

ОХОРОНА ДОВКІЛЛЯ

УДК 38.761:628.1

Высоцкий С.П., д.т.н., Фаткулина А.В., инж.

АДИ ДонНТУ, г. Горловка

ВЫБОР ТЕХНОЛОГИИ ОБРАБОТКИ ВОДЫ ПОСЛЕ ОБРАТНОГО ОСМОСА ДЛЯ ТЕПЛОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ И ХИМИЧЕСКИХ ПОТРЕБИТЕЛЕЙ

Приведены результаты исследований режимов получения обессоленной воды в фильтрах смешанного действия, которые позволяют выбрать оптимальный вариант построения технологической схемы.

Постановка проблемы

В последние годы имеется тенденция постоянного ухудшения качества поверхностных вод, что обусловлено сбросами стоков промышленных предприятий, коммунальных котельных и смывом с полей удобрений под действием ливневых вод. Наряду с этим увеличиваются требования к качеству обессоленной воды, используемой в технологических процессах.

Практически повсеместно широко распространенные ионитные технологии очистки воды вытесняются технологиями с использованием мембранных процессов или так называемых процессов с поперечной фильтрацией. Достоинством последних является практически полное исключение потребления реагентов и, соответственно, резкое снижение массы сбрасываемых солей в поверхностные водоемы.

Однако, мембранные методы отличаются низкой селективностью по отношению к некоторым ионам: бикарбонатам, бисиликатам и пр. Это вызывает необходимость доочистки воды в фильтрах, установленных после мембранных аппаратов. При повышенной минерализации исходной воды, даже при высокой селективности мембран, солесодержание пермиата после систем обратного осмоса может быть достаточно высоким. Так, например, при солесодержании исходной воды 1000-2000 мг/л при селективности мембран 92% солесодержание пермиата составит 80-100 мг/л (1,4-2,8 мг-экв/л). Возникает необходимость выбора схемы доочистки воды после обратноосмотической технологии.

Цель работы

Целью работы является выбор оптимальной технологии доочистки воды после систем обратного осмоса, а также определение основных показателей качества обессоленной воды, типа ионообменных смол, их емкости поглощения и реагентов, используемых для регенерации ионитов. Важным фактором является также определение необходимой схемы ионирования в раздельном или смешанном слоях.

Изложение основного материала исследований

В ходе лабораторных исследований были отработаны режимы получения обессоленной воды в фильтрах смешанного действия. При этом было поставлено несколько задач, решение которых позволяет выбрать оптимальный вариант построения технологической схемы обессоливания воды. Одной из главных задач было определение предельного значения солесодержания исходной воды, поступающей на фильтры после мембранной технологии обес-

соливания. Также в процессе работы были проверены различные типы ионитной шихты для загрузки фильтра (КУ-2-8 и АН-31, КУ-2-8 и АВ-17-8), различные реагенты для регенерации ионитной шихты, а также определены качество фильтрата, емкости поглощения ионитов, расход воды на собственные нужды. Кроме того, были проведены опыты по обессоливанию воды при различных технологических схемах ионирования. А именно: последовательное фильтрование исходной воды через фильтры, загруженные Н-катионитом и ОН-анионитом и через фильтр, загруженный ионитной шихтой, представляющей собой смесь катионита и анионита.

Метод обессоливания воды в смешанном слое, т.е. с одновременным применением катионита и анионита в виде механической смеси, является более эффективным, чем последовательное фильтрование. Использование одного ФСД позволяет заменить два последовательно включенных катионитных и анионитных фильтра таких же размеров, что в два раза снижает затраты на оборудование, помещение, эксплуатацию фильтра. Близкое расположение зерен катионита и анионита позволяет устранить плохую отмываемость от щелочи, оставшейся после регенерации, в результате требуется меньший расход обессоленной воды на отмывку, практически исключает противоионный эффект и связанное с этим снижение технологических показателей качества фильтрата и работы ионообменных смол. Технологические показатели процесса обессоливания воды в циклах обработки в ФСД (ионирование в смешанном слое) и в последовательно включенных катионитных и анионитных фильтрах изучались на лабораторной установке, представляющей собой колонку $d = 37 \text{ мм}$ или две последовательно включенные колонки такого же диаметра, загруженных:

- 1) ионитной шихтой КУ-2-8 – АН-31;
- 2) ионитной шихтой КУ-2-8 – АВ-17-8;
- 3) катионитом КУ-2-8 и анионитом АН-31.

В случае эксплуатации фильтра со смесью катионита и анионита в одном корпусе использовалась так называемая выносная регенерация. Разделение ионитной шихты при загрузке фильтра ионитами КУ-2-8 – АН-31 проводилось восходящим потоком 8% раствора хлористого натрия, шихты, состоящая из КУ-2-8 и АВ-17-8 разделялась и 8% раствором NaCl и восходящим потоком воды. Цикл ФСД состоял из следующих операций: ионирование; отключение на регенерацию, разделение шихты и перегрузка; обратная перегрузка и доотмывка.

Скорость фильтрования в рабочем цикле составляла 20 м/ч, в режиме регенерации 8-10 м/ч. Рабочий цикл заканчивается, когда качество фильтрата по солесодержанию приближается к допустимым значениям или превышает их. Контроль качества фильтрата производился по следующим параметрам: рН, содержание хлор- и сульфат-ионов, жесткость, электропроводность.

При ионировании в цикле ФСД, загруженных ионитной шихтой КУ-2-8 – АВ-17-8, проведены три серии опытов с солесодержанием исходной воды 1,5; 3,0; 5,0 г-экв/л. Для регенерации катионита использовался 2%-ный раствор серной кислоты с удельным расходом 2,5 г-экв/г-экв, для регенерации анионита – 4%-ный раствор едкого натра, также с удельным расходом 2,5 г-экв/г-экв.

Расходы реагентов в пересчете на 1 м³ загрузки фильтра при солесодержании 1,5 мг-экв/л составляют: по кислоте – 38,6 кг на 1 м³ катионита; по щелочи – 47,8 кг на 1 м³ анионита, и при минерализации исходной воды 5,0 мг-экв/л расходы составят: по кислоте – 56,7 кг на 1 м³ катионита; по щелочи – 46,3 кг на 1 м³ анионита.

Отмывка катионита от продуктов регенерации проводилась обессоленной водой до кислотности 100 мкг-экв/кг по смешанному индикатору. Отмывка анионита осуществлялась обессоленной водой до щелочности 200 мкг-экв/кг.

В фильтре смешанного действия с катионитом КУ-2-8 и анионитом АВ-17-8 при обессоливании воды с солесодержанием 1,5 мг-экв/л средняя величина проскока ионов хлора со-

ставляла 1-1,5 мг/л. Согласно полученным экспериментальным данным средняя емкость поглощения по аниониту при обессоливании воды составляет 438 г-экв/м³, емкость шихты – 219 г-экв/м³ (на суммарную загрузку шихты). На рис. 1 приведены кривые изменения качества фильтрата в цикле после ФСД. В процессе фильтроцикла происходит снижение рН фильтрата с 6,94 до 4,3; увеличение электропроводности с 4,9 мкСм/см до 11 мкСм/см; содержание хлоридов на протяжении фильтроцикла увеличивается незначительно с 0,5 до 1,0 мг/л и только в конце фильтроцикла происходит резкое увеличение их содержания в фильтрате с 1,0 до 5,3 мг/л. При таком режиме обессоливания степень очистки воды достигает 82-98%.

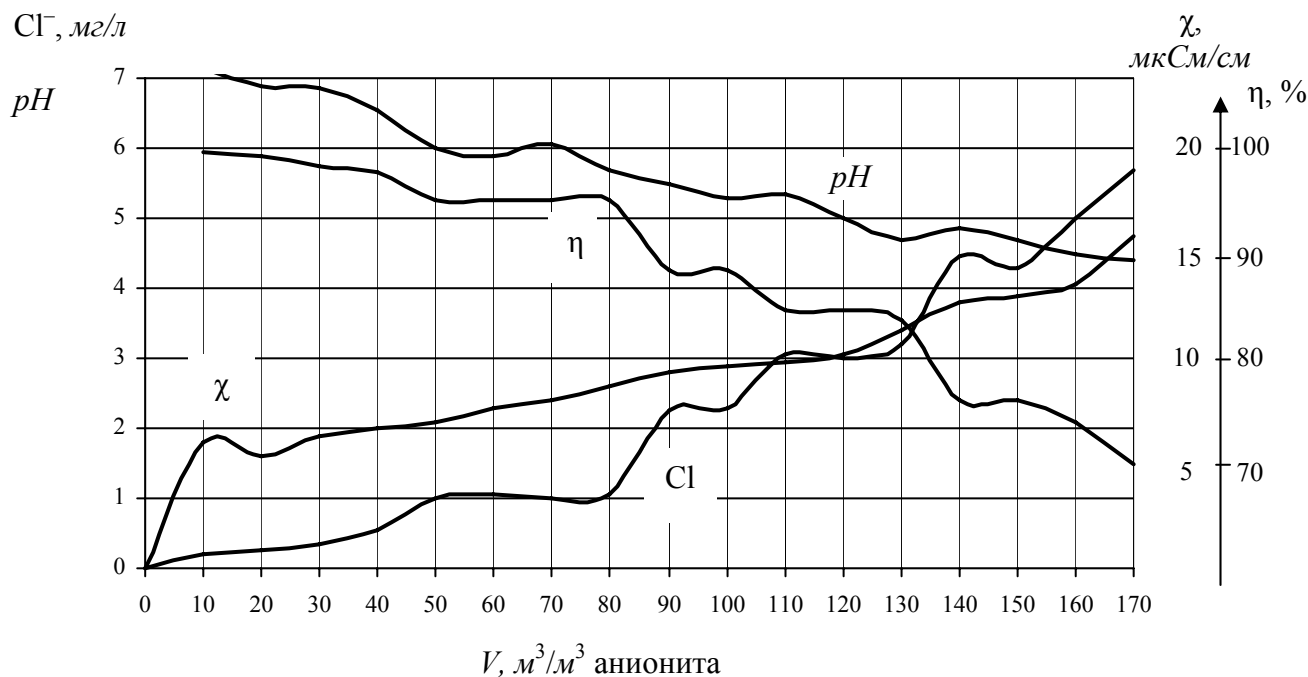


Рис. 1. Изменение качества фильтрата в цикле ФСД (КУ-2-8, АВ-17-8, $S_0=1,5$ мг-экв/л)

При использовании в качестве исходной воды более высокоминерализованной (соле-содержание 3,0 мг-экв/л) средняя емкость по аниониту составляет 478 г-экв/м³, средняя емкость шихты – 239 г-экв/м³.

Технологические показатели обработки воды в цикле ФСД приведены в таблице 1.

Для цикла с соле-содержанием исходной воды 5,0 мг-экв/л характерна более высокая электропроводность фильтрата (в 1,3 раза больше, чем для соле-содержания исходной воды 1,5 мг-экв/л), увеличилась также средняя величина проскока ионов хлора (приблизительно в 1,24 раза).

При этом средняя величина емкости поглощения по аниониту составит 463 г-экв/м³. Кривые изменения качества фильтрата в цикле Н-ОН-ионирования с соле-содержанием 3,0 мг-экв/л после ФСД приведены на рис. 2.

Кроме того, были выполнены опыты по получению обессоленной воды при фильтрации исходной через последовательно соединенные Н-катионитный и ОН-анионитный фильтры. Минерализация исходной воды составляла 5,0 мг-экв/л, удельный расход реагентов на регенерацию – 2,5 г-экв/г-экв. Концентрация регенерационных растворов и режим отмычки оставались такие же как и в цикле ФСД. Расходы реагентов в пересчете на 1 м³ загрузки составляют: по кислоте – 55,0 кг/м³ катионита; по щелочи – 44,9 кг/м³ анионита.

При таком режиме работы качество фильтрата по сравнению с ФСД ухудшается. А именно: величина проскока ионов хлора составляет 2,8 мг/л; значение электропроводности составляет 15,8 мкСм/см. Степень очистки воды при этом составляет 98-97%. Технологические показатели работы фильтра в таком режиме приведены в таблице 2.

Технологические показатели обработки воды в цикле Н-ОН-ионирования
в фильтре смешанного действия (загрузка КУ-2-8 – АВ-17)

| № фильтро-цикла | Солесодержание исходной воды C_0 , мг-экв/л | Ёмкость поглощения анионита E_a , г-экв/м ³ | Ёмкость поглощения шихты $E_{ш}$, г-экв/м ³ | Расход воды на собственные нужды V , м ³ /м ³ ионита | Удельная выработка воды Q , м ³ /м ³ ионита | Качество фильтрата | | |
|-----------------|---|--|---|--|---|--------------------|--------------------|------|
| | | | | | | Cl , мг/л | α , мкСм/см | pH |
| 1 | 1,5 | 465 | 232 | | 320 | 1,66 | 8,09 | 5,80 |
| 2 | 1,5 | 361 | 181 | | 249 | 1,95 | 12,40 | 5,33 |
| 3 | 1,5 | 488 | 244 | | 340 | 2,30 | 9,34 | 5,66 |
| ср. | 1,5 | 438 | 219 | | 304 | 1,97 | 9,94 | 5,60 |
| 1 | 3 | 478 | 239 | | 159 | 1,38 | 10,3 | 4,87 |
| 2 | 3 | 482 | 241 | | 160 | 2,1 | 9,68 | 5,43 |
| 3 | 3 | 474 | 237 | | 158 | 2,8 | 11,5 | 5,3 |
| ср. | 3 | 478 | 239 | | 159 | 2,06 | 10,5 | 5,2 |
| 1 | 5 | 453 | 226 | 7,1 | 91 | 2,34 | 12,9 | 5,38 |
| 2 | 5 | 475 | 238 | 6,9 | 95 | 2,6 | 13,3 | 5,42 |
| 3 | 5 | 442 | 221 | 6,8 | 86 | 2,46 | 13,1 | 5,22 |
| ср. | 5 | 463 | 232 | 6,9 | 92 | 2,44 | 13,1 | 5,33 |

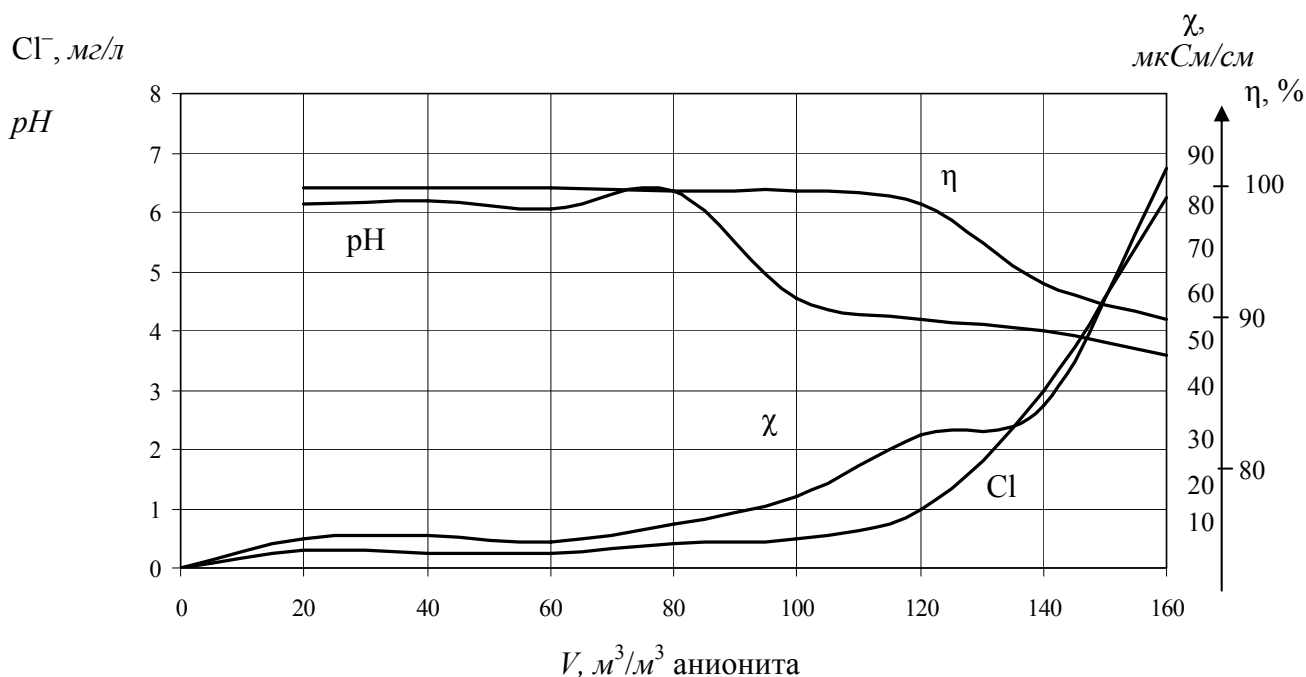


Рис. 2. Изменение качества фильтрата в цикле ФСД (КУ-2-8, АВ-17, $S_0 = 3$ мг-экв/л)

Для ФСД с ионитной шихтой, состоящей из КУ-2-8 и АН-31 в качестве регенеранта для анионита использовались растворы едкого натра и карбоната натрия, а для катионита – раствор серной кислоты. При этом концентрация солей в воде, поступающей на фильтр, составляет 1,5; 3,0; 5,0 мг-экв/л.

Таблица 2

Технологические показатели обработки воды в цикле Н-ОН-ионирования
(последовательное включение КУ-2-8 и АВ-17-8)

| № филь- ро-цикла | Солесодержа- ние исходной воды $C_0, \text{мг-экв/л}$ | Ёмкость по- глоще- ния анио- нита $E_a, \text{г-экв/м}^3$ | Ёмкость по- глоще- ния шихты $E_{ш}, \text{г-экв/м}^3$ | Расход во- ды на соб- ственные нужды $V, \text{м}^3/\text{м}^3$ ионита | Удельная выработка воды $Q, \text{м}^3/\text{м}^3$ иони- та | Качество фильтрата | | |
|---------------------|--|---|---|---|--|--------------------|----------------------------|------|
| | | | | | | $Cl, \text{мг/л}$ | $\text{æ}, \text{мкСм/см}$ | pH |
| 1 | 5 | 463 | 232 | 7,2 | 93 | 2,85 | 15,2 | 5,10 |
| 2 | 5 | 447 | 223 | 7,1 | 89 | 2,75 | 16,3 | 5,14 |
| 3 | 5 | 436 | 218 | 6,9 | 87 | 2,80 | 15,8 | 5,52 |
| ср. | 5 | 449 | 224 | 7,1 | 90 | 2,80 | 15,8 | 5,08 |

Основные технологические показатели работы загрузки в фильтрах смешанного действия при их регенерации серной кислотой и едким натром приведены в таблице 3. При минерализации обрабатываемой воды до 3 мг-экв/л электропроводность фильтрата не превышает 15 мкСм/см , при этом емкость поглощения шихты составляет 429 г-экв/м^3 . Сравнивая циклы обработки воды с минерализацией исходной воды $1,5 \text{ мг-экв/л}$ и $3,0 \text{ мг-экв/л}$, наблюдаем снижение удельной выработки воды почти в 1,4 раза, по сравнению с солесодержанием $5,0 \text{ мг-экв/л}$ величина снижения этого показателя составляет 2,4 раза. При более высокой минерализации исходной воды ($5,0 \text{ мг-экв/л}$) наблюдается повышенное значение электропроводности фильтрата – $25,7 \text{ мкСм/см}$.

Таблица 3

Технологические показатели обработки воды в режиме Н-СО₃-ионирования
(КУ-2-8 и АН-31)

| № филь- ро- цикла | Солесодержа- ние исходной воды $C_0, \text{мг-экв/л}$ | Ёмкость по- глощения анионита $E_a, \text{г-экв/м}^3$ | Ёмкость по- глощения шихты $E_{ш}, \text{г-экв/м}^3$ | Расход воды на собст- венные ну- жды $V, \text{м}^3/\text{м}^3$ иони- та | Удельная выработка воды $Q, \text{м}^3/\text{м}^3$ ионита | Качество фильтрата | | |
|-------------------------------------|--|--|---|--|---|--------------------|----------------------------|------|
| | | | | | | $Cl, \text{мг/л}$ | $\text{æ}, \text{мкСм/см}$ | pH |
| Последовательное включение фильтров | | | | | | | | |
| 1 | 4,9 | 1421 | 711 | 7,5 | 293 | 1,7 | 57,1 | 4,82 |
| 2 | 5,3 | 1458 | 729 | 7,3 | 278 | 2,1 | 52,4 | 4,70 |
| 3 | 5,1 | 1146 | 573 | 7,3 | 227 | 2,2 | 57,6 | 4,75 |
| ср. | 5,1 | 1341 | 671 | 7,4 | 266 | 2,0 | 55,7 | 4,76 |
| ФСД (ионитная шихта) | | | | | | | | |
| 1 | 1,54 | 590 | 295 | | 400 | 2,3 | 15,6 | 5,26 |
| 2 | 1,54 | 563 | 281 | | 379 | 1,9 | 16,1 | 5,29 |
| ср. | 1,54 | 577 | 288 | | 390 | 2,1 | 15,9 | 5,28 |

Кривые изменения качества фильтрата в цикле ФСД при Н-ОН-ионировании с солесодержанием $1,5 \text{ мг-экв/л}$ приведены на рис. 3.

При использовании в качестве регенеранта для анионита карбоната натрия были исследованы две технологические схемы обессоливания воды: ионирование в фильтре с иони-

товой шихтой и ионирование в последовательно включенных катионитных и анионитных фильтрах.

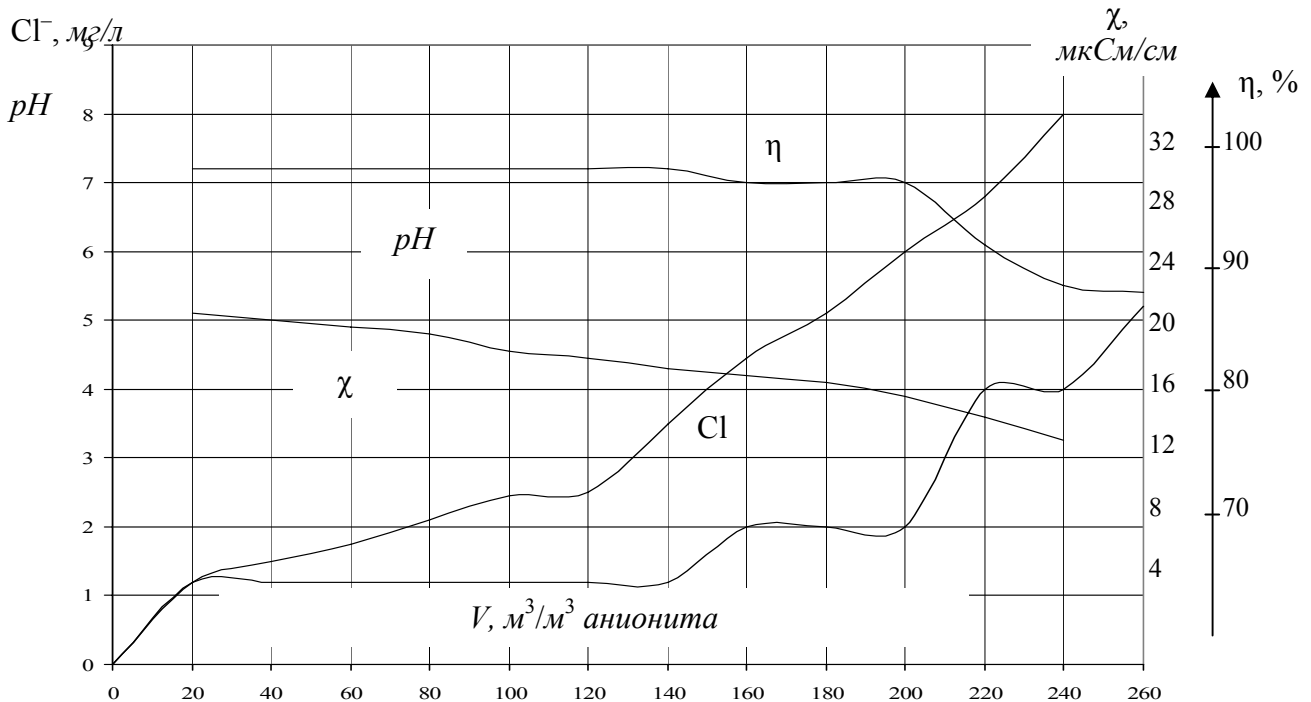


Рис. 3. Изменение качества фильтрата в цикле Н–ОН–ионирования (КУ-2-8, АН-31, $S_0 = 1,5$ мг-экв/л)

Концентрация регенерационного раствора карбоната натрия – 6%, удельный расход реагента 8,0 г-экв/г-экв. При последовательном ионировании исходной воды через слой катионитного и анионитного фильтров отключение на регенерацию катионита производилось при уменьшении кислотности фильтрата на 0,25-0,2 мг-экв/л, а отключение анионитного фильтра – до проскока ионов 5 мг/л.

При обессоливании воды через слой ионитной шихты не обеспечивается удовлетворительное качество фильтрата. В фильтрах смешанного действия емкость по аниониту в 2,3 раза ниже, чем емкость по аниониту в последовательно включенных Н-катионитных и CO_3 -анионитных фильтрах. Это объясняется тем, что при регенерации анионита карбонатом натрия происходит выделение угольной кислоты на частицах ионита, вследствие чего шихта создает значительное сопротивление, происходит снижение скорости фильтрования. Однако, при последовательном включении фильтров с катионитом КУ-2-8 и анионитом АН-31 качество фильтрата по электропроводности по сравнению с циклом Н-ОН-ионирования в смешанном слое ухудшается примерно в 3,7 раза (таблица 4). На рис. 4 представлены кривые качества фильтрата при различных технологических схемах ионирования исходной воды.

Для разработки комбинированных мембранных и ионитных схем обессоливания необходимо определение оптимального распределения производительности установок по количеству удаляемых солей при различной минерализации исходной воды. Для схем электродиализ-ионный обмен имеется оптимум солесодержания воды перед ионным обменом, который в зависимости от типа спейсеров изменяется от 1 до 3-4 мг-экв/кг. Наличие оптимума обусловлено увеличением удельных затрат электроэнергии (в кВт·ч/г-экв) при снижении солесодержания обессоленной воды и повышении удельных затрат на обессоливание воды по ионообменной технологии при увеличении солесодержания воды.

Технологические показатели обработки воды в режиме Н-ОН-ионирования в ФСД
(загрузка КУ-2-8 – АН-31)

| № филь-ро-цикла | Солесодержание исходной воды C_0 , мг-экв/л | Ёмкость поглощения E , г-экв/м ³ | Удельный расход реагентов, d , г-экв/г-экв | Расход воды на собственные нужды V , м ³ /м ³ ионита | Удельная выработка воды Q , м ³ /м ³ ионита | Качество фильтрата | | |
|-----------------|---|---|--|--|---|--------------------|--------------------|------|
| | | | | | | Cl , мг/л | α , мкСм/см | pH |
| 1 | 1,5 | 374 | 2 | 9,1 | 260 | 0,06 | 16,2 | 5,1 |
| 2 | 1,5 | 362 | 2 | 9,3 | 250 | 0,05 | 17,1 | 5,0 |
| 3 | 1,5 | 340 | 2 | 8,9 | 238 | 0,07 | 15,1 | 4,8 |
| ср. | 1,5 | 325 | 2 | 9,1 | 226 | 0,06 | 16,1 | 4,9 |
| 1 | 3 | 445 | 2 | 8,5 | 165 | 0,30 | 15,7 | 4,0 |
| 2 | 3 | 430 | 2 | 7,0 | 165 | 0,40 | 14,3 | 4,1 |
| 3 | 3 | 414 | 2 | 7,3 | 157 | 0,36 | 15,1 | 4,0 |
| ср. | 3 | 429 | 2 | 7,6 | 162 | 0,35 | 15,0 | 4,0 |
| 1 | 5 | 490 | 2 | 10,2 | 98 | 0,058 | 26,3 | 5,2 |
| 2 | 5 | 443 | 2 | 10,0 | 88,6 | 0,049 | 25,1 | 4,8 |
| ср. | 5 | 466 | 2 | 10,1 | 93,3 | 0,053 | 25,7 | 5,0 |

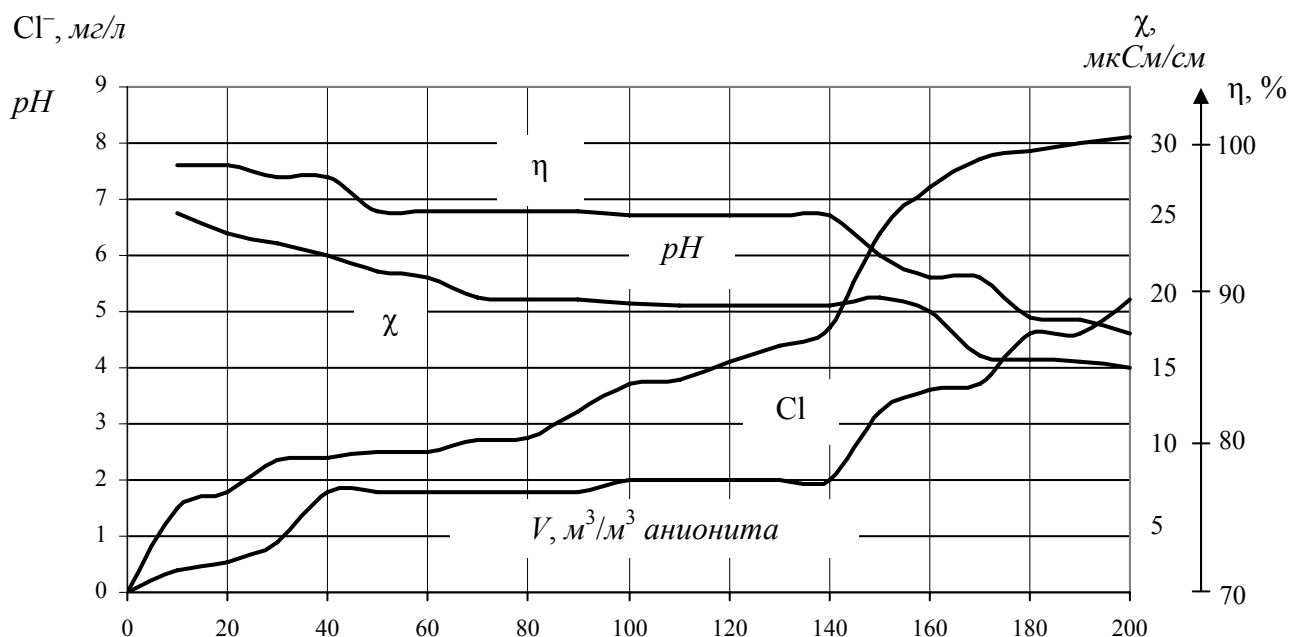


Рис. 4. Изменение качества фильтрата в цикле ФСД Н-СО₃-ионирования (КУ-2-8, АН-31, $S_0 = 1,54$ мг-экв/л)

Для обратноосмотической технологии удельные затраты электроэнергии практически не изменяются или мало изменяются в зависимости от минерализации воды. Поэтому оптимальные значения солесодержания воды перед ионообменной технологией определяется формулой – чем меньше, тем лучше. В то же время, снижение солесодержания воды после обрат-

ноосмотической технологии обессоливания требует применения более селективных мембран.

Для упрощенных ионитных схем обессоливания необходимо определение предельных значений солесодержания обрабатываемой воды. При этом ограничение солесодержания может быть обусловлено двумя причинами: ухудшением качества фильтрата и низкой длительностью фильтроцикла.

Согласно приведенным выше экспериментальным данным качество фильтрата не является ограничивающим фактором. При второй стадии очистки воды в ФСД (после мембранной технологии) при приемлемых удельных расходах реагентов 2-2,5 г-экв/г-экв одна ступень ионообменной очистки является недостаточной для получения обессоленной воды с минерализацией, аналогичной получаемой после ФСД обессоливающих установок. Требуется 2-я ступень более глубокой очистки. Очевидно, ограничение солесодержания обрабатываемой воды может быть вызвано только длительностью фильтроцикла ФСД. Для полученных экспериментально значений емкости поглощения 478 г-экв/м³ при солесодержании исходной воды 5 мг-экв/кг, при объемной скорости фильтрации 15 и 20 м³/м²·ч длительность фильтроцикла для ФСД со средней дренажной системой, расположенной на высоте 1,5 м, составит соответственно 9,8 и 7,3 ч. При этом требуется изменение установки средней дренажной системы. Эта длительность фильтроцикла обеспечивает приемлемую частоту регенераций фильтра 1 раз в смену. В этом случае в качестве ФСД могут быть использованы двухпоточно-противоточные фильтры, выпуск которых осуществляется ТКЗ ограниченными сериями.

При использовании стандартных фильтров ФСД со средней дренажной системой, расположенной на высоте 0,8-1 м требуется ограничение солесодержания обрабатываемой воды до 3 мг-экв/кг или снижение объемной скорости фильтрации до 10-15 м³/м²·ч.

Применение выносной регенерации загрузки ФСД в регенераторах в этом случае является, по-видимому, нерациональным из-за увеличения времени на операцию регенерации и увеличения механического износа ионитов, связанного с их частыми нагрузками.

Дополнительная финишная очистка должна осуществляться в фильтрах смешанного действия 2-й ступени, работающих с высокими скоростями фильтрации (≈ 50 м³/м²·ч).

Применение в качестве регенеранта кальцинированной соды обеспечивает снижение реагентной составляющей затрат на обессоливание воды примерно в 1,3 раза. Однако, учитывая необходимость применения также и каустической соды (едкого натра) для регенерации фильтров второй ступени и связанное с этим усложнение эксплуатации реагентного хозяйства, применение такого рода решения является нерациональным.

Технологическая схема ионообменной очистки воды после обратноосмотических установок может быть реализована также по технологии Н-ОН-ионирования в отдельных фильтрах и финишной очистки в ФСД. В этом случае значительно увеличиваются объемы загрузок ионитов, количества фильтров и площади, занимаемые водоподготовительным оборудованием. Такая технология очистки воды является рациональной при повышении солесодержания воды после обратноосмотических установок более 4-5 мг-экв/кг и для установок с производительностью более 200-300 т/ч, когда из-за увеличенного количества регенераций усложняется эксплуатация ранее рассмотренной технологической схемы.

Выводы

Определено предельное солесодержание пермиата, которое может быть использовано для доочистки в последующей ионитной технологии обессоливания. При доочистке воды солесодержанием до 3 мг-экв/л достигается достаточно высокое качество фильтрата ФСД.

Определены емкости поглощения ионитов в фильтрах смешанного действия при регенерации фильтров растворами серной кислоты, а также кальцинированной соды и едкого натра. Учитывая то, что для глубокого обессоливания воды с удалением ионов кремниевой ки-

слоты требуется использования только гидроксильной формой анионитов, предпочтительным щелочным регенерантом является каустическая сода.

При существующих тенденциях повышения селективности мембран для солоноватых и морских вод доочистка пермиата после обратноосмотической технологии может быть осуществлена в одноступенчатых фильтрах смешанного действия.

Список литературы

1. Высоцкий С.П. Мембранная и ионитная технологии водоподготовки в энергетике. — К.: Техника, 1989. — 176 с.
2. Высоцкий С.П., Фаткулина А.В. Выбор технологии глубокой очистки воды после обратноосмотических установок // Вода и здоровье — 2003: Сб. науч. статей / Одесск. гос. центр науч.-техн. и экономич. Информации / Отв. ред. Б.М. Кац. — Одесса: ОЦНТЭИ, 2003. — С. 49 – 54.

Стаття надійшла до редакції 02.10.06
© Висоцький С.П., Фаткуліна А.В., 2006