

УДК 504.53.062

ПЕРСПЕКТИВИ УТИЛІЗАЦІЇ СУЛЬФАТНОКИСЛОГО ЕЛЮАТУ – ВІДХОДУ ХІМВОДОПІДГОТОВКИ ТЕЦ

А. В. Пасенко, Б. В. Зюман, Н. В. Павлюченко

Кременчуцький університет економіки, інформаційних технологій і управління
вул. Пролетарська, 24/37, м. Кременчук, 39600, Україна. E-mail: ecologkueitu@mail.ru

Розглянуті питання утилізації сульфатнокислих елюатів іонообмінних фільтрів пом'якшення води шляхом їх нейтралізації шламом хімводоочищення й обґрунтована можливість отримання гіпсу з вищевказаних компонентів. Показана ефективність запропонованої технології на прикладі Кременчуцької теплоелектроцентралі. Об'єктом дослідження є технологія глибокого пом'якшення води для технічного використання; предметом дослідження – регенераційні елюати Н-катіонітових фільтрів. Проведені розрахунки з урахуванням аналітичних даних та експериментальних досліджень показали, що запропонована технологія утилізації сульфатної кислоти елюату катіонітових фільтрів шляхом її нейтралізації шламом цеху хімводоочищення є придатною для застосування й ефективною з екологічної точки зору за рахунок зменшення негативного антропогенного впливу на навколишнє середовище.

Ключові слова: катіоніт, утилізація, сульфатна кислота, шлам, гіпс, хімічне осадження.

ПЕРСПЕКТИВЫ УТИЛИЗАЦИИ СЕРНОКИСЛОГО ЭЛЮАТА – ОТХОДА ХИМВОДОПОДГОТОВКИ ТЭЦ

А. В. Пасенко, Б. В. Зюман, Н. В. Павлюченко

Кременчугский университет экономики, информационных технологий и управления
ул. Пролетарская, 24/37, г. Кременчуг, 39600, Украина. E-mail: ecologkueitu@mail.ru

Рассмотрены вопросы утилизации сернокислых элюатов ионообменных фильтров умягчения воды путём их нейтрализации шламом химводоочистки и обоснована возможность получения гипса из вышеуказанных компонентов. Показана эффективность предложенной технологии на примере Кременчугской теплоэлектроцентрали. Объектом исследования является технология глубокого умягчения воды для технического использования; предметом исследования – регенерационные элюаты Н-катионитовых фильтров. Произведенные расчёты с учётом аналитических данных и экспериментальных исследований показали, что предложенная технология утилизации серной кислоты элюата катионитовых фильтров путём её нейтрализации шламом цеха химводоочистки является приемлемой для применения и эффективной с экологической точки зрения за счёт уменьшения негативного антропогенного влияния на окружающую среду.

Ключевые слова: катионит, утилизация, серная кислота, шлам, гипс, химическое осаждение.

АКТУАЛЬНІСТЬ РОБОТИ. Масштаби використання води на технічні потреби настільки значні, що в практику водопостачання все більш активно впроваджуються технологічні схеми водоочищення, що дозволяють використовувати воду природних джерел, з підвищеним солемістом. До найбільш розповсюджених способів знесолення води належать дистиляція, електродіаліз, гіперфільтрація та йонний обмін.

Йонний обмін базується на здатності речовин, які називаються іонітами, обмінювати йони, що перебувають у їх складі, на катіони й аніони, які містяться в оброблюваній воді. У промисловості ця технологія дозволяє обробляти воду з вихідним солемістом не більше 3 г/л, завислих речовин – не більше 8 г/л, перманганатну окиснюваність – не більше 7 мг O_2 /л і застосовується, в основному, для підготовки води технічного використання. У результаті цих реакцій з води видаляються сульфати, хлориди й карбонати.

Вода після Н-катіонітових фільтрів звільнюється від катіонів Ca^{2+} , Mg^{2+} і Na^+ . Після дегазатора, де з води видаляється CO_2 , фільтрат пропускають через аніонітові фільтри, наприклад ROH -аніоніт. В цьому фільтрі аніони обмінюються на гідроксильні йони.

Регенерацію (відновлення) Н-катіонітових фільтрів роблять розчинами сульфатної кислоти H_2SO_4 , а OH -аніонітових фільтрів – розчинами лугу $NaOH$. Після регенерації фільтри промивають водою. Технології хімводопідготовки на ТЕЦ формують різноманітні види відходів: шлам водоочищення (7 тис. т. за рік), відпрацьовані фільтруючі матеріали, іонообмінні смоли, антрацитова крихта (20 т/рік). Тисячі тон солемісних регенераційних елюатів і промивних вод щороку скидаються на шламонакопичувачі й після відстоювання направляються в поверхневі води, забруднюючи їх.

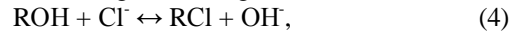
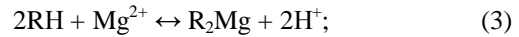
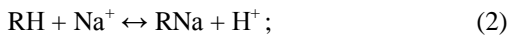
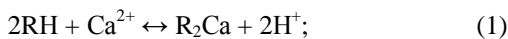
Виходячи з актуальності проблеми щодо зменшення обсягів накопичення відходів хімводопідготовки ТЕЦ, за головну мету роботи було обрано визначення технологічних параметрів процесу утилізації регенераційного елюату Н-катіонітових фільтрів на основі аналітичних даних Кременчуцької теплоелектроцентралі, модельних експериментів, як шляху зниження антропогенного навантаження на навколишнє середовище з урахуванням еколого-економічних аспектів охорони довкілля.

МАТЕРІАЛ І РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ. Об'єктом дослідження є технологія глибокого пом'якшення води для технічного використання; предметом дослідження – регенераційні елюати Н-катіонітових фільтрів.

Схема знесолення води на Кременчуцькій теплоелектроцентралі включає декілька стадій. Повне знесолення води відбувається з використанням трьохступеневої системи – адсорбційної (вугільного фільтру), двох сильнокислотних Н–катионітових фільтрів першого ступеня, двох Н–катионітових фільтрів другого ступеня, що мають високу обмінну здатність, двох слабкоосновних ОН–аніонітових фільтрів першого ступеня, двох сильноосновних ОН–аніонітових фільтрів другого ступеня.

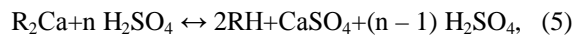
Установка глибокого пом'якшення води призначена для живлення котлів-утилізаторів ТЕЦ і зовнішніх споживачів – Кременчуцького нафтопереробного заводу (КНПЗ) й Кременчуцького заводу технічного вуглецю (КЗТУ).

Реакції іонного обміну протікають за рівняннями:



де R – комплекс катионіту або аніоніту, нерозчинний у воді.

У процесі роботи полістирол насичується йонами, які поглинуті з води. Для відновлення обмінної здатності іоніту проводиться його регенерація. Перший ступінь Н–катионітових фільтрів відводиться на регенерацію просоком йонів кальцію й магнію. Другий ступінь – просоком йонів натрію. Н–катионітові фільтри регенерують сульфатною кислотою 7–10 % концентрації. Наприклад, при Н–катионуванні за рівнянням:



де n – величина, яка враховує залишок регенеруючої речовини проти її стехіометричних коефіцієнтів.

Схема катионітової установки представлена на рис. 1.

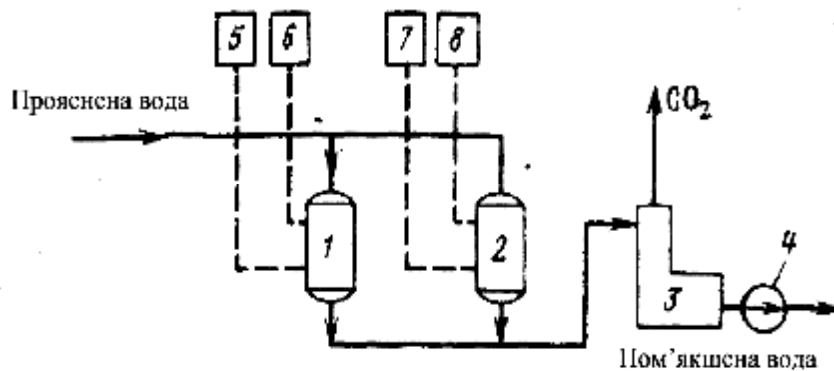


Рисунок 1 – Схема катионітової установки з паралельним включенням фільтрів:

- 1 – Н–катионітовий фільтр першого ступеня; 2 – Н–катионітовий фільтр другого ступеня; 3 – деаератор;
- 4 – насос; 5 – бак для зрошення Н–катионіту першого ступеня; 6 – бак для розчину сульфатної кислоти;
- 7 – бак для зрошення Н–катионіту; 8 – бак розчину кислоти

Склад вихідної (освітленої) води наведений в табл. 1; параметри йонообмінних фільтрів наведені в

табл. 2, характеристики катионіту КУ–2–8 на основі полістиролу наведені в табл. 3.

Таблиця 1 – Склад вихідної (освітленої) води

| № п/п | Показники | Од. вимір. | Освітлена вода |
|-------|---|------------------------|--------------------------------|
| 1 | Лужність, (гідратна/загальна) | мг-екв/дм ³ | 0,1/0,6 - 0,3/1,0 (0,2/0,7) |
| 2 | Твердість загальна | мг-екв/дм ³ | 1,2 - 2,0 (1,7) |
| 3 | Твердість кальцієва | мг-екв/дм ³ | 1,1 - 2,0 (1,5) |
| 4 | Твердість магнієва | мг-екв/дм ³ | 0,1 - 0,3 (0,2) |
| 5 | Кальцій-іон (Ca ²⁺) | мг/дм ³ | 24 - 40 (30) |
| 6 | Магній-іон (Mg ²⁺) | мг/дм ³ | 1,2 - 3,6 (2,4) |
| 7 | Сульфати (SO ₄ ²⁻) | мг/дм ³ | 57 - 90 .. (71) |
| 8 | Хлориди (Cl ⁻) | мг/дм ³ | 17 - 26 (20) |
| 9 | Натрій-іон (Na ⁺) | мг/дм ³ | (24) |

Таблиця 2 – Характеристика обладнання

| № п/п | Характеристика обладнання | Од. вимір. | Значення |
|---------------------------------------|---------------------------|---------------------|-----------------|
| Н-катионітовий фільтр першого ступеню | | | |
| 1 | Тип | | ФИПаI-3,0-0,6 |
| 2 | Кількість | шт. | 6 |
| 3 | Діаметр | мм | 3000 |
| 4 | Площа фільтрування | м ² | 7 |
| 5 | Потужність | м ³ /год | 105 |
| 6 | Завантаження | м ³ | Катіоніт КУ-2-8 |
| 7 | Висота шару завантаження | м | 2-2,2 |
| Н-катионітовий фільтр другого ступеню | | | |
| 1 | Тип | | ФИПаII-3,0-0,6 |
| 2 | Кількість | шт. | 3 |
| 3 | Діаметр | мм | 3000 |
| 4 | Площа фільтрування | м ² | 7 |
| 5 | Потужність | м ³ /год | 280 |
| 6 | Завантаження | м ³ | Катіоніт КУ-2-8 |
| 7 | Висота шару завантаження | м | 1,2 |

Таблиця 3 – Характеристика фільтруючого матеріалу (катионіт КУ-2-8, що завантажений в Н-катионітові фільтри першого й другого ступеней)

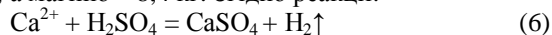
| № п/п | Показник | Од. вимір. | Значення показника |
|-------|--|------------------------|--|
| 1 | Зовнішній вигляд | | Сферичні гранули жовто-коричневого кольору |
| 2 | Розмір зерен | мм | 0,315-1,25 |
| 3 | Об'ємна частка робочої фракції | % | Не менше 95 |
| 4 | Ефективний розмір зерен | мм | 0,35-0,55 |
| 5 | Коефіцієнт однорідності | | Не більше 1,8 |
| 6 | Повна статична обмінна здатність | мг-екв/см ³ | Не менше 1,8 |
| 7 | Максимально допустима роб. температура | °С | 120 |
| 8 | Насипна маса товарного йоніту | г/дм ³ | 750-800 |
| 9 | Опір фільтруючого шару висотою 2 м | мм. вод. ст. | 6-8 |
| 10 | Робоча обмінна здатність | екв/м ³ | 600-1200 |
| 11 | Механічний знос | % на рік | 10 |

Витрата 100 % сульфатної кислоти на регенерацію катионітових фільтрів становить 117,6 т щомісячно. Міжрегенерацийний фільтроцикл складає 32 години – по 16 годин щодобово. Протягом року катионітові фільтри регенерують 130 раз, що складає 11 регенерацій за місяць. На одну регенерацію витрачається 10,7 т концентрованої кислоти, в тому числі на Н-катионітовий фільтр першого ступеня – 6,86 т, і другого ступеня – 3,84 т. Реальна потужність установки Н-катионітових фільтрів першого ступеню становить 105 м³/год. За один фільтроцикл через катионітовий фільтр проходить 3360 м³ води із твердістю не більше 1,7 мг-екв/дм³. Реальна потужність установки Н-катионітових фільтрів другої ступені становить 280 м³/год за один фільтроцикл через фільтр другого ступеня проходить 8960 м³. Твердість вихідної води не перевищує 0,03 мг-екв/дм³, а після фільтрації на фільтрах другого ступеня – 0,003 мг-екв/дм³. Маса йоніту в катионітовому фільтрі першого ступеню – 15,4 м³, а в катионітовому фільтрі другого ступеню – 8,4 м³.

Згідно з розрахунками щодо моделювання процесу фільтрування для попередження забивання фі-

льтру великою кількістю гіпсу слід починати промивання катионітового фільтру першого ступеню сильно розведеною сульфатною кислотою.

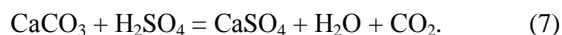
Загальна концентрація сульфатної кислоти на регенерацію не перевищує 8 %. Об'єм кислоти на регенерацію катионітових фільтрів першого і другого ступенів складає відповідно 3,88 і 2,118 м³ концентрованої та 31 і 17 м³ 8 % кислоти. Об'єм елюату Н-катионітових фільтрів першого ступеню становить 5,8 м³. Враховуючи, що середня кальцієва твердість складає 1,5 мг-екв/дм³, а магнієва – 0,2 мг-екв/дм³, кількість кальцію становить 100,8 кг, а магнію – 8,4 кг. Згідно реакції:



100,8 кг кальцію і 8,4 кг магнію заміщується гідрогеном 247 кг і 33,87 кг сульфатної кислоти відповідно.

Реакцією нейтралізації в присутності індикатора встановлено, що кількість 4,5 % кислоти в елюаті складає: 5800·4,5 = 261 кг.

Сульфатну кислоту нейтралізують карбонатом кальцію, що міститься у шламі - відході хімводоочищення ТЕЦ:



В 261 кг сульфатної кислоти міститься 2663 моль. Таким чином, за хімічної реакції заміщення витрачається $2663/8,81 = 302,2$ кг шламу хімводоочищення за один фільтроцикл, а за 130 фільтроциклів – 39286 кг. Залишок 8 % сульфатної кислоти у фільтрувальній колоні складає $11,2 \text{ м}^3$. Впровадження технології витіснення залишку 8 % сульфатної кислоти з фільтрувальної колоні стисненням повітрям збільшить об'єм утилізованого елюату та відповідно шламу хімводоочищення за один фільтроцикл на 1038 кг, а за 130 фільтроциклів – на 135000кг.

ВИСНОВКИ. Проведені розрахунки з урахуванням аналітичних даних та експериментальних досліджень показали, що запропонована технологія утилізації сульфатної кислоти елюату катіонітових фільтрів шляхом її нейтралізації шламом цеху хімводоочищення є придатною для застосування й ефектив-

ною з екологічної точки зору за рахунок зменшення негативного антропогенного впливу на навколишнє середовище.

ЛІТЕРАТУРА

1. СНиП 11–31–74.– М.: Стройиздат, 1976. – 680 с.
2. Волжинский А.В., Константинов В.А. Регенерация ионитов: Теория процесса и расчет аппаратов. – Л.: Химия, 1990. – 238 с.
3. Шмандій В.М., Яновська М.О., Святенко А.І. До питання впровадження технологій знесолення та пом'якшення засолених промивних вод іонообмінних фільтрів // Вісник КДПУ. – Випуск 1/2007(42). Частина 1. – Кременчук, 2007. – С. 153–157.
4. Вассерман И.М. Химическое осаждение из растворов. – Л.: Химия, 1980. – 207 с.

PROSPECTS OF THE SULPHATE ELUATE UTILIZATION AS A CHEMICAL WATER TREATMENT WASTE AT THERMAL POWER PLANT

A. Pasenko, B. Zyuman, N. Pavlyuchenko

Kremenchuk University of Economy, Information Technology, and Management
vul. Proletarska, 24/37, Kremenchuk, 39600, Ukraine. E-mail: ecologkueitu@mail.ru.

The problem of utilization of sulfate eluates of ion exchangers for water hardness removals via its neutralization with chemical water treatment sludge is discussed in the article. The gyps obtaining technology from these components is substantiated and its efficiency is shown in terms of Kremenchuk Thermal Power Plant (TPP). The scope of research is a technology of advanced water hardness removal for technical use; the subject of research is regeneration of H-cationite filters eluates. The calculations based on the experimental and analytical data are proved the feasibility of the offered technology of eluate recycling of sulfuric acid of cationite filters through its sludge neutralization at water treatment plant and shown its efficiently for environmental enhancement as it reduces the negative anthropogenic impact.

Key words: cationite, utilization, sludge, gyps, sulphuric acid, chemical sedimentation.

REFERENCES

1. *Building codes 11–31–74.* – М.: Stroyizdat, 1976. – 680 p. [in Russian]
2. Volzhinsky A.V., Konstantinov V.A. *Ionites regeneration: operation theory and equipment calculation.* – L.: Chemistry, 1990. – 238 p. [in Russian]
3. Shmandiy V.M., Yanovska M.O., Svjatenko A.I. Introduction of desalting technologies and softening of salted washing waters of ion-exchange filters // *Transaction KSPU.* – № 1/2007 (42). Part 1. – Kremenchuk, 2007. – PP. 153–157. [in Ukrainian]
4. Wasserman I.M. *Chemical sedimentation from solutions.* – L.: Chemistry, 1980. – 207 p. [in Russian]

Стаття надійшла 20.03.2012.

Рекомендовано до друку
к.х.н., доц. Козловською Т.Ф.