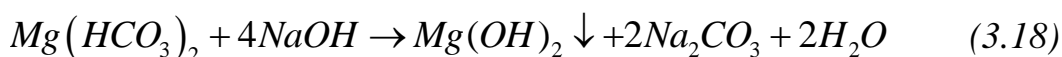
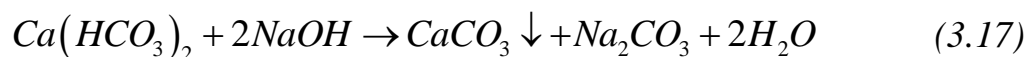
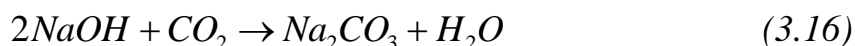
Содоизвесткование с коагуляцией признано наиболее совершенной схемой обработки исходной воды среднего качества на предочистке ($J_0 =$

4÷5 мг-экв/дм³; $Щ_0 = 3,5 \div 4,5$ мг-экв/дм³, $S = 400 \div 500$ мг/дм³, окисляемость до 10÷15 мгО/дм³). Кроме того, содоизвесткование может найти широкое применение в проектах ВПУ с запрещенным сбросом сточных вод.

При проведении этих процессов избытки реагентов ограничивают, исходя из величины допустимой щелочности воды и по соображениям экономии реагентов. Рекомендуемые пределы: избыток извести не должен превышать 0,2-0,35 мг-экв/дм³, а соды - 1 мг-экв/дм³.

3.5 Едконатровый метод

Гидроксильные ионы OH^- могут быть введены в обрабатываемую воду не только с известью, но и с едким натром $NaOH$. При данном способе умягчения из воды удаляются практически все виды жесткости и происходит декарбонизация воды по реакциям:



Преимущества едконатрового метода умягчения перед содоизвестковым очевидны. Использование одного реагента $NaOH$ позволяет перевести в труднорастворимую форму все виды солей жесткости. Едкий натр легко растворим в воде, что существенно упрощает системы подготовки и дозирования.

Применение данного метода умягчения воды сдерживается высокой стоимостью щелочи $NaOH$ ($NaOH$ в 3-4 раза дороже извести). Эффективность обработки соответствует содоизвесткованию.

3.6 Основные факторы, влияющие на процессы коагуляции

3.6.1 Несмотря на то, что коагуляция давно и широко используется для очистки природных вод от коллоидных примесей до настоящего времени не создано единой модели оптимального управления этим процессом. В настоящее время теоретические разработки не дают возможности точного расчетного выбора необходимой дозы коагулянта. Это связано с очень многими факторами: отсутствие количественных характеристик различных по составу коллоидных примесей в водах различных типов; сложность формирования коагулированной взвеси и т.д. Поэтому оптимальные дозы коагулянта устанавливаются опытным путем для каждого источника водоснабжения в характерные периоды года. Их основная цель – определение оптимальных доз реагента и технологических характеристик процесса коагуляции применительно

к качеству данной исходной воды и условиям работы осветлителей на конкретной электростанции.

При организации процесса коагуляции необходимо учитывать основные факторы, которые во многом определяют эффективное осуществление технологии (оптимальная доза коагулянта α_{opt} , определенные температура и pH обрабатываемой воды, кинетика коагуляции, введение флокулянта).

Для большинства природных вод оптимальные дозы коагулянтов находятся в следующих пределах: оптимальная доза сернокислого алюминия $\alpha_{Al}^{opt} = 0,2 \div 1,2$ мг-экв/дм³, а сернокислого железа $\alpha_{Fe}^{opt} = 0,2 \div 0,7$ мг-экв/дм³.

3.6.2 Большое влияние на процесс коагуляции оказывает температура. При повышении температуры увеличиваются скорость и глубина гидролиза, скорость формирования и отделения твердой фазы, что, в конечном счете, ускоряет и углубляет коагуляцию примесей. Однако чрезмерное повышение температуры увеличивает броуновское движение, а это ведет к разрушению хлопьев. Кроме того, непостоянство температуры нарушает взвешенный слой шлама в осветлителях, что приводит к повышению мутности осветленной воды.

Рекомендуемый температурный режим процесса коагуляции: для сернокислого алюминия $t^{opt} = 25 \div 30$ °С, для сернокислого железа – $30 \div 40$ °С.

Температура обрабатываемой воды должна быть стабильной - колебания ее приводят к возникновению температурных токов в осветлителе и ухудшению результатов осветления воды.

3.6.3 При осуществлении технологического процесса очень большое значение имеет кинетика коагуляции. Практика показывает, что для активизации процесса коагуляции необходимо сначала быстрое перемешивание воды с коагулянтом (<10 мин.). Дальнейшее протекание процесса должно происходить в спокойной гидродинамической обстановке.

Процесс коагуляции имеет две стадии: скрытую и явную. На скрытой стадии происходит формирование коллоидного раствора гидроксидов $Al(OH)_3$ или $Fe(OH)_3$ и образование микрохлопьев. Именно на этой стадии коагуляции вода в основном и очищается от первичных коллоидных примесей. Микрохлопья сцепляются, захватывая грубодисперсную взвесь и воду. В результате образуются сильнообводненные аморфные хлопья размером 1-3 мм. Центрами хлопьеобразования могут быть и взвешенные в воде механические примеси. На поверхности образующихся хлопьев происходит адсорбция загрязняющих воду примесей. Особенно активно процесс адсорбции протекает во время образования микрохлопьев благодаря их сильно развитой поверхности. Хлопья под действием сил тяжести осаждаются, а часть их под действием восходящего потока воды остается во взвешенном состоянии, образуя в осветлителях зону взвешенного шлама.

3.6.4 Выбор коагулянта (типа предочистки) зависит от показателей качества используемой на ТЭС воды. При $Ж_k \leq 2$ мг-экв/дм³ обычно используют сернокислый алюминий. В результате коагуляции воды в ней возрастает со-

держание SO_4^{2-} и свободной углекислоты на величину, эквивалентную дозе коагулянта; из воды практически полностью удаляются грубодисперсные вещества, а содержание органических снижается на 50-75%, следовательно, на эту же величину понижается окисляемость воды. Несколько понижается и кремнесодержание обработанной воды. Общая жесткость воды остается без изменений, но происходит перераспределение её видов: карбонатная жесткость снижается на дозу коагулянта, а некарбонатная – повышается.

При карбонатной жесткости исходной воды более 2 мг-экв/дм³ коагуляцию проводят сернокислым железом, совмещая её с известкованием. В результате такой обработки карбонатная жесткость исходной воды снижается, примерно до 0,7 мг-экв/дм³, кремнесодержание снижается на 60-65%, а количество ионов SO_4^{2-} возрастает на дозу коагулянта.

3.6.5 Получение высокого качества обессоленной воды, отвечающей современным требованиям, немыслимо без резкого повышения эффективности работы установок предочистки воды, прежде всего, по глубине удаления в осветлителях суспендированных и органических веществ. Эффективность удаления органических веществ на стадии предочистки может быть значительно повышена за счет применения перспективных коагулянтов и флокулянтов.

В настоящее время для коагуляции поверхностных вод широкое применение получают неорганические коагулянты, среди которых следует выделить полиоксихлориды алюминия $Al_m(OH)_nCl_{3m-n}$ (ОХА). В зависимости от способа проведения гидролиза и полимеризации при производстве оксихлорида алюминия могут быть получены различные его модификации, характеризующиеся модулем основности и степенью основности. Модуль основности определяется молярным отношением $OH/OH+Cl$, а степень основности – молярным отношением OH/Al . Чем выше модуль основности, тем в меньшей степени при коагуляции происходит снижение величины pH , щелочности и увеличение в обрабатываемой воде концентрации хлоридов. Более глубоко идет удаление органических примесей и снижение цветности воды.

К основным преимуществам оксихлоридов алюминия перед сернокислым алюминием можно отнести следующее:

- при одной и той же дозе коагулянта в перерасчете на Al_2O_3 окисляемость и цветность воды снижается при использовании $Al_2(SO_4)_3$ на 20% и 50%, а при использовании ОХА на 50 и 80%;
- эффективен в более широком диапазоне pH (6-9),0 иногда (5-10);
- существенно снижает продолжительность образования крупных хлопьев и увеличивает скорость их осаждения;
- в меньшей степени снижает щелочность и показатель pH воды, что позволяет применять его для природных вод с низкой щелочностью без предварительного подщелачивания;

- в обработанной воде увеличение содержания хлоридов (в зависимости от модуля основности ОХА) в 2-8 раз меньше, чем сульфатов при использовании сернокислого алюминия.

Отмеченные преимущества ОХА позволяют рассматривать его как перспективный коагулянт для подготовки воды промышленного и питьевого назначения.

3.6.6 Значительно ускорить и углубить процесс коагуляции позволяет применения флокулянтов или полиэлектролитов, представляющих собой органические соединения, которые содержат в своем составе много ионогенных групп. При растворении в воде происходит ионизация этих групп, при которой сам радикал (молекула) приобретает в одних полиэлектролитах положительный заряд (катионные флокулянты), в других – отрицательный заряд (анионные флокулянты). Среди этих веществ практическое применение получили два флокулянта – полиакриламид (ПАА – слабый анионный) и ВА-2 (катионного типа).

При добавлении ПАА в воду, в которой уже возникли хлопья коагулянта или находится осаждаемая взвесь, происходит укрупнение и утяжеление хлопьев, что ускоряет их осаждение. Сам по себе ПАА не вызывает коагуляцию коллоидов и образование взвеси. Сорбируясь частицами имеющего осадка, ПАА как бы “сшивает” их и образует сетчатую структуру среды, способствующую образованию больших флокул (крупных частиц). Такой сетчатый комплекс оказывается компактнее и тяжелее разрозненных частиц и осаждается быстрее их.

Полиэлектролит ВА-2 не требует применения коагулянта, поскольку он сам вызывает коагуляцию коллоидов. Большая часть последних несет на поверхности частиц отрицательный заряд. Молекулы же ВА-2 заряжены положительно. Поэтому происходит взаимная нейтрализация зарядов, в результате которой молекула ВА-2 сорбируется частицами возникающей взвеси с образованием крупных агрегатов и комплексов, ускоряющих ее осаждение. Полимерный флокулянт ВА-2 представляет собой слегка вязкую жидкость желтого цвета с концентрацией 11%. Доза ВА-2 зависит от концентрации взвешенных веществ при 10-180 мг/л не превышает 1,0-1,5 мг/л. Полиэлектролит ВА-2 может успешно использоваться так же и при обработке цветных вод увеличенными дозами.

За рубежом сортамент флокулянтов измеряется десятками, что позволяет подобрать оптимальный флокулянт или их смесь для каждой конкретной предочистки и значительно повысить степень очистки воды на этой стадии.

3.6.7 В воде многих поверхностных источников в период паводка резко снижается щелочность, и одновременно увеличиваются содержание взвеси и кремнекислоты (в том числе и нереакционноспособной), окисляемость и цветность. Чтобы при этом сохранить требуемый эффект очистки воды, обычно бывает необходимо увеличить дозу коагулянта и уменьшить дозу из-

вести. В результате состав и свойства образующегося осадка существенно изменяются.

3.6.8 Одним из важнейших факторов протекания химических процессов в осветлителе является стабильность дозирования реагентов.

Попеременная подача извести, то с избытком, то с недостатком недопустима: известкованная вода оказывается при этом нестабильной, т.е. в ней продолжается процесс снижения бикарбонатной щелочности, и возникает опасность образования карбоната кальция и гидроокиси магния на фильтрующем материале механических фильтров («закарбоначивание») фильтрующего материала.

3.7 Осветление воды

Обработанная в осветлителе вода даже при нормальной его работе содержит определенное количество механических примесей, находящихся в форме взвешенных различной степени дисперсности остатков процесса коагуляции. В моменты нарушения режимов работы осветлителя количество примесей резко возрастает за счет выносимого шлама.

Для удаления взвесей шлама, попадающих в известкованно-коагулированную воду, производится фильтрация ее через механические фильтры, загруженные дробленным антрацитом.

Содержащиеся в осветленной воде взвешенные вещества при движении воды через фильтрующий материал задерживаются им, и вода осветляется. Извлечение механических примесей из воды и их закрепление на зернах фильтрующего материала происходит под действием сил адгезии (прилипания). Осадок, накапливающийся в загрузке, имеет непрочную структуру и под влиянием гидродинамических сил потока разрушается, некоторая часть ранее прилипших частиц отрывается от зерен в виде мелких хлопьев и переносится в последующие слои загрузки. С течением времени по мере накопления осадка в фильтрующем слое роль его верхних слоев уменьшается, и после предельного насыщения они перестают осветлять воду. При этом интенсифицируется загрязнение последующего слоя и т.д. Когда вся толщина загрузки окажется недостаточной для обеспечения требуемой полноты осветления воды, концентрация взвеси в фильтрате будет быстро возрастать.

Вода при движении через фильтрующий материал преодолевает сопротивление, возникающее в результате трения ее о поверхность зерен фильтрующего материала, что характеризуется так называемой величиной потери напора. Поэтому поступающая на фильтр вода должна иметь давление, превышающее потерю напора в фильтре.

Потеря напора в фильтре является основным показателем его работы. Эта величина измеряется в атмосферах и зависит от следующих факторов:

- крупности фильтрующего материала;
- высоты слоя фильтрующего материала;
- скорости фильтрования;
- степени загрязнения фильтрующего материала.

Величина потери напора, вызываемая первыми тремя факторами, практически постоянна. Что же касается степени засорения фильтрующего материала, то она непрерывно возрастает по мере работы фильтра и соответственно вызывает рост потери напора воды в фильтре.

Когда величина потери напора воды в механическом фильтре достигает максимально допустимого (резко снижается производительность фильтра) в данных условиях значения, фильтрование воды прекращают и приступают к удалению задержанных фильтрующим материалом взвешенных веществ, что осуществляется путем промывки фильтра обратным током фильтрованной воды снизу вверх. При этом фильтрующий материал приходит во взвешенное состояние. Вследствие взаимного трения отдельных зерен и омывания их водой последняя выносит из фильтра задержанную им взвесь, после чего фильтр может быть снова включен в работу. Для интенсификации отмывки одновременно с промывочной водой подается сжатый воздух.

Отмывка считается законченной, когда выходящая из фильтра промывочная вода будет прозрачной.

После окончания промывки перед включением механического фильтра в работу следует провести операцию так называемого спуска первого фильтра-та, необходимую для уплотнения фильтрующего материала, до получения требуемой прозрачности выходящей из фильтра воды.

Продолжительность рабочего цикла фильтра будет тем больше, чем больше при прочих равных условиях он способен задерживать взвешенных веществ. Эту способность называют грязеемкостью фильтра и выражают количеством задержанных в течение рабочего цикла фильтра взвешенных веществ в килограммах, отнесенных к одному кубическому метру загруженного фильтрующего материала ($\text{кг}/\text{м}^3$) или к одному квадратному метру площади фильтрования.

В настоящее время все большее распространение получают сетчатые и дисковые фильтры, работающие в автоматическом режиме и позволяющие удалять примеси размером более 10 мкм.

Сетчатые фильтры используются для микрофильтрации воды. В фильтрах такого типа используются сетки, изготовленные из нержавеющей стали или пластмассы различного вида, с размером отверстий 10 – 100 мкм. При забивании отверстий сетки она регенерируется обратным током жидкости. Это осуществляется путем ручного либо автоматического переключения направления потоков. Гидравлическое сопротивление таких фильтров составляет 0,2 – 1,0 $\text{кг}/\text{см}^2$, а удельная производительность до 100 $\text{м}^3/\text{м}^2$ час.

Основной недостаток таких фильтров – невозможность их применения для фильтрации вод, содержащих глинистые или другие липкие включения, например, гидроокись железа. Загрязненная ими сетка плохо регенерируется даже при использовании специальных внутренних щеток-очистителей, которые скользят по поверхности сетки при каждой регенерации.

В фильтрах дискового типа «Аркал» очищаемая вода фильтруется через зазоры между установленными на оси многочисленными дисками со специальной насечкой. В зависимости от взаимного расположения дисков ширина

зазора может составлять от 7 до 400 мкм. При регенерации обратным током жидкости диски автоматически раздвигаются и отмываются изнутри направленными струями воды, что способствует более глубокой очистке фильтрующих зазоров. Расход воды на собственные нужды у дисковых фильтров менее 0,1%.

Производительность единичного элемента от 3 до 50м³/час. Компоновка элементов для достижения необходимой производительности может быть различной: на общем коллекторе в одну линию, многоэтажная, в цилиндрическом корпусе по типу отдельных элементов на радиальных коллекторах и т.п.



Рис. 3.2 Система дисковой фильтрации «Аркал»

4 ОСНОВНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ ПРЕДОЧИСТКИ.

ФИЛЬТРУЮЩИЕ МАТЕРИАЛЫ

4.1 Осветлители

4.1.1 Процессы коагуляции и известкования осуществляются, как правило, в аппаратах, называемых осветлителями. На ТЭС используют осветлители двух основных типов: для коагуляции и для известкования с коагуляцией. На рисунке 4.1 приведена схема осветлителя ВТИ-1000И.

Осветлители состоят из следующих основных частей:

- собственно осветлителя – нижняя коническая часть (входная зона) и цилиндрическая часть;
- верхней распределительной решетки;
- сборного кольцевого желоба с приемным карманом;
- грязевика, расположенного непосредственно под конической частью осветлителя;
- встроенного шламоотделителя со шламоприемными окнами;

- воздухоотделителя, встроенного в корпус осветлителя.

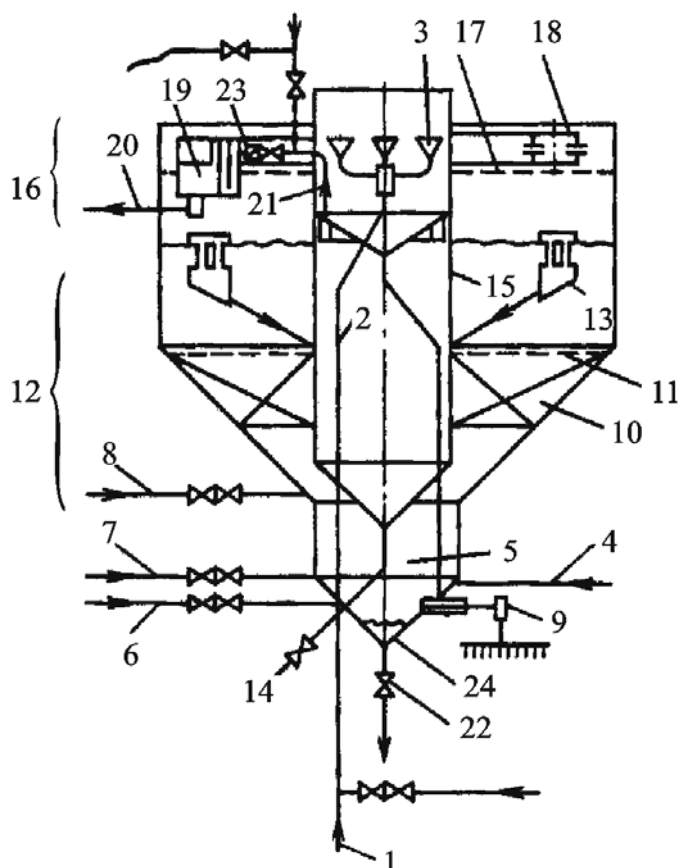


Рисунок 4.1 Схема осветлителя производительностью 1000 м³/ч СКБ ВТИ для известкования воды:

1 – подвод исходной воды; 2 – подъемный трубопровод; 3 – воздухоотделитель; 4 – подача в осветлитель промывочных вод осветлительных фильтров; 5 – смеситель воды и реагентов; 6 – подача известкового молока; 7 – подача коагулянта; 8 – подача флокулянта; 9 – опускная труба с регулирующим устройством; 10 – вертикальные перегородки; 11 – горизонтальные перегородки; 12 – зона контактной среды; 13 – шламолуки; 14 – продувка шламоуплотнителя; 15 – шламоуплотнитель; 16 – зона осветления; 17. распределительная решетка; 18 – сборный желоб; 19 – распределительное устройство; 20 – трубопровод подачи осветленной воды в бак; 21 – отвод осветленной воды из шламоуплотнителя; 22 – трубопровод сброса грубых частиц грязи и опорожнения осветлителя; 23 – задвижка; 24 – грязевик

4.1.2 Осветлитель работает следующим образом: Исходная вода, подогретая до температуры $30\pm 1\div 35\pm 1^{\circ}\text{C}$, подается по распределительной системе в воздухоотделитель, где она освобождается от избытка воздуха. Из воздухоотделителя вода по опускной трубе через тангенциально направленный ввод поступает в осветлитель в зону смешения воды и реагентов. Насыщенный раствор извести, смесь коагулянта с полиакриламидом поступает в зону смешения по радиально направленным трубопроводам, а раствор флокулянта – в

верхнюю часть смесителя. Благодаря разной направленности движения при входе в осветлитель реагенты хорошо перемешиваются с водой и в зоне смешения происходит их химическое взаимодействие с растворенными в воде соединениями.

Приданное воде тангенциально направленным вводом вращательное движение постепенно затухает вследствие наличия в ней сил внутреннего трения. Его гасят также вертикальные и горизонтальная смесительные перегородки с отверстиями, имеющиеся в нижней части осветлителя. Ко времени выхода воды в цилиндрическую часть осветлителя ее вращательное движение должно быть погашено и обеспечено только восходящее движение.

Процесс образования хлопьев шлама начинается в зоне смешения. По мере движения воды хлопья увеличиваются в размере, образуя толщу контактной среды, поддерживаемую во взвешенном состоянии восходящим потоком воды. Сорбционные процессы протекают на протяжении всего периода контакта жидкости со взвешенным осадком.

Верхняя граница шламowego фильтра должна находиться, примерно, на уровне верхней кромки шламоприемных окон шламоуплотнителя. Так как шлам в осветлителе образуется непрерывно, часть его должна непрерывно выводиться из зоны контактной среды. Для этого часть воды со шламом, примерно, 20% отводится в шламоуплотнитель через шламоприемные окна и зазор, образованный внутренним кожухом.

Шламоуплотнитель представляет собой встроенный вертикальный напорный отстойник. Шлам оседает под действием силы тяжести, уплотняется и выводится из осветлителя с продувкой. Освобожденная от шлама вода отводится из верхней части шламоотделителя перфорированной трубой, так называемой «трубой отсечки», в распределительное устройство.

Большая (до 80% от общего расхода) часть поступившей в осветлитель воды проходит мимо шламоуплотнителя и в зоне осветления полностью освобождается от шлама. Пройдя верхнюю распределительную решетку, вода сливается в кольцевой желоб через отверстия в его стенках. Из желоба вода поступает в распределительное устройство, где смешивается с потоком осветленной воды, выходящим из шламоуплотнителя, и отводится в бак, откуда насосами подается в механические фильтры для окончательного осветления.

Необходимо отметить, что осветлитель данного типа были разработаны ВТИ более 30 лет назад и к настоящему времени морально устарели. Разработаны и прошли промышленные испытания два типа новых осветлителей: с рециркуляцией активного шлама и жалюзийного типа. Через данные конструкции осветлителей можно пропускать обрабатываемую воду с более высокими скоростями, их эксплуатация возможна без жесткого соблюдения постоянного расхода обрабатываемой воды, более эффективно происходит удаление органических веществ, а вынос шлама значительно меньший, чем в старых конструкциях за счет более стабильной работы шламowego фильтра. Конструктивно такие осветлители значительно проще и более удобны в управлении. На рис. 4.2 представлена технологическая схема работы осветлителя ОРАШ-30.

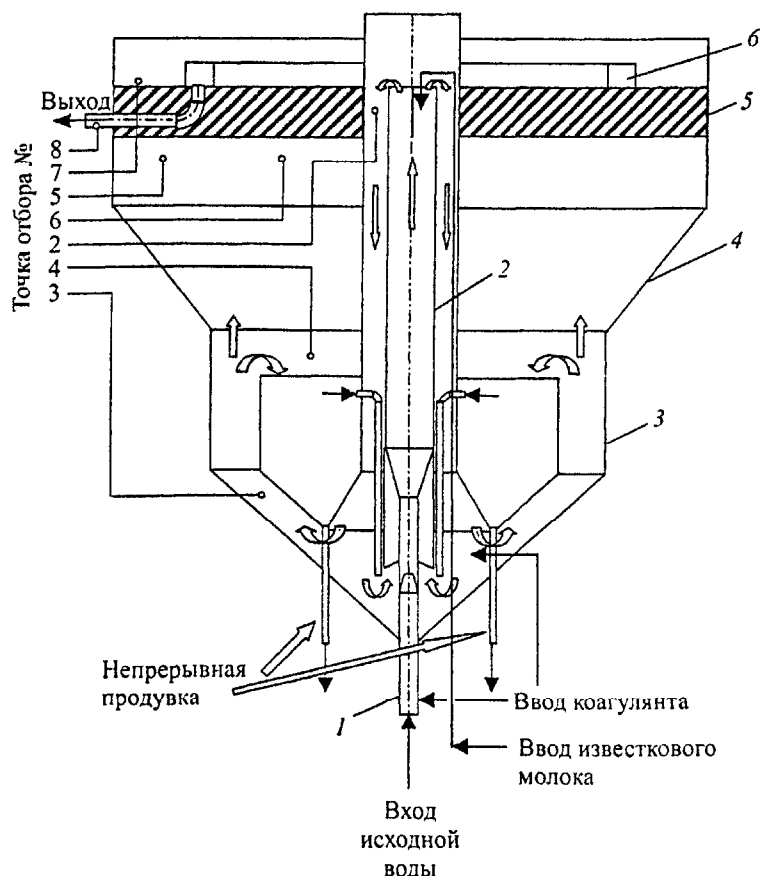


Рисунок 4.2 Технологическая схема работы осветлителя ОРАШ-300

Исходная вода с помощью гидроэлеватора проходит ограничительный трубопровод 1, имеющий в верхней части отбойное устройство. В верхнюю часть этого трубопровода вводится известковое молоко. Затем поток делает поворот на 180° и направляется вниз по большому ограничительному устройству 2, имеющему форму перевернутой воронки. При этом происходит отделение воздуха. В конусную часть большого ограничительного устройства вводится коагулянт. Часть нисходящего потока воды с образовавшимся шламом направляется к гидроэлеватору и вновь смешивается с потоком исходной воды, другая часть шламового потока направляется в зону контактной среды.

За счет резкого снижения скорости восходящего потока на выходе из зоны контактной среды, шлам отделяется от обрабатываемой воды и попадает в шламоприемное устройство 3, где происходит его уплотнение. Далее поток обрабатываемой воды, пройдя зону осветления 4, попадает в тонкослойный отстойник 5 (жалюзийный сепаратор) для очистки осветленной воды от тонкодисперсной взвеси и через кольцевой водосборный желоб 6, направляется самотеком в бак осветленной воды. Управление технологическими процессами в осветлителе ОРАШ-30 автоматическое. Качество осветленной воды: взвешенных веществ – $1-2 \text{ мг/дм}^3$.

4.2 Осветлительные фильтры

Осветлительные фильтры предназначены для удаления из воды взвешенных примесей разной степени дисперсности и широко применяются в схемах водоподготовительных установок электростанций, промышленных и отопительных котельных.

Осветление воды при пропуске ее через фильтр осуществляется в результате прилипания грубодисперсных примесей к зернам фильтрующего материала

фильтры классифицируются по следующим признакам:

- по фракционному составу фильтрующего материала они бывают насыпные и намывные;
- по рабочему давлению – безнапорные открытые и напорные;
- по количеству фильтрующих слоев – одно- и многослойные;
- по числу параллельно работающих камер – одно-, двух- и трехкамерные;
- по способу фильтрования – одно- и двухпоточные.

В схемах обработки воды на ТЭС, промышленных и отопительных котельных наиболее широко представлены вертикальные однопоточные напорные осветлительные фильтры (рисунок 4.3).

Фильтр состоит из корпуса, нижнего и верхнего распределительных устройств, трубопроводов, запорной арматуры, пробоотборного устройства и фильтрующей загрузки. Дренажно-распределительные устройства являются важнейшим элементом конструкции осветлительного фильтра. Верхнее дренажно-распределительное устройство предназначено для подвода в фильтр и равномерного распределения по площади поперечного сечения обрабатываемой воды, а также для удаления из фильтра взрыхляющей воды. Нижнее дренажно-распределительное устройство обеспечивает равномерный сброс осветленной воды и равномерное распределение по сечению фильтра промывочной воды и сжатого воздуха.

Дренажно-распределительные устройства являются важнейшим элементом конструкции осветлительного фильтра. Верхнее дренажно-распределительное устройство предназначено для подвода в фильтр и равномерного распределения по площади поперечного сечения обрабатываемой воды, а также для удаления из фильтра взрыхляющей воды. Нижнее дренажно-распределительное устройство обеспечивает равномерный сброс осветленной воды и равномерное распределение по сечению фильтра промывочной воды и сжатого воздуха.

Трубопроводы и запорная арматура, расположенные по фронту фильтра, позволяют в процессе эксплуатации переключать потоки воды и сжатого воздуха.

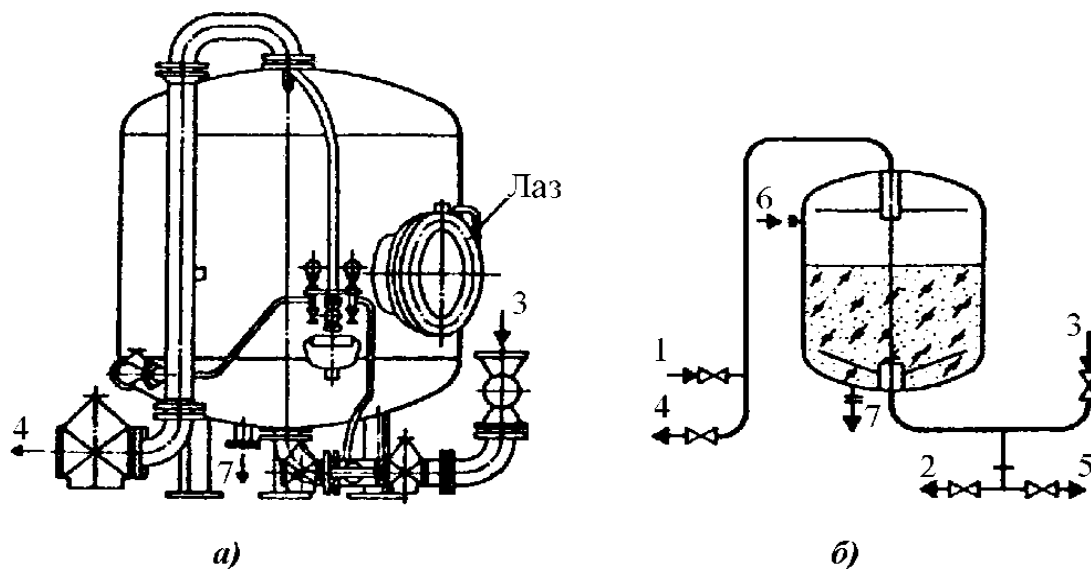


Рисунок 4.3 Общий вид *а)* и принципиальная схема работы *б)* вертикального однокамерного осветлительного фильтра: 1 – подвод исходной воды; 2 – отвод отработанной воды; 3 – подвод промывочной воды; 4 – отвод промывочной воды; 5 – сброс первого фильтрата; 6 – гидрозагрузка фильтрующего материала; 7 – гидровыгрузка фильтрующего материала

Пробоотборные устройства предусмотрены для отбора проб исходной воды и фильтрата на анализ; здесь же расположены манометры для контроля за перепадом давления на слое фильтрующего материала.

На цилиндрической части корпуса располагаются верхний и нижний люки, предназначенные для монтажа и ремонта дренажно-распределительных устройств, для загрузки и выгрузки фильтрующего материала. Верхний смотровой люк служит также для наблюдения за поверхностью слоя фильтрующего материала.

Конструкции двух- и трех камерных осветлительных фильтров состоят из тех же основных элементов. Различие состоит в том, что корпуса этих фильтров по высоте разделены глухими плоскими перегородками и каждая камера имеет верхние и нижние дренажно-распределительные устройства (рисунок 4.4). Многокамерные фильтры позволяют существенно сократить расход металла и площадь, необходимую для установки фильтров. Высота фильтрующего материала, загруженного в фильтр, составляет около одного метра. Часть полости фильтра остается свободной для возможности расширения слоя материала при его взрыхляющей промывке

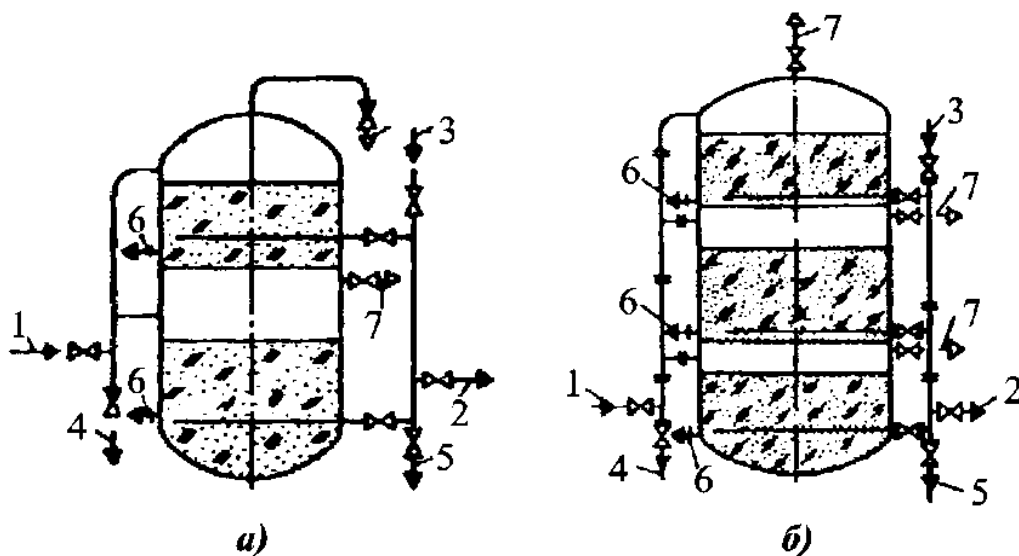


Рисунок 4.4 Схемы работы *а)* двухкамерного и *б)* трехкамерного осветлительных фильтров:

1 – подвод исходной воды; 2 – отвод отработанной воды; 3 – подвод промывочной воды; 4 – отвод промывочной воды; 5 – сброс первого фильтрата; 6 – гидровыгрузка фильтрующего материала

4.3 Фильтрующие материалы

Фильтрующая загрузка является основным рабочим элементом фильтра, поэтому правильный выбор ее параметров имеет первостепенное значение для его нормальной работы. Основными технологическими требованиями к фильтрующему материалу механических фильтров является: надлежащий фракционный состав; определенная степень однородности зерен; механическая прочность; химическая стойкость по отношению к фильтруемой воде.

Степень однородности размеров зерен фильтрующей загрузки и ее фракционный состав существенно влияют на работу фильтра. Использование более крупного фильтрующего материала, чем это предусмотрено, влечет за собой снижение качества фильтрата, более мелкого вызывает уменьшение фильтроцикла и перерасход промывочной воды. Использование фильтрующего материала с большей степенью неоднородности по величине зерен ухудшает условия их промывки, так как вынос мелких фракций начнется раньше, чем придет в движение основная масса зерен загрузки. Снижение интенсивности промывки с целью прекращения выноса мелких фракций приведет к ухудшению степени промывки более крупного фильтрующего материала. Кроме ухудшения условий промывки загрузки, применение неоднородного фильтрующего материала вызывает ухудшение условий фильтрации из-за образования поверхностной фильтрующей пленки.

Важным показателем качества фильтрующего материала является его механическая прочность. При истирании и измельчении материала происхо-

дит повышение гидравлического сопротивления верхнего слоя фильтрующей загрузки из-за забивания мелочью и вынос измельченных зерен с промывной водой, т.е. безвозвратная потеря фильтрующего материала. Механическую прочность фильтрующего материала оценивают двумя показателями: истираемостью (т.е. процентом износа материала вследствие трения зерен друг о друга во время промывок) и измельчаемостью (процентом износа вследствие растрескивания зерен).

Основным требованием, предъявляемым к качеству фильтрующего материала, является его химическая стойкость по отношению к фильтруемой воде, т.е. чтобы вода не обогащалась веществами, ухудшающими условия работы ионитовых фильтров. Фильтрующий материал считается химически стойким, если он дает прирост сухого остатка не более 10г/л, окисляемости – 8мг/л (по O_2) и кремнекислоты - 2мг/л.

Наиболее распространенным фильтрующим материалом для загрузки в механические фильтры на электростанциях является антрацит либо гидроантрацит.

Для приготовления дробленого антрацита, применяемого в механических фильтрах, используется антрацит с зольностью до 10%, содержанием серы до 2%, истираемостью до 1%.

Размер частиц антрацита должен быть 0,6-1,4мм. Антрацит более крупных фракций применяется в качестве подстилочного материала в ионитовых фильтрах.

5 УДАЛЕНИЕ ИЗ ВОДЫ ИСТИННО-РАСТВОРЕННЫХ ПРИМЕСЕЙ

5.1 Физико-химические основы ионного обмена

Обработка воды методом ионного обмена основана на способности некоторых практически нерастворимых в воде веществ, называемых ионообменными материалами или ионитами, изменить в желаемом направлении ионный состав воды.

Метод ионного обмена основан на использовании специальных ионообменных материалов – ионитов. Иониты представляют собой твердые, нерастворимые, ограниченно набухающие в воде вещества. В основе этих материалов лежит каркас (матрица), несущий положительных или отрицательный заряд, и подвижный противоион, заряд которого компенсирует заряд матрицы. Этот подвижный противоион способен извлечь из раствора ион такого же заряда и обменяться с ним, изменяя в желаемом направлении ионный состав воды. Способность ионов к такому обмену объясняется их специфической структурой (рисунок 5.1).

Любой ионит состоит из твердой основы (матрицы), на которую нанесены специальные химически активные функциональные группы атомов ионита, способные при помещении ионита в раствор к образованию на поверхности матрицы потенциалообразующих ионов, т.е. к возникновению заряда. Вследствие этого вокруг матрицы создается диффузионный слой из противоположно заряженных ионов (противоионов). Ионы диффузионного слоя об-

ладают повышенным запасом кинетической энергии и могут выходить из него в раствор, но при этом из раствора в диффузионный слой должны переходить ионы того же знака в статически эквивалентных количествах (сохранение принципа электронейтральности). Таким образом, в процессе ионного обмена можно различить три основных момента:

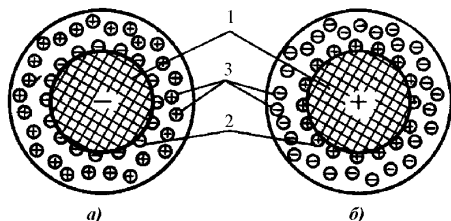


Рисунок 5.1 Схема структуры зерна ионита

а) - катионит, **б)** – анионит: 1 – матрица; 2 – потенциалообразующие ионы; 3 – ионы диффузионного слоя;

- возникновение заряда твердой фазы (матрицы) в результате появления на ней потенциалообразующих ионов;
- образование ионной атмосферы из противоположно заряженных ионов вокруг матрицы;
- замена ионов, образующих диффузионный слой, ионами того же знака, находящимися в растворе.

Реакции ионного обмена подчиняются правилам, характерным для реакций электролитов – эквивалентности

обмена ионов и обратимости этого процесса. То есть, ионный обмен представляет собой процесс стехиометрический, и на каждый эквивалент одного иона, поглощаемого из раствора, ионит отдает в раствор один эквивалент другого иона того же знака. Обратимость процесса обмена ионов позволяет экономично использовать ионообменный материал. При истощении ионита можно, повысив в растворе концентрацию первоначальных обменных ионов, сдвинуть реакцию ионного обмена в направлении восстановления исходного состояния ионита, т.е. произвести его регенерацию.

В принципе ионитами могут являться такие вещества, которые практически нерастворимы в воде и в молекуле которых содержатся группы, способные или к адсорбции отдельных ионов из раствора, или к диссоциации с отдачей ионов одного какого либо знака заряда. Эти группы получили название функциональных групп.

В зависимости от характера активных функциональных групп ионита его подвижные, способные к обмену ионы, могут иметь или положительные заряды (рис. 5.1., а), и тогда такой ионит называют катионитом, или отрицательные заряды (рис. 5.1., б), и тогда такой ионит называют анионитом.

Для удаления ионов обрабатываемая вода пропускается через фильтры, загруженные ионитами. Просачиваясь между зернами ионита, обрабатываемая вода обменивает часть растворенных в ней ионов электролита на эквивалентное количество ионов ионита, в результате чего изменится ионный состав, как фильтруемой воды, так и самого ионита.

Если в результате обработки воды методом ионного обмена происходит обмен катионов, то такой процесс называется катионированием. Процесс обмена анионов называется анионированием. В отличие от процесса катио-

нирования, процесс анионирования воды может осуществляться только после процесса катионирования воды.

Катионирование осуществляется для подготовки подпиточной воды для теплосетей или паровых котлов давлением 4,0 МПа, либо для очистки конденсатов. Обессоливание воды (катионирование с последующим анионированием) применяется для подготовки подпиточной воды для паровых котлов давлением свыше 4,0 МПа.

Обработка воды методом ионного обмена принципиально отличается от обработки воды методами осаждения тем, что удаляемые из нее примеси не образуют осадка, и тем, что такая обработка не требует непрерывного дозирования реагентов.

Аналогично тому, как существуют сильные и слабые кислоты и основания (т.е. полностью или частично диссоциирующие в воде), в ионитах диссоциации могут подвергаться или практически все функциональные группы, содержащиеся в их твердой фазе, или только небольшой процент. Соответственно этому катиониты делят на сильно- и слабокислотные; а аниониты на сильно- и слабоосновные. И так же, как диссоциация сильных кислот и оснований практически не зависит от величины pH раствора, от нее так же не зависят и диссоциация сильнокислотных катионитов и сильноосновных анионитов. В тоже время (аналогично слабым кислотам и основаниям) степень диссоциации слабоосновных анионитов наоборот, возрастает с понижением кислотности раствора и убывает с повышением щелочности.

В катионитах в качестве фиксированных ионов могут быть: сульфогруппы ($-SO_3^-$), карбоксильные группы ($-COO^-$), группы фосфорной ($-PO_3^-$) и фосфористой ($-PO_3H^-$) кислот.

Фиксированными ионами анионита могут быть amino- ($-NH_3^+$) и имино ($=NH_2^+$) группы, четвертичные амины ($=N^+$) (все эти группы являются производными аммиака); черточками в них обозначены ионные связи, знаками «+» или «-» — заряды функциональных групп.

Природа фиксированного иона оказывает решающее влияние на ионообменные свойства ионитов. Например, катионит, имеющий в качестве фиксированного иона сульфогруппу (SO_3^- – анион сильной кислоты), а в качестве противоиона ион водорода, проявляет свойства сильной кислоты, т.е. способен к обмену катионов в кислой, нейтральной и щелочной средах.

Катионит, имеющий в качестве фиксированного иона карбоксильную группу (COO^- – анион слабой кислоты), в качестве противоиона тот же ион водорода, проявляет уже свойства слабой кислоты, т.е. способен к обмену катионов только в слабощелочной среде. Таким образом, катиониты по свойствам бывают сильнокислотными и слабокислотными (карбоксильными).

Аниониты, имеющие в качестве фиксированных ионов amino- и имино- группы, а в качестве противоионов гидроксильные группы OH^- , осуществляют обмен анионов только в кислых средах, как слабые основания, и являются поэтому слабоосновными анионитами. Аниониты, имеющие в качестве

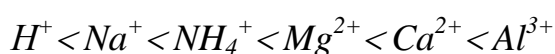
фиксированных ионов четвертичное аммониевое основание $\equiv N^+$, а в качестве противоионов – группы OH^- , сохраняют положительный заряд не только в кислой, но и в нейтральной, а также в щелочной среде и являются сильноосновными.

Сильноосновные аниониты могут извлекать из водных растворов анионы слабых и сильных кислот. Но они обычно имеют более высокую стоимость и обладают меньшей общей обменной емкостью, чем слабоосновные аниониты, поэтому их применяют главным образом для поглощения кремниевой кислоты в установках глубокого обессоливания воды. Извлечение же анионов сильных кислот (SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^-) производится с помощью слабоосновных анионитов.

Таким образом, при полном обессоливании воды применяют обе группы анионитов, причем сильноосновные аниониты используют во второй ступени обессоливания для поглощения кремниевой кислоты.

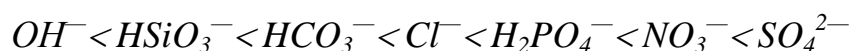
Важную роль в технологии ионного обмена играет также селективность – способность ионита к преимущественной адсорбции одних видов ионов по сравнению с другими. Причиной, вызывающей селективность ионного обмена, является различие энергий притяжения различных ионов твердой фазой.

Для катионов на сильнокислотном катионите ряд селективности выглядит следующим образом:



Каждый последующий катион более интенсивно поглощается катионитом, чем предыдущий; другими словами, каждый предыдущий катион будет вытесняться из катионита последующим, если они находятся в растворе в сопоставимых концентрациях. По мере истощения катионита катион, обладающий наименьшей способностью поглощения, начинает вытесняться в фильтрат более активными ионами Ca^{2+} и Mg^{2+} .

Аниониты также характеризуются неодинаковой способностью к поглощению различных анионов. Ниже представлен ряд селективности для анионов на высокоосновном анионите в котором каждый предыдущий анион поглощается сильнее, чем последующий.



Таким образом, при ионном обмене каждый предыдущий ион способен вытеснять из ионита последующий при отсутствии избытка предыдущего иона. При наличии же избытка идет обратная реакция, например, при регенерации ионита.

5.2 Ионообменные материалы

Ионообменными свойствами обладают многие соединения как естественного, так и искусственного происхождения. Наибольшее распространение, благодаря лучшим характеристикам, получили искусственные иониты на основе синтетических высокомолекулярных смол. Приблизительно 90% товарных синтетических ионообменных смол получено на основе сополимеризации полистирола и дивинилбензола. Слабокислотные (карбокисильные) катионообменные и некоторые слабо- и сильноосновные анионообменные смолы получены сополимеризацией полиакрилатов и дивинилбензола.

Полистирольная и акриловая матрицы ионообменных смол в зависимости от технологии сополимеризации могут иметь гелевую или макропористую структуру.

5.2.1 Основные показатели качества ионообменных смол

5.2.1.1 Обменная емкость

Величина обменной емкости ионообменной смолы определяется наличием в смоле функциональных групп, способных к ионному обмену в определенных условиях. Различают полную статическую, равновесную, динамическую и рабочую обменную емкость.

Наиболее важными показателями ионного обмена в водоподготовке являются: полная статическая обменная емкость, динамическая обменная емкость и рабочая обменная емкость.

5.2.1.1.1 Полная статическая обменная емкость ионита является постоянной величиной, соответствующей состоянию предельного насыщения всех способных к ионному обмену активных групп обмениваемыми ионами. Полная статическая обменная емкость может быть определена как массовая в г-экв/кг сухого ионита или объемная в моль/см³ (мг-экв/см³) влажного уплотненного ионита.

5.2.1.1.2 Динамическая обменная емкость характеризует способность ионита к ионному обмену до проскока установленного количества обмениваемого иона и зависит от кинетики ионного обмена, присущей данной смоле, то есть доступности обмениваемых ионов к активным центрам ионита за счет диффузионных процессов. Динамическая обменная емкость определяется в лабораторных условиях на специально приготовленных тестирующих растворах: для сильнокислотного катионита – хлористый кальций, для низкоосновного анионита – раствор соляной (серной) кислоты, для высокоосновного анионита – раствор поваренной соли. Динамическая обменная емкость выражается в моль/м³ или в г-экв/м³ влажного уплотненного ионита

5.2.1.1.3 Рабочая обменная емкость определяет часть полной обменной емкости, используемой в процессе ионного обмена в условиях эксплуатации. Этот показатель зависит от ряда переменных факторов:

- кинетических свойств ионита (динамической обменной емкости ионита);
- концентрации и типа ионов, которые должны быть адсорбированы;
- соотношения концентрации адсорбируемых ионов, взаимно влияющих на степень адсорбции друг друга;
- скорости фильтрования (времени контакта воды с объемом ионита);
- температуры фильтрования;
- соотношения высоты слоя ионита к площади его поверхности,
- уровня регенерации (удельного расхода реагенеранта);
- типа регенеранта;
- концентрации регенеранта;
- скорости пропуска регенерационного раствора (времени контакта ионита с регенерационным раствором);
- температуры регенерационного раствора.

Значения этих факторов приводятся в технических бюллетенях производителей ионообменных смол и в проектной документации.

Оптимальные условия, обеспечивающие максимальную величину рабочей обменной емкости ионообменной смолы, в каждом конкретном случае определяются при проведении наладочных работ.

5.2.1.2 Массовая доля влаги

Подвижный и фиксированный ионы в твердой фазе смолы всегда окружены молекулами воды. Наличие воды в структуре ионита необходимо для обеспечения движения ионов внутри смолы: чем больше воды находится между полимерными цепочками, тем больше подвижность ионов и, следовательно, выше скорость реакции ионного обмена. С другой стороны, объем, занятый водой, уменьшает объем, занятый активными центрами и ионообменными группами в полимерной матрице.

Таким образом, оптимальное содержание влаги является компромиссом между этими взаимоисключающими факторами, что учитывается и варьируется в определенных пределах при производстве смол. Значение массовой доли влаги для большинства смол, используемых в процессах водоподготовки, составляет 40-60%.

5.2.1.3 Форма и размер частиц

Форма и размер частиц ионита должны обеспечить эффективный контакт с обрабатываемой водой при отсутствии избыточного перепада давления.

Гранулы сферической формы создают более упорядоченную упаковку, чем гранулы неупорядоченной формы.

Размер гранул смолы должен иметь оптимальное значение, обеспечивать минимальное сопротивление потоку и максимальную скорость ионного обмена, которая больше для смол с гранулами меньшего размера. Крупность зерен промышленных ионитов находится в пределах 0,3 – 1,25 мм, при этом не менее 90% объема ионитов представлено зернами диаметром 0,5-1,0мм.

Для процессов, где необходим узкий интервал размера гранул, используются смолы специального отсева, либо монодисперсные смолы, производимые по специальной технологии, разработанные для высокоскоростных противоточных систем с «зажатым слоем». Монодисперсные смолы имеют размер гранул 0,5 – 0,6 мм при допустимом колебании $\pm 0,05$ мм. Основным преимуществом монодисперсных смол является высокая кинетика ионного обмена, обусловленная отсутствием мелких гранул и менее плотной упаковкой в единице объема. Эффективно использование монодисперсных материалов и в фильтрах смешанного действия; при этом необходимо помнить, что и катионит и анионит должны быть монодисперсными.

5.2.1.4 Механическая прочность и осмотическая стабильность

Способность ионитов сохранять неизменным товарный фракционный состав характеризуется двумя показателями: осмотической стабильностью и механической прочностью (истираемостью).

В процессе ионного обмена зерна ионита подвергаются разнообразным физико-механическим воздействиям: физического давления и трения при фильтровании, взрыхляющей промывке, гидро- и пневмовыгрузке, а также осмотического давления при ионном обмене, регенерации и отмывке. При этом основной причиной разрушения гранул ионитов являются знакопеременные напряжения, связанные с периодическим сжатием и набуханием зерна при его работе и регенерации. Так, в процессе перехода ионита из рабочей (регенерированной) формы в солевую зерно сжимается, поскольку степень набухания ионита, находящегося в солевой форме меньше, чем в водородной или гидроксильной. Поэтому при регенерации зерна ионита расширяются, а поскольку набухаемость его зависит от концентрации раствора, то при отмывке от продуктов регенерации объем зерен ионита увеличивается еще больше.

Набухание и сжатие зерен происходит под действием осмотического давления воды, которая в первом случае устремляется в зерно ионита, а во втором - покидает его. Это, в свою очередь, приводит к появлению в зерне микротрещин, которые, постепенно увеличиваясь, ведут к раскалыванию

зерна ионита. К раскалыванию треснувшего зерна ведут также и механические нагрузки, приходящиеся на него в процессе трения зерен друг о друга или о стенки фильтра, имеющие место при взрыхлении и гидроперегрузке.

Механическую прочность и осмотическую стабильность ионообменной смолы определяют по результатам экспериментов.

Сравнение осмотической стабильности и механической прочности полимеризационных и поликонденсационных ионитов показывают, что последние в большей степени подвергаются разрушению.

Одним из способов улучшения физико-механических свойств полимеризационных ионитов, направленных на повышение устойчивости зерна ионита к знакопеременным нагрузкам от воздействия осмотического давления является получение ионитов макропористой структуры. Такие иониты имеют осмотическую стабильность около 99% против 95% для гелевых и 50-70 % для поликонденсационных. Поэтому смешивать гелевые и макропористые иониты в одном фильтре недопустимо.

5.2.1.5 Химическая стойкость ионитов

Иониты в процессе использования не должны загрязнять обрабатываемую воду, ухудшая ее качество, и терять способность к обмену ионов. Совокупность этих свойств составляет понятие химическая устойчивость ионитов. Химическая устойчивость ионитов определяется степенью межмолекулярных связей матрицы, достаточной для обеспечения их нерастворимости. В случае химической деструкции матрицы смолы может возрасти окисляемость фильтрата, его кислотность или щелочность. Совокупность процессов деструкции ионитов, приводящая к потере ими первоначальной обменной емкости, называется старением ионитов.

Химическая устойчивость ионитов зависит от показателя рН воды, поступающей на обработку, от содержания в обрабатываемой воде окислителей (хлора, азотной кислоты и др.) и ионов металлов железа и алюминия. Постоянное наличие в воде вышеперечисленных факторов, ограничивает срок службы ионитов.

При этом полимеризационные иониты более устойчивы, чем поликонденсационные, а макропористые иониты более устойчивы, чем гелевые.

5.2.1.6 Термическая устойчивость ионитов

Устойчивость ионитов, зависящая от температурных условий, обуславливает их противодействие процессам деструкции и деградации.

Сульфатная группа сильнокислотных катионитов и карбоксильная группа слабокислотных катионитов устойчивы при температуре до 120 °С. Аниониты менее термически устойчивы, для их разложения требуется меньшая температура. Термическое разложение анионита происходит по

двум реакциям: реакции дезаминирования (деструкции функциональных групп) и реакции деградации (изменения в матрице ионита). По первой реакции анионит теряет функциональные группы и при этом выделяется органическое основание триметиламин, по второй – происходит перестройка сильноосновных функциональных групп аммониевого основания в слабоосновные группы третичного амина. Эта реакция сопровождается выделением в воду метилового спирта.

Особенно низкая термическая стойкость у акриловых анионообменных смол – не более 35⁰С. При температуре более 35⁰С аминные группы превращаются в карбоксильные. Первым признаком температурной деградации смолы служит увеличение длительности отмывки, а затем и уменьшение рабочей обменной емкости, связанной с потерей функциональных групп.

В таблице 5.1 приводятся показатели термической стабильности различных типов ионитов:

Таблица 5.1 Термическая стабильность ионитов

Тип ионита	Максимально допустимая температура эксплуатации, °С
Катионит сильнокислотный полистирольный гелевый	100-Н ⁺ , 150-Na ⁺
Катионит сильнокислотный полистирольный макропористый	100-Н ⁺ , 150-Na ⁺
Катионит слабокислотный акриловый гелевый	120-Н ⁺
Катионит слабокислотный акриловый макропористый	120-Н ⁺
Анионит слабоосновный полистирольный макропористый	100-Cl ⁻ 60-ОН ⁻
Анионит слабоосновный акриловый гелевый	35 Cl ⁻ ; 35-ОН ⁻
Анионит сильноосновный полистирольный гелевый	100-Cl ⁻ 60-ОН ⁻
Анионит сильноосновный полистирольный макропористый	100-Cl ⁻ 60-ОН ⁻
Анионит сильноосновный акриловый гелевый	40 Cl ⁻ ; 40-ОН ⁻

Степень стабильности ионитов в зависимости от температурных условий необходимо учитывать в условиях очистки горячих конденсатов.

5.2.1.7 Способность ионитов к органопоглощению

Поглощение органических веществ анионитами определяется действием двух различных сил:

- электростатическим взаимодействием положительно заряженной матрицы анионита с отрицательно заряженным анионом органической кислоты, что аналогично типичным анионообменным процессам;

- межмолекулярным притяжением между ароматическими циклами, входящими в состав структуры анионита и молекулой органических соединений (силы Ван-дер-Ваальса).

Всевозможные соединения органических веществ могут быть разделены на две основные группы: нерастворимые и растворимые. К нерастворимым органическим соединениям относятся различные частицы растительного и животного происхождения, некоторые гуминовые вещества, микроорганизмы и растительные жиры. К растворимым органическим соединениям относятся гуминовые и фульво-кислоты, «промышленная», синтетическая органика, сахараиды, некоторые аминокислоты и протеины.

Нерастворимые органические вещества удаляются обычно в процессе коагуляции и фильтрации, а оставшиеся растворенные соединения и коллоидные частицы остаются в осветленной воде.

Основными растворимыми веществами, которые присутствуют в поверхностных водах и негативно влияют на состояние ионообменных материалов, являются гуматы и фульваты.

Гуминовая кислота может образовывать комплексные соединения с тяжелыми металлами. Адсорбируясь на анионитах, подобные комплексные молекулы могут быть не только причиной их органического загрязнения, но и создавать условия для загрязнения анионитов тяжелыми металлами. Более сложные органические соединения медленно проникают в структуру зерна смолы и закрепляются на ней. Обратная диффузия этих молекул в процессе обычной регенерации едким натром происходит так же медленно и поэтому промежутка времени, отведенного на регенерацию, не достаточно для полного удаления этих соединений. Таким образом, складывается тенденция, при которой постоянно в процессе работы в смоле накапливается больше органики, чем вымывается при регенерации. Смола постепенно «необратимо» загрязняется органикой.

Фульвокислоты присутствуют в воде, примерно, в таких же количествах что и гуматы, но имеют меньшие размеры молекул.

Если в воде после предочистки остаются коллоидные соединения, они могут представлять собой сложные структуры, включающие в себя органические соединения, тяжелые металлы и кремниевую кислоту. Органические соединения и тяжелые металлы, связанные с коллоидами кремниевой кислоты обычными ионообменными смолами не удаляются и, не задерживаясь, попадают в воду, прошедшую очистку. При использовании такой воды для подпитки котлов происходит термическое разложение органических и коллоидных соединений, что приводит к нарушениям в работе теплотехнического оборудования.

Гуминовые и фульвокислоты обладают высоким молекулярным весом, значительно превышающим молекулярные веса наиболее распространенных неорганических анионов: хлоридов, сульфатов, нитратов и др. Они имеют склонность к блокированию обменных групп ионита, создавая помехи нормальным ионообменным процессам.

Накопление органических веществ в смоле, может сопровождаться следующими признаками:

- ухудшение качества очищенной воды;
- снижение рабочей обменной емкости;
- повышение расхода отмывочной воды.

При частичном блокировании на анионообменной смоле ионообменных групп большими органическими молекулами скорость обмена неорганическими анионами между водой и смолой будет снижаться. В случае высокоосновной смолы, где наиважнейшим является удаление кремниевой кислоты, органические загрязнения могут служить причиной повышенного проскока силикат-ионов, которые являются в воде слабо диссоциированными. Кроме того, ионы натрия, поступающие из регенерационного раствора на стадии регенерации, замещают ионы водорода в карбоксильных группах, которые входят в состав органических загрязнений. Это замещение и является причиной увеличения стадии отмывки от регенерационного раствора. Из-за суммирования эффектов, описанных выше, рабочая обменная емкость уменьшается.

Сильноосновные аниониты более чувствительны к загрязнению органикой, чем низкоосновные. Наиболее стойки к органическому загрязнению акриловые смолы, поэтому сочетание акриловых на первой ступени и стирольных смол на второй ступени очистки позволит повысить эффективность системы очистки воды и предохранит от органического загрязнения сильноосновные аниониты.

Способность анионообменных смол к обратимому органопоглощению зависит от химической природы матрицы анионита.

Аниониты с матрицей полистирольного типа и гелевой структурой обладают высокими силами межмолекулярного притяжения, легко поглощают молекулы органических веществ и с трудом отдают их при обычной регенерации анионита едким натром.

Аниониты с матрицей полистирольного типа и макропористой структурой за счет большей пористости достаточно хорошо способны отдавать при регенерации едким натром органические вещества.

Аниониты с акриловой матрицей обладают существенно меньшими силами межмолекулярного притяжения и наибольшей способностью к обратимому поглощению органических веществ из воды.

Каждый тип анионообменных смол обладает предельно-допустимой органопоглощающей способностью, в той или иной степени восстанавливающейся при традиционной регенерации.

Учитывая, что наличие органических веществ в обрабатываемой воде, и способность анионитов к органопоглощению являются неизбежными сопутствующими друг другу факторами в технологии обработки воды, производители смол синтезировали специальные анионообменные смол (скавенджеры) для использования их в качестве «ловушки» для органики. Исследованиями установлена следующая примерная предельно-допустимая органическая нагрузка на анионитовые смолы различного типа, гО/дм^3 ($\text{г KMnO}_4/\text{дм}^3$):

Скавенджеры:

- полистирольные макропористые	6,25	(25,0)
- полиакриловые гелевые	6,25	(25,0)

Слабоосновные аниониты:

- полиакриловые гелевые	4,0	(16,0)
- полистирольные макропористые	2,25	(9,0)
- полиакриловые макропористые	6,25	(25,0)

Сильноосновные аниониты:

- полистирольные макропористые	1,0	(4,0)
- полистирольные гелевые	0,5	(2,0)

Учитывая разнообразие видов органических соединений, содержащихся в обрабатываемой воде, приведенные выше данные по степени органопоглощения анионообменных смол и их сопротивляемости загрязнению, ориентировочны и уточняются в каждом конкретном случае в процессе наладочных работ.

5.3 Факторы, влияющие на процессы ионного обмена

Эффективность процессов ионного обмена при многообразии типов ионообменных смол, различающихся химическим происхождением полимерной матрицы и ее структурой, зависит от таких факторов, как качество обрабатываемой воды и ее температура, правильный подбор ионообменных смол и технологии ионного обмена, эффективность проведения технологических операций.

5.3.1 Качество обрабатываемой воды

5.3.1.1 К показателям качества воды, оказывающим негативное влияние на эксплуатацию ионообменных материалов, можно отнести: взвешенные вещества (механические примеси, в том числе частицы ионообменных смол), коллоидные вещества, полиэлектrolиты, нефтепродукты, железо и марганец, органические соединения, водоросли и бактерии, полимеризованная кремнекислота, окислители хлор, азотная кислота и др.)

5.3.1.2 Взвешенные и коллоидные вещества способны к образованию на поверхности смолы слоя загрязнений, что может привести к повышению перепада давления и проблемам, связанным с возникновением каналов в слое загрузки. Эти продукты могут также блокировать обменные группы ионообменной смолы и снижать уровень диффузии ионов по всему фильтру.

5.3.1.3 При использовании на предочистке катионного или анионного полиэлектrolита и нарушении работы осветлителя вынос хлопьев шлама или избыток непрореагировавшего полиэлектrolита может загрязнить ионит со снижением обменной емкости, повышением времени отмывки после регенерации, повышением перепада давления и ухудшением качества обработанной воды.

5.3.1.4 Попадание нефтепродуктов (масел) на зерна ионита приводит к образованию пленки вокруг частиц смолы, что препятствует реакциям ионного обмена.

5.3.1.5 Железо и марганец в природных водах могут встречаться как в катионной форме, так и в анионной форме в комплексе с органическими веществами. Во взвешенном или коллоидном состоянии соединения железа и марганца осаждаются на поверхности ионообменной смолы или даже проникают в поры макропористых материалов. Это приводит к блокированию обменных групп, а иногда и к разрушению ионита.

5.3.1.6 Соединения алюминия, приводят к загрязнению анионитов. Гидроокись алюминия, осаждаясь на поверхности ионита блокирует ионообменные группы.

5.3.1.7 Загрязнение бактериями и водорослевое обрастание ионообменных смол может происходить во время остановки оборудования. Последствиями такого загрязнения может стать ухудшение качества обработанной воды, повышенный перепад давления на фильтрах, снижение технико-экономических показателей работы фильтра.

5.3.1.8 Загрязнение органическими веществами ионообменных смол и более всего анионитов, сопровождается ухудшением качества очищенной воды, снижением рабочей обменной емкости, повышением расхода отмывочной воды.

Существует понятие «загрязняющая способность воды по органике», которую необходимо учитывать при эксплуатации анионообменных смол с целью сохранения их обменной емкости по неорганическим анионам.

Загрязняющая способность воды зависит не только от абсолютного значения содержания органических соединений, но и от отношения содержания органики к общему содержанию неорганических анионов.

Данное отношение принято называть индексом загрязнения или фактором «N»

$$N = \frac{OB}{\Sigma A}, \quad (5.1)$$

где: OB – содержание органических веществ (в пересчете на $KMnO_4$), мг/дм³;

ΣA – сумма анионов, мг-экв/дм³.

Пересчет

Окисляемость в единицах $KMnO_4$ равна 4 величинам окисляемости, рассчитанной в мг O.

Рекомендуемая зависимость выбора анионообменной смолы от фактора «N» представлена в таблице 5.2.

Таблица 5.2 Зависимость выбора анионита от фактора стабильности

Фактор	Тип анионообменной смолы
2-3	Сильноосновная полистирольная гелевая
4-6	Сильноосновная полистирольная макропористая Сильноосновная полиакриловая гелевая
7-10	Слабоосновная полистирольная макропористая
10-12	Слабоосновная акриловая гелевая
12-15	Слабоосновная акриловая макропористая
15-20	Скавенджер, сильноосновная полистирольная гелевая Скавенджер, слабоосновная полистирольная макропор

Фактор N рассчитывается по качеству воды перед каждым конкретным анионитным фильтром, с целью правильного выбора типа анионообменной смолы в системе обессоливания.

5.3.1.9 Применение смол (скавенджеров) на первой ступени очистки перед обессоливанием и слабоосновных акриловых гелевых и акриловых макропористых смол на первой ступени анионирования позволяет повысить эффективность обессоливания воды и предохраняет сильноосновные аниониты от органического отравления.

5.3.1.10 Способность анионитов к органопоглощению нельзя рассматривать как способ удаления органических веществ из воды. Поэтому для предотвращения необратимого загрязнения анионообменных смол органическими веществами необходимо:

- выбирать аниониты для загрузки в фильтры первой и второй ступени в соответствии с качеством обрабатываемой воды и фактором «N»;
- не допускать превышения органической нагрузки за период фильтроцикла выше предельно установленной расчетом на основании способности данного анионита к обратимому органопоглощению, т.е. отключать фильтр на регенерацию даже в случае недостижения принятых в эксплуатации показателей по удаляемым анионам;
- установить уровень расхода щелочи и скорость пропуска регенерационного раствора для обеспечения эффективного удаления органических загрязнений;
- проводить периодические отмывки анионитов от органических загрязнений.

5.3.1.11 Требования к качеству воды, поступающей на ионообменную установку, после предочистки и механических фильтров представлены в таблице 5.3.

Таблица 5.3. Требования к качеству воды, поступающей на ионообменные установки

Наименование показателя	Ед. изм.	Значение
Взвешенные вещества, не более	мг/дм ³	2,0 для прямоточных систем ионирования 0,5 для «зажатых слоев»
Железо и его соединения, не более	мг/дм ³	0,3 для прямоточных систем ионирования 0,1 для «зажатых слоев»
Алюминий и его соединения, не более	мг/дм ³	0,3
Хлор свободный, не более	мг/дм ³	0,05
Нефтепродукты, не более	мг/дм ³	0,5
Органические вещества, не более	мгО/дм ³	5,0
Полиэлектролит	мг/дм ³	Отс.

5.3.1.12 Температура обрабатываемой воды перед ионообменной установкой должна устанавливаться в пределах, допустимых для эксплуатации ионита с наиболее низкой температурной устойчивостью.

5.3.2 Эффективность проведения технологических операций

5.3.2.1 Регламент проведения технологических операций при эксплуатации ионитов устанавливается в соответствии с рекомендуемыми производителем стандартными рабочими условиями для данного типа ионита.

5.3.2.2 Стандартные рабочие условия, предъявляемые производителем ионообменной смолы, должны содержать следующие сведения:

- линейные скорости потоков при работе, взрыхлении, регенерации, медленной и быстрой отмывке в м/час;
- необходимое время контакта смолы с обрабатываемой водой;
- тип регенерационного раствора;
- концентрация регенерационного раствора;
- количество 100% реагента для регенерации 1м³ ионита (мин.-макс.);
- необходимость ступенчатой регенерации и ее параметры;
- расходы воды на каждую операцию в м³ и (или) в м³/ м³ объема смолы;
- качество воды, применяемой для проведения каждой операции.

Регламент технологических операций уточняется при проектировании ионообменных установок и при их наладке в зависимости от режимных условий эксплуатации и качества исходной воды.

5.3.2.3 Соблюдение технологических требований к проведению операций при эксплуатации ионитов, обеспечивающих их эффективность.

Восстановление обменных свойств ионита после его истощения называется регенерацией. Процесс регенерации ионита состоит из следующих этапов:

- взрыхление (обратная промывка ионита);
- собственно регенерация (пропуск регенерационного раствора);
- медленная отмывка (вытеснение регенерационного раствора и обеспечение доступа регенерационного раствора к последующим слоям загрузки);
- быстрая отмывка (отмывка ионита от продуктов регенерации).

5.3.2.3.1 Взрыхление

Взрыхление ионообменных материалов (обратная промывка) осуществляется перед проведением регенерации для удаления механических примесей с поверхности зерен и мелких частиц ионитов, образующихся за счет механического истирания, для разрыхления уплотнившегося при работе ионита и облегчения доступа регенерирующего вещества к каждой грануле.

Для обеспечения эффективного взрыхления необходимо, чтобы свободное пространство над слоем ионита составляло 50-100%, что обуславли-

вается расширением слоя каждого типа ионита в зависимости от скорости потока и температуры воды.

Обязательным требованием является обеспечение постепенного увеличения расхода воды в начале операции взрыхления для недопущения выноса рабочей фракции ионита и такое же постепенное уменьшение расхода по окончании взрыхления для формирования слоя загрузки по гранулометрическому составу.

В технологии противоточного ионирования с «зажатым слоем» взрыхляющая промывка с определенной периодичностью производится в специальной емкости, куда ионит перегружается из рабочего фильтра полностью либо частично. Исключение представляет технология «АПКОР», где отсутствует выносная взрыхляющая промывка ионитов.

5.3.2.3.2 Пропуск регенерационного раствора

Производители ионообменных смол устанавливают диапазон уровней регенерации в г 100% реагента на 1дм³ смолы, при котором достигаются оптимальная рабочая обменной емкости ионита и требуемое качество обрабатываемой воды. При проектировании ионообменной установки и проведении наладочных работ окончательно определяется количество реагента для приготовления регенерационного раствора в зависимости от качества исходной воды, требований к качеству очищенной воды, технологии ионного обмена с учетом достижения экономически целесообразных эксплуатационных затрат.

Регенерационный раствор должен иметь определенную нормируемую концентрацию на каждом этапе регенерации.

Линейная скорость пропуска регенерационного раствора (м/час), должна обеспечить необходимое для данного ионита время контакта смолы с регенерантом, не допустить осаждения нерастворимых продуктов регенерации на зернах ионита.

Например, при регенерации Н-катионитового фильтра I ступени повышение концентрации либо снижение скорости пропуска регенерационного раствора кислоты может привести к выпадению на поверхности зерен катионита сульфата кальция (гипса).

При регенерации анионита в случае непосредственного использования для анионитового фильтра I ступени сбросных регенерационных вод анионитового фильтра II ступени необходимо первую треть этих вод, наиболее загрязненных кремниевой кислотой и органикой сбрасывать в дренаж для

предотвращения загрязнения слабоосновного анионита полимеризационной кремниевой кислотой.

Первая регенерация сильноосновного анионита в Cl^- форме, не бывшего в эксплуатации, осуществляется двойным количеством едкого натра по отношению к полной обменной емкости.

Первую регенерацию сильнокислотного катионита, потупившего в Na^+ -форме, при необходимости применения его для Н-катионирования необходимо произвести двойным количеством серной кислоты по отношению к полной обменной емкости.

Первую регенерацию сильнокислотного катионита, потупившего в H^+ форме, при необходимости применения его для Na-катионирования необходимо произвести двойным количеством хлорида натрия по отношению к полной обменной емкости.

Сильноосновный катионит в H^+ -форме, слабоосновный анионит в форме OH^- , не бывшие в употреблении, перед использованием их в схемах обессоливания не регенерируются, если на это нет особых указаний производителя.

5.3.2.3.3 Медленная отмывка

Медленная отмывка ставит своей целью наиболее полное использование регенерационного раствора путем продвижения его по слою загрузки и поэтому производится по линии регенерации с той же линейной скоростью, что и подача регенеранта. Продолжительность медленной отмывки устанавливается при наладке ионообменной установки.

5.3.2.3.4 Быстрая отмывка

Быстрая отмывка производится с целью вывода из слоя смолы остатков продуктов регенерации. Для того чтобы процесс быстрой отмывки провести с достаточной экономичностью линейная скорость быстрой отмывки должна соответствовать оптимальной скорости рабочего фильтрования. В некоторых случаях этап быстрой отмывки производится по технологии рециркуляции потока.

5.3.2.3.5 Процесс работы (ионный обмен)

Фильтрование обрабатываемой воды должно производиться при линейной скорости, обеспечивающей оптимальное использование кинетических свойств каждой смолы для установления ионного равновесия по проскоку ионов и достижения нормируемой рабочей емкости ионита.

Продолжительность фильтроцикла устанавливается режимной наладкой с учетом достижения оптимальных показателей качества воды и обеспечения оптимальной ионной и органической нагрузки (для анионитовых

фильтров) при данном расходе реагента на регенерацию. Важным фактором эффективного ионного обмена при рабочем процессе является ограничение поступления загрязнений с исходной водой, поддержания температурных условий эксплуатации ионитов и недопущения перепада давления на ионообменных фильтрах более 0,5 ати.

5.4 Технологические процессы при ионообменной обработке воды

В технологии водоподготовки для удаления из воды растворенных примесей применяют следующие процессы:

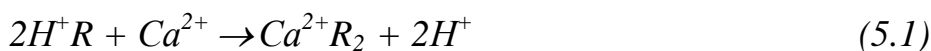
- катионирование — удаление из воды катионов. В зависимости от обменного иона процессы получили название: водород-катионирование (обменный катион H^+); натрий-катионирование (обменный катион Na^+); аммоний-катионирование (обменный катион NH_4^+). Принятые обозначения: HR , NaR , NH_4R , где R – комплекс матрицы и функциональной группы;
- анионирование – удаление из воды анионов. Обменными анионами при анионировании являются анионы OH^- и Cl^- . Обозначения процессов ROH , RCl .

Процессы катионирования имеют самостоятельное применение в схемах умягчения воды. Анионирование применяется лишь в комплексе с катионированием для обессоливания воды. Процессы ионного обмена обычно протекают в специальных аппаратах – насыпных ионитных фильтрах.

5.4.1 Водород-катионирование

Обработка воды методом Н-катионирования предназначается для удаления всех катионов с заменой их на катионы водорода. Вода на выходе из фильтра имеет кислую реакцию (рисунок 5.2)

При пропускании воды через катионит в Н-форме происходят реакции обмена всех присутствующих в воде катионов на катион водорода (H^+):



Часть катионов водорода взаимодействует с присутствующим в воде бикарбонатным анионом, образуя углекислоту и воду.



Остальная часть катионов водорода уравнивает оставшиеся в воде анионы кислот с образованием минеральных кислот.

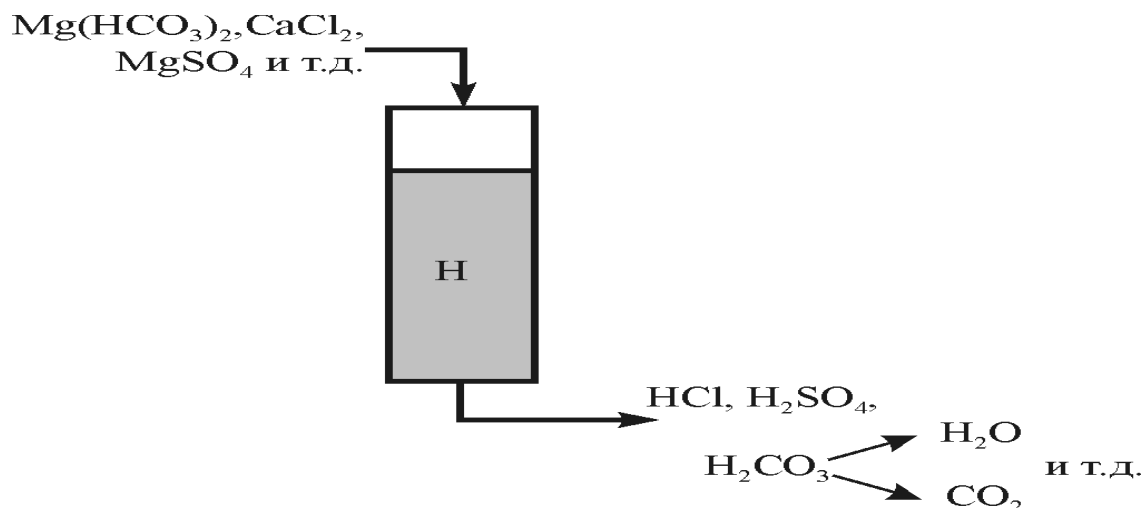


Рисунок 5.2 Процесс водород-катионирования воды

Анализ протекающих при водород-катионировании реакций позволяет сделать следующий вывод. Так как сумма всех катионов, содержащихся в природных водах, как правило, больше ее карбонатной жесткости, то водород-катионированная вода имеет кислую реакцию, вследствие наличия в ней минеральных кислот (HCl , H_2SO_4 и т.д.), что заставляет сочетать H -катионирование с другими видами ионной обработки воды — Na -катионированием или OH -анионированием. Разрушение солей карбонатной жесткости при H -катионировании приводит к соответственному снижению солесодержания фильтрата.

В работе H -катионитового фильтра можно выделить два основных периода:

- полное поглощение всех катионов, при котором фильтрат имеет кислотность равную сумме концентрации анионов сильных кислот и бикарбонат-иона;

- появление нарастающей концентрации катионов натрия. В этот период концентрация ионов натрия постепенно возрастает, а кислотность начинает снижаться за счет уменьшения количества вытесняемых ионов водорода. В схемах обессоливания H -катионитовый фильтр обычно отключается на регенерацию при снижении кислотности не более чем на $0,2$ мг-экв/дм³, что обусловлено необходимостью эффективной работы анионитового фильтра первой ступени.

Для восстановления свойств катионита при водород-катионировании по технико-экономическим причинам используют серную кислоту H_2SO_4 , с пошаговым увеличением концентрации, обычно, 1-3-5%. Регенерация соляной кислотой позволяет достигнуть лучшего восстановления обменных свойств, однако экономически это не выгодно, так как требует других материалов дренажных систем.

При регенерации катионита протекают следующие реакции ионного обмена:



Ограничение концентрации раствора серной кислоты связано с возможностью выделения на зернах катионита трудно растворимого сульфата кальция и, как следствие, его *загипсовывание*. Другим способом борьбы с загипсовыванием является ограничение времени контакта регенерационного раствора с катионитом, что реализуется увеличением скорости пропуска 1,5%-ного раствора кислоты не менее 10м/час. Количество кислоты, необходимое для эффективной регенерации при использовании наиболее распространенной прямоточной технологии обычно превышает стехиометрическую величину в 2 – 2,5 раза.

В случае необходимости удаления только карбонатной жесткости (щелочности) воды используется технология Н-катионирования с «голодной» регенерацией, при которой расход кислоты составляет 1,05 – 1,1 г-экв/г-экв. В таком режиме могут работать либо карбоксильные либо среднекислотные катиониты (сульфоуголь). Особенностью работы катионитов при «голодной» регенерации является способность их обменивать катионы, связанные только с бикарбонат-ионами, т.е. разрушать карбонатную жесткость (щелочность) воды. При этом катионы, связанные с анионами сильных кислот, на катион водорода не обмениваются. Эффективное применение этого метода возможно при обработке сырой воды при соотношении бикарбонат-иона к ионам сильных кислот как 3:1.

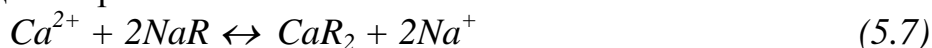
Рабочая обменная емкость карбоксильных катионитов зависит от состава воды и достигает 3г-экв/дм³, что примерно, в 3 раза выше, чем у сильнокислотных. Исходя из этого, во избежание загипсовывания смолы регенерация катионита осуществляется раствором серной кислоты 0,5 – 0,7% концентрации при скорости пропуска раствора не менее 10м/час.

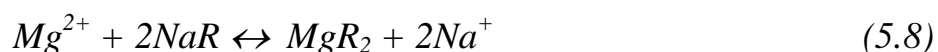
Отключение на регенерацию производится при повышении жесткости (щелочности) воды на 0,2 – 0,3 мг-экв/дм³.

5.4.2 Натрий-катионирование

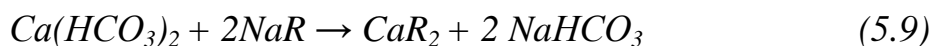
Удаление катионов из воды путем Na-катионирования заключается в фильтровании ее через слой катионита, содержащего в качестве обменных ионов катионы Na^+ с образованием натриевых солей. При этом катионит поглощает из воды катионы Ca^{2+} и Mg^{2+} , обуславливающие жесткость, а в воду из катионита переходит два одновалентных ионов Na^+ , т.е. обмены ионами происходит в эквивалентных количествах (рисунки 5.3).

Протекающие при этом реакции ионного обмена можно записать следующим образом:

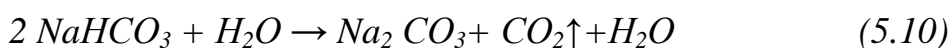




При надлежащих условиях регенерации остаточная жесткость воды при натрий-катионировании может быть получена на уровне 5 – 10 мкг-экв/дм³. Анионный состав натрий-катионированной воды остается неизменным, поэтому карбонатная жесткость исходной воды изменяется в соответствии со следующей реакцией:



Гидрокарбонат натрия, попадая с добавочной водой в котел, превращается в результате термоллиза в гидроксид натрия в соответствии с реакциями:



Гидроксид натрия, остающийся в котловой воде, может инициировать щелочную коррозию металла котла, а углекислота, поступающая в пар, кислотную коррозию паропроводов.

Неизменность значения щелочности воды является основным недостатком этого процесса, поэтому он может иметь самостоятельное значение только при подготовке воды для подпитки теплосети и добавочной воды для котлов низкого и среднего давления при сравнительно низкой щелочности исходной воды. Вторым недостатком рассматриваемой технологии определяется увеличением массовой концентрации катионов, так как эквивалентная масса иона Na⁺ выше эквивалентных масс ионов Ca²⁺ и Mg²⁺. Вследствие этого солесодержание фильтрата будет несколько выше солесодержания воды, поступающей на фильтр.

Процессы ионного обмена обратимы. Поэтому если в воде количество ионов кальция будет все возрастать относительно ионов жесткости (Ca²⁺, Mg²⁺), то процесс поглощения ионов жесткости будет замедляться, т.е. все более сдвигаться в левую сторону.

Ионы Na⁺, Ca²⁺ и Mg²⁺ называются противоионами. Это свойство натрий-катионирования имеет два последствия:

- при увеличении содержания в обрабатываемой воде натрия получение глубокоумягченной воды даже путем двухступенчатого натрий-катионирования становится проблематичным;
- обеспечивается возможность регенерации катионита раствором хлористого натрия. Концентрация ионов натрия в регенерационном растворе заведомо больше концентрации ионов кальция и магния в катионите.

Процесс умягчения при натрий-катионировании заканчивается при наступлении проскока жесткости. Для восстановления обменных свойств катионита используют поваренную соль в виде раствора 6-10%-й концентрации NaCl . Вследствие относительно большой концентрации ионов натрия в регенерационном растворе происходит замена поглощенных ранее катионов жесткости по реакциям:

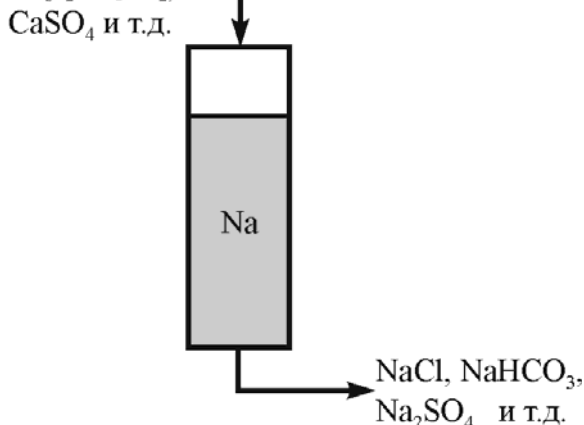
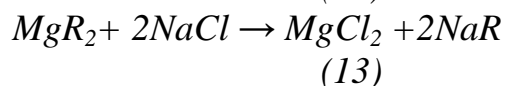
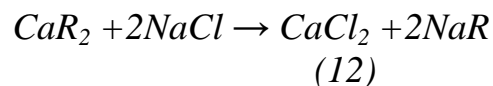


Рисунок 5.3 Процесс натрий-катионирования воды



Повышение эффективности регенерации катионита путем увеличения концентрации регенерирующего раствора возможно до определенного предела, т.к. при увеличении концентрации раствора уменьшается его объем. Это, в свою очередь, уменьшает эффективность регенерации, так как вытесненные из катионита ионы кальция и магния распределяются в меньшем объеме регенерационного раствора, концентрация их увеличивается, и в качестве противоионов они в таких условиях наиболее действенны.

Одновременно уменьшение объема регенеранта снижает полноту регенерации, так как уменьшение количества регенерационного раствора снижает его обмен в пространстве между зернами катионита. Желательна трехкратная смена жидкости между зернами катионита.

Для компенсации этого недостатка рекомендуется двухступенчатая схема регенерации: сначала 2-3%-ным раствором, затем более концентрированным – 10 – 12%-ным раствором хлорида натрия. В случае двухступенчатого натрий-катионирования регенерацию необходимо производить одновременно фильтрам первой и второй ступени. При этом в фильтре второй ступени противоионов мало, катионит хорошо регенерируется более концентрированным раствором и в первую ступень попадает уже более разбавленный раствор.

Скорость фильтрования регенерационного раствора ниже скорости фильтрования обрабатываемой воды, что объясняется необходимостью определенного времени (примерно, 15 минут) для диффузии ионов натрия к зернам катионита и замене их на катионы жесткости.

На обменную емкость катионита в натриевой форме существенно влияет рН обрабатываемой воды. Чем ниже рН тем более интенсивно ионы водорода вытесняют в воду ионы натрия, однако при регенерации катионита поваренной солью катионы водорода плохо вытесняются катионами натрия.

Как правило, величина рН при натрий-катионировании должна находиться в пределах 6,5 - 10,0.

5.4.3 Водород-натрий-катионирование

Водород-натрий-катионирование воды может быть совместным, последовательным или параллельным и служит для снижения жесткости, общей щелочности и минерализации воды. Вода, подготовленная по указанной технологии, позволяет снизить содержание углекислоты в паре котлов и снизить непрерывную продувку. Совместное водород-натрий-катионирование предполагает работу фильтра вначале как водород-катионитового, затем после истощения катионита по водороду – переходу в нейтральную среду – как натрий-катионитового до проскока жесткости. По такой технологии работает катионит на Оршанской ТЭЦ: вначале в схеме обессоливания, затем - умягчения.

5.4.4 Аммоний-натрий-катионирование

Аммоний-натрий-катионирование используется для снижения щелочности обработанной воды за счет частичной замены катионов жесткости на катион аммония. Регенерация катионита производится смесью хлористого натрия с сульфатом аммония.

5.4.5 Натрий-хлор-ионирование

Одновременное снижение жесткости, щелочности и минерализации воды в схеме умягчения возможно путем натрий-хлор-ионирования. При этом вода проходит через натрий-катионитовый фильтр, затем двухслойный анионитово-катионитовый фильтр. В качестве анионита используется сильноосновный анионит.

На натрий-катионитовом фильтре происходит умягчение воды. на верхнем слое смешанного фильтра – анионите протекают реакции замены всех анионов, в том числе бикарбонат-ионов на анион хлора. Второй слой фильтра доочищает воду от проскока ионов жесткости. Натрий-хлор-ионирование можно достигнуть следующего качества воды: жесткость – до 10 мкг-экв/дм³ щелочность – до 0,2 – 0,3 мг-экв/дм³. рабочая обменная емкость анионита по иону НСО₃⁻ составляет 280 – 300 мг-экв/дм³, общая емкость по сумме анионов – 1200 – 1400 мг-экв/дм³.

Регенерация осуществляется раствором поваренной соли. При этом - сначала раствор подается на смешанный фильтр, затем на натрий-катионитовый. Во избежание выпадения на слое анионита силиката кальция регенерационный раствор готовится на умягченной воде. Расход хлористого натрия 65 – 75 кг на 1 м³ анионита. Указанного количества соли достаточно и для регенерации катионита в этом же фильтре.

5.5 Обессоливание воды

Для поглощения из воды анионов используется, обычно, 2 типа анионитов: слабоосновные для анионов сильных кислот (SO_4^{2-} , NO_3^- и Cl^-) и сильноосновные для анионов слабых кислот ($HSiO_3^-$ и HCO_3^-). Причем последовательность обработки воды следующая: слабоосновный – сильноосновный анионит, что связано с необходимостью снижения ионной нагрузки на сильноосновный анионит.

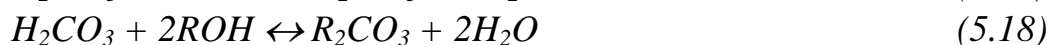
При ОН-анионировании воды обменным анионом является ион OH^- , который в процессе фильтрования воды через слой анионита поглощает из нее анионы. В технологии химического обессоливания данный процесс сочетают с водород-катионированием, поэтому на анионитный фильтр поступает вода, содержащая сильные и слабые минеральные кислоты (рисунок 5.4).

При фильтровании водород-катионированной воды через слой анионита происходит обмен анионов кислот на гидроксид ион OH^- , содержащийся в анионите.

Для удаления из обрабатываемой воды анионов сильных кислот (Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , NO_2^-) фильтр загружают слабоосновным анионитом. Реакции, протекающие на слабоосновном анионите:



Фильтр, загруженный сильноосновным анионитом, способен удалять из воды анионы как сильных, так и слабых кислот (HCO_3^- ; CO_3^{2-} ; $HSiO_3^-$; SiO_3^{2-} и т.д.), но ввиду дороговизны и более низкой обменной емкости его используют преимущественно на второй ступени обессоливания для удаления анионов слабых кислот и предотвращения проскоков анионов сильных кислот. Реакции, характерные для сильноосновного анионита:



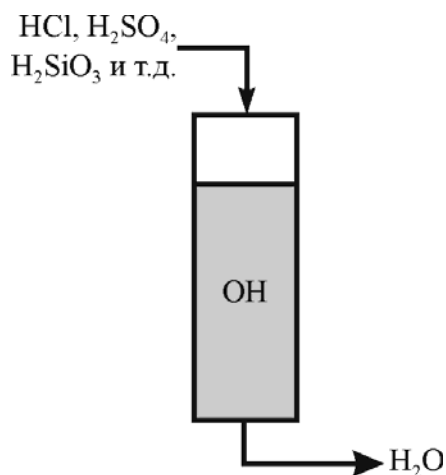
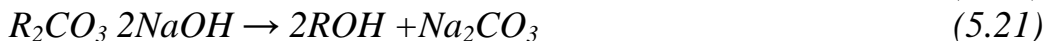


Рисунок 5.4 Процесс анионирования воды

Для восстановления обменных свойств слабо- и сильноосновного анионита при анионировании используют щелочь $NaOH$ 4% -ной концентрации. Возможно применение для слабоосновного анионита и аммиачной воды (NH_4OH), карбоната и бикарбоната натрия (Na_2CO_3 , $NaHCO_3$)

Анионитовые фильтры 1 ступени отключаются на регенерацию по проскоку хлоридов, 2 ступени - по проскоку кремнекислоты.

Реакции восстановления:



Механизм ионного обмена и влияние разных факторов на технологию процесса анионирования во многом аналогичны их влиянию на процессы катионирования. В то же время имеется для сильноосновных анионитов существенное отличие – исключена увеличения концентрации противоиона в фильтре, так как переходящие в раствор ионы OH^- , HCO_3^- связываются ионами H^+ с образованием слабо диссоциирующих веществ H_2O и H_2CO_3 .

В настоящее время чисто слабоосновные аниониты практически не выпускаются. Поэтому при обработке воды на анионитовых фильтрах первой ступени наблюдается частичное поглощение анионов сильных кислот, что приводит к снижению их обменной емкости по анионам сильных кислот. Для снижения сорбции анионов углекислоты необходимо их удаление в декарбонизаторе, что требует реконструкции схемы обессоливания, так как декарбонизаторы повсеместно устанавливаются после анионитовых фильтров первой ступени.

Увеличение эффективности работы сильноосновного анионита в фильтрах второй ступени связано с необходимостью возможно более глубокого декатионирования поступающей на них воды, когда в воде находится кремниевая кислота (H_2SiO_3), а не ее соли. При наличии солей (а обычно это соли натрия) появляется противоион OH^- , который, во-первых тормозит обмен аниона кремнекислоты (увеличивается содержание кремнекислоты в фильтрате), во вторых, уменьшает рабочую обменную емкость анионита.



5.6 Декарбонизация воды

Декарбонизация – это удаление из воды оксида углерода, образующегося в результате Н-катионирования. Удаление диоксида углерода необходимо для увеличения обменной емкости анионитов.

Удаление свободной углекислоты производят в специальных аппаратах – декарбонизаторах, заполненных специальными наполнителями (кольца Рашига), называемыми насадкой, и продуваемыми воздухом навстречу потоку воды. Суть метода заключается в осуществлении тесного контакта воздуха с водой с целью поддержания возможно более низкого парциального давления CO_2 над поверхностью воды без снижения общего давления и без дополнительного нагрева воды, что уменьшает энергетические потери. В ряде случаев данный метод используется также для удаления других газов (H_2S , CH_4). Аэрацией удается снизить концентрацию CO_2 в воде до $5 \div 6$ мг/дм³ и ниже. На эффективность процесса десорбции CO_2 влияют температура обрабатываемой воды, удельный расход продуваемого воздуха, показатель pH, а также удельная поверхность контакта воды с газовой фазой.

Влияние показателя pH объясняется тем, что он регулирует соотношение форм угольной кислоты в воде ($CO_2 + HCO_3^- + CO_3^{2-}$). Как известно свободная углекислота CO_2 преобладает в воде при низких значениях pH, а при $pH \geq 8,5$ переходит в ионные формы и в декарбонизаторе не удаляется.

На водоподготовительных установках наибольшее распространение получили пленочные декарбонизаторы (рисунок 5.5), представляющие собой вертикальные цилиндрические аппараты, состоящие из корпуса с плоскими днищами, распределительной решетки, штуцеров для подвода и отвода воды и воздуха, а также насадки для увеличения площади контакта воды с воздухом.

В качестве насадки наиболее часто применяют керамические кольца Рашига. Вода на обработку подается в декарбонизатор через штуцер и с помощью распределительных сопел направляется на поверхность насадки, растекаясь тонким слоем. Через боковой штуцер вентилятором навстречу воде нагнетается воздух. Удаляемая из воды углекислота переходит в воздух и вместе с ним выводится из декарбонизатора в атмосферу через штуцер. Освобожденная от углекислоты вода стекает в поддон декарбонизатора и через гидрозатвор поступает в бак декарбонизированной воды. Чем ниже требуемое остаточное содержание в воде свободной углекислоты, тем выше необходимый удельный расход воздуха. При правильной эксплуатации пленочного декарбонизатора для получения $CO_2^{ост} = 5 - 7$ мг/дм³, удельный расход воздуха следует принимать, примерно, 20 м³/м³ независимо от содержания CO_2 в исходной воде.

В настоящее время распространение получают и эжекторные (вакуумные, струйные) декарбонизаторы. Их работа основана на создании высокоскоростного потока в эжекторном устройстве, в котором происходит вакуумирование потока, с последующим подсосом воздуха в воду и его отдувкой.

При небольших габаритах такая конструкция обеспечивает большую производительность и высокую эффективность удаления углекислоты.

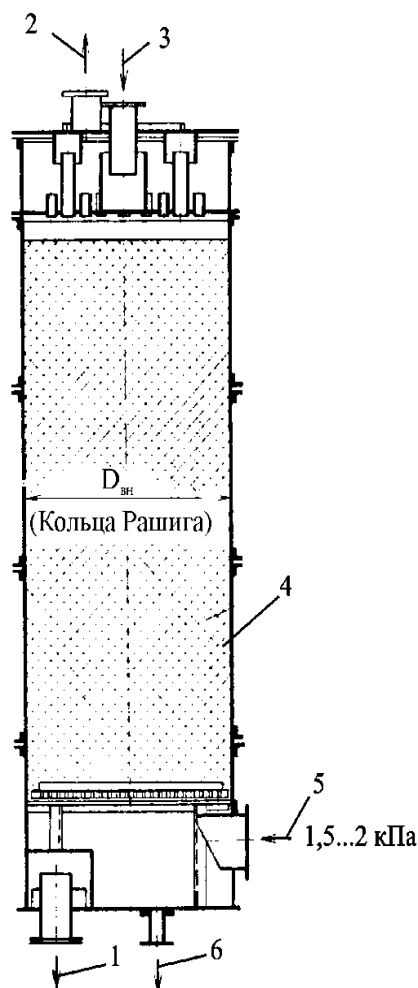


Рисунок 5.5 Схема декарбонизатора:

1 - выход декарбонизированной воды; 2 - выход воздуха; 3 - вход обрабатываемой воды; 4 - насадка из колец Рашига; 5 - вход воздуха; 6 - спуск в дренаж.

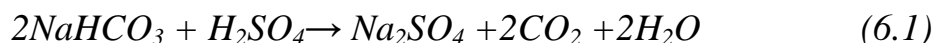
6 ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СХЕМЫ УМЯГЧЕНИЯ ВОДЫ

В энергетике к потребителям химически умягченной воды относятся паровые котлы (рабочее давление 0,9; 1,4; 2,4; 4,0 МПа), испарители, парообразователи, тепловые сети с закрытой или открытой системой теплоснабжения, системы горячего водоснабжения.

Выбор конкретной схемы умягчения определяется требованиями, предъявляемыми к качеству обработанной воды, составом исходной воды, типом применяемых фильтров, а также условиями надежности, экономичности и минимального количества сбросов сточных вод.

Na-катионирование (рисунок 6.1, схемы № 1 и № 2,) рекомендуется для высокоминерализованных вод с малой карбонатной щелочностью (до 0,5 мг-экв/дм³). В схеме № 2 предусматривается частичное разрушение бикарбонат-

ных солей путем ввода кислоты в трубопровод Na-катионированной воды после первой ступени умягчения, если карбонатная щелочность превышает 0,5 мг-экв/дм³:



Свободная углекислота удаляется в декарбонизаторе перед подачей воды на вторую ступень умягчения. В этом случае карбонатная щелочность исходной воды не регламентируется, остаточная жесткость $\mathcal{J}^{ост}$ умягченной воды не превышает 0,5 мкг-экв/дм³.

Параллельное H-Na-катионирование (рисунок 6.1, схема 3) рекомендуется для природных вод с суммарной концентрацией анионов сильных кислот более 2 мг-экв/кг и $\mathcal{J}_к > 0,5\mathcal{J}_о$. Согласно схеме, обрабатываемая вода в точке А разделяется на два параллельных потока и поступает на H- и Na-катионитные фильтры, после чего их фильтраты смешиваются в общем трубопроводе, где щелочность Na-катионированной воды нейтрализует кислотность H-катионированной воды. Заданная остаточная щелочность $\mathcal{Щ}^{ост}$ обеспечивается определенным соотношением потоков обрабатываемой воды, направляемой на H- и Na-катионитные фильтры. Доли потоков определяют по формулам:

Если кроме снижения щелочности требуется глубокое умягчение воды, то в схему параллельного H-Na-катионирования дополнительно включается Na-катионитный фильтр второй ступени. Остаточная жесткость умягченной воды не превышает 10–15 мкг-экв/дм³, а остаточная щелочность – 0,3 – 0,4 мг-экв/дм³.

Последовательное H-Na-катионирование (рисунок 6.1, схема 4) рекомендуется для минерализованных вод с солесодержанием свыше 1000 мг/дм³ при $\mathcal{J}_к < 0,5\mathcal{J}_о$ и при $\sum A_{ск} < 2$ мг-экв/дм³. Согласно схеме основной поток по приведенным также разбивается на два в точке А. Первый поток пропускается через H-катионитовый фильтр и его кислый фильтрат смешивается в трубопроводе со второй частью потока, происходит частичная нейтрализация сильных кислот бикарбонатными солями, находящимися в исходной воде, с образованием CO₂. Этот газ удаляется в декарбонизаторе, а вода направляется на доумягчение на второй Na-катионитный фильтр, остаточная жесткость умягченной воды составляет порядка 10 мкг-экв/дм³, остаточная щелочность 0,7 мг-экв/дм³.

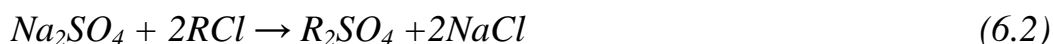
Схема совместного H-Na-катионирования (рисунок 6.1, схема № 5) не предполагает разделения основного потока. Ее особенностью является то, что катионит, загруженный в фильтр, находится в двух исходных формах (H⁺ и Na⁺). Для этого регенерация катионита производится в два этапа – сначала пропускают определенное количество серной кислоты, а затем раствор поваренной соли. При этом верхние слои катионита содержат в основном обменный катион H⁺, а нижние слои – катион Na⁺. Катионы Ca²⁺, Mg²⁺ и Na⁺ обмениваются на катионы H⁺, которые реагируют с ионами HCO₃⁻, переводя их в CO₂. Щелочность обрабатываемой воды снижается, но ее значение в течение фильтроцикла не постоянно. CO₂ удаляется в декарбонизаторе, а вода до-

умягчается на *Na*-катионитном фильтре. Достоинства – экономия площади фильтровального отделения ВПУ, отсутствие кислых стоков. Недостатки – сложность регенерации и колебания значения остаточной щелочности во времени.

Разновидностью *H-Na*-катионирования является использование в схеме *H*-фильтра с “голодной” регенерацией (рисунок 6.1, схема № 6). Данная схема рекомендуется для вод с повышенной карбонатной жесткостью и позволяет получить *H*-катионированную воду, не содержащую сильных минеральных кислот. Образующаяся свободная угольная кислота удаляется в декарбонизаторе, а затем доумягчается на *Na*-катионитном фильтре. Качество фильтрата: $J^{ост} \leq 5$ мкг-экв/дм³, $Щ^{ост} \approx 0,2 - 0,3$ мг-экв/дм³. Регенерация катионита в этом случае производится в стехиометрическом режиме 1,05 – 1,1 г-экв кислоты на г-экв поглощенных катионов жесткости. Назначение *H*-катионитного фильтра состоит в основном в разрушении бикарбонатных ионов для получения фильтрата с минимальной щелочностью. Достоинством схемы являются отсутствие кислых стоков и минимальный расход серной кислоты на регенерацию.

Технология *Na-Cl*-ионирования воды. Применение данной технологии при обработке воды позволяет одновременно умягчить воду и снизить щелочность (рисунок 6.1, схема 7).

Рекомендуется для природных вод при следующем соотношении анионов в воде: $HCO_3^- / (SO_4^{2-} + NO_3^-) \geq 1$ и сумме концентраций $SO_4^{2-} NO_3^-$ не более 3 мг-экв/дм³. При этом способе вода пропускается через фильтр, загруженный катионитом в *Na*-форме, где происходит ее умягчение, а затем через фильтр, загруженный анионитом в *Cl*-форме. В результате анионы, содержащиеся в воде заменяются на ионы *Cl* по реакциям:



Получаемый фильтрат характеризуется невысокой остаточной щелочностью и содержанием хлористого натрия в количестве, близком к эквивалентному солесодержанию обрабатываемой воды. Для загрузки *Na*-катионитного фильтра используют сильнокислотный катионит, для анионитного фильтра — высокоосновной анионит. Регенерация отработавших ионитов производится последовательным пропуском 6÷8 % раствора поваренной соли сначала через анионитный фильтр, а затем катионитный.

Достоинствами данной технологии являются экономное расходование реагента на регенерацию, улучшаются количественные и качественные характеристики сточных вод, в схеме отсутствует декарбонизатор.

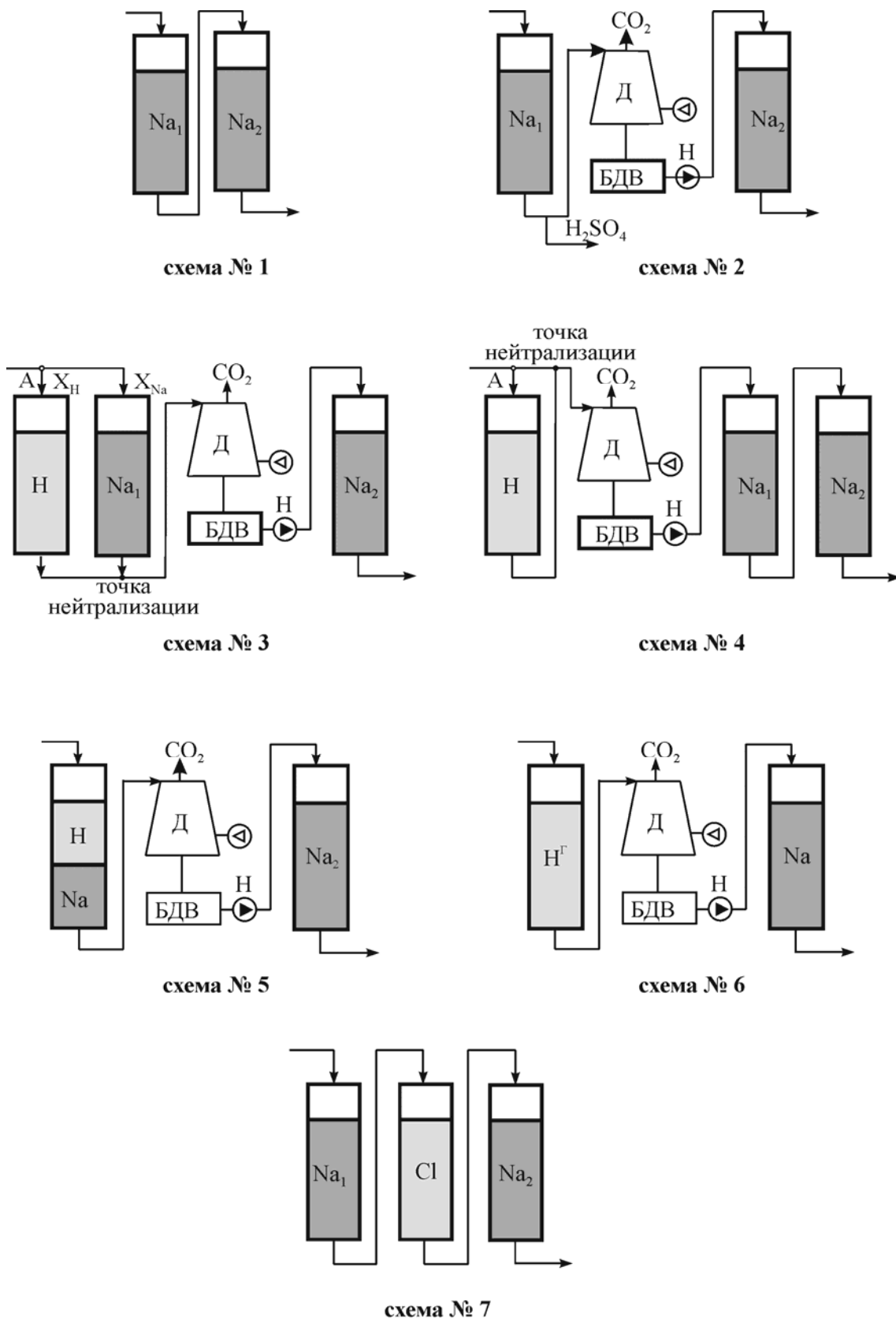
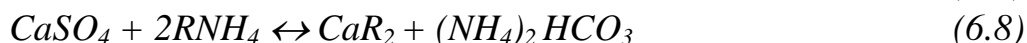
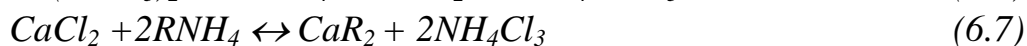
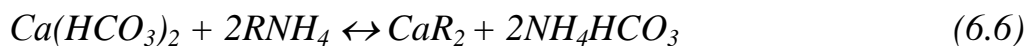


Рисунок 6.1 Технологические схемы умягчения воды

Недостатками технологии являются: использование дорогостоящих высокоосновных анионитов, повышенные требования к качеству поваренной соли и воды на собственные нужды, возрастание значения щелочности в течение фильтроцикла.

Аммоний-натрий-катионирование применяется для тех же целей, что и натрий-хлор-ионирование – снижения щелочности воды.

В аммоний-катионитном фильтре обменный катион – аммоний (NH_4^+). При фильтровании воды через катионит, отрегенированный сульфатом аммония, протекают следующие реакции:



Аналогичные реакции протекают и с солями магния.

В котле под действием высоких температур аммониевые соли разлагаются с образованием аммиака и углекислого газа. Аммиак и углекислый газ улетучиваются с паром и вода становится потенциально кислой. Поэтому аммоний-катионирование используют совместно с натрий-катионированием. Образующийся при натрий-катионировании бикарбонат натрия разлагается в котле с образованием гидроксида натрия и кальцинированной соды Na_2CO_3 , которые нейтрализуют кислоты. Обычно концентрация аммония значительно меньше концентрации бикарбоната, так что коррозии от кислот не бывает.

Особенность аммоний-натрий-катионирования заключается в наличии и в воде и в паре аммиака, поэтому данный метод нельзя применять для систем горячего водоснабжения и открытого теплоснабжения, а также при опасности коррозии оборудования из медьсодержащих сплавов.

Аммоний-натрий-катионирование совместно с дополнительным последующим натрий-катионированием допускается при содержании натрия в воде не менее 30-35% общей жесткости и при степени обмена на аммоний в пределах 40-90%.

Метод допускается при концентрации кислорода в воде, соприкасающейся с медьсодержащими сплавами материалов оборудования не более 50 мкг/дм^3 .

Перевод катионита в аммоний-форму осуществляется 2-3%-ным раствором сульфата аммония с удельным расходом реагента таким же, как и хлористого натрия.

7 ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СХЕМЫ ХИМИЧЕСКОГО ОБЕССОЛИВАНИЯ ВОДЫ

7.1 Общие положения

В отличие от умягчения воды, где требуется удалить из нее в основном катионы жесткости Ca^{2+} и Mg^{2+} , обессоливание воды предполагает удаление всех катионов и анионов растворенных в воде примесей.

Метод химического обессоливания основан на последовательном осуществлении процессов *H*- и *ОН*-ионирования. В процессе *H*-катионирования, содержащиеся в воде катионы, заменяются на ионы H^+ . В процессе *ОН*-ани-

онирования, содержащиеся в воде анионы, заменяются на анионы OH^- . Взаимодействуя друг с другом, ионы H^+ и OH^- образуют молекулы воды H_2O .

На рисунке 7.1 изображена одна ступень химического обессоливания воды.

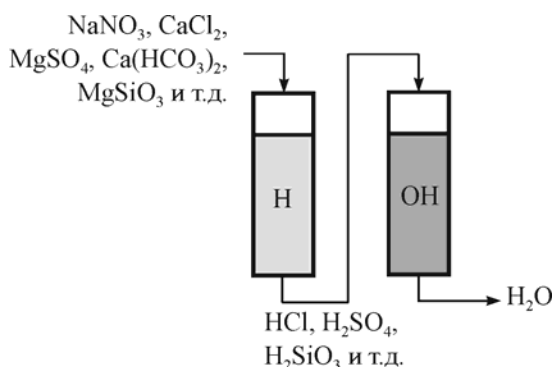


Рис. 7.1 Ступень химического обессоливания воды

Химическое обессоливание является экономически целесообразным для природных вод, в которых сумма анионов сильных кислот (Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , NO_2^-) не превышает 5 мг-экв/дм³.

Химически обессоленная вода используется на ТЭС для восполнения внутренних потерь в пароводяном тракте энергоблока и внешних - у потребителей тепловой энергии.

По степени удаления ионов различают частичное (упрощенная схема), глубокое (двухступенчатая схема) и полное (трехступенчатая схема) химическое обессоливание воды.

Выбор конкретной схемы обессоливания определяется качеством исходной воды, типом котлоагрегата, требованиями, предъявляемыми к обработанной воде.

На ТЭС с барабанными котлами (рабочее давление 11 и 15 МПа) в зависимости от показателей качества исходной воды применяют схемы упрощенного или двухступенчатого обессоливания (рисунок 7.2, схемы 1 и 2).

Схему упрощенного обессоливания применяют при сумме анионов сильных кислот в исходной воде менее 2 мг-экв/дм³. В данной схеме катионитные фильтры H_1 и H_2 служат для глубокого умягчения воды. В декарбонизаторе происходит удаление свободной угольной кислоты CO_2 . Анионитный фильтр A_2 , загруженный сильноосновным анионитом, служит для удаления анионов как сильных, так и слабых кислот. Качество обессоленной воды: солесодержание порядка 1÷3 мг/дм³, кремнесодержание не более 0,1÷0,3 мг/дм³.

Если сумма анионов сильных кислот в исходной воде $\sum A_{ск} \geq 2$ мг-экв/дм³ рекомендуется применение двухступенчатой схемы химического обессоливания. В данной схеме кроме двух ступеней умягчения воды (фильтры H_1 и H_2) установлены две ступени анионирования. Первую ступень (фильтр A_1) загружают слабоосновным анионитом для удаления анионов сильных кислот (Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , NO_2^-). Вторую ступень (фильтр A_2) загружают сильноосновным анионитом для удаления проскоков анионов сильных кислот, а главное, для удаления анионов слабых кислот (HCO_3^- , $HSiO_3^-$, CO_3^{2-} , SiO_3^{2-} и т.д.). Качество обессоленной воды при данной схеме: солесодержание не более 0,2 мг/дм³, кремнесодержание не более 0,08 мг/дм³.

Учитывая специфику прямоточных котлов, в частности, отсутствие понятия "котловая вода", а, следовательно, и возможности внутрикотловой коррекции теплоносителя, требования к питательной воде таких котлов исключительно высоки. В связи с использованием питательной воды для регулирования температуры перегретого пара такие же требования предъявляются и для питательной воды котлов-утилизаторов ПГУ. В данном случае для подготовки добавочной воды, вне зависимости от показателей качества исходной, применяют схему трехступенчатого обессоливания (рис. 7.2, схема 3). В данной схеме первые две ступени аналогичны описанным выше. Третья ступень может быть представлена либо в виде двух H_3 и A_3 фильтров, либо фильтром смешанного действия (ФСД). В ФСД осуществляется процесс совместного H - OH - ионирования воды путем ее фильтрования через слой перемешанных зерен сильнокислотного катионита и сильноосновного анионита, за счет чего обеспечивается глубокое удаление всех ионов. Качество обессоленной по такой схеме воды оценивается остаточной концентрацией натрия не более 5 мкг/дм^3 и остаточной концентрацией кремниевой кислоты менее 10 мкг/дм^3 .

7.2 Компоновка оборудования при прямоточной технологии ионного обмена

В настоящее время ионообменная технология умягчения и обессоливания воды является наиболее распространенной. Оборудование, в основном, предназначено для параллельноточных процессов, то есть обрабатываемая вода и регенерирующий раствор подаются в одном направлении – сверху вниз. В связи с этим регенерационный раствор попадает на наиболее загрязненные слои ионита и по ходу продвижения к выходу из фильтра срабатывается, в результате чего для полной регенерации нижних (выходных) слоев требуется значительный избыток регенеранта.

Эта особенность ионного обмена предопределяет основные недостатки прямоточной технологии: большой расход реагентов, воды для отмывки ионитов от остатков регенерационного раствора и большое количество сточных вод, качество которых не соответствует требованиям нормативной документации.

Выход из сложившегося положения был найден в разработке ряда компоновок технологических схем, которые почти вытеснили старые коллекторные схемы («гребенки»): ступенчато-противоточной («цепочки»), двухточно-противоточной и противоточной с зажатым слоем ионита.

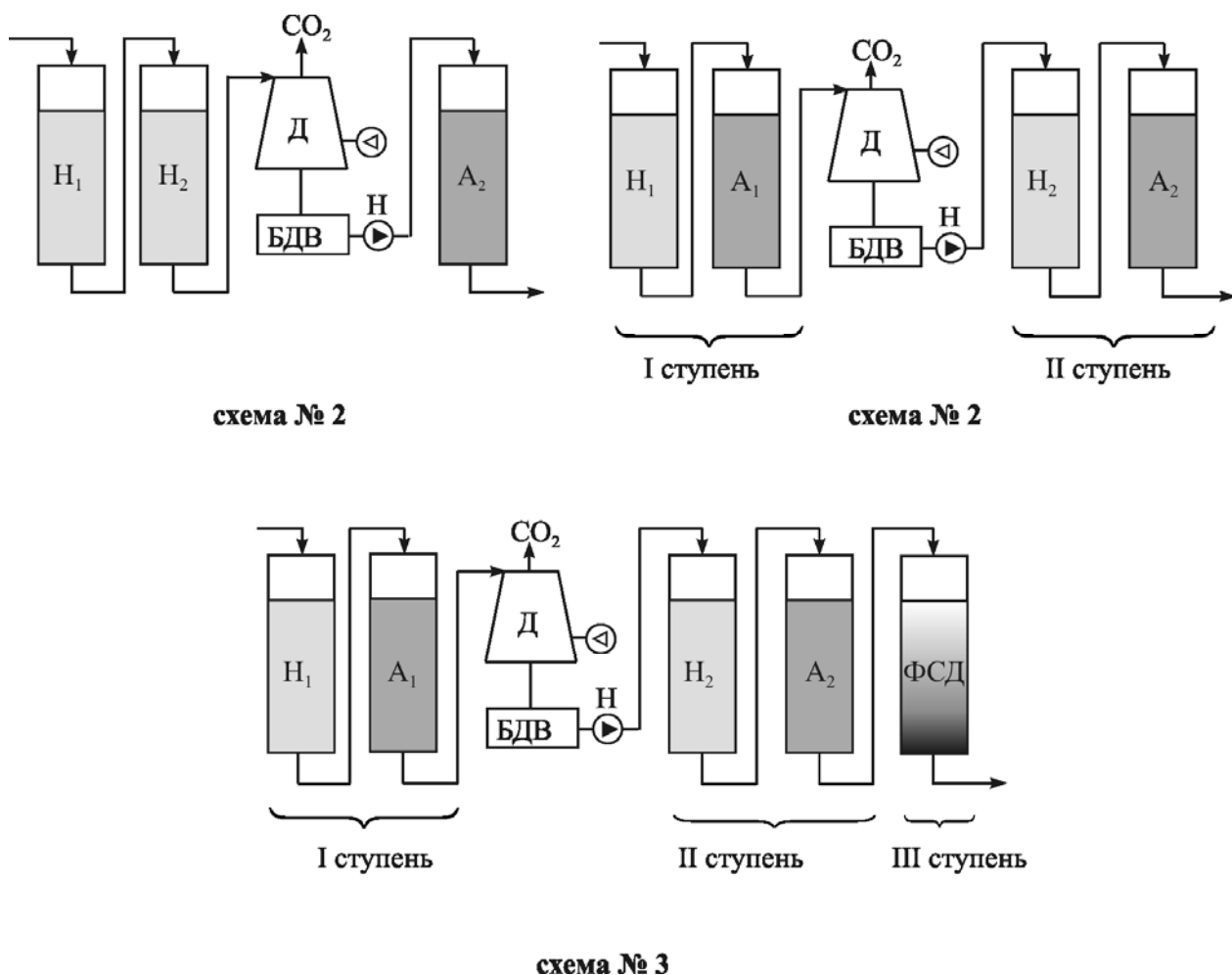


Рисунок 7.2 - Технологические схемы химического обессоливания

При коллекторном способе включения ионитных фильтров исходная вода из общего коллектора параллельными потоками подается к каждому фильтру данной ступени. Фильтрат после фильтров также собирается в общий коллектор и поступает на группу фильтров следующей ступени. Таким образом, ионитные фильтры в схеме соединены параллельно, а ступени обессоливания – последовательно. В коллекторных схемах отдельный фильтр автономен – его состояние (работа-резерв-регенерация) не определяют состояния группы однородных фильтров.

Группа фильтров ступени обрабатывает воду непрерывно, а отдельный фильтр – периодически. Число работающих фильтров в ступени можно изменять в зависимости от требуемой производительности. Частота регенераций отдельных фильтров в разных ступенях непосредственно не связана и определяется ионным составом обрабатываемой воды. Схема универсальна, хорошо адаптируется к изменениям состава воды и производительности, надежность ее достаточно высокая, экономична по количеству оборудования и расходу ионита, но расход химических реагентов на регенерацию и воды на собственные нужды значительно выше, чем в блочной схеме. Большее количество арматуры и трубопроводов, что влияет на экономическую часть ремонта и обслуживания.

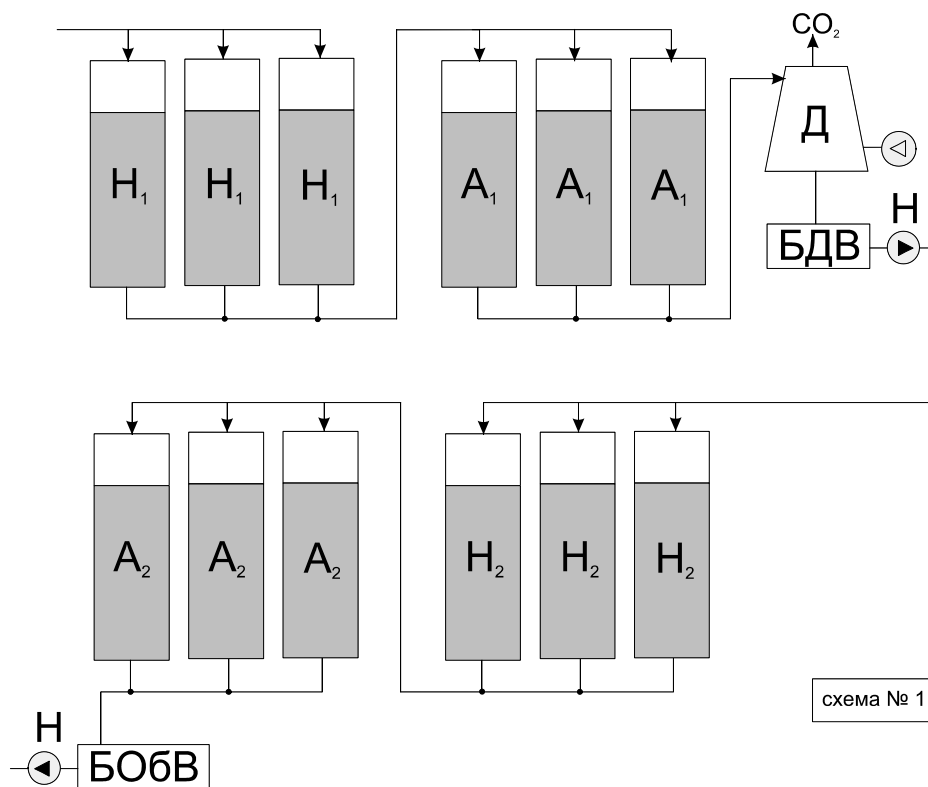


Рисунок 7.3 Коллекторный способ подключения ионитных фильтров в схемах обессоливания

При блочном способе включения в состав каждого блока («цепочки») входит по одному фильтру соответствующей ступени ионирования, что обеспечивает полный цикл обработки воды по выбранной схеме (рис 7.4). Объем загрузки рассчитывается таким образом, чтобы первым срабатывался анионит в первой ступени, что позволяет автоматизировать процесс работы «цепочки».

Учитывая тот факт, что в анионном составе поверхностных вод нашей страны преобладают бикарбонат-ионы, которые после Н-катионирования удаляются в декарбонизаторе, количество катионитовых фильтров больше чем анионитовых. Первая ступень Н-катионирования представлена двумя фильтрами – предвключенным и основным, затем идет анионитовый фильтр первой ступени, декарбонизатор и далее Н-катионитовый и анионитовый фильтры второй ступени.

Ступенчатый противоток заключается в подаче регенерационных растворов и отмывочных вод со второй ступени на первую, что значительно сокращает расход реагентов и воды на собственные нужды.

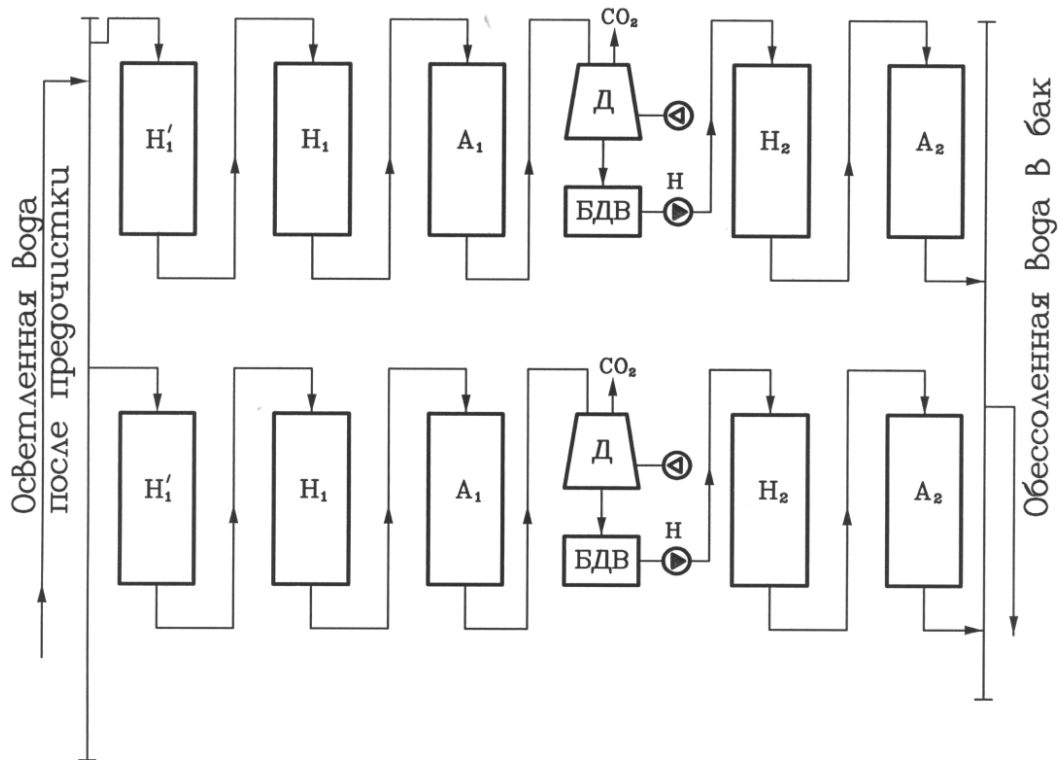


Рисунок 7.4 Блочный способ подключения ионитных фильтров в схемах обессоливания

Другими преимуществами схемы является возможность одновременной регенерации катионитовых и анионитовых фильтров, упрощение химического и технологического контроля, уменьшение количества запорной арматуры и возможность автоматизации.

Недостатками «цепочек» являются:

- необходимость стабильного качества воды, что практически нереально;
- отключение всех фильтров при поломке любого элемента оборудования;
- общее количество фильтров и объем загруженного катионита выше, чем при коллекторной компоновке.

Двухпоточно-противоточное обессоливание воды относится к малосточным технологиям и является промежуточным звеном между прямоточным и противоточным ионированием. Подобная технология реализована только на Минской ТЭЦ-3, разработана на основе исследований и при участии ученых Азербайджанского инженерно-строительного института под руководством профессора Фейзиева. Суть разработанной технологии сводится к следующему: обменная емкость сильнокислотных катионитов напрямую зависит от реагента, применяемого для регенерации, и соотношения однозарядных катионов к двухзарядным. Например, при использовании соляной ки-

слоты рабочая обменная емкость катионита увеличивается почти вдвое. То же происходит и при – катионировании однозарядных ионов. Однако, при водород-катионировании натрий-катионированной воды достижение ее необходимого качества возможно только при высоком расходе серной кислоты. Снижение расхода реагента возможно только при использовании противоточного фильтрования. Выход был найден в реализации схемы двухпоточно-противоточного фильтрования.

Технология двухпоточно-противоточного фильтрования сводится к тому, что обрабатываемая вода или регенерационный раствор подаются двумя потоками – сверху и снизу и выводятся через среднее дренажно-распределительное устройство. Для двухпоточно-противоточной технологии используются специальные фильтры (рисунок 7.5). Конструкция таких фильтров позволяет использовать их как в режиме однопоточного фильтрования и двухпоточной регенерации, так и в режиме двухпоточного фильтрования и однопоточной регенерации. При любом режиме работы в нижнем слое ионита осуществляется принцип противоточного ионирования и обеспечивается высокое качество фильтрата при сокращенных расходах реагента на регенерацию ионита. При однопоточном фильтровании вода проходит через ионообменный материал сверху вниз, а регенерационный раствор двумя потоками: 40 % раствора реагента проходит через верхний слой ионита; 60 % – через нижний. При двухпоточном фильтровании вода проходит двумя потоками: 40 % – сверху вниз и 60 % – снизу вверх, а регенерационный раствор проходит через ионит сверху вниз. При работе в режиме двухпоточного фильтрования взрыхлению подвергается весь слой ионита, при однопоточном – только верхний слой, а взрыхление всего слоя производится периодически (через 10÷20 фильтроциклов). Отмывка ионообменного материала от регенерационного раствора и продуктов регенерации производится обессоленной водой, направление потоков при отмывке такое же, как при пропуске регенерационного раствора. Перед включением фильтра в работу в течение 3÷5 мин. первый фильтрат спускают в дренаж.

Технологическая схема обессоливания воды на Минской ТЭЦ-3 следующая: осветленная вода после предочистки поступает на натрий-катионитовые фильтры, после которых часть воды направляется для подпитки теплосети, часть на установку обессоливания. Установка обессоливания работает по блочной компоновке «цепочки». Умягченная вода поступает на предвключенный Н-катионитовый фильтр двумя потоками сверху и снизу. Обработанная вода выходит из среднего дренажного устройства и поступает на основной катионитовый фильтр, откуда на двухпоточный анионитовый фильтр 1 ступени. Частично обессоленная вода поступает на декарбонизатор и оттуда на Н-катионитовый и анионитовый фильтры 2 ступени. Регенерация основного катионитового и анионитового фильтра 2 ступени осуществляется двумя потоками – сверху и снизу. Так как обессоливание подвергается мягкая вода, сточные регенерационные воды содержат незначительное количество катионов жесткости и используются для регенерации натрий-катионитовых фильтров.

Двухпоточно-противоточные фильтры представляют собой вертикальные однокамерные цилиндрические аппараты, состоящие из корпуса, верхнего, нижнего и среднего распределительных устройств, трубопроводов и запорной арматуры, пробоотборного устройства и фильтрующей загрузки.

Фильтры в катионитном и анионитном исполнении отличаются по конструкции высотой.

Верхнее распределительное устройство предназначено для подвода и распределения обрабатываемой воды, отвода промывочной воды при взрыхлении ионита, а также подвода регенерационного раствора и отмывочной воды для регенерации верхнего слоя ионита при проведении двухпоточной регенерации.

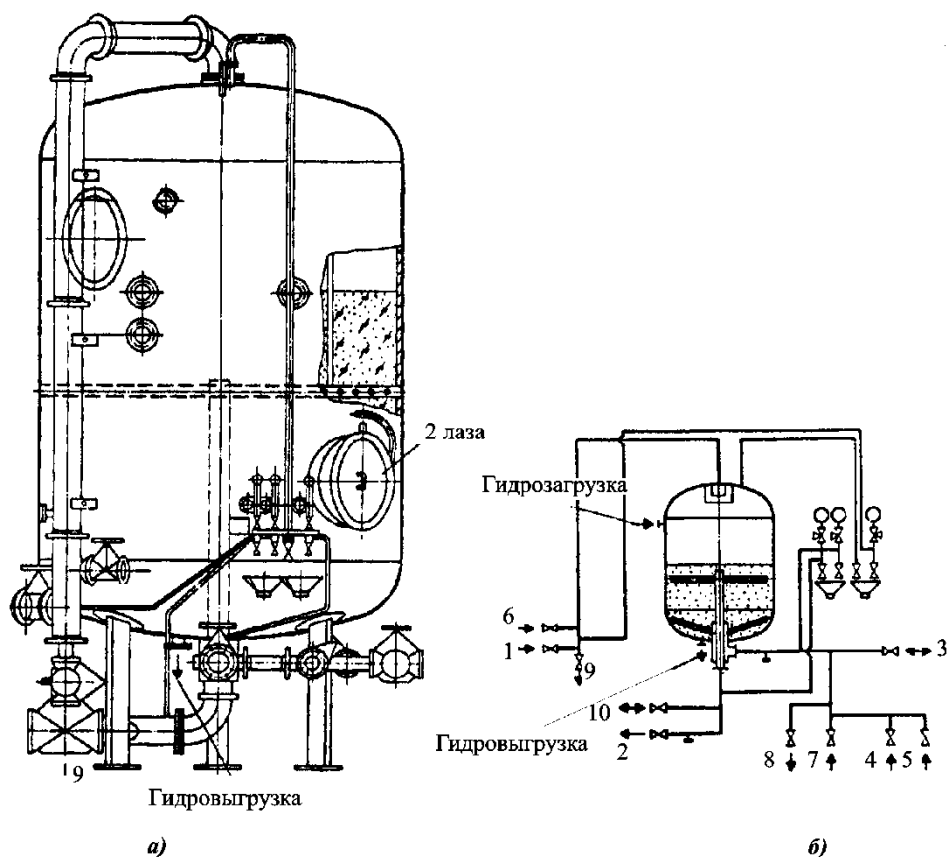


Рисунок 7.5 Общий вид (а) и принципиальная схема работы (б) двухпоточно-противоточного ионитного фильтра: 1 - подвод исходной воды; 2 - отвод обработанной воды или отработанного регенерационного раствора и отмывочной воды; 3 - подвод исходной воды или отвод обработанной воды; 4 - подвод регенерационного раствора; 5 - подвод воды для взрыхления; 6 - подвод регенерационного раствора и отмывочной воды; 7 - подвод отмывочной воды; 8 - отвод отработанного регенерационного раствора и отмывочной воды; 9 - дренаж; 10 - подвод взрыхляющей воды, дренаж

Нижнее распределительное устройство предназначено для равномерного сбора обработанной воды при проведении однопоточного фильтрования,

подвода воды для взрыхления всего слоя ионита, подвода исходной воды при режиме двухпоточного фильтрования и регенерационного раствора и отмывочной воды для регенерации нижнего слоя при режиме однопоточного фильтрования и двухпоточной регенерации.

Среднее распределительное устройство предназначено для отвода обработанной воды при режиме двухпоточного фильтрования и отработанного регенерационного раствора и отмывочной воды при режиме однопоточного фильтрования и двухпоточной регенерации, а также для подвода воды на взрыхление верхнего слоя ионита.

Трубопроводы и запорная арматура по фронту фильтра позволяют переключать все потоки воды и регенерационного раствора в процессе эксплуатации.

7.3 Противоточные технологии ионного обмена

Противоточное фильтрование заключается в подаче регенерационного раствора и обрабатываемой воды в разных направлениях. Преимущества противоточного фильтрования были известны давно, но промышленное применение оно нашло лишь с появлением специальных конструкций фильтров и развитого производства разнообразных высокоэффективных монодисперсных ионитов.

Конструкция фильтров для реализации противоточной технологии отличается следующим: дренажно-распределительные устройства представляют собой тарелки с вмонтированными в них колпачками. В некоторых технологических решениях при двухлойной загрузке материал имеется и среднее ДРУ. Ионообменный материал засыпается в фильтр почти до верхнего ДРУ; водяная подушка необходима только для обеспечения «дыхания» ионита при переходе его из солевой формы в отрегенированную. Для предотвращения выноса мелких частичек ионообменного материала в некоторых схемах в месте выхода взрыхляющей воды используется крупно гранулированный инертный материал.

Зажатый слой ионита препятствует перемешиванию материала, благодаря чему наиболее отрегенированный слой позволяет получить высокое качество воды, сравнимое с использованием третьей ступени. Однородный (монодисперсный) гранулометрический состав снижает гидравлическое сопротивление слоя, поэтому противоточные фильтры могут работать на более высоких скоростях, чем прямоточные.

Одной из первых запатентованных технологий противоточного ионирования была технология Швабебет фирмы «Байер АГ». Разновидности этой технологии – Лифтбет, Ринзебет, Мультистеп.

Технология Швабебет. Обрабатываемая вода в фильтре направляется снизу вверх, регенерационный раствор – сверху вниз.

Масса ионита находится в зажатом состоянии между верхней и нижней дренажно-распределительными системами. Между слоем ионита и верхней

дренажной системой расположен слой инертного гранулированного материала (обычно, полиэтилен) высотой 100 – 300мм, защищающий верхнюю систему от засорения мелкими частицами ионита и от загрязнения взвешенными веществами, поступающими с обрабатываемой водой.

Этой технологии присущи принципиальные недостатки:

- слой ионита очень чувствителен к изменению расхода обрабатываемой воды и перерывам в работе: наблюдается внутрислойное перемешивание, уменьшающее эффект противоточного ионирования (требуется усиленная регенерация);

- необходимо регулярно проводить взрыхляющие промывки, так как мелочь и загрязнения, скапливающиеся в верхней части слоя, могут быть унесены во время рабочего цикла в следующий фильтр, если предварительно не взрыхлить и не отмыть верхний слой ионита;

- взрыхление вынуждено производить в специальной емкости, то есть неизбежно увеличение капитальных затрат.

Технология Лифтбет (поднятый слой). Конструкция фильтра представляет собой две камеры, расположенные одна над другой и разделенные дренажно-распределительной системой – верхней для нижней камеры. Эта система и верхняя система верхней камеры защищены слоями «инерта». Нижняя камера заполнена ионитом только на одну треть высоты так, что оставшееся свободное пространство служит для расширения ионита во время взрыхления. Так как исходная вода проходит снизу последовательно две камеры, то слой ионита в нижней камере принимает на себя все загрязнения исходной воды, защищая от них ионит в верхней камере. Слой нижней камеры подвергается взрыхлению. Верхняя камера заполнена ионитом и «инертом» полностью. Выгрузка ионита в другую емкость для взрыхления не нужна.

Технология Ринзобет (промываемый слой). Для технологии Ринзобет разработана следующая конструкция фильтра: несколько выше середины высоты фильтра установлена перфорированная плита, через отверстия которой могут свободно проходить гранулы ионита во время фильтрования воды снизу вверх. Под ней дренажно-распределительная система для отвода обработанной воды. Часть ионита, так называемый, покровный слой находится над перфорированной плитой. Во время рабочего цикла этот слой препятствует чрезмерному расширению основного ионообменного слоя и поглощает основное количество загрязнений и ионитной мелочи. Он же обеспечивает проведение взрыхляющей промывки непосредственно в фильтре без перегрузки ионита в специальную емкость.

Технология Мультистеп (многоступенчатые, многокаскадные слои). Фильтр, работающий по технологии Мультистеп, состоит из двух или более камер, разделенных перфорированными плитами или колпачковыми устройствами. Каждая камера кроме верхней, имеет дренажно-распределительную систему, через которую поступает регенерационный раствор и отводятся

сточные воды от регенерации предыдущей камеры. При регенерации ионита сверху вниз ионит ниже расположенной камеры защищен от загрязнений продуктами регенерации блокирующим потоком воды навстречу указанным продуктам. По технологии Мультистеп возможно в одном фильтре провести все операции по умягчению и деминерализации воды.

Технологии Пьюропак фирмы «Пьюролайт» и Амберпак фирмы «Ром энд Хаас» предусматривает загрузку всего объема фильтра ионитом, без инертного материала. Как и в описанных выше технологиях компании «Байер АГ», обрабатываемая вода движется снизу вверх, регенерирующий раствор – сверху вниз. Взрыхляющая промывка в таком фильтре невозможна – иониту некуда расширяться. Поэтому предусмотрена периодическая выгрузка нижнего (фронтального по отношению к исходной воде) слоя ионита в специальную емкость для отмывки от взвешенных примесей. Технология очень чувствительна к содержанию в воде взвешенных вещества также к снижению нагрузки ниже пределов, позволяющих поддерживать слой ионита во взвешенном состоянии.

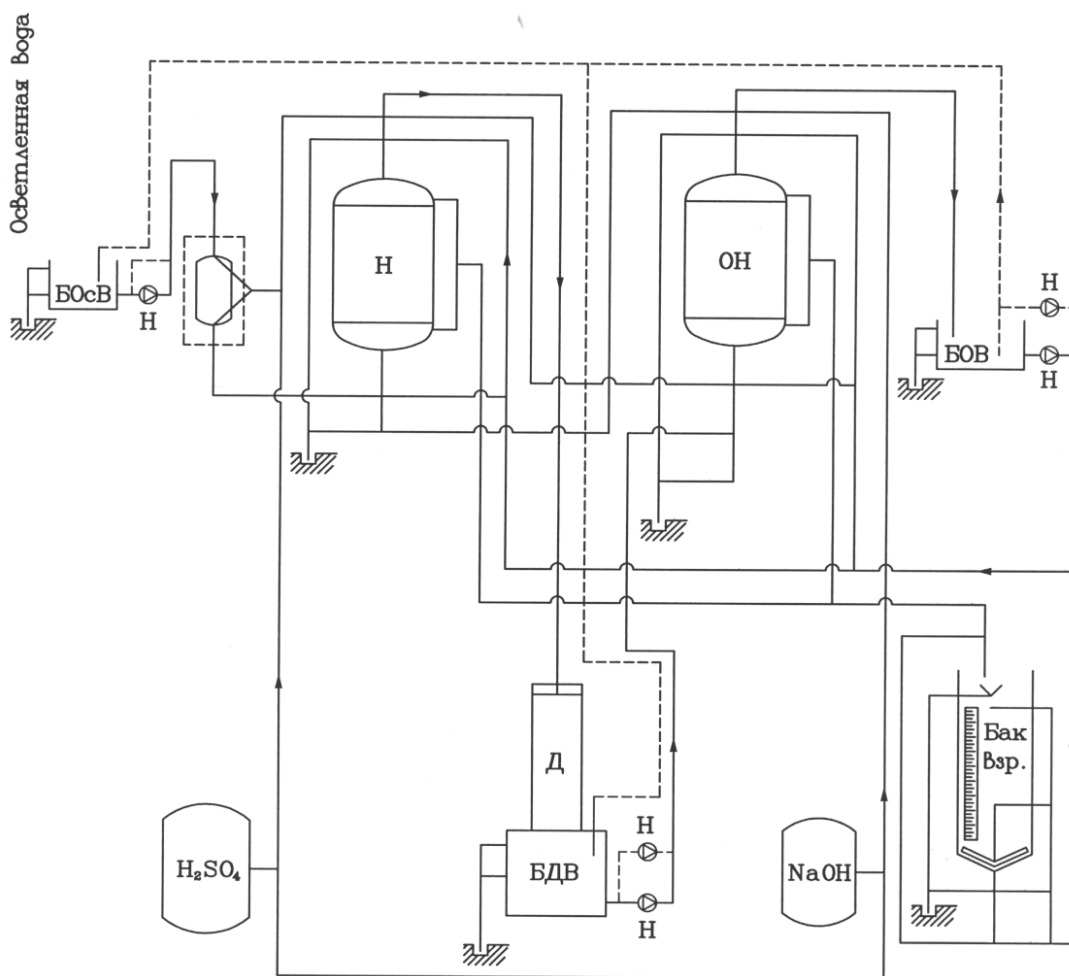


Рисунок 7.6 Технология ПЬЮРОПАК (АМБЕРПАК)

Технология «АПКОРЕ» фирмы «Дау Кемикл» Типовой технологический модуль обессоливающей установки состоит из двух фильтров, первый из которых загружен сильнокислотным катионитом, а во втором, анионитовом фильтре, используется послойная загрузка: низкоосновной - высокоосновной анионит.

Блок катионитового и анионитового фильтра, работающий по технологии «Апкоре», позволяет получить обессоленную воду с удельной электропроводностью на уровне 0,1 – 0,2 мкСм/см.

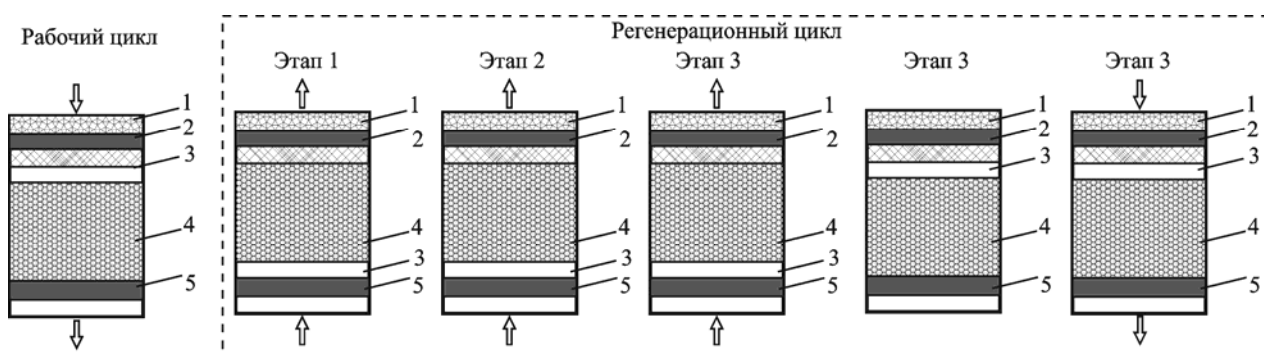


Рисунок 7.7 Очистка воды по технологии АПКОРЕ: 1 – слой инертного материала; 2 – верхняя дренажно-распределительная система; 3 – свободное пространство; 4 – ионит (один или два слоя); 5 – нижняя дренажно-распределительная система.

К основным особенностям процесса «Апкоре» можно отнести высокое значение коэффициента использования фильтра - смолой заполнено 80-90% его объема, наличие верхнего и нижнего распределительного устройства в виде тарелок с колпачками, очень узкой зоны свободного пространства (до 100 мм высотой) и слоя плавающего инерта, а также направление потока регенерационного раствора снизу вверх. При этом обработка исходной воды происходит аналогично соответственной стадии проточной технологии - сверху вниз.

Рабочий цикл: ввод обрабатываемой воды сверху фильтра

Регенерационный цикл состоит из нескольких последовательных этапов:

Первым этапом процесса регенерации по технологии «Апкоре» является стадия уплотнения (зажатия слоя) смолы, состоящая в поршнеобразном подъеме и прижатии смолы к плавающему в верхней части фильтра инерту. Данная операция очень близка к взрыхляющей промывке, так как позволяет эффективно удалить загрязнения в виде высокодисперсных взвесей, накопившихся в слое. Однако, несмотря на непродолжительное время уплотнения (3-5 мин.) по эффективности этот процесс существенно превосходит традиционную взрыхляющую промывку.

Исключительная эффективность удаления высокодисперсных взвесей во время операции уплотнения (зажатия) смол вызвана рядом причин. Прежде всего, при загрузке смолы в фильтр (и далее в процессе эксплуатации)

происходит ее гидроклассификация, ведущая к формированию в верхней части фильтра слоя, состоящего из наиболее мелких фракций смолы. Следовательно, этот слой будет играть роль своеобразного защитного барьера, препятствующего проникновению различных взвесей, поступающих в фильтр во время рабочего цикла, в глубинные слои смолы. Таким образом, взвеси, подлежащие удалению в процессе взрыхления, концентрируются, в первую очередь, в верхнем слое смолы. Аналогичная картина наблюдается и при традиционной технологии. Однако, малая величина свободного пространства в технологии «Апкоре» позволяет значительно сократить время, необходимое для выноса взвесей из фильтра. Кроме того, благодаря конструкции дренажных систем скорость потока взрыхляющей воды на сжатие слоя значительно превосходит аналогичный показатель операции взрыхления в условиях обычного процесса регенерации.

Следующей технологической операцией является подача регенерирующих растворов, которая производится сразу же после окончания процесса сжатия. Целью регенерации служит реактивация, а при процессе «Апкоре» дополнительно и удаление взвеси и измельченных частиц смолы.

Для обеспечения оптимальной продолжительности контакта регенерационного раствора со смолой необходимо снижение расхода по сравнению с операцией «сжатие». Особенности технологии регенерации «зажатого слоя» является тот факт, что уплотненный слой остается неподвижным даже при снижении расхода.

Для предотвращения ионного загрязнения полировочной зоны (слоя смолы наименее загрязненного) разбавляющей водой является либо деминерализованная для анионитовых - либо умягченная для катионитовых фильтров.

За регенерацией следует медленная промывка – вытеснение остатков реагента и продуктов регенерации. Для этого поток воды подается снизу вверх тем же расходом, что и при регенерации.

По завершении промывки подача воды прекращается, и слой смолы свободно оседает. В процессе осаждения смола опускается слой за слоем в нижнюю часть фильтра. Внутри перемещающегося вверх псевдооживленного свободного пространства происходит фракционирование смолы, в результате чего все мелкие частицы остаются во взвешенном состоянии в суспензии.

Осаждение смолы приводит к ее разрыхлению, поэтому все оставшиеся в ее слое мелкие частицы перемещаются в верхнюю часть фильтра, откуда они удаляются при новом уплотнении. Этим предотвращается перенос мелких частиц смолы в следующий фильтр во время рабочего цикла. При этом осаждение смолы не оказывает нежелательного воздействия на состояние полировочной зоны.

Цикл регенерации завершается быстрой окончательной промывкой либо циркуляцией промывочной воды между катионитовым и анионитовым фильтром.

В ходе быстрой окончательной промывки вода подается сверху вниз с расходом, равным величине расхода при рабочем цикле.

Технология обладает всеми преимуществами противоточных технологий и в то же время лишена недостатков, описанных выше. Так как во время рабочего цикла вода движется сверху вниз (30–40 м/ч), слой ионита остается зажатым при любых колебаниях нагрузки, даже при полном прекращении подачи воды. Таким образом, хорошо отрегенированный, так называемый «полировочный» слой ионита в нижней части фильтра не разрушается. Перед подачей в фильтр регенерационного раствора слой ионита в течение 3–5 мин большим потоком воды со скоростью около 30 м/ч поднимается вверх – до соприкосновения с инертным материалом. Наличие такого материала – одна из принципиальных особенностей технологии. Верхнее дренажно-распределительное устройство прикрито и как бы погружено в слой плавающего слоя инертного материала. Через этот слой свободно проходят вода, взвешенные примеси, ионитная «мелочь», а целые гранулы ионита, которые в отсутствие «инерта» поток мог бы унести из фильтра, задерживаются. Регенерационный раствор двух разных концентраций пропускается снизу вверх в течение 30 – 40 мин с такой скоростью (примерно 10 м/ч), что поднятый в предыдущей операции слой ионита остается прижатым к слою инертного материала. Две эти операции, помимо своих прямых функций, отменяют необходимость взрыхляющей промывки. Следующие этапы регенерации: отмывка ионита снизу вверх от остатков регенерационного раствора со скоростью примерно 10 м/ч в течение 30 мин; оседание слоя ионита в течение 5–10 мин; отмывка ионита сверху вниз со скоростью 20 – 30 м/ч в течение 30 – 40 мин. Весьма важная особенность технологии АПКОРЕ – возможность осуществления послонной загрузки анионитов в одном фильтре без каких-либо разделяющих устройств. За счет специального подбора слабоосновного и сильноосновного анионитов с соответствующими значениями плотностей слой слабоосновного анионита всегда сохраняет свое положение над слоем сильноосновного анионита, защищая последний от отравления органическими веществами. Наконец, простота технологии, универсальность конструкции позволяют использовать стандартные параллельноточные фильтры для противоточного фильтрования, заменяя только внутренние дренажно-распределительные устройства.

Технология с противодавлением ВНИИАМ-ВТИ. Технология противоточного ионирования, разработанного ВНИИАМ-ВТИ, отличается от предыдущих отсутствием зажатого слоя ионита.

На рис. 7.8 представлен противоточный ионитный фильтр, используемый в технологии ВНИИАМ-ВТИ. Как видно из рисунка, фильтр конструктивно отличается от прямоточного наличием средней дренажной системы, предназначенной для равномерного сбора отработанного регенерационного раствора и отмывочной воды при регенерации ионита, а также для подвода воды на взрыхление блокирующего слоя ионита. В таком фильтре, благодаря среднему распределительному устройству, осуществляют противоточный способ регенерации ионита, обеспечивающий низкие удельные расходы реа-

гента, воды на собственные нужды и высокое качество фильтрата. Среднее распределительное устройство расположено под слоем ионита $0,2\div 0,5$ м.

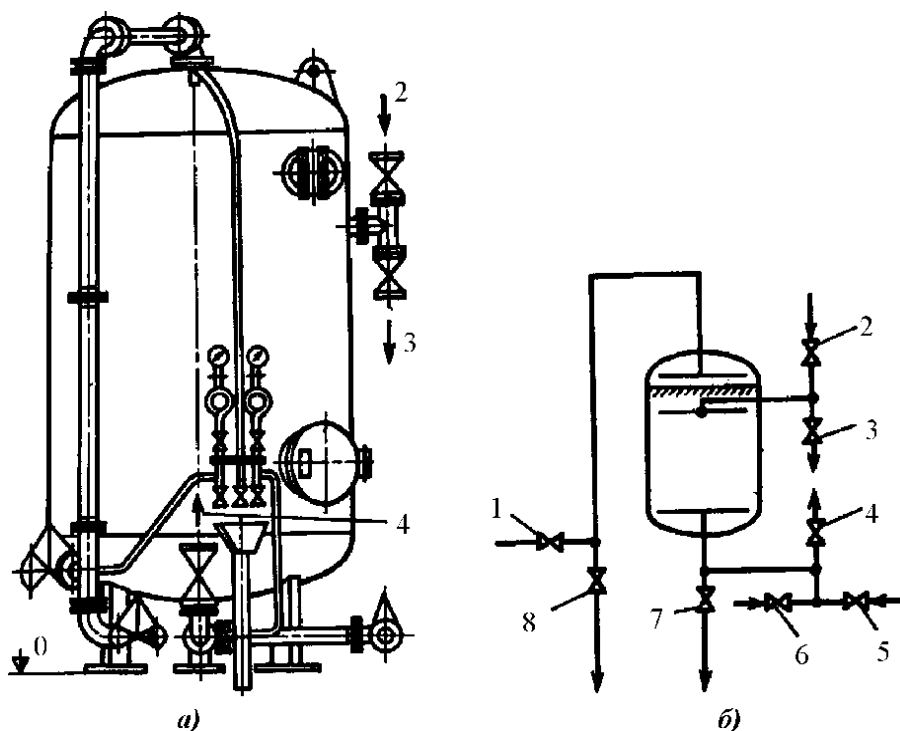


Рисунок 7.8 - Общий вид (а) и принципиальная схема работы (б) противоточного ионитного фильтра: 1 - подвод обрабатываемой воды; 2 - подвод воды для взрыхления верхнего слоя; 3 - отвод регенерационного раствора; 4 - выход фильтрата; 5 - подвод отмывочной воды; 6 - подвод регенерационного раствора; 7 - спуск в дренаж; 8 - спуск воды при взрыхлении слоя.

Основным недостатком фильтра является неполное использование объема аппарата.

8 СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОТИВОТОЧНОЙ И ПАРАЛЛЕЛЬНОТОЧНОЙ ТЕХНОЛОГИЙ

Описанные выше свойства противоточных технологий и некоторые другие, здесь не упомянутые, обеспечивают следующие показатели по сравнению с параллельноточной технологией:

- уменьшение в 1,5–2,5 раза количества эксплуатируемых фильтров (скорость фильтрования воды – до 40–50 м/ч за счет использования монодисперсных смол и снижения сопротивления);

- уменьшение расхода реагентов примерно в два и более раз (удельный расход кислоты 1,3–1,6 моль/моль, щелочи – 1,4–1,5 моль/моль, натрий хлорида – 1,2–1,3 моль/моль);

- увеличение почти в два раза величины фильтроцикла за счет свойств ионитов и возможности почти полностью заполнять фильтр ионитом;

– уменьшение расхода воды на собственные нужды примерно вдвое и, следовательно, уменьшение в два раза количества сточных вод;

– нормативное качество обработанной воды, получаемое при одноступенчатом фильтровании, не хуже (подчас и лучше), чем при двухступенчатом фильтровании.

Достоинства всех описанных выше противоточных технологий проявляются в полной мере только при использовании гранулометрически однородных (моносферных) ионитов, изготавливаемых всеми ведущими фирмами («Дау Кемикал», «Пьюролайт», «Ром и Хаас», «Байер» и др.).

9 ОСНОВНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ СХЕМ ХИМИЧЕСКОГО УМЯГЧЕНИЯ И ОБЕССОЛИВАНИЯ ВОДЫ

9.1 В схемах ВПУ преимущественно используют фильтры насыпного типа, которые классифицируют по:

- технологическому назначению (катионитные, анионитные, ФСД);
- способу выполнения технологических операций (прямоточные, противоточные, ступенчато-противоточные, двухпоточно-противоточные, ФСД с внутренней и внешней регенерацией).

Кроме того, фильтры подразделяют на фильтры I и II ступени. Эти фильтры различаются сортами засыпаемого в них ионита и конструктивными особенностями.

9.2 На рисунке 9.1 представлен общий вид вертикального прямоточного ионитного фильтра. Он представляет собой цилиндрический аппарат, состоящий из корпуса, нижнего и верхнего распределительного устройства, трубопроводов, запорной арматуры, пробоотборного устройства и фильтрующей загрузки. В нижнее днище вварено металлическое “ложное” дно с отверстиями для дренажных колпачков нижнего распределительного устройства, служащего для удержания ионита и отвода фильтрата либо лучами с отверстиями, закрытыми перфорированными накладками. Верхнее распределительное устройство предназначено для подвода исходной воды, регенерационного раствора и отвода взрыхляющей воды. Трубопроводы и запорная арматура, расположенные по фронту фильтров, позволяют осуществлять подвод к фильтру и отвод от него всех потоков воды и регенерационного раствора в процессе эксплуатации. Пробоотборное устройство размещено по фронту фильтра и состоит из трубок, соединенных с трубопроводами подаваемой на обработку и обработанной воды, вентиля и манометров, показывающих давление до и после фильтров.

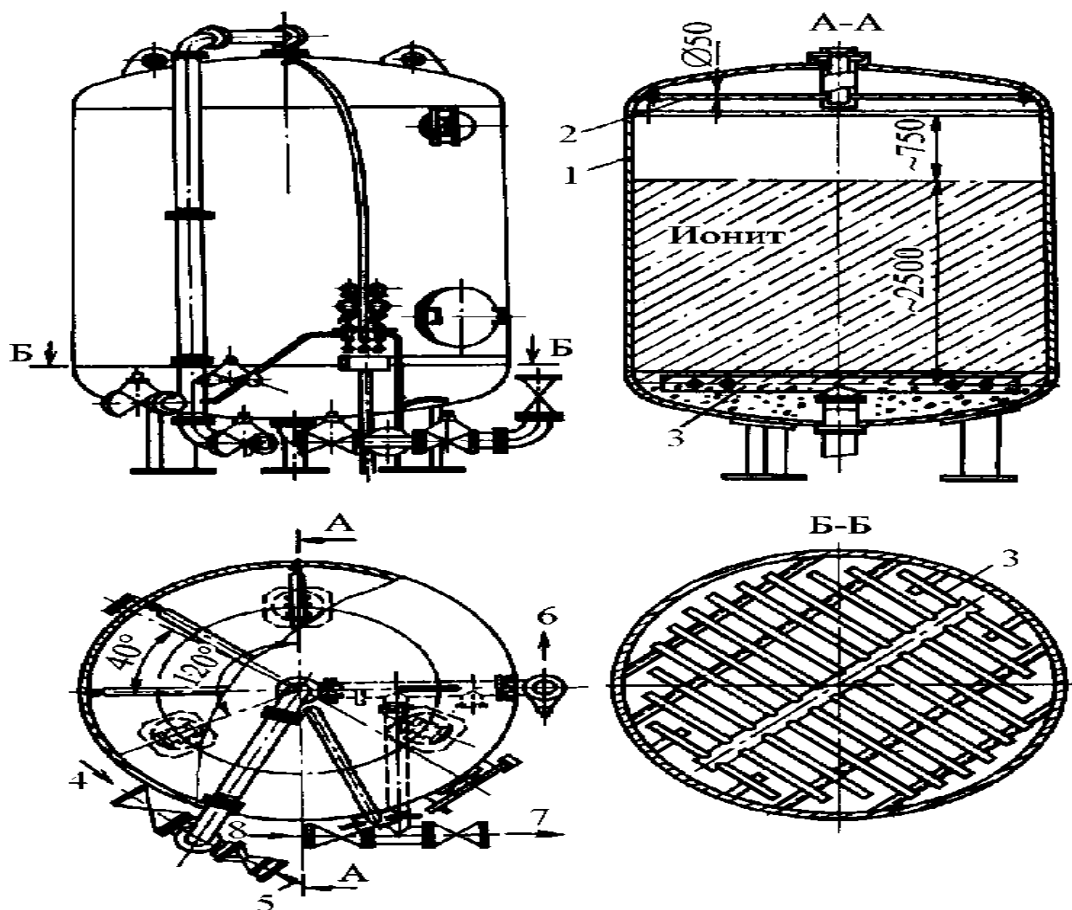


Рисунок 9.1 Вертикальный прямооточный ионитный фильтр: 1 – корпус; 2 - верхняя распределительная система; 3 - нижняя распределительная система; 4 - подвод обрабатываемой воды; 5 - подвод регенерационного раствора; 6 - выход фильтрата; 7 - спуск промывочной воды; 8 - подвод воды для взрыхления.

9.3 Противоточные фильтры, используемые в противоточных схемах, отличаются от прямооточных, в основном, дренажными системами, представляющими собой тарелки с ввинчивающимися в них колпачками. В некоторых технологиях при использовании в одном фильтре как сильно- так и слабоки-слотного (основного) ионита используется и средняя дренажная система также тарельчатого типа с двойными колпачками, обращенными вверх от-верстиями в верхней камере и вниз отверстиями – в нижней камере.

9.4 Фильтры смешанного действия (ФСД) предназначены для глубокого обессоливания и обескремнивания добавочной воды в схемах ВПУ или турбинного конденсата в блочных обессоливающих установках (БОУ). Поток воды проходит через слой перемешанных зерен сильноокислотного катионита в Н-форме и сильноосновного анионита в ОН-форме. Перед проведением ре-генерации смешанный слой необходимо предварительно разделить на слой катионита и слой анионита. Способ регенерации определяет конструкцию ФСД.

Первый способ предполагает вынос смешанного слоя ионита восходящим потоком воды в специальный аппарат, в котором производится разделе-

ние смеси на катионит и анионит, а затем в фильтры-регенераторы, где непосредственно и производится регенерация. Отрегенерированный и отмытый ионит перемешивают и подают обратно в ФСД. ФСД с выносной регенерацией может обессоливать воду при скорости потока до 100 м/ч, но сама установка достаточно громоздка и процесс регенерации сложен. ФСД с выносной регенерацией нашли применение в схеме БОУ, где обработке подлежат большие объемы турбинного конденсата.

В схемах ВПУ предпочтение отдают ФСД с внутренней регенерацией (рис. 9.2). Фильтры данной конструкции оборудованы средней дренажной системой, которая ограничивает скорость потока обрабатываемой воды до 50 м/ч. Разделение смеси ионитов производится непосредственно в самом фильтре восходящим потоком взрыхляющей воды. По окончании разделения анионит располагается в верхнем слое, а катионит – в нижнем.

А-А

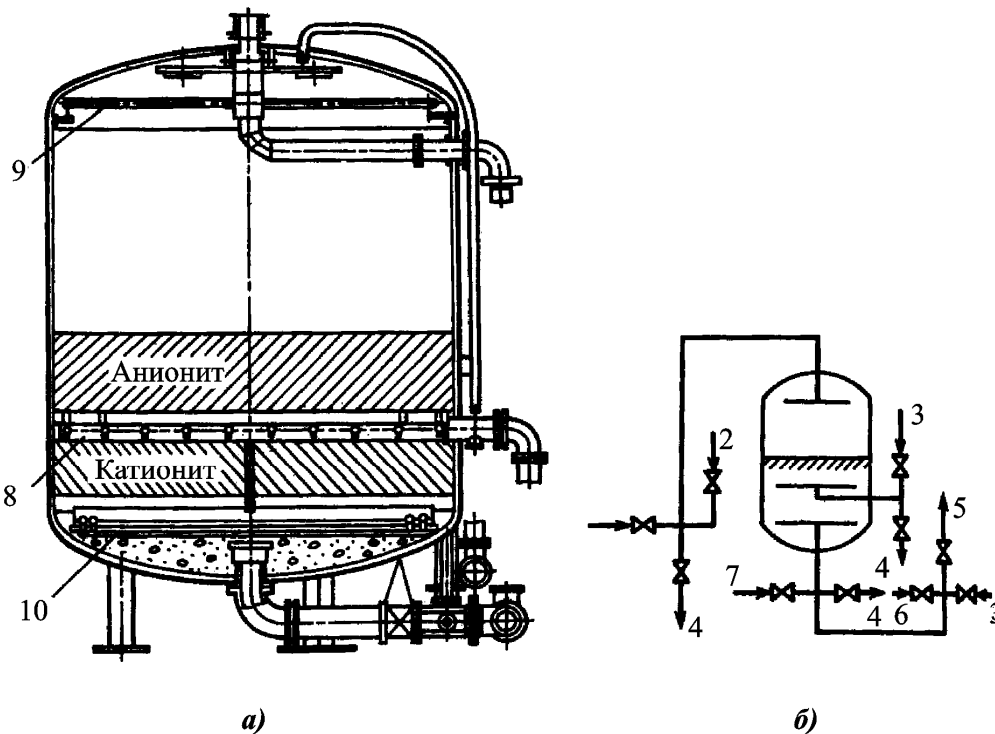


Рисунок 9.2 Общий вид *а)* и принципиальная схема работы *б)* фильтра смешанного действия с внутренней регенерацией: 1 – подвод обрабатываемой воды; 2 – подвод регенерационного раствора щелочи; 3 – подвод обессоленной воды; 4 – спуск в дренаж; 5 – выход фильтрата; 6 – подвод регенерационного раствора кислоты; 7 – подвод сжатого воздуха; 8 – средняя дренажная система; 9 – верхняя дренажная система; 10 – нижняя дренажная система

Общая высота слоя ионита 1 м, соотношение высоты слоев анионита и катионита 1:2. Это объясняется необходимостью одновременного истощения обоих слоев, а обменная емкость анионита меньше, чем катионита. Положение средней дренажной системы выбирается таким, чтобы в разделенном ионитном материале, она располагалась на границе между слоями анионита и катионита. Регенерация производится подачей раствора щелочи через верхнее распределительное устройство, кислоты – через нижнее с одновременным отводом

отработанных регенерационных растворов через среднюю дренажную систему.

Предварительная отмывка ионитов производится конденсатом или обессоленной водой в направлении пропуска регенерационных растворов одновременно или поочередно по слоям. Затем ионит перемешивают сжатым воздухом и окончательно отмывают потоком сверху вниз.

На практике трудно произвести полное разделение слоев, поэтому регенерация в таком фильтре проходит несколько хуже, времени затрачивается больше. Однако в целом такая конструкция ФСД проще и гораздо компактней.

Каждый ФСД заменяет два последовательно включенных Н- и ОН-ионитных фильтра, что позволяет вдвое снизить затраты на металл, помещение и эксплуатацию фильтра. Корпус и трубопроводы фильтров изготавливаются из углеродистой стали, их внутренние поверхности, соприкасающиеся с агрессивными средами, подлежат защите коррозионно-стойким покрытиями.

10 ОСНОВНЫЕ ТРЕБОВАНИЯ К КАЧЕСТВУ И ЭКСПЛУАТАЦИИ ИОНООБМЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ

10.1 Требования к качеству ионитов в зависимости от схемы и технологии их применения на ВПУ ТЭС

Для обеспечения эффективной эксплуатации ионитовых фильтров к качеству ионообменных материалов предъявляются специальные требования.

Таблица 10.1 Требования к качеству катионитов, применяемых в фильтрах водоподготовительных установок

Наименование	Технология катионирования, тип водоподготовительной установки					Обессоливающая установка, ВПУ теплосети
	Натрий-катионирование	Обессоливающая установка			БОУ*	
		1-я ступень	2-я ступень	3-я ступень (ФСД или Н-ОН)		
Тип катионита	Сильнокислотный				Карбоксильный	
Гранулометрический состав: Размер зерен, мм	0,315-1,25; 0,4 – 1,25; 0,5 – 0,8	0,4 – 1,25; 0,5 – 0,8 Для ФСД - спецгрансостав			0,315 – 1,25 0,4 – 1,25	
Объемная доля рабочей фракции, %, не менее	98			99	98	
К одн., не более	Для гетеродисперсных – 1,7; монодисперсных в противоточных фильтрах– 1,1				1,8	

Наименование	Технология катионирования, тип водоподготовительной установки					
	Натрий-катионирование	Обессоливающая установка			БОУ*	Обессоливающая установка, ВПУ теплосети
		1-я ступень	2-я ступень	3-я ступень (ФСД или Н-ОН)		
ДОЕ, мг-экв/дм ³ , не менее	400					–
Осмотическая стабильность, %, не менее	98				99	98

Таблица 10.2 Требования к качеству анионитов, применяемых в фильтрах водоподготовительных установок

Наименование	Технология анионирования, тип водоподготовительной установки				
	Обессоливающая установка			БОУ*	ОУ с сорбцией анионов сильных и слабых кислот в одном фильтре
	1-я ступень	2-я ступень	3-я ступень*		
Тип анионита	Слабоосновные	Сильноосновные, тип 1			Сильноосновные, (тип 1,2), бифункциональные
Гранулометрический состав: Размер зерен, мм	0,315-1,25; 0,4 – 1,25; 0,5 – 0,8		0,4 – 1,25; 0,5 – 0,8 Для ФСД - спецгран-состав		0,315 – 1,25 0,4 – 1,25 0,4 – 0,6
Объемная доля рабочей фракции, %, не менее	98			99	98
К одн., не более	Для гетеродисперсных – 1,7; монодисперсных в противоточных фильтрах– 1,1				1,7
ДОЕ, мг-экв/дм ³ , не менее	1100**	700***			–
Осмотическая стабильность, %, не менее	98			99	98

* технология совместного (в ФСД) или отдельного Н-ОН-ионирования
** - для слабоосновных анионитов (в ОН-форме) – по раствору соляной кислоты
*** - для сильноосновных анионитов (в ОН-форме) по раствору хлористого натрия

10.2 Эксплуатация карбоксильных (слабокислотных) катионитов

10.2.1 Область оптимального применения карбоксильных катионитов

Область применения карбоксильных катионитов обусловлена физико-химической природой слабокислотных карбоксильных функциональных групп, способных к обмену катионов жесткости из обрабатываемой воды эквивалентному ее щелочности.

Использование карбоксильных катионитов наиболее эффективно в случае:

- концентрации анионов сильных кислот менее половины щелочности (в схемах подготовки воды для подпитки теплосети при условии обеспечения нормы карбонатного индекса в обработанной воде);

- при щелочности в общем анионном составе воды не менее 40% в схемах обессоливания воды по ступенчато-противоточной технологии в Н-катионитовом предвключенном фильтре или противоточной технологии в двухслойном катионитовом фильтре в сочетании с сильнокислотным катионитом;

- в схемах умягчения (катионит в натрий-форме) для замены кальция, ассоциированного со щелочностью.

Преимущество использования карбоксильных катионитов для снижения карбонатной жесткости реализуется при обработке вод гидрокарбонатного класса. Для других условий необходимо обоснование его применения в соответствии с его техническими характеристиками, качеством воды и схемы водоподготовительной установки.

10.2.2 Режимы проведения технологических операций

10.2.2.1 Определение оптимального уровня загрузки

Оптимальный уровень загрузки карбоксильного катионита рассчитывается проектной организацией исходя из следующих факторов:

- ожидаемой рабочей обменной емкости смолы;
- обеспечения расширения слоя как при переходе из водородной в солевую форму, так и при взрыхляющей промывке;
- расхода серной кислоты на регенерацию;
- длительности процесса регенерации;
- обеспечения прохождения регенерационного раствора кислоты сквозь толщу загрузки не менее чем за 6 минут.

Количество серной кислоты (кг 100%) рассчитывается по формуле:

$$g = Ж \cdot Q \cdot 49 \cdot K \cdot 10^{-3}, \quad (10.1)$$

где:

g – расход кислоты на регенерацию, кг

$Ж$ – карбонатная жесткость воды, поступающей на катионит, г-экв/м³;

Q – величина фильтроцикла, м³;

K – избыток кислоты против стехиометрии (1,05 – 1,3);

10^{-3} – перевод г в кг.

10.2.2.2 Включение карбоксильного катионита в работу

При гидрозагрузке карбоксильного катионита в фильтры происходит загрязнение его катионами жесткости. Поэтому, несмотря на то, что товарная форма карбоксильных катионитов водородная, перед включением фильтра в работу желательно выполнить его регенерацию 0,5-0,8 %-ным раствором серной кислоты до появления кислых сбросных вод. После загрузки катионита в фильтр, а также в промежутках между использованием смола должна находиться в полностью регенерированной форме под слоем воды.

10.2.2.3 Режим проведения регенерации в схемах умягчения

Взрыхление катионита следует начинать с меньшей скорости, постепенно увеличивая ее до максимальной и наблюдая за отсутствием выноса рабочей фракции.

Таблица 10.3 Режим проведения регенерации в схемах умягчения исходной воды («голодное» Н-катионирование)

Операция	Раствор	Скорость, м/ч	Удельный расход реагента на регенерацию, г-экв/г-экв
Взрыхление	Исходная вода	5 - 10	
Регенерация	0,5 – 0,8% H ₂ SO ₄	10 - 15	1,05 -1,3

Во избежание гипсования карбоксильного катионита регенерацию его следует проводить либо с минимальной концентрацией, либо для сокращения длительности регенерации и объема регенеранта – с пошаговым увеличением концентрации регенерационного раствора. Максимальная концентрация серной кислоты на пошаговую регенерацию составляет 1,5%. Такая высокая концентрация кислоты может быть использована после пропуска не менее 60% расчетного количества реагента.

При правильно рассчитанном количестве кислоты на регенерацию кислые сбросные воды появляются непосредственно перед окончанием пропуска кислоты. Это может являться сигналом к окончанию регенерации и переходу к отмывке смолы по линии регенерации.

Уточнение режима регенерации карбоксильного катионита производится в процессе проведения наладочных работ.

10.2.2.3 Режим проведения регенерации в схемах обессоливания по ступенчато-противоточной технологии

В случае включения карбоксильного катионита в «цепочку» обессоливания во избежание его гипсования при проведении регенерации группы Н-катионитовых фильтров рекомендуются следующие варианты:

- реконструкция схемы «цепочек» с объединением предвключенных фильтров всех цепочек обессоливания в одну группу. При этом сброс кислых регенерационных и отмывочных вод после основного Н-катионитового фильтра осуществляется в специально выделенный бак кислых вод, в котором организуется перемешивание их с целью усреднения концентрации кислоты, а возможно, и разбавление осветленной водой для достижения кислотности на уровне 0,5-0,8%;

- ограничение концентрации регенерационного раствора кислоты, подаваемой на катионитовый фильтр второй ступени на уровне 2,5% с целью получения сбросных вод после основного фильтра с кислотностью не более 1,5%. В этом случае, вероятно, возникнет необходимость для обеспечения более глубокого удаления катионов с определенной периодичностью выполнять регенерацию катионита, загруженного в фильтры второй и первой ступени (основного), с пошаговым увеличением концентрации регенерационного раствора (1-3-5%).

10.3 Эксплуатация сильнокислотных катионитов

10.3.1 Область применения сильнокислотных катионитов

Сильнокислотные катиониты используются в технологиях:

- одно- и двухступенчатого умягчения воды (натрий и аммоний-натрий-катионирования);
- упрощенного и полного обессоливания;
- очистки турбинного и производственного конденсатов.

10.3.2 Включение сильнокислотных катионитов в работу

После загрузки катионита в фильтр необходимо отмыть его от мелочи путем взрыхления обрабатываемой водой с нарастающей скоростью от 7 до 12 м/ч, наблюдая за выносом рабочей фракции.

В случае если катионит, используемый для Н-катионитового фильтра, поставлен в Na-форме, производится его регенерация двойным количеством серной кислоты относительно полной обменной емкости. Концентрация регенерационного раствора изменяется от 2 до 4%. При этом, примерно, 25% всего количества кислоты подается в виде 2%-ного раствора.

При поставке катионита в Н-форме производится его регенерация штатным количеством раствора серной кислоты при пошаговом увеличении концентрации регенерационного раствора от 2 до 4-5%. Необходимость проведения пошаговой регенерации связана с использованием технической воды при загрузке катионита в фильтр и загрязнении его катионами жесткости.

Перевод катионита из Н- в натрий-форму производится раствором поваренной соли. Наиболее эффективное использование поваренной соли достигается за счет высоких концентраций и достаточного времени контакта регенеранта со слоем катионита. Процесс вытеснения использованного раствора должен проводиться с той же скоростью, что и регенерация, окончательная отмывка – с рабочей скоростью. Замачивание катионита в солевом растворе не дает положительного эффекта, так как реакция ионного обмена обратима и для сдвига ее в сторону замены катиона жесткости на катион натрия необходимо выводить из зоны реакции продукт обмена – отработанный регенерационный раствор.

Перевод катионита в аммоний-форму производится раствором хлорида либо сульфата аммония.

10.3.3 Режим проведения регенерации сильнокислотных катионитов

Таблица 10.4 Режим проведения регенерации в установках умягчения воды

Операция	Раствор	Скорость, м/ч	Расход реагента 100%-ной концентрации, кг/м ³
Взрыхление*	Осветленная известкованно-коагулированная либо исходная вода	7 - 12	

Операция	Раствор	Скорость, м/ч	Расход реагента 100%-ной концентрации, кг/м ³
Регенерация	8-12 % NaCl	3-5	110-150 – первая ступень 80-100 – вторая ступень 150- для противоточной технологии
	2-3% (NH ₄) ₂ SO ₄	10	220-300г/г-экв

* для противоточной технологии при организации фильтрации снизу вверх взрыхление катионита производится с определенной периодичностью в специальном оборудовании.

Минимальная скорость фильтрации воды при работе фильтра определяется при проведении наладочных работ с учетом необходимости поддержания слоя катионита в зажатом состоянии; максимально возможная скорость – с учетом времени прохождения водой слоя, которое должно быть не менее 6 минут.

Таблица 10.5 Режим проведения регенерации в установках обессоливания воды. Параллельноточная технология, схема «гребенки»

Операция	Раствор	Скорость, м/ч	Расход реагента 100%-ной концентрации, кг/м ³
Взрыхление	Осветленная известкованно-коагулированная либо исходная вода	7-12	
Регенерация	H ₂ SO ₄ с поэтапным повышением концентрации 1-3-5% - для фильтров 1 ступени; 3-5% - для 2 ступени; 4% - для блочной конденсатоочистки	10	60 – 100* 80-100 100-200

* для схем с использованием сбросных кислых вод после второй ступени; в случае отсутствия повторного использования кислых вод удельный расход серной кислоты может составлять 100-150 кг/м³.

Таблица 10.6 Режим проведения регенерации в установках обессоливания воды. Ступенчато-противоточная технология «цепочки»

Операция	Раствор	Скорость, м/ч	Расход реагента 100%-ной концентрации, кг/м ³ катионита в Н-основном
Взрыхление	Вода после предыдущего фильтра. Осветленная ИКВ для Н-предвключенного	7-12	
Регенерация по схеме Н ₂ -Н _{осн.} -Н _{предвкл.}	Н ₂ SO ₄ с поэтапным повышением концентрации: 1 – 3 – 5%	10	70 – 100

Примечание:

1) Для повышения степени регенерации основного Н-катионитового фильтра, загруженного сильнокислотным катионитом, периодически, примерно, 1 раз в квартал необходимо подавать на него кислоту, свободную от ионов натрия. Для этого пропуск регенерационного раствора кислоты производить только на Н-катионитовый фильтр 2 ступени до выравнивания кислотности на входе и выходе, а затем расчетное количество регенерационного раствора с нарастающей концентрацией пропустить по нормальной схеме со второй ступени на первую. Сбросные воды катионитового фильтра второй ступени при его индивидуальной регенерации направлять в бак-нейтрализатор.

2) При работе по схеме двухпоточно-противоточной регенерации на умягченной натрий-катионированной воде для обеспечения низкого содержания натрия в воде на входе в анионитовый фильтр 1 ступени удельный расход кислоты поддерживать на уровне 125 – 150 кг/м³.

Таблица 10.7 Режим проведения регенерации в установках обессоливания воды. Противоточная технология с зажатым слоем; технология «АПКОРЕ» с предвключенным Н-натрий-катионитовым фильтром

Операция	Раствор	Скорость, м/ч	Расход реагента 100%-ной концентрации, кг/м ³
----------	---------	---------------	--

Операция	Раствор	Скорость, м/ч	Расход реагента 100%-ной концентрации, кг/м ³
Взрыхление (зажатие слоя)	Обессоленная вода	32	
Регенерация	H ₂ SO ₄ , 3 %	15*	80 – 100

* скорость минимально возможная с учетом поддержания слоя во взвешенном состоянии.

Таблица 10.8 Режим проведения регенерации в установках обессоливания воды. Противоточная технология с зажатым слоем; технология «Пьюропак» без предвключенного фильтра

Операция	Раствор	Скорость, м/ч	Расход реагента 100%-ной концентрации, г/г-экв
Взрыхление части катионита в емкости обратной промывки	Обессоленная вода	6 – 11	
Регенерация	Пошаговая, H ₂ SO ₄ 1,5 – 4%	9 – 10	110 – 140

Минимальная скорость фильтрации воды при работе фильтра определяется при проведении наладочных работ с учетом необходимости поддержания слоя катионита в зажатом состоянии; максимально возможная скорость – с учетом времени прохождения водой слоя, которое должно быть не менее 6 минут.

10.4 Эксплуатация слабоосновных анионитов

10.4.1 Особенности эксплуатации анионитов

Выбор типа слабоосновного анионита (акриловый или макропористый) производится по результатам лабораторного опробования. Смешивать в одном фильтре смолы разного типа не рекомендуется.

С целью повышения экономичности и технического уровня эксплуатации обессоливающих установок выбор анионитов целесообразно осуществлять с учетом фактора негативного воздействия органических соединений,

присутствующих в обрабатываемой воде: индекса загрязнения органическими веществами (N) и органической нагрузки анионита за рабочий цикл.

Рекомендуемое значение индекса загрязнения обрабатываемой воды (N) устанавливает определенное соотношение концентрации органических соединений (окисляемости воды в мгО/дм³) и анионов сильных кислот (мг-экв/дм³).

Показатель допустимой органической нагрузки на анионит является более универсальным, так как устанавливает допустимое значение N с учетом обменной емкости анионита и тем самым регламентирует оптимальные условия, которые позволяют использовать обменную емкость анионита с минимальным ущербом от «отравления» органическими соединениями в конкретных условиях эксплуатации.

Фактическое соотношение концентраций органических соединений и анионов минеральных кислот в воде, поступающей на анионит, определяется по формуле:

$$N_{\text{овфакт}} = \frac{C_{\text{ов}}}{\sum A} \quad (10.2)$$

Фактическая нагрузка на анионит по органическим соединениям за рабочий цикл в г О/ дм³ определяется по формуле:

$$OB_{\text{факт}} = \frac{N_{\text{овфакт}} \cdot POE}{1000} \quad (10.3)$$

где: C_{ов} – концентрация органических соединений в воде, поступающей на

анионит (перманганатная окисляемость, мгО/дм³);

∑А – концентрация анионов минеральных кислот, мг-экв/дм³;

POE – величина рабочей обменной емкости по анионам минеральных

кислот (эксплуатационные данные), мг-экв/дм³

Следует иметь ввиду, что значение концентрации органических веществ, определяемых методом перманганатной окисляемости в СНГ принято указывать в расчете на кислород (мгО/дм³), в дальнейшем зарубежье на КМпО₄. Различие в значениях определяется соотношением эквивалентных весов перманганата калия и кислорода в окислительно-восстановительной реакции, которая составляет, примерно, 4.

Вместе с тем для ряда вод характерно загрязнение техногенными органическими соединениями, не определяемыми перманганатным методом, но «отравляющими» аниониты. Принимая во внимание условность метода определения концентрации органических соединений, целесообразна периодическая диагностика состояния анионитов.

10.4.2 Область применения слабоосновных анионитов

Слабоосновные аниониты используются в технологии обессоливания воды для удаления анионов сильных кислот. Вследствие наличия в матрице слабоосновных анионитов сильноосновных групп слабоосновные аниониты вступают частично в реакцию обмена с анионами слабых кислот. Если же декарбонизатор устанавливается после анионитового фильтра 1 ступени, в реакции ионного обмена наряду с анионами сильных кислот вступают и анионы слабых кислот. Поэтому целесообразно устанавливать анионитовые фильтры 1 ступени после декарбонизатора.

Слабоосновные аниониты применяются:

- в прямоточной технологии обессоливания по схеме «гребенки»;
- в ступенчато-противоточной технологии обессоливания «цепочки»;
- в противоточной технологии с зажатым слоем.

Слабоосновные аниониты поставляются обычно в набухшем состоянии в гидроксильной форме. Загружаются в фильтры, заполненные Н-катионированной (обессоленной) водой либо с использованием гидрозагрузки при наличии эжектирующей воды без катионов жесткости.

10.4.3 Включение слабоосновных анионитов в работу

Перед включением в работу слабоосновный анионит взрыхляют Н-катионированной или обессоленной водой до прекращения выноса мелких фракций и регенерируют 2-4% раствором едкого натра с эксплуатационным расходом реагента.

Таблица 10.9 Режимы проведения технологических операций

Операция	Раствор	Скорость, м/ч	Удельный расход реагента на регенерацию, Г-ЭКВ/Г-ЭКВ
Взрыхление	Частично-обессоленная декарбонизированная	4 – 6	

Операция	Раствор	Скорость, м/ч	Удельный расход реагента на регенерацию, г-ЭКВ/г-ЭКВ
	вода либо сбросная щелочная вода после регенерации анионитового фильтра 2 ступени		
Регенерация.	2-4% едкий натр либо щелочные воды из бака после регенерации фильтров второй ступени (гребенки) Щелочные воды после анионитового фильтра 2 ступени («цепочки»)	2 – 4	1,2 – 1,5 2,0 и более при окисляемости обрабатываемой воды более 5 мгО/дм ³

Примечание.

1) Корректировка расхода едкого натра на регенерацию по количеству поглощенных анионов с учетом СО₂ позволяет избежать типичных ошибок, когда «свежий» анионит часто эксплуатируют в «голодном» режиме регенерации, а при проявлении признаков «отравления» органическими веществами (снижении обменной емкости, увеличении расхода воды на отмывку) поддерживают неизменным абсолютный его расход, что приводит к неоправданному повышению удельного расхода реагента.

2) Запрещается использовать для регенерации и взрыхления слабоосновного анионита сбросные растворы после регенерации анионитовых фильтров первой ступени.

3) При проведении регенераций совместно с сильноосновными анионитами фильтров второй ступени рекомендуется первую треть регенерационного раствора после фильтра второй ступени, насыщенную кремниевой кислотой и органическими соединениями, десорбированными из сильноосновного анионита, сбрасывать в дренаж, а остальные 2/3 подавать на фильтр первой ступени. Количество вод, подлежащих использованию, уточняется по результатам наладочных работ.

10.5 Эксплуатация сильноосновных анионитов

10.5.1 Область применения сильноосновных анионитов

Различается три вида сильноосновных анионитов: на стирольной основе (тип 1), полистирольной – (тип 2) и бифункциональные акриловые.

Сильноосновные аниониты используются в технологиях:

- упрощенного и полного обессоливания;
- очистки турбинного конденсата.

Применение сильноосновных стирольных анионитов (тип 2) и бифункциональных акриловых анионитов целесообразно в схеме упрощенного обессоливания воды, где сорбция анионов всех кислот осуществляется на одной ступени анионирования с применением прямоточной регенерации и на обессоливающих установках, работающих по противоточной технологии.

При отсутствии дефицита в слабоосновных анионитах, предназначенных для первой ступени анионирования в традиционных схемах обессоливания, использовать сильноосновные аниониты (тип 2) и бифункциональные акриловые аниониты для этой цели не рекомендуется.

Характерной особенностью анионитов (тип 2 и бифункциональных) в сравнении с сильноосновными анионитами (тип 1) является более высокая обменная емкость по анионам сильных кислот наряду со способностью сорбировать анионы слабых кислот. При эксплуатации анионитов данного типа в режиме первой ступени анионирования в рабочем цикле сорбируются анионы как слабых, так и сильных кислот с возможным вытеснением первых в фильтрат, в результате чего к моменту появления в нем анионов хлора их концентрация может превышать исходную.

10.5.2 Включение сильноосновных анионитов в работу

Сильноосновные аниониты обычно поставляются в солевой (Cl)- форме. При его загрузке в фильтр следует учитывать «сжатие» зерен анионита при переходе из ОН- в солевую форму. Поэтому перед загрузкой материала в фильтр рекомендуется в лабораторных условиях определить степень изменения объема, после чего уточнить уровень загрузки материала. Первую регенерацию необходимо проводить двукратным объемом щелочи по отношению к полной обменной емкости с обязательным контролем остаточных хлоридов.

Таблица 10.10 Режимы проведения технологических операций
стирольных анионитов тип 1

Операция	Раствор	Скорость, м/ч	Расход реагента 100%-ной концентрации, кг/м ³
Взрыхление	Обессоленная вода	5 – 10	
Регенерация	NaOH, 3-4%-ной концентрации	4	90-100 – для второй ступени; 100-120 – для третьей ступени 60 – для противоточной регенерации 100-200 – при обессоливании турбинного конденсата

Таблица 10.11 Режимы проведения технологических операций
стирольных тип 2 и акриловых анионитов

Операция	Раствор	Скорость, м/ч	Расход реагента 100%-ной концентрации, кг/м ³
Взрыхление	Обессоленная вода	6 – 8	
Регенерация	NaOH, 4 %-ной концентрации	4	60-160 – для параллельноточной регенерации; 70-100 – для противоточной регенерации

11 МЕМБРАННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В ТЕПЛОЭНЕРГЕТИКЕ

Ужесточение требований к сбросным водам ВПУ определило развитие безреагентных методов очистки воды, среди которых наиболее разработаны для практического использования мембранные методы, такие как ультрафильтрация, нанофильтрация, обратный осмос и электродиализ. В основе всех мембранных технологий лежит перенос примесей или растворителя (воды) через мембраны. Природа сил, вызывающих такой перенос, и строение мембран в названных процессах различны. При использовании сил давления мембраны должны пропускать молекулы воды, задерживания в максимальной степени ионы и молекулы примесей. При использовании электрических

сил в электродиализном методе мембраны должны быть проницаемы для ионов и не должны пропускать молекулы воды.

По сравнению с другими мембранные методы имеют следующие преимущества:

- отсутствие фазовых переходов при отделении примесей от раствора позволяют свести к минимуму расход энергии на осуществление процессов;
- процессы очистки воды носят непрерывный характер (если исключить технологию очистки мембран);
- мембранные технологии не требуют добавок химических реагентов, а если последние и вводятся, то в минимальных количествах;
- не требуется специальный подогрев обрабатываемой воды;
- аппараты для реализации мембранных процессов относительно просты в конструктивном исполнении и не имеют движущихся частей;
- расход электроэнергии, необходимый для осуществления мембранных процессов, обычно не превышает 4 – 6,5 кВт·ч на 1 м³ обрабатываемой воды;
- в сбросных водах отсутствуют кислоты, щелочи; не привносятся дополнительные соли;
- процессы полностью автоматизированы;
- элементы установок изготавливаются либо из нержавеющей стали, либо полимеров, проблем антикоррозионной защиты нет;
- значительно снижаются капитальные затраты на строительство. Упрощается технологическая схема.

Термин “мембрана” в переводе с латинского означает “кожица, перепонка, оболочка”. Идея мембраны и мембранного разделения заимствована у природы.

Первый мембранный процесс разделения водно-спиртовых смесей был реализован аббатом Нолле в 1798 году.

Область применения мембранных технологий в энергетике постоянно расширяется. Это объясняется их технологическими преимуществами, экономическими причинами и, в немалой степени, соображениями экологической безопасности.

11.1 Баромембранные процессы

Мембранные процессы с использованием давления называют баромембранными. К ним относятся: обратный осмос, нанофильтрация, ультрафильтрация, микрофильтрация.

Мембраны в данных процессах отличаются размером пор, а, следовательно, и характером задерживаемых примесей. В таблице 11.1 приведена классификация баромембранных методов очистки воды.

Таблица 11.1 Классификация баромембранных методов очистки воды

Метод очистки воды	Рабочее давление, МПа	Размер пор, рейтинг фильтрации, мкм	Виды загрязнений	Молекулярная масса загрязнений
Микрофильтрация	0,01-0,2	0,1-1	Бактерии, коллоиды, взвеси	>500 000
Ультрафильтрация	0,2-1,0	0,002-0,1	Коллоиды, бактерии, вирусы, молекулы больших соединений	10 000 – 500 000
Нанофильтрация	0,5-8,0	0,002-0,001	Многочаargedные ионы, молекулы, вирусы	300 – 10 000
Обратный осмос, осмос	0,5-8,0	<0,0001	Все ионы	<300

Как видно из таблицы 11.1 микро- и ультрафильтрационные мембраны задерживают достаточно крупные молекулы нанофильтрационные и обратноосмотические – ионы. Величина приложенного давления повышается с уменьшением размера пор.

Метод обратного осмоса. Обратный осмос позволяет очищать воду от органических и неорганических загрязнений и комплексно решать проблемы водоснабжения, водоочистки и утилизации ценных отходов.

Нанофильтрация применяется для очистки водных растворов от органических веществ и минеральных примесей на стадиях, предшествующих окончательной очистке воды ионным обменом или электродиализом, и считается весьма перспективным процессом для снижения цветности, окисляемости и жесткости воды.

Ультрафильтрация и микрофильтрация позволяют очистить водные растворы от высокомолекулярных соединений, коллоидных частиц, бактерий и вирусов, для которых их мембрана непроницаема.

11.1.1 Обратный осмос

11.1.1.1 Общие положения

Процесс самопроизвольного перехода молекул воды через полупроницаемую мембрану, разделяющую два раствора различной концентрации, называется осмосом (от греч. *osmos* – толчок давление).

Явление осмоса лежит в основе обмена веществ всех живых организмов. Благодаря ему в каждую живую клетку поступают питательные вещества и, наоборот, выводятся шлаки.

Метод обратного осмоса возник в 1953 году в США, когда были открыты полупроницаемые свойства ацетилцеллюлозных мембран.

Если ячейку (рисунок 11.1) разделить мембраной и залить левую часть чистой водой, а правую раствором, то будет наблюдаться самопроизвольный переход молекул воды из левой камеры в правую (осмос). Объем раствора при этом будет постепенно увеличиваться, а сам раствор разбавляться.

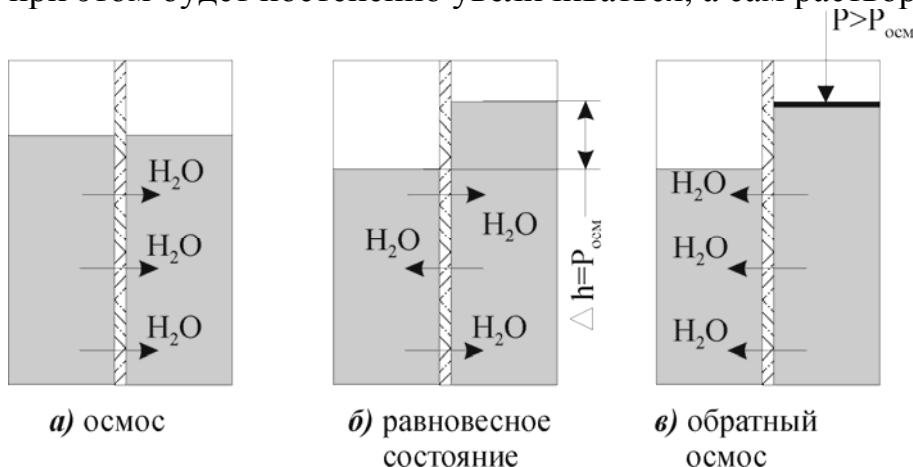


Рисунок 11.1 Принципиальная схема осмотического процесса обработки воды

Движущей силой процесса осмоса при этом является разность концентраций примесей воды в левой и правой частях ячейки. Со временем уровень воды в левой части ячейки понизится, а в правой повысится. Вследствие возникновения гидравлического напора за счет разности уровней воды Δh возникает равновесное состояние, при котором молекулы воды будут переходить через мембрану в обе стороны, т. е. количество молекул воды будет равным. Гидростатическое давление, соответствующее такому состоянию называется осмотическим давлением.

Если со стороны раствора приложить давление P , превышающее осмотическое, то скорость перехода молекул воды через мембрану из раствора будет большей, чем воды в раствор. Таким образом, принцип действия метода обратного осмоса для очистки воды заключается в том, что под давлением, превышающем осмотическое, происходит направленное движение молекул воды через полупроницаемые мембраны со стороны более концентрированного раствора (исходной воды) в сторону разбавленного раствора.

Осмотическое давление растворов, близких по составам к природным водам, даже при небольшой степени минерализации достаточно велико. Обычно рабочее давление аппаратов обратного осмоса поддерживается в интервале (5÷8МПа), что существенно удорожает установки обратного осмоса.

В настоящее время разработаны и успешно эксплуатируются низконапорные обратноосмотические установки для обессоливания соленых вод с рабочим давлением 0,5÷1,5 МПа, что позволило существенно их упростить и удешевить.

Эффективность процесса обратного осмоса в значительной мере определяется свойствами мембраны, которые должны отвечать следующим требованиям: обладать высокой разделяющей способностью (селективностью),

высокой удельной проницаемостью, устойчивостью к действию рабочей среды, неизменностью характеристик в процессе эксплуатации, достаточной механической прочностью, иметь низкую стоимость. Селективность и удельная проницаемость мембраны зависят от их состава и структуры, концентрации примесей в исходной воде, температуры, давления, гидродинамической нагрузки.

Полупроницаемость мембран означает, что существует избирательность (селективность) в отношении некоторых веществ. Одни могут проникать через мембрану, другие – нет. Фактически почти все вещества проникают через мембрану, с существенно отличающимися скоростями. В обратном осмосе растворитель (вода) проходит через мембраны с гораздо большей скоростью, чем растворенные вещества (соли), то есть происходит обессоливание воды.

Не вся вода, поступившая на обратноосмотическую установку, проходит через мембранные элементы и выходит в виде обессоленной воды. Часть ее остается в корпусе установки и содержит в себе все выделенные соли. Обессоленная вода, которая прошла через мембранные элементы, носит название пермеат, не прошедшая часть – концентрат. Часть концентрата сбрасывается в канализацию, а часть через линию рециркуляции снова возвращается на обработку, смешиваясь с исходной водой.

Расход исходной воды представляет сумму потоков пермеата и концентрата.

В зависимости от разделяющих сред, предъявляемых требований к качеству разделения, технологических условий эксплуатации используются различные по форме, структуре, материалам и технике изготовления мембраны:

- по форме (плоские, трубчатые с наружным диаметром от 0,5 до 25 мм и полые волокна с наружным диаметром 0,08÷0,2 мм и внутренним диаметром 0,04÷0,1 мм);
- по структуре (непористые — диффузионные; пористые-изотропные, анизотропные, изопористые; уплотняющиеся; жесткоструктурные; комбинированные);
- по технике изготовления (сухое или мокрое формование, термическая желатинизация и т. д.);
- по материалам (стекло, керамика, металлическая фольга, полимеры, ацетаты целлюлозы, полиамиды, поливинилы и т. д.).

На работу мембранных элементов установки обратного осмоса влияют следующие факторы:

- солевой состав обрабатываемой воды;
- температура воды;
- создаваемое осмотическое давление;
- выход пермеата.

Повышение солесодержания обрабатываемой воды снижает селективность и производительность обратноосмотических мембран. Важна также

способность солей, находящихся в обрабатываемой воде к образованию минеральных отложений на поверхности мембран. Наиболее часто загрязнение мембран происходит карбонатом и сульфатом кальция и соединениями кремния. Органические соединения «отравляют» мембранные элементы. Для предотвращения загрязнения поверхности мембран в исходную воду вводят реагенты повышающие порог выпадения солей, так называемые «антискаланты»

Для обеспечения эффективной эксплуатации мембранных элементов необходимо поддерживать нормируемое качество исходной воды:

- солесодержание, мг/дм ³ , не более	5000;
- общая жесткость, мг-экв/дм ³ , не более	3,0;
- мутность, мг/дм ³ , не более	0,5;
- температура, °С	18 – 22;
- перманганатная окисляемость, мгО/дм ³	3 – 4
- железо, мг/дм ³ , не более	0,1

Устойчивость мембран к изменению рН различна. Тонкослойные полиамидные мембраны могут постоянно эксплуатироваться в области рН от 2 до 11. Промывку мембран можно вести при рН от 1 до 12, но общее время пребывания мембран в граничных областях рН за весь период эксплуатации ограничивается 100 часами. В целом проницаемость мембран незначительно изменяется в указанных пределах рН, уменьшаясь в кислых и щелочных средах. Аналогичным образом ведет себя и селективность. Выбор рН обрабатываемой воды главным образом связан с предотвращением образования минеральных солей.

Мембраны очень чувствительны к изменению температуры. С ростом температуры проницаемость мембран для воды линейно возрастает, в основном, за счет ускорения диффузии. Увеличение температуры сказывается и на селективности мембран в отношении растворенных солей: она уменьшается за счет увеличения проницаемости мембран для солей. Рост температуры вызывает также роста коэффициента диффузии, что также сказывается на селективности мембран.

Давление влияет на два фактора – поток воды через мембрану и эффективность обессоливания. Производительность (поток воды через мембрану) прямо пропорциональна давлению. Эффективность выделения солей вначале возрастает с ростом давления, но затем прирост эффективности снижается.

Обратноосмотические мембраны не являются непреодолимым барьером для солей. С увеличением потока воды через мембрану количество солей в пермеате возрастает до определенного предела, что связано с уплотнением мембраны.

11.1.1.2 Краткое описание установок обратного осмоса

Установки обратного осмоса состоят из следующих основных узлов:

- блока барьерной фильтрации и дозирования реагентов;
- блока насосов высокого давления;
- блока мембранного разделения;
- контрольно-измерительных приборов и средств автоматического управления;
- блока химической промывки мембран;
- бака пермеата (обессоленной воды).

Блок барьерной фильтрации и дозирования реагентов включает в себя:

- мембранный насос-дозатор
- емкость для реагентов
- фильтроэлементы
- фильтр

Блок предназначен для непрерывного ввода в исходную воду реагентов - биоцида и ингибитора отложений. В его состав входят станции дозирования №1 и №2. Станция дозирования №1 предназначена для подачи в обрабатываемую воду биоцида. Дозирование биоцида осуществляется насосом-дозатором. Станция дозирования №2 предназначена для подачи в обрабатываемую воду ингибитора отложений. Дозирование осуществляется насосом-дозатором между блоками барьерной фильтрации первой и второй ступени. Блок барьерной фильтрации снабжен фильтроэлементами типа «мешок» с пропускной способностью 10 мкм – на первой ступени и 1 мкм – на второй.

Блоки предварительной очистки и барьерной фильтрации смонтированы на общей раме. Растворы реагентов приготавливаются в специальных емкостях.

Контроль засоренности фильтроэлементов осуществляется по перепаду давления между манометрами, установленными на трубопроводе перед блоком барьерной фильтрации, между ступенями очистки и после блока. Перепад давления между ступенями не должен превышать 0,8 атм.

Блок насосов высокого давления предназначен для создания на установке обратного осмоса давления, необходимого для образования пермеата. Насосная станция состоит из двух насосов высокого давления, каждый из которых может быть независимо включен в работу.

Каждый насос работает на два мембранных корпуса, в которых находится по два мембранных элемента. Таким образом, блок может работать с номинальной производительностью, а также с 50%-ной нагрузкой. Гидравлическая обвязка насосов выполнена таким образом, что каждый насос может работать и с одной парой корпусов и с другой.

Насосы имеют шаровые краны на всасывающей и напорной линии, а также обратный клапан на всасе. Для регулирования давления в линии высокого давления имеется байпасная линия. Контроль входящего давления осу-

ществляется с помощью реле давления, установленного на трубопроводе подвода исходной воды к насосам, сигнал от которого подается на шкаф управления, и визуально с помощью манометрического датчика.

Блок мембранного разделения включает в себя:

- корпус мембранный
- мембранный элемент.;
- шкаф управления.

Блок мембранного разделения состоит из корпуса с мембранными элементами. Все оборудование блока мембранного разделения, включая насосы высокого давления, корпуса с мембранными элементами, а также шкаф управления смонтированы на одной раме.

Мембранный элемент представляет собой полупроницаемые мембраны с внутренним сетчатым разделителем, свернутые вокруг центрального сборного пермеатного коллектора. Вода движется от одного конца элемента к другому. Пермеат проходит через мембраны и отводится в пермеатный коллектор, а концентрат выходит с противоположной стороны мембранного элемента. Мембранные элементы вставляются в мембранные корпуса. В каждом корпусе может содержаться несколько мембранных элементов.

Контроль и управление работой блока мембранного разделения осуществляется с помощью приборов и индикаторов, смонтированных в шкафу управления.

Установка обратного осмоса оснащена следующими контрольно-измерительными приборами и автоматикой:

Узел ввода:

- отсечным электромагнитным клапаном;
- манометрами низкого давления на входе и выходе барьерных фильтров;
- манометрами высокого давления на входе и выходе мембранных корпусов, на узле рециркуляции;
- защитным датчиком низкого давления, отключающим установку при недостаточном напоре воды на входе;
- защитными датчиками высокого давления в мембранных корпусах;
- регулировочным вентилем циркуляционного потока;
- ротаметром.

Линия пермеата:

- ротаметром;
- датчиком электропроводности;
- реле давления

Линия концентрата:

- ротаметром;
- регулировочным вентилем расхода;
- электромагнитным вентилем быстрой промывки мембран.

Линия рецикла:

- ротаметром.

Программируемая система управления позволяет реализовать в автоматическом режиме алгоритм пуска и останова, обеспечив нормальную работу установки.

Блок химической промывки мембран

Блок химической промывки мембран предназначен для приготовления промывочного раствора и подачи его на блок мембранного разделения. Химическая промывка мембранных элементов производится без их извлечения из мембранных корпусов. Блок химической очистки содержит емкость для приготовления растворов реагентов, перекачивающий насос.

В составе блока имеется барьерный фильтр для защиты мембранных элементов от механических примесей при подаче раствора.

11.1.1.3 Условия надежной эксплуатации установки обратного осмоса

На работу мембранных элементов установки обратного осмоса влияют следующие факторы:

- солевой состав обрабатываемой воды;
- температура воды;
- создаваемое осмотическое давление;
- выход пермеата.

Повышение солесодержания обрабатываемой воды снижает селективность и производительность обратноосмотических мембран. Важна также способность солей, находящихся в обрабатываемой воде к образованию минеральных отложений на поверхности мембран. Наиболее часто загрязнение мембран происходит карбонатом и сульфатом кальция и соединениями кремния. Органические соединения «отравляют» мембранные элементы.

Для обеспечения эффективной эксплуатации мембранных элементов необходимо поддерживать нормируемое качество исходной воды:

- | | |
|--|----------|
| - солесодержание, мг/дм ³ , не более | 5000; |
| - общая жесткость, мг-экв/дм ³ , не более | 0,1; |
| - мутность, мг/дм ³ , не более | 0,5; |
| - температура, °С | 18 – 22; |
| - перманганатная окисляемость, мгО/дм ³ | 3 – 4 |
| - железо, мг/дм ³ , не более | 0,1 |

Качество обработанной воды (пермеата) после установки обратного осмоса согласно паспортным данным должно находиться на уровне:

- общая жесткость – 0,005 мг-экв/дм³;
- щелочность – 0,1 мг-экв/дм³;
- натрий – 4 мг/дм³;

- рН – 6,1
- железо – менее 0,1 мг/дм³;
- хлориды – 0,6 мг/дм³;
- сульфаты – 0,38 мг/дм³;
- нитраты – 1,9 мг/дм³;
- бикарбонаты – 7,4 мг/дм³;
- солесодержание, мг/дм³ - 14,3.

11.1.2 Наночильтрация

Перспективен и активно развивается относительно новый мембранный процесс – наночильтрация.

Наночильтрационные мембраны имеют такой размер пор, который позволяет задерживать многовалентные ионы и органические вещества. Это делает наночильтрацию перспективным методом для снижения цветности, окисляемости, жесткости. Метод наночильтрации может быть использован как самостоятельный метод подготовки воды для подпитки теплосетей.

Преимущества наночильтрации при очистке вод заключаются в том, что наночильтрационные аппараты мало подвержены загрязнению осадками малорастворимых солей, не требуют частых химических промывок. Это выгодно отличает наночильтрационную технологию от обратного осмоса и делает ее более перспективной в водоподготовке для умягчения природных вод.

11.1.3 Ультрафильтрация и микрофильтрация

11.1.3.1 Общие положения

Среди мембранных методов в настоящее время наиболее стремительно развивается и внедряется ультрафильтрация – 74% всех мембранных методов. Ультрафильтрационная технология широко используется в мировой практике для очистки воды из различных поверхностных водоисточников (реки, водохранилища, озера). Более 10 лет ультрафильтрационная технология используется в городском водоснабжении. Технология постоянно совершенствуется и становится все более конкурентноспособной по сравнению с традиционными методами очистки воды.

Ультрафильтрация позволяет очистить водные растворы от высокомолекулярных соединений, коллоидных частиц, бактерий и вирусов для которых мембрана непроницаема.

Обычно, в промышленных и муниципальных установках ультрафильтрации используются мембраны с размером пор менее 0,1 микрон. Установки ультрафильтрации очищают воду от частиц, бактерий и вирусов, размеры которых превышают размеры пор мембраны. Стоит отметить, что системы микрофильтрации удаляют из воды лишь небольшое количество вирусов, не обеспечивая, таким образом, эффективный вирусный барьер. Механизм разделения методом ультрафильтрации и/или микрофильтрации отличается от

принципов работы обычных устройств (или оборудования) для очистки воды, таких, например, как засыпные фильтры. Засыпные фильтры имеют существенно больший номинальный размер пор, и их работа основана на механизме глубинного фильтрования.

По сравнению с обычным фильтрованием, при ультрафильтрации и микрофильтрации реализуется механизм отделения загрязнений на поверхности мембраны, этот процесс подобен тонкому просеиванию на сите с порами практически одинакового размера. Любая частица, размер которой превышает размер пор, отсекается. Это обстоятельство делает ультрафильтрацию чрезвычайно привлекательной технологией, т.к. качество обработанной воды удовлетворяет определенным абсолютным критериям и не зависит от качества исходной воды при условии сохранения целостности мембраны. Кроме высокой эффективности очистки и ее абсолютного характера для частиц, превышающих размер пор мембраны, ультрафильтрационное оборудование становится все более компактным, установки водоподготовки на его основе становятся все более высокоавтоматизированными и требуют все меньших затрат химических реагентов.

Добавление флокулянта перед ультрафильтрацией позволяет укрупнить трудноудаляемые небольшие органические молекулы (танины, гуминовые, фульвокислоты), придающие воде желтоватый оттенок. В составе комплексов с флокулянтами эти соединения успешно задерживаются ультрафильтрационной мембраной.

В процессе фильтрации поры мембраны загрязняются отложениями сконцентрированных примесей. Поэтому требуется регулярная промывка мембран обратным током – потоком очищенной воды. При обратной промывке обычно требуется давление, превышающее рабочее. При химической мойке мембран могут использоваться следующие реагенты: гипохлорит натрия (NaOCl) - для дезинфекции, щелочь (NaOH) и кислоты (HCl , H_2SO_4) для очистки (в зависимости от качества исходной воды). Частота обратных и химических промывок зависит от качества исходной воды и удельной производительности мембран.

11.1.3.2 Режимы ультрафильтрации

Фильтрование на капиллярных мембранах может осуществляться в двух режимах: тангенциальном или тупиковом. В классических процессах ультра/микрофильтрации используется режим тангенциального фильтрования для предотвращения чрезмерного роста отложений на поверхности мембраны. Диаграмма потоков при таком режиме проиллюстрирована на рис. 11.2. Высокие скорости тангенциального потока создают турбулентности в канале подачи воды, обеспечивая высокую эффективность очистки поверхности от накопленных загрязнений, что особенно эффективно для воды с высоким содержанием нерастворимых взвесей. Основной же недостаток такой системы - необходимость использования дополнительного мощного насоса для обеспечения требуемой скорости потока и трубопроводов обвязки, что приводит к увеличению капитальных расходов и энергозатрат.

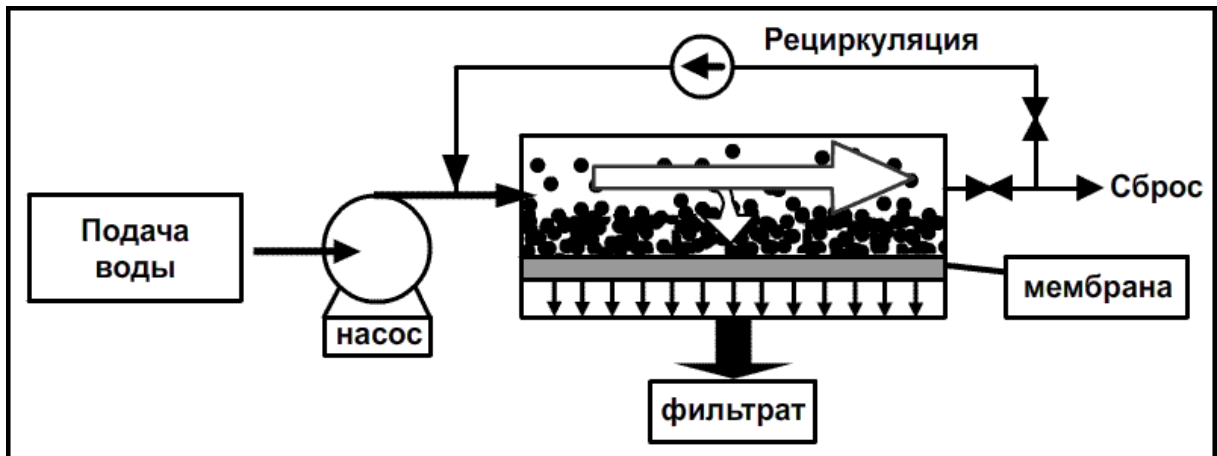


Рисунок 11.2 Режим тангенциального фильтрования

В тупиковом режиме фильтрования вся вода, подающаяся на мембрану, фильтруется через нее. Все загрязнения, содержащиеся в исходной воде, накапливаются на поверхности мембраны и удаляются при проведении промывки обратным током, (рис. 11.3)

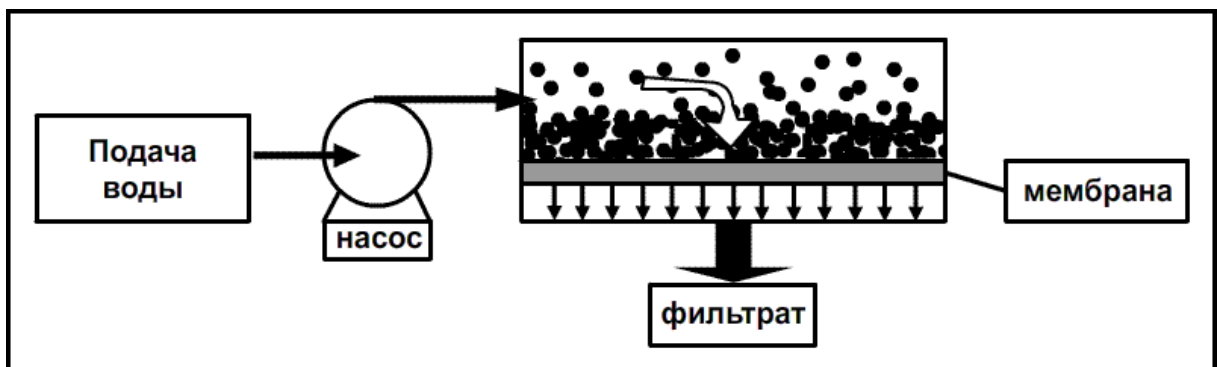


Рисунок 11.3 Тупиковый режим фильтрования

Тупиковый режим применяется в большинстве случаев, относящихся к водоподготовке, т.к. содержание взвесей в основной массе источников водоснабжения значительно ниже, чем в таких традиционных областях применения тангенциального режима фильтрования, таких как концентрирование крахмала и белков.

Капиллярные ультрафильтрационные мембраны изготавливаются из различных полимерных материалов – от полностью гидрофильных до полностью гидрофобных. Наиболее распространенным в настоящее время является полисульфон, который занимает промежуточное положение. Полисульфон стоек к высоким концентрациям хлора, а также к изменениям величины рН в диапазоне от 1 до 13, в результате чего может эффективно проводится очистка мембран как от неорганических, так и органических веществ. Загрязнение, вызванное растворенной органикой, может быть эффективно удалено при обратной промывке с величиной рН, равной 12 или больше.

В системах с полыми волокнами могут использоваться принципы фильтрации “снаружи-внутрь” или “изнутри-наружу”. В модулях, функционирующих по первому принципу, исходная вода подается снаружи волокон и продавливается внутрь, при этом взвешенные и коллоидные вещества остаются на внешней поверхности волокон, а чистая вода (пермеат) протекает внутри волокон. Модули с фильтрацией “изнутри-наружу” устроены противоположным образом.

При обратной промывке направления потоков меняются на противоположные (по сравнению с режимом фильтрования). На внешней поверхности волокон во время обратной промывки достигается большая скорость потока. Это обеспечивает выравнивание распределения потока вдоль всей длины волокна, что повышает эффективность удаления загрязнений из капилляров. При этом объем использованной загрязненной воды оказывается очень маленьким, так как питающая вода проникает внутрь волокон и заполняет объем существенно меньший наружного. Для снижения расхода воды на собственные нужды экономически выгодно производить обратные промывки через относительно короткие интервалы, предотвращая образование загрязняющего слоя. Результатом этого является малое рабочее давление и редкие химические мойки мембран. Более того, поток обратной промывки может быть полностью сброшен через капиллярные каналы.

В последние годы интенсивно развиваются низконапорная микро- или ультрафильтрация в тупиковом режиме в сочетании с реагентной обработкой. Области их применения включают подготовку воды из поверхностных и артезианских источников (альтернатива классическим фильтрам засыпного типа) до класса питьевой, предподготовку воды перед химводоочисткой или обратным осмосом, очистку производственных конденсатов, обработку подпиточной воды градирен, минимизацию стоков (промывных вод) осветлителей засыпного типа.

Наряду с использованием ультрафильтрационных технологий для непосредственной обработки поверхностных вод, ультрафильтрация может быть интегрирована в существующие схемы предварительной очистки воды для обеспечения необходимого качества очистки. Среди комбинированных методов очистки воды с использованием полупроницаемых мембран наиболее перспективным является сочетание контактной коагуляции и ультрафильтрации. Контактная коагуляция (*in-line filtration*) предусматривает проведение коагуляции непосредственно в слое фильтрующей загрузки, т.е. совмещение коагуляции и фильтрования. Разновидностью контактной коагуляции является *direct filtration* – последовательное осуществление процессов коагуляции, флокуляции и фильтрования без стадии осветления.

11.1.3.3 Устройство ультрафильтрационных установок

В основу конструктивного исполнения установок ультрафильтрации положен модульно-блочный принцип. Установка включает ряд мембранных модулей и комплектуется датчиком входного давления (давление воды, по-

ступающей на установку), датчиком выходного давления (давление воды на фильтратной линии), расходомером (рис. 11.3).

В состав каждого мембранного модуля входит четыре фильтрующих элемента (ФЭ), производительностью 1 – 2 м³/час. Фильтрующий элемент (ФЭ) на основе капиллярных мембран представляет собой полимерную трубу, внутри которой расположен пучок капиллярных мембран. Торцы ФЭ герметизированы эпоксидной композицией таким образом, чтобы изолировать внутренний канал волокна от его внешней поверхности, а также волокна в пучке друг от друга и от корпуса. Корпус ФЭ имеет боковое отверстие, к которому герметично монтируется штуцер для отвода фильтрата. Фильтрующие элементы объединены в модуль верхней и нижней крышками и имеют соответствующие подводы и отводы для исходной (фильтруемой) воды и фильтрата. Каждый модуль, состоящий из четырех ФЭ, имеет производительность от 4 до 8 м³/час в зависимости от качества исходной воды. Модули попарно объединяются в блоки при помощи сварной обвязки из полипропиленовых труб, соединенных между собой легко разъемными соединениями. Блоки подсоединяются к подающим и отводящим коллекторам с использованием легко разъемных соединений. Это обеспечивает быстрый монтаж и демонтаж любого модуля, не останавливая работу установки.

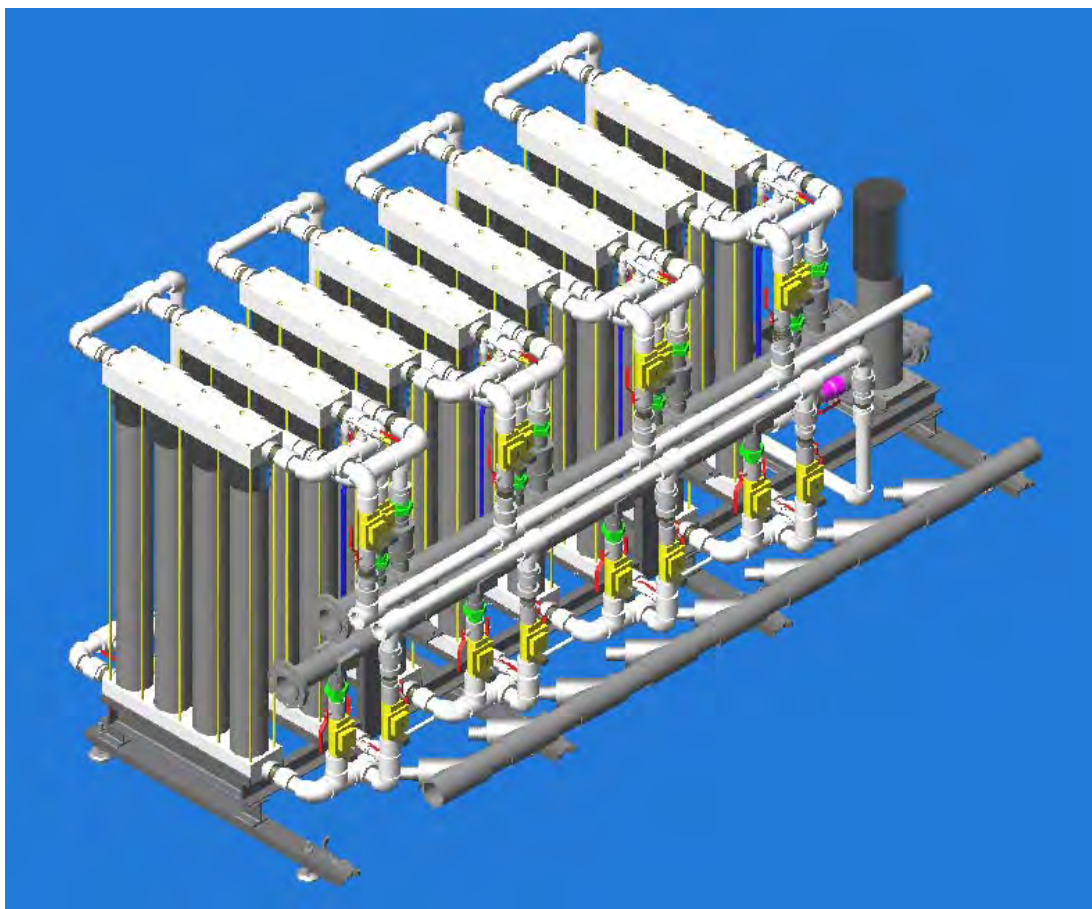


Рис. 11.4 Общий вид установки ультраfiltrации

С целью уменьшения количества исполнительных устройств и запорной арматуры модули комплектуются попарно.

Установка ультрафильтрации состоит из коллекторов подачи исходной воды и отвода фильтрата, фильтра предварительной очистки, рамы с модулями ультрафильтрации, бака для моющего раствора, насоса для подачи моющего раствора. В зависимости от качества исходной воды могут использоваться устройство дозирования коагулянта и химикалий.

11.1.3.4 Принцип работы установки

Исходная вода под давлением подается на модуль ультрафильтрации при помощи внешнего насоса. Перед модулем вода пропускается через фильтр предварительной очистки, который отфильтровывает грубые частицы, предохраняя тем самым мембраны. В линию подачи исходной воды может дозироваться коагулянт (для улучшения фильтрования и эффективности обратной промывки). Поток воды проходит через ультрафильтрационные мембраны и поступает к потребителю. Периодически проводится обратная промывка мембран, во время которой удаляются накопившиеся на поверхности мембраны загрязнения. Ниже дается подробное описание этапов ультрафильтрации.

Предварительная подготовка воды

Для исходной воды, поступающей на установку, должна проводиться предварительная подготовка, обычно на фильтре механической очистки. Очистка на механическом фильтре обеспечивает эффективную защиту ультрафильтрационной мембраны от повреждения и засорения макроскопическими и абразивными частицами. Обычно используют механические фильтры с задерживающей способностью на уровне 50 - 100 мкм. Дозирование коагулянта (например, $FeCl_3$ или полиоксихлорида алюминия) в линию подачи исходной воды перед ультрафильтрационным модулем полезно для поддержания стабильных условий работы системы. Это особенно важно, если исходная вода сильно загрязнена органическими соединениями (поверхностные воды, морская вода, сточные воды). При коагуляции образуются коллоидные частицы, которые легко задерживаются на поверхности мембраны и эффективно удаляются во время обратной промывки. Другое достоинство применения коагуляции заключается в повышении селективности мембран по органическому углероду.

Режимы работы

Полный рабочий цикл ультрафильтрационной установки состоит из нескольких автоматически контролируемых этапов. Последовательность этих этапов в основном зависит от параметров исходной воды. На рисунке 11.5 представлены типичные схемы ультрафильтрации для очистки различных типов исходной воды.

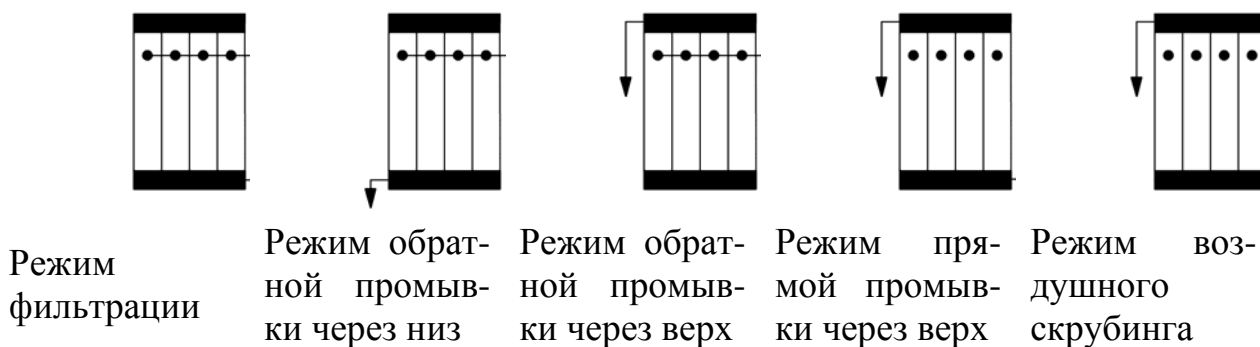


Рисунок 11.5 Типичный рабочий цикл при очистке воды

Режим фильтрации

Во время режима фильтрации происходит очистка исходной воды. Исходная вода под давлением проходит через ультрафильтрационные мембраны. Загрязнения остаются внутри капилляров. Отфильтрованная вода подается в коллектор фильтрата и направляется потребителю. Продолжительность цикла фильтрации главным образом зависит от качества исходной воды. Как правило, цикл фильтрации составляет 10-30 минут, после чего проводится обратная промывка.

Режим обратной промывки

Во время режима фильтрации загрязнения, поступающие с исходной водой, накапливаются на внутренней поверхности мембраны, образуя слой осадка. Для того чтобы удалить этот слой загрязнений, периодически проводятся обратные промывки. Вода, которой выполняется обратная промывка, берется из напорной фильтратной линии и подается в волокна с внешней стороны (стороны фильтрата). Вода проходит в противоположном направлении по сравнению с режимом фильтрации, удаляя слой загрязнений с поверхности мембран. Отработанная промывная вода сбрасывается через нижнюю или верхнюю крышку модуля в дренаж.

Для обеспечения должной эффективности, расход воды при обратной промывке должен превышать расход при фильтрации в 2-3 раза. При этом волокна подвергаются гораздо большей механической нагрузке (по сравнению с режимом фильтрации). В зависимости от качества исходной воды время обратной промывки составляет от 5 до 30-60 секунд.

Для эффективного удаления загрязнений направление обратной промывки производится как снизу, так и сверху модуля. В случае, когда обратная промывка направлена сверху-вниз модуля, данный режим называется «обратная промывка сверху», рисунок 11.6а. При этом обеспечивается удаление загрязнений из волокон по кратчайшему пути. В случае если обратная промывка направлена снизу-вверх, такой режим называется «обратная промывка снизу», рисунок 11.6б.

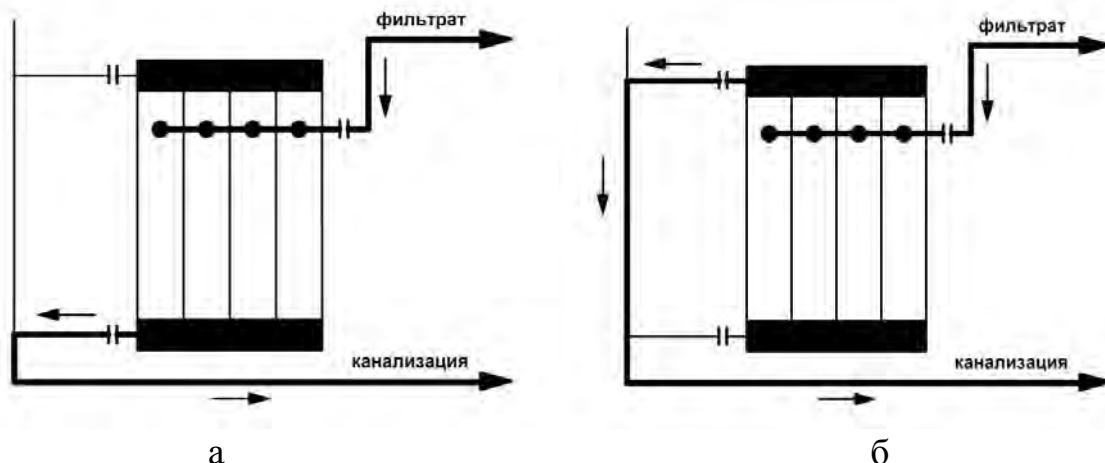


Рисунок 11.6 Режимы обратной промывки: а- через низ, б – через верх

Прямая промывка

В том случае, если в исходной воде содержится большое количество взвесей, для того, чтобы избежать закупорки капилляров волокон, применяется прямая промывка (кратковременный режим тангенциального фильтрования). Обычно прямая промывка проводится перед обратной промывкой. В режиме прямой промывки клапан выхода фильтрата перекрывается, клапан выхода концентрата полностью открыт, т.е. вода напрямую прокачивается по капиллярам. Длительность прямой промывки обычно составляет 5-30 секунд. При прямой промывке накопленные в капиллярах загрязнения, особенно в хвостовых зонах волокон, эффективно вымываются. Вода, использованная для прямой промывки, сбрасывается в дренаж. На рисунке 11.7 показаны направления потоков при прямой промывке.

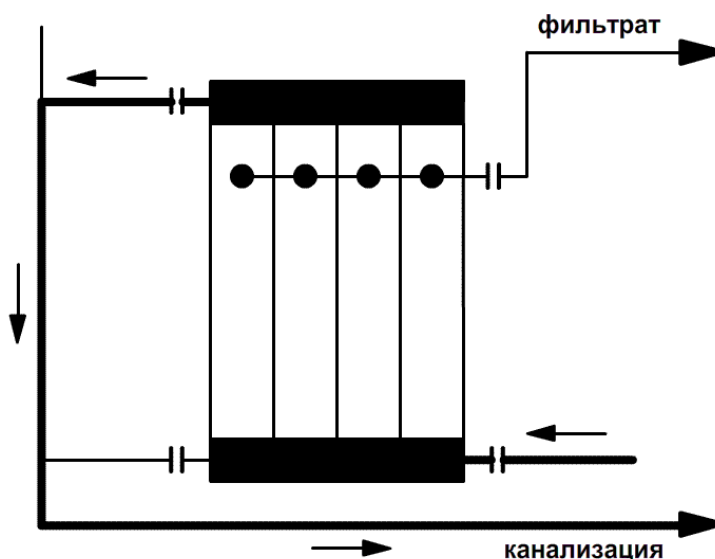


Рисунок 11.7 Прямая промывка

11.1.3.5 Условия надежной эксплуатации установки

Контроль всех параметров установки производится средствами, входящими в состав установки. Перед работой необходимо произвести визуальный осмотр установки и убедиться в исправности заземления установки, целостности кабелей питания электрооборудования, в правильности ее сборки, подсоединения к сети (направление вращения электродвигателей должно соответствовать направлению стрелки на головке насосов).

Установка работает в режиме: запуска, непосредственно фильтрации, мойки и регенерации.

Все ультрафильтрационные модули должны работать при следующих рабочих условиях:

- предварительная фильтрация: < 100 микрон (если существует риск, что исходная вода может содержать макроскопические взвешенные частицы, которые могут повредить мембраны).
- предотвращение возможности контакта мембран с абразивными материалами (металлическая или пластиковая стружка, песок и т.п.)
- качество исходной воды должно контролироваться после введения в нее реагентов и после предварительной фильтрации (для сравнительного анализа с качеством исходной воды).
- допустимый диапазон температур: от 2 °С до 40 °С (максимум) Скорость изменения температуры: максимум 1°С/минуту
- допустимый диапазон рН исходной воды:
 работа 3-10
 очистка 1-13
- не допускается выпадение осадка (например, Fe, Mn, CaCO₃) на мембранах в рабочих условиях.
- не допускается воздействие на элементы любых типов гидравлических и воздушных ударов.

Реагенты для очистки/дезинфекции:

- NaOCl (в пересчете на активный хлор) макс. 200 мг/дм³ при 40°С; 200 000 мг/ дм³*часов суммарно
- H₂O₂ макс. 500 мг/ дм³ при 40°С;
- NaOH макс. рН 13
- HCl, H₂SO₄, лимонная кислота минимум рН 1

Допустимые перепады давлений на мембране (TMP):

- В режиме фильтрования - макс. 1,5 бар
- При обратной промывке - макс. 2.5 бар
- При проверке целостности мембран - макс. 1.0 бар давления воздуха

Использование мембран при условиях, когда в режимах фильтрования или очистки несколько рабочих параметров близки к максимальным (температура, рН, концентрация химических веществ, давление), сокращает срок службы мем-

бран. Приведенные величины допустимого перепада давления на мембране соответствуют условиям эксплуатации, при которых гарантированно обеспечена стабильная работа мембран. Необходимо избегать уплотнения слоев загрязнений на поверхности мембраны.

Вещества, которые могут вызвать повреждение мембраны:

Запрещается подвергать мембраны воздействию нефтепродуктов, смазки/жира и других веществ (органических или неорганических), которые могут вызвать химическое или физическое повреждение модуля. Следует избегать контакта модуля/мембран с полярной органикой, органическими растворителями, хлорсодержащими растворителями, концентрированными кислотами.

11.2 Электромембранные процессы

В электромембранных процессах электродиализа и электродеионизация используется разность электрических потенциалов для удаления из обрабатываемой воды солей и других ионизированных веществ. В отличие от баромембранных процессов, когда через мембраны проходят молекулы воды, а для примесей мембрана является практически непроницаемой, в электромембранных процессах мембрана должна быть непроницаема для молекул воды.

11.2.1 Электродиализ

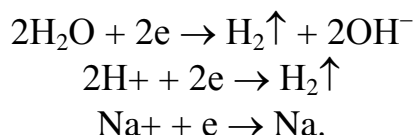
Электродиализом называется процесс удаления из растворов ионов растворенных веществ путем избирательного переноса их через мембраны, селективные к этим ионам, в поле постоянного тока.

Область применения электродиализа ограничивается содержанием 0,5 – 10 г/дм³, так как при меньших концентрациях падает проводимость раствора и уменьшается эффективность использования электроэнергии, а при больших процесс становится невыгоден вследствие существенного роста энергозатрат, так как затраченная электроэнергия пропорциональна количеству удаляемых ионов. Электродиализ получил применение для опреснения морских вод и в схемах очистки сточных вод.

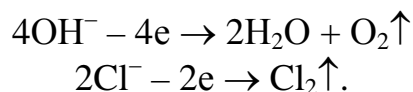
Обычный электродиализный аппарат способен обессолить воду до нескольких десятков мг/л и получить концентрат с содержанием солей до 35 г/дм³.

При наложении постоянного электрического тока на раствор возникает направленное движение ионов растворенных солей и ионов H⁺, OH⁻. В соответствии со знаком заряда катионы движутся к катоду, а анионы — к аноду.

При этом на катоде происходит восстановление катионов и молекул воды, например,



На аноде протекают реакции окисления анионов, например,



Для получения воды с меньшим солесодержанием, чем исходная, катодное и анодное пространство отделяют специальными разделительными мембранами. В качестве разделительных мембран используют ионоселективные, способные пропускать только катионы — катионопроницаемые, или только анионы — анионопроницаемые. Можно сказать, что электродиализ является своеобразным вариантом ионного обмена с той разницей, что слой ионита в нем заменен мембраной, а движущей силой является электрический ток.

Принципиальная схема процесса электродиализного опреснения представлена на рис. 11.8.

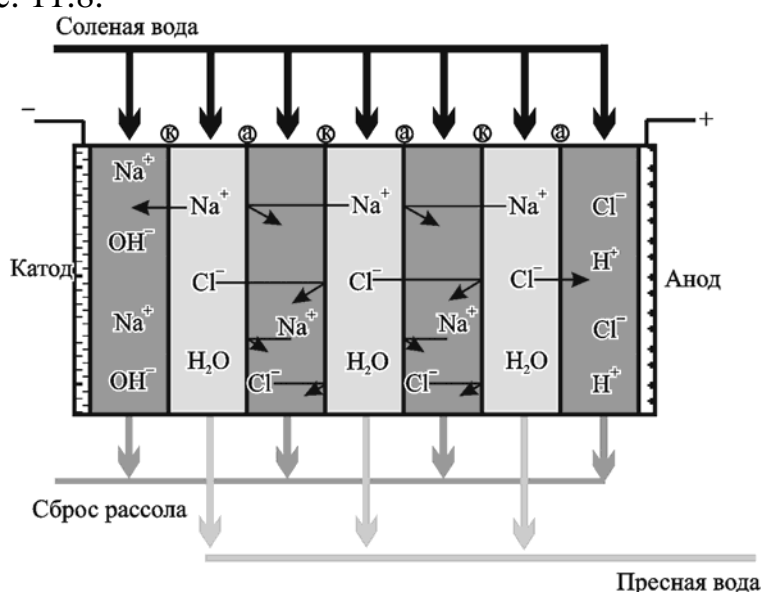


Рисунок 11.8 Принципиальная схема процесса электродиализного опреснения

Каждая камера ограничена с одной стороны анионообменной, а с другой — катионообменной мембранами, разделенными рамками из диэлектрика. При направленном движении ионов к соответствующим электродам катионы, встречающие на своем пути катионопроницаемую мембрану **К**, свободно проникают через нее. Для анионов эти мембраны являются практически непроницаемыми. Аналогично происходит движение анионов через анионопроницаемую мембрану **А**, которая является препятствием переносу катионов. Спустя некоторое время камеры начинают чередоваться: опресненная вода — концентрат. Количество электроэнергии на опреснение воды зависит как от концентрации и природы солей в исходной воде и фильтрате, так и от характеристик мембран.

Теоретический расход электроэнергии на опреснение 1 м^3 воды можно оценить в соответствии с законом Фарадея по формуле:

$$Q_3^{\text{теор}} = 96491 (C_{\text{исх}} - C_{\text{ост}}), \text{ Кл}$$

или

$$Q_3^{\text{теор}} = 26,8 (C_{\text{исх}} - C_{\text{ост}}), \text{ А ч,}$$

где 96491 и 26,8 — расход электричества в (Кл) или (А ч) соответственно, на перенос 1 г-экв солей;

$C_{\text{исх}}$, $C_{\text{ост}}$ — соответственно, концентрация солей в исходной и обработанной воде, г-экв/м³.

Реальный расход электроэнергии в связи с переносом ионов Н⁺ и ОН⁻, поляризационных явлений и недостаточной селективностью мембран будет несколько выше.

Наиболее дорогостоящими, сложными и ответственными элементами электродиализных установок (ЭДУ) являются мембраны. Они должны отвечать следующим требованиям: обладать высокой селективностью, малой проницаемостью для молекул воды, хорошей электрической проводимостью, высокой механической прочностью, химической стойкостью.

Электродиализные мембраны классифицируются по знаку заряда матрицы ионита и исходного вещества на катионитные и анионитные; по структуре и методу изготовления — на гетерогенные и гомогенные и пропиточные.

Гетерогенные мембраны представляют собой тонкодисперстный ионит, равномерно распределенный в пленке инертного связующего материала.

Существует несколько способов изготовления таких мембран:

– тонкодисперсный ионит и связующее вещество в порошкообразной форме смешивают и спрессовывают в листы при определенной температуре и давлении.

– порошкообразный ионит растворяют в легко испаряемом растворителе и данную смесь наносят на нейлоновую сетку.

Для обеспечения хорошего обмена ионов содержание ионита в мембране должно быть > 65%.

Гомогенные мембраны целиком состоят из ионитного материала. Они обладают хорошим электрохимическими свойствами, но механическая прочность меньше, чем у гетерогенных. Пропиточные мембраны получают путем пропитки пористых листовых материалов веществами, способными проявлять ионообменные свойства.

В настоящее время для обессоливания воды используются многокамерные плоскорамные аппараты. Они представляют собой мембранный пакет, зажатый между пластинами, которые являются анодом и катодом, соответственно. Опресняемая вода поступает в четные камеры и параллельными потоками движется через них. С другой стороны из этих камер выводится опресненная вода. Через нечетные камеры циркулирует рассол извлеченных солей. У анода и катода происходит разрядка анионитов и гидроксил ионов, катионов и водородных ионов, соответственно, с образованием кислотного анолита и щелочного католита.

Вода, используемая в электродиализных установках, требует тщательной предочистки. При эксплуатации ЭДУ необходимо учитывать:

– исходная вода не должна содержать взвешенных частиц, которые могут оседать в камерах и вызвать повышенную поляризацию мембран. Для удаления взвешенных частиц на установках используют фильтры тонкой очистки.

– накопление шлама из частиц твердой фазы типа CaCO_3 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ на мембранах и электродах вызывает увеличение сопротивления установки. Для устранения данного явления в зависимости от качества исходной воды можно подкислять воду, либо периодически менять полярность электродов в аппарате.

– возможность образования твердой фазы вследствие электрокоагуляции коллоидных частиц. Осадок коллоидных частиц удаляют быстрым изменением скорости воды в установке.

Таким образом, для обеспечения надежной и эффективной работы ЭДУ воду на стадии предочистки необходимо подвергать коагуляции, подкислению, осветлению на фильтрах тонкой очистки.

11.2.2 Электродеионизация

Метод электродеионизации основан на сочетании комбинации слоев ионообменных смол и ионоселективных мембран в поле постоянного электрического тока (рисунок 11.9). Электродеионизация нашла применение для окончательного обессоливания воды (пермеата) после обратного осмоса или подобной по качеству воды с низким солесодержанием после обессоливающей установки взамен ФСД. Удельное электрическое сопротивление такой воды очень велико, и для проведения окончательного обессоливания потребовался бы значительный расход электроэнергии. Чтобы уменьшить электрическое сопротивление межмембранных каналов, образованных анионо- и катионообменными мембранами, их заполняют смешанным слоем катионита и анионита (как в фильтрах смешанного действия – ФСД).

Благодаря высокой ионной проводимости смолы существенно снижается электрическое сопротивление, следовательно, снижается и расход электроэнергии и осуществляется глубокое обессоливание воды. Уменьшение электрического сопротивления обрабатываемого потока воды интенсифицирует перемещение ионов и способствует удалению даже таких слабоионизирующих примесей, как кремниевая кислота, CO_2 .

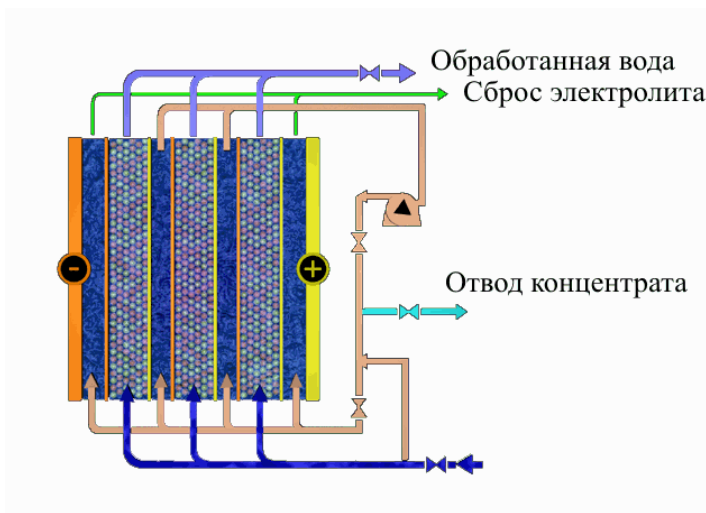


Рисунок 11.9 Схема установки электродеионизатора

Перенос ионов из исходной воды в концентрат в процессе электродеионизации состоит из двух стадий. Сначала ионы переносятся к зернам смеси ионообменных смол вследствие диффузии, затем они проходят по ионообменной смоле и далее проходят через соответствующие ионоселективные мембраны за счет постоянного тока. Еще одно важное функциональное значение смолы состоит в том, что она помогает разложению молекул воды на OH^- и H^+ в поле постоянного тока, значительно увеличивая количество расщепленной воды. Образующиеся ионы OH^- и H^+ активно участвуют в процессе постоянного восстановления (регенерации) обменных свойств катионита и анионита, что делает процесс электродеионизации непрерывным и безреагентным. Электродеионизация используется для получения ультрачистой (глубокообессоленной) воды. Может быть получена вода с удельным электрическим сопротивлением до 16 МОм·см.

Чтобы предотвратить концентрацию ионов в контуре циркуляции до предела растворимости, небольшое количество воды непрерывно отводится из контура. Объем стоков небольшой и содержит только те примеси, которые поступили с исходной водой, но в большей концентрации.

12 ПОДГОТОВКА ВОДЫ ДЛЯ СИСТЕМ ОБОРОТНОГО ОХЛАЖДЕНИЯ

12.1 Общие положения

Основная часть природной воды, потребляемой ТЭС, используется в системах охлаждения для конденсации пара. Расходы охлаждающей воды достаточно велики, примерно 60 – 100 кг на конденсацию 1 кг пара.

Основные требования к качеству охлаждающей воды сводятся к тому, чтобы она имела температуру, обеспечивающую глубину вакуума в конденсаторе, не вызывала при нагреве образования в системах охлаждения минеральных отложений и биологических обрастаний, а также коррозии трубопроводов и оборудования.

Для охлаждения конденсаторов используются прямоточные системы при наличии водотоков с большим дебитом воды или обратные системы двух типов: с прудами-охладителями и с градирнями или брызгальными бассейнами.

В энергосистеме Республики Беларусь наибольшее распространение получили системы обратного охлаждения с градирнями, в которых один и тот же объем воды используется многократно и требуется относительно небольшой добавок воды для восполнения потерь в охлаждающих устройствах. Температура оборотной воды в градирнях снижается за счет испарения части подогретой в конденсаторе воды и конвективного теплообмена при контакте с воздухом. Часть оборотной воды в градирне теряется за счет капельного уноса (0,05 – 3,5%) и испарения (1 – 1,5%). Испаряемая влага является чистой водой, поэтому за счет испарения солесодержание оборотной воды повышается. Регулирование солесодержания осуществляется методом водообмена с помощью продувки системы.

Отмеченные потери компенсируются добавлением в систему технической воды.

$$P_{доб.} = P_{исп.} + P_{ун.} + P_{прод.} \quad (12.1)$$

Для солей, не образующих труднорастворимых соединений при нагреве воды в системе охлаждения, баланс масс в установившемся режиме записывается в виде:

$$C_{доб.} P_{доб.} = C_{цирк.} (P_{ун.} + P_{прод.}) = C_{цирк.} (P_{доб.} - P_{исп.}), \quad (12.2)$$

где $C_{доб.}$, $C_{цирк.}$ – концентрация солей в добавочной и циркуляционной водах.

Из (12.2) следует, что отношение $C_{цирк.}/C_{доб.}$, называемое коэффициентом концентрирования (коэффициентом упаривания), определяется значением потерь циркуляционной воды с продувкой и капельным уносом.

Сокращение значения продувки приводит к повышению кратности концентрирования и, следовательно, к значительному росту солесодержания циркуляционной воды.

Наряду с концентрированием легкорастворяемых солей в системе обратного охлаждения увеличиваются в той же кратности концентрации солей жесткости. С ростом температуры воды в системе обратного охлаждения интенсифицируется гидролиз гидрокарбонатов (HCO_3^-) что характеризуется уравнением вида



Сдвигу реакции вправо, т.е. к распаду ионов HCO_3^- способствует также потеря появляющегося при гидролизе диоксида углерода CO_2 в градирне (аналогично процессу в декарбонизаторе). Эти факторы приводят к возможности выделения на теплообменной поверхности отложений карбоната кальция – CaCO_3 , т.е. к потере стабильности охлаждающей воды. сульфат каль-

ция обладает сравнительно большей растворимостью, поэтому реже встречается в составе низкотемпературных отложений.

Так как теплопроводность кальциевых отложений на порядок меньше теплопроводности металла конденсатных трубок, с ростом толщины накипи на них повышается температура конденсации пара и снижается вакуум в конденсаторе. Ухудшение вакуума на 1% требует увеличения расхода пара на 1,4% для поддержания номинальной мощности энергоустановки. Таким образом, отложения в системе оборотного охлаждения приводят к значительному перерасходу топлива при выработке электроэнергии.

12.2 Методы предотвращения образования отложений

12.2.1 Для предотвращения образования минеральных отложений в конденсаторах в оборотных системах применяют:

- продувку системы;
- стабилизационную обработку циркуляционной воды различными реагентами;
- физическую обработку воды в магнитном или акустическом поле.

12.2.2 Для предотвращения биологических обрастаний в системах охлаждения, которые являются идеальной средой для роста живых организмов, так как снабжаются кислородом, теплом, светом, а также для удаления сформировавшихся отложений применяются очистка конденсаторных трубок резиновыми шариками и обработка воды сильными окислителями.

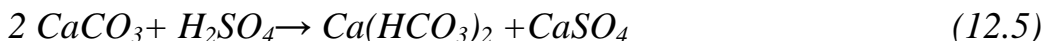
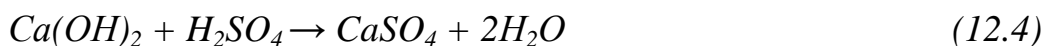
12.2.3 Сущность методов предотвращения накипеобразования в оборотных системах охлаждения заключается в соблюдении условий, обеспечивающих предотвращение выпадения карбоната кальция.

К таким методам относятся:

- увеличение продувки, что приводит к снижению коэффициента упаривания и, соответственно, снижению концентрации карбонатов и сульфатов в циркуляционной воде за счет увеличения подпитки;
- обработка подпиточной воды серной кислотой с разрушением бикарбоната кальция. Однако этот процесс сопровождается увеличением постоянной жесткости циркуляционной воды и концентрации коррозионно агрессивных сульфатов;
- фосфатирование воды неорганическими фосфатами, тормозящими кристаллизацию карбоната кальция. Предельная карбонатная жесткость при фосфатировании составляет 5,0 – 5,5 мг-экв/дм³;
- фосфонатная обработка воды, позволяющая повысить порог образования и роста кристаллов труднорастворимых солей за счет адсорбции их на микрородышах кристаллизующейся соли до величины карбонатной жесткости не менее 7,5 мг-экв/дм³. Соответственно, может быть повышен коэффициент упаривания, снижена величина продувки и подпитки системы;
- комбинированная обработка серной кислотой с полифосфатами или фосфонатами, позволяющая одновременно снизить количество бикарбонатов

и повысить предельно допустимую карбонатную жесткость до 5,0 – 5,5 мг-экв/дм³;

- известкование воды с подкислением серной кислотой и обработкой полифосфатами или ОЭДФК (фосфонатами) позволяет снизить карбонатную жесткость воды, обеспечить достаточно высокий уровень кратности испарения. Вместе с тем метод подготовки подпиточной воды известкованием требует нейтрализации остаточной гидратной щелочности воды и перевода карбонатной жесткости в бикарбонатную по реакции



При этом увеличивается постоянная жесткость подпиточной и циркуляционной воды и концентрация коррозионно агрессивных сульфатов. Однако без нейтрализации гидратной щелочности из-за больших значений рН при смешивании известкованной воды с добавочной или оборотной может выделяться кристаллический шлам карбоната кальция.

Выбор метода осуществляется исходя из качества воды и технико-экономического сравнения.

ЛИТЕРАТУРА

1 Стерман Л.С., Покровский В.Н. Химические и термические методы обработки воды на ТЭС: Уч. пособие для вузов. - М : Энергия, 1981.

2 Стерман Л.С. Покровский В.Н. Физические и химические методы обработки воды на ТЭС: Учебник для вузов. - М.: Энергоатомиздат, 1991.

3 Копылов А.С., Лаврыгин В.М., Очков В.Ф. Водоподготовка в энергетике: Учебное пособие для вузов. – М.: Издательство МЭИ, 2003..

4 Водоподготовительное оборудование для ТЭС и промышленной энергетики: отраслевой каталог. М: НИИЭинформэнергомаш, 1998.

5 Кострикин Ю.М. Мещерский Н.А. Коровина О.В. Водоподготовка и водный режим энергообъектов низкого и среднего давления. Справочник.. - М : Энергоатомиздат, 1990.

6 Кремневская Е.А. Мембранная технология обессоливания воды. - М.: Энергоатомиздат, 1994.

7 Вихрев В.Ф. Шкроб М.С. Водоподготовка : М.- Энергия, 1973.

8 Водоподготовка. Справочник для профессионалов под редакцией д.т.н. С.Е Беликова. Акватерм, М., 2007

9 А.А. Синцов. Введение в мембранную технологию. Учебное пособие. Издательство МЭИ, 2006

10 СТП 09110.37.526-06 Типовая инструкция по эксплуатации ионообменных материалов на водоподготовительных установках энергообъектов концерна «Белэнерго»

11 СТП 09110.37.528-08 Инструкция по эксплуатации ионообменных материалов в части расчета удельных расходов реагентов

12 РД 34.22.501-87 Методические указания по предотвращению образования минеральных и органических отложений в конденсаторах турбин и их очистке. Союзтехэнерго, М., 1989

13 Методические указания по водно-химическому режиму оборотных систем охлаждения тепловых электростанций с градирнями, М., 1995