

## ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДА УДАЛЕНИЯ КИСЛОРОДА ИЗ ВОДЫ С ПРИМЕНЕНИЕМ ИОНИТА, СОДЕРЖАЩЕГО ПАЛЛАДИЙ В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРА

Инж. В.В.ВАСИЛЬЕВ; к.т.н. В.В.СОЛОДЯННИКОВ; инж. В.Я.КЫШТЫМОВ; инж. О.В.ЦАБИЛЕВ; инж. Д.В.БЕЛЯКОВ  
(ООО «СВТ», г.Самара – Новокуйбышевская ТЭЦ-1 ОАО «Волжская ТГК» – ОАО «Волжская ТГК»)

Одной из важнейших задач водно-химических режимов энергетических систем является удаление кислорода из воды для снижения процессов коррозии и содержания накипеобразующих веществ.

В то же время традиционные массообменные процессы удаления растворённого в воде кислорода являются крайне энергоёмкими и часто не позволяют достигать необходимых технологических показателей. Для повышения эффективности процесса обескислороживания физические методы совмещают с коррекционной обработкой воды сильными восстановителями, большинство из которых токсичны.

Нередко в условиях эксплуатации теплоэнергетического оборудования возникают проблемы, связанные с удалением кислорода из водных потоков, температура которых не превышает 50 °С. К ним относится значительная часть потоков, составляющих питательную воду парогенераторов и сетевую воду систем теплоснабжения.

Неэнергоёмким, экологически чистым методом глубокой очистки воды от растворённого кислорода является процесс каталитического восстановления растворённого кислорода водородом с образованием воды при пропуске воды через ионообменную смолу, содержащую палладий.

Технически процесс сводится к простому фильтрованию воды через колонку, заполненную зернистым материалом. Для этой цели могут применяться серийно выпускаемые ионитные фильтры. Объёмы загрузки, фракционный состав материала, высота фильтра, скорость течения воды рассчитываются так же, как для стандартных ионитных фильтров.

Преимущества данного метода связаны с тем, что в ходе реакции кислорода и водорода ионит не изменяет своего состояния и не привносит в раствор нежелательных продуктов. Более того, на что особенно необходимо обратить внимание, продуктом реакции является вода, что не вызывает нежелательных изменений в химическом составе обрабатываемой воды. Наконец, немаловажный аспект – экологическая чистота процесса и его непрерывность. Процесс не требует периодического восстановления свойств катализатора, то есть исключается процесс регенерации с потерей воды и образованием отработавших растворов реагентов, требующих утилизации или обезвреживания.

Особенностью метода обескислороживания с применением катализатора является то, что затрачиваемый водород может поступать как из обрабатываемой воды (предварительно растворенный в воде), так и из катализатора (растворенный в катализаторе).

Эту особенность, обусловленную высокой растворимостью водорода в импрегнированном на по-

верхности ионообменного материала палладии, которая составляет до 850 объемов на 1 объем металла, можно отнести к преимуществам метода. Это преимущество позволяет осуществлять какое-то время обескислороживание воды при прекращении дозирования водорода.

Столь совершенная техническая возможность и простота реализации обескислороживания воды с помощью ионообменного материала, содержащего катализатор, несомненно, представляет интерес для совершенства водно-химических режимов теплоэнергетических систем.

К недостатку метода следует отнести высокую стоимость ионообменного материала, содержащего палладий. Например, стоимость опытной партии, изготовленной с присоединением палладия к полимерной цепи анионита высокой основности, составила около 350 тысяч рублей за один кубический метр.

Другим недостатком является необходимость в источнике водорода.

Кроме того, при конструировании и эксплуатации установок с катализатором необходимо учитывать низкую растворимость водорода в воде. Например, в воде с исходным содержанием растворённого кислорода 7-9 мг/дм<sup>3</sup>, равновесным воздушной атмосфере, необходимо иметь концентрацию водорода не ниже 0,875÷1,125 мг/дм<sup>3</sup> или 9,73÷12,51 мл/дм<sup>3</sup>, то есть близкой к растворимости водорода в воде, которая равна 1,6 мг/дм<sup>3</sup> или 17,8 мл/дм<sup>3</sup> при нормальных условиях. При этом следует учитывать, что с повышением температуры воды растворимость водорода в ней падает.

Целью настоящей работы была оценка эффективности удаления кислорода из воды рассматриваемым методом в условиях производства. Эксперименты проводились в химическом цехе Новокуйбышевской ТЭЦ-1.

Обескислороживанию подвергалась вода, прошедшая предварительную очистку известкованием с коагуляцией и последующую фильтрацию через механические фильтры, а также химически очищенная вода с температурой до 40 °С.

Принципиальная технологическая схема опытной установки приведена на рис. 1.

Опытная установка выполнена в виде компактного мобильного легко транспортируемого блока на металлической раме.

Исходная вода по линии А поступает в фильтр грубой очистки 1 типа «ARKAL» для предотвращения попадания механических примесей с размером частиц ≥100 мкм. Блок предварительной фильтрации снабжён водосчётчиком, манометром и редуктором для стабилизации, регулирования, измерения давления и расхода поступающей на установку воды.

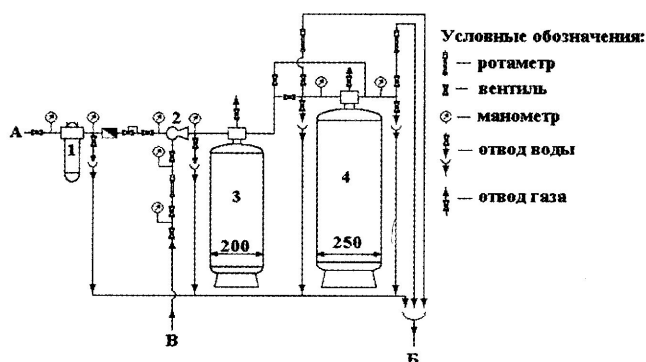


Рис. 1. Принципиальная технологическая схема обескислороживания воды:

А – поступление исходной воды; Б – дренаж; В – подача водорода; 1 – фильтр очистки воды от механических примесей; 2 – эжектор; 3 – контактный резервуар; 4 – аппарат для обескислороживания воды.

Затем вода проходит эжектор для ввода и смешения газообразного водорода. Подача на эжектор водорода осуществляется через регулирующий вентиль. Водород поступает из баллона высокого давления, который снабжен редукционным клапаном.

После эжектора вода поступает в контактный резервуар для увеличения времени контакта растворенного водорода и воды и удаления из воды нерастворенного, избыточного газообразного водорода. Удаление избыточного водорода осуществляется через клапан, работающий автоматически.

Из контактного резервуара вода с растворенным в ней водородом поступает в аппарат для обескислороживания. Аппарат выполнен в виде ионообменной колонны, загруженной специально изготовленным для этой цели материалом на основе анионита высокой основности с фракцией  $0,3 \div 1,2$  мм, в матрицу которого внедрен палладий (Pd). Диаметр колонны 250 мм, высота загрузки материала 1000 мм. Колонна оснащена системой для подключения и отвода обрабатываемой воды, а также воздушником, работающим автоматически, для удаления возможных газообразований.

Схема оснащена несколькими пробоотборниками для присоединения приборов по измерению исходной и остаточной концентрации растворенных в воде кислорода и водорода, а также для отбора проб воды с целью ее лабораторного исследования.

Опытная установка (ОУ) имеет приборный щит, на который вынесены приборы контроля и управления работой установки: ротаметры, манометры, управляющие и переключательные клапаны и т.п.

Эксперименты проводились при расходе воды через фильтр от  $36,0$   $\text{дм}^3/\text{мин}$  до  $45$   $\text{дм}^3/\text{мин}$  и температуре  $40$   $^\circ\text{C}$ . Эти условия близки к работе фильтров установок по очистке основного конденсата ТЭС, в которых линейная скорость очищаемого конденсата около  $40$  м/ч.

Концентрация растворенного в обрабатываемой воде кислорода находилась в диапазоне значений  $6,0$ – $6,6$   $\text{мг}/\text{дм}^3$ .

Отсюда необходимое количество водорода для связывания кислорода составляет  $\approx 0,4$   $\text{дм}^3/\text{мин}$ .

Всего было проведено 8 экспериментов с переменным расходом водорода. Концентрация кислорода определялась кислородомером марки МАРК 302Т. Расход водорода определялся по показанию ротаметра. В ряде экспериментов измерялась остаточная концентрация водорода в фильтрате. Водород измерялся водородомером марки МАВР 501.

Независимым переменным фактором в экспериментах был расход водорода.

Ниже в виде графических зависимостей представлены концентрации кислорода в фильтрате в  $\text{мг}/\text{дм}^3$  и расход водорода в  $\text{дм}^3/\text{мин}$  по времени от начала подачи водорода в минутах 2-х экспериментов, проведенных с обескислороживанием осветленной воды (рис.2) и химически очищенной воды (рис.3).

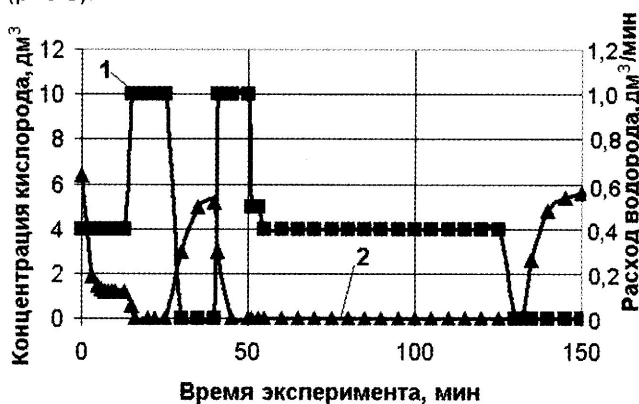


Рис.2. Зависимость расхода водорода 1 и концентрации кислорода в фильтрате 2 от времени проведения эксперимента при работе на осветленной воде.

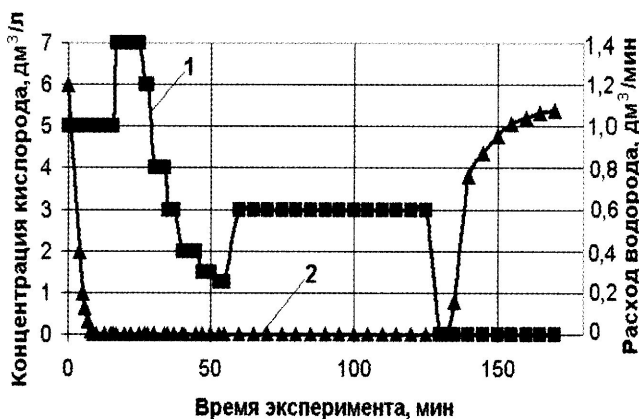


Рис.3. Зависимость расхода водорода 1 и концентрации кислорода в фильтрате 2 от времени проведения эксперимента при работе на химически очищенной воде.

Расход воды в этом эксперименте был  $36,0$   $\text{дм}^3/\text{мин}$ , концентрация кислорода в исходной воде составляла  $6,4$   $\text{мг}/\text{дм}^3$ , температура воды равнялась  $40$   $^\circ\text{C}$ . Первоначально был установлен расход водорода  $\approx 0,4$   $\text{дм}^3/\text{мин}$ . В течение 14 минут после начала эксперимента значение концентрации кислорода снизилось до среднего значения  $1,175$   $\text{мг}/\text{дм}^3$ . Тенденции к дальнейшему снижению не наблюдалось.

Расход водорода был поднят до значения 1,0 дм<sup>3</sup>/мин. За две минуты концентрация кислорода упала до значения 0,000 мг/дм<sup>3</sup>, и оставалась таковой на протяжении следующих 6 минут вплоть до отключения подачи водорода. После прекращения подачи водорода на 23 минуте от начала эксперимента концентрация кислорода оставалась на уровне 0,000 мг/дм<sup>3</sup> еще в течение 3 минут, после чего стала повышаться. К 40 минуте от начала эксперимента концентрация кислорода достигла значения 5,21 мг/дм<sup>3</sup>. Далее был подан водород с расходом 1,0 дм<sup>3</sup>/мин, и в течение 7 минут концентрация кислорода опустилась до значения 0,000 мг/дм<sup>3</sup>. Далее расход водорода был снижен сначала до 0,5 дм<sup>3</sup>/мин на 51 минуте и до 0,4 дм<sup>3</sup>/мин на 55 минуте. И оставался таким, при постоянном значении концентрации кислорода 0,000 мг/дм<sup>3</sup>, до момента отключения водорода. Подача водорода была остановлена через 130 минут после начала эксперимента. Концентрация кислорода начала изменяться через 2 минуты после отключения водорода и достигла значения 5,36 мг/дм<sup>3</sup> через 20 минут.

Расход воды в этом эксперименте был 36,66 дм<sup>3</sup>/мин, концентрация кислорода в исходной воде составляла 6,6 мг/дм<sup>3</sup>, температура воды равнялась 40 °С. На основании предыдущих опытов расход водорода был установлен первоначально на уровне 1,0 дм<sup>3</sup>/мин для насыщения палладия водородом. Через 15 минут после начала эксперимента концентрация кислорода в обработанной воде достигла значения 0,007 мг/дм<sup>3</sup>. Расход водорода был увеличен до 1,4 дм<sup>3</sup>/мин. При этом увеличивалась частота срабатывания воздушного клапана в верхней части контактного резервуара, что свидетельствует об избытке подаваемого водорода. Концентрация остаточного кислорода установилась на отметке 0,000 мг/дм<sup>3</sup>. Далее расход водорода снижался до значения 0,25-0,3 дм<sup>3</sup>/мин. При этом на 60 минуте от начала эксперимента концентрация кислорода на 2 минуты поднялась с 0,000 мг/дм<sup>3</sup> до 0,002 мг/дм<sup>3</sup>, что свидетельствовало о недостатке подаваемого водорода. Расход был увеличен до 0,6 дм<sup>3</sup>/мин и оставался таким еще в течение 1 часа 10 минут. Через 2 часа 10 минут от начала эксперимента подача водорода была прекращена. Рост концентрации кислорода начался через 30 секунд после прекращения подачи водорода, однако, оставаясь на уровне 0,010-0,013 мг/дм<sup>3</sup> в течение еще 2 минут. Рост концентрации кислорода продолжался в течение следующих 20 минут с постоянно убывающей скоростью, достигнув значения 5,17 мг/дм<sup>3</sup>.

На рис.4 показаны результаты исследования, объектом которого была концентрация водорода в фильтрате при изменении расхода водорода.

Расход воды в этом эксперименте был 34,0 дм<sup>3</sup>/мин, концентрация кислорода в исходной воде составляла 6,22 мг/дм<sup>3</sup>, температура воды равнялась 40 °С. В данном эксперименте вместе с измерением концентрации остаточного кислорода также измерялась концентрация водорода в фильтрате.

Как видно из рисунка первоначально расход дозируемого водорода был увеличен до одного дм<sup>3</sup>/мин. Кислород в фильтрате отсутствовал. Концентрация водорода оставалась на уровне фоновой, то есть 1,1-1,5 мкг/дм<sup>3</sup>. Через 1 час 20 минут наблюдается резкое возрастание концентрации водорода в фильтрате до 137 мкг/дм<sup>3</sup>, что говорит об избыточном расходе дозируемого водорода и полном насыщении им палладия. Далее при снижении его расхода до 0,5 дм<sup>3</sup>/мин остаточная концентрация водорода начинает медленно снижаться. При этом отметим, что на всем протяжении эксперимента кислород отсутствовал. Далее был установлен расход водорода 0,3 дм<sup>3</sup>/мин. Его остаточная концентрация продолжала падать. В момент, когда она достигла значения 9 мкг/дм<sup>3</sup>, начался рост остаточной концентрации кислорода. В данном эксперименте была со стопроцентной вероятностью достигнута максимальная растворимость водорода в обрабатываемой воде, и произведено полное насыщение водородом катализатора – палладия.

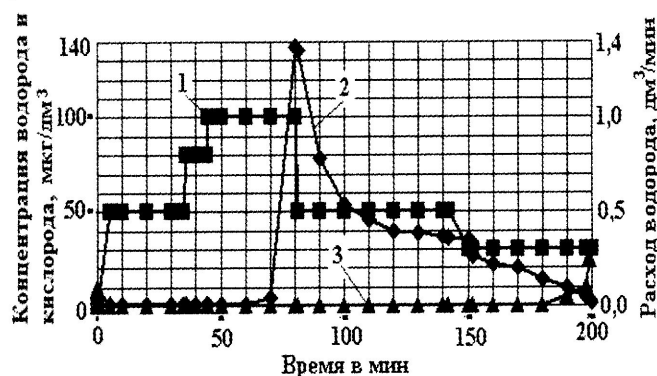


Рис.4. Изменение концентрации водорода и кислорода в фильтрате при разных расходах водорода:  
1 – концентрация водорода в фильтрате, 2 - расход водорода, 3 - концентрация кислорода в фильтрате.

Полученные эксперименты позволяют сделать следующие выводы:

1. Обескислороживание воды с применением ионообменного материала, содержащего палладий в качестве катализатора, присоединённого к его полимерной цепи, и дозированием водорода является высокоэффективным методом.

2. Метод может быть применён для обескислороживания воды и конденсатов с температурой ниже 40 °С.

3. При полном насыщении катализатора водородом для полного связывания кислорода в воде достаточен расход водорода близкий к стехиометрическому.

4. Метод обладает способностью какое-то время сохранять низкие концентрации кислорода в фильтрате после прекращения подачи водорода.

5. Для осуществления исследованного метода обескислороживания не требуются сложные установки, он может быть реализован с применением фильтров для ионообменной деминерализации воды.