

УДК 621.311.22

Направления повышение эффективности ВПУ

Ивашко Е.В.

Научный руководитель – к.т.н., доцент ЧИЖ В.А.

Введение. Водоподготовка – необходимый технологический процесс, цель которого – приведение параметров воды в соответствии с установленными нормами и восполнение потерь теплоносителя (вода) добавочной водой. ВПУ предназначена для очистки и умягчения исходной воды, удаления растворенных в ней природных солей. К основным источникам загрязнений теплоносителя относятся: примеси добавочной воды, вводимой в цикл для покрытия внутренних и внешних потерь пара и конденсата; присосы в конденсат пара охлаждающей воды в конденсаторах или сетевой воды в теплообменниках; примеси загрязненного конденсата; возвращаемого от внешних потребителей пара на ТЭЦ; примеси искусственно вводимые в пароводяной тракт для коррекции водного режима (фосфаты, гидразин, аммиак, другие разнообразные добавки); продукты коррозии конструкционных материалов, переходящие в теплоноситель.

Классификация технологических процессов обработки воды. Многообразие примесей в природной воде служит причиной того, что очистка добавочной воды для подпитки котлов организуется в несколько стадий на ВПУ[1].

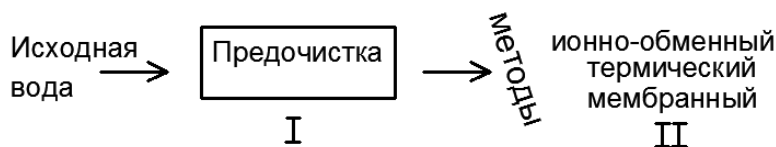


Рисунок 1 – Стадии водоочистки

На начальном этапе из воды выделяются грубодисперсные и коллоидные вещества, а также снижается бикарбонатная щелочность этой воды. На дальнейших этапах производится очистка воды от истинно-растворимых примесей. На второй стадии вода подвергается очистке химическими (умягчение, обессоливание), термическими (получение дистиллята), мембранными методами.

1. Метод ионного обмена. Сущность ионного обмена заключается в использовании способности некоторых специальных материалов (ионитов) изменять в желаемом направлении ионный состав примесей воды. При ионном обмене ионы одного вида заменяются ионами другого вида.

Реакции ионного обмена подчиняются правилам, характерным для реакций обычных электролитов, в частности правилам эквивалентности обмена ионов и обратимости этого процесса. Кроме того, при ионном обмене большое значение имеют селективность и скорость установления ионообменного равновесия.

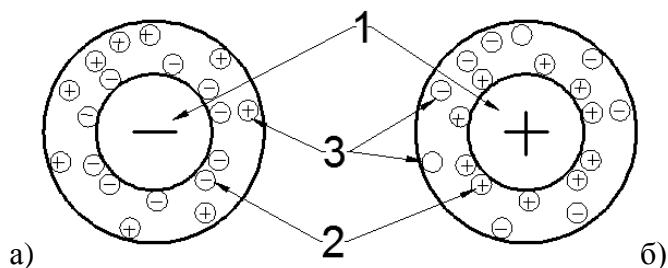


Рисунок 2 – Схема структуры зерна ионита:

а – катионит; б – анионит; 1 – матрица (твёрдый многоатомный каркас ионита); 2 – потенциалообразующие ионы; 3 – ионы диффузорного слоя (ограниченно подвижные ионы активных групп, способные к обмену).

В качестве материала в ионно-обменных технологиях используют специально синтезированные иониты органического происхождения. Это цеолиты, сульфогли, ионообменные смолы (чаще SO_3H^+ , OH^-) и др.

Реакции ионного обмена можно представить в виде [1]:

1. При контакте с катионитом: $2\text{RSO}_3\text{H}^+ + \text{MgCl}_2 \Rightarrow (\text{RSO}_3)_2\text{Mg} + 2\text{HCl}$,
2. При контакте с анионитом: $\text{ROH}^- + \text{NaCl} \Rightarrow \text{RCl} + \text{NaOH}$.

В воде иониты не растворяются, но набухают, причем размеры их пор увеличиваются от 0,5 – 1,0 нм до 4,0 нм, а объем ионита возрастает в 1,5 – 3 раза. Набухание связано с поглощением молекул воды в надмолекулярной структуре полимера и влияет на селективность ионита и кинетику ионного обмена, так как при малом размере его пор крупные ионы не могут достичь внутренних функциональных групп.

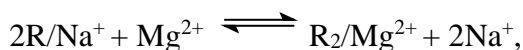
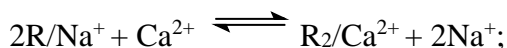
Наиболее широкое использование в водоочистке находят следующие марки катионитов: КУ – 1, КУ – 2; и анионитов АВ – 17-8, АН – 31 обменная ёмкость которых составляет 4 – 10 мг-экв/г.

Процесс ионного обмена имеет циклический характер. По истощении ионита требуется восстановление его обменной способности – регенерации, при которой используется обратимость процесса обмена ионов. Для этого через истощенный слой ионита пропускается регенерационный раствор, содержащий первоначальные обменные ионы.

В технологии водоподготовки для удаления определенных ионов из воды применяют два процесса: катионирование – удаление катионов и анионирование – удаление анионов. В зависимости от обменного иона процессы и аппараты получают названия: Н-катионирование, Н-катионный фильтр; ОН-анионирование, ОН-анионный фильтр и т.п.

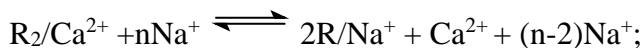
Процессы ионирования осуществляют в различных аппаратах, но наибольшее распространение получили насыпные ионитные фильтры.

Na-катионирование применяется для умягчения воды и имеет самостоятельное значение при подготовке воды малой щелочности для котлов низкого давления и подпитки воды теплосетей. При Na-катионировании воду пропускают через слой катионита, находящегося в исходном состоянии в Na-форме. При этом процессе происходит удаление из воды ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} в обмен на эквивалентное количество ионов Na^+ , согласно следующим реакциям:



где R обозначает комплекс матрицы и функциональной группы без обменного иона (его принято считать одновалентным).

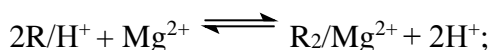
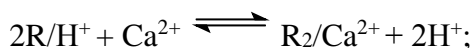
Регенерация истощенного катионита производится пропуском через него раствора поваренной соли. Реакцию регенерации катионита раствором NaCl можно записать в следующей форме:

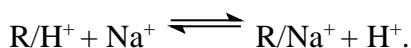


где n – избыток NaCl против его стехиометрического количества.

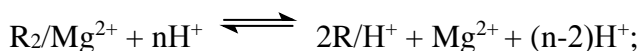
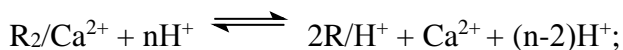
Наиболее простой из всех ионообменных методов, но при его осуществлении возникают минерализованные сточные воды, сброс которых в канализацию и природные водоемы ограничен [2].

Назначением Н-катионирования является удаление всех катионов из воды с заменой их на ионы водорода. Оно применяется в схемах совместно с другими процессами ионирования. Обмен катионов при Н-катионировании протекает согласно реакциям:





Регенерация Н-катионитного фильтра производится 1–1,5-процентным раствором серной кислоты, как более дешевой и удобной в эксплуатации, согласно реакциям



Серьезным ограничением при регенерации серной кислотой является возможное загипсовывание катионита в результате образования $CaSO_4$. Это обстоятельство заставляет ограничивать крепость регенерационного раствора или осуществлять двухступенчатую регенерацию.

Существенно снижается расход реагента при применении противоточной регенерации Н-катионитных фильтров (рис. 3).

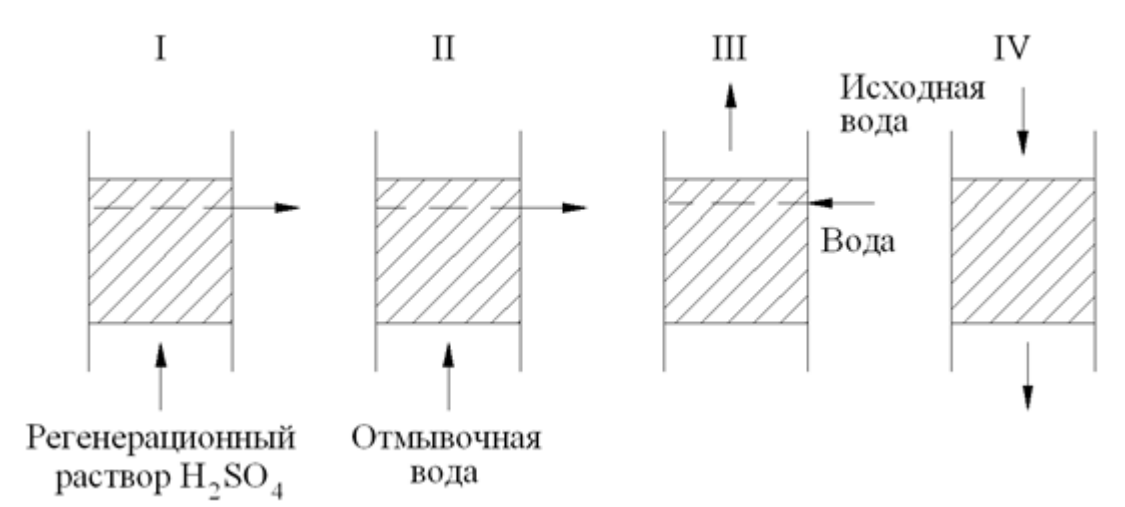


Рисунок 3 – Технологическая схема противоточной регенерации Н-катионитных фильтров:

I – пропуск раствора кислоты; II – отмывка; III – взрыхление верхнего слоя; IV – рабочий цикл.

Конструктивные затруднения в осуществлении чисто противоточной регенерации привели к созданию схемы ступенчато-противоточной регенерации фильтров, которая является промежуточным вариантом между прямоточной и противоточной регенерациями. Согласно этой схеме, раствор реагента пропускается последовательно через два отдельных отсека, загруженных различным количеством ионита, как это делается при прямоточной регенерации.

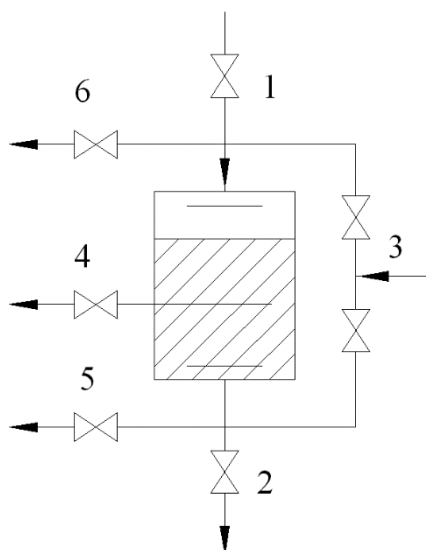
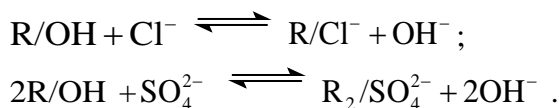


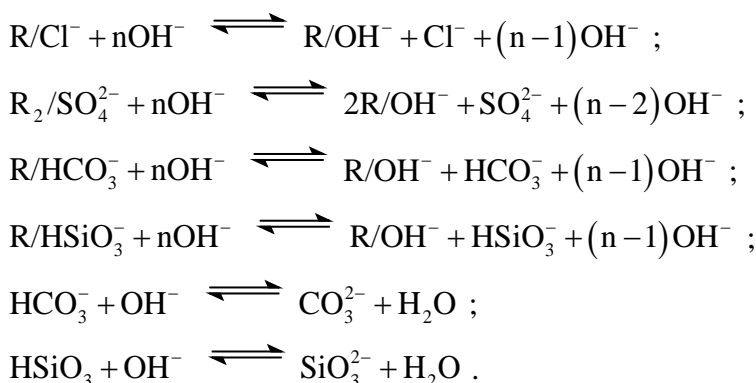
Рисунок 4 – Принципиальная схема двухпоточно-противоточного фильтра:

- 1 – подвод обрабатываемой воды;
- 2 – отвод фильтрата;
- 3 – подвод регенерационного раствора;
- 4 – отвод регенерационного раствора;
- 5 – подвод воды для взрыхления;
- 6 – отвод взрыхляющей воды

Анионирование воды производится с целью удаления из нее анионов; анионированию подвергается вода, уже прошедшая предварительное катионирование. При фильтровании через слой анионита происходит сорбция анионов согласно следующим реакциям:



Регенерация анионитных фильтров производится обычно 4-процентным раствором NaOH, при этом происходят следующие реакции:



Противоточное фильтрование заключается в подаче регенерационного раствора и обрабатываемой воды в разных направлениях. При противоточной технологии ионирования наиболее хорошо отрегенированный катионит расположен в том слое, который находится на выходе из фильтра. Обрабатываемая вода проходит слои ионита со все более увеличивающейся глубиной регенерации, то есть концентрационный напор сохраняется по всему пути воды. Тем самым обеспечивается высокое качество умягчения и обессоливания, наиболее полно используется рабочая обменная емкость ионита, уменьшается расход реагентов, воды на собственные нужды и сточных вод.

В конечном счете, противоточные технологии обеспечивают следующие показатели по сравнению с параллельноточной технологией:

- уменьшение в 1,5 – 2,5 раза количества эксплуатируемых фильтров;
- уменьшение расхода реагентов примерно в два и более раз;
- увеличение почти в два раза рабочей обменной емкости фильтра за счет свойств ионитов и возможности почти полностью заполнять фильтр ионитом;
- уменьшение расхода воды на собственные нужды почти в два раза, следовательно, уменьшение в два раза количества сточных вод.

Преимущества:

- возможность получения воды очень высокого качества (многоступенчатые установки);
- способность работать при резко меняющихся параметрах питающей воды;
- небольшие капитальные и энергозатраты;
- небольшой объем воды на собственные нужды, особенно у противоточных фильтров.

Недостатки:

- относительно большой расход реагентов, особенно у параллельноточных натрий-катионитных фильтров;
- эксплуатационные расходы увеличиваются пропорционально солесодержанию исходной воды и при необходимости уменьшить предел обессоливания обработанной воды;
- в зависимости от качества исходной воды требуется предподготовка – иногда весьма сложная;
- необходима обработка сточных вод и сложности с их сбросом.

2. Мембранные технологии. Их условно можно разделить на баромембранные (ультра –, микро –, нанофильтрация и обратный осмос) и электрохимические.

Обратный осмос. Это один из наиболее перспективных методов обработки воды, который применяется для обессоливания вод с солесодержанием до 40 г/л, причем границы его использования постоянно расширяются. Принцип обратного осмоса основан на явлении осмоса – самопроизвольного перехода растворителя через полупроницаемую мембрану в раствор.

Чтобы осуществить обработку высокоминерализованной воды обратным осмосом, нужно, создав (в отсеке с раствором) избыточное давление, превышающее осмотическое, заставить молекулы воды диффундировать через полупроницаемую мембрану в направлении, противоположном прямому осмосу, т.е. со стороны высокоминерализованной воды в отсек чистой воды (рис.4).

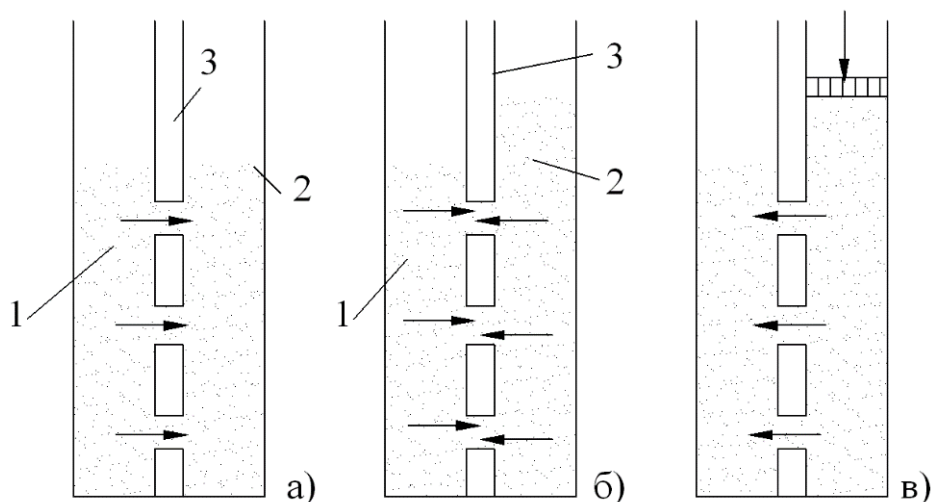


Рисунок 4 – Принципиальная схема прямого и обратного осмоса:
 а) начало осмотического переноса; б) равновесное состояние; в) обратный осмос;
 1 – пресная вода; 2 – солёная вода; 3 – мембрана

Эффективность процесса обратного осмоса определяется главным образом свойствами мембран, которые должны характеризоваться высокой разделяющей способностью, селективностью и удельной проницаемостью, быть химически стойкими и механически прочными, иметь низкую стоимость. При обработке водных растворов материал полупроницаемой мембраны должен обладать также гидрофильными свойствами.

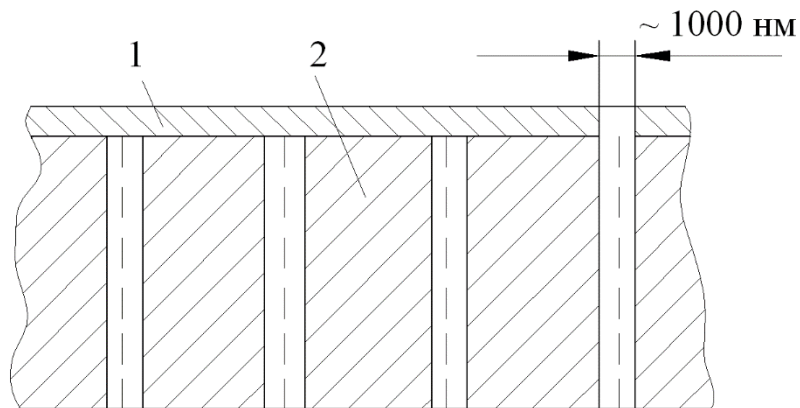


Рисунок 5 – Структура ацетилцеллюлозной мембраны:
1 – активный слой; 2 – поддерживающий слой

Для обратноосмотических установок применяют мембраны, изготовленные из ацетилцеллюлозы (смесь моно-, ди- и триацетата) и ароматических полиамидов. Для ацетилцеллюлозных мембран характерна высокая удельная производительность. Полиамидные мембраны имеют более низкую удельную производительность. Однако полиамидные мембраны очень устойчивы к воздействию химических и биологических факторов, что обеспечивает большую долговечность их по сравнению с ацетилцеллюлозными мембранами.

По способу укладки мембран существуют: плоскокамерные, рулонные, волоконные и трубчатые аппараты. Они должны иметь большую поверхность мембран в единице объема аппарата и быть простыми в сборке и монтаже ввиду периодической смены мембран.

Преимущества:

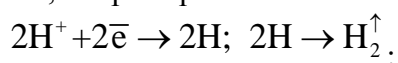
- очень высокое качество получаемой воды;
- неограниченная производительность и – одновременно - небольшие габариты;
- относительно низкие эксплуатационные расходы;
- малый расход ингибиторов отложений и реагентов для отмывки отложений на мембранах;
- низкая энергоемкость;
- возможность почти во всех случаях сброса концентрата в канализацию без обработки.

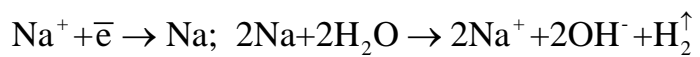
Недостатки:

- необходима тщательная подготовка воды для обеспечения большой производительности мембран и длительного срока их службы;
- большой объем сбрасываемого концентрата и, следовательно, значительный расход исходной воды;
- большие капитальные затраты;
- желательный непрерывный режим работы установок.

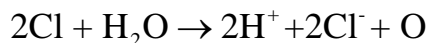
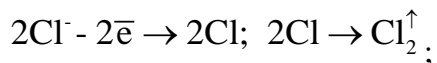
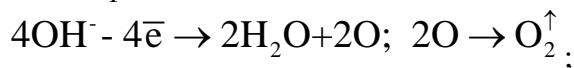
Электрохимическая очистка воды основана на электролизе, сущность которого заключается в использовании электрической энергии для проведения процессов окисления и восстановления. Процесс электролиза протекает на поверхности электродов, находящихся в электропроводном растворе, – электролите[3].

Электродиализ. Это процесс удаления из растворов (проводников второго рода) ионизированных веществ путем переноса их через мембраны в поле постоянного электрического тока. В такой системе возникает направленное движение ионов растворенных солей, а также ионов H^+ и OH^- , причем катионы движутся к катоду, а анионы к аноду. При достижении катода катионы восстанавливаются в соответствии с катодными реакциями, например:





Анодные реакции:



При направленном движении ионов к соответствующим электродам катионы, встречающие на своем пути катионопроницаемую мембрану К, свободно проникают через нее. В то же время для анионов эти мембраны являются практически непроницаемыми. Аналогично происходит движение анионов через анионопроницаемую мембрану А, одновременно препятствующую переносу катионов.

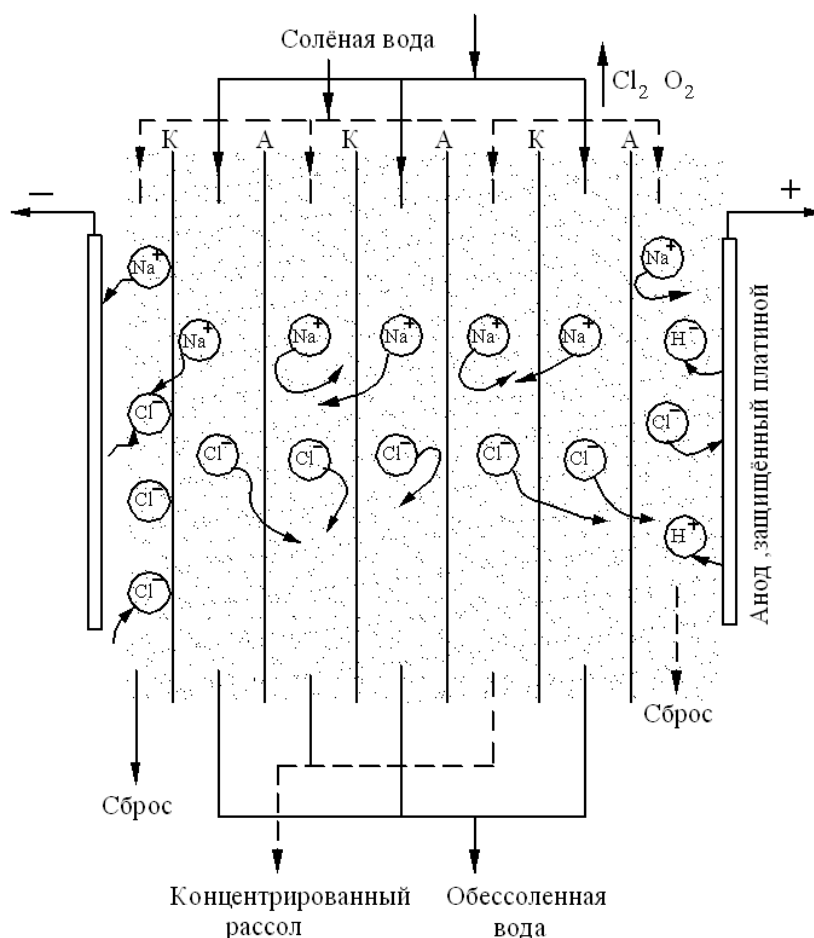


Рисунок 7 – Принципиальная схема многокамерного электродеализатора

Ионитные мембраны для процессов электродеализа должны обладать высокой селективностью, малой проницаемостью для молекул воды, хорошей электрической проводимостью, высокой механической прочностью, химической стойкостью, определяющей продолжительный срок службы в промышленных условиях.

В зависимости от знака заряда матрицы ионита и исходного вещества мембраны подразделяют на катионитные и анионитные, а по методу получения – на гетерогенные и гомогенные.

Вода, используемая в электродеализаторах, требует предварительной тщательной обработки. Режим работы – непрерывный.

Электрохимическими методами можно корректировать физико-химические свойства обрабатываемой воды, они обладают высоким бактерицидным эффектом, значительно упрощают технологические схемы очистки. Во многих случаях электрохимические методы исключают «вторичное» загрязнение воды анионными и катионными остатками, характерными для реагентных методов.

Вывод. Для повышения эффективности ВПУ, работающих по методу ионного обмена необходимо оптимизировать действующие установки, направленные на сокращение расхода реагентов и стоков; вторично использовать минерализованные стоки регенерационных растворов; применять противоточные и двухпоточно-противоточные фильтры; использовать схемы химического обессоливания с начальным частичным обессоливанием воды мембранными методами; автоматизировать комплекс ВПУ для обеспечения оптимального протекания процессов водоприготовления и его надежности и др.

При использовании баромембранных технологий необходимо стремиться к возможности полного предотвращения кристаллических загрязнений и удаления с поверхности мембран коллоидной пленки, а также к уменьшению объемов концентрата, имеющего высокую жесткость.

Внедрение электролизной технологии с предварительным насыщением воды углекислотой в систему водоподготовки взамен традиционно используемых методов обессоливания может являться перспективным ввиду достижения умягчения воды с минимальными затратами, а, следовательно, со значительным ресурсосбережением.

Литература

1. Гужулев Э.П. Водоподготовка и водно-химические режимы в теплоэнергетике: Учеб. пособие / Э.П. Гужулев, В.В. Шалай, В.И. Гриценко, М.А. Таран // Омск.: Изд-во ОмГТУ. – 2005. – 384с.
2. Беликов С.Е. Водоподготовка: Справочник / С.Е. Беликов // М.: Аква-Терм. – 2007. – 240с.
3. Лаптев А.Г. Энерго- и энергосберегающие технологии и аппараты очистки жидкостей в нефтехимии и энергетике / А.Г. Лаптев, М.И. Фарахов, М.М. Башаров [и др.] // Казань.: Отечество. – 2012. – 410 с.