

И.С. БАЛАЕВ, Г.Г. КУЧМА, Ю.В. КЕМЕНОВ, А.В. МУРЗИН, О.Г. СИНЯКИН, Н.Е. СПИРИДОНОВ
(ООО «ИЦ “Объединенные водные технологии”», г. Москва, Россия)

ПРОТИВОТОЧНЫЕ ИОНООБМЕННЫЕ И КОМБИНИРОВАННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ УМЯГЧЕНИЯ И ОБЕССОЛИВАНИЯ ВОДЫ. ОПЫТ ВНЕДРЕНИЯ

Для подготовки воды, идущей на подпитку энергетических котлов ТЭС и промышленных предприятий, служат установки химводоочистки (ХВО), которые в зависимости от давления паровых котлов обеспечивают получение либо умягченной (химически очищенной) воды, либо обессоленной.

Существующие ХВО в основном используют двухступенчатые схемы ионного обмена (либо натрий-катионирование, либо Н-ОН-ионирование) на базе параллельно-точных ионитных фильтров, характеризующихся высокими эксплуатационными затратами (расходы химреагентов, стоки и пр.)

В последние 10–20 лет наметилась тенденция по реконструкции или новому строительству ХВО с использованием импортных технологий и оборудования (обратный осмос, противоточная технология АПКОРЕ или Швебебед, электродеионизация) со значительными капитальными затратами и эксплуатационными издержками.

На сегодняшний день в условиях политических и экономических санкций ЕС и США по отношению к РФ импортозамещение становится решающим фактором при выборе технологии умягчения или обессоливания.

Бесспорно, что одна из лучших противоточных технологий ионного обмена – технология АПКОРЕ (UP.CO.RE), принадлежащая «Dow Chemical» (США). Опыт ее внедрения на территории РФ это подтвердил [1, 2]. В то же время требование Dow Chemical при внедрении технологии АПКОРЕ – использовать инертные материалы и иониты только марки «Dowex» – заставило отечественных разработчиков пойти по пути модернизации, что и позволило использовать отечественные фильтрующие материалы [3, 4].

К настоящему времени имеется значительный опыт внедрения различных противоточных технологий специалистами ООО «ИЦ “Объединенные водные технологии”» (далее – ИЦ ОВТ) с использованием отечественного оборудования и фильтрующих материалов:

- противоточная технология натрий-катионирования (Патент на изобретение № 2206520), внедренная на НЛМК (г. Липецк), ЗСМК (г. Новокузнецк), Химпром (г. Новочебоксарск), Уфимской ТЭЦ-3 и др.;
- противоточная технология Н-ОН-ионирования по получению обессоленной воды (Патент на изобретение № 2206520), внедренная на КАО «Азот» (г. Кемерово), Новгородской ТЭЦ, ОАО «Омский каучук» и др.;
- противоточная технология Na-Cl-ионирования (Патент на изобретение № 2205692), внедренная на ОАО «Оргстекло» (г. Дзержинск) и Новокузнецком алюминиевом заводе.

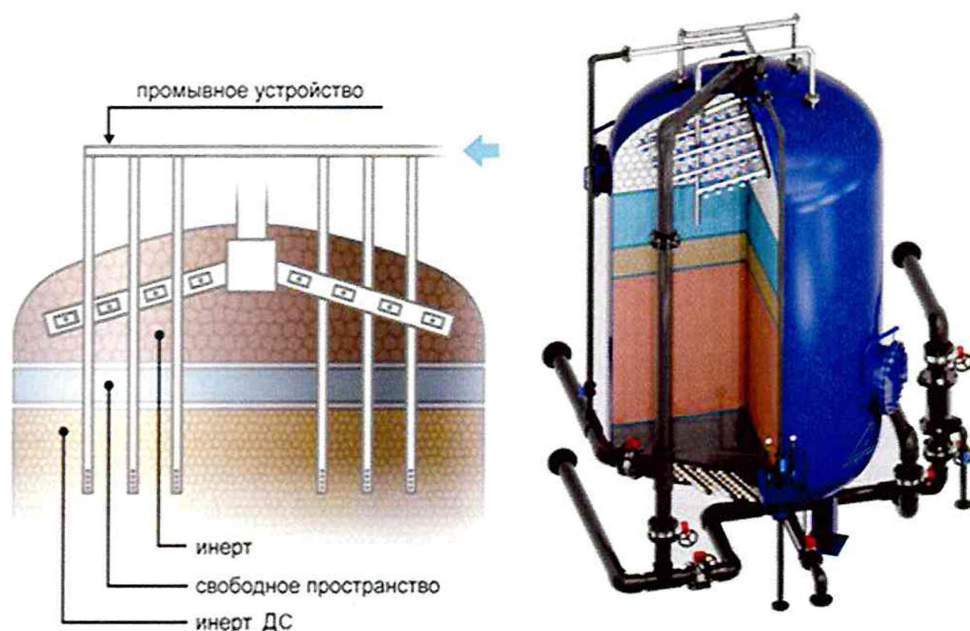


Рис. 1. Визуализация противоточного натрий-катионитного фильтра

Принципиально противоточный Na-катионитный фильтр представлен на рис. 1, его особенность заключается в следующем:

- ♦ верхнее дренажно-распределительное устройство выполнено по принципу «копирующего типа», когда коллекторно-лучевая система монтируется под углом к горизонтальной поверхности с максимальным приближением к верхней сфере (Патент на полезную модель № 65783);
- ♦ предусматривается дополнительный слой инертного материала (торговая марка INERT DC/ИНЕРТ ДС) с гранулометрическим составом 0,8–3,0 мм и плотностью зерен 1,04–1,05 г/см³, располагающийся между слоями катионита и плавающего инертного материала (торговая марка INERT/ИНЕРТ) и обеспечивающий защиту катионита КУ-2-8 от загрязнения;
- ♦ предусматриваются промывные устройства (Патент на полезную модель № 88573), обеспечивающие эффективную очистку «любого» инертного дополнительного слоя перед регенерацией.

К примеру, противоточные натрий-катионитные фильтры диаметром 3000 мм с использованием отечественного катионита КУ-2-8 (НЛМК, ЗСМК и пр.) имеют следующие технологические показатели, которые не уступают зарубежным технологиям:

- производительность каждого фильтра составляет 30–280 м³/ч;
- жесткость умягченной воды не превышает 5 мкг-экв/дм³ (на Уфимской ТЭЦ-3 – не более 1,5 мкг-экв/дм³) при исходной жесткости 2–5 мг-экв/дм³;
- удельный расход соли на регенерацию – 90–100 г/г-экв;
- расход воды на собственные нужды (регенерации фильтров) – 2–5 % производительности установки и зависит только от жесткости исходной воды (если жесткость равна 2 мг-экв/дм³, то собственные нужды – 2 %, при жесткости, равной 4 мг-экв/дм³, собственные нужды – 4 %).

При использовании отечественной технологии противоточного ионирования в схеме обессоливания на КАО «Азот» (г. Кемерово) в 2009–2010 гг. была выполнена реконструкция 4-х «цепочек», каждая из которых состоит из водород-катионитного фильтра диаметром 3400 мм (загружен катионитом КУ-2-8) и анионитного тем же диаметром (загружен высокоосновным анионитом АВ-17-8 и низкоосновным анионитом Пьюролайт PPA-100).

При этом достигнуты следующие показатели работы каждой цепочки:

производительность (среднечасовая), м ³ /ч	50–300 (190–220);
электропроводимость обессоленной воды, мкСм/см	0,6–1,1;
содержание натрия и кремнекислоты, мкг/дм ³	30–80;
удельный расход, г/г-экв:	
серной кислоты	90–100;
едкого натра	60–65.

Внедрение мембранных технологий. На ТЭЦ ОАО «Аммофос» (г. Череповец) в 2009 г. была выполнена реконструкция ХВО с увеличением её производительности благодаря строительству нового цеха серно-кислотного производства. Для подпитки нового котла-утилизатора требуется частично обессоленная вода с электропроводимостью менее 10 мкСм/см. На существующей ХВО использовалась схема двухступенчатого натрий-катионирования, поэтому было принято решение в 2007 г. о её реконструкции с внесением изменений:

коагуляция в модернизированных осветлителях ВТИ-200М (автоматизация и установка тонкослойных модулей);

механические фильтры с двухслойной загрузкой (кварцевый песок и гидроантрацит), обеспечивающие в осветленной воде коллоидный индекс SDI менее 3,0;

противоточные натрий-катионитные фильтры (Патент РФ № 2206520), загруженные катионитом КУ-2-8;

частичное обессоливание на установке обратного осмоса (УОО), производительность предочистки (осветлители, мехфильтры) и натрий-катионирование – 750 м³/ч, а производительность УОО – 400 м³/ч.

При реконструкции было максимально использовано существующее оборудование (осветлители, баки, корпуса фильтров), что позволило в 2 раза сократить капитальные затраты.

Отличием данной схемы от широко тиражируемых установок УОО с дозировкой антискалантов является то, что на УОО направляется умягченная вода вместо осветленной.

Такое решение дает следующие преимущества при использовании обратного осмоса:

- концентрат от УОО жесткостью 15–20 мкг-экв/дм³ в количестве 100–120 м³/ч не сбрасывается в канализацию, а направляется на подпитку закрытой теплосети и системы оборотного охлаждения (градирни) предприятия, что значительно снижает загрязнения поверхностных вод (экологический эффект);

- химические мойки блоков УОО проводятся 1–2 раза в год, что сокращает сброс агрессивных стоков и эксплуатационные затраты на дорогостоящие химреагенты в 10–15 раз;

- обратноосмотические мембраны к настоящему времени отработали 5 лет и пока не требуют замены, что также снижает эксплуатационные затраты.

Получение глубокообессоленной воды. В настоящее время при модернизации тепловых электростанций (ТЭС) широкое применение получают энергоблоки на базе парогазовых установок (ПГУ) с поставкой в основном импортного оборудования (газовые и паровые турбины, котлы-утилизаторы и т. п.) и соответственно жесткими требованиями зарубежных поставщиков по качеству питательной воды и пара.

В частности, некоторые зарубежные поставщики нормируют следующие показатели по глубокообессоленной воде (для питания котлов-утилизаторов):

электропроводимость, мкСм/см, менее	0,15;
концентрация, мкг/дм ³ , менее:	
натрия	5;
кремнекислоты	10;
хлоридов	3;
сульфатов	3.

Существующие отечественные химводоочистки на ТЭС и объектах промэнергетики на такие жесткие требования не рассчитаны.

Традиционно в отечественной практике на ХВО в качестве «барьерного» дообессоливания воды (обычно третья ступень обессоливания) применяется технология ионного обмена с использованием отдельных Н-ОН-ионитных фильтров или фильтров смешанного действия (ФСД) [5].

Раздельное Н-ОН-ионирование при своей простоте в обслуживании имеет серьезные недостатки по количеству оборудования (два последовательно включенных Н- и ОН-ионитных фильтра), низкому качеству обессоленной воды (электропроводимость 0,3–0,5 мкСм/см) и количеству отмывочной воды после регенерации анионитных фильтров (на некоторых ТЭС анионитные фильтры отмывают по 10–15 ч).

Фильтры ФСД исключают вышеуказанные недостатки, но имеют специфические проблемы, связанные с разделением смеси ионитов (катионит и анионит) перед регенерацией. Обычно смесь ионитов делят гидравлическим путем, подавая обессоленную воду снизу вверх со скоростью и интенсивностью, достаточными для подъема всего слоя. Катионит как более тяжелый оседает раньше анионита. Иногда эту операцию повторяют 2–3 раза.

После разделения слоев проводят регенерацию, одновременно направляя раствор щелочи сверху вниз, а кислоты – снизу вверх с выходом отработанных растворов через средний дренаж.

В случае использования традиционных полидисперсных ионитов (средний диаметр зерен ионитов 0,3–1,2 мм) типа КУ-2-8 и АВ-17-8 практически всегда наблюдается неполное разделение смеси ионитов перед регенерацией, что приводит к переходу некоторого количества частиц катионита в натриевую форму и соответственно повышенному проскоку натрия в фильтрат. Для обеспечения нормируемого качества обессоленной воды требуется увеличение времени на окончательную отмывку перед включением ФСД в работу и, следовательно, большее количество сточных вод. По качеству глубокообессоленной воды практически всегда достигается удельная электропроводимость менее 0,2 мкСм/см.

С 2000 г. на некоторых отечественных ТЭС и АЭС для фильтров ФСД ХВО и конденсатороочисток стали использовать импортные монодисперсные иониты (средний диаметр зерен 0,55 и 0,65 мм), обеспечивая тем самым 100%-ное разделение смеси ионитов перед регенерацией, что позволило несколько сократить время и количество воды на отмывку перед включением ФСД в работу. Но ощутимого эффекта по-прежнему не наблюдается. Это связано в основном с конструкцией ФСД, а именно, с явлением перехлестного попадания на катионит раствора щелочи, а на анионит – раствора кислоты по линии раздела у среднего дренажа, выполненного по типу коллекторно-лучевой конструкции с щелевыми отверстиями на лучах [6].

В последние годы на российском рынке водоподготовки также активно продвигается «новая» зарубежная технология получения глубокообессоленной воды под названием электродеионизация (EDI), которая была детально проработана еще в 60-х годах прошлого века [7].

Механизм EDI представляет собой деионизацию воды электродиализом с камерами, наполненными смесью Н-катионита и ОН-анионита, которая выполняет функцию ионного обмена аналогично обычному ФСД. При этом электродиализ с ионитными мембранами обеспечивает регенерацию смеси ионитов Н⁺- и ОН⁻-ионами, полученными путем электролитического разложения воды, а также перенос задержанных ионов из рабочих в концентрационные камеры.

Таким образом, технология EDI, по сути, представляет собой ФСД с безреагентной регенерацией ионитов за счет электрического тока.

В зарубежной практике EDI используется на предприятиях электронной промышленности, где себестоимость глубокообессоленной воды не актуальна.

Для предприятий энергетики метод EDI не является конкурентоспособным ФСД по причине высоких капитальных затрат и высокой себестоимости при получении глубокообессоленной воды вследствие недолговечности работы EDI-ячеек, срок службы которых не превышает трех лет (не может смесь ионитов фильтровать обессоленную воду свыше трех лет без взрыхляющих промывок при перепаде давления в ячейках EDI в пределах 0,2–0,4 МПа). Последняя причина наиболее актуальна в свете требований надежности и сроков службы оборудования для объектов энергетики.

Учитывая современные жесткие требования по качеству обессоленной воды, а также проблемы по эксплуатации традиционных ФСД, специалистами ИЦ ОВТ разработана принципиально новая технология по получению глубокообессоленной воды (Патент РФ № 2447026).

При разработке данной технологии были учтены следующие основные постулаты:

- смешанные ионитные слои гораздо надежнее обеспечивают высокое качество глубокообессоленной воды;

- «барьерный» Н-катионитный слой после обессоливания на отдельных или смешанных слоях позволяет резко сократить время на отмывку после регенерации и соответственно снизить количество сточных вод.

Поэтому по новой технологии предлагается выполнить последовательное фильтрование обессоленной воды через смешанный слой ионитов (ФСД) и Н-катионитный (барьерный) слой, т. е. обеспечение ФСД-Н-фильтрования.

Для снижения капитальных затрат и обеспечения простоты и надежности эксплуатации предусматривается использование традиционных фильтров смешанного действия с внутренней регенерацией типа ФИСДВР-2,0-0,6 и незначительной модернизацией.

Отличительная особенность конструкции фильтра (рис. 2), обеспечивающая ФСД-Н-фильтрование, от обычного ФСД – дополнительное распределительное устройство (ДРУ), расположенное практически посередине между нижним (НРУ) и средним (СРУ) распределительными устройствами.

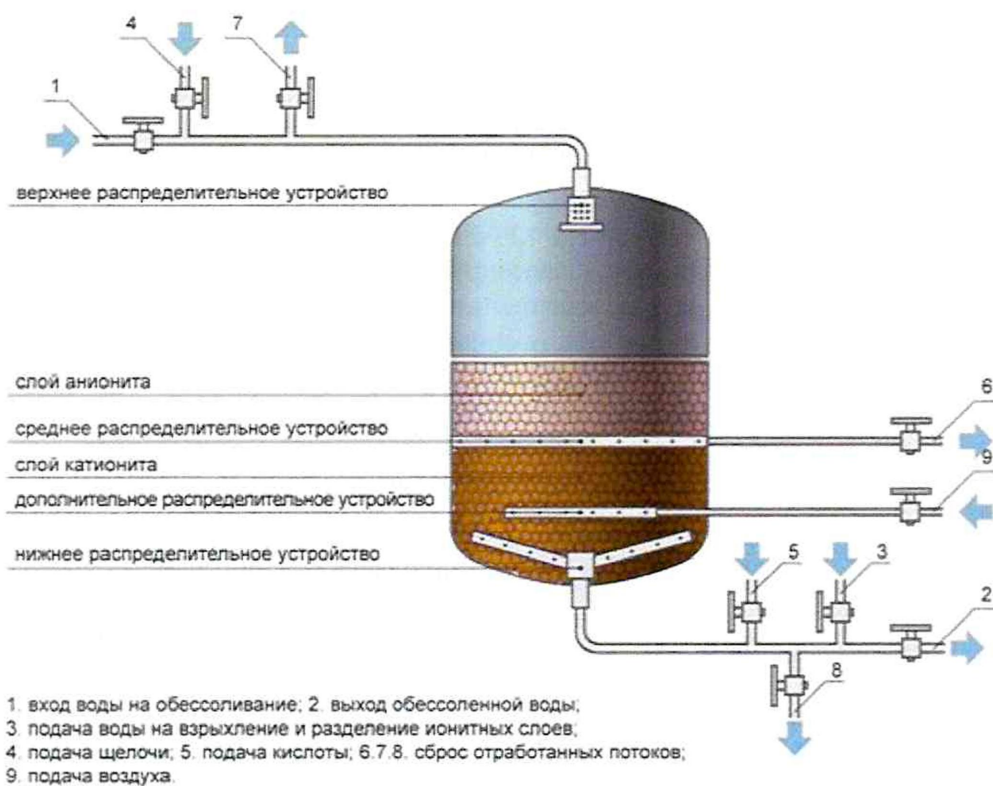


Рис. 2. Конструкция ФСД-Н фильтра

Необходимость установки ДРУ продиктована созданием двух слоев (верхний смешанный слой и нижележащий Н-катионитный слой), которые обеспечиваются при перемешивании воздухом через ДРУ после регенерации ионитов части Н-катионитного слоя и всего ОН-анионитного (в обычном ФСД перемешивание воздухом осуществляется через НРУ). При этом другая часть Н-катионитного слоя (между ДРУ и НРУ) остается перемешанной. Принцип работы фильтра в режиме ФСД-Н-ионирования представлен на рис. 3.

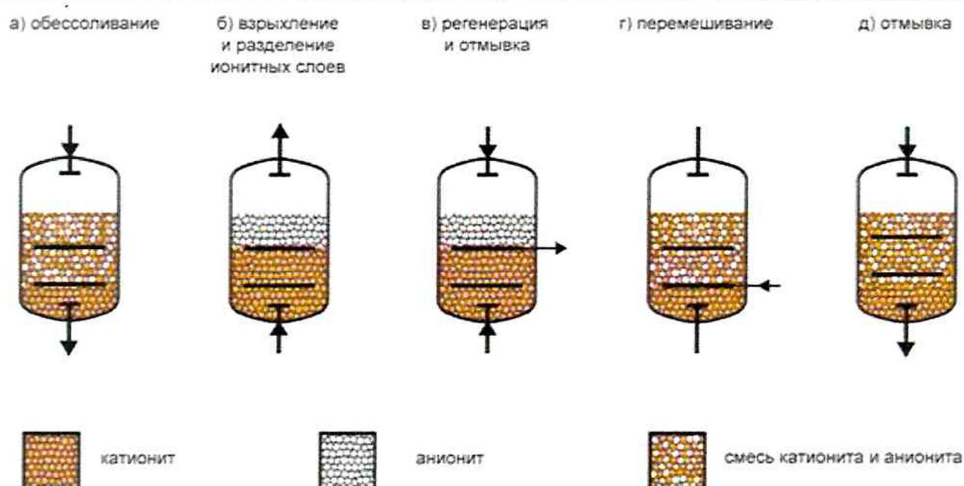


Рис. 3. Схема работы ФСД-Н фильтра

Вода на обработку поступает в фильтр через ВРУ, проходит последовательно через слой перемешанных зерен Н-катионита и ОН-анионита, далее – барьерный слой Н-катионита в направлении сверху вниз, а затем обессоленная вода отводится через НРУ из фильтра (см. рис. 3, а).

Рабочий цикл фильтра заканчивается, когда качество фильтрата по кремне- и солесодержанию приближается к предельно допустим значениям.

После отключения ФСД-Н-фильтра из работы выполняется регенерация ионитов в следующей последовательности:

- взрыхление ионитов водой в направлении снизу вверх через НРУ с разделением катионита (нижний слой, расположенный между НРУ и СРУ) от анионита (верхний слой, расположенный выше СРУ) (см. рис. 3, б);

- пропуск регенерационных растворов едкого натра через слой анионита в направлении сверху вниз и кислоты через слой катионита в направлении снизу вверх. Отвод отработанных регенерационных растворов производится через СРУ. После пропуска регенерационных растворов выполняется предварительная отмывка водой в тех же направлениях, что и пропуск регенерационных растворов (см. рис. 3, в);

- перемешивание слоя анионита и части слоя катионита, расположенного между ДРУ и СРУ, путем подачи сжатого воздуха через ДРУ в направлении снизу вверх, а другая часть слоя катионита, расположенная между НРУ и ДРУ, остается непере­мешанной (см. рис. 3, г);

- окончательная отмывка водой ионитов в направлении сверху вниз (см. рис. 3, д). При этом время отмывки смешанного слоя будет резко сокращено вследствие задержания катионов натрия и нейтрализации гидратов из фильтрата нижележащим Н-катионитным слоем. По окончании отмывки фильтр включается в работу.

Таким образом, представленная технология получения глубокообессоленной воды при использовании ФСД-Н-фильтра по режиму эксплуатации полностью аналогична традиционному ФСД с внутренней регенерацией.

Во время испытаний опытного ФСД-Н-фильтра производительностью 4 м³/ч при фильтровании обессоленной воды (электропроводимость – 0,5 мкСм/см; концентрация натрия – 30 мкг/дм³, кремнекислоты – 40 мкг/дм³) были достигнуты следующие показатели глубокообессоленной воды:

электропроводимость, мкСм/см, менее	0,1;
концентрация, мкг/дм ³ , менее:	
натрия	3;
кремнекислоты	10.

Суммируя вышесказанное, получается, что ФСД-Н-фильтр имеет некоторые преимущества:

- ♦ в сравнении с отдельным Н-ОН-фильтрованием обеспечивается получение более низкого кремне- и соледержания в глубокообессоленной воде в следствие отсутствия противоионного эффекта в смешанном слое ионитов;
- ♦ в сопоставлении с обычными ФСД резко сокращается время окончательной отмычки и соответственно уменьшается количество сточных вод, а также обеспечивается получение «следов» катионов натрия в фильтрате (высокое качество глубокообессоленной воды) благодаря использованию барьерного Н-катионитного слоя, регенерация которого выполняется в противоточном режиме;
- ♦ капитальные затраты на перевод обычного ФСД в предлагаемый ФСД-Н-фильтр связаны в основном с установкой дополнительного распределительного устройства (упрощенная конструкция среднего дренажа коллекторно-лучевого типа).

В настоящее время завершаются пусконаладочные работы установки очистки производственного конденсата с использованием ФСД-Н-фильтров производительностью 300 м³/ч, которые должны подтвердить вышеуказанные преимущества.

В заключение необходимо отметить, что представленные отечественные технологии и оборудование предпочистки (динамические осветлители, механические фильтры), ионообменные противоточные фильтры и ФСД-Н-фильтры однотипны и имеют одинаковые высоты, что позволяет их расположить в фильтровальном помещении ХВО, обеспечивая дополнительное снижение капитальных затрат при строительстве здания (рис. 4).

Учитывая, что вышеизложенные отечественные технологии и оборудование в области водоподготовки имеют достаточный опыт эксплуатации (свыше 5 лет) на многих промпредприятиях России и обладают высокими технологическими показателями, не уступающими показателям лучших зарубежных образцов, можно сделать **ИТОГОВЫЙ ВЫВОД:**

задачи правительства РФ по импортозамещению в области водоподготовки решены.

Остается только единственный вопрос: “А готовы ли к этим решениям генерирующие компании?”.

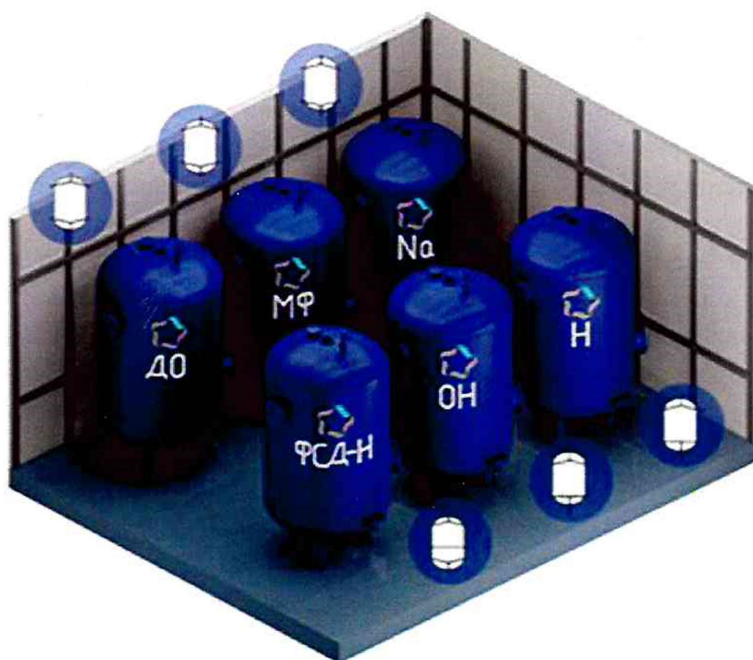


Рис. 4. Унификация фильтровального оборудования

Список литературы

1. **Боровкова, И.С.** Внедрение противоточной технологии UP.CO.RE на ВПУ по обессоливанию воды на ТЭЦ-12 ОАО «Мосэнерго» [Текст] / И.С. Боровкова, И.С. Балаев, С.Л. Громов [и др.] // Электрические станции. – 2000. – № 5. – С. 37–39.
2. **Балаев, И.С.** Десятилетний опыт внедрения технологии АПКОРЕ [Текст] / И.С. Балаев, О.Б. Яковенко, И.И. Боровкова // Энергосбережение и водоподготовка. – 2005. – № 4 (36). – С. 6–7.
3. **Амосова, Э.Г.** Опыт внедрения технологии противоточного натрий-катионирования в промышленных котельных [Текст] / Э.Г. Амосова, П.И. Долгополов, Р.И. Гутникова // Энергосбережение и водоподготовка. – 2003. – № 2.
4. **Балаев, И.С.** Опыт внедрения технологии противоточного натрий-катионирования при одновременной очистке от взвешенных веществ [Текст] / И.С. Балаев // Энергосбережение и водоподготовка. – 2004. – № 5 (32). – С. 19–22.
5. **Копылов, А.С.** Водоподготовка в энергетике [Текст] / А.С. Копылов, В.М. Лавыгин, В.Ф. Очков. – М.: Изд-во МЭИ, 2003.
6. **Гребенюк, В.Д.** Обессоливание воды ионитами [Текст] / В.Д. Гребенюк, А.А. Мазо. – М.: Химия, 1980.
7. **Богатырев, В.Л.** Иониты в смешанном слое [Текст] / В.Л. Богатырев. – Л.: Химия, 1968.