

Винахід відноситься до області обробки води, зокрема, до технології одержання глибоко пом'якшеної води з низькою лужністю реагентним пом'якшенням і іонним обміном і може бути використаний у теплоенергетиці для підготовки води для живлення парових, водогрійних котлів, а також у хімічній, харчовій та інших галузях промисловості.

Відомий спосіб очищення води реагентним пом'якшенням /СНП 2.04.02-84. Водоснабжение. Наружные сети и сооружения. Госстрой СРСР.-М.: Стройиздат, 1985.-с. 108./ [1]. Згідно способу [1] вода обробляється вапном або вапном і содою. У випадку обробки вапном залишкова жорсткість води на 0,4 - 0,8 г-екв/м³ більше постійної жорсткості вихідної води, а лужність складає 0,8 - 1,2 г-екв/м³. При обробці води вапном і содою залишкова жорсткість складає 0,5 - 1 г-екв/м³, а лужність - 0,8 - 1,2 г-екв/м³.

Недоліками способу [1] є велика жорсткість та значна лужність одержаної води.

Відомий спосіб одержання пом'якшеної води іонним обміном /СНП 2.04.02-84. Водоснабжение. Наружные сети и сооружения. Госстрой СССР.-М.: Стройиздат, 1985.-с. 111,113./ [2]. Згідно з способом [2] вода обробляється в іонообмінному фільтрі, завантаженому слабокислотним, наприклад, карбоксильним катіоном КБ-4, який регенерують розчином кислоти. Залишкова жорсткість обробленої води на 0,7 - 1,5 г-екв/м³ перевищує постійну жорсткість вихідної води, лужність складає 0,7 - 1,5 г-екв/м³, питома витрата кислоти - 1 г-екв/г-екв видалених катіонів жорсткості, робоча ємкість карбоксильного катіоніту - 500-600 г-екв/м³.

Як витікає, з суті, способу [2], він призначений для обробки природних вод, значення рН котрих знаходиться в межах 6,6 - 8,13, а відношення мольних концентрацій еквівалентів іонів 2 лужності та жорсткості складає 0,4 - 1,0/Лифшиц О.В. Справочник по водоподготовке котельных установок. Изд. 2-е, перераб. и доп. М.Энергия.-1976. С. 12 - 13. / [3].

Недоліками способу [2] є велика жорсткість та значна лужність очищеної води, низька робоча ємкість карбоксильного катіоніту.

Найбільш близьким до винаходу за технічною суттю та досягаємим результатом є спосіб очищення води, який включає реагентну обробку вихідної води, наприклад, гідроксидом кальцію та/або карбонатом натрію і наступне покращення її якості на катіоніті /СНП 2.04.02-84. Водоснабжение. Наружные сети и сооружения. Госстрой СССР.-М.: Стройиздат, 1985.-

Згідно з відомим способом [4] вихідна вода обробляється вапном або вапном та содою. У випадку обробки вапном залишкова жорсткість води на 0,4 - 0,8 г-екв/м³ більше постійної жорсткості вихідної води, а лужність складає 0,8 - 1,2 г-екв/м³. При обробці води вапном та содою залишкова жорсткість складає 0,5 - 1 г-екв/м³, а лужність - 0,8 - 1,2 г-екв/м³.

Отже, згідно з відомим способом [4], відношення мольних концентрацій еквівалентів іонів лужності та жорсткості в обробленій реагентами воді складає 0,12 - 2,4, оскільки величина постійної жорсткості природних вод досягає значення 6,6 г-екв/м³ [3].

Величина рН обробленої реагентами води знаходиться в межах 9 - 10,3 [3, стор. 18] Надлишки реагентів (вапна та соди) порівняно із мінімально необхідними кількостями за стехіометрією реакцій складають 0,3 - 1 г-екв/м³ води [4], що відповідає для прісних вод відносному надлишку реагенту 5 - 30% або питомим витратам реагенту 1,05 - 1,3 г-екв/г-екв видалених іонів жорсткості.

Глибоке пом'якшення води (до залишкової жорсткості 0,01 г-екв/м³) досягається наступним покращенням якості на сульфокатіоніті у натрієвій формі. Лужність води на цій стадії обробки не змінюється і дорівнює лужності реагентно пом'якшеної води (0,8 1,2 г-екв/м³). Виснажений катіоніт регенерують розчином хлориду натрію. Питомі витрати хлориду натрію встановлюють в залежності від потрібної жорсткості пом'якшеної води. Вони складають 100-300 г-екв видаляємих катіонітом іонів жорсткості, що еквівалентно питомим витратам солі 1,7 -5,1 г-екв/г-екв видалених іонів жорсткості. Робоча ємкість катіоніту складає 460-1400 г-екв/м³.

Це підтверджується і нашими даними при одержанні за відомим способом [4] із природної води (склад: лужність 4,0; жорсткість 5,3; вміст аніонів сильних кислот 1,5; у тому числі хлориди - 0,5; сульфати - 1 г-екв/м³) глибоко пом'якшеної до залишкової жорсткості 0,01 г-екв/м³ води. Так, залишкова лужність води після реагентного пом'якшення складає 0,8 -2,9 г-екв/м³ при значеннях рН 9,8 - 11,6 (мінімальні величини лужності досягаються при рН реагентно пом'якшеної води 10,2 - 10,3). Жорсткість реагентно пом'якшеної води складає 0,7 -2,7 г-екв/м³. Відношення мольних концентрацій еквівалентів іонів лужності і жорсткості в обробленій реагентами воді складає 0,4 - 4,1. Покращення якості реагентно пом'якшеної води на сульфокатіоніті призводить до одержання глибоко пом'якшеної води із залишковою жорсткістю 0,01 г-екв/м³ і лужністю, яка дорівнює лужності реагентно пом'якшеної води. Робоча ємкість катіоніту складає 656 - 850 г-екв/м³ (таблиця, приклади 9-12).

Таким чином, основними недоліками способу [4] є значна лужність одержаної води і невисока робоча ємкість катіоніту.

З викладеного вище випливає, що проблема підвищення якості одержаної води за рахунок зниження її лужності при одночасному глибокому пом'якшенні води актуальна і важлива.

Дійсно, наприклад, гранично припустима відносна лужність води (відношення лужності води до суми лужності і вмісту солей сильних кислот), призначеної для живлення парових котлів, в залежності від типу котла, складає 20 - 50% при жорсткості не більш 5 або 10 мг-екв/м³ в залежності від виду палива /Правила технической эксплуатации электрических станций и сетей. М.: Энергоатомиздат, 1989. - с. 147, 149/ [5]. Для вказаного вище складу природної води гранично допустима величина відносної лужності 20% відповідає лужності одержаної води 0,66 г-екв/м³. У випадку застосування води для підживлення тепломережі лужність і жорсткість води регламентується виходячи з умов, які виключають утворення карбонатних відкладень [3, с 154 - 155], котрі визначаються в залежності від режиму експлуатації.

В основу винаходу поставлена задача розробити такий спосіб очищення води, котрий забезпечив би за рахунок підбору режиму реагентної обробки води і типу застосовуваного катіоніту досягнення технічного результату - підвищення якості очищеної води внаслідок зменшення лужності при її глибокому пом'якшенні

з одночасним підвищенням робочої ємкості катіоніту.

Для рішення поставленої задачі пропонується спосіб очищення води, який включає реагентну обробку вихідної води, наприклад, гідроксидом кальцію та/або карбонатом натрію і її наступне коректування на катіоніті, в якому, згідно з винаходом, реагентну обробку здійснюють до досягнення рН води 8,5 - 11,6 і відношення мольних концентрацій еквівалентів іонів лужності та жорсткості 1,2 - 4,1, а як катіоніт застосовують карбоксильний катіоніт.

Нами встановлено, що реагентна обробка води до значення рН в інтервалі 8,5 - 11,6 і відношення мольних концентрацій еквівалентів іонів лужності (суми бікарбонат- і карбонат іонів) та жорсткості 1,2-4,1 з наступним коректуванням на карбоксильному катіоніті забезпечує одержання глибоко пом'якшеної води з низькою лужністю при підвищенні робочої ємкості катіоніту. Одержаний результат є несподіваним.

Дійсно, відомо, що обробка природної води сульфокатіонітом дозволяє знизити її жорсткість до значень в інтервалі 0,05 - 0,1 г-екв/м³ [4, стор.109]. Згідно [2, стор.111, 113]

5 обробка природної води карбоксильним катіонітом КБ-4 дозволяє одержати воду із жорсткістю, яка перевищує постійну жорсткість вихідної води на 0,7 - 1,5 г-екв/м³, тобто з більшою жорсткістю, ніж при застосуванні сульфокатіоніту. Робоча ємкість карбоксильного катіоніту (500-600 г-екв/м³, [2], стор.НЗ) близька до мінімальної робочої ємкості сульфокатіоніту в способі [4] (460 - 1400 г-екв/м³). Отже, явно не можна було припустити, що обробка карбоксильним катіонітом (замість сульфокатіоніту), води, яка одержана реагентним пом'якшенням, склад котрої характеризується інтервалом значень рН, які заявляються і відношенням мольних концентрацій еквівалентів іонів лужності та жорсткості, дозволить очистити воду до залишкової жорсткості 0-0,01 г-екв/м³ при підвищенні робочої ємкості катіоніту до 880 - 2406 г-екв/м³.

Таким чином, одержання глибоко пом'якшеної води з низькою лужністю і підвищення робочої ємкості катіоніту при реалізації запропонованого способу не є наслідками використання відомих прийомів, а гарантуються реагентною обробкою води до значення рН в інтервалі 8,5 - 11,6 і відношення мольних концентрацій еквівалентів іонів лужності і жорсткості в інтервалі 1,2-4,1 з наступним коректуванням складу води на карбоксильному катіоніті.

За відомим способом [4], пом'якшену воду такої ж якості одержати неможливо (лужність води складає 0,8 - 2,9 г-екв/м³); робоча ємкість катіоніту по іонам жорсткості знаходиться у межах 656- 850 г-екв/м³.

Запропонований спосіб очищення води забезпечує досягнення таких технічних показників: лужність 0,05 - 0,66 г-екв/м³; жорсткість - не більш 0,01 г-екв/м³; робоча обмінна ємність катіоніту - 880 - 2406 г-екв/м³; питома витрата кислоти - 0,19 - 0,72 г-екв/г-екв.; питома витрата вапна і соди - 0,57 - 1,34 г-екв/г-екв., сума питомих витрат реагентів - 1,29 -1,69 г-екв/г-екв.

Таким чином, сукупність суттєвих ознак є необхідною і достатньою для досягнення забезпечуваного винаходом технічного результату - підвищення якості одержаної води внаслідок зменшення лужності при її глибокому пом'якшенні з одночасним підвищенням робочої ємкості катіоніту.

Використання запропонованого способу дозволяє поліпшити екологічні показники процесу пом'якшення води - зменшити скид солей у навколишнє середовище за рахунок скорочення питомих витрат реагентів.

Спосіб реалізується наступним чином.

Вихідну воду піддають реагентній обробці, наприклад, вапном і/або содою. Як реагенти для такої обробки можуть використовуватися і інші речовини, наприклад, гідроксид натрію (як самостійно, так і спільно з вапном). У вихідну воду реагенти дозують в таких кількостях, щоб забезпечити одержання реагентно обробленої води з рН в інтервалі 8,5 - 11,6 і відношенням мольних концентрацій еквівалентів іонів лужності і жорсткості в інтервалі 1,2 - 4,1. Одержану воду відокремлюють від осаду, який випав, і пропускають через іонообмінний фільтр із завантаженим карбоксильним катіонітом, відрегенованим кислотою після попереднього циклу обробки води. В результаті одержують фільтрат - глибоко пом'якшену воду з жорсткістю і лужністю на рівні вимагаємих показників (жорсткість - не більше 0,01г-екв/м³, лужність - не більше 0,66г-екв/м³).

Після досягнення заданої гранично припустимої жорсткості або лужності фільтрату (пом'якшеної води) катіоніт регенерують з метою десорбції двозарядних катіонів кальцію і магнію (іонів жорсткості) розчином, який містить задану кількість кислоти. Відрегенований кислотою катіоніт відмивають водою і використовують в наступному циклі одержання води.

Жорсткість і лужність води визначають за загальноприйнятими методиками /Справочник химика-энергетика. Под общей редакцией С.МГурвича. М.: Энергия.-1972. т.1. с.391-397.-[6].

Приклад реалізації за винаходом.

Вихідну воду складу: лужність 4,0; жорсткість 5,3; вміст аніонів сильних кислот 1,5; в тому числі хлориди - 0,5; сульфати - 1г-екв/м³ обробляють вапном (ГОСТ 8677-76) і содою (ГОСТ 10689-75). Дози реагентів складають 4,8 і 1,7г-екв/м³ вихідної води. Осад, який виділився, відокремлюють від рідкої фази і одержують реагентно оброблену воду з наступними показниками: рН -10,3; жорсткість - 0,8г-екв/м³; лужність -1,2г-екв/м³. Відношення мольних концентрацій еквівалентів іонів лужності і жорсткості в реагентно обробленій воді (Л/Ж) дорівнює: 1,2/0,8 = 1,5.

Реагентно оброблену воду пропускають через скляну колонку, в котру завантажено 100см карбоксильного катіоніту Lewatit CNP 80 (в перерахунку на кислу форму), відрегенованого розчином кислоти після попереднього циклу обробки води. Оброблену в колонці воду збирають у ємкість і періодично аналізують на вміст іонів жорсткості (Ж) і лужності (Л): кожний з цих параметрів у фільтраті не повинен перевищувати гранично припустимого значення. Пропущення води припинили після досягнення значення величини жорсткості 0,01г-екв/м³. Лужність фільтрату виявилась рівною 0,2г-екв/м³.

Одержано 280дм³ пом'якшеної води. Катіоніт поглинув 280*(0,8-0,01)=221,2мг-екв іонів жорсткості. Якість кондиціонованої води відповідає вимогам до отриманої води: жорсткість - не більше 0,01г-екв/м³; відносна лужність (Л_{відн.}) - не більше 0,2 (20%), що відповідає для зазначеного складу вихідної води лужності не більше 0,66г-екв/м³.

Робоча ємкість катіоніту склала $221,2/0,1 = 2212 \text{ г-екв/м}^3$.

Відпрацьований катіоніт регенерують, для чого через колонку пропускають $2,8 \text{ дм}^3$ $0,1 \text{ н}$ сірчаної кислоти (ГОС 4204-77) і відмивають 1 дм^3 води. Відпрацьований регенераційний розчин об'ємом $3,8 \text{ дм}^3$ аналізують на вміст іонів жорсткості. В розчині виявилось 222 мг-екв іонів жорсткості. Таким чином, в розчин витиснена та ж кількість іонів жорсткості, що й поглинута у робочому циклі. Питома витрата сірчаної кислоти на видалення з вихідної води 1 г-екв іонів жорсткості дорівнює $100 \cdot 2,8 / [280 \cdot (5,3 - 0,01)] = 0,19 \text{ г-екв/г-екв}$, а вапна і соди - $(4,8 + 1,7) \cdot 280 / [280 \cdot (5,3 - 0,01)] = 1,23 \text{ г-екв/г-екв}$. Сумарна питома витрата реагентів склала $0,19 + 1,23 = 1,42 \text{ г-екв/г-екв}$ видалених з вихідної води іонів жорсткості (приклад 4 таблиці).

Для визначення граничних значень рН і відношення мольних концентрацій еквівалентів іонів лужності та жорсткості реагентно обробленої води проведені досвіди ідентично описаному вище прикладу, в яких зазначені величини варіювались за рахунок зміни доз вапна і соди. Результати наведені в таблиці.

Встановлено, що інтервали значень рН, які заявляються і відношення мольних концентрацій еквівалентів іонів лужності і жорсткості реагентно обробленої води вибрані з умов, які забезпечують високу якість кондиційованої води (жорсткість - не більше $0,01 \text{ г-екв/м}^3$, лужність - не більше $0,66 \text{ г-екв/м}^3$) і високу робочу ємкість катіоніту ($880 - 2406 \text{ г-екв/м}^3$).

При позамежному зменшенні рН реагентно обробленої води до значення меншого, ніж $8,5$ (таблиця, приклад 6), чи при позамежному зменшенні відношення мольних концентрацій еквівалентів іонів лужності і жорсткості (менше $1,2$) (таблиця, приклад 7) зростає жорсткість кондиційованої води.

Позамежне підвищення величини рН, наприклад, до $11,8$ (таблиця, приклад 8), супроводжується позамежним підвищенням відношення мольних концентрацій еквівалентів іонів лужності та жорсткості, яке досягає значення $4,3$. Це призводить до зменшення робочої ємкості катіоніту до значення, котре знаходиться на рівні робочої ємкості катіоніту у відомому способі.

Переваги запропонованого способу, порівняно з відомим підтверджуються даними таблиці. Використання запропонованого способу очищення води дозволяє підвищити якість кондиційованої води за рахунок зменшення її лужності з $0,8 - 2,9$ до $0,05 - 0,66 \text{ г-екв/м}^3$, тобто в $1,2 - 58$ разів при досягненні глибокого пом'якшення на рівні, що не перевищує $0,01 \text{ г-екв/м}^3$ з одночасним підвищенням робочої ємкості катіоніту з $656 - 850$ до $880 - 2406 \text{ г-екв/м}^3$, тобто в $1,04 - 3,67$ разів.

Треба підкреслити, що застосування запропонованого способу дозволяє зменшити скид солей у навколишнє середовище за рахунок скорочення витрат реагентів на регенерацію катіоніту.

Таблиця

№ п/ п	Вода після реагентної обробки		Підготовлена вода			Робоча ємкість катіоніту, г-екв/м ³
	РН	Л/Ж	Ж, г-екв/м	Л, г-екв/м	Л _{відн.}	
Пропонований спосіб						
1	8,5	1,6	0,008	0,66	0,20	1976
2	9,5	3,8	0,005	0,66	0,20	880
3	10,1	1,2	0,01	0,05	0,02	2406
4	10,3	1,5	0,01	0,20	0,07	2212
5	11,6	4,1	0	0,66	0,20	990
Позамежні значення						
6	8,3	1,4	0,015	0,50	0,16	2261
7	10,2	1,1	0,03	0,05	0,02	2600
8	П,8	4,3	0	0,66	0,20	805
Прототип						
9	9,8	0,5	0,01	1,4	0,32	840
10	10,2	0,4	0,01	0,8	0,22	850
11	10,3	1,5	0,01	1,2	0,29	711
12	11,6	4,1	0,01	2,9	0,43	656