



СОЮЗ СОВЕТСКИХ  
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ  
РЕСПУБЛИК

(19) **SU** (11) **1068399** **A**

3150 С 02 F 9/00

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР  
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

# ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

**РПФК**

## И АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(21) 2908064/29-26

(22) 28.01.80

(46) 23.01.84. Бюл. № 3

(72) Ю.Н. Резников, И.Г. Ротуленко,  
Д.Д. Мягкий, В.В. Шищенко, Б.М. Гра-  
ховский, Л.П. Проценко и А.Н. Шумило

(71) Донецкий филиал Всесоюзного  
научно-исследовательского и проектно-  
го института по очистке технологи-  
ческих газов, сточных вод и использо-  
ванию вторичных энергоресурсов пред-  
приятий черной металлургии

(53) 663.63.04 (088.8)

(56) 1. Евстатов В.Н. Предприятие хи-  
мической промышленности без сброса  
сточных вод в открытые водоемы. М.,  
"Знание", 1975, сер. "Химия", 9,  
с. 33-35.

2. Новиков Е.П., Ковалев Е.М.,  
Жукова З.А. Использование морских  
и солоноватых вод на ТЭС и задачи  
научных исследования. Труды второго  
Всесоюзного научно-технического со-  
вещания. Баку, 5-9 октября 1976,  
с. 178-181.

3. Авторское свидетельство СССР  
по заявке № 2690844/23-26,  
кл. С 02 F 9/00, 12.10.79.

(54) (57) 1. СПОСОБ ОБРАБОТКИ ВОДЫ,  
включающий обработку трехстадийным  
концентрированием, причем на первой  
стадии проводят упаривание без крис-  
сталлизации солей, на второй - с вы-  
делением кристаллов соли  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  
отличающийся тем, что,  
с целью упрощения технологии и повы-  
шения экономичности, маточный раствор  
на третьей стадии концентрируют в  
две ступени охлаждением от 32 до  
-20°C с последующим отделением обра-  
зовавшихся кристаллов мирабилита  
( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) и концентрированного  
раствора  $\text{NaCl}$ .

2. Способ по п. 1, отличаю-  
щийся тем, что мирабилит возвра-  
щают на вторую стадию концентриро-  
вания.

3. Способ по пп. 1 и 2, отлича-  
ющийся тем, что на первой  
ступени охлаждения в качестве охла-  
ждающего агента используют осветлен-  
ную воду после второй ступени ох-  
лаждения.

4. Способ по п. 1 - 3, отлича-  
ющийся тем, что на третьей  
стадии концентрирования часть суспен-  
зии мирабилита после второй ступени  
охлаждения рециркулируют.

(19) **SU** (11) **1068399** **A**

Изобретение относится к водоподготовке и очистке сточных вод и может быть использовано в металлургической, химической промышленности, энергетике и других отраслях народного хозяйства.

Сточные воды, подлежащие обработке, должны содержать в своем составе в качестве основных компонентов соли  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{NaCl}$  или компоненты, которые в результате соответствующей обработки могут быть переведены в эти соли.

К таким водам относятся продувочные воды парогенераторов, питаемых химоочищенной водой, сточные воды ионообменных обессоливающих установок, в ряде случаев сточные воды травильных отделений. Эти воды характеризуются высокой минерализацией, сброс их в естественные водоемы недопустим, в связи с чем целесообразна полная комплексная обработка их с извлечением солей в виде продуктов, пригодных к утилизации.

Известен способ обработки промышленных сточных вод, включающий обработку их соляной кислотой или щелочью в зависимости от pH среды, осветление, фильтрацию, подогрев, деаэрацию и упаривание [1].

Недостатками способа являются невозможность извлечения солей в виде товарных продуктов, а также наличие отходов в виде твердых, растворимых в воде солей, загрязняющих окружающую среду.

Известен способ переработки сточных вод ТЭЦ, включающий трехстадийное концентрирование, при этом на первой стадии концентрирования проводят упаривание сточной воды с получением дистиллята и кубового остатка, содержащего 8,4%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и 17%  $\text{NaCl}$ ; на второй - упаривание кубового остатка с получением дистиллята и суспензии  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , отстаивание суспензии, центрифугирование сгущенной суспензии с отделением соли  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  от маточника; на третьей - упаривание с получением дистиллята и суспензии всех остальных, присутствующих в растворе солей, отстаивание суспензии, центрифугирование сгущенной суспензии с отделением твердой фазы от маточника, причем на упаривание подают воду, полученную в результате смещения маточника после отстаивания и центрифугирования на второй и третьей стадиях концентрирования [2].

Недостатками способа являются неполное извлечение солей в виде товарных продуктов (извлекают в виде товарного продукта только частично соль  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) и загрязнение окружающей среды отходами солей, хорошо растворимых в воде.

Наиболее близким к изобретению техническим решением является способ обработки продувочных вод парогенераторов, включающий трехстадийное концентрирование, причем на

первой стадии проводят упаривание без кристаллизации, на второй - до концентрации солей, не превышающей эвтоническую, с выделением кристаллов  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , на третьей стадии проводят упаривание при температуре на  $30-80^\circ\text{C}$  ниже, чем на второй, также до концентрации солей, не превышающей эвтоническую, маточный раствор после отделения соли  $\text{NaCl}$  возвращают на вторую стадию. Причем после первой стадии упаренную воду обрабатывают серной или соляной кислотой до pH 6-8, отстаивают, отделяют осадок кремниевой кислоты, фильтрат смешивают с осветленной водой, декарбонизируют и подают на вторую стадию [3].

Однако известный способ характеризуется сложностью технологического процесса на стадиях разделения солей на утилизируемые продукты за счет трудности контроля и регулирования процесса разделения, так как эвтонические концентрации на этих стадиях отличаются мало.

Например, при упаривании на второй стадии при  $100^\circ\text{C}$  эвтоническая концентрация составляет, %:  $\text{NaCl}$  26,17,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  4,19, при упаривании на третьей стадии при  $60^\circ\text{C}$  эвтоническая концентрация составляет, %:  $\text{NaCl}$  25,07,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  4,74.

Контроль и регулирование процесса упаривания должен обеспечить упаривание на каждой стадии до концентрации солей, не превышающей эвтоническую, что достаточно трудно, так как физические свойства растворов (плотность, вязкость и др.) практически не отличаются, а определение концентрации указанных солей химическим анализом продолжительно во времени.

Недостатком также является пониженная экономичность процесса, связанная со значительным объемом маточного раствора, рециркулируемого после третьей стадии концентрирования в начало второй, обусловленным также малой разницей концентрации солей на второй и третьей стадиях концентрирования.

Целью изобретения является упрощение технологии обработки воды и повышение экономичности процесса.

Поставленная цель достигается тем, что согласно способу, включающему обработку трехстадийным концентрированием, причем на первой стадии проводят упаривание без кристаллизации солей, на второй - с выделением кристаллов соли  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , ма-

точный раствор на третьей стадии концентрируют в две ступени охлаждением от 32 до  $-20^{\circ}\text{C}$ , с последующим отделением образовавшихся кристаллов мирабилита ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ ), и концентрированного раствора  $\text{NaCl}$ . Причем мирабилит возвращают на вторую стадию концентрирования. На первой ступени охлаждения в качестве охлаждающего агента используют осветленную воду после второй ступени охлаждения.

Часть суспензии мирабилита после второй ступени охлаждения возвращают на первую ступень охлаждения.

На второй стадии концентрирования упаривание целесообразно производить до такой концентрации солей, при которой исключается выпадение в осадок соли  $\text{NaCl}$  на стадии концентрирования охлаждением, эта концентрация значительно отличается от эвтонической, и поэтому контроль и регулирование на этой стадии может быть осуществлен определением такого показателя, как плотность упаренного раствора. Контроль и регулирование на третьей стадии осуществляют по температуре охлаждения раствора. При упаривании раствора до концентрации выше эвтонической на стадии охлаждения в осадок, кроме мирабилита, может выпасть и часть соли  $\text{NaCl}$ , что не окажет влияния на ухудшение качества концентрированного раствора  $\text{NaCl}$ , а повлечет за собой только увеличение рециркуляции. На третьей стадии концентрирования охлаждение можно производить при различных температурах, целесообразно при более низких, так как в этом случае в растворе будет ниже остаточная концентрация  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , что повлечет за собой уменьшение расхода реагента на доочистку.

Охлаждение выше  $32^{\circ}\text{C}$  невозможно, так как концентрирование на третьей стадии происходит за счет удаления воды из раствора с кристаллами сульфата натрия, выделяющегося в осадок в виде мирабилита  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ .

Известно, что эта форма сульфата натрия существует при температуре ниже  $32,383^{\circ}\text{C}$ , следовательно, концентрирование раствора на третьей стадии будет иметь место при температуре не выше, чем  $32,383^{\circ}\text{C}$ . Необходимость охлаждения на этой стадии до минусовой температуры вызвана стремлением получить раствор  $\text{NaCl}$  с минимальным содержанием сульфата натрия, что диктуется, во-первых, целесообразностью сокращения дорогостоящего реагента  $\text{BaCl}_2$  на доочистку раствора от сульфата натрия, во-вторых, целесообразностью сокращения нерастворимого осадка  $\text{BaSO}_4$ , направляемого на захоронение.

Содержание  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  в растворе уменьшается с понижением температуры. При температуре ниже  $-20^{\circ}\text{C}$  охлаждение вести нежелательно, так как при этом происходит льдообразование. Возврат льда вместе с осадком на доупаривание, как предусмотрено технологией, нецелесообразен, так как снижает экономичность процесса переработки. Кроме этого, возможно льдообразование на теплообменной поверхности, что также влечет за собой снижение экономичности процесса переработки.

Таким образом, на третьей стадии концентрирования охлаждение может быть произведено при следующем температурном интервале: от 32 до  $-20^{\circ}\text{C}$ , наиболее целесообразно вести процесс при более низких, минусовых, температурах, но не ниже  $-20^{\circ}\text{C}$ .

Предложенный способ осуществляют следующим образом.

Исходную воду направляют на обработку для приведения состава к системе  $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ . Обработанную воду подают на первую стадию концентрирования, где проводят упаривание до равновесной концентрации солей, не допуская кристаллизации. Упаренную воду направляют на вторую стадию концентрирования, где упаривают до концентрации, не превышающей эвтоническую, с выделением кристаллов  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Кубовый остаток (суспензию  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) направляют на отстаивание, после чего сгущенный осадок подают на центрифугирование, в результате которого после отмывки конденсатом вторичного пара получают товарный продукт  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и маточный раствор (фугат), возвращаемый на вторую стадию концентрирования. Осветленный маточный раствор после второй стадии концентрирования подают на первую ступень охлаждения третьей стадии концентрирования, которое проводят осветленным маточным раствором после второй ступени охлаждения. Охлажденный раствор подают на вторую ступень охлаждения, где проводят охлаждение от внешнего источника холода. Охлажденную воду (суспензию) направляют на отстаивание, после чего сгущенную суспензию возвращают на вторую стадию концентрирования, при этом часть суспензии подают на первую ступень охлаждения третьей стадии концентрирования.

На первой ступени охлаждения осветленный маточный раствор, отдавая свой холод осветленному маточному раствору после второй стадии концентрирования, подогревается, и подогретый раствор направляют на доочистку от сульфат-иона. Доочистку проводят  $\text{BaCl}_2$ . Обработанный раствор (суспензию) направляют на отстаивание, в

результате чего получают очищенный раствор  $\text{NaCl}$ , пригодный к утилизации и нерастворимый осадок  $\text{BaSO}_4$ , направляемый на использование или захоронение.

В предложенном способе обработка сточных вод для приведения их состава к системе  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ - $\text{NaCl}$ - $\text{H}_2\text{O}$  может быть произведена до первой стадии концентрирования или после нее, в зависимости от вида сточных вод. Жесткие, накипеобразующие сточные воды обрабатывают перед упариванием, сточные воды, не образующие накипь, обрабатывают после первой стадии концентрирования.

Пример. Продувочные воды испарителей, содержащие, %:  $\text{NaCl}$  2,4,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  2,42,  $\text{NaOH}$  0,048,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0,0425, а  $\text{NO}_2\text{SiO}_3$  0,241,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  0,001 в количестве 30 т/ч при  $126^\circ\text{C}$  подают на первую стадию концентрирования, где упаривают с получением 23,95 т/ч дистиллята и 6,05 т/ч упаренного раствора (кубового остатка) со следующим составом, %:  $\text{NaCl}$  12,2,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  12,  $\text{NaOH}$  0,238,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0,21,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  0,12,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  0,05.

Упаренный раствор охлаждают до  $80^\circ\text{C}$ , а затем вводят 0,169 т/ч 20%-ной серной кислоты для нейтрализации его до pH 6-8. При этом из раствора выделяется в осадок кремниевая кислота в количестве 4,1 кг/ч, а жидкая фаза имеет следующий состав, %:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  12,48,  $\text{NaCl}$  11,9,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  0,0154,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  0,0047 (в насыщенном растворе  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  12,5), т.е. в результате упаривания и последующей обработки кубового остатка кислотой не достигают предела растворимости по  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , не допускают ее кристаллизации.

Упаренный раствор после обработки в количестве 6,22 т/ч подают на вторую стадию концентрирования, где производят упаривание до концентрации не превышающей эвтоническую, с кристаллизацией  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Упаренную на этой стадии воду (суспензию) в количестве 5,12 т/ч направляют на отстаивание, сгущенную суспензию (пульпу) в количестве 1,152 т/ч подают на обезвреживание с получением 0,768 т/ч  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  в виде товарного продукта и

0,384 т/ч жидкой фазы, возвращаемой на вторую стадию концентрирования. Осветленную воду в количестве 3,968 т/ч, содержащую, %:  $\text{NaCl}$  18,65,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  8,745, направляют на первую ступень охлаждения третьей стадии концентрирования, куда подают осветленный раствор после второй ступени охлаждения в количестве 3,2 т/ч. Осветленную воду после второй стадии концентрирования упариванием охлаждают за счет холода осветленной воды после второй ступени охлаждения (до  $-12^\circ\text{C}$ ) в противоточном теплообменнике. При этом из раствора выделяются кристаллы мирабилита ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ), образовавшуюся суспензию подают на вторую ступень охлаждения, где производят охлаждение от внешнего источника холода до  $-20^\circ\text{C}$ , при этом также происходит выделение из раствора кристаллов  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .

Суспензию после второй ступени охлаждения направляют на отстаивание, в результате которого получают 3,2 т/ч осветленной воды, подаваемой на первую ступень охлаждения, и 0,767 т/ч  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , возвращаемого на вторую ступень концентрирования упариванием, при этом 5-10% его количества подают на первую ступень охлаждения для интенсификации процесса кристаллизации (образования центров кристаллизации).

Осветленную воду после первой ступени охлаждения, где она подогревается до  $70^\circ\text{C}$  за счет тепла осветленного маточного раствора после второй стадии концентрирования упариванием, направляют на доочистку хлористым барием, количество которого составляет 11,3 кг/ч.

Обработанную воду (суспензию) направляют на отстаивание от выпавшего в осадок  $\text{BaSO}_4$ . В результате разделения жидкой и твердой фаз получают 3,2 т/ч раствора  $\text{NaCl}$ , 23,1% концентрации, направляемого на использование и 18,0 кг/ч осадка  $\text{BaSO}_4$ , направляемого на захоронение или использование.

Результаты обработки сточных вод предложенным способом представлены в таблице.

Операции способа	Количество воды до концентрирования, т/ч	Количество воды после концентрирования, т/ч	Количество дистиллята, т/ч	Количество осадка кремниевой кислоты, кг/ч	Количество $\text{Na}_2\text{SO}_4$ в виде товарного продукта, т/ч
Первая стадия концентрирования	30,0	6,05	23,95	-	-
Обработка серной кислотой и декарбонизация	-	-	-	4,1	-
Вторая стадия концентрирования	7,372	5,12	2,252	-	0,768
Третья стадия концентрирования (охлаждение)	3,968	3,968*	-	-	-

## Продолжение таблицы

Операция способа	Количество мирабилита, возвращенного на вторую стадию концентрирования, т/ч	Количество раствора $\text{NaCl}$ , направленного на доочистку $\text{BaCl}_2$ , т/ч	Количество 20%-ной $\text{H}_2\text{SO}_4$ , т/ч	Количество $\text{BaCl}_2$ , кг/ч	Количество осадка $\text{BaSO}_4$ , на захоронении или использовании, кг/ч	Количество раствора $\text{NaCl}$ , направленного на использование, т/ч
Первая стадия концентрирования	-	-	-	-	-	-
Обработка серной кислотой и декарбонизация	-	-	0,169	-	-	-
Вторая стадия концентрирования	-	-	-	-	-	-
Третья стадия концентрирования охлаждение	0,767	3,2	-	11,3	18,0	3,2

\*Общее количество раствора до и после концентрирования охлаждением не изменяется. После охлаждения образуется суспензия, жидкая фаза которой концентрируется за счет удаления воды, идущей на образование кристалло-видрата  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ .

Использование предложенного способа позволяет упростить технологию переработки сточных вод, связанную с упрощением контроля и регулирования процесса переработки, достигаемого за счет того, что значительно расширен диапазон концентраций между упаренной водой и эвтонической точкой на второй стадии концентрирования, что позволяет осуществлять контроль простой операцией - измерением плот-

55

ности раствора, на третьей стадии концентрирования контроль осуществляют также простой операцией - изменением температуры раствора; повысить экономичность процесса переработки, достигаемую за счет сокращения количества рециркулируемого раствора, связанного с затратами на оборудование, электроэнергию, а также за счет ведения процесса охлаждения на третьей стадии концентрирования в две

60

ступени с использованием холода осветленной воды после второй ступени охлаждения.

В известном способе количество рециркулируемого раствора составляет 5

7,6 т/ч, в предлагаемом - 1,536 т/ч, т.е. в 5 раз меньше.

Предложенный способ предусматривает полную комплексную переработку сточных вод и предотвращение загрязнения окружающей среды.

Составитель Н. Кириллова  
Редактор С. Патрушева Техред В. Далекогорей Корректор А. Тяско

Заказ 11382/18 Тираж 874 Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР  
по делам изобретений и открытий  
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4