

Высоцкий С.П., д.т.н.¹, Карпенко Е.В., инженер²

1 — АДИ ГВУЗ «ДонНТУ»; 2 — ОАО «Концерн «Стирол», г. Горловка

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ РАБОТЫ ФИЛЬТРОВ СМЕШАННОГО ДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМАХ ГЛУБОКОГО ОБЕССОЛИВАНИЯ ВОДЫ

Обоснована область использования фильтров смешанного действия. Приведен анализ факторов, влияющих на эффективность их работы в установках приготовления добавки обессоленной воды и конденсатоочистках.

Постановка задачи

В современных схемах обессоливания воды увеличилась область применения фильтров смешанного действия (ФСД). Они являются неотъемлемой частью технологии очистки воды. Это обусловлено тем, что в первых ступенях обессоливания вод минерализацией выше 500 мг/кг широко используют обратноосмотические технологии. Глубина обессоливания воды после них, как правило, меньше по сравнению с обессоливанием воды в ионитных фильтрах первой ступени [1].

ФСД широко применяются также для глубокого обессоливания воды конденсата на тепловых и атомных электростанциях, а также на химических предприятиях.

Технологическая схема ионообменной очистки воды после обратноосмотических установок может быть реализована как по технологии Н-ОН-ионирования в отдельных фильтрах, так и финишной очистки в ФСД. В первом случае значительно увеличиваются объемы загрузок ионитов, количество фильтров и площади, занимаемые водоподготовительным оборудованием. Поэтому предпочтение отдается применению ФСД.

В отличие от отдельного Н-ОН-ионирования, когда обрабатываемая вода последовательно пропускается сначала через Н-катионитный, а затем через ОН-анионитный фильтры, обессоливание и обескремнивание воды в ФСД происходит в одном аппарате в результате одновременного протекания процессов катионного и анионного обмена.

Методы обессоливания воды в смешанном слое, т.е. с одновременным применением катионита и анионита в виде механической смеси, является более эффективным, чем последовательное фильтрование. Использование одного ФСД позволяет заменить два последовательно включенных катионитных и анионитных фильтра таких же размеров, что в два раза снижает затраты на оборудование, площадь помещения, а также на эксплуатацию фильтра. ФСД дает возможность значительно увеличить глубину обессоливания воды. Объясняется это тем, что при фильтровании воды через слой смеси ионитов происходит как бы многоступенчатое обессоливание (большое число ступеней Н-ОН) [2].

Близкое расположение зерен катионита и анионита позволяет устранить плохую отмываемость от щелочи, оставшейся после регенерации анионита: в результате требуется меньший расход обессоленной воды на отмывку, исключается противоионный эффект и связанное с этим снижение технологических показателей: качества фильтрата и ёмкости.

ФСД отличается от обычного катионитного фильтра наличием в нижней части фильтра распределительной системы сжатого воздуха для перемешивания ионитов и дополнительной системы для отвода регенерационных растворов кислоты и щелочи. Система расположена на границе раздела катионита и анионита. Для приготовления смешанной шихты ФСД применяют гранулированные катиониты и аниониты (катионит КУ-2-8, анионит АВ-17-8 или их импортные аналоги).

Регенерация ионитного фильтра со смешанной загрузкой после разделения ионов осуществляется путем соответствующего взрыхления непосредственно в фильтре (внутренняя регенерация) или вне его (выносная регенерация). Скорость фильтрования в ФСД при высоте слоя ионитов 2-2.5 м находится в пределах 30-50м/ч [2].

ФСД более сложно регенерируется по сравнению с обычными ионитными фильтрами. Это ограничивает область их применения только случаями, когда рабочий цикл очень большой, а операция регенераций осуществляется сравнительно редко. В схемах ионитного обессоливания воды ФСД наиболее часто применяют в качестве третьей ступени ионирования в схемах обессоливания воды и для обессоливания конденсата.

Цель исследований

Определение факторов, влияющих на качество фильтрата ФСД и оценка эффективности проведения различных мероприятий, влияющих на технологические параметры глубокого обессоливания воды.

Основная часть

Применение ФСД для глубокой очистки воды после обратноосмотических установок значительно упростило технологические схемы обессоливания воды. Однако вследствие увеличения «солевой» нагрузки на ионитную шихту это создало необходимость более качественного ее разделения и смешения.

При очистке потоков конденсата в ФСД «солевая» нагрузка на ионитную шихту уменьшается. Наряду с этим требование к качеству фильтрата на конденсатоочистках, как правило, выше по сравнению с качеством фильтрата на обессоливающих установках приготовления глубокообессоленной добавочной воды.

Очистка конденсата в ФСД на энергетических установках имеет ряд особенностей. Вследствие того, что оптимальное значение рН для защиты оборудования от коррозии существенно отличается для стали и медных сплавов, приходится принимать компромиссные решения и поддерживать рН на уровне, когда скорость коррозии не соответствует минимальным значениям. Это можно проиллюстрировать (рис.1) [1].

В то время как скорость коррозии (СК) меди и ее сплавов минимальна в области рН от 8,5 до 9,0, СК углеродистой стали минимальна при рН более 9.6. Поэтому в оборудовании, которое содержит элементы из стали и меди, обычно поддерживают рН водной среды в диапазоне 8.8-9.2. Этот уровень рН недостаточно высок для защиты элементов из стали, а также недостаточно низок для предотвращения коррозионных процессов в элементах, выполняемых из меди. Это увеличивает нагрузку на оборудование, предназначенное для глубокой очистки воды.

В настоящее время на энергетических установках для подавления коррозионных процессов используют в основном два режима обработки теплоносителя с применением летучих аминов (в основном, аммиака) и окислительный режим с подачей в пароводяной цикл хлора (воздуха) или перекиси водорода [3].

При обработке воды летучими аминами основная нагрузка на конденсатоочистку приходится на удаление из обрабатываемой воды аммиака. При повышении рН существенно увеличивается проросок ионов натрия в фильтрат (рис. 2).

При использовании режимов очистки конденсата с добавкой окислителей возникает необходимость глубокой очистки конденсата до получения электропроводности водород-катионированной пробы менее 0,2 мкСм/см ($\mu S/cm$). В противном случае потенциально кислые вещества могут значительно увеличить скорость коррозии металлов. При этом работа ФСД существенно улучшается из-за отсутствия в поступающем на очистку конденсате аммиака. Однако присутствие катионита в натриевой форме в загрузке ФСД также увеличивает проросок натрия в фильтрат (рис. 3).

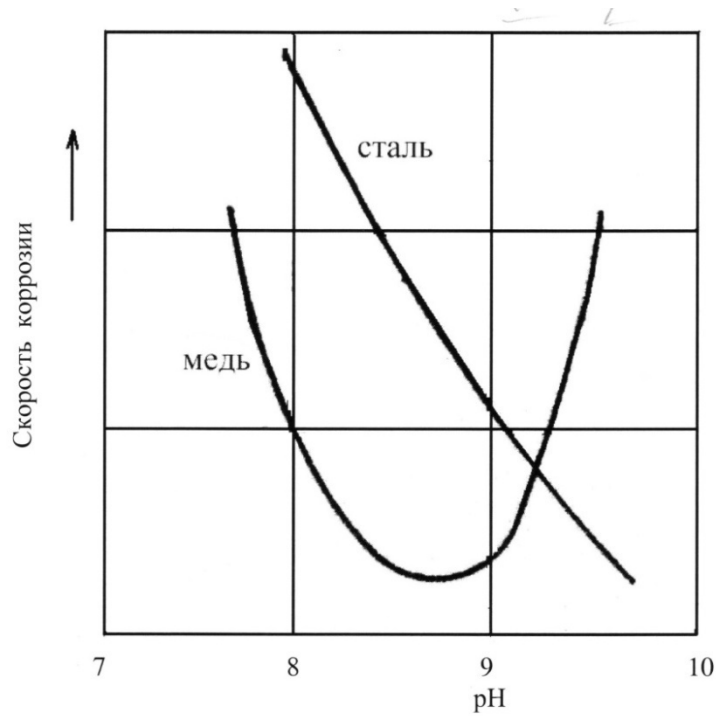


Рис. 1. Зависимость скорости коррозии стали и сплавов меди от pH среды

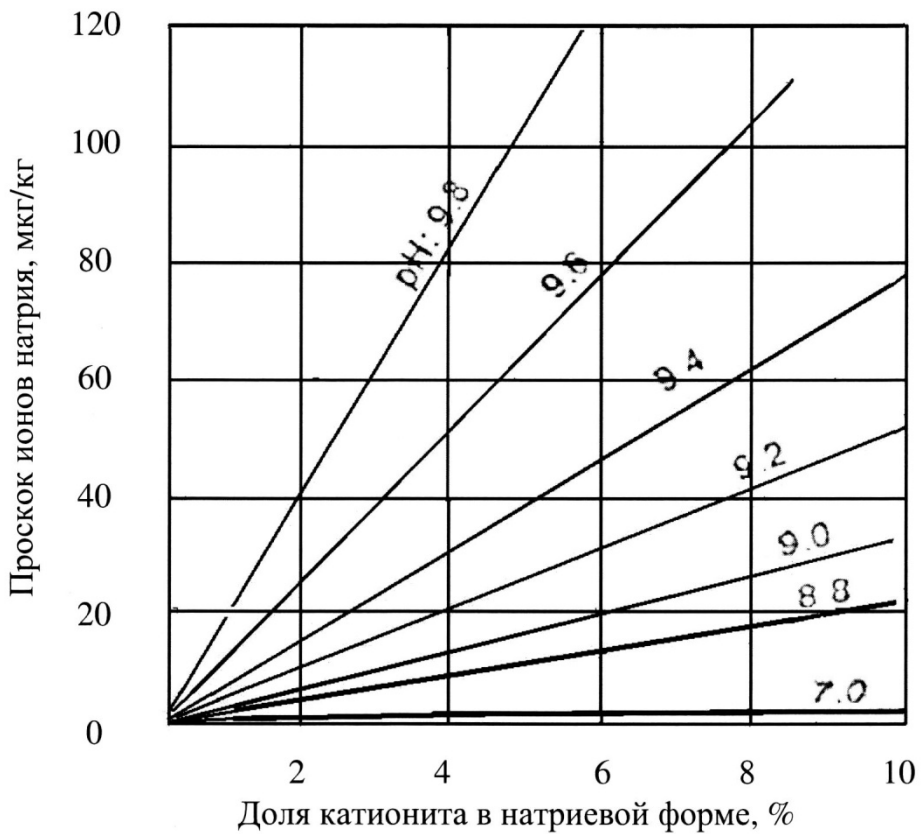


Рис. 2. Зависимость проскока иона натрия в фильтрат ФСД от доли катионита в натриевой форме при разных pH среды

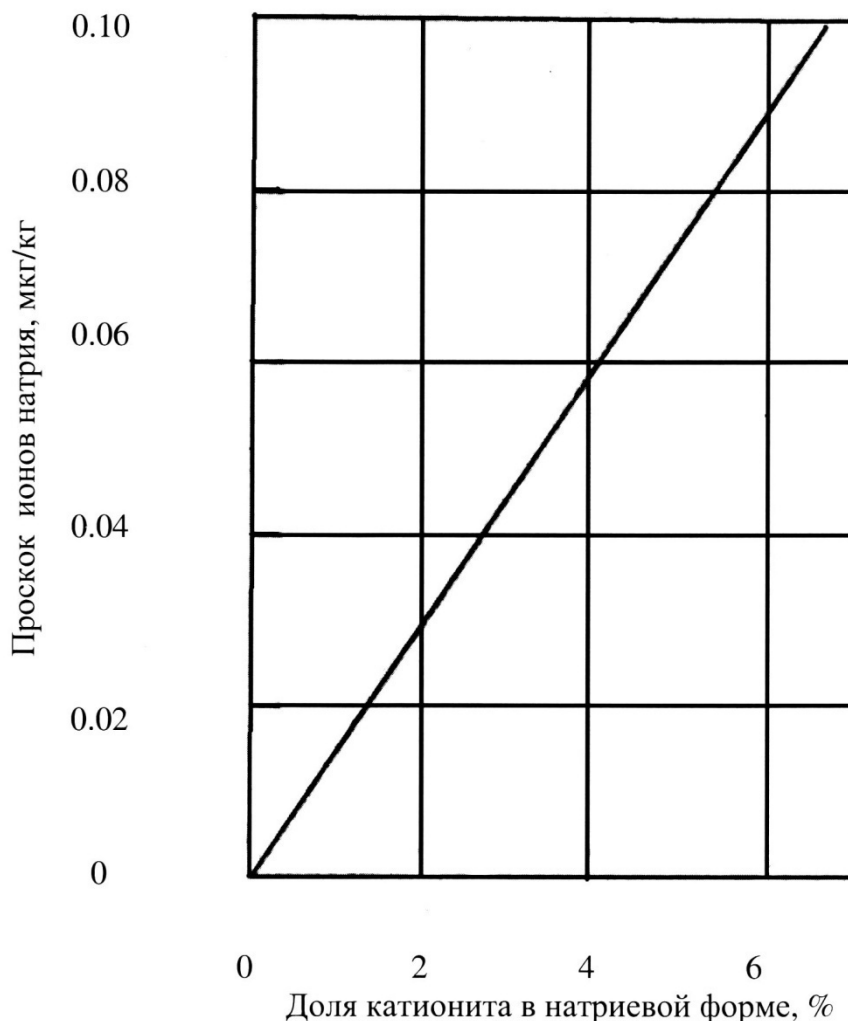


Рис. 3. Зависимость проскока иона натрия в фильтрат от доли катионита в натриевой форме при рН среды близкой к 7

Качество фильтрата ФСД и продолжительность его работы зависят от степени разделения ионитов, классификации частиц в слое перед регенерацией, от качества смешивания частиц катионита и анионита- гомогенизации слоя перед включением ФСД в работу.

Как показано в [1], доля свободного объема или порозность псевдооживленного слоя пропорциональна отношению сил вязкости к гравитационным силам:

$$\mu_o W_o / \Delta \rho d^2,$$

где μ_o — динамическая вязкость среды, $кгс/м^2$;

W_o — скорость оживаемого потока воды в свободном сечении, $м/с$;

$\Delta \rho = \rho_r - \rho_c$ — разница плотности частиц ионита и среды, $кг/м^3$;

D — диаметр частиц ионита, $м$.

Согласно расчетам [3] эффективные величины факторов $\Delta \rho d^2$ для катионита и анионита отличаются и равны соответственно 0,04 и 0,104, т.е. большая часть катионита и анионита будет разделяться. Распределение параметра $\Delta \rho d^2$ для отечественных ионитов в вероятностных координатах приведено на рис. 4.

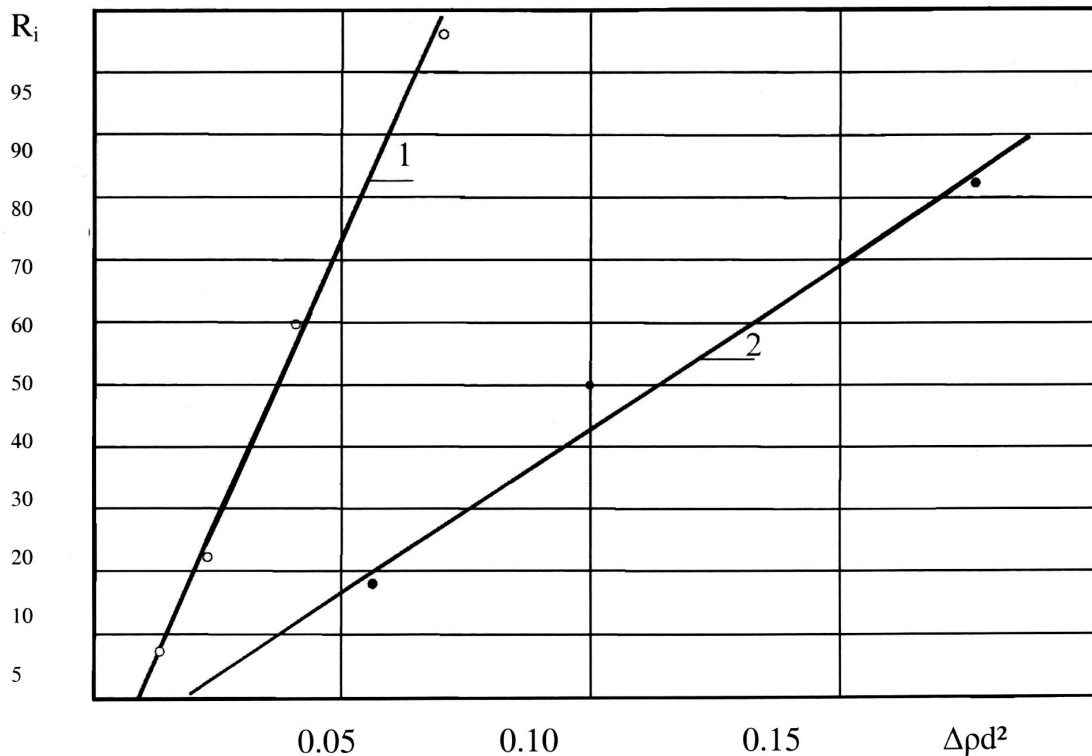


Рис. 4. Зависимость распределения доли фракции нарастающим итогом от Δpd^2 :
1 – анионит АВ-17; 2 – катионит КУ-2

Вследствие большого коэффициента неоднородности фракций отечественного катионита КУ-2 относительно большая доля катионита (примерно 22%) при разделении будет оставаться в анионите. Для устранения этой проблемы должна производиться гидравлическая классификация катионита перед загрузкой в ФСД. При этом удаляется до 30% мелких фракций катионита от его объема.

Учитывая, что в практических условиях для ФСД легче удалить мелкие частицы при помощи гидравлической классификации, для оценки количества катионита, которое нужно удалить, необходимо определить фракционные составы обеих смол (катионита и анионита) и по максимальному размеру зерен анионита найти минимально допустимый размер зерен катионита. Например, при $d_{a \text{ макс}} = 0,95 \text{ мм}$, $d_{\text{мин}} \geq 0,95 \sqrt{\frac{90}{290}} \geq 0,50 \text{ мм}$.

Плотность частиц катионита принята 1290 кг/м^3 , анионита — 1090 кг/м^3 .

Таким образом, для приготовления шихты ФСД из товарного катионита мелкие фракции размером $< 0,50 \text{ мм}$ должны быть удалены предварительной гидравлической классификацией.

Необходимо отметить, что в дальнейшем при эксплуатации ФСД происходит перераспределение фракционного состава шихты в благоприятную сторону (улучшения разделения), т.к. катиониты более устойчивы к механическому износу по сравнению с анионитами.

Известно [1], что при загрузке ионитов в водородной и гидроксильной формах их объемы значительно превышают объемы взятых в отдельности ионитов. Это происходит вследствие образования конгломераторов частиц («друз»), в которых на три зерна катионита приходится одно зерно анионита и наоборот.

Образование «друз» и разбухание слоя шихты ионитов происходят тем интенсивнее, чем выше заряды зерен ионитов (рис. 5).

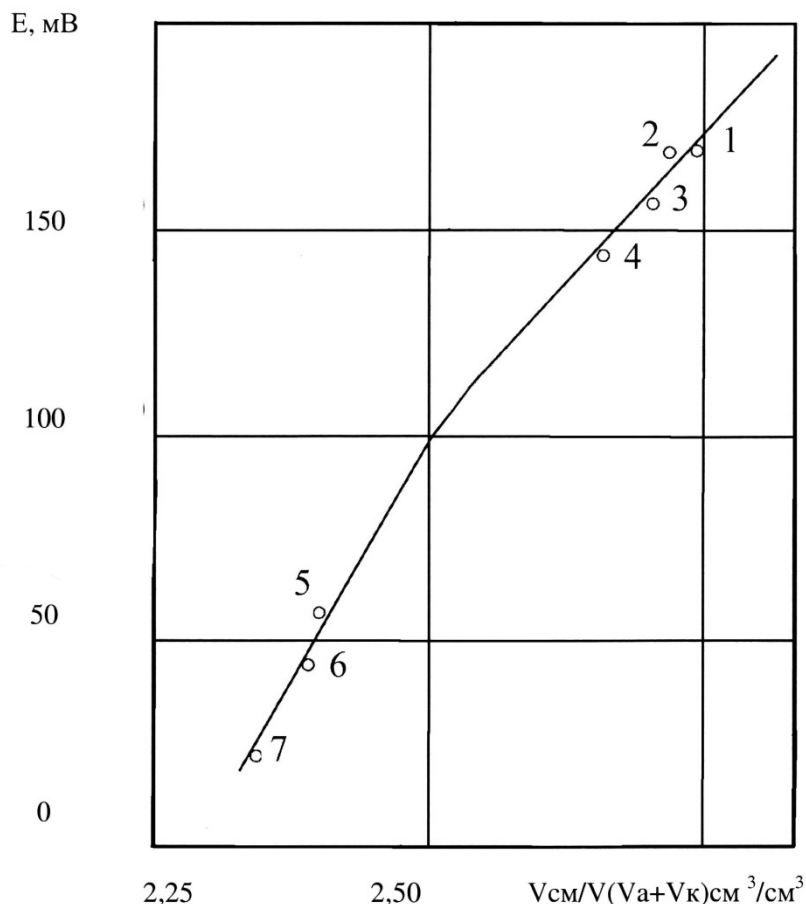


Рис.5. Корреляция разности потенциалов между частицами ионитов в различных ионных формах и степенью расширения шихты ионитов:

1 — NH₄-OH; 2 — Ca-OH; 3 — H-OH; 4 — Na-OH; 5 — H-SO₄; 6 — NH₄-Cl; 7 — Na-Cl

Электрически нейтральные частицы размещаются плотнее друг к другу вследствие отсутствия сил взаимного отталкивания, и коэффициенты порозности в этом случае имеют меньшее значение. Когда оживаемый слой состоит из частиц, заряженных одноименно, то они размещаются на большем расстоянии, что соответствует более высоким значениям коэффициентов и порозности.

Указанное явление препятствует как смешиванию ионитовой шихты-гомогенизации слоя перед включением ФСД в работу, так и разделению катионита или анионита. Для нейтрализации электрических зарядов катионита или анионита иногда применяют операцию кондиционирования, заключающуюся в длительном и интенсивном перемешивании (в течение 6-8 ч.) катионита и анионита в псевдооживленном слое с целью частичного истирания ионитов до пылевидного состояния и нейтрализации образующейся пылью зарядов ионитов.

В процессе кондиционирования происходит также разрушение значительной части крупных, осмотически наименее прочных зерен и, таким образом, потеря дорогостоящего материала и ухудшение характеристики фильтрующего слоя.

Применительно к ионитам величина зарядов изменяется от ионной формы, в которой находятся иониты, т.е. от типа противоиона.

На зерна ионитов в псевдооживленном слое действуют силы Архимеда, вязкостного трения частиц и электростатического притяжения между зернами. Последнее требует увеличения параметра разделения $\Delta r d^2$.

Для выбора оптимальных условий разделения смеси ионитов предложен коэффициент π , учитывающий воздействие указанных сил на процесс разделения ионитов.

Для приведения сил электростатического притяжения и сил, обеспечивающих разделение, к одной системе, в качестве критерия оптимизации принята разность параметров $\Delta\rho d^2$, $\Delta\rho_0 d_0^2$.

Параметры $\Delta\rho d^2$ определялись с учетом порозности «разбухшего» слоя и скорости потока для псевдоожидания слоя (примерно 4 м/ч).

Значение ε определялось кондуктометрическим методом.

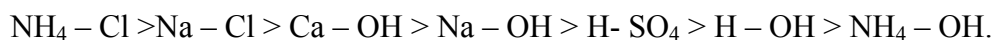
В таблице 1 приведены расчетные и измеренные гидравлические характеристики катионита и анионита в различных ионных формах.

Таблица 1

Гидродинамические и электростатические характеристики ионита в различных ионных формах

| Ионные формы | $E, мВ$ | $K=V_{см} / (Va+Vк)$ | $\Delta\rho d^2 \times 10^4$ | $\Delta\rho_0 d_0^2 \times 10^4$ | $\pi \times 10^4$ |
|---------------------|---------|----------------------|------------------------------|----------------------------------|-------------------|
| Ca-OH | 160 | 2,70 | 2,06 | 1,39 | 0,73 |
| Na-OH | 145 | 2,65 | 1,92 | 1,01 | 0,91 |
| Na-Cl | 25 | 2,35 | 1,28 | 0,83 | 0,45 |
| NH ₄ -OH | 175 | 2,75 | 2,20 | 0,69 | 1,51 |
| H-OH | 170 | 2,70 | 2,06 | 0,56 | 1,50 |
| NH ₄ -Cl | 40 | 2,40 | 1,35 | 0,51 | 0,36 |
| H-SO ₄ | 70 | 2,40 | 1,35 | 0,09 | 1,26 |

Данные по критерию оптимизации разделения частиц катионита и анионита в различных формах можно представить в следующий ряд по увеличению эффективности разделения:



Наиболее целесообразным представляется для повышения эффективности разделения переводить смесь ионитов в Na-Cl и Na-OH-формы.

На ФСД обессоливающих установок, на реagentном хозяйстве которых имеется соль и щелочь, возможно применение обоих вариантов.

На ФСД блочных обессоливающих установок (БОУ) рационально использовать перевод смеси ионитов в Na-OH- форму, учитывая наличие реагента на БОУ.

Исследования на опытной установке показали и подтвердили данные об улучшении качества разделения ионитной шихты в Na-OH-формах. По сравнению с истощенной формой среднее значение содержания анионита в катионите составило 2,6 % против 5,6%.

При переводе катионита в натриевую, а анионита в гидроксильную или хлоридную формы степень разделения ионитной смеси почти во всех опытах приближается к оптимальной (98-100%).

Это наблюдается даже при ухудшении гидродинамических условий разделения - уменьшении времени разделения и снижении скорости гидравлического потока.

В последние годы в мировой практике нашли применение монодисперсные иониты (например, вместо Amberlight серии Amberjet), использование которых существенно улучшает процессы разделения ионитной шихты [3]. Достаточно длительный опыт их использования в ФСД на ОАО «Концерн «Стирол» показал их эффективность [2]. В ряде зарубежных

установок используют также трехслойное ионирование с загрузкой совместно с активными компонентами шихты (катионита и анионита) слоя инертного материала высотой 200÷300 мм. Указанный материал имеет промежуточные гидравлические характеристики (плотность и диаметр) между катионитом и анионитом.

Проверка характеристик указанного материала показала, что он по параметру Δrd^2 соответствует среднему значению этого параметра для катионита и анионита.

Выводы

1. При использовании отечественных ионообменных смол для загрузки фильтров смешанного действия необходимо осуществлять фракционирование — удаление части мелких фракций катионитов.

2. Присутствие в ионитной шихте фильтров смешанного действия катионита в натриевой форме существенно увеличивает проскок ионов натрия в фильтрат.

3. Установлена корреляция между величиной заряда частиц ионитов и степенью расширения слоя загрузки смешанной шихты ионитов.

4. Для повышения эффективности разделения ионитов рационально осуществлять перевод ионитов в следующие формы: Ca-OH, Na-OH, Na-Cl, NH₄ – Cl, NH₄ –OH, NH₄ – Cl.

5. Опыт эксплуатации фильтров смешанного действия на обессоливающей установке ОАО «Концерн» Стирол» показывает, что при использовании ионитов, специально предназначенных для загрузки в ФСД, даже через несколько лет разделение происходит достаточно эффективно.

Список литературы

1. Высоцкий С.П. Мембранная и ионитная технологии водоподготовки в энергетике. — К.: Техника, 1989. — 176 с.
2. Янковский Н.А., Степанов В.А., Кравченко Б.В. Создание замкнутой системы водообеспечения промышленного предприятия. — Донецк: ООО «Лебедь», 2004. — 284 с.
3. Высоцкий С.П., Коновальчик М.В. Анализ параметров работы мембранного оборудования разных производителей// Вісті автомобільно-дорожнього інституту. — 2007. — № 2(5). — С. 175-183

Стаття надійшла до редакції 01.04.08
© Высоцкий С.П., Карпенко Е.В., 2008