

УДК 621.182.475

И.Д. Шуляк, инженер,  
Одес. нац. политехн. ун-т

## ВЛИЯНИЕ ПОЛИАКРИЛАТНЫХ ИНГИБИТОРОВ НА СЛАБОКИСЛОТНЫЙ КАТИОНИТ В УСТАНОВКАХ ОБРАБОТКИ ПРОДУВОЧНОЙ ВОДЫ ОБОРОТНЫХ СИСТЕМ ОХЛАЖДЕНИЯ

*И.Д. Шуляк. Вплив поліакрилатних інгібіторів на слабокислотний катіоніт в установках обробки продувної води зворотних систем охолодження.* Експериментально досліджено вплив концентрацій поліакрилатного інгібітора Acumer 1000 в діапазоні вмісту його в продувній воді оборотних систем охолодження на роботу слабокислотного катіоніту. Показано, що концентрації інгібітору в інтервалі 0...1 мг/дм<sup>3</sup> незначно впливають на обмінну ємкість катіоніту, при концентрації інгібітора вище 3 мг/дм<sup>3</sup> обмінна ємкість катіоніту різко знижується. Кількість обробленої води до точки проскоку — 1,4 мг-екв/дм<sup>3</sup> в дослідах з різними концентраціями акрилатного інгібітора у вихідній воді за інших рівних умов при концентраціях понад 2 мг/дм<sup>3</sup> різко зменшується. З ростом вмісту інгібітора в оброблюваній воді очікуваний час проскоку жорсткості знижується. Показано, що наявність інгібітора в оброблюваній воді не впливає на кінетику процесу сорбції жорсткості. Крива залежності має пологий вигляд, властивий слабокислотним катіонітам. Отримані результати рекомендується використовувати при проектуванні водопідготовчих установок з передвключеними слабокислотними катіонітними фільтрами перед установками зворотного осмосу для розділення масово- сольового потоку на два, кожен з яких ( пермеат і концентрат) може за своїм складом відповідати нормативам, які висуваються до підживлювальної води циклів станції.

*Ключові слова:* оборотна система охолодження, інгібітор, продувка, слабокислотний катіоніт, робоча обмінна ємність.

*И.Д. Шуляк. Влияние полиакрилатных ингибиторов на слабокислотный катионит в установках обработки продувочной воды оборотных систем охлаждения.* Экспериментально исследовано влияние концентраций полиакрилатного ингибитора Acumer 1000 в диапазонах содержания его в продувочной воде оборотных систем охлаждения на работу слабокислотного катионита. Показано, что концентрации ингибитора в интервале 0...1 мг/дм<sup>3</sup> незначительно влияют на обменную емкость катионита, при концентрациях ингибитора выше 3 мг/дм<sup>3</sup> обменная емкость катионита резко снижается. Количество обработанной воды до точки проскока — 1,4 мг-экв/дм<sup>3</sup> в опытах с различными концентрациями акрилатного ингибитора в исходной воде при прочих равных условиях при концентрациях свыше 2 мг/дм<sup>3</sup> резко уменьшается. С ростом содержания ингибитора в обрабатываемой воде ожидаемое время проскока жесткости снижается. Показано, что наличие в обрабатываемой воде ингибитора не влияет на кинетику процесса сорбции жесткости. Кривая зависимости имеет пологий вид, свойственный слабокислотным катионитам. Полученные результаты рекомендуется использовать при проектировании водоподготовительных установок с предвключенными слабокислотными катионитными фильтрами перед установками обратного осмоса для разделения массово-солевого потока на два, каждый из которых (пермеат и концентрат) может по своему составу соответствовать нормативам, предъявляемым к подпиточной воде циклов станции.

*Ключевые слова:* оборотная система охлаждения, ингибитор, продувка, слабокислотный катионит, рабочая обменная емкость.

*I.D. Shulyak. Effect of polyacrylate inhibitors on weakly acidic cation-exchanger at water treatment plants processing blowdown of circulating cooling systems.* The influence of different concentrations of polyacrylate inhibitor Acumer 1000 on weakly acidic cation-exchanger at water treatment plants processing blowdown of circulating cooling systems is experimentally studied. It is shown that the inhibitor concentrations in the range of 0...1 mg/dm<sup>3</sup> have little effect on cation resin exchange capacity, at inhibitor concentrations above 3 mg/dm<sup>3</sup> cation resin exchange capacity decreases sharply. Quantity of water been treated before the breakthrough point — 1.4 mg-eq/dm<sup>3</sup> in experiments with varying concentrations of acrylate inhibitor in the source

water, ceteris paribus at concentrations above 2 mg/dm<sup>3</sup> decreases sharply. With increasing inhibitor content in the treated water the expected hardness breakthrough time is distinctly reduced. It is demonstrated that the presence of the inhibitor in the treated water does not affect the kinetics of hardness sorption process. The curve of dependence is flatter inherent for weakly acidic cation resins. The results obtained are recommended for use when designing water treatment plants with series weakly acidic cation-exchanging filters prior to RO plants for the separation of the mass-saline flow into two, each of which (permeate and concentrate) may at its composition comply with the standards, imposed on makeup water of station cycles.

*Keywords:* circulating cooling system, inhibitor, blowdown, weakly acidic cationite, working exchange capacity.

Применение ингибиторов отложений при ведении водно-химических режимов комплексных оборотных систем охлаждения (КОСО) ТЭС и АЭС позволяет прогнозировать эффективную работу теплообменного оборудования по повышению коэффициента упаривания циркуляционной воды, с регулированием солесодержания циркуляционной воды продувками, сбрасываемыми в окружающую среду [1].

Вместе с тем продувочные воды возможно перерабатывать на гибридных водоподготовительных установках (ГВПУ) с включением технологии ионного обмена и обратного осмоса, использующих принцип разделения массово-солевого потока продувочной воды комплексной оборотной системы охлаждения на два, каждый из которых может по своему составу соответствовать нормативам, предъявляемым к подпиточной воде циклов станции [2].

Однако, пока не изучено влияние ингибиторов, вводимых при ведении ВХР оборотных систем охлаждения, например, полиакрилатного ингибитора отложений Acumer 1000, на рабочую обменную емкость слабокислотного катионита в гибридной схеме ВПУ. Исследовано влияние хеламина и ОЭДФК на работу сильнокислотного катионита в натрий-форме при умягчении циркуляционной воды прямоточных систем охлаждения [3]. Промышленный опыт показал, что сорбция исследуемых ингибиторов может приводить к необратимому снижению величины рабочей обменной емкости сильнокислотных катионитов до 40 % [4].

Наиболее перспективной из известных технологических схем очистки воды [5] является схема с установкой обратного осмоса (УОО) и предвключенным слабокислотным катионитовым фильтром.

В рассматриваемой технологической схеме ГВПУ с предварительным умягчением продувочной воды слабокислотный катионит выбран для уменьшения величины  $J_{Ca}$  и нейтрализации щелочности  $HCO_3^-$  и тем самым снижения влияния этих компонентов на качество концентрата после УОО.

В общем виде ожидаемый “проскок” ионов жесткости и ионов  $HCO_3^-$  и значение pH в фильтрате слабокислотного катионита составят:  $J_{\phi} = Ca_{исх}^{2+} + Mg_{исх}^{2+} - [(HCO_3^- + CO_3^{2-})_{исх} + OH_{исх}^-]$ ;  $HCO_3^- \approx 0$ ,  $pH_{\phi} \approx 5,5 \dots 4,5$ .

Таким образом, при мембранной обработке фильтрата величина щелочности в концентрате будет соответствовать щелочности в исходной воде  $HCO_3^- \approx 0$  при жесткости от 1 до 3 мг-экв/дм<sup>3</sup>. При подаче воды такого качества на установку обратного осмоса с восстановлением 75 % расчетное солесодержание концентрата будет соответствовать нормам качества питательной воды теплосетей по карбонатному индексу  $I_K = J_{Ca} \cdot \Pi_{HCO_3^-} < 2,5 \dots 3,0$  (мг-экв/дм<sup>3</sup>)<sup>2</sup>, а солесодержание пермеата после финишной очистки на ФСД — нормам питания ПГ ( $\chi = 0,1$  мкСм/см).

Для реализации эффективной работы технологического процесса разделения материально-солевого состава продувочной воды на два потока заданного качества необходимо исследовать влияние ингибитора отложений Acumer 1000 на работу слабокислотного катионита. С этой целью разработана методика исследования влияния ингибитора отложений в диапазоне концентраций в циркуляционной воде КОСО на эффективность процесса ионного обмена, рабочую обменную емкость катионита и качество фильтрата.

Методика заключалась в определении максимальной рабочей емкости слабокислотного катионита при ионировании воды выбранного солесодержания и дозах акрилового ингибитора 0;

0,2; 1; 2; 4 мг/дм<sup>3</sup> через заданный объем ионообменного материала с заданной скоростью. При достижении заданного проскока жесткости фильтрата рабочий процесс ионирования прекращался. Контроль за процессом ионирования производился по величине рН, общей и кальциевой жесткости, щелочности, электропроводности, температуре фильтрата. Объемная скорость фильтрации во всех опытах составляла 60 объемных загрузок в час.

Исследования проводились на экспериментальной установке (рис. 1), состоящей из фильтровальной колонки 4, загруженной катионитом марки CNP-80 5, сосуда с запасным раствором 9, емкости для непосредственной подачи воды на фильтр 1, демпферной емкости 2 с переливом 3, насоса 7, комплекта контрольно-измерительной аппаратуры 8. Расход воды, подаваемой на фильтр, регистрировался по показаниям дифманометра 6. Показатель рН контролировался рН-метром-милливольтметром рН-150МА, электропроводность — солемером SX713 фирмы ULAB. В отбираемых пробах воды 10 измерялись общая и кальциевая жесткость, щелочность, электропроводность, показатель рН.

Фильтровальная колонка имела нижнее распределительное устройство с буферным объемом под ним, что обеспечивало равномерное распределение обрабатываемой воды по площади фильтрования в течение всего рабочего цикла.

Рабочие обменные емкости СЛКК в исследованном диапазоне концентраций ингибитора рассчитаны на основании экспериментальных данных (рис. 2).

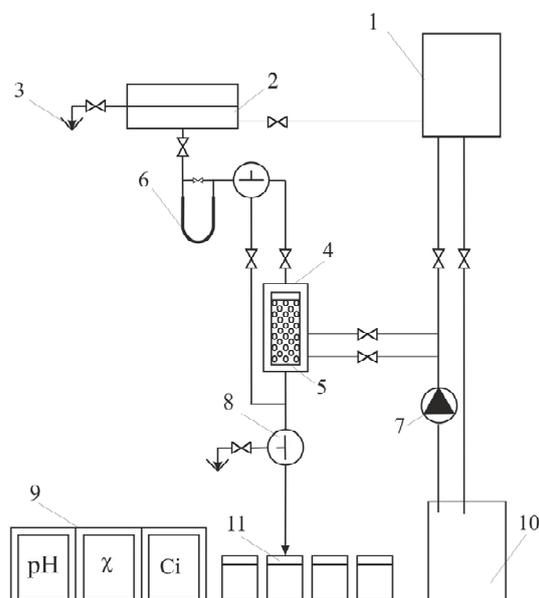


Рис. 1. Схема экспериментального стенда

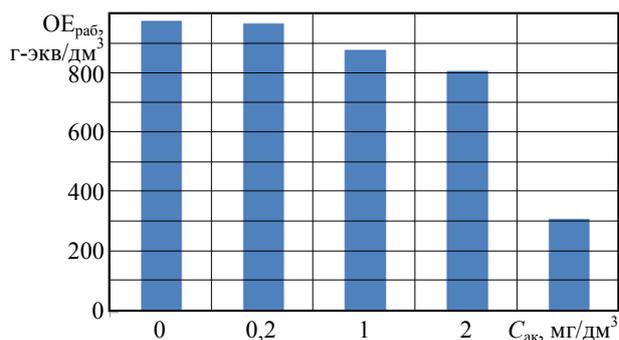


Рис. 2. Зависимость величины рабочей обменной емкости слабокислотного катионита от дозы акрилового ингибитора

Из приведенных данных видно, что концентрации ингибитора 0...1 мг/дм<sup>3</sup> в обрабатываемой воде практически не влияют на величину обменной емкости слабокислотного катионита. При концентрации ингибитора более 3 мг/дм<sup>3</sup> величина обменной емкости слабокислотного катионита уменьшается в несколько раз.

Показано, что изменение концентрации жесткости имеет пологий вид, свойственный слабокислотным катионитам. Количество обработанной воды до точки проскока — 1,4 мг-экв/дм<sup>3</sup> в опытах с различными концентрациями акрилатного ингибитора в исходной воде при прочих равных условиях при концентрациях свыше 2 мг/дм<sup>3</sup> резко уменьшается (рис. 3). Полученные в эксперименте значения рН фильтрата совпадают с теоретическими, величина  $HCO_3^- = 0$ .

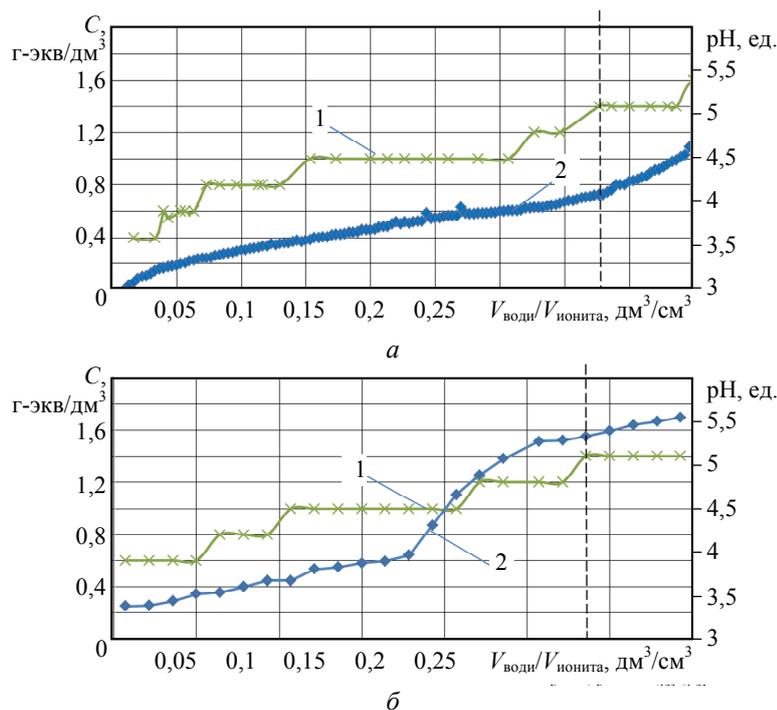


Рис. 3. Зависимость жесткости (1) и pH (2) в фильтрате слабокислотного фильтра в процессе ионирования теплоносителя от дозы акрилового ингибитора: 0 мг/дм<sup>3</sup> (а), 1 мг/дм<sup>3</sup> (б), пунктирной линией отмечена точка проскока жесткости

Полученные результаты можно использовать при проектировании водоподготовительных установок с предвключенными слабокислотными катионитными фильтрами перед установками обратного осмоса для разделения массово-солевого потока на два, каждый из которых (пермеат и концентрат) может по своему составу соответствовать нормативам, предъявляемым к подпиточной воде циклов станции.

### Литература

1. Kavitha, A.L. Evaluation of synthesized antiscalants for cooling water system application / A.L. Kavitha, T.Vasudevan, H.Gurumalles Prabu // Desalination. — 2011. — № 268. — P. 38 — 45.
2. Кишневский, В.А. Методика расчета водно-химического режима комплексной оборотной системы охлаждения с рециркуляцией / В.А. Кишневский, В.В. Чиченин, И.Д. Шуляк // Восточно-Европ. журн. передовых технологий. — 2013. — № 6(66). — С. 10 — 14.
3. Репин, Д.А. Влияние ОЭДФК и хеламина на работу катионитных фильтров/ Д.А. Репин, Т.И.Петрова // Пятнадцатая междунар. научн.-техн. конф. студентов и аспирантов “Радиоэлектроника, электротехника и энергетика”: Тез. докл. — М., 2009. — Т. 3. — С. 172 — 173.
4. Исследование работы сильнокислотного катионита в контакте с комплексными аминокислотными реагентами / Д.Н. Мелентьев, А.В. Кирилина, С.Ю. Сулов, И.А. Сергеев // Междунар. научн.-техн. конф. “Водоподготовка и водно-химические режимы ТЭС. Цели и задачи”. — ОАО “ВТИ”. Тез. докл. — 2013. — С. 129 — 139.
5. Применение гибридных водоподготовительных установок при обработке продувочных вод оборотных систем охлаждения / В.А. Кишневский, Е.В. Кишневский, О.М. Малиновский, И.Д. Шуляк // Вода и водоочист. технологии. Науч.-техн. вестн. — 2011. — № 2(4). — С. 53 — 58.

### References

1. Kavitha, A.L. Evaluation of synthesized antiscalants for cooling water system application / A.L. Kavitha, T.Vasudevan, H.Gurumalles Prabu // Desalination. — 2011. — # 268. — pp. 38 — 45.

2. Kishnevskiy, V.A. Metodika rascheta vodno-khimicheskogo rezhima kompleksnoy oborotnoy sistemy okhlazhdeniya s retsirkulyatsiey [Method of calculation of water chemistry for a complex reverse cooling system with recirculation] / V.A. Kishnevskiy, V.V. Chichenin, I.D. Shuliak // East European Journal of advanced technology. — 2013. — # 6 (66). — pp. 10 — 14.
3. Repin, D.A. Vliyanie OEDFK i khelamina na rabotu kationitnykh fil'trov [Influence of OEDFA and HELAMIN on the cationite filters operation] / D.A. Repin, T.I. Petrova// Fifteenth Intern. Sci.-Tech. Conf. of undergraduate and graduate students "Electronics, Electrical and Power Engineering": Abstr. of reports. — Moscow, 2009. — V. 3. — pp. 172 — 173.
4. Melent'ev, D.N. Issledovanie raboty sil'nokislotoy kationita v kontakte s kompleksnymi aminosoderzhashchimi reagentami [Study of strong-acid cationite in contact with complex amine-containing reagents] / D.N. Melent'ev, A.V. Kirilina, S.Yu. Suslov, I.A. Sergeev // Intern. Sci.-Tech. Conf. "Water and water-chemical modes of TPP. Goals and objectives" — JSC "VTI". Abstr. of reports. — 2013. — pp. 129 — 139.
5. Kishnevskiy, V.A. Primenenie gibridnykh vodopodgotovitel'nykh ustanovok pri obrabotke produchoynykh vod oborotnykh sistem okhlazhdeniya [Application of hybrid water treatment plants in the processing of blowdown water of circulating cooling systems] / V.A. Kishnevskiy, E.V. Kishnevskiy, O.M. Malinovskiy, I.D. Shuliak // Water and wastewater treatment technologies. Sci. and Tech. News. — 2011. — # 2 (4). — pp. 53 — 58.

Рецензент д-р техн. наук, проф. проф. Одес. нац. политехн. ун-та Кишневский В.А.

Поступила в редакцию 4 ноября 2013 г.