

Изобретение относится к способам очистки воды. От окислов металлов и взвешенных примесей путем фильтрации и деминерализации в смешанных слоях ионообменных смол и может быть использовано для удаления взвешенных примесей и окислов металлов в охлаждающей воде энергетических установок.

Чтобы обеспечить содержание внутренних полостей бойлеров, используемых в парогенераторах, всегда чистыми, конденсированную воду, возвращающуюся из конденсатора турбин в бойлер, подвергают высокой степени очистки с помощью деминерализатора.

Эффективность выведения загрязнений из конденсата одинаково важна как по ионному компоненту, так и по окислам металлов, однако, повышенная степень очистки по окислам металлов в последнее время стала особенно важной в связи с обеспечением работы атомных электростанций с кипящей водой при использовании их в качестве парогенераторов.

Наиболее близким к предлагаемому является способ очистки охлаждаемой воды энергетических установок от окислов металлов и взвешенных примесей, включающий пропускание загрязненной воды через деминерализатор со смешанным слоем, содержащим смесь катионо- и анионообменных смол, регенерацию истощенных ионообменных смол путем обратной промывки или пропускания химического реагента. Регенерацию истощенных смол осуществляют периодически через установленные интервалы (25-30 дней) обратным потоком воды и воздуха и затем половину регенерированной смолы повторно используют с новыми ионообменными смолами при массовом соотношении 1:1. Для обеспечения высокого качества выходящей воды регенерация истощенных ионообменных смол путем пропускания химического реагента проводится с периодичностью около 100 дней. Однако, такая практика осуществления способа очистки воды, где периодичность регенерации истощенных смол проводится без учета параметров, характеризующих загрязненность воды, связана с рядом недостатков, а именно по данному способу образуется большое количество стоков, выходящих из системы или установки, образуется большое количество радиоактивных отходов, от которых необходимо будет избавляться, существует повышенная нагрузка на операторов, обслуживающих данные установки.

Целью изобретения является создание такого способа очистки воды от окислов металлов и взвешенных примесей, который за счет проведения регенерации истощенных ионитных смол с учетом количеств загрязнений, накопленных в них, а также с учетом характеристик очищенной воды, позволяет сократить количество образующихся стоков, сократить количество радиоактивных отходов, а также снизить нагрузку на обслуживающий персонал. Таким образом, предлагаемое изобретение представляет способ, который является более безопасен в эксплуатации и достаточно экономичен благодаря заданным режимам работы.

Поставленная цель достигается тем, что в способе очистки воды от окислов металлов и взвешенных примесей, включающем пропускание загрязненной воды через деминерализатор со смешанным слоем, содержащим смесь катионо- и анионообменных смол, регенерацию истощенных ионообменных смол путем обратной промывки или пропускания химического реагента, в котором, регенерацию истощенных ионообменных смол путем обратной промывки осуществляют при увеличении дифференциального давления воды за счет захвата взвешенных примесей в смеси в интервале $0,2-0,8 \text{ кг/см}^2$, или при содержании оксида железа, уловленного смесью, превышающем 1 г/л смолы в пересчете на количество поверхностно осажденного железа, или при концентрации взвешенных примесей на выходе из деминерализатора более 1,5 частиц на 1 миллиард, регенерацию смол путем пропускания химического реагента через деминерализатор осуществляют при концентрации взвешенных примесей на выходе из деминерализатора в процессе обратной промывки не ниже 1,5 частиц на 1 миллиард или при содержании оксида железа, сорбируемого на смолах, превышающем 9 г/л смолы в пересчете на количество матрично-диффузного железа. При этом загрязненную воду одновременно и параллельно пропускают через деминерализатор и контрольно-измерительную колонну при одинаковых условиях. Замену ионообменных смол осуществляют по достижении количества матрично-диффузного железа, сорбируемого на смолах, выше 15 г/л смолы и концентрации органического углерода на выходе контрольно-измерительной колонны, превышающей 10 частиц на 1 миллиард. Загрязненную воду пропускают через деминерализатор после удаления из него оставшейся или промывочной воды и заполнения деминерализатора чистой водой.

В известных установках деминерализаторы регенерируют через установленные промежутки времени: обратной промывкой - через 25-30 дней, пропусканием через них химического реагента - через 100 дней. При этом после каждой регенерации обратной промывкой образуется большое количество радиоактивных стоков, половина ионообменных смол образует радиоактивные отходы. В соответствии с предлагаемым изобретением начало регенерации обратной промывкой осуществляется, когда перепад давлений воды вследствие захвата взвешенных примесей слоем ионообменных смол оказывается в пределах $0,2-0,8 \text{ кг/см}^2$, предпочтительно $0,5 \text{ кг/см}^2$ или при содержании оксида железа, уловленного смесью, превышающим 1 г/л смолы в пересчете на количество поверхностно осажденного железа, или при концентрации взвешенных примесей на выходе из деминерализатора более 1,5 частиц на 1 миллиард. Начало регенерации отработанных ионообменных смол путем пропускания через них химических соединений проводится, когда качество выходящей из деминерализатора обрабатываемой воды существенно уменьшается, в частности, когда регенерация путем обратной промывки не обеспечивает улучшения качества воды на выходе. При этом концентрация взвешенных примесей на выходе из деминерализатора не опускается ниже величины в пределах 1-3 частицы на миллиард, предпочтительно 1,5 частиц на миллиард. Предлагаемый контроль за качеством как ионообменных смол, так и выходящей воды позволяет определять необходимый момент замены смол. В совокупности предлагаемые параметры контроля с помощью контрольно-измерительной колонны позволяют регулировать процессы, необходимые при очистке воды с учетом высокой степени очистки воды. По предлагаемому способу почти в три раза снижаются количество радиоактивных стоков, количество радиоактивных отработанных ионитов, уменьшается нагрузка на обслуживающий персонал за счет более редкой замены отработанных ионитов.

На фиг. 1 представлена диаграмма потока в контрольно-измерительной колонне со "смешанным слоем"; на фиг. 2 - график, показывающий концентрацию окислов железа на входе и выходе из колонны; на фиг. 3 -

график, на котором показана разность давлений на слое смолы в колонне; на фиг. 4 - график, показывающий концентрацию окислов железа на входе и выходе колонны после ее регенерации пропусканием химического вещества; на фиг. 5 - график, показывающий изменения в количествах погранично осажденного железа, матрично диффузного железа и поверхностно адсорбированного железа в зависимости от количества дней, в течение которых пропускалась питающая вода, а также от количества циклов регенерации; на фиг. 6 - график, показывающий профиль скорости выделения в зависимости от времени погружения.

Выражение "количество погранично отложенного железа" используемое в описании и формуле, означает количество взвешенных примесей, которое было захвачено ионообменными смолами и которое после этого было выведено в результате нескольких циклов продувки воздухом и обратной промывки водой. После измерения количества погранично осажденного железа смолы тщательно очищают ультразвуковым очистителем для выведения примесей, которые были адсорбированы на поверхности гранул смолы, и таким образом выведенные примеси называют "поверхностно-адсорбированное железо". Количество таких примесей соответственно называют "количеством поверхностно-адсорбированного железа". После измерения количества поверхностно-адсорбированного железа смолы обрабатывают теплой соляной кислотой для десорбции примесей из шариков смолы, причем количество таким образом удаленных примесей измеряют для получения "количества матрично-диффузного железа".

Обычная регенерация ионообменных смол путем обратной промывки и пропускания химикатов (анионообменные смолы обычно регенерируют гидроксидом натрия и т. п., а катионообменные смолы - соляной, серной кислотой и т. п.) описана в "Ионообменной технологии", опубликованной Academic Press, 1959, а также в "Практических принципах ионообменной обработки воды", опубликованной TALL OAKS PUBLISHING, INC., 1985. Реагенты, применяемые в предлагаемом изобретении те же, что и при традиционной обработке.

Ниже приводится описание катионо- и анионообменных смол, используемых в способе по изобретению:

указанная катионообменная смола имеет двойную структуру с поверхностным слоем, имеющим глубину по крайней мере 0,1-10 мкм от поверхности;

обе указанные смолы состоят из частиц истинно сферической формы, имеющих диаметр 0,2-1,2 мм, и указанная катионообменная смола имеет эффективную удельную площадь поверхности 0,02-0,20 м на каждый грамм сухой смолы, и указанная анионообменная смола имеет эффективную удельную площадь поверхности 0,02-0,10 м на каждый грамм сухой смолы, эффективная удельная площадь поверхности была измерена, исходя из количества адсорбции криптона и/или газа, эквивалентного криптону;

указанная катионообменная смола имеет такую структуру поверхностного слоя, где единичные гранулы, имеющие размер 0,1-1,0 мкм, видны, как соединенные друг с другом при исследовании с помощью сканирующего электрононного микроскопа в

поле зрения с увеличением в интервале 50-200000 раз, предпочтительно 1000-10000 раз;

указанная катионообменная смола имеет структуру поверхности в виде пчелиных сот и/или чешуек с канавками на поверхности, каждая сотовая ячейка и/или чешуйка имеет единичную площадь поверхности 1-50 мкм² и агломерируют вместе с образованием нерегулярной поверхностной структуры и морфологии, причем поверхность является такой, что индивидуальные сотовые ячейки и/или чешуйки соприкасаются друг с другом через канавки, имеющие ширину 0,1-5,0 мкм и глубину 0,1-5,0 мкм, указанные канавки имеют общую длину 100-1000 мм/мм², обе указанные смолы имеют степень сшивки 3-8%;

указанная катионообменная смола имеет рН поверхности (концентрацию ионов водорода на твердой поверхности) 1,50-1,90 во влажном состоянии, и указанная анионо-обменная смола имеет рН поверхности 11,50-13,80 во влажном состоянии;

указанная катионообменная смола имеет электрокинетический потенциал на поверхности раздела (зета потенциал) (-20)-(-40) мВ в порошкообразном состоянии, полученном при измельчении, и указанная анионообменная смола имеет электрокинетический потенциал на поверхности раздела (+20Н+45) мВ в порошкообразном состоянии, полученном при измельчении.

Смолы, имеющие форму сферических гранул, могут быть подвергнуты мелкому распылению для получения тех же смол в виде порошка. Любая из смол, описанных выше, может быть применена в качестве составляющей упаковочного слоя и/или в качестве фильтрующего слоя для образования деминерализатора, способного выводить взвешенные примеси из воды высокой степени очистки или конденсата повышенной эффективности.

Смолы, используемые в изобретении, имеют такую поверхность и/или структуру поверхности, что они обладают способностью к селективной адсорбции и выведению окислов металлов. Использование таких смол обеспечивает высокую степень очистки воды.

Вышеописанные ионообменные смолы, которые следует использовать для реализации изобретения, могут быть получены различными известными способами.

Фильтрующее и деминерализующее устройство со смешанными слоями, пригодное для реализации способа, работает следующим образом.

Деминерализатор образуется укладкой смешанного слоя ионообменных смол в виде частиц, обладающих способностью выводить суспензию загрязнений, которые загружаются до уровня 500-1500 мм, предпочтительно 900-1100 мм. Конденсированная загрязненная вода подается в деминерализатор в его вертикальную часть и пропускается через него с линейной скоростью 20-130 м/ч (на основании площади поперечного сечения деминерализатора), предпочтительно со скоростью 70-120 м/ч. Очищенная вода выводится из боковой стороны или из донной части деминерализатора, а взвешенные примеси, так же как и ионные примеси, из деминерализатора удаляют.

В соответствии с изобретением устанавливают контрольно-измерительную колонну и пропускают через нее воду, подлежащую обработке, параллельно с тем, что эта же вода пропускается через деминерализатор, причем вода пропускается через оба устройства в одинаковых условиях, а периодичность регенерации путем обратной промывки и путем пропускания через деминерализатор химического соединения, равно как и

замены ионообменных смол, определяются с учетом перепада давлений, развивающегося на контрольно-измерительной колонне. Количество окислов железа, захваченных ионообменными смолами, и концентрация углерода в органической форме на выходе контрольно-измерительной колонны также контролируются по перепаду давлений. Такой способ оказывается эффективным для сокращения количества радиоактивных отходов, от которых желательно избавиться, и позволяет обеспечить необходимую чистоту получаемой воды.

Регенерацию путем обратной промывки начинают, когда увеличение перепада давления на контрольно-измерительной колонне находится в пределах $0,2-0,8 \text{ кг/см}^2$, предпочтительно $0,5 \text{ кг/см}^2$.

Регенерация может быть начата в момент, когда количество погранично осажденного железа, захваченного ионообменными смолами в контрольно-измерительной колонне, оказывается в пределах $1,0-1,5 \text{ г/л}$, предпочтительно $1,5 \text{ г/л}$, или когда концентрацией взвешенных примесей в воде на выходе из деминерализатора превышает $1,5$ частиц на миллиард.

Регенерация истощенных ионитов пропусканием химических реагентов начинают в момент, либо когда регенерация обратной промывкой не обеспечивает дальнейшего улучшения качества воды на выходе, а концентрация взвешенных примесей на выходе деминерализатора не опускается ниже значения $1,5$ частиц на миллиард, либо когда количество матрично-диффузного железа, захваченного ионообменными смолами в контрольно-измерительной колонне, оказывается в пределах $6-9 \text{ г/л}$, предпочтительно 9 г/л .

Замена отработанных ионообменных смол осуществляется, когда количество матрично-диффузного железа, захваченного ионообменными смолами в контрольно-измерительной колонне, превосходит $15-20 \text{ г/л}$ или когда общая концентрация углерода в органическом виде на выходе из контрольно-измерительной колонны увеличивается до величины $10-50$ частиц на миллиард.

Пример 1. Способность к удалению взвешенных примесей с помощью смешанных слоев смол, приготовленных в соответствии с нижеследующим примером, исследовалась при нижеописанных условиях с помощью аппаратуры, показанной на фиг. 1.

Смолы: комбинация обычной концентрированной кислоты, катионообменной смолы гелевой консистенции и обычной анионообменной смолы, а также комбинация концентрированной кислоты, катионообменной смолы гелевой консистенции и анионообменной смолы, приготовленные в соответствии с изобретением, причем ионообменные смолы использовались в качестве добавки для создания смешанных слоев.

Количество использованных ионообменных смол: колонны были заполнены катионо- и анионообменными смолами, которые были смешаны в объемном соотношении $1,6:1$ для получения высоты заполнения, равной 90 см .

Линейная скорость подаваемой воды равна 108 м/ч .

Испытательное оборудование (фиг. 1) состояло из колонны и устройства для отбора проб. Блок колонны состоял из ряда собственно колонн, заполненных вышеописанными ионообменными смолами, и труб, через которые подавалась очищаемая вода (причем условия подачи соблюдались как они описаны выше), соответствующих клапанов, регуляторов давления BS, измерителей давления P1 и термометров T1. Устройство для отбора проб состояло из труб, по которым прошедшая фильтрацию и деминерализацию в смолах вода направлялась к выходу из системы, измерителей потока F1, мембранных фильтров MF, ионообменных фильтров EP, измерителей объема потока FQ и электродов для измерения проводимости SE. Подаваемая вода 1 обрабатывалась в условиях, которые описаны выше, и концентрация окислов железа, содержащихся в ней, на выходе измерялась через заданные временные интервалы.

На фиг. 2 и 3 показаны результаты испытаний работы ионообменных смол по изобретению для удаления взвешенных примесей с помощью вышеописанной испытательной колонны. На фиг. 2 показаны профили концентрации примесей на входе и выходе колонн, а на фиг. 3 показаны профили перепада давлений на слое ионообменных смол. Для случая, когда концентрация примесей на входе составляет примерно 17 частиц на миллиард, концентрация на выходе составляет величину, меньшую чем 1 частица на миллиард, из этого следует, что по крайней мере 16 частиц на миллиард были захвачены ионообменными смолами. В результате такого захватывания перепад давлений на слой ионообменных смол увеличился на величину, составляющую до $0,5 \text{ кг/см}^2$, причем эта величина действительно наблюдалась после пропускания воды в течение примерно 75 дней. В это время колонна была промыта для осуществления регенерации, и перепад давлений на слой ионообменных смол вернулся к первоначальной величине, зафиксированной в момент, когда слой был чистым. Одновременно концентрация примесей на выходе колонны вернулась к первоначальному значению.

Прежде, чем перепад давления на слое ионообменных смол увеличился на величину до $0,5 \text{ кг/см}^2$, какой-либо необходимости промывать колонну просто нет, что обеспечивает снижение трудовой загрузки операторов и количества радиоактивных отходов, от которых необходимо будет избавиться.

Что касается одной деминерализационной колонны в установке из восьми колонн известного в технике типа, то в течение 75 дней ее эксплуатации требовались три цикла регенерационной промывки. В соответствии с предлагаемым изобретением необходимо осуществить только один цикл регенерационной промывки, что обеспечивает снижение трудовой нагрузки на операторов и количества радиоактивных отходов, от которых необходимо избавиться, до одной трети.

Пример 2. На фиг. 4 показаны результаты еще одного испытания работы ионообменных смол по изобретению для удаления взвешенных примесей с помощью контрольно-измерительной колонны (фиг. 1). На фиг. 4 показан график зависимости от времени изменений концентрации примесей на входе и выходе колонны. После пропускания питающей воды в течение примерно 340 дней концентрация примесей на выходе колонны поднялась до примерно $1,5$ частиц на миллиард, однако после последовавшего пропускания химического соединения, обеспечивающего регенерацию, и предшествующего этому промывания водой концентрация примесей на выходе упала до величины $0,5$ частиц на миллиард и вновь была получена вода удовлетворительного качества.

Для того, как концентрация примесей на выходе поднялась до величины $0,5$ частицы на миллиард, не было никакой необходимости пропускать химические соединения, обеспечивающие регенерацию, что

позволило сократить рабочую нагрузку операторов, а также количество радиоактивных отходов, от которых необходимо избавиться.

Что касается колонны для деминерализации, ее регенерация путем пропускания химического соединения в известных технологических циклах осуществляется с постоянным интервалом в сто дней. В соответствии с изобретением химическое соединение для регенерации должно пропускаться с интервалом в 340 дней и таким образом рабочая нагрузка на персонал и количество радиоактивных отходов, от которых необходимо избавиться, оказываются сниженными до одной трети по сравнению с уровнями, достигнутыми в настоящее время.

Пример 3. На фиг. 5 показаны результаты еще одного испытания, осуществленного с ионообменными смолами по изобретению, которые были заложены в испытательную колонну, описанную в примере 1, на которую подавалась питающая вода и промывочная вода для осуществления регенерации. В данном испытании примеси, захваченные ионообменными смолами, были разделены на три группы: погранично выделенное железо, поверхностно адсорбированное железо и матрично-диффузное железо, причем их соответствующие концентрации измерялись через заданные промежутки времени. Концентрация погранично выделившегося железа увеличивалась при пропускании питающей воды, и после цикла в 75-80 дней отфильтрованным оказалось около 1,5 г/л погранично выделенного железа. Отфильтрованное погранично выделенное железо удавалось удалить регенерационными циклами промывания. С другой стороны, матрично-диффузное железо промыванием удалить не удавалось и таким образом его концентрация увеличивалась по мере пропускания подлежащей фильтрации воды, достигая примерно 9 г/л после пропускания воды в течение примерно 340 дней. Промывание химическим составом с целью регенерации и в это время позволяло снизить концентрацию матрично диффузного железа до примерно 6 г/л.

Для того, чтобы замерить концентрации погранично выделенного железа, поверхностно адсорбированного железа и матрично-диффузного железа, слой смешанных смол, через который пропускается обрабатываемая вода в экспериментальной установке, описанной в примере 1, извлекался из колонны после прекращения подачи воды и отфильтрованные смолами примеси разделялись по соответствующим типам и подвергались нижеописанному анализу.

Во-первых, смешанный слой смол, извлеченный из каждой колонны, закладывался в специальную аналитическую колонну, имевшую диаметр 100 мм и высоту 1200 мм, и подвергался повторяющимся циклам продувания воздухом и промывания, благодаря чему отфильтрованные примеси, захваченные слоем смешанных смол, выводились. Количество выведенных примесей измерялось для получения концентрации поверхностно выделенного железа.

Во-вторых, смолы, с помощью которых отфильтровывалось поверхностно выделенное железо, концентрация которого измерялась, подвергались тщательной очистке ультразвуковым очистителем для удаления примесей, адсорбированных поверхностями гранул смолы. Количество выведенных таким образом примесей измерялось, в результате чего удавалось получить концентрацию поверхностно адсорбированного железа.

В-третьих, смолы, с помощью которых отфильтровывались примеси, после измерения концентрации поверхностно адсорбированного железа обрабатывались теплой соляной кислотой, что позволяло десорбировать примеси из гранул смол. Количество выведенных таким образом примесей измерялось, что давало возможность установить концентрацию матрично-диффузного железа.

Пример 4. На фиг. 6 показаны результаты, полученные при погружении смешанного слоя смол в чистую воду. По горизонтальной оси графика на фиг. 6 показан интервал времени погружения, а по вертикальной оси показана величина общего выделения углерода в органической форме из 1 м³ смол в час. Общее выделение углерода в органической форме позволяет характеризовать ионообменные смолы, изготовленные в соответствии с изобретением, и произвести их сравнение с известными смолами.

Скорость общего выделения органического углерода уменьшается со временем и очевидно зависит от типа используемой смолы. В случае смол по изобретению скорость общего выделения углерода в органической форме с течением времени увеличивается.

Когда смешанный слой смол используется для выполнения фильтрации, применяют прием, позволяющий сократить количество углерода в органической форме, который выводится в больших количествах в начальный период. Указанный прием применяют перед подачей воды, подлежащей фильтрации, благодаря чему общий вынос углерода в органической форме в водяной конденсат удается сократить. Такой прием позволяет начать работу очистительных сооружений с общей концентрацией углерода в органической форме в водяном конденсате, которая составляет не более одной трети концентрации, считающейся нормальной для известных установок.

Показатели общего выделения углерода в органической форме, отраженные на фиг. 6, были получены с помощью следующей процедуры:

30,8 мл катионообменной смолы и 19,2 мл анионообменной смолы были отобраны и помещены в колбу, имеющую объем 100 мл;

50 мл сверхчистой воды (общее содержание углерода в органической форме менее или равно 0,1 частей на миллион) было добавлено к смеси ионообменных смол и полученная смесь перемешивалась в течение 3 мин., после чего подвергалась отстою в течение 27 мин;

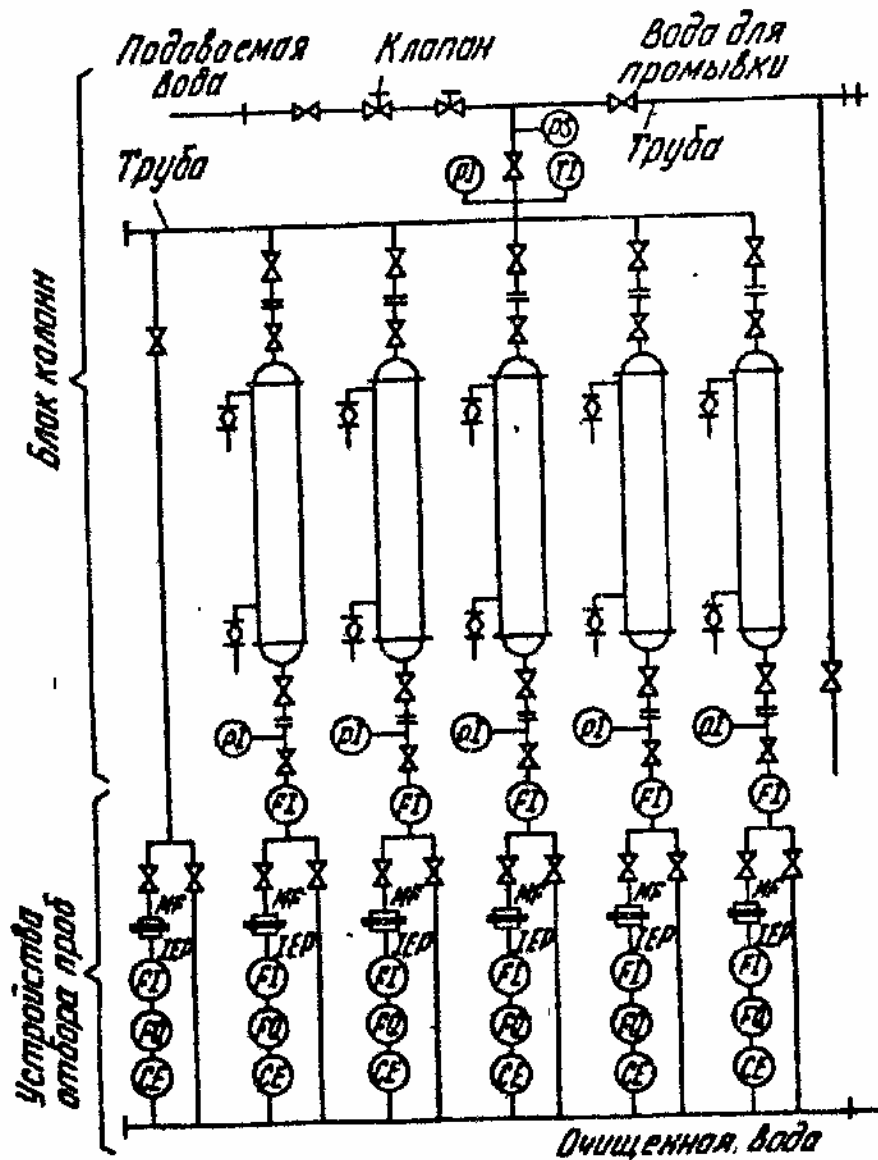
с помощью смеси выполнялась фильтрация и в отфильтрованной воде измерялось общее содержание углерода в органической форме;

использованный для фильтрации смешанный слой ионообменных смол вновь поместили в колбу и добавили в нее сверхчистой воды. Содержимое было подвергнуто перемешиванию в течение 3 минут и отстою в течение заданного периода времени (27 Минут). После этого смесь была обработана в соответствии с этапом 3. Вышеописанная процедура продолжалась не менее 200 ч., что позволило определить общее выделение углерода в органической форме использовавшимися смолами.

Путем управления этапом регенерации способа фильтрации и деминерализации смешанными слоями

ионообменных смол в соответствии с тем, как описано выше, удастся сократить рабочую нагрузку на операторов, а также количество радиоактивных отходов, от которых необходимо избавляться, и снизить объем указанных радиоактивных отходов до меньшего уровня, чем это было возможно с помощью известных способов.

В соответствии с вариантом, показанным на фиг. 5, все ионообменные смолы использовали в течение рабочего времени 400 дней и более, затем их регенерируют промывкой или пропуская химического реагента, а в известном способе половину ионообменного слоя выгружают при большом падении давления (время работы 30 дней).



Фиг. 1

