

## КОНТРОЛЬ И ВОССТАНОВЛЕНИЕ СВОЙСТВ ИОНИТОВ БЛОЧНОЙ ОБЕССОЛИВАЮЩЕЙ УСТАНОВКИ

ЛАРИН Б.М., д-р техн. наук, ГОСТЬКОВ В.В., инж.

**Представлены результаты промышленной эксплуатации перспективных импортных и отечественных ионитов на блочных обессоливающих установках. Показана возможность и приведены примеры восстановления сильноосновных анионитов путем удаления железоорганических соединений методом очистки слабыми кислотами и комплексонатами.**

*Ключевые слова:* блочная обессоливающая установка, иониты, фильтроциклы.

## IONITES PROPERTIES OF UDEIONIZATION UNIT INSTALLATION CONTROL AND RECONSTRUCTION

LARIN B.M., Ph.D., GOSTKOV V.V., eng.

**The article deals with the results of perspective imported and home ionites industrial use at deionization unit installations. The possibilities and examples of strong base anionites deoxidization by ferriorganic compounds removing with the help of weak acid and complexonate refinement.**

*Key words:* deionization unit installation, ionite, filter cycle.

В процессе длительной эксплуатации на анионитах блочной обессоливающей установки (БОУ) накапливаются неудаляемые вещества: железоорганические соединения и кремниевая кислота. Эти аниониты обеспечивают удаление из турбинного конденсата анионов минеральных кислот, но малоэффективно работают по удалению органических веществ [1], а в ряде случаев кремниевой кислоты и железа.

На САЭС в 1989 г. фильтры смешанного действия (ФСД) КО-5,6 (энергоблок №3) были загружены смесью анионита и катионита Dowex SBR-OH и HCR-S, позднее на досыпку использовали Dowex monosphere. Эти смолы проработали в фильтрах без замены до 2000 г., то есть 11 лет. При этом следует отметить, что вода (теплоноситель) основного технологического контура в течение всех лет эксплуатации данных смол по своим химическим показателям была близка к теоретически чистой воде (величина удельной электрической проводимости конденсатно-питательного тракта (КПТ) в среднем составляла 0,07 мкСм/см; в контуре много-

кратной принудительной циркуляции (КМПЦ) – 0,1 мкСм/см и менее) (рис. 1). Фильтроциклы ФСД КО со свежими смолами достигали максимальной выработки 5–6 млн м<sup>3</sup> конденсата, при средней – 4 млн м<sup>3</sup> (рис. 2).

Фильтры КО-3,4 и СВО-12,13 были загружены ионитами фирмы «PUROLITE»: NRW 100 (H<sup>+</sup>)R; NRW 600 (OH<sup>-</sup>)R.

Выбор ионитов фирмы «DOW CHEMICAL» и «PUOROLITE» для установок с регенерацией фильтров обоснован высокой устойчивостью данных смол к механическим и осмотическим нагрузкам. Эти показатели являются важными характеристиками ионообменной смолы.

При использовании смол с пониженной механической и осмотической стабильностью в установках, где предусмотрены регенерация и перегрузки, происходит разрушение ионитов, что ведет к потере рабочей емкости, сокращению фильтроцикла, увеличению частоты регенераций, к большему расходу реагентов и отмывочных вод.

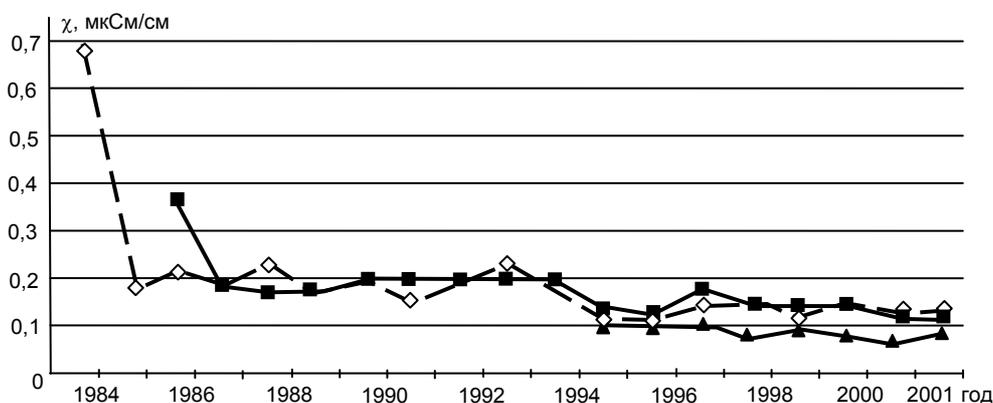


Рис. 1. Графики изменения электропроводности воды КМПЦ за 20 лет работы САЭС: —◇— 1 блок —■— 2 блок —▲— 3 блок

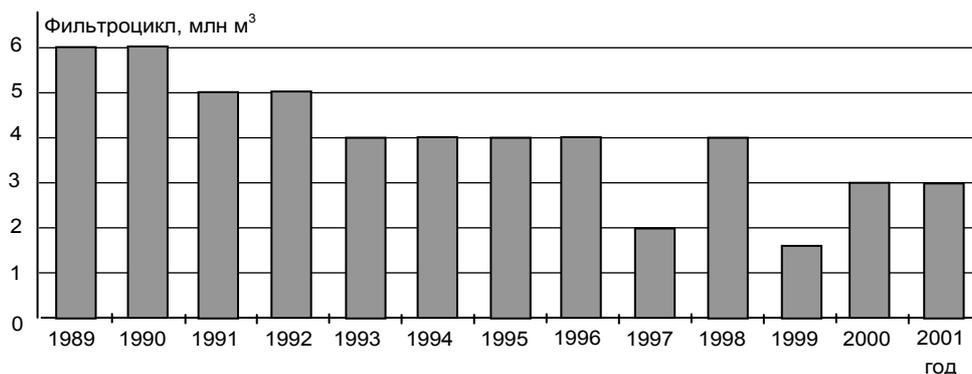


Рис. 2. Фильтроциклы ФСД конденсатоочистки энергоблока №3 после загрузки ионитов Dowex

Специалистами зарубежных компаний было подсчитано, что в большинстве практических случаев, когда снижение емкости ионита достигает 12–20%, дополнительные расходы на реагенты и воду на собственные нужды превышают стоимость замены смолы.

Фильтры СВО-1,2,3 были загружены ионитами фирмы «ROHM and HAAS»: Amberlite IRN 77, Amberlite IRN 78.

Иониты Amberlite IRN 77, IRN 78 используются в нерегенерируемых фильтрах установок СВО-1,2,3 с 1999 г. После замены в 2000 г. смол на свежие улучшился ВХР основного технологического контура (КМПЦ) на энергоблоке №2. Величина удельной электрической проводимости в КМПЦ в среднем снизилась с 0,13 до 0,1 мкСм/см. Энергоблок №1 находился в длительном капитальном ремонте (с сентября 2000 до мая 2001 г.), после пуска величина удельной электрической проводимости в КМПЦ держится на уровне 0,08–0,09 мкСм/см (рис. 1).

Все вышеперечисленные ионообменные смолы представляют собой монодисперсный ионообменный материал типа «monosphere». Чрезвычайная однородность и размер ионодисперсных гранул определяют оптимальное соотношение S/V (поверхность/объем), что улучшает кинетику ионного обмена и повышает рабочую обменную емкость ионитов.

В результате увеличивается межрегенерационный цикл, уменьшается число регенераций и взрыхляющих промывок фильтров.

Для обеспечения новых более жестких требований к качеству ВХР [2] необходимо использовать высококачественные ионообменные смолы.

При замене смол на свежие химический цех (ХЦ) САЭС руководствуется правилом – использовать смолу одной фирмы в фильтрах каждой КО.

Ежегодную досыпку фильтров на протяжении всего срока службы ионитов в ФСД КО необходимо производить ионитами той же марки, которая уже находится в фильтре (согласно п.7 СТП ЭО 0005-01). Исходя из графика загрузок ионообменных смол срок очеред-

ной полной замены ФСД КО-1,3 – 2007 г., то есть потребность в импортных смолах фирм «DOW CHEMICAL» и «PUROLITE» сохраняется еще в течение 5 лет. На Смоленской АЭС в настоящее время применяются более 10 марок ионообменных смол зарубежных фирм [3].

Радикальное совершенствование работы БОУ состоит в замене старых анионитов на новые с высокой сорбционной емкостью. Обоснование выбора таких анионитов, выполненное на БОУ ТЭЦ-26 ОАО «Мосэнерго» сотрудниками химического цеха совместно с рядом организаций (РАО «ЕЭС России», фирмой ОРГРЭС, ООО «Энергоэкосервис»), опубликовано в журнале «Энергетика России» (апрель 2002 г.) [4].

На блоках №№3–7 ТЭЦ-26 более половины анионитов в фильтрах БОУ заменены на новые полностью или частично (досыпка). Новые аниониты представлены следующим рядом: Amberlite IRA-900; MP-500 и АВ-17-8.

Однако как старые, так в ряде случаев и новые аниониты накапливают значительные количества железоорганических соединений и кремниевой кислоты (возможно с силикатом натрия), для удаления которых требуются специальные мероприятия. На ТЭЦ-26 опробованы разные технологии химической очистки анионитов от названных выше веществ, две из которых успешно применяются на анионитах БОУ и заслуживают внимания.

**Обработка сильноосновного анионита в фильтрах БОУ углекислотой.** Обоснованием применения углекислоты для удаления из анионита, работающего на БОУ, железоорганических соединений и кремниевой кислоты могут быть следующие соображения:

1. Железоорганические соединения задерживаются анионитом из конденсата при смешанном механизму молекулярной сорбции и ионного обмена. В процессе регенерации раствором NaOH катионы железа таких соединений препятствуют проникновению гидроксильных ионов к потенциалобразующим ионам анионита и соответственно выходу в раствор сорбированной частицы.

2. Сорбированные анионы кремниевой кислоты при регенерации раствором NaOH, вероятно, частично переходят в коллоидный силикат натрия и плохо удаляются из смолы.

Как в первом, так и во втором случае воздействие на анионит раствора кислоты ведет к нарушению равновесия, сопровождающемуся переходом в раствор ионного железа, а следовательно, «освобождением» органического лиганда, а также переходом силикатов в хорошо растворимые в воде бисиликат ионы.

Применение углекислоты для подкисления раствора позволяет проводить названные процессы в «мягкой» форме, не вызывая отрицательных явлений сильноокислой среды.

Кроме того, углекислота не вносит в воду новых ионов, кроме тех, которые присутствуют в воде, хорошо нейтрализуется аммиаком и удаляется в деаэраторе.

Результаты проведения углекислотной очистки анионита АВ-17 в фильтре №2 БОУ-5 ТЭЦ-26 представлены в табл. 1 и 2.

Таблица 1. Обработка материала АВ-17-8 углекислотой (анионитный фильтр №2 БОУ-5)

Время	Этап отмывки
12.03.97 г	
10 <sup>27</sup>	Начало подачи CO <sub>2</sub> (P=3 кгс/см <sup>2</sup> )
10 <sup>33</sup> –10 <sup>39</sup>	Перерыв (прогрев баллона)
10 <sup>51</sup>	Закончена подача CO <sub>2</sub>
10 <sup>53</sup>	pH=4,16
12 <sup>28</sup>	pH=4,25 – начато заполнение фильтра-
12 <sup>32</sup>	регенератора
13 <sup>50</sup>	Начата отмывка с расходом Q=100 м <sup>3</sup> /ч
16 <sup>30</sup>	[Na <sup>+</sup> ]=250 мкг/кг pH=5,36
17 <sup>30</sup>	Щ <sub>0</sub> =0,3 мг-экв/кг [SiO <sub>2</sub> ]=2 мкг/кг
	[Na <sup>+</sup> ]=65 мкг/кг Щ <sub>0</sub> =0,2 мг-экв/кг [SiO <sub>2</sub> ]=2 мкг/кг
13.03.97	
8 <sup>25</sup>	Взрыжлен в течение 5 минут
11 <sup>25</sup>	Продолжена отмывка с расходом Q=100 м <sup>3</sup> /ч
13 <sup>00</sup>	[Na <sup>+</sup> ]=80 мкг/кг; Щ <sub>0</sub> =0,09 мг-экв/кг;
	[SiO <sub>2</sub> ]=21 мкг/кг pH=6,78
14 <sup>00</sup>	[Na <sup>+</sup> ]=50 мкг/кг
16 <sup>00</sup>	[Na <sup>+</sup> ]=36 мкг/кг; Щ <sub>0</sub> =0,05 мг-экв/кг; [SiO <sub>2</sub> ]=21
	мкг/кг; pH=6,56
16 <sup>35</sup>	Отмывка прекращена
14.03.97	
5 <sup>00</sup>	Продолжена отмывка с расходом Q=100 м <sup>3</sup> /ч
8 <sup>35</sup>	Прекращена (работы на ХВО – НСХЦ)
9 <sup>40</sup>	Продолжена отмывка с расходом Q=100 м <sup>3</sup> /ч
10 <sup>10</sup>	[Na <sup>+</sup> ]=40 мкг/кг; Щ <sub>0</sub> =0,05 мг-экв/кг;
	[SiO <sub>2</sub> ]=2 мкг/кг; pH=6,24
13 <sup>15</sup>	[Na <sup>+</sup> ]=37 мкг/кг; Щ <sub>0</sub> =0,05 мг-экв/кг;
	[SiO <sub>2</sub> ]=2 мкг/кг; pH=6,24
14 <sup>30</sup>	Перегрузка в рабочий фильтр
14 <sup>55</sup>	Отмывка в рабочем фильтре
15 <sup>40</sup>	[Na <sup>+</sup> ](вход/выход)=16/32 мкг/кг; Щ <sub>0</sub> =0,05 мг-
	экв/кг; [SiO <sub>2</sub> ]=2 мкг/кг; pH=5,85; pH=6,58
16 <sup>25</sup>	[Na <sup>+</sup> ]=5,5 мкг/кг
16 <sup>50</sup>	Фильтр включен в работу

Результаты опыта (табл. 1, 2) показывают динамику удаления продуктов растворения с отмывочной водой из анионита. Изложенным выше механизмом можно объяснить значи-

тельные количества железа, органических веществ (окисляемость), натрия и кремниевой кислоты в отмывочных водах. Подобные химические промывки анионитов БОУ в лабораторных условиях на Смоленской АЭС также дали положительные результаты.

Таблица 2. Результаты химических анализов отмывочной воды в течение времени опыта

Показатель	12.03.97 12:32	12.03.97 12:42	12.03.97 12:52	12.03.97 13:02	12.03.97 13:12
pH	4,12	–	–	–	–
[Cl <sup>-</sup> ], мг/кг	2,0	2,0	2,0	1,0	–
[SiO <sub>2</sub> ], мкг/кг	110	108	72	108	128
[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ], мкг/кг	отс.	–	–	–	–
[Fe <sup>3+</sup> ], мкг/кг	250	195	39,5	18,5	40
Ок, мгО/л	12,0	2,4	1,6	0,8	0,0

**Комплексонные химические очистки анионитов БОУ.** Многократно проверялся на фильтрах БОУ и хорошо себя показал способ химической очистки комплексонам сильноосновных анионитов БОУ, загрязненных железом органическими соединениями и кремниевой кислотой. Для очистки использовался водный раствор смеси серной кислоты и нитрилтриметиленфосфоновой кислоты (N[CH<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>]<sub>3</sub>) с добавкой малых количеств метиламинодиметиленфосфоновой кислоты (CH<sub>3</sub>N[CH<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>]<sub>2</sub>). Авторство этого метода нами не устанавливалось, однако, сведения о подобных химических промывках имеются в разных источниках.

Технология этого метода состоит в заполнении анионита в фильтре названным раствором, выдержке в течение суток и последующей отмывке турбинным конденсатом.

Результаты такой химической промывки анионита АВ-17, проработавшего в фильтре №1 БОУ-4 около 15 лет, представлены в табл. 3.

Объем загрузки фильтрующего материала составил 9,0 м<sup>3</sup>.

Отмывка материала от ионов натрия и включение в работу с полным расходом прошли за больший промежуток времени, по сравнению с аналогичными фильтрами.

Количество затраченной воды – 1284 м<sup>3</sup> (безвозвратные потери).

Отмывка до значения [Na<sup>+</sup>] $\approx$ 5,0 мкг/кг с минимальным расходом во время работы в линии основного конденсата прошла за 3,5 суток.

Результаты анализа (табл. 3) показывают наличие значительного количества железа и кремниевой кислоты, вытесненных с отмывочной водой. В ряде случаев при длительном вымывании в фильтр ионов натрия применялась дополнительная отмывка анионита раствором аммиака.

Таблица 3. Анализ обработки комплексном анионитного фильтра №1 БОУ-4 ТЭЦ-26 ОАО «Мосэнерго»

Время отбора	№ пробы	К/Щ <sub>о</sub> , мг-экв/дм <sup>3</sup>	SiO <sub>2</sub> , мкг/дм <sup>3</sup>	Fe, мкг/дм <sup>3</sup>	pH	χ, мкСм/см
23 мая 2002 года						
Кислота – 2,86-3,0 дм <sup>3</sup>		Комплексон – 281 мл				
Дренаживание фильтра: 10 <sup>20</sup>						χ=1,6
10 <sup>25</sup>	1	10/0	700	12569	5,95	0,745
10 <sup>30</sup>	2	10/0	780	13280	6,05	0,700
10 <sup>35</sup>	3	12/0	780	6600	6,20	0,650
Отмывка фильтра: 10 <sup>50</sup> Q=40 м <sup>3</sup> /ч						χ=0,127
11 <sup>10</sup>	4	50	18	8	6,64	0,164
11 <sup>30</sup>	5	0/20	18	11	8,60	0,143
11 <sup>50</sup>	6	0/10	18	12	6,53	0,138
12 <sup>10</sup>	7	0/4	4	18	6,47	0,128
Исх. вода	8	0/6	2	8	6,88	0,153
24 мая 2002 года						
Кислота – 2,6-2,8 дм <sup>3</sup>		Комплексон – 169 мл				
Дренаживание фильтра: 10 <sup>20</sup>						χ=1,6
10 <sup>05</sup>	9	10	300	2207	5,98	0,785
10 <sup>10</sup>	10	10	300	2850	5,75	0,635
10 <sup>15</sup>	11	–	–	–	–	–
Отмывка фильтра: 10 <sup>25</sup> Q=40 м <sup>3</sup> /ч						χ=0,45
10 <sup>45</sup>	12	0/4	16	15,5	6,34	0,234
11 <sup>05</sup>	13	0/4	8	12	6,55	0,213
11 <sup>25</sup>	14	0/4	6	13,5	6,85	0,149
11 <sup>45</sup>	15	0/4	2	12	6,78	0,152
25 мая 2002 года						
Кислота – 2,6-2,8 дм <sup>3</sup>		Комплексон – 176 мл				
Дренаживание фильтра: 8 <sup>15</sup> Q=40 м <sup>3</sup> /ч						χ=1,79
8 <sup>20</sup>	16	18	244	2260	7,10	1,112
8 <sup>25</sup>	17	28	224	2430	6,71	0,840
8 <sup>30</sup>	18	10	216	1980	6,35	0,720
Отмывка фильтра: 8 <sup>50</sup> Q=40 м <sup>3</sup> /ч						χ=0,28
9 <sup>10</sup>	19	0/5	11	27	6,69	0,172
9 <sup>30</sup>	20	0/3	2	11,5	6,44	0,145
9 <sup>50</sup>	21	0/3	2	20,5	6,50	0,206
10 <sup>10</sup>	22	0/3	2	23	6,66	0,185

Дальнейшее включение в работу промытых таким образом анионитов позволяет повысить сорбционные свойства смолы по железоморганическим соединениям и кремниевой кислоте.

#### Список литературы

1. **Продукты** термолитиза органических соединений и их сорбция ионитами БОУ // Б.Н. Ходырев, Б.С. Федосеев, В.А. Коровин и др. // Теплоэнергетика. – 1998. – № 7. – С. 20–24.

*Ларин Борис Михайлович,*

ГОУВПО «Ивановский государственный энергетический университет имени В.И. Ленина»,  
доктор технических наук, профессор, зав. кафедрой химии и химических технологий в энергетике,  
телефон (4932) 38-57-83,  
e-mail: [admin@xte.ispu.ru](mailto:admin@xte.ispu.ru)

*Гостьков Владимир Васильевич,*

ГОУВПО «Ивановский государственный энергетический университет имени В.И. Ленина»,  
инженер кафедры химии и химических технологий в энергетике,  
телефон (4932) 26-99-32,  
e-mail: [admin@xte.ispu.ru](mailto:admin@xte.ispu.ru)

2. **Водно-химический** режим основного технологического контура и вспомогательных систем атомных электростанций с РБМК-1000: СТП ЭО 0005-01. – М.: Росэнергоатом, 2002.

3. **Гостьков В.В., Ларин Б.М.** Входной контроль ионитов на Смоленской АЭС // Вестник ИГЭУ. – 2003. – № 5.

4. **Исследование** технологических показателей и обоснование критериев выбора анионитов БОУ / А.А. Гришин, И.А. Малахов, В.Е. Космодамианский и др. // Новое в Российской энергетике. – М.: Энергопресс, 2002. – № 5. – С. 29–33.