

УДК 628.162

**РЕАГЕНТНАЯ ОБРАБОТКА ЩЕЛОЧНОГО СТОКА АНИОНИТНЫХ
ФИЛЬТРОВ ХИМОБЕССОЛИВАНИЯ ВОДЫ НА ТЭС****КОСМОДАМИАНСКИЙ В.Е., БАБАЕВ А.М., МАМЕДОВА А.М.***Азербайджанская Государственная Нефтяная Академия*

Приведены результаты обработки сточных вод установок химобессоливания ТЭС, содержащих раствор едкого натрия известью и фосфатами. Целью обработки является восстановление дорогостоящей щелочи для повторного использования в схеме регенерации анионитных фильтров второй ступени. Показано, что это сократит ~ на 80% расход едкого натрия со стороны.

Ионообменный метод обработки пресных вод в настоящее время остается основным методом приготовления обессоленной воды на ТЭС и АЭС с парогенераторами высокого, сверхвысокого и сверхкритического давления.

Учитывая, что основной составляющей затрат на реагенты, применяемые при химическом обессоливании, является стоимость едкого натрия, представляется экономически целесообразным значительное сокращение применения данного реагента для регенерации анионитных фильтров I и II ступеней обессоливания. Регенерацию слабоосновного анионита I ступени возможно проводить суспензией извести взамен дорогостоящего едкого натрия [1,2]. Однако применение извести для регенерации сильноосновного анионита исключается по причине образования на его поверхности труднорастворимых соединений силиката кальция, что приводит к полной потере обменной способности ионита. В этом случае, как отмечалось в [3], регенерацию сильноосновного анионита проводят ~ 4% раствором едкого натрия со значительным избытком реагента относительно стехиометрически необходимого. Далее отработанный раствор обрабатывают известью с целью его освобождения от силикат-ионов, выпадающих в осадок с катионами кальция. Осветленная от осадка часть отработанной щелочи доукрепляется стехиометрическим количеством свежей щелочи и повторно используется для регенерации сильноосновного анионита.

В задачу данного исследования входило установление значения предельно допустимой остаточной жесткости известкованного раствора едкого натрия и определение технологических показателей процесса его умягчения фосфатированием.

Учитывая, что для восстановления отработанной щелочи в щелочной раствор вводится значительное количество катионов кальция в составе известковой суспензии, была определена растворимость гидроокиси кальция в трехкомпонентной системе NaOH – Ca(OH)₂ – H₂O с целью выявления максимально достигаемой остаточной концентрации катионов кальция в восстановленном щелочном растворе. Была приготовлена 1%-ная суспензия Ca(OH)₂. При t = 20⁰C значения [Ca²⁺]=Щ₀₆=270 мг-экв/л. После отстаивания показатели осветленной части (насыщенный раствор гидроокиси кальция при данной температуре) составили [Ca²⁺]=Щ₀₆=43,0 мг-экв/л.

В ряд мерных колб было влито по 50 мл дистиллированной воды (пробы № 1, 2, 3) и по столько же 4%-ного раствора едкого натрия (пробы № 4, 5, 6). В каждую из колб было введено определенное количество мг-экв Ca²⁺ в виде 1%-ной суспензии Ca(OH)₂.

Количество 1%-ного Ca(OH)₂ в пробе для достижения концентрации [Ca²⁺]=43 мг-экв/л составляло $43 \cdot 0,05 / 270 = 8$ мл.

В пробы с дистиллятом и едким натрием вводили по 8, 4, 2 мл 1%-ного $\text{Ca}(\text{OH})_2$, затем смесь тщательно перемешивалась и после 1 часового отстоя в пробах определялись $[\text{Ca}^{2+}]$ и щелочность по фенолфталеину (ф.ф.) и метиловому оранжевому (м.о.) – $\text{Щ}_{\text{ф.ф./м.о.}}$. Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1.

Растворимость $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в дистилляте и 4% растворе NaOH при $t = 20^\circ\text{C}$

№ проб	Объем пробы, мл		Показатели смеси через 1 час, мг-экв/л	
	Первоначальный	После введения 1% $\text{Ca}(\text{OH})_2$	$[\text{Ca}^{2+}]$	$\text{Щ}_{\text{ф.ф./м.о.}}$
1	50	58	37,0	34,4/36,9
2	50	54	19,0	17,6/18,8
3	50	52	9,5	7,9/9,4
4	50	58	1,8	1,7/1,8
5	50	54	1,7	1,6/1,7
6	50	52	1,9	1,8/1,9

Таким образом, в сильнощелочной среде, которую представляет отработанный регенерационный раствор сильноосновного анионита, растворимость гидроокиси кальция при $t = 20^\circ\text{C}$ уменьшается более чем в 20 раз и составляет $1,7 \div 1,9$ мг-экв/л. Этот фактор очень важен с точки зрения получения величины остаточной жесткости восстановленного раствора щелочи не более данной даже при значительных избытках $\text{Ca}(\text{OH})_2$, вводимой в отработанный раствор.

Концентрация SiO_3^{2-} -ионов в отработанном регенерационном растворе в процессе регенерации меняется в значительном интервале (2000÷6000 мг/л). При этом даже незначительная остаточная концентрация катионов кальция в восстановленном растворе щелочи при повторном его использовании для регенерации сильноосновного анионита может привести к полной потере обменной способности ионита вследствие образования на зернах труднорастворимых соединений силиката кальция. Поэтому требовалось установить допустимую концентрацию катионов кальция в восстановленном регенерационном растворе, обеспечивающую надежную эксплуатацию сильноосновного анионита.

Исследовался диапазон концентраций кальция $0,2 \div 1,0$ мг-экв/л для трех концентраций SiO_3^{2-} в отработанном регенерационном растворе – 2000, 3600, 5800 мг/л. Опыты проводились в следующей последовательности. Из раствора хлористого кальция на дистиллированной воде готовились пробы с различным исходным содержанием кальция. При этом определение концентрации кальция проходило в нейтральной среде, что обеспечивало четкий переход окраски индикатора при титровании. Далее в каждую пробу дозировалось определенное количество 100%-ного NaOH для доведения концентрации щелочи до 4%. Объем каждой пробы составлял 0,15 л. Концентрация SiO_3^{2-} достигалась введением в пробу соответствующей навески $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, температура раствора поддерживалась $\sim 40^\circ\text{C}$, растворение навески при интенсивном механическом перемешивании происходило в течении $3 \div 5$ мин. Отсчет времени отбора проб на анализ производился от момента введения навески в пробу и составлял: 1 отбор – 15 мин; 2 отбор – 35 мин; 3 отбор – 60 мин; 4 отбор – 20 часов. После растворения силиката натрия практически через несколько минут уже наблюдалось помутнение раствора щелочи. В дальнейшем, после растворения силиката натрия в пробе, перемешивание не производили. Данные об изменении остаточной жесткости щелочного раствора в зависимости от концентрации в нем SiO_3^{2-} -ионов и

1	460		400		250		100	
2	448	31	400	78	80	78	36	66
6	440	32	400	78	50	63	30	73

Таблица 4

Результаты фосфатирования щелочного раствора при его кальциевой жесткости 850 мкг-экв/л

Время отбора, ч	Стехиометрия относительно $J_{исх}$		2-х кратная доза		3-х кратная доза		4-х кратная доза	
	$J_{ост}$, мкг-экв/л	PO_4^{3-} , мг/л	$J_{ост}$, мкг-экв/л	PO_4^{3-} , мг/л	$J_{ост}$, мкг-экв/л	PO_4^{3-} , мг/л	$J_{ост}$, мкг-экв/л	PO_4^{3-} , мг/л
1	700	37	680	59	600	84	500	104
2	700	35	580	30	300	78	120	92
6	700	35	480	31	50	71	30	90

По данным таблиц 3 и 4 оптимальными условиями считаем 3-х кратную дозу тринатрийфосфата относительно исходной кальциевой жесткости. Этот вывод был подтвержден результатами дополнительных опытов при которых для $J_{исх} = 1100$ мкг-экв/л при 3-х кратной дозе тринатрийфосфата через 5 часов была получена $J_{ост} = 35 \div 40$ мкг-экв/л. Фильтрование проб перед анализами проводили со скоростью $\sim 2,5 - 3$ м/ч на фильтре с мелким антрацитом (фракция $\sim 0,1$ мм) и высотой загрузки 10-12 мм.

Основываясь на результатах проведенных исследований, рекомендуется следующая технологическая схема восстановления отработанной щелочи после регенерации сильноосновного анионита:

- сбор отработанного регенерационного раствора, содержащего NaOH, Na_2CO_3 , Na_2SiO_3 в специальную емкость, оборудованную механической мешалкой, подогревателем, подводом сжатого воздуха и линией ввода известковой суспензии;

- дозирование известковой суспензии (2 ÷ 5 %) концентрации в отработанный раствор, нагретый до 40^0C , его перемешивание в течение ~ 20 минут и отстой ~ 15 часов (доза известковой суспензии – 2-х кратная относительно стехиометрии по содержанию SiO_3^{2-} - ионов);

- фильтрование осветленного раствора щелочи через механический фильтр с антрацитом и сбор в промежуточной емкости, куда далее дозируется тринатрийфосфат в количестве 3-х кратного избытка относительно стехиометрии по остаточной концентрации Ca^{2+} -ионов, перемешивание в течение 15÷20 минут и отстой 4÷6 часов;

- фильтрование через мелкозернистый антрацит и сбор в расходном баке восстановленного регенерационного раствора, куда впоследствии добавляется незначительное количество технической каустической соды для доведения концентрации щелочи до $\sim 4\%$, а также обессоленная декарбонизованная вода для получения общего объема регенерационного раствора на уровне первоначально взятого.

Качество восстановленного вышеприведенным способом регенерационного раствора следующее: концентрация щелочи – 4%, CO_3^{2-} - 50÷55 мг-экв/л (в товарной щелочи CO_3^{2-} - 25÷35 мг-экв/л), Cl^- - 800÷1000 мг/л (обусловлено концентрацией Cl^- - ионов в товарной щелочи), SiO_3^{2-} - 40÷60 мг/л, Ca^{2+} - 50 мкг-экв/л, PO_4^{3-} - 70÷80 мг/л.

При использовании регенерационного раствора вышеозначенного состава при удельном расходе щелочи на регенерацию 120 кг/м³ загрузки и скорости регенерации 4 м/ч было проведено 10 фильтроциклов, в результате чего установлено следующее:

- концентрации компонентов восстановленного регенерационного раствора изменяются незначительно;
- на протяжении 10 фильтроциклов не происходило ухудшение технологических показателей ионирования (среднеостаточное содержание SiO_3^{2-} в фильтрате составляло 0,12-0,15 мг/л, емкость поглощения анионита АВ-17-8 по SiO_3^{2-} -ионам составила 170÷180 г-экв/м³).

Расходы извести на осаждение силикат-ионов и тринатрийфосфата на осаждение остаточной жесткости восстановленного регенерационного раствора будут зависеть от конкретных условий эксплуатации обессоливающей установки. Дозы вышеозначенных реагентов должны уточняться в процессе наладки оборудования водоподготовительной установки. Затраты на известь и тринатрийфосфат в технологии восстановления и повторного использования отработанной дорогостоящей каустической соды в схеме регенерации сильноосновного анионита незначительны. В то же время применение этого способа регенерации позволяет сократить на ~ 80% расход дорогостоящей каустической соды и улучшить экологическую ситуацию, как на самой водоподготовительной установке, так и в местах производства самой каустической соды.

1. *Космодамианский В.Е., Абдуллаев К.М., Малахов И.А.* Исследование технологии ионирования при регенерации слабоосновного анионита суспензией извести. Теплоэнергетика, №3, 1981.

2. *Космодамианский В.Е.* Регенерация анионитных фильтров установки химобессоливания суспензией извести. В сб. «Пути развития водоподготовки и водной химии в теплоэнергетике в свете требований охраны природы от загрязнений», ч.1, Челябинск, 1980.

3. *Малахов И.А., Космодамианский В.Е.* Совершенствование технологии восстановления отработанной щелочи после регенерации сильноосновного анионита. Химия и технология воды, т.2, №1, 1980, с.64-66.

İES-DƏ SUYUN KİMYƏVİ DUZSUZLAŞDIRILMASININ ANİONİT SÜZGƏCLƏRİNİN QƏLƏVİ TULLANTILARININ REAGENT EMALI

KOSMODAMIANSKIY V.E., BABAYEV A.M., MƏMMƏDOVA A.M.

İES-lərin kimyəvi duzsuzlaşdırma qurğularının qələvi tərkibli tullantı sularının əhəng və fosfatlarla emalının nəticələri gətirilmişdir. Emalın məqsədi - bahalı qələvinin bərpası və ikinci pillə anionit süzgəclərinin regenerasiyası üçün təkrar istifadəsidir. Göstərilmişdir ki, bu kənarından istifadə edilən qələvinin sərfini ~ 80% azaldacaqdır.

REAGENT PROCESSING OF AN ALKALINE DRAIN ANIONIT FILTERS CHEMICAL DESALINATION WATERS ON PES

KOSMODAMIANSKIY V.E., BABAIEV A.M., MAMEDOVA A.M.

Results of processing of sewage of installations chemical PES, containing a solution of caustic sodium by lime and by phosphates are resulted. The purpose of processing is restoration of expensive alkali for a reuse in the circuit of regeneration anionit filters of the second step. It is shown, that it will reduce ~ to 80 % the charge of caustic sodium from the side.