

Винахід відноситься до галузі підготовки води методом зворотного осмосу і може бути використаний в теплоенергетиці, хімічній та інших галузях промисловості для одержання живильної води енергетичних котлів та систем паротворення в аміачному виробництві, забезпечує захист навколишнього середовища в галузі водоспоживання і захист рік від стоків, які містять шкідливі хімічні речовини.

Раціональне використання водних ресурсів, пошуки і впровадження нових технологій очищення природних джерел водопостачання - одна з головних проблем сучасності.

Тривала та безперебійна експлуатація агрегату з виробництва аміаку залежить від системи паротворення. Її ефективність і надійність у роботі практично цілком залежить від якості живильної води.

Існують різні способи очищення вихідної води від домішок. В Україні основними способами отримання глибокодемінералізованої води є іонний обмін та дистиляція. Іонний обмін широко застосовується в багатьох галузях промисловості для глибокого знесолення води з мінералізацією до 2г/л [1. Ю.С. Веселов, Л.С. Лавров, Н.І. Рукобратський Водочисне обладнання, Ленінград, Машинобудування., 1985р.с.21-24.].

Недоліками іонного способу знесолення є обмеженість або неможливість використання природних вод з високою мінералізацією, значні втрати хімічних реагентів та й утворення великого обсягу стічних вод. Природа іонного обміну є такою, що потребує витрачання реагентів для відновлення обмінної здатності іонітів (кислота, луг, поварена сіль) у 3-5 разів вище стехіометричних витрат, тобто на один грам-еквівалент солей, що поглинаються, потрібно 3-5 грам-еквівалентів реагентів. Одночасно зі збільшенням витрат реагентів збільшуються і питомі витрати на власні потреби води та електроенергії. Витрачання води на власні потреби у вигляді високомінералізованих стічних вод складають 25-30% від загального обсягу знесоленої води іонним способом.

У випадку, якщо вихідна вода мала солевміст вище 2г/л, передбачалася технологія демінералізації води із застосуванням випарних установок. [2. Л.О. Кульський, В.Ф. Накорчевська, Хімія води., Київ, Вища школа, 1983р. с.182-183].

На БАТ «Концерн Стирол» для одержання дистилату експлуатувалися дві багатоступінчасті випарні установки з випарниками типу 1-1000. Дистилат цих установок із солевмістом до 10мг/дм подається як вихідна вода для фільтрів змішаної дії водопідготовок агрегатів аміаку, і використовується як живильна вода для котлоагрегатів ГМ-50-1 з тиском 4,0МПа. Вихідною водою для передочисток випарних установок служила суміш річкового і регенераційного стоків іонообмінних водопідготовок аміаків із загальною мінералізацією 3-4г/л. [3. Технологічний регламент цеху хімічної підготовки, БАТ "Концерн Стирол", м. Горлівка, 1996р. с.2-3]

До недоліків випарної технології демінералізації води насамперед варто віднести високу собівартість отримання дистилату за рахунок високих енергетичних витрат і низьку мобільність по навантаженню.

У світі зазначених вище недоліків великий інтерес представляє безреагентний мембранний метод очищення води - зворотний осмос. Зворотний осмос є універсальним методом знесолення морської води, що дозволяє одержати питну воду із розчинів з різним складом та концентрацією солей [4. Патент Росії N2223919, МПК<sup>7</sup> C02F1/00, C02F1/44, опубл. 20.02.2004р.], а також для приготування особливо чистої води у фармацевтичній і біологічній галузях [5. Патент Росії N2073359, МПК<sup>7</sup> C02F9/00, опубл. 2.10.1997р.]. Однак цей метод дотепер не знайшов промислового застосування при підготовці живильної води для систем паротворення в аміачному виробництві.

Найбільш близьким по технічній сутності та результатів, що досягається, до заявленого технічного рішення є спосіб отримання глибоко демінералізованої води для систем паротворення аміачного виробництва, що полягає в заборі річкової води, її реагентній обробці в освітлювачах вапном і коагулянтном, попередньої фільтрації механічних і зважених часток на першій стадії очищення, остаточному очищенню зважених часток у патронних фільтрах другого ступеня, часткової демінералізації в третьому ступені очищення, наступному вилученні вуглекислоти з декарбонізаторів і остаточної демінералізації у фільтрах змішаної дії [6. Постійний технологічний регламент №70 установки глибокого знесолення води Об'єднаного аміачного заводу, м. Горлівка 1997р. с.13-17.]

У відомій технології вихідною водою для водопідготовки служить річкова вода з каналу «Сіверський Донець - Донбас» із загальним солевмістом до 500мг/л. Загальний обсяг забору річкової води склав 1000м<sup>3</sup>/г. Часткову демінералізацію води проводять послідовним двоступінчастим катіонуванням і аніонуванням з доочищенням у фільтрах змішаної дії, проводячи наступну регенерацію фільтрів розчинами сірчаної кислоти і їдкого натрію; відпрацьовані регенераційні й відмивочні води скидають у резервуар стічних вод.

Недоліком відомого способу є дефіцит води в каналі «Сіверський Донець-Донбас», висока собівартість отримання живильної води, великі питомі витрати на власні потреби води, тепла й електроенергії, велике витрачання хімічних реагентів, скидання кислот і лугів у навколишнє середовище, що негативно позначається на екологічній обстановці в регіоні. Висока собівартість води приводить до зниження конкурентоспроможності продукції підприємства на світовому ринку в умовах жорсткої конкуренції.

В основу винаходу поставлена задача вдосконалення способу отримання глибокодемінералізованої води для систем паротворення аміачного виробництва, що виключає забір річкової води, застосовуючи в якості вихідної води високомінералізовані біологічно очищені стічні води хімічного виробництва, зливові стоки, шахтні води та інше, створивши при цьому замкнуту систему водоспоживання, використовуючи для очищення води від розчинених домішок безреагентну мембранну технологію зворотного осмосу, яка забезпечує якість води, що відповідає вимогам, пропонованим до якості живильної води для систем паротворення високого і середнього тиску, підвищуючи при цьому ефективність використання вихідної води, запобігаючи, або істотно зменшуючи, засолення водних джерел, заощаджуючи енергію й одночасно створюючи умови для отримання мінеральної сировини, повареної солі.

Поставлена задача вирішується тим, що, у способі отримання глибоко демінералізованої води для систем паротворення аміачного виробництва, що полягає в заборі вихідної води, її реагентної обробці в освітлювачах вапном і коагулянтном, попереднім фільтруванні механічних і зважених часток на першій стадії очищення, остаточному очищенню зважених часток у патронних фільтрах другого ступеня, часткової демінералізації в третьому ступені очищення, наступному видаленні вуглекислоти в декарбонізаторах і остаточної

демінералізації у фільтрах змішаної дії, відповідно до винаходу, як вихідну воду використовують біологічно очищені стічні води хімічного виробництва, зливові стоки, регенераційні, стічні шахтні води або їх суміші з загальною мінералізацією до 4-6г/л, загальною твердістю до 30мг-екв/л і загальним мікробним числом до 10тис.од. у мл., як третій ступінь очищення використовують зворотньоосмотичне знесолення води., проводячи процес поділу на мембранах зі спектром фільтрації від 0,0001 до 0,001мкм, при тиску 2-2,5МПа, з одержанням пермеату і концентрату, відводячи перший на декарбонізацію й остаточну демінералізацію у фільтрах змішаної дії до загального солевмісту 0,2мг/л; отриманий концентрат піддають вторинній демінералізації в додатковому зворотньоосмотичному ступені під тиском 2,5-3,0МПа до солевмісту отриманого пермеату 150мг/л, при цьому у воду перед 1 ступінем очищення додають флокулянт і розчин гіпохлориту натрію; здійснюють знезаражування води подвійним хлоруванням і введенням оксидантів; у освітлену воду вводять розчин антинакипіну і розчин метабісульфату натрію; перед фільтрами попереднього очищення дозують сірчану кислоту в кількості, необхідній для підтримки рН води 5,0-7,0; очищення мембранних елементів проводять шляхом циркуляції через мембрани миючих, кислих і лужних розчинів.

Використання в якості вихідної води біологічно очищених стічних вод хімічного виробництва дозволить припинити забір річкової води і допоможе вирішити проблеми концерну, пов'язані з нестачею водних ресурсів у Донбасі.

Застосування зворотньоосмотичного поділу води дозволить використовувати для потреб водопідготовки в якості вихідної води замість дефіцитної річкової води зливові стоки, шахтні стічні води та інші, що відрізняються від природних вод високим загальним солевмістом 4-6г/л і загальною твердістю до 30мг-екв/л. і отримати живильну воду із загальним солевмістом 0,2мг/л, що відповідає вимогам стандарту підприємства СТП 42-97 для пароутворюючих установок аміачного виробництва, організувати замкнений цикл по воді, виключити використання хімічних реагентів, що вносили свою частку шкідливого впливу на навколишнє середовище, створивши унікальну систему захисту навколишнього середовища в галузі водоспоживання і захисту рік Донбасу від забруднених стоків.

Метод отримання демінералізованої води зворотним осмосом, заснований на процесі фільтрації молекул чистої води з розчину при створенні тиску, що перевищує осмотичне, у напрямку від розчину до прісної води через напівпроникну перегородку. При спектрі фільтрації від 0,0001-0,001 відбувається баромембранний процес поділу речовин з молекулярними масами 100-200 дальтон. Через пори проходять молекули води і не проходять іони солей, розчинені у воді.

Відмінною здатністю установок зворотного осмосу є простота їхньої конструкції і експлуатації. Основними вузлами цих установок є пристрої для створення тиску і розділові осередки з напівпровідниковими мембранами. Це обумовлює застосування зворотного осмосу для глибокої демінералізації промислових стічних вод і природних забруднень.

Демінералізація води методом зворотного осмосу відбувається без фазових перетворень, енергія, при цьому, в основному витрачається на створення тиску вихідної води. Робочий тиск в установках по знесоленню води підтримують на рівні 2-2,5МПа, оскільки їх продуктивність визначається різницею між робочим і осмотичним тиском. Нижня межа обмежена зниженням інтенсивності фільтрації, верхнім порушенням прямопропорційної залежності між прикладеним тиском і продуктивністю мембрани.

Робота нового обладнання за новою технологією на базі зворотного осмосу дозволить вивести з експлуатації водопідготовку демінералізації води методом іонного обміну, і цілком закрити одну з енергетичних котелень, скоротити викид шкідливих речовин у навколишнє середовище.

Демінералізація концентрату, збільшує ступінь використання вихідної води, підвищує продуктивність установки в цілому по пермеату, забезпечуючи живильною водою додатково пароутворюючі установки середнього тиску, скорочує обсяг скидів. Зі скороченням обсягів скидів і збільшення концентрації солей у концентраті, додатковий ступінь демінералізації води служить підготовчим етапом для подальшого виділення цих солей з можливістю отримання мінеральної сировини, товарного продукту, мінімізувати негативний вплив на навколишнє середовище.

Попередня реагентна обробка вихідної води дозволить осмотичній установці якісно і надійно здійснити процес демінералізації.

Заявлена послідовність стадій обробки стічних вод і їхній взаємозв'язок дозволить створити ефективну і надійну технологію знесолення води у великих обсягах для систем паротворення, при порівняно малих питомих енерговитратах, скорочених об'ємах стоків, поліпшенні екології.

На мал.1 представлена принципова схема здійснення заявленого способу.

Схема містить у собі двошаровий фільтр 1, фільтр попереднього очищення 2, установку зворотного осмосу 3, декарбонізатор 4, фільтр змішаної дії 5, фільтр доочищення 6, збірник демінералізованої води 7, установку демінералізації отриманого концентрату методом зворотного осмосу 8.

Спосіб здійснюється таким чином.

Біологічно очищені стічні води із загальним солевмістом 4-6г/л, загальною твердістю до 30мг-екв./л і загальним мікробним числом до 10тис.од. у мл., пройшовши попереднє очищення від глибодисперсних часток в освітлювачах і механічних фільтрах по трубопроводах подають до двошарових фільтрів 1, призначених для видалення з води глибодисперсних, зважених і колоїдних часток після реагентної обробки води. Перед подачею води у фільтри 1 роблять її коагуляцію, проводять процес вилучення заліза, хлорування. Для прискорення утворення пластівців й осадження колоїдно дисперсних часток у вихідну воду додають флокулянт і коагулянт, розчин гіпохлорита натрію.

Знезаражування води здійснюють подвійним хлоруванням і введенням оксидантів. При введенні хлору у воду відбувається окислювання органічних сполук, поліпшується коагуляція. Крім того, хлор руйнує залізо-органічні сполуки, що знаходяться в розчиненому стані і не відділяються при коагуляції, збільшує швидкість окислювання сполук Fe(II). Для з'єднання надлишку вільного хлору в потік води вводять метабісульфат натрію, тому що окислювач органічних сполук, хлор, руйнує мембрани зворотного осмосу. У прояснену воду вводять розчин антинакипіну. Усі N фільтрів 1 включені паралельно і працюють одночасно.

Вихідна вода під тиском до 0,6МПа насосами подається у верхню частину фільтра 1 через вхідний розподільний пристрій. Механічні домішки води затримуються фільтруючими шарами, а прояснена вода проходить через дренажну систему, розташовану в нижній частині апарату. Після фільтрів 1 у потік води вводять розчин антинакипіну, що нейтралізує речовини, що приводять до утворення шумовиння, і розчин метабісульфату натрію, призначений для зв'язування наявного у воді вільного хлору. Далі вода надходить на м вузлів попередньої фільтрації.

Для запобігання випадання солей заліза, марганцю в осад, для попередження карбонатних відкладень на мембранах установки зворотного осмосу на вхід у фільтри 2 дозується сірчана кислота в кількості, необхідній для підтримання рН 3,0-7,5. Ці фільтри служать в якості змішувальної камери і забезпечують рівномірний розподіл реагентів у потоці води перед її надходженням до мембран зворотного осмосу. Патронні фільтри попереднього очищення 2 призначені для остаточного очищення води від зважених часточок розміром більш ніж 5 мікронів. Як фільтруючий матеріал використовуються зібрані в касету патрони з пористого поліпропілену з розміром пір 5 мікронів.

3 фільтрів попереднього очищення 2 воду насосами з тиском подають на установку зворотного осмосу 3, у якій мінералізація солей відбувається на стадії поділу під тиском 2-2,5МПа. Вода очищається від іонів і молекул розчинених речовин. Процес зворотноосмотичного знесолення проходить в апараті рулонного типу. Вихідна вода подається на зовнішню поверхню рулонного фільтруючого елементу, рухається по турболізатору-роздільнику по спіралі до центра елементу. Вихідний розчин розділяється на два потоки: збіднений розчиненими речовинами пермеат і концентрат з підвищеним у порівнянні з вихідним розчином, змістом розчинених речовин. Після установок зворотного осмосу 3 пермеат з тиском до 5,5МПа подають до декарбонізаторів 4, призначених для видалення вуглекислоти, після них на доочищення у фільтри змішаної дії 5 установки демінералізації води для видалення будь-якої решти позитивно або негативно заряджених іонів з потоку води. Після фільтрів доочищення демінералізована вода із солевмістом до 0,2мг/л направляється в збірник демінералізованої води 7 і далі споживачам на підживлення систем паротворення аміачного виробництва.

Потік концентрату з установок зворотного осмосу 3 направляється на наступний ступінь демінералізації - до установки зворотного осмосу 8, в якій процес поділу відбувається під тиском 2,5-3,0МПа до солевмісту отриманого пермеату 150мг/л. Далі пермеат йде на живлення котлів середнього тиску, а концентрат з високим солевмістом направляють на фізико-хімічне очищення від азотовмісних сполук і повне біологічне очищення. Зі скороченням обсягів скидань і збільшення концентрації солей додатковий ступінь демінералізації води дозволяє отримати додаткову кількість живильної води, придатної для живлення котлів середнього тиску, служить підготовчим етапом для подальшої повної утилізації цих скидань з можливістю отримання сухих солей.

Очищення мембран роблять шляхом циркуляції через мембрани миючих кислих і лужних розчинів у міру забруднення.

Після кожної стадії очищення води передбачений контроль її якості. Вимір і контроль робочих параметрів, відбувається автоматично.

Очищені на біохімічистці до встановлених норм стічні води і концентрат направляють до ставки біологічного очищення. Прояснена вода зі ставка подається насосною станцією на концерн для повторного використання. Цикл по воді замикається.

Приклади здійснення способу.

Приклад 1 (Прототип). Для глибокодемінералізованої води систем паротворення трьох агрегатів аміаку були використані дві водопідготовки, в яких процес демінералізації води проводився методом іонного обміну на Н- катіонових і ОН- аніонових фільтрах послідовно з наступним доочищенням на фільтрах змішаної дії. Вихідною водою для цих водопідготовок служила річкова вода з загальною мінералізацією до 500мг/л. Загальний обсяг забору річкової води склав при цьому близько 1000м<sup>3</sup>/год.

Продуктивність кожної водопідготовки по частково демінералізованій воді складає 450м<sup>3</sup>/год., по демінералізованій воді 20м<sup>3</sup>/год., по конденсату 120м<sup>3</sup>/год. Якість отриманої глибокодемінералізованої води відповідає вимогам, викладеним у стандарті підприємства СТП-113-03-04-03.90-86.

При експлуатації іонообмінних смол на цих водопідготовках витратили 13,296кг/т хімічних реагентів (сірчаної кислоти і каустичної соди для проведення регенерацій). При цьому скидання рідких відходів склало 72м<sup>3</sup>/год. [Технологічний регламент №70 установи глибокого знесолення води корп.651, ОАЗ, БАТ «Концерн Стирол», м. Горлівка, 1997р.] Ці два фактори негативно позначалися на екологічній ситуації в регіоні.

Витрата електроенергії склала 2,81тис. квт. на 1000м<sup>3</sup> очищеної води, пари -0,9т/тп. Собівартість готування 1м<sup>3</sup> глибокознесоленої води методом іонного обміну склала 1-1,2 американських долари.

Приклад 2 (спосіб, що заявляється). В якості вихідної води для водопідготовки із використанням мембранних технологій зворотного осмосу була взята виробнича стічна вода зі ставка біохімічистки в кількості 1000м<sup>3</sup>/год. із загальним солевмістом 4г/л. із загальною твердістю 18мг-екв/л. До складу водопідготовки ввійшли 10 механічних фільтрів із завантаженням з марганцевого піску, шість зворотноосмотичних машин, 4 декарбонізатора, 6 фільтрів змішаної дії та допоміжне устаткування. Загальна продуктивність водопідготовки по глибокодемінералізованій воді склала 700м<sup>3</sup>/год. із солевмістом не більш 0,2 мікросіменса і 870м<sup>3</sup>/год. по пермеату після машин зворотного осмосу із солевмістом до 50мг/л і загальною твердістю до 10мг-екв/л., що відповідає вимогам, викладеним в у стандарті підприємства СТП 42-97.

Концентрат з установки зворотного осмосу 3 у кількості 400м<sup>3</sup>, із солевмістом 6г/л, з тиском 2,5МПа подають на установку зворотного осмосу 8. Додатково отриманий пермеат під тиском 0,55МПа в кількості до 200м<sup>3</sup>/год із солевмістом 150мг/л направляють у якості вихідної води на водопідготовку енергетичній котельні тиском 4,0МПа і температурою пари 440°С. Концентрат після установок зворотного осмосу 8 із солевмістом 24г/л подають на фізико-хімічне, біологічне очищення.

При виробництві глибоко демінералізованої води використано 3,173кг хімічних реагентів на 1 тону води, що на 10,123кг менше в порівнянні з прототипом. Скидання забруднених стічних вод у навколишнє

