

**Г.К. Фейзиев, М.Ф. Джалилов, А.М. Кулиев, Б.Ш. Бадалов**

**ПЕРСПЕКТИВНОСТЬ ПОВТОРНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ  
ОТРАБОТАННЫХ РЕГЕНЕРАЦИОННЫХ РАСТВОРОВ  
ХИМИЧЕСКИХ ОБЕССОЛИВАЮЩИХ УСТАНОВОК С  
СОКРАЩЕННЫМИ РАСХОДАМИ РЕАГЕНТОВ И  
СТОЧНЫХ ВОД**

*Представлены результаты внедрения технологий с повторным использованием отработанных регенерационных растворов ионитных фильтров. Эти экологически чистые технологии позволяют снизить расходы реагента и воды на нужды химических обессоливающих установок и утилизировать образующиеся при этом сточные воды.*

Технологии обессоливания и умягчения воды с сокращенными расходами реагентов и сточных вод позволяют значительно повысить как экономическую, так и экологическую эффективность процесса водоподготовки [1 – 4]. Они обеспечивают повышение значения рабочей обменной емкости поглощения ионитов (особенно катионитов) в 1,5÷2 раза и снижение практически до стехиометрических величин удельного расхода кислоты и щелочи на их регенерацию. Это подтверждается эксплуатационными данными установок, работающих в странах СНГ по указанным технологиям [5 – 9].

Повышение эффективности процесса катионирования прежде всего базируется на технологии получения легко регенерируемой формы катионита перед регенерацией раствором кислоты, а также на применении двухпоточно-противоточной (ДП) конструкции фильтров. Обеспечение же высокой эффективности процесса анионирования достигается применением как указанных технологий, так и ДП-конструкции фильтров. При этом отработанные регенерационные растворы (ОРР) Н- и ОН-ионитовых фильтров представляют собой мягкие растворы, содержащие практически только натриевые соли. Утилизация данных растворов приводит к дальнейшему повышению эффективности водоподготовки, а также способствуют защите водоемов от загрязнения солевыми растворами. Например, на химобессоливающей установке производительностью 560 т/ч на Минской ТЭЦ-3, работающей по технологии, разработанной в Азербайджанском архитектурно-строительном университете (АзАСУ), удельные расходы кислоты и щелочи на регенерацию катионитовых и анионитовых фильтров были в диапазоне 1,1÷1,3 г-экв/г-экв. Обменные

емкости катионитов С-100, КУ-2-8 и сульфоугля в таких условиях находятся в диапазонах 800÷1000 и 250÷350 г-экв/м<sup>3</sup>. Обменные же емкости поглощения анионитов А-100, А-850 и АВ-17-8 при этом составляют соответственно ~ 1000, 400 и 600 г-экв/м<sup>3</sup>. На обессоливание подается известкованная после глубокого умягчения в Na-катионитовых фильтрах вода с концентрацией анионов сильных кислот 1,3÷2,2 мг-экв/дм<sup>3</sup>. Для регенерации Na-катионитовых фильтров используется "мягкий" ОРР ионитовых фильтров обессоливающей установки. Кроме обессоливания, глубокоумягченная вода, полученная на этих же фильтрах производительностью до 930 м<sup>3</sup>/ч, подается и на подпитку тепловой сети [5, 6]. Удельный расход воды на нужды указанной установки с сокращенными расходами реагентов и сточных вод значительно меньше, чем на установках, работающих в аналогичных условиях по традиционным технологическим схемам, и находится в диапазоне 3÷5 %.

Согласно технологической схеме установки, работающей по технологии с сокращенными расходами реагентов и сточных вод, ОРР Н- и ОН-ионитовых фильтров собираются в бак, где происходит их перемешивание и совместная нейтрализация небольших избытков кислоты и щелочи. Затем ОРР ионитовых фильтров обессоливающей части установки, содержащий натриевые соли с концентрацией 1,2÷2,0 % (170÷300 мг-экв/дм<sup>3</sup>), используется для регенерации Na-катионитовых фильтров. Концентрированную часть ОРР данных фильтров направляют в реактор, в котором с добавлением извести осуществляется осаждение и удаление из этого раствора сульфата кальция и гидроксида магния. После реактора обработанный ОРР с концентрацией сульфата кальция 45÷50 мг-экв/дм<sup>3</sup> поступает в емкость, откуда совместно с разбавленными порциями этого же раствора дозируется в осветлители умягчительной части установки. При этом солесодержание умягченной воды, подаваемой в теплотель, не должно превышать солесодержание исходной воды. Следует отметить, что щелочность раствора после обработки в реакторе ОРР незначительно превышает его жесткость. Последнее указывает на отсутствие некарбонатной жесткости. Утилизация обработанного ОРР Na-катионитных фильтров в осветлителях обессоливающей части установки не предусматривается, поскольку в противном случае имеет место незначительное увеличение солесодержания известкованной воды и неоправданный перерасход реагентов на регенерацию ионитовых фильтров обессоливающей установки.

Таким образом, комбинирование процессов получения обессоленной и умягченной вод на этой установке и использование нейтральных (содержащих только натрий) сточных вод для регенерации Na-катионитовых фильтров позволяют утилизировать сточные воды обессоливающей

части установки, обрабатывать и утилизировать сточные воды Na-катионитовых фильтров подпитки теплосети и обессоливания; сократить или ликвидировать потребность привозной соли для регенерации Na-катионитовых фильтров; уменьшить расход воды на нужды установки и обеспечить защиту окружающей среды. Кроме этого, умягчение обессоливаемой воды за счет ОРР Н- и ОН- ионитовых фильтров и использование ДП-конструкции ионитовых фильтров способствуют снижению расхода реагентов на обессоливающей установке.

В соответствии с нашими рекомендациями повторное использование ОРР для регенерации ионитовых фильтров осуществляется на обессоливающих установках Казанской ТЭЦ-1, ТЭЦ-2 и ТЭЦ-3. При этом на всех этих станциях вначале анионитовые фильтры первой ступени были переведены на режим двухстадийной регенерации с повторным использованием собственного отработанного регенерационного раствора щелочи. На первой стадии через низко- или среднеосновный анионит, загруженный в фильтры первой ступени, пропускают отработанный раствор щелочи (ОРЩ) этих же фильтров, собранный от предыдущей регенерации. Далее через них пропускают раствор "свежей" щелочи. Концентрация NaOH в данном растворе соответствует концентрации анионов, поглощаемых в этих фильтрах за один фильтроцикл. Нейтральные порции ОРР анионитовых фильтров направляют на утилизацию. В емкости, которая ранее была предназначена для сбора малоконцентрированных порций ОРЩ, происходит сбор ОРЩ, который далее используется для приготовления регенерационного раствора. Сбор ОРЩ осуществляется только после проскока щелочи в ОРР анионитовых фильтров. После снижения концентрации щелочи в ОРР до определенного значения разбавленные порции собирают в другую емкость для взрыхления анионитов. Концентрированные порции, собранные в емкость, повторно используются на первой стадии следующей регенерации. К этим порциям добавляют также ОРЩ анионитовых фильтров второй ступени, а на ТЭЦ-2 – и третьей ступени. Повторное использование щелочи в составе ОРЩ, содержащего, кроме NaOH, также NaCl и Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, при регенерации анионитов способствует удалению из них органических соединений, содержащихся в обессоливаемой воде и поглощенных анионитами. Указанное подтверждается результатами исследований, проведенных сотрудниками АзАСУ и химического цеха ТЭЦ-1.

На ТЭЦ-2 в течение 1998 г. по данной технологии постоянно работали анионитовые фильтры первой ступени (А<sub>1</sub>-2 и А<sub>1</sub>-6). До внедрения указанной технологии значения рабочей обменной емкости анионита Варион-АД составляли соответственно 618 и 495 г-экв/м<sup>3</sup>. При использовании усовершенствованной технологии средние значения обменной

емкости анионитов в этих фильтрах с марта по декабрь этого года составили соответственно 588 и 517 г-экв/м<sup>3</sup>. Как следует из полученных данных, изменение обменной емкости в этих фильтрах составляло – 4,8% в А<sub>1</sub>-2 и + 4,4% в А<sub>1</sub>-6. Обменная емкость поглощения анионита в А<sub>1</sub>-2 в январе 1999 г. была на 11,7% больше, чем в декабре 1998 г. Отсюда следует, что за период эксплуатации этих фильтров значение рабочей обменной емкости поглощения анионитов практически не изменилось. Однако для других фильтров такой тенденции не наблюдалось. Один фильтр на этой же станции (А<sub>1</sub>-5) был выделен для регенерации только ОРЩ. Значение рабочей обменной емкости Варион-АД в данном фильтре в зависимости от концентрации щелочи в ОРЩ колебалось от 213 до 459 г-экв/м<sup>3</sup>. Причем, если в мае обменная емкость составляла 394, в июне 213, то в августе уже 459, а в ноябре достигла 455 г-экв/м<sup>3</sup>, т.е. тенденции уменьшения обменной емкости анионита при этом не наблюдалось. В других же фильтрах, регенерируемых по старой технологии, происходило снижение обменной емкости поглощения анионитов в результате "отравления" анионитов органическими соединениями, содержащимися в обессоливаемой воде.

На Казанской ТЭЦ-3 наблюдалась похожая ситуация. При внедрении указанной технологии на анионитовых фильтрах первой ступени, предназначенных для новой регенерации, в их состав были включены фильтры со "списанными" загрузками Варион-АД. За период эксплуатации этих фильтров с повторным использованием щелочи в течение нескольких месяцев происходило увеличение значений средней обменной емкости анионитов, что свидетельствовало о "вымывании" из анионита в процессе его регенерации ранее поглощенных органических соединений. Поскольку в составе ОРЩ, используемого для регенерации анионитов, кроме щелочи, содержится и хлорид натрия, это дало возможность предположить, что раствор близок по составу к растворам, предназначенным для восстановления обменной емкости "отравленных" органическими соединениями анионитов. Внедрение указанной технологии повторного использования ОРЩ для регенерации анионитовых фильтров первой ступени на этих станциях позволило уменьшить удельный расход щелочи до 40÷43 г/г-экв на ТЭЦ-2 и до 46÷50 г/г-экв – на ТЭЦ-1 и ТЭЦ-3 [7].

Наряду с этим, на Казанских ТЭЦ-1 и ТЭЦ-3 были внедрены и другие технологии повторного использования отработанных реагентов, разработанные также в АзАСУ. Согласно этим технологиям начаты работы по повторному использованию ОРЩ Н-катионитовых фильтров обессоливающей установки. При этом были изменены режимы регенерации катионита и Н-катионирования воды.

На Казанской ТЭЦ-1 сначала на катионитовых фильтрах первой ступени двухступенчатой обессоливающей установки проектной производительностью 475 м<sup>3</sup>/ч была внедрена технология повторного использования отработанного раствора кислоты (ОРК). При этом без изменения схемы регенерации катионита и Н-катионирования известкованной волжской воды изменена технологическая схема подачи раствора кислоты. Концентрация анионов сильных кислот в последнем в период внедрения составляла 2,2÷2,5 мг-экв/дм<sup>3</sup>. Регенерация катионитовых фильтров осуществлялась парно. При этом уменьшенная норма кислоты для двух катионитовых фильтров с нарастающей концентрацией раствора была пропущена последовательно через первый, а затем через второй фильтры. Для повышения эффективности процесса регенерации раствор кислоты на первый фильтр подавали сверху. После него ОРК на второй регенерируемый фильтр подавали снизу. Во втором фильтре катионит регенерировался во взвешенном состоянии, что обеспечивало, во-первых, эффект частичного противотока, а во вторых, предупреждало процесс "гипсования" катионита. Образующиеся кристаллы гипса во втором катионитовом фильтре свободно двигались вверх и выходили из фильтра благодаря взвешенному слою катионита, который не препятствовал движению кристаллов гипса между зернами катионита. Катионит во втором фильтре перед подачей ОРК не был подвержен взрыхлению. Отмывку катионита осуществляли Н-катионированной водой по схеме регенерации. После регенерации оба фильтра были включены в работу. Средний объем Н-катионированной воды, полученной за фильтроцикл на Н-катионитовых фильтрах первой ступени, и значение рабочей обменной емкости катионита оставались практически такими, как и до внедрения, т.е. соответственно в среднем 1750 м<sup>3</sup> и 430 г-экв/м<sup>3</sup>. Однако удельный расход кислоты на регенерацию катионитовых фильтров (в том числе и катионитовых фильтров второй ступени) на установке в среднем снизился с 128 до 102 г/г-экв при колебаниях от 85 до 110 г/г-экв. Удельный расход воды на собственные нужды установки был сокращен на ~3 % [7].

Дальнейшие исследования режима работы установки показали возможность снижения удельного расхода кислоты на регенерацию катионитовых фильтров и повышения значения рабочей обменной емкости катионита в результате изменения схемы и режима регенерации. Для этого были реконструированы Н-катионитовые фильтры первой ступени, а схема их обвязки переделана под двухпоточно-противоточную конструкцию. При этом в каждом фильтре установлено среднее распределительное устройство (СРУ). Для улучшения регенерируемости перед регенерацией через верхний слой катионита, расположенного над СРУ, пропускают нейт-

ральные порции ОРР анионитовых фильтров. Катионит в верхней части фильтра при этом переводят в натриевую форму. Далее осуществляют двухпоточную регенерацию катионита путем пропускания через нижние слои по направлению снизу вверх "свежего" раствора кислоты, а сверху – отработанного раствора кислоты от предыдущей регенерации. Катионит промывают по схеме регенерации сначала в бак нейтрализатор, а после проскока кислоты в ОРР – в бак сбора отработанного раствора кислоты. Результаты пуско-наладочных работ, а также дальнейшая эксплуатация Н-катионитовых фильтров показали, что удельный расход кислоты на регенерацию катионитовых фильтров снизился до  $55 \div 60$  г/г-экв, а обменная емкость поглощения катионита, например КУ-2-8, повысилась до  $800 \div 1000$  г-экв/м<sup>3</sup>. Удельный расход воды на собственные нужды катионитных фильтров при этом также резко снизился и составлял около 4 % [8].

На Казанской ТЭЦ-3 технико-экономические и экологические показатели двух обессоливающих установок также были улучшены. На первой установке, на которой внедрена технология регенерации анионитовых фильтров с повторным использованием щелочи, ионитные фильтры были включены по "гребенчатой" схеме. Вторая установка представляла собой ионитовые фильтры, включенные по схеме "цепочки". Каждая "цепочка" состояла из пяти ионитовых фильтров: предвключенного Н-катионитового фильтра ( $H_{пр}$ ), основного Н-катионитного фильтра ( $H_{осн}$ ), анионитового фильтра первой ступени ( $A_1$ ), Н-катионитового фильтра второй ступени ( $H_2$ ) и анионитового фильтра второй ступени ( $A_2$ ). Диаметр  $H_2$ -фильтра был равным 3,0 м, остальных – 3,4 м.

Анализ работы "цепочек" по старой технологии за 1998 –1999 гг. показал, что удельные расходы реагентов кислоты и щелочи на регенерацию Н- и ОН- ионитовых фильтров, работающих на известкованно-коагулированной воде (ИКВ) с солесодержанием  $3 \div 3,3$  мг-экв/дм<sup>3</sup>, были соответственно в диапазонах  $127 \div 137$  г/г-экв и  $96 \div 99$  г/г-экв. Расход ИКВ и частично обессоленной воды на собственные нужды "цепочек" находился в диапазонах  $38 \div 48$  и  $11 \div 14\%$ . Такие показатели "цепочек" не являлись результатом плохой эксплуатации установки. Причиной этого было использование устаревшей технологии обессоливания воды. Поэтому авторами предложена новая экологически чистая и ресурсосберегающая технологическая схема обессоливания на Казанской ТЭЦ-3. На первом этапе реконструирована одна "цепочка" (станционный номер 5). В  $H_{осн}$ -,  $H_2$ - и  $A_2$ - фильтрах установлено СРУ, высота расположения которого в этих фильтрах составляла соответственно 1,8; 0,8; и 1,2 м. Высота ионитов Варион КШ, КУ-2-8, DOWEX MARATON WBA, КУ-2-8 и АВ-17-8 соответственно в  $H_{пр}$ -;  $H_{осн}$ -;  $A_1$ -;  $H_2$ - и  $A_2$ - фильтрах – 2,0; 2,1; 1,6; 1,2; и 1,6 м. Кроме последних ионитов, все остальные были новыми.



Согласно предложенной технологии ионитовые фильтры регенерируют по двухпоточно-противоточной схеме с повторным использованием ОРК и ОРЩ. Для улучшения регенерируемости катионита в  $H_{\text{осн}}$ -фильтре осуществляют умягчение ИКВ в  $H_{\text{пр}}$ -фильтре. Для регенерации катионита в этом фильтре предусматривается использование нейтральных порций ОРР анионитовых фильтров. Однако с учетом того, что для сбора этого раствора отсутствовала емкость, временно был использован раствор NaCl.

Регенерация  $H_2$ -фильтра происходит по двухпоточной схеме. ОРК  $H_2$ -фильтра собирают в емкость для повторного использования. Далее этот раствор применяют при регенерации  $H_{\text{осн}}$ -фильтра.

При регенерации Н-катионитовых ( $H_{\text{пр}}$  и  $H_{\text{осн}}$ ) фильтров вначале через  $H_{\text{пр}}$ -фильтр пропускают раствор соли. Далее через нижнюю часть  $H_{\text{осн}}$ -фильтра по направлению снизу вверх пропускают ОРК  $H_2$ -фильтра из емкости для повторного использования кислоты. Затем через основной Н-катионитовый фильтр двумя потоками снизу и сверху пропускают раствор "свежей" кислоты. ОРК из  $H_{\text{осн}}$ -фильтра направляют на  $H_{\text{пр}}$ -фильтр для его дорегенерации.

Регенерацию анионитовых фильтров осуществляют с повторным использованием щелочи. Вначале через  $A_1$ -фильтр по направлению сверху вниз из емкости для повторного использования щелочи пропускают ОРЩ. После чего происходит регенерация  $A_2$ - $A_1$ -фильтров раствором "свежей" щелочи. При этом раствор последней подают в  $A_2$ -фильтр двумя потоками сверху и снизу. ОРЩ из  $A_2$ -фильтра отводят через СРУ и подают в  $A_1$ -фильтр. Количество "свежей" щелочи было принято равным количеству анионов поглощенных анионитовыми фильтрами за один фильтроцикл. До проскока щелочи ОРР необходимо направлять в емкость для сбора раствора натриевых солей. После проскока щелочи ОРР направляют в емкость для повторного использования ОРЩ. Сбор ОРЩ осуществляют до достижения определенной концентрации щелочи в нем. Далее разбавленные порции ОРЩ собирают и используют повторно в осветлителе исходной воды, так как средняя концентрация анионов сильных кислот в них меньше, чем в исходной воде.

Схема обессоливания ИКВ по "цепочке" не меняется, т.е. обессоливаемую воду по направлению сверху вниз пропускают последовательно через  $H_{\text{пр}}$ -;  $H_{\text{осн}}$ -;  $A_1$ -;  $H_2$ - и  $A_2$ - фильтры. Процесс обессоливания воды по "цепочке" осуществляют до повышения электропроводности в обессоленной воде. При этом имеется также возможность регенерации катионита в  $H_{\text{пр}}$ -фильтре нейтральными порциями ОРР анионитовых фильтров. Раствор соли для регенерации катионита в  $H_{\text{пр}}$ -фильтре не используется.

Результаты пуско-наладочных работ и дальнейшая эксплуатация "цепочки" показали, что удельный расход кислоты и щелочи на регенерацию ионитовых фильтров снижается соответственно до 50÷52 и 41÷43 г/г-экв. Рабочая обменная емкость поглощения катионита КУ-2-8 в Н<sub>осн</sub> - фильтре и анионита DOWEX MARATON WBA в А<sub>1</sub>-фильтре при этом повышается соответственно до 700÷1000 и 900÷1150 г-экв/м<sup>3</sup>. Удельный расход воды на собственные нужды ионитов снижается в несколько раз и составляет 6÷10% [9].

Таким образом, повторное использование реагентов, изменение режима регенерации ионитов с применением двухпоточно-противоточной конструкции фильтров позволяет улучшить как экологические, так и технологические показатели водоподготовки на тепловых электрических станциях.

**Резюме.** Представлені результати впровадження технологій з повторним використанням відпрацьованих регенераційних розчинів іонітних фільтрів. Ці екологічно чисті технології дозволяють знизити витрати реагенту і витрати води на нестатки нестатку знесолюючих установок і утилізувати стічні води, що при цьому утворюються.

*Q.K. Feyziyev, M.F. Jalilov, A.M. Kuliyyev, B.Sh. Badalov*

## **THE REITERATIVE CONSUMMING OF WASTE REGENERATIVE SOLUTIONS OF CHEMICAL UNSALTED SYSTEMS WITH ABBREVIATED EXPENDITURES OF REACTIVE SUBSTANCE AND ABBREVIATED**

### Summary

Results of technology penetration with repeated of waste regenerative solutions of ionic filters are examined in the article. This pure ecological technologies, elaborated in Architecture and Construction University of Azerbaijan, let reduce reactive substance's expenditure and water expenditure for own needs during its purifying and utilise sewage in results of the process.

1. *Фейзи́ев Г.К.* Высокоэффективные методы умягчения, опреснения и обессоливания воды. – М. Энергоатомиздат, 1988. – 192 с.
2. *Джалилов М.Ф.* Химическое обессоливание воды на ТЭС с сокращенными количествами реагентов и стоков. – Баку: ЭЛМ, 1996. – 150 с.



3. МУ-34-70-126-8. Методические указания по проектированию обессоливающих установок с сокращенными стоками – М., 1987. – 63 с.
4. *Методические указания по проектированию ТЭС с максимально сокращенными стоками* – М.: ВТИ, ВНИПИЭНЕРГОПРОМ, АЗИСИ, 1991. – 152 с.
5. *Джалилов М.Ф., Кулиев А.М., Прибыльский Л.С. и др. //Изв. ВУЗов и энергообъединений СНГ, Сер. Энергетика. – 1997. – № 1/2. – С. 71 – 75.*
6. *Джалилов М.Ф., Кулиев А.М., Прибыльский Л.С. и др. //Энергетик. – 1998 – № 8. – С. 22 –23.*
7. *Джалилов М.Ф., Кулиев А.М., Фейзиев И.Г.// Изв. ВУЗов и энергообъединений СНГ, Сер. Энергетика. – 2001. – № 2. – С. 106 – 109.*
8. *Новая техника и технологии, внедренные в ОАО "Татэнерго". Внедрение технологии двухпоточно–противоточного ионирования фильтров/ОАО "ТАТЭНЕРГО", 2005.*
9. *Новая техника и технологии, внедренные в ОАО "Татэнерго". Ресурсосберегающая технология обессоливания воды на Казанской ТЭЦ-3 /ОАО "ТАТЭНЕРГО", 2005.*

Архитект.-строит. ун-т,  
г. Баку, Азербайджан

Поступила 21.02.2006