

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

ЖУРНАЛ ПРИКЛАДНОЙ ХИМИИ

ТОМ 83

ВЫПУСК 5

МАЙ

2010

СПГТУРП
НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ
ЦЕНТР
С-Петербург, ул. Ивана Черных, 4



САНКТ-ПЕТЕРБУРГ

«НАУКА»

ПОДГОТОВКА ВОДЫ ДЛЯ ПАРОГЕНЕРАТОРОВ С ПОМОЩЬЮ ИОНООБМЕННИКОВ

© И.В.Вольф, А.В.Романов, М.А.Синякова

Санкт-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров
ОАО «НИИ Атмосфера», Санкт-Петербург
Санкт-Петербургский государственный университет

Поступило в Редакцию 9 декабря 2009 г.

Разработан метод одновременного обессоливания и обескислороживания питательной и добавочной воды для прямоточных парогенераторов с использованием ионитовых фильтров смешанного действия и фильтра с железогидрозакисным электрононообменником, позволяющий исключить стадию термической деаэрации.

Для глубокого обессоливания питательных вод широко применяют фильтры смешанного действия (ФСД), включающие смесь сильнокислотного катионита в Н-форме и сильноосновного анионита в ОН-форме. При этом глубина обессоливания воды при контроле ее электропроводимости обеспечивается до уровня требований, предъявляемых к бидистиллированной воде – от 2 до 2.5 мкСм·см⁻¹.

При обескислороживании воды для котлов сверхкритических параметров пара традиционно используется термическая деаэрация [1]. Однако этот метод имеет ряд недостатков: установки энергоемки, громоздки и дороги, а в процессе их эксплуатации образуются нагретые, так называемые «условно-чистые» воды, сброс которых в реки и озера приводит к нарушению сложившегося биологического равновесия.

В середине XX века в СССР были разработаны и запатентованы способы изготовления железогидрозакисных электрононообменников (ЭИ) [2, 3] – материалов на основе сильнокислотных катионитов с введенными в них носителями восстановительных свойств. Такие электрононообменники способны химически связывать растворенный в воде кислород без каких-либо дополнительных затрат энергии. В 70-ые годы прошлого века для этой цели использовались аналогичные медьсодержащие электрононообменники, показавшие высокую эффективность. Однако следует отметить, что процесс производства медьсодержащих ЭИ является недостаточно экологически чистым, так как медь входит в число тяжелых металлов, допустимое содержание которых в во-

домах жестко нормируется, а одним из продуктов распада используемых при изготовлении ЭИ реагентов является сероводород.

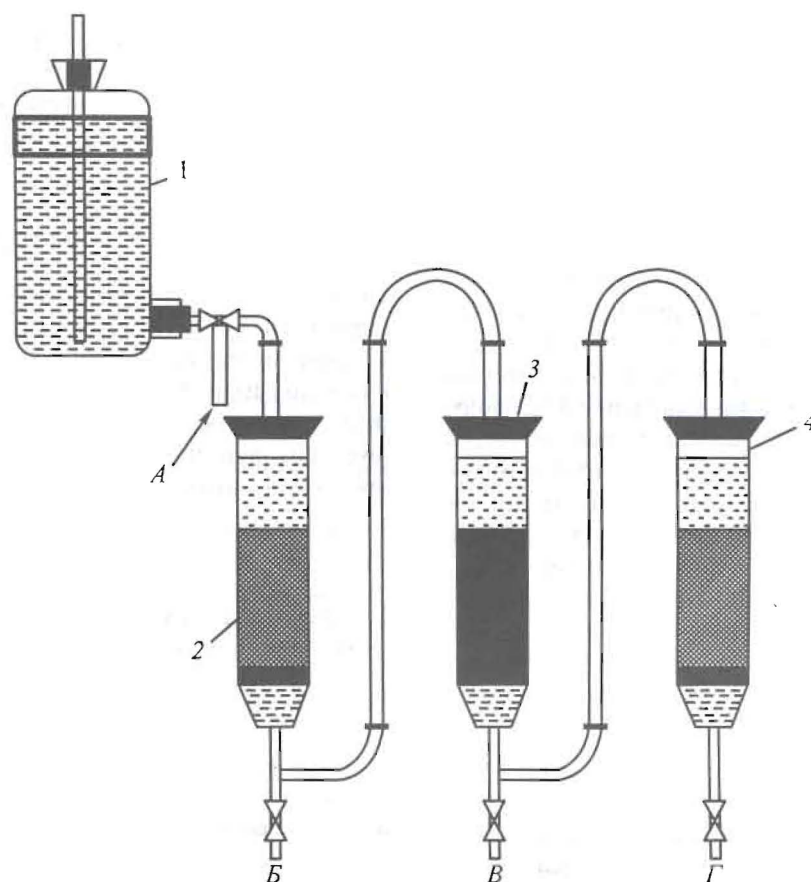
Реагенты, используемые в производстве железогидрозакисных ЭИ, включая соединения железа(II), являются значительно менее вредными как для здоровья человека, так и окружающей природной среды.

Цель настоящей работы – выявление возможности и условий реализации процесса глубокого совместного обессоливания и обескислороживания воды при использовании ФСД и железогидрозакисного электрононообменного фильтра.

До последнего времени в целях подготовки питательной воды для парогенераторов использовали процессы различной физико-химической природы, требующие разного аппаратного оформления. В настоящей работе применяется установка, в которой используются процессы и материалы сходной природы, реализуемые в однотипных аппаратах.

Экспериментальная часть

Сложившееся представление о невозможности использования железогидрозакисных ЭИ для совместного обессоливания и обескислороживания воды основано на учете способности носителя восстановительных свойств – Fe(OH)₂ растворяться в Н-катионированной воде. Идея, положенная в основу настоящей работы, заключается в том, чтобы обеспечить контакт железогидрозакисного ЭИ с обессоленной водой, pH которой близок к нейтральному. С этой целью была смонтирована лабораторная уста-



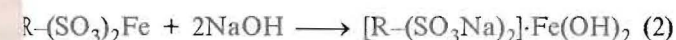
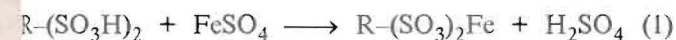
Принципиальная схема экспериментальной установки.

1 – сосуд с исходной водой (сосуд Мариотта), 2 – ФСД № 1, 3 – фильтр с ЭИ, 4 – ФСД № 2.

А, Б, В, Г – точки отбора проб на анализ.

новка, в которой железогидрозакисный фильтр размещался между двумя ФСД (см. рисунок).

Для проведения экспериментальных исследований использовали следующие иониты [4, 5]: сильнокислотный гелевый монофункциональный катионит в Н-форме Lewatit MonoPlus S 200 KR, высокоосновный гелевый монофункциональный анионит в ОН-форме Lewatit MonoPlus M 800 KR, отечественный сильнокислотный катионит КУ-2×8. Немецкие иониты переводили дистиллированной водой в набухшее состояние, смешивали в объемном соотношении 1:1 и использовали в фильтрах смешанного действия. Отечественный катионит КУ-2×8 превращали в железогидрозакисный ЭИ путем последовательной обработки однонормальными растворами FeSO_4 и NaOH с промежуточной и окончательной промывками дистиллированной водой. Процесс описывается следующими уравнениями:

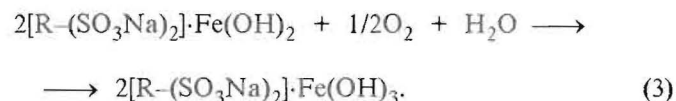


где знак « $\cdot$ » отображает адсорбционную связь рас-

пределенного в матрице катионита гидроксида железа(II) с ионогенными группами катионита.

Произведение растворимости $\text{Fe}(\text{OH})_2$ $1.6 \cdot 10^{-15}$ моль $\times$ хл $^{-1}$ [6]. Образующиеся в незначительных количествах при его растворении ионы Fe^{2+} будут активно замещать ионы Na^+ на ионогенных группах, поэтому вынос ионов железа из ЭИ-фильтра маловероятен; но даже если он произойдет, ионы железа будут задержаны во втором по ходу воды ФСД.

Взаимодействие растворенного в воде кислорода с железогидрозакисным ЭИ происходит по реакции



Попытка получить железогидрозакисный ЭИ на основе катионита Lewatit MonoPlus S 200 KR оказалась безуспешной. Сорбция катионов Fe^{2+} проходила нормально, а реакция (2) практически не протекала. Можно предположить, что этому препятствовала характерная для ионитов Lewatit высокая степень сшивки. Следует отметить, что в технической информации, предоставленной фирмой «Байер АГ»

[4], степень поперечной связанности не указывается, но ее можно оценить, наблюдая поведение ионитов при набухании.

В процессе основного эксперимента через установку пропускали модельный раствор, содержащий NaCl в концентрации $200 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$ и O_2 в концентрации $8.2 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$. Скорость фильтрации поддерживалась в интервале $10\text{--}15 \text{ м}\cdot\text{ч}^{-1}$. Визуально заметные пузырьки воздуха отсутствовали. Концентрацию растворенного кислорода как в исходном растворе, так и в фильтрах определяли иодометрическим методом [7], общее солесодержание – кондуктометрически, с помощью кондуктометра «Эксперт-002». Получаемый в результате работы установки фильтрат должен был удовлетворять следующим требованиям: содержание O_2 – не более $0.04 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$, электропроводимость – не более $2.5 \text{ мкСм}\cdot\text{см}^{-1}$. Результаты анализов, полученные в период работы установки до «проскока» в фильтрат соли и растворенного кислорода, представлены в таблице.

Результаты аналитических определений

Точка отбора проб	Концентрация O_2 , $\text{мг}\cdot\text{л}^{-1}$	Электропроводимость, $\text{мкСм}\cdot\text{см}^{-1}$
А	8.26	699
Б	–	2.15
В	0.024	–
Г	–	2.32

Расчет ДООЕ ФСД и емкости ЭИ по O_2 позволил получить следующие результаты: ДООЕ ФСД $0.49 \text{ мг}\cdot\text{экв}\cdot\text{мл}^{-1}$ ионита (или 28.7 мг NaCl/мл ионита), емкость ЭИ по O_2 до проскока $2.62 \text{ мг}\cdot\text{мл}^{-1}$, полная емкость ЭИ по O_2 $3.87 \text{ мг}\cdot\text{мл}^{-1}$.

Приведенные в таблице данные показывают, что установка обеспечивает достаточно низкие показатели электропроводимости и остаточной концентрации растворенного кислорода.

В реальных условиях эксплуатации парогенераторов происходит разбавление питательной воды возврат-

ным конденсатом, в котором содержание растворенных солей и кислорода по сравнению с исходной водой понижено; таким образом, срок службы установки может быть даже больше, чем следует из результатов эксперимента.

Регенерация отработанных ионитов может производиться как на предприятии-эксплуататоре установки, так в специальных регенерационных центрах.

Предлагаемые решения позволяют существенно упростить существующие схемы подготовки питательной воды для котельных установок за счет исключения из них аппаратов термической деаэрации; при этом снижается энергопотребление системы водоподготовки и исключается образование условно-чистых сточных вод.

Выводы

1. Предложена схема подготовки воды для парогенераторов, включающая ионообменные фильтры смешанного действия и железогидроакидный электрононообменный фильтр.

2. Показано, что предложенная схема позволяет добиться эффективного обессоливания и обескислоривания воды.

Список литературы

- [1] Тепловые и атомные электростанции: Справ. / Под ред. А.В.Клименко и В.М.Зорина. М.: МЭИ, 2003. 648 с.
- [2] Кожеевников А.В. Электрононообменник. Л.: Химия, 1972. 128 с.
- [3] Вольф И.В., Синякова М.А. // Сорбционные и хроматографические процессы, 2005. Т. 5. № 1. С. 23–31.
- [4] Каталог ионообменных материалов и катализаторов, выпускаемых фирмой «Байер АГ». Лёверкузен, 2004. 10 с.
- [5] Иониты: Каталог. Черкассы. НИИТЭХИМ, 1989. 120 с.
- [6] Краткий справочник физико-химических величин. Под ред. А.А.Равделя и А.М.Пономаревой. Л.: Химия, 1983. 232 с.
- [7] Лурье Ю.Ю., Рыбникова А.И. Химический анализ производственных сточных вод. М.: Химия, 1966. 278 с.