

УДК 621.182.12

В.А. Кишневский, канд. техн. наук, проф,
В.В. Чиченин, канд. техн. наук, доц.,
И.Д. Шуляк, магистр,
Одесск. нац. политехн. ун-т

ПРИМЕНЕНИЕ ДЕКАРБОНИЗАТОРОВ В ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СХЕМАХ ВОДОПОДГОТОВКИ

В.П. Кишневський, В.В. Чиченін, І.Д. Шуляк. Застосування декарбонізаторів в технологічних схемах водопідготовки. Розглядається питання доцільності двоступеневої декарбонізації в процесі зне-солоння води. На основі розрахунків показано необхідність двоступеневої декарбонізації: перша — в освітлювачі, друга — в декарбонізаторі.

Ключові слова: освітлювач, декарбонізатор, знесолоння води.

В.А. Кишневский, В.В. Чиченин, И.Д. Шуляк. Применение декарбонизаторов в технологических схемах водоподготовки. Рассматривается вопрос целесообразности двухступенчатой декарбонизации в процессе обессоливания воды. На основании расчетов показана необходимость двухступенчатой декарбонизации: первая — в осветлителе, вторая — в декарбонизаторе.

Ключевые слова: осветлитель, декарбонизатор, обессоливание воды.

V.A. Kishnevskiy, V.V. Chichenin, I.D. Shulyak. Application of decarbonifiers in the flowsheets of water-treatment. The question of two-stage decarbonization expedience in the process of water demineralization is considered. The conducted calculations show the necessity of two-stage decarbonization: the first-one in a clarifier, the second-one in a decarbonifier.

Keywords: clarifier, decarbonifier, water demineralization.

Обычно декарбонизаторы включаются в схему водоподготовки при Н-катионировании или подкислении воды. Метод удаления углекислоты из воды разработан в соответствии с законом Генри-Дальтона и заключается в создании в поверхностном слое воды возможно низкого парциального давления углекислого газа. Эффективность процесса возрастает с увеличением поверхности соприкосновения обрабатываемой воды и воздуха. Поверхность контакта в декарбонизаторах создается за счет загрузки в них колец Рашига. В схемах химобессоливания с известкованием высота загрузки колец Рашига не превышает 1,5 м, а при декарбонизации воды, не прошедшей известкование, высота загрузки колец Рашига превышает 3 м за счет более высокой концентрации CO_2 в неизвесткованной воде. Оценку количества углекислоты можно произвести по [1].

В качестве примера приведены расчеты состава примесей, которые поступают в декарбонизатор для двух различных составов воды, в частности, для Каховского водохранилища и р. Днестр. (таблицы 1 и 2).

Из таблиц видно, что состав исходной воды практически не влияет на количество CO_2 после Н-катионирования, а зависит от остаточной концентрации HCO_3^- в известкованной воде ($0,5 \dots 0,7$ мг-экв/дм³), что соответствует $25 \dots 30$ мг/дм³ CO_2 . При Н-катионировании неизвесткованной воды концентрация CO_2 после Н-фильтра достигает величин $140 \dots 190$ мг/дм³. При включении в схему ВПУ декарбонизатора концентрация $\text{CO}_{2\text{исх}}$ снижается с $25 \dots 30$ до $3 \dots 7$ мг/дм³.

Обычно перед проектантами стоит задача упростить технологическую схему и сократить эксплуатационные расходы при обеспечении ее надежности за счет исключения из схемы водоподготовки аппаратов с вращающимися механизмами, в частности, декарбонизаторов.

Включение декарбонизатора приносит следующие недостатки в технологическую схему: разрыв системы, установка декарбонизатора и бака декарбонизированной воды, установка до-

полнительного насоса для прокачки декарбонизированной воды, охлаждение воды и засорение ее пылью из воздуха, дополнительные точки химического контроля обессоленной воды. Однако, несмотря на кажущиеся преимущества, исключение декарбонизатора из схемы подготовки воды высокого качества с минимальным количеством кремниевой кислоты необоснованно. При исключении из схемы декарбонизатора увеличивается нагрузка на анионитовые фильтры второй ступени, загруженные высокоосновным анионитом, что приводит к потере качества фильтрата. Даже простое сравнение затрат на дополнительные реагенты и электроэнергию показывает, что исключение декарбонизатора из схемы приводит к удорожанию 1 м³ воды на 60...70 коп, т.е. на 7...8 %.

Таблица 1

Расчет состава примесей для Каховского водохранилища

Формула	Ед. изм.	Исх. вода	При известковании с коагуляцией		Без известкования
			изв. вода	Н-1 СлКК	Н-1 СлКК
Ca ²⁺	мг-экв/дм ³	2,50	0,65	0,01	0,01
Mg ²⁺	мг-экв/дм ³	1,08	1,08	0,81	0,31
Na ⁺	мг-экв/дм ³	0,75	0,75	0,75	0,75
H ⁺	мг-экв/дм ³			0,01	0,01
ΣKt	мг-экв/дм ³	4,33	2,48	1,58	1,08
ОН ⁻	мг-экв/дм ³		0,20		
HCO ₃ ⁻	мг-экв/дм ³	3,25	0,70		
Cl ⁻	мг-экв/дм ³	0,48	0,48	0,48	0,48
SO ₄ ²⁻	мг-экв/дм ³	0,60	1,10	1,10	0,60
ΣAn	мг-экв/дм ³	4,33	2,48	1,58	1,08
CO ₂	мг/дм ³	0,5	0	30,8	142,8
pH		8,2	10,27	5,15	5,15
μ	моль/дм ³	0,0062	0,0036	0,0023	0,0013
f'		0,920	0,937	0,949	0,961
f''		0,715	0,772	0,810	0,852

Таблица 2

Расчет состава примесей для р.Днестр

Формула	Ед. изм.	Исх. вода	При известковании с коагуляцией		Без известкования
			изв. вода	Н-1 СлКК	Н-1 СлКК
Ca ²⁺	мг-экв/дм ³	5,65	2,65	1,74	1,24
Mg ²⁺	мг-экв/дм ³	2,91	2,91	2,91	2,91
Na ⁺	мг-экв/дм ³	3,78	3,78	3,78	3,78
H ⁺	мг-экв/дм ³			0,00	0,00
Σ Kt	мг-экв/дм ³	12,34	9,33	8,43	7,93
ОН ⁻	мг-экв/дм ³		0,20		
HCO ₃ ⁻	мг-экв/дм ³	4,41	0,70		
Cl ⁻	мг-экв/дм ³	4,65	4,65	4,65	4,65
SO ₄ ²⁻	мг-экв/дм ³	3,28	3,78	3,78	3,28
Σ An	мг-экв/дм ³	12,34	9,33	8,43	7,93
CO ₂	мг/дм ³	0,5	0	30,8	193,9
pH		8,2	10,25	5,55	5,55
μ	моль/дм ³	0,016	0,012	0,010	0,0093
f'		0,879	0,894	0,899	0,904
f''		0,597	0,639	0,654	0,667

В таблицах:

- μ — ионная сила раствора, моль/ дм³;
- f — коэффициент активности однозарядного иона;
- f'' — коэффициент активности двухзарядного иона.

Стоимость перерасхода NaOH при регенерации OH фильтра второй ступени из расчета обессоливания 1 м³ воды составляет

$$U = (x_1 - x_2) \text{Э Ц} \cdot 10^{-6},$$

- где, x_1 — расход NaOH при отсутствии декарбонизатора, г-экв/м³,
- x_2 — расход NaOH при использовании декарбонизатора, г-экв/м³,
- Э — эквивалентная масса NaOH,
- Ц — цена реагента, грн/т.

$$U = \left(\frac{30,8}{44} - \frac{6}{44}\right) \cdot 40 \cdot 11800 \cdot 10^{-6} = 0,59 \text{ грн/м}^3.$$

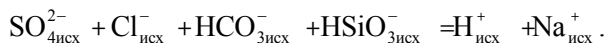
Сопоставление стоимости расхода щелочи без и с декарбонизатором показывает, что стоимость дополнительных реагентов для регенерации анаонита составляет 0,59 грн/м³ обрабатываемой воды. А стоимость дополнительной электроэнергии на привод насосов для прокачки воды и воздуха не превышает 0,02 грн/м³ [2], т.е. не является существенной. Установка декарбонизатора дает более 0,50 грн/м³ экономии.

В анионитовые фильтры второй ступени, загруженные ВОА, поступает фильтрат из Н-катионитных фильтров второй ступени. Он содержит в основном угольную и кремниевую кислоты, остаточные концентрации анионов сильных кислот и ионы натрия [1] (рис. 1). Концентрация угольной кислоты определяется качеством работы декарбонизатора, а концентрация кремниевой кислоты — качеством процесса предочистки.

Состав воды перед ВОА II ступени	Состав воды после ВОА II ступени Na ⁺ _{исх} ≈ 0,01
Na ⁺ _{исх} ≈ 0,01	H ⁺ _ф ≈ 0
H ⁺ _{исх}	$\sum K_{f, \text{исх}} \approx \text{Na}^+_{\text{исх}}$
$\sum K_{f, \text{исх}}$	OH ⁻ _ф = (SO ²⁻ _{4исх} + HCO ⁻ _{3исх} + Cl ⁻ _{исх} + HSiO ⁻ _{3исх}) -
OH ⁻ _{исх} = 0	-(SO ²⁻ _{4ф} + HCO ⁻ _{3ф} + Cl ⁻ _ф + HSiO ⁻ _{3ф}) - H ⁺ _{исх}
HCO ⁻ _{3исх}	OH ⁻ _ф = Na ⁺ _{исх} - (HSiO ⁻ _ф + HCO ⁻ _{3ф})
CO ²⁻ _{3исх} = 0	HCO ⁻ ₃ ≈ 0
SO ²⁻ _{4исх}	CO ²⁻ _{3исх} = 0
Cl ⁻ _{исх}	SO ²⁻ _{4ф} ≈ 0
HSiO ⁻ _{3исх}	Cl ⁻ _ф ≈ 0,01
$\sum An_{\text{исх}}$	HSiO ⁻ _{3ф} ≈ 0,1 мг/дм ³
H ₂ SiO ₃ , мг/дм ³	$\sum An_{\text{ф}}$
Орг. вещ., мгО ₂ /дм ³	Орг.вещ. ≈ 0,5 Исх
pH _{исх}	pH _ф = lg OH - lg K _w ≈ 6,5...8,5
CO _{2исх} , мг/дм ³	CO _{2ф} ≈ 0

Рис. 1. Изменение ионного состава фильтрата Н-катионитного фильтра II ступени после анионирования на ВОА II ступени, мг-экв/дм³

В общем виде уравнение электронейтральности раствора, поступающего на анионитный фильтр, можно выразить как

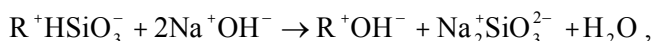
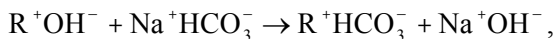


Согласно ряду активности сорбируемые анионы располагаются в следующем порядке: $\text{HSiO}_3^{-} < \text{HCO}_3^{-} < \text{Cl}^{-} < \text{SO}_4^{2-}$. В такой же последовательности по высоте фильтра располагаются зоны поглощения указанных анионов, а величина pH в процессе сорбции изменяется в диапазоне 4,5...8,5, см (рис. 2).

При значении $\text{pH} \geq 8,5$ только половина от общего количества кремниевой кислоты будет находиться в диссоциированном состоянии ($\text{H}_2\text{SiO}_3 \leftrightarrow \text{H}^{+} + \text{HSiO}_3^{-}$) [1], эта часть может быть сорбирована в результате обмена до величины, соответствующей “проскоку” ионов Na^{+} .

Таким образом, при высоком содержании углекислоты величина кремниевой кислоты в химобессоленной воде значительно увеличивается, что приводит к сокращению межпромывочного периода энергетического оборудования.

Концентрация HSiO_3^{-} в фильтрате согласно закону электронейтральности примерно совпадает с концентрацией Na^{+} . Если концентрация ионов Na^{+} и HSiO_3^{-} в воде, поступающей на анионитный фильтр второй ступени, значительна, то в процессе ионирования в выходных (“щелочных”) слоях ионита образуется соответствующее этим ионам количество раствора NaOH , который извлекает ранее поглощенные анионитом анионы кремниевой кислоты, т.е. происходит процесс саморегенерации анионита с выделением в фильтрат ионов SiO_3^{2-} и ухудшением качества фильтрата.



Следовательно, можно заключить, что анионитное обескремнивание воды происходит достаточно эффективно при минимальном содержании в воде, поступающей на анионитный фильтр, анионов иных слабых кислот pH в слое (H_2CO_3) и катионов Na^{+} .

Известно, что в гибридных схемах водообработки с установками обратного осмоса (УОО) для надежной и стабильной работы УОО перед ней необходимо установить более тщательную предочистку по сравнению со схемами ионитного обессоливания. Проанализировав преимущества и недостатки различных схем предочистки [3, 4], предпочтение можно отдать коагуляции с известкованием в осветлителе с последующей ультрафильтрацией. При этом в известкованной воде вся углекислота будет находиться в виде бикарбонат- и карбонат-ионов (HCO_3^{-} и CO_3^{2-}), а CO_2 (см. таблицы 1 и 2) будет равна нулю. При подкислении с целью предупреждения отложений CaCO_3 на мембране происходит реакция $\text{HCO}_3^{-} + \text{H}^{+} = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, способствующая генерации молекулярного CO_2 , который транзитом проходит через мембрану в пермеат. Это подтверждается низкими значениями pH пермеата в сравнении с исходной водой.

В двухступенчатой УОО целесообразно проводить подщелачивание пермеата первой ступени до величины pH выше 8,3 и таким образом перевести углекислоту в бикарбонат-ион, который задерживается мембранным элементом. Для получения теплоносителя с качеством, удовлетворяющим нормам подпитки ПГ сверхкритических параметров и ПГ АЭС, финишную очистку и удаление кремнекислоты целесообразно проводить на фильтре смешанного действия.

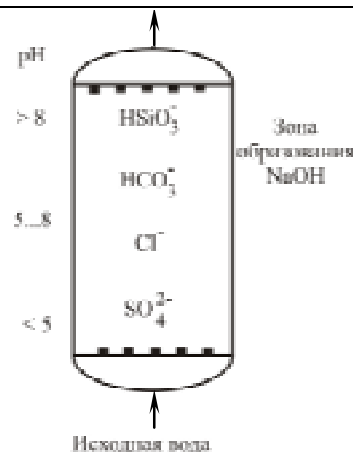


Рис. 2. Изменение величины pH в слое анионита

Если же столь высокое качество воды не является обязательным, то процесс удаления углекислоты из пермеата УОО первой ступени на декарбонизаторе будет достаточным.

Таким образом, для подготовки воды высокого качества (для подпитки ПГ ТЭС сверхкритического давления и ПГ АЭС) необходима двухступенчатая декарбонизация: в осветителе и декарбонизаторе.

Литература

1. Кишневский, В.А. Технологии подготовки воды в энергетике / В.А. Кишневский. — Одесса: Феникс, 2008. — 400 с.
2. Водоснабжение. Технико-экономические расчеты / [Г.М. Басс, Г.П. Владыченко, П.А. Грабовский и др.]; под ред. Г.М. Басса. — К.: Вища шк., 1977. — 152 с.
3. Сравнение способов предварительной очистки воды на ТЭС. Ультрафильтрация и обработка воды в осветлителях и механических фильтрах / А.В. Жадан, Б.А. Смирнов, О.В. Смирнов и др. // Повышение эффективности энергетического оборудования: Материалы V юбилей. всерос. науч.-практ. конф., г. Иваново, 1 — 2 нояб. 2010 г. — Иваново, 2010. — С. 118 — 126.
4. Сравнение способов предварительной очистки воды на ТЭС. Флотация, микрофильтрация и обработка в осветлителях с микропеском / А.В. Жадан, Б.А. Смирнов, О.В. Смирнов и др. // Повышение эффективности энергетического оборудования: Материалы V юбилей. всерос. науч.-практ. конф., г. Иваново 1 — 2 нояб. 2010 г. — Иваново, 2010. — С. 126 — 134.

References

1. Kishnevskiy, V.A. Tekhnologii podgotovki vody v energetike [Water Treatment Technologies in Power Engineering] / V.A. Kishnevskiy. — Odessa, 2008. — 400 p.
2. Vodospabzhenie. Tekhniko-ekonomicheskie raschety [Water Supply. Technical-and-Economic Calculations] / [G.M. Bass, G.P. Vladychenko, P.A. Grabovskiy and others]; edited by G.M. Bass. — Kyiv, 1977. — 152 p.
3. Sravnenie sposobov predvaritel'noy ochistki vody na TES. Ul'trafil'tratsiya i obrabotka vody v osvetlityakh i mekhanicheskikh fil'trakh [Comparison of Heat-Station Water Pretreatment Methods. Ultrafiltration and Water Treatment in Clarifiers and Mechanical Filters] / A.V. Zhadan, B.A. Smirnov, O.V. Smirnov and others // Povyshenie effektivnosti energeticheskogo oborudovaniya: Materialy V yubiley. vseros. nauch.-prakt. konf., g. Ivanovo, 1 — 2 noyab. 2010 g. — Ivanovo, 2010 [Enhancement of Energy Equipment Efficiency: Materials of the V All-Russian Sci.-Pract. Conf., Ivanovo, 1-2 November, 2010.] — PP. 118 — 126.
4. Sravnenie sposobov predvaritel'noy ochistki vody na TES. Flotatsiya, mikrofil'trovanie i obrabotka v osvetlityakh s mikropeskom [Comparison of Heat-Station Water Pretreatment Methods. Ultrafiltration and Water Treatment in Clarifiers and Mechanical Filters. Flotation, Microfiltration and Treatment in Clarifiers with Microsand] / A.V. Zhadan, B.A. Smirnov, O.V. Smirnov and others // Povyshenie effektivnosti energeticheskogo oborudovaniya: Materialy V yubiley. vseros. nauch.-prakt. konf., g. Ivanovo 1 — 2 noyab. 2010 g. — Ivanovo, 2010 [Enhancement of Energy Equipment Efficiency: Materials of the V All-Russian Sci.-Pract. Conf., Ivanovo, 1-2 November, 2010.] — PP. 126 — 134.

Рецензент д-р техн. наук, проф. Одес. нац. политехн. ун-та Кравченко В.П.

Поступила в редакцию 10 сентября 2011 г.