

Изобретение относится к области водоподготовки и может быть использовано при создании безотходной технологии обессоливания воды с помощью ионитов для подпитки парогенераторов на ТЭС и АЭС.

Цель изобретения - повышение экономичности процесса за счет снижения расхода реагентов, повышения емкости поглощения ионитов и получения продуктов, пригодных для их использования.

Н-катионитные фильтры первой и второй ступени срабатывают соответственно до проскока ионов жесткости и ионов натрия, а анионитные фильтры - соответственно до проскока сульфат ионов и ионов хлора, дегазацию воды осуществляют в вакуумном декарбонизаторе, регенерацию анионитного фильтра в BO_4 -форме и на первом этапе катионитного фильтра в Na -форме, производят повторно и-пользуемым, а затем свежим 4-10% раствором бикарбоната аммония, подаваемыми в стехиометрических количествах, дорегенерацию катионитных фильтров II и III ступени, а также противоточную регенерацию катионитного фильтра I ступени в Ca , Mg форме, производят вначале используемым повторно раствором, а затем 10-15% свежим раствором серной кислоты, подаваемыми в стехиометрических количествах, регенерацию анионитного фильтра в Cl -форме производят повторно используемым, затем свежим 2-10% раствором NH_4OH отработанные регенерационные растворы ионитных фильтров, содержащие сульфат и хлорид аммония нагревают до 80-100°C и смешивают отдельно со стехиометрическим количеством извести, выделяющийся при этом свободный аммиак поглощают обессоленной водой с получением раствора NH_4OH , часть которого используют снова на регенерацию анионитного фильтра в Cl -форме, а вторую часть - для поглощения углекислоты, удаляемой из декарбонизатора и используемой со стороны в качестве реагента. Отработанный раствор от регенерации катионитного фильтра в Na форме, содержащей NaHCO_3 и NH_4HCO_3 , концентрируют в испарителе, а выделяющиеся при этом NH_3 и CO_2 утилизируют для приготовления регенерационного раствора NH_4HCO_3 , часть содового раствора, в количестве равном содержанию в исходной воде кальция некарбонатного, подают в осветлитель, а оставшуюся часть раствора соды концентрируют для выделения Na_2CO_3 , отработанный раствор щелочи OH^- - анионитного фильтра, содержащий Na_2CO_3 и Na_2SiO_3 , смешивают со стехиометрическим количеством извести, а осветленный раствор NaOH перед концентрированием его до рабочей концентрации предварительно пропускают через механический фильтр и Na -катионитный фильтр, загруженный карбоксильным катионом.

На чертеже представлена принципиальная схема предлагаемого способа водоподготовки.

Схема включает осветлитель 1, бак 2 осветленной воды, механический фильтр 3, Н-катионитные фильтры, 4, 5 - первой и второй ступени, загруженные сильноокислотным катионитом, анионитные фильтры 6, 7 первой и второй ступени, загруженные слабоосновными анионитом, вакуумной декарбонизатор 8, бак 9 декарбонизированной воды, Н-катионитный фильтр 10 третьей ступени, ОН-анионитный фильтр 11 третьей ступени, загруженный сильноосновным анионитом, отстойник 12 для выделения CaSO_4 и $\text{Mg}(\text{OH})_2$ из отработанного раствора Н-катионитного фильтра первой ступени, бака 13, 14 соответственно повторного использования кислоты и бикарбоната аммония, бак 15 раствора бикарбоната натрия, выпарной аппарат 16, концентратор 17 раствора соды, бак 18 сульфата аммония, подогреватель 19, дегазатор 20, бак 21 повторного использования гидроокиси аммония, бак 22 хлористого аммония, дегазатор 23 для выделения NH_3 , концентратор 24 хлористого кальция, бак 25 свежего раствора NH_4OH , бак 25 свежего раствора NH_4OH , бак 27 отработанного раствора щелочи от анионитного фильтра третьей ступени, отстойник 28, механический фильтр 29, Na -катионитный фильтр 30, испаритель 31, бак 32 очищенного раствора NaOH .

Способ осуществляют следующим образом.

Исходную воду направляют в осветлитель для предварительной обработки ее содоизвесткованием, в процессе которой происходит умягчение воды. В осветленной воде содержится только карбонатная жесткость в количестве 0,5-0,7 мг-экв/л независимо от величины жесткости исходной воды.

Предварительно умягченную воду направляют на обессоливание ионитами. При этом предусматривается поглощение ионов жесткости в Н-катионитном фильтре I ступени 4, а ионов Na - в Н-катионитном фильтре II ступени 5, т.е. отключение указанных фильтров на регенерацию производят по проскоку соответственно ионов Mg и Na .

Анионитный фильтр I ступени 6 срабатывает до проскока ионов SO_4 , а фильтр 7 - до проскока ионов Cl . В обработанной воде после анионитного фильтра второй ступени содержится свободная углекислота, которая легко десорбируется из воды в вакуумном декарбонизаторе 8. Дегазированная вода подвергается глубокому дообессоливанию в Н-катионитном фильтре 10 и ОН-анионитном фильтре 11, загруженном сильноосновным анионитом. При этом катионитный фильтр задерживает остатки катионов Na и NH_4 , а анионитный фильтр 11 - анионы слабых кислот HCO_3 и NH_4O_3 .

Регенерацию катионитного фильтра 4, находящегося в Ca , Mg - форме, производят вначале повторно используемым 2-3% раствором, а затем свежим 10-12% раствором H_2SO_4 со сбором отработанного раствора для повторного использования.

Расход указанных растворов кислоты составляет - 1 г-экв/г-экв.

Регенерацию катионитного фильтра 5, находящегося в Na -форме, производят последовательно повторно используемым и 4-10% свежим раствором NH_4HCO_3 , а затем раствором серной кислоты аналогично Н-катионитному фильтру 4.

Регенерацию Н-катионитного фильтра 10 производят аналогично Н-катионитному фильтру 5.

Отработанный раствор от первой стадии регенерации бикарбонатом аммония, содержащий NaHCO_3 , собирают в баке 15, а при регенерации кислотой - в баке 18 - сульфата аммония.

Регенерацию анионитного фильтра 6 в SO_4 - форме производят вначале повторно используемым раствором, подаваемым из бака 14 и сбором отработанного раствора в баке 18, а затем - свежим 4-6% раствором NH_4HCO_3 из бака 26 со сбором раствора в баке 14.

Регенерацию анионитного фильтра 17 в Cl -форме производят также повторно используемым раствором из бака 21, затем свежим 2-10% раствором NH_4OH из бака 25 и сбором отработанных раствором соответственно в баках 22 и 21.

Регенерацию анионитного фильтра 11, находящегося в HCO_3 и NsiO_3 -форме, производят 4-10%

раствором NaOH, а отработанный раствор собирают в баке 26.

Раствор сульфата аммония из бака 18 нагревают в подогревателе 19 до 80-100°C и смешивают с известью в стехиометрическом количестве. При этом в осадок выпадает CaSO₄, а содержащийся в растворе свободный аммиак выделяется в дегазаторе 20.

Аммиак поглощают обессоленной водой с образованием раствора NH₄OH в баке 25.

Воду из дегазатора 20 после выделения CaSO₄ возвращают в осветлитель 1,

Аналогично производят обработку хлорида аммония, подаваемого из бака 22 в дегазатор 23.

Раствор NH₄OH, образующийся при поглощении выделяющегося аммиака, снова используют для регенерации, а раствор CaCl₂ концентрируют для выделения CaCl₂ - при необходимости полной ликвидации сточных вод или отводят в водоем - при отсутствии указанного требования.

Отработанный раствор от первого этапа регенерации катионитного фильтра 5 подают в выпарной аппарат 16 для упаривания и термического разложения NaHCO₃. Выделяющуюся при этом углекислоту, а также углекислоту, выделяющуюся в вакуум-декарбонизаторе поглощают раствором NH₄OH, который образуется при утилизации аммиака в процессе переработки сульфата и хлорида аммония. В процессе поглощения углекислоты образуется рабочий регенерационный 4-6% раствор NH₄HCO₃, используемый снова на регенерацию ионитных фильтров.

Отработанный раствор анионитного фильтра 11, содержащий Na₂CO₃ и Na₂SiO₃, смешивают в стехиометрическом количестве с известью и подают в отстойник 28, где в осадок выпадает CaCO₃ и CaSiO₃. Осветленный 0,5-10% раствор щелочи, дополнительно умягчают в Na-катионитном фильтре 30, загруженном карбоксильным катионитом, а умягченный раствор концентрируют в испарителе 31 до рабочей концентрации -4-10% и направляют в бак 32 очищенного раствора щелочи.

Вода, умягченная при содоизвестковании ее в осветлителе, содержит примерно равные количества ионов Ca⁺⁺ и Mg⁺⁺. В процессе обессоливания воды эти ионы поглощаются в H-катионитном фильтре I ступени.

Противоточная регенерация H-катионитного фильтра I ступени позволяет исключить записывание фильтрующего материала, т.к. примерно половина катиона, включая нижние выходные слои, находится в Mg-форме. При регенерации этих слоев образуется хорошо растворимая соль MgSO₄, а продолжительность контакта регенерационного раствора с катионитом в Ca-форме меньше времени образования осадка CaSO₄.

Перевод катионитов H-фильтров II и III ступеней в NH₄-форму, а затем последовательная регенерация их раствором кислоты нарастающей концентрации 3-5% и 10-15% позволяет увеличить емкость поглощения катионита до 1100-1600 г-экв/м³, что практически в два раза выше емкости достигаемой при регенерации только раствором кислоты.

Регенерация анионита в - SO₄ форме повторно используемом 2-4%, а затем свежим 4-10% раствором NH₄HCO₃ увеличивает емкость поглощения низкоосновного анионита до 2000-2300 г-экв/м³, что в два раза выше по сравнению с традиционной регенерацией его 4% раствором NaOH.

Отработанный раствор от первой стадии регенерации фильтра 4 собирают в отстойнике, где осаждается CaSO₄, а также Mg(OH)₂ после добавления к раствору извести в стехиометрическом количестве относительно ионов Mg. Обезвоженный осадок используют в качестве сырья в стройиндустрии, а осветленную воду направляют в голову процесса,

В качестве дегазатора обрабатываемой воды в предлагаемом способе используют вакуумный декарбонизатор, т.е. использование традиционного аппарата, в котором подается противотоком воздух в количестве 40м на Один м³ воды, приводит к потере аммиака, используемого для поглощения углекислоты. Использование вакуумного декарбонизатора позволяет исключить потери аммиака и снизить концентрацию кислорода в воде, что также снижает скорость старения высокоосновного анионита в фильтре 11.

В предлагаемом способе расход кислоты снижен до стехиометрического количества, а едкий натр заменен гидроокисью аммиака, которую рекуперировать с помощью извести. Следовательно в конечном счете едкий натр полностью замещается дешевым реагентом - известью с одновременным получением продуктов - CaSO₄ и CaCl₂, которые могут быть использованы в народном хозяйстве.

В качестве реагента в предлагаемом способе используют также углекислоту.

Необходимое количество углекислоты может быть получено при прокаливании CaCO₃, выделяющегося в осветлителе. На ТЭС углекислота может быть получена также из дымовых газов при сжигании органического топлива.

При реализации предлагаемого способа водоподготовки также получают в качестве продукта - соду, являющуюся дефицитным реагентом. Использование продуктов, образующихся в процессе водоподготовки, - Na₂CO₃, CaSO₄, CaCl₂, позволяет компенсировать значительную часть затрат на водоподготовку и тем самым снизить себестоимость обессоленной воды.

Пример. Осветленная вода после содоизвесткования и коагуляции имеет следующий состав, мг-экв/л: Ca 0,4; Mg 0,3; Na 5,5; Cl 2,45; SO₄ 3,0; CO₃ 0,45; SiO₃ 0,05; OH 0,16.

Воду указанного качества пропускают последовательно через две колонки диаметром 25 мм, загруженные сильнокислотным катионитом в H-форме и две колонки 25 мм, загруженные низкоосновным анионитом. При этом в первой колонке анионит находится в HCO₃ форме, а во второй - в OH форме. Дегазацию воды производят в вакуумном декарбонизаторе, в качестве которого используют колонку диаметром 50 мм, в которую загружают фарфоровые шарики диаметром 15 мм. Разрежение в декарбонизаторе создают с помощью водоструйного эжектора.

Декарбонизированную воду дополнительно подвергают доочистке в двух колонках диаметром 25 мм, загруженных сильнокислотным катионитом в H-форме и сильноосновным анионитом в OH-форме.

Высота загрузки катионита в H I и II ступени Составляла 1,5 м, H III ступени - 0,3 м анионита в HCO₃ форме - 1,0 м, низкоосновного анионита в OH-форме - 1,5, а высокоосновного анионита в OH-форме - 0,5 м.

Результаты приведены в табл. 1.

Величина проскока контролируемого иона по ступеням обработки, при которой колонна отключалась на регенерацию составляла 50 мкг-экв/л.

Величина разрежения в декарбонизаторе ограничивалась во время опытов лабораторными условиями и составляла 70%. При этом снижение углекислоты в воде происходило с 75 до 0,3 мг/л, а кислорода с 7,5 до 2 мг/л.

Скорость фильтрации воды через колонки составляла 12-15 м/ч.

Регенерацию отработанных ионитов проводили вначале повторно используемым, затем свежим раствором подаваемыми в стехиометрическом количестве -1 г-экв/г-экв.

При подаче повторно используемого раствора в количестве меньшем 1 г-экв/г-экв. снижается количество вытесняемых из ионита поглощенных ионов. Следовательно оставшиеся ионы должны быть вытеснены свежим раствором, а это приводит к увеличению концентрации вытесняемых ионов в растворе, который используют повторно при последующей регенерации. При этом эффективность удаления ионов на первой стадии регенерации снижается. Так при подаче раствора на первой стадии регенерации в количестве 0,8 г-экв/г-экв степень вытеснения ионов снижается с 80-85% до

65-70%, а при повышении расхода реагента до 1,2 г-экв/г-экв степень вытеснения ионов повышается незначительно, однако, приводит к потере 20-25% свободного реагента.

Регенерация Н-катионитного фильтра 1 ступени в Са, Mg-форме 2-3% повторно используемым раствором H₂SO₄ позволяет избежать загипсования катионита при скорости пропуска раствора 7-10 м/ч. Завершающая регенерация свежим 10-15% раствором H₂SO₄ позволяет повысить емкость поглощения катионита, а также с учетом разбавления раствора отмывочной водой получить 2-3% раствор кислоты, используемый повторно для последующих регенераций. Количество отмывочной воды, используемой на разбавление раствора составляло 0,6-0,8 объема на один объем катионита. Дополнительно на приготовление свежего раствора расходовали 0,5-0,7 объема отмывочных вод. Последующее количество отмывочных вод - 1-2 объема утилизировали путем присоединения их к исходной воде.

Аналогично производили отмывку и других ионитов с утилизацией их на нужды разбавления или приготовления раствора, или утилизацией путем присоединения к исходной воде.

Концентрация NH₄HCO₃ применяемого для регенерации низкоосновного анионита в SO₄-форме и катионитов II и III ступени в Na-форме, составляла - 2-10%.

Используемый повторно раствор имел концентрацию 2-4%, а свежий раствор 4-10%.

Исследования показали, что при снижении концентрации регенерационного раствора до 2% повышается емкость поглощения низкоосновного анионита на 10%, однако увеличивается общий объем отработанного раствора и следовательно это вызывает дополнительные затраты на его переработку - упаривание NaHCO₃.

Повышение концентрации NH₄HCO₃ более 10% снижают объем перерабатываемых стоков, однако приводит к ухудшению эксплуатационных условий обращения с раствором NH₄OH, который является исходным продуктом для получения раствора NH₄HCO₃.

С повышением концентрации NH₄OH летучесть его увеличивается и соответственно возрастают требования по герметизации всего оборудования для хранения и использования этого раствора.

По указанной причине концентрация раствора NH₄OH, образующегося при переработке растворов (NH₄)₂SO₄ и NH₄Cl, составляла от 2 до 10%.

В процессе исследований, нагрев отработанных растворов сульфата и хлорида аммония, перед смешиванием их с известью, производили до 80-100°C с одновременным поддержанием этой температуры в течение 5 минут и разрежения в дегазаторе 0,6-0,7 ата. При этом концентрация аммиака в отработанном растворе при нижнем пределе температуры и разрежении 0,6 ата снижалась с 17-22 г/л до 10-15 мг/л. При верхнем пределе температуры 100°C остаточная концентрация аммиака снижалась до 5 мг/л.

Для исключения образования гипсовой накипи на теплообменных поверхностях нагрева целесообразнее производить нагрев растворов NH₄Cl и (NH₄)₂SO₄ перед смешиванием их с CaO до 105-115°C. Указанный предварительный "перегрев" раствора позволяет компенсировать снижение температуры его на 9-12°C за счет эндотермической реакции разложения гидроокиси аммония.

NH₄OH NH₄ + H₂O - 486 ккал/кг NH₃.

Скорость пропуска регенерационных растворов всех фильтров, кроме упомянутого выше Н-катионитного фильтра I ступени, составляла 4-5 м/ч.

Исследования проведены на воде, имеющей качество аналогичное воде р. Кама, которая является исходной для Нижне-Кам-ской ТЭЦ-1, где предусматривается реализация предлагаемого способа с использованием существующего фильтровального оборудования, работающего по способу, принятому за прототип. Сравнительный анализ обоих способов водоподготовки представлен в табл. 2.

Таблица 1

№ п/п	Параметр	HI	II	AI	AII	HIII	AIII
1	Количество пропущенной воды до проскока контролируемого иона, л	840-892	147-202	326-366	240-255	1470	653

№ № п/п	Параметр	HI	II	AI	AII	HIII	AIII
2	Концентрация поглощаемых ионов, мг-экв/л	0,7	5,5	3,0	2,45	0,1	0,15
3	Емкость поглощения до проскока ионов, мг-экв/л	800-850	1100-1500	2000-2300	800-850	1000	400
4	Объем раствора, подаваемого на регенерацию, -30 г/л H ₂ SO ₄ повторно используемый	0,96	1,32	-	-	0,38	-
	- 120 г/л H ₂ SO ₄ свежий	0,24	0,33	-	-	0,1	-
	-30 г/л NH ₄ NCO ₃ повторно используемый	-	2,1	2,5	-	0,38	-
	-60 г/л NH ₄ NCO ₃ свежий	-	1,1	1,3	-	0,19	-
	-30 г/л NH ₄ ON повторно используемый	-	-	-	0,68	-	-
	-60 г/л NH ₄ ON свежий	-	-	-	0,34	-	-
	-100 г/л NaOH	-	-	-	-	-	1,0*
5	Удельный раствор реагентов на регенерацию, г-экв/г-экв						
	H ₂ SO ₄	1,05	1,0	-	-	1,0	-
	NH ₄ HCO ₃	-	1,05	-	-	1,05	-
	NH ₄ ON	-	-	-	1,05	-	-

П р и м е ч а н и е : * Раствор щелочи полностью рекупируется. Избыток при регенерации - 10 г-экв./ г-экв.

Таблица 2

№ № п/п	Показатель	Способ	
		Известный	Предлагаемый
1	Количество сточных вод, поступающих в водоем в % от обрабатываемой воды	37-40	-
2	Удельный расход реагентов на регенерацию, г-экв/г-экв.	2-2,5	1-1,05
3	Удельные емкости поглощения ионитов г-экв/м ³		
	КУ-2 (HI)	400-500	800-850
	КУ-2 (HII)		1100-1500
	АН-31 (AI)	500-630	2000-2300
	АН-31 (AII)		800-850
4	Расход реагентов в расчете на 100 т/ч производительности обессоливающей установки, т/год		
	H ₂ SO ₄ (100%)	700	320
	NaOH (100%)	490	-
5	Количество продуктов, получаемых в процессе водоподготовки в расчете на 100 т/ч производительности обессоливающей установки, т/год		
	CaSO ₄	-	90
	CaCl ₂	-	65
	Na ₂ CO ₃	-	68
6	Эксплуатационные затраты на обработку сточных вод, в % от основного процесса водоподготовки	120-150	15-20
7	Капитальные затраты на обработку стоков, в % от основного процесса	110-130	10-12

