

ВОДОПОДГОТОВКА И ВОДНО-ХИМИЧЕСКИЙ РЕЖИМ

АНАЛИЗ АССОРТИМЕНТА И КАЧЕСТВА КАТИОНИТОВ, ПРЕДСТАВЛЕННЫХ НА РОССИЙСКОМ РЫНКЕ И ПРЕДНАЗНАЧЕННЫХ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ НА ВОДОПОДГОТОВИТЕЛЬНЫХ УСТАНОВКАХ ТЭС

© 2021 г. Е. А. Кривченкова^а *, Л. А. Панфилова^а, И. А. Чернова^а

^аВсероссийский теплотехнический институт, Автозаводская ул., д. 14, Москва, 115280 Россия

*e-mail: eakrivchenkova@vti.ru

Поступила в редакцию 26.11.2020 г.

После доработки 11.01.2021 г.

Принята к публикации 20.01.2021 г.

Выполнен анализ ассортимента и современного уровня качества катионитов, представленных на российском рынке и предназначенных для применения на водоподготовительных установках (ВПУ) ТЭС. Рассмотрены изменения, произошедшие на российском рынке за последние годы, развившиеся в значительном обновлении и расширении ассортимента катионитов в результате появления смол новых производителей и новых торговых марок, а также ионообменных материалов новых типов, специально разработанных для решения различных технологических задач при подготовке воды на объектах тепловой энергетики. Представлены основные производители ионообменных смол и марки катионитов, предлагаемых этими фирмами российским потребителям. Для определения потенциальной возможности использования катионитов новых марок, а также подтверждения качества смол, давно эксплуатируемых на ВПУ отечественных предприятий энергетики, проведены лабораторные испытания образцов по технологическим и физико-химическим показателям, характеризующим их потребительские свойства. Рассмотрены результаты сравнительных испытаний образцов катионитов разных типов, выпускаемых различными производителями, с оценкой конкурентоспособности российских марок. Определен современный уровень качества выпускаемых катионитов. Установлено, что на сегодняшний день отсутствуют катиониты, качество которых удовлетворяет нормам советского ГОСТ, а требования нормативного документа не соответствуют качеству выпускаемых катионитов, сформировавшемуся с учетом современных тенденций развития водоподготовительных технологий. Происходящие изменения качества и ассортимента выпускаемых катионитов необходимо учитывать при формировании технических требований на закупку ионообменных материалов и их выборе.

Ключевые слова: водоподготовка, обессоливание воды, умягчение воды, катиониты, технологические и физико-химические характеристики, гранулометрический состав, динамическая обменная емкость, рабочая обменная емкость, осмотическая стабильность, механическая прочность

DOI: 10.1134/S0040363621090046

Достаточно устойчивый ассортимент ионитов, представленный отечественными марками ионообменных смол, сложился 40–50 лет назад, когда на объектах тепловой энергетики определились принципиальные схемы водоподготовки. В основном на тепловых электрических станциях и в тепловых котельных были реализованы классические прямоточные схемы обессоливания и умягчения воды, предполагающие использование ионитов полидисперсного гранулометрического состава [1, 2]. Внедрение схем, функционирующих в режиме противоточной регенерации, остается на уровне нескольких установок в нашей стране и на сегодняшний день. Для H- и Na-кати-

онирования, как правило, применяли сильнокислотный катионит марки КУ-2-8, относящийся к смолам полимеризационного типа. Для снижения карбонатной жесткости воды использовали сульфоголь СК-1 – катионит средней кислотности, относящийся к поликонденсационным ионитам и отличающийся от современных слабокислотных (карбокислотных) катионитов низкой износостойкостью и, как следствие, высокими расходами на досыпку и замену [3]. Слабокислотные катиониты полимеризационного типа, выпускавшиеся советской промышленностью, так и не нашли широкого применения на объектах тепловой энергетики. Все ионообменные материалы отечественного

производства представляли собой иониты полидисперсного гранулометрического состава.

Ограниченность ассортимента отечественных ионитов, а также их неудовлетворительное качество не позволяли полностью реализовать потенциальные возможности технологии ионного обмена. Отставание темпов развития их производства от темпов развития энергетики привело к тому, что к 80-м годам прошлого века дефицит сильнокислотных катионитов составлял 60–65% и был покрыт зарубежными ионитами. Некоторые из них, такие как AmberLite, Lewatit и Puro-lite, продолжают выпускаться и применяются на объектах российской энергетики и в наши дни.

Иностранные фирмы-производители представляли российскому потребителю широкий ассортимент ионообменных материалов разных типов, в том числе ранее не производившихся отечественными изготовителями, специально разработанными для различных технологических задач. В ряду акриловых смол нового поколения находились гелевые и макропористые слабокислотные катиониты полимеризационного типа, отличающиеся высокими емкостью и прочностью и предназначенные для эксплуатации в схемах с Н-катионитными фильтрами, функционирующими в режиме с “голодной” регенерацией. В последние годы прослеживается тенденция перевода производства гелевых слабокислотных катионитов на получение катионитов с макропористой структурой как более устойчивых к отрицательному воздействию агрессивных сред, в том числе вод, подвергаемых хлорированию или обработке гипохлоритом натрия.

Для скоростных режимов фильтрования, характерных для третьей ступени обессоливания воды и конденсатоочисток, были предложены иониты с улучшенным гранулометрическим составом (размером зерен 0.40–1.25 мм и коэффициентом однородности не более 1.6), получаемым путем отсева мелких фракций, наличие которых вызывает высокое гидравлическое сопротивление слоя фильтрующего материала.

Для применения в противоточных фильтрах в начале 80-х годов в компании Dow Chemical Company (США) были синтезированы иониты монодисперсного гранулометрического состава (с коэффициентом однородности не более 1.1), получаемого по специальной технологии (не методом традиционного рассева). Процесс синтеза монодисперсных смол уникален и на сегодняшний день освоен только несколькими производителями. При этом использование таких ионитов в противоточной технологии выставляется обязательным требованием, что не только продиктовано необходимостью обеспечения продажи фильтрующих материалов, но и является одним из основных усло-

вий, гарантирующих положительный результат внедрения противотока. Монодисперсные катиониты в условиях скоростных режимов фильтрования и при поглощении всех катионов, содержащихся в обрабатываемой воде, на одной ступени демонстрируют повышенные технологические показатели, определяемые высокой кинетикой (скоростью) ионного обмена и более высокими гидродинамическими характеристиками. Однородный гранулометрический состав монодисперсных ионитов также оптимален при обессоливании турбинных и загрязненных конденсатов. Очевидно, что применение таких ионитов обеспечивает практически идеальное разделение фильтрующего слоя на катионит и анионит перед регенерацией в фильтрах смешанного действия, повышая ее полноту и эффективность, а также улучшая качество обессоленной воды вследствие снижения перекрестного загрязнения ионитов [4, 5]. Для использования на блочных и автономных обессоливающих установках были предложены монодисперсные иониты с повышенной степенью сшивки, отличающиеся большей износостойкостью в агрессивных условиях эксплуатации, характерных для схем очистки турбинных конденсатов.

Результатом спонтанного открытия внутреннего рынка России для зарубежных фирм и товаров в 90-е годы стала потеря отечественными производителями ионитов значительной части этого рынка. К 2000-му году доля импортных смол в общем объеме ионитов, эксплуатируемых на отечественных объектах тепловой энергетики, составила 40–45%. В условиях жесткой конкуренции с зарубежными фирмами и на фоне общего падения промышленного производства в России отечественные заводы, производящие ионообменные материалы, сокращали загрузку своих мощностей или останавливались. Были закрыты научно-исследовательские институты и лаборатории, специализирующиеся на синтезе ионитов. На сегодняшний день единственным крупнотоннажным производителем ионообменных смол в России остается Производственное объединение “ТОКЕМ” (г. Кемерово), преобразованное в 1991 г. в порядке акционирования из Кемеровского НПО “Карболит” [6].

Сотрудники Всероссийского теплотехнического института (ВТИ) неоднократно посещали ПО “ТОКЕМ” и знакомились с действующим производством, позволяющим получать ионообменные смолы всех типов, предназначенные для использования на ВПУ ТЭС. Совместно с потребителями и ведущими институтами энергетики специалисты ПО “ТОКЕМ” разработали новые требования к качеству ионообменных смол и технические условия, регламентирующие эти требования, получили разрешительные документы на промышленный выпуск и применение ионитов

Таблица 1. Номенклатура катионитов марки ТОКЕМ

Марка катионита	Тип	Класс	Матрица	Структура
ТОКЕМ-100 (H, Na)	СиК	П	Стирол-ДВБ	Гелевая
ТОКЕМ-200 (H)	СлК	П	Акрил-ДВБ	Макропористая
ТОКЕМ-250 (H)	СлК	П	Акрил-ДВБ	»
ТОКЕМ-140 (H, Na)	СиК	М	Стирол-ДВБ	Гелевая
ТОКЕМ-140-10 МВ (R)	СиК	М	Стирол-ДВБ	»

Примечание. СиК – сильнокислотный катионит; СлК – слабокислотный катионит; П – полидисперсный класс; М – монодисперсный класс; ДВБ – дивинилбензол.

новых марок. Значительно расширился ассортимент ионообменных материалов, предлагаемый потребителю. Для защиты предприятия и потребителей от недобросовестных поставщиков некачественной продукции и в связи с расширением ассортимента ионитов возникла необходимость перехода на фирменное обозначение ионообменных смол под торговой маркой “ТОКЕМ”. Номенклатура наиболее востребованных типов катионитов, выпускаемых на ПО “ТОКЕМ” и предназначенных для водоподготовки на ТЭС, представлена в табл. 1.

Для применения в прямоточных схемах H- и Na-катионирования воды на заводе производится сильнокислотный катионит ТОКЕМ-100 (H, Na) улучшенного полидисперсного гранулометрического состава, который хорошо зарекомендовал себя на предприятиях водоподготовки, в том числе и на объектах тепловой энергетики. Для использования в схемах с H-катионитными фильтрами, работающими в режиме с “голодной” регенерацией, выпускаются макропористые слабокислотные катиониты промышленного, а также пищевого класса ТОКЕМ-200 (H) и ТОКЕМ-250 (H) соответственно.

В 2012 г. в соответствии с современными тенденциями развития водоподготовительных технологий начато производство монодисперсных сополомеров и ионообменных смол. Уникальная технология получения монодисперсных продуктов разработана силами специалистов ПО “ТОКЕМ” и запатентована. Для применения в противоточных схемах H- и Na-катионирования воды синтезирован и выпускается монодисперсный сильнокислотный катионит ТОКЕМ-140 (H, Na), для обессоливания турбинных и загрязненных конденсатов – монодисперсный сильнокислотный катионит с повышенной степенью сшивки ТОКЕМ-140-10 МВ (R) [7].

В последние годы существенно обновился и ассортимент смол зарубежных фирм-производителей, представленных на российском рынке. Помимо торговых марок США и Германии, таких как AmberLite, Purolite и Lewatit, качество смол

которых подтверждено многолетним опытом их эксплуатации на различных объектах энергетики, на российском рынке появились иониты новых марок, в основном выпускаемые изготовителями стран БРИКС (Китая и Индии) или совместными с Россией производствами (табл. 2). В табл. 3 представлен перечень катионитов, выпускаемых различными производителями и предназначенных для обессоливания и умягчения воды на ТЭС.

Появление на российском рынке ионитов новых торговых марок обусловлено желанием потребителей сократить затраты на их приобретение вследствие значительного увеличения цены на ионообменные материалы производства США и стран Европы. Но при принятии решения о замене дорогих импортных смол на более дешевые аналоги следует учитывать, что сокращение затрат на закупку ионитов может привести к увеличению эксплуатационных затрат на водопотребление-водоотведение и закупку реагентов при использовании некачественного ионообменного материала или при несоответствии смолы конкретным условиям эксплуатации. Также при применении некачественных смол можно ожидать увеличения периодичности их замены и досыпки в фильтры, что в конечном счете приведет к дополнительному повышению затрат на их закупку. Поэтому данное решение требует глубокой проработки и проведения полноценных исследований.

Для определения потенциальной возможности использования ионитов новых марок, а также подтверждения качества смол, давно эксплуатируемых на ВПУ отечественных предприятий энергетики, специалисты ВТИ проводят лабораторные испытания образцов в соответствии с требованиями, изложенными в [8].

Результаты лабораторных испытаний сильнокислотных катионитов полидисперсного гранулометрического состава представлены в табл. 4. При сравнении технологических характеристик выделяются катиониты Lewatit C 249 и Trilite SCR-B, которые характеризуются высокой динамической обменной емкостью (ДОЕ), осмотической стабильностью (ОС) и механической проч-

Таблица 2. Марки ионитов, предназначенных для применения на ВПУ ТЭС

Торговая марка ионита	Владелец торговой марки	Производитель	Страна производства
ТОКЕМ*	ПО “ТОКЕМ” (Россия)		Россия
AmberLite**	DuPont de Nemours Inc. (США)	Specialty electronic materials Italy s.r.l.	Италия
		DSP S.A.S.	Франция
		Rohm and Haas Shanghai Chemical Industry Co., Ltd	Китай
Lewatit**	LANXESS Deutschland GmbH (Германия)	LANXESS Deutschland GmbH	Германия
		LANXESS India Private Limited	Индия
Purolite** Puropack** Supergel**	Brotech Corp. (США)	Purolite Ltd	Румыния, Китай
Trilite*	Samyang Corporation (Южная Корея)		Южная Корея
ГРАНИОН*	ООО “Гранион” (Россия)	Jiangsu Suqing Water Treatment Engineering Group Co., Ltd	Китай
СМ*	ООО РКХЭП “СМОЛЫ” (Россия)	Hebi Higer Chemical Technology Co., Ltd	
INDION*	Ion Exchange (India) Ltd (Индия)		Индия
TULSION**	Thermax Limited (Индия)		

* Отбор образцов ионитов выполнялся на месте их производства.

** Опыт эксплуатации ионитов на отечественных объектах энергетики более 20 лет.

ностью (МП), а также оптимальными показателями гранулометрического состава (объемной долей фракции 0.315–1.250 мм $v_{фр}$, коэффициентом однородности $K_{одн}$ и эффективным размером зерна $d_{эф}$). Качество катионита ТОКЕМ-100 в целом соответствует уровню качества его зарубежных аналогов. Отмечаются сопоставимые значения показателей гранулометрического состава, динамической обменной емкости, осмотической стабильности. Механическая прочность этого катионита разных партий имеет широкий разброс, поэтому в некоторых случаях при переводе ВПУ с зарубежных катионитов на российскую смолу могут увеличиваться эксплуатационные потери фильтрующего материала. Так, например, по данным ГПО “Белэнерго” усредненный годовой расход российских сильнокислотных катионитов, применяемых в схемах подготовки добавочной обессоленной воды, составляет 10% против 5% для аналогичных катионитов производства США и стран Европы [9]. При этом затраты на досыпку ионообменных фильтров могут быть компенсированы разницей в цене при закупке российского и зарубежных катионитов.

Результаты лабораторных испытаний слабокислотных катионитов представлены в табл. 5, из которых следует, что наилучшими технологическими

характеристиками обладает слабокислотный катионит ГРАНИОН СWP-1. Смола выгодного отличается от рассмотренных аналогов высокой динамической обменной емкостью, оптимальными показателями гранулометрического состава, а также высокими прочностными характеристиками. Также можно отметить эффективный гранулометрический состав, высокие емкостные характеристики и отличную осмотическую стабильность катионитов ТОКЕМ-200 и ТОКЕМ-250.

В табл. 6 приведены результаты лабораторных испытаний сильнокислотных катионитов однородного гранулометрического состава. Катиониты AmberLite HPR1200 и Trilite MC-08 обладают наилучшими технологическими характеристиками для применения в противоточных схемах обессоливания и умягчения воды. При этом определяющим фактором является оптимальный гранулометрический состав, характеризующийся низким коэффициентом однородности, небольшим средним диаметром зерна $d_{ср}$ и высокой объемной долей фракции 0.5–0.8 мм в сочетании с высокими емкостными и прочностными характеристиками. Опыт испытаний и наладки противоточных установок показывает, что для катионитов гранулометрический состав оказывает более выраженное

Таблица 3. Перечень катионитов, выпускаемых различными производителями

Сильнокислотные катиониты полидисперсного гранулированного состава, матрица – стирол-ДВБ, структура – гелевая	Сильнокислотные катиониты однородного гранулированного состава, матрица – стирол-ДВБ, структура – гелевая	Слабокислотные (карбоксильные) катиониты матрица – акрил, структура – макропористая
ТОКЕМ-100 (H)* ТОКЕМ-100 (Na)*	ТОКЕМ-140 (H) ТОКЕМ-140 (Na) ТОКЕМ-140-10 MB (R)**	ТОКЕМ-200 (H)*** ТОКЕМ-250 (H)****
AmberLite IRC120 H AmberLite IRC120 Na	AmberLite HPR1200 H AmberLite HPR1200 Na AmberLite HPR1300 H** AmberLite HPR1300 Na** AmberLite HPR 650 H**	AmberLite IRC83 H***
Lewatit C 249*	Lewatit MonoPlus S 108 H Lewatit MonoPlus S 108	Lewatit CNP 80*** Lewatit CNP LF****
Purolite C100H Purolite C100 Purolite C100MBH* Purolite C100MB*	Puropack PPC100H Puropack PPC100 Supergel SGC650H** Supergel SGC650**	Purolite C 104Plus*** Purolite C 104EPlus****
Trilite SCR-B	Trilite MC-08H Trilite MC-08 Trilite MC-10H** Trilite MC-10** Trilite UPRC120U**	Trilite WAC10L****
ГРАНИОН CS-7 (H) ГРАНИОН CS-7 (Na)	—	ГРАНИОН CWP-1 (H) IG*** ГРАНИОН CWP-1 (H) FG****
CM-1700 (H)* CM-1700 (Na)* CM-1800 (H)* CM-1800 (Na)*	—	CM-7001(H)****
INDION 225H INDION 225Na	—	—
TULSION T-42 H TULSION T-42 Na TULSION T-42 H SM* TULSION T-42 Na SM*	TULSION T-42 H UPS TULSION T-42 Na UPS	TULSION CXO-12MP H***

* Улучшенный гранулометрический состав.

** Повышенная степень сшивки.

*** Промышленный класс.

**** Пищевой класс.

влияние на эффективность эксплуатации, нежели для анионитов [4].

Катионит ТОКЕМ-140 относится к ионитам монодисперсного класса (с коэффициентом однородности не более 1.1), но отличается от наилучших аналогов более крупными зернами. Это отклонение при его эксплуатации при скоростных режимах фильтрования будет приводить к ухудшению качества очистки воды, снижению рабочей обменной емкости или увеличению

удельного расхода реагента на регенерацию. По остальным определяемым показателям качество катионита соответствует уровню качества зарубежных аналогов.

Результаты лабораторных испытаний сильнокислотных катионитов однородного гранулометрического состава с повышенной степенью сшивки представлены в табл. 7. Катионит ТОКЕМ-140-10 MB (R) обладает наилучшими технологическими показателями для примене-

Таблица 4. Технологические характеристики полидисперсных сильнокислотных катионитов

Марка катионита	ДОЕ, мг-экв/дм ³	Гранулометрический состав			ОС, %	МП, г/гранула
		$v_{фр}$, %*	$K_{одн}$	$d_{эф}$, мм		
ТОКЕМ-100	450–470	98.5–99.5	1.35–1.54	0.47–0.52	98.8–100.0	600–1400
Lewatit C 249	480	100.0	1.38	0.50	100.0	1060
Purolite C 100	430	100.0	1.33	0.45	99.4	1280
Purolite C 100MB	450	97.5	1.61	0.57	100.0	600
Trilite SCR-B	480	100.0	1.48	0.50	99.8	990
ГРАНИОН CS-7	480	97.5	1.70	0.56	100.0	800
CM-1700	470	100.0	1.50	0.48	99.6	760
CM-1800	455	99.0	1.41	0.54	100.0	1265
INDION 225	460	97.0	1.73	0.45	99.0	1240
TULSION T-42	400	99.5	1.56	0.50	100.0	470
TULSION T-42 SM	405–410	97.0–99.5	1.37–1.38	0.60–0.63	98.8–100.0	880–980

* Объемная доля для фракции 0.315–1.250 мм.

Таблица 5. Технологические характеристики слабокислотных катионитов

Марка катионита	ДОЕ, мг-экв/дм ³	Гранулометрический состав			ОС, %	МП, г/гранула
		$v_{фр}$, %***	$K_{одн}$	$d_{эф}$, мм		
ТОКЕМ-200* ТОКЕМ-250**	2300–2520	99.5–100.0	1.36–1.57	0.47–0.51	99.8–100.0	640–1200
AmberLite IRC83*	2100	100.0	1.50	0.55	99.8	1760
Lewatit CNP 80* Lewatit CNP LF**	2110–2320	96.0–100.0	1.48–1.75	0.40–0.56	100.0	1600–1840
Purolite C 104Plus* Purolite C 104EPlus**	2000	100.0	1.75	0.48	99.6	280
Trilite WAC10L*	2200	100.0	1.27	0.55	100.0	810
ГРАНИОН CWP-1 IG* ГРАНИОН CWP-1 FG**	2320–2850	99.0–100.0	1.41–1.60	0.46–0.48	99.6–100.0	900–1270
CM-7001**	2050	99.0	1.28	0.71	100.0	890
TULSION CXO-12MP*	1170	98.5	1.60	0.45	99.6	865

* Промышленный класс.

** Пищевой класс.

*** Объемная доля для фракции 0.315–1.250 мм.

ния в условиях, характерных для конденсатоочисток. Гранулометрический состав катионита характеризуется низким коэффициентом однородности, небольшим средним диаметром зерна и большой объемной долей фракции 0.5–0.8 мм (низким содержанием мелких фракций), что при высокоскоростных режимах фильтрования обеспечивает высокую кинетику ионного обмена при относительно низком перепаде давления на слое фильтрующего материала. Катионит обладает довольно высокими осмотической стабильно-

стью и механической прочностью, что позволяет применять его в агрессивных условиях эксплуатации, характерных для схем очистки турбинных конденсатов.

Для ионообменных смол с положительными результатами первичной экспертизы, учитывая отсутствие стабильности значений по нескольким технологическим характеристикам для различных партий ионитов либо достаточной статистики, позволяющей судить о стабильности показателей, при поступлении этих смол на объ-

Таблица 6. Технологические характеристики сильнокислотных катионитов однородного гранулометрического состава

Марка катионита	ДОЕ, мг-экв/дм ³	Гранулометрический состав*			ОС, %	МП, г/гранула
		$v_{фр}$, %**	$K_{одн}$	$d_{ср}$, мм		
ТОКЕМ-140	475–490	95.0–99.5	1.05–1.10	0.58–0.62	99.8–100	710–830
AmberLite HPR1200	485	99.5	1.05	0.50	99.6	800
Lewatit MonoPlus S 108	465–480	99.0	1.05–1.10	0.51	98.8–100.0	810–1520
Puopack PPC 100	470	96.5	1.20	0.52	100.0	1400
Trilite MC-08	495	98.5	1.05	0.50	100.0	780
TULSION T-42 UPS	450	89.5	1.20	0.73	99.6	435

* Показатели гранулометрического состава определены методом мокрого отсева.

** Объемная доля для фракции 0.5–0.8 мм.

Таблица 7. Технологические характеристики сильнокислотных катионитов однородного гранулометрического состава с повышенной степенью шливки с осмотической стабильностью 100%

Марка катионита	ДОЕ, мг-экв/дм ³	Гранулометрический состав*			МП, г/гранула
		$v_{фр}$, %**	$K_{одн}$	$d_{ср}$, мм	
ТОКЕМ-140-10 MB (R)	480	99.0	1.05	0.50	970
AmberLite HPR1300	480	97.0	1.20	0.56	940
AmberLite HPR650	450	98.5	1.15	0.61	1060
Supergel SGC650	490	99.0	1.20	0.60	1010
Trilite MC-10	510	96.5	1.05	0.50	1100
Trilite UPRC120U	500	96.5	1.05	0.50	730

* Показатели гранулометрического состава определены методом мокрого отсева.

** Объемная доля для фракции 0.5–0.8 мм.

екты эксплуатации необходимо проводить входной контроль их качества. Поскольку фактические технологические показатели работы ионитов в значительной мере зависят от конкретных условий эксплуатации, при отсутствии опыта эксплуатации смол на конкретном объекте рекомендуется проведение пилотных испытаний образцов на воде конкретного водоисточника и/или опытно-промышленной эксплуатации.

В последние годы поднимается вопрос о целесообразности использования динамической обменной емкости (ДОЕ) при контроле качества ионитов. Между тем авторы считают, что ДОЕ определяет работоспособность ионитов в динамических условиях фильтрования и существует хорошая корреляция между ДОЕ и рабочей обменной емкостью (РОЕ) катионитов, применяемых в прямоточных низкоскоростных технологиях катионирования.

При проведении сравнительных пилотных испытаний катионитов разных марок в рабочих условиях эксплуатации ВПУ специалисты ВТИ установили, что хотя катиониты одного типа и обладают различными ДОЕ, отношение значений ДОЕ и РОЕ ($E = РОЕ/ДОЕ$) для них практи-

чески одинаково, если РОЕ определяется в идентичных условиях испытаний для разных марок катионитов. Значения отношения емкостей, полученные при пилотных испытаниях сильнокислотных катионитов в рабочих условиях эксплуатации обессоливающей установки ООО ПГ “Фосфорит”, а также при пилотных испытаниях слабокислотных катионитов в рабочих условиях эксплуатации ВПУ подпитки теплосети филиала Березовская ГРЭС ПАО “Юнипро”, представлены в табл. 8.

Для определения зависимости РОЕ от ДОЕ авторы применили метод математической статистики. При проведении экспериментов была получена довольно высокая (по шкале Чеддока) связь между рассматриваемыми показателями с коэффициентами линейной корреляции Пирсона, равными 0.94 для сильнокислотных и 0.88 для слабокислотных катионитов [10]. Относительное отклонение ΔE значений E для отдельно взятой марки катионита от среднего значения составляет не более 2.5 и 2.0% для сильнокислотных и слабокислотных катионитов соответственно. Наличие таких отклонений можно объяснить погрешно-

Таблица 8. Коэффициент отношения рабочей и динамической обменной емкости катионитов

Марка катионита	ДОЕ, мг-экв/дм ³	РОЕ, мг-экв/дм ³	<i>E</i>	ΔE , %
Сильнокислотный катионит:				
ТОКЕМ-100	470	838*	1.78	+2.2
Lewatit C 267	480	824*	1.72	-1.6
Purolite C 100	430	746*	1.74	-0.5
Слабокислотный катионит:				
ТОКЕМ-250	2300	3120	1.36	+1.4
Lewatit CNP LF	2320	3111	1.34	+0.3
ГРАНИОН СWР-1	2390	3143	1.32	-1.7

* Для режима Н-катионирования на первой ступени.

стью методов измерения ДОЕ и РОЕ, а также внутритиповыми различиями самих катионитов (например, различиями в степени сшивки сополимера).

Ограниченный объем статистической выборки рассмотренных “пассивных” экспериментов (т.е. наблюдений без принудительного изменения исходных параметров) не позволяет говорить о значимости полученных коэффициентов корреляции и предполагает проведение дальнейших “активных” исследований в данном направлении.

Однако существование зависимости, близкой к линейной, между емкостными характеристиками, получаемыми в динамических условиях, также было определено специалистами ВТИ еще в 50-х годах прошлого века при проведении лабораторных испытаний сильнокислотных катионитов разных марок с изменением некоторых параметров эксперимента [11].

Располагая результатами нескольких исследований, авторы статьи допускают, что с помощью ДОЕ возможно оценить работоспособность катионитов в прямоточных низкоскоростных технологиях катионирования, провести сравнение по данному критерию двух разных марок катионитов, а также выполнить прогноз изменения РОЕ при переводе ВПУ с одной марки катионита на аналогичную. При этом следует учитывать, что только при значительном отличии ДОЕ можно ожидать заметного изменения РОЕ ввиду существования погрешности методов измерения этих показателей, а также возможных изменений условий эксплуатации на самой ВПУ (например, изменение качества обрабатываемой воды). Кроме того, могут несколько различаться значения показателей качества ионитов разных партий.

Как видно из представленных данных, российским потребителям для водоподготовки предлагается широкий выбор катионитов различных типов как зарубежного, так и российского произ-

водства. При этом их номенклатура дублируется большинством фирм-производителей. В то же время продолжают централизованные закупки сильнокислотных катионитов под устаревшей маркой КУ-2-8, требования к качеству которых регламентируются в [12]. К эквивалентной продукции участников процедуры закупок также предъявляются требования, регламентируемые в [12], изначально невыполнимые и ограничивающие конкуренцию участников. При этом не учитывается, что начиная с 70-х годов прошлого века, когда последний раз вносились изменения в редакцию этого документа, прошло достаточно времени, чтобы изменился уровень качества выпускаемых катионитов, а также появились катиониты новых типов, ранее не производившиеся отечественными изготовителями и позволяющие повысить эффективность эксплуатации ВПУ.

Сотрудники Всероссийского теплотехнического института, который остается ведущим квалифицированным представителем потребителя ионитов для водоподготовки, регулярно проводят их испытания и, учитывая происходящие на рынке ионообменных смол изменения, пополняют и обновляют известную базу данных об ионитах. На сегодняшний день (а также за последние 20 лет наблюдений) сильнокислотные катиониты, качество которых удовлетворяет требованиям, изложенным в [12], отсутствуют.

Как показывают результаты лабораторных испытаний, фактическое значение ДОЕ сильнокислотных катионитов полидисперсного гранулометрического состава разных производителей составляет 400–480 мг-экв/дм³ (см. табл. 4) при норме 526 и 520 мг-экв/дм³, установленной в [12] для катионита марки КУ-2-8 высшего и 1-го сорта соответственно.

Фактические значения ДОЕ, мг-экв/дм³, образцов катионита КУ-2-8 различных производи-

телей и поставщиков, определенные при последних испытаниях, приведены далее:

ПО “ТОКЕМ” (Россия)	465
ООО РКХЭП “СМОЛЫ” (Россия) совместно с Hebi Higer Chemical Technology Co., Ltd. (Китай)	465
ООО Сервисная компания “Олимп” (Россия)	430
ООО “Полифок” (Россия)	415

Качество рассмотренных образцов по ДОЕ не отвечает нормам [12], что не позволяет идентифицировать эти смолы как сильнокислотный катионит марки КУ-2-8. Фактические показатели качества катионита, заявленного как марка КУ-2-8 производства ПО “ТОКЕМ”, соответствуют технологическим характеристикам марки ТОКЕМ-100.

Результаты более ранних анализов образцов, заявленных как марка КУ-2-8, приведены в документе [13], по данным которого ДОЕ катионитов российского производства (440–470 мг-экв/дм³) также не удовлетворяло нормам [12].

Наблюдающееся изменение качества сильнокислотных катионитов, выразившееся в снижении ДОЕ, обосновывается улучшением осмотических свойств их органической матрицы, что позволило уменьшить годовые эксплуатационные потери фильтрующих материалов. Осмотическая стабильность сильнокислотных катионитов полидисперсного гранулометрического состава разных производителей в настоящее время составляет 98–100% (см. табл. 4) при норме 94.5 и 85%, установленной в [12] для катионита марки КУ-2-8 высшего и 1-го сорта соответственно.

Учитывая современный уровень качества существующих сильнокислотных катионитов, можно признать неправомерным использование производителями ионообменных смол наименования КУ-2-8, а также указание в технических заданиях на поставку сильнокислотных катионитов требований соответствия их характеристик нормам [12].

При формировании технических требований на закупку катионитов рекомендуется использовать документ [8], в котором установлены требования к ионообменным смолам по показателям, характеризующим их потребительские свойства, сформированные с учетом современного уровня качества, как российских, так и зарубежных ионитов, а также особенностей водоподготовительных технологий, в которых предполагается применение смолы.

ВЫВОДЫ

1. За последние годы ассортимент катионитов, предназначенных для применения на ВПУ ТЭС, значительно обновился и расширился, что выразилось в появлении на российском рынке не

только смол новых производителей и новых торговых марок, но и новых типов ионообменных материалов, специально разработанных для решения различных технологических задач.

2. Не остались неизменными и требования к качеству катионитов, сформировавшиеся с учетом изменения их технологических и физико-химических характеристик, а также в соответствии с тенденциями развития водоподготовительных технологий.

3. Разработанный в ВТИ стандарт, включающий в себя основные требования к применению ионитов на водоподготовительных установках тепловых электростанций, – единственный отечественный нормативный документ, регламентирующий современные требования к качеству и применению ионообменных смол.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Водоподготовка:** процессы и аппараты / А.А. Громогласов, А.С. Копылов, Н.П. Субботина, В.А. Мамет, А.П. Пильщиков. М.: Атомиздат, 1977.
2. **Вихрев В.Ф., Шкроб М.С.** Водоподготовка. М.: Энергия, 1973.
3. **РД 34.37.526-94.** Методические указания по применению ионитов на водоподготовительных установках тепловых электростанций. М.: ВТИ, 1994.
4. **Кривченкова Е.А.** Выбор ионообменных смол для эксплуатации в современных схемах обессоливания воды на ТЭС // Энергетик. 2013. № 9. С. 51–57.
5. **Высоцкий С.П., Карпенко Е.В.** Повышение эффективности работы фильтров смешанного действия в системах глубокого обессоливания воды // Вісті Автомобільно-дорожнього інституту. 2008. № 2 (7). С. 122–129.
6. **Подберезная В.Л., Волков В.М.** От “Карболита” до “Токема” 70 лет. М.: ООО “Азия-принт”, 2012.
7. **Кривченкова Е.А., Панфилова Л.А., Чернова И.А.** Исследование возможности импортозамещения ионитов, применяемых на ВПУ ТЭС // Энергетик. 2021. № 1. С. 38–43.
8. **СТО 00129840.34.37.009-2019.** Иониты на водоподготовительных установках тепловых электростанций. Основные требования. М.: Фонд “Энергия без границ”, 2019.
9. **СТП 09110.037.526-06.** Типовая инструкция по эксплуатации ионообменных материалов на водоподготовительных установках энергообъектов концерна “Белэнерго”. <https://energodoc.by/>
10. **Айвазян С.А., Мхитарян В.С.** Прикладная статистика и основы эконометрики. Т. 1: Теория вероятностей и прикладная статистика. М.: ЮНИТИ, 2001.
11. **Прохоров Ф.Г.** Руководящие указания по химическому обессоливаю воды ионитами. М.: Госэнергоиздат, 1957.
12. **ГОСТ 20298-74.** Смолы ионообменные. Катиониты. Технические условия. М.: Изд-во стандартов, 2003.
13. **СТО ВТИ 37.002-2005.** Основные требования к применению ионитов на водоподготовительных установках тепловых электростанций. Технологические рекомендации по диагностике их качества и выбору. М.: ВТИ, 2006.

An Analysis of the Range and Quality of Cation-Exchange Resins Available in the Russian Market and Intended for Use in Thermal Power Plant Water Treatment Installations

E. A. Krivchenkova^{a, *}, L. A. Panfilova^a, and I. A. Chernova^a

^a *All-Russia Thermal Engineering Institute, Moscow, 115280 Russia*

^{*}*e-mail: eakrivchenkova@vti.ru*

Abstract—The range and current quality level of cation-exchange resins available in the Russian market and intended for use in thermal power plant water treatment installations (WTIs) are analyzed. The article outlines changes that have emerged in the Russian market for the recent years and involved a significantly updated and extended range of cation-exchange resins that resulted from appearance of ion-exchange resins from new producers and new trademarks as well as new types of ion-exchange materials developed especially for dealing with various technological matters to be settled in the treatment of water at thermal power facilities. The article presents the main producers of ion-exchange resins and the types of cation-exchange resins offered by these companies to Russian customers. For determining the potential possibility of using new types of cation-exchange resins and confirming the quality of resins that have long been used in WTIs at domestic power industry enterprises, laboratory tests of samples in regard to the technological and physicochemical indicators characterizing their consumer properties were carried out. The results from comparison tests carried out on the samples of different types of cation-exchange resins produced by different manufacturers are considered, and the competitiveness of Russian types of resins is estimated. The modern quality level of the produced cation-exchange resins is estimated. It is established that, as of now, there are no cation-exchange resins whose quality complies with the requirements of the relevant state standard (GOST) issued in the former Soviet Union. It is also shown that the requirements of the regulatory document are not consistent with the quality of the produced cation-exchange resins that has been established taking into account the modern trends in the development of water-treatment technologies. The changes that occur in the quality and range of produced cation-exchange resins should be taken into account in drawing up the technical requirements for procuring ion-exchange materials and in selecting them.

Keywords: water treatment, water demineralization, water softening, cation-exchange resins, technological and physicochemical characteristics, grain size composition, dynamic exchange capacity, working exchange capacity, osmotic stability, mechanical strength