

8.11. Опреснение и обессоливание ВОДЫ

При предварительном выборе способа опреснения и обессоливания воды допускается руководствоваться данными

Способы опреснения и обессоливания	Солесодержание воды, мг/л	
	исходной	опресненной и обессоленной
Ионный обмен	1500 — 2000	0,1 — 20
Дистилляция	Более 10 000	0,5 — 50
Электродиализ	1500 — 15 000	Не менее 500
Обратный осмос (гиперфльтрация)	До 40 000	10 — 1000

8.11.1. Обессоливание воды

Обессоливание — удаление из воды по возможности всех растворенных в ней солей, обычно до солесодержания в несколько миллиграммов или долей миллиграмма на 1 л в зависимости от требований потребителей. В настоящее время наиболее распространенным способом определения степени чистоты воды является ее оценка по удельной электрической проводимости χ или по обратной величине — удельному сопротивлению $\rho=1/\chi$. В растворах малой концентрации электрическая проводимость измеряется с помощью слабого переменного тока, а сопротивление образца — с помощью мостов Уитстона, Кольрауша и др. Так как ρ выражается в Ом · см, то единицей измерения χ служит Ом⁻¹ · см⁻¹.

Данные о глубине обессоливания воды этими методами (при исходной воде с содержанием растворенных солей менее 1000 мг/л) и ее удельном сопротивлении

Характеристика воды	Остаточное солесодер- жание в мг/л	Удельное сопротивление в Ом·см
Теоретически чистая 28 раз перегнанная в кварцевой посуде .	0,0 0,0001	26·10 ⁶ 23·10 ⁶
Обессоленная ионитовым методом на ус- тановках:		
одноступенчатой	2—10	(0,5—0,8)10 ⁶
двухступенчатой	1—3	(1—5)10 ⁶
трехступенчатой	0,05—0,1	(6—10)10 ⁶
Дистиллированная в испарителях	1—3	(0,1—0,5)10 ⁶
Обессоленная электродиализом (с за- полнением камер смесью ионитов)	0,01—0,05	(12—15)10 ⁶
Из московского водопровода	200—400	(0,2—6)10 ³

Удельное сопротивление воды обратно пропорционально концентрации катионов и анионов, их валентности и подвижности. Для глубоко чистой воды оно определяется количеством ионов H^+ и OH^- . По значению электрического сопротивления судят о величине сухого остатка в воде после ее обессоливания. Однако удельное сопротивление (или электрическая проводимость) не отражает наличия в сухом остатке органических соединений и нейтральных молекул солей металлов, которые имеются в растворах в слабой концентрации.

Обессоливание воды дистилляцией

Для обессоливания воды дистилляцией (наиболее старый метод обессоливания) применяют испарители разных типов. Они различаются производительностью, конструкцией и видом потребляемой энергии. Обычно применяют электрические или паровые дистилляторы.

Испарители представляют собой котлы низкого давления, в которых поступающая вода превращается в бедный солями пар и концентрат со значительным солесодержанием, который непрерывно (или периодически) сбрасывается.

Для получения воды большей степени чистоты необходимо обеспечить медленное кипячение, чтобы тяжелые примеси не уносились паром и не попадали в дистиллят. С целью уменьшения расхода энергии дистилляционные установки выполняются многоступенчатыми. Однако с увеличением числа ступеней испарения увеличивается суммарная площадь поверхности нагрева аппаратов и соответственно возрастают капитальные затраты. Оптимальное число ступеней испарения и другие показатели установки обычно выбирают путем сравнения расчетных вариантов.

Одноступенчатые испарительные установки (дистилляторы) применяют при небольшом расходе обрабатываемой воды (не более 2—3 м³/ч).

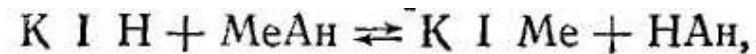
В многоступенчатых установках вторичный пар каждой ступени, за исключением последней, используется в качестве греющего пара последующей ступени. Вторичный пар последней ступени конденсируется в хвостовом конденсаторе. С увеличением числа ступеней испарительной установки количество дистиллята, получаемого на единицу затраченной тепловой энергии, возрастает. На тепловых электростанциях обычно ограничивают число ступеней двумя — пятью.

Питательной водой испарителей, предназначенных для получения глубоко обессоленной воды, обычно служит пресная вода, отвечающая ГОСТ «Вода питьевая». Для предотвращения образования накипи CaCO_3 и $\text{Mg}(\text{OH})_2$ на теплообменных поверхностях воду обрабатывают на H—Na -катионитных фильтрах или подкисляют эквивалентным природной щелочности количеством кислоты с целью разрушения бикарбонатов.

Обессоливание воды ионным обменом

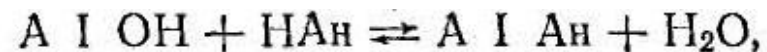
Более чистую воду (по сравнению с полученной при однократной дистилляции в промышленном масштабе) дает обработка ее на ионообменных смолах — катионитах и анионитах, предварительно переведенных в H^+ и OH^- -форму. Обычно применяют сильнокислотные катиониты.

Обмен катионов на катионите происходит по типовой реакции



где K — сложный радикал катионита;
 I — знак электролитической диссоциации;
 Me — катионы солей, подлежащие извлечению из воды;
 An — анионы солей в растворе.

Обмен анионов на анионите осуществляется по типовой реакции



где A — сложный радикал анионита.

Современные аниониты, как и катиониты, являются синтетическими высокомолекулярными соединениями.

Катиониты по своим свойствам разделяются на слабо- и сильнокислотные, а аниониты — на слабо- и сильноосновные. В ионитовых обессоливающих установках применяют как слабоосновные аниониты, так и сильноосновные марок.

Слабоосновные аниониты могут поглощать только ионы сильных кислот, например SO_4^{2-} и Cl^- .

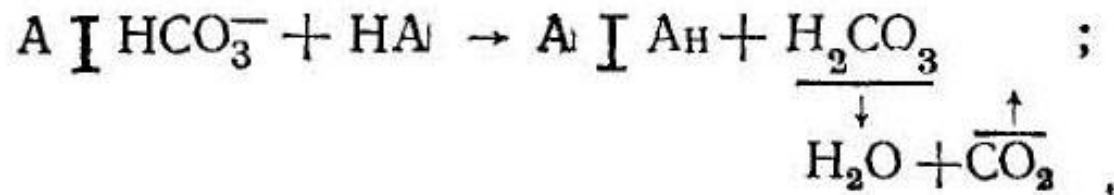
Сильноосновные аниониты отличаются от слабоосновных тем, что кроме ионов сильных кислот они могут поглощать также и ионы слабых кислот, например угольной и кремниевой, заменяя их на ионы OH^- .

Слабоосновные аниониты применяют для того, чтобы разгрузить сильноосновные анионитные фильтры.

Распределение ионов в слое (фильтре) сильноосновного анионита происходит в следующем порядке (сверху вниз): SO_4^{2-} , Cl^- , CO_3^{2-} и SiO_3^{2-} .

Преимуществом слабоосновных анионитов по сравнению с сильноосновными анионитами является меньшая их стоимость при высокой рабочей способности поглощения, а также меньший расход реагента на регенерацию.

Для обессоливания воды в качестве обменных ионов, находящихся в анионите, могут быть использованы OH^- , HCO_3^- и CO_3^{2-} , которые в результате вторичной реакции с катионом водорода образуют воду или свободную углекислоту, легко удаляемую продуванием воды воздухом или нагревом ее до кипения:



Воспроизводство в анионите обменных ионов достигается путем регенерации его 2—4%-ным раствором соответствующего реагента ($NaOH$, $NaHCO_3$, Na_2CO_3 и др.) с последующей отмывкой анионита от продуктов регенерации и неизрасходованного регенерационного раствора.

Процесс регенерации основан на обратимости реакций анионного обмена по аналогии с катионированием.

Обессоливание природных вод для питания прямоточных котлов (любых давлений) считается экономически целесообразным, когда суммарное содержание сульфатных, хлоридных и нитратных ионов в исходной воде не превышает 3—4 мг-экв/л (солесодержание не более 300 мг/л).

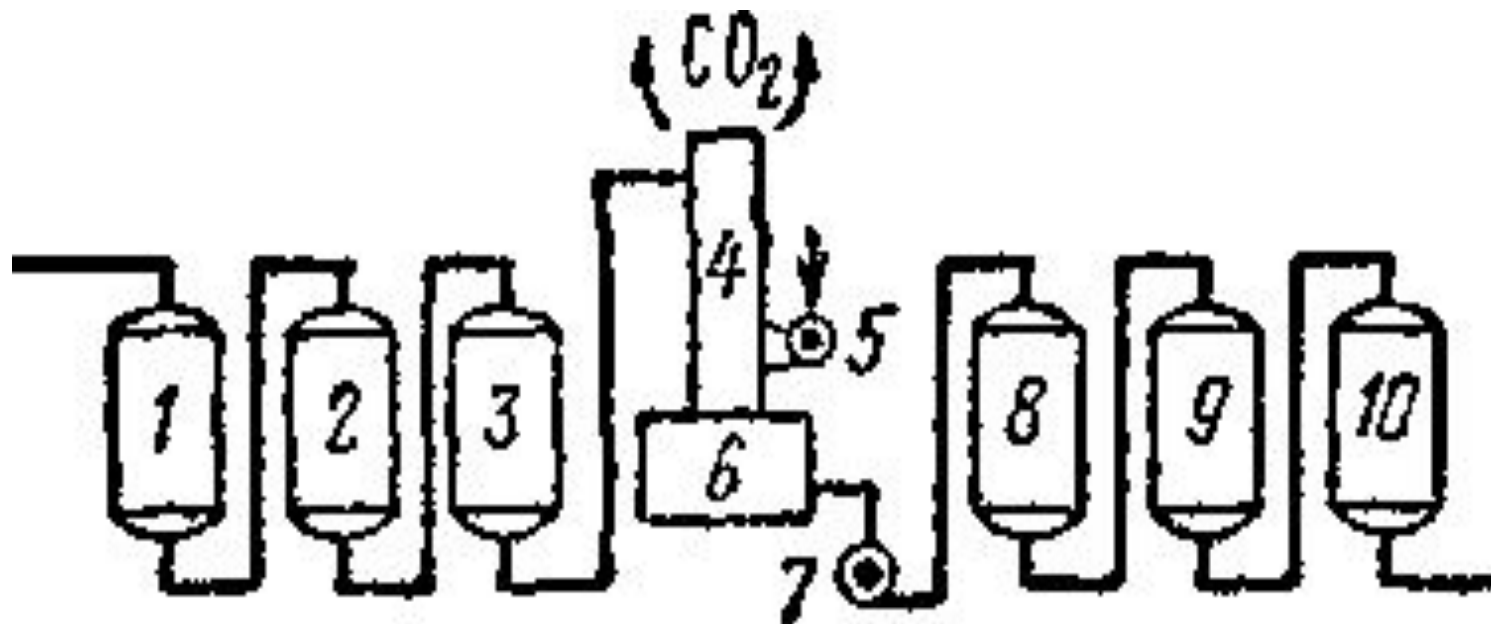
При одноступенчатой схеме обессоливания воды (*H*-катионирование — удаление углекислоты — *OH*-анионирование) общее содержание растворенных солей может быть снижено до 2—10 мг/л, что не всегда удовлетворяет технологическим требованиям.

При обессоливании воды в две ступени общее содержание растворенных солей в воде может быть снижено до 1—3 мг/л (в том числе содержание кремниевой кислоты до 0,15 мг/л).

При более высоких требованиях к качеству обессоленной воды (солесодержание 0,05—0,1 мг/л, в том числе кремниевой кислоты 0,02—0,05 мг/л), применяют технологические схемы с трехступенчатым ионированием.

При обессоливании большое значение имеет предварительное освобождение воды от взвешенных веществ, железа и органических примесей. Окисляемость воды, подвергаемой обессоливанию, должна быть в пределах 1—2 мг/л O_2 . Если не удастся снизить окисляемость до этой величины, в начале технологических схем обессоливания воды предусматривается установка фильтров с активированным углем.

Принципиальная технологическая схема трехступенчатой ионитной обессоливающей установки



1 - *H*-катионитный фильтр первой ступени; 2 - слабоосновный анионитный фильтр первой ступени; 3 - сильнокислотный *H*-катионитный фильтр второй ступени; 4 - удалитель углекислоты (декарбонизатор); 5 – вентилятор; 6 - сборным баком *H*-катионированной воды; 7 - кислотостойкий насос; 8 - сильноосновный анионитный фильтр второй ступени; 9 - сильнокислотный *H*-катионитный фильтр; 10 – сильноосновный анионитный фильтр третьей ступени

Регенерация *H*-катионитных фильтров ведется серной кислотой с помощью насосов-дозаторов. Регенерационный раствор серной кислоты 1—1,5%-ной концентрации готовят для фильтров первой и второй ступеней из осветленной исходной воды, а для фильтров третьей ступени — из обессоленной воды.

Отмывка *H*-катионитных фильтров всех ступеней после регенерации производится водой от предшествующих фильтров.

Сборные кислые воды отводятся в баки-нейтрализаторы. Регенерация анионитных фильтров первой ступени в основном осуществляется щелочными регенерационными водами после анионитных фильтров второй и третьей ступеней, которые регенерируются 4%-ным раствором едкого натра. Концентрированный раствор щелочи подается насосами-дозаторами с разбавлением в трубопроводе до 4%-ной концентрации обессоленной водой.

Отмывка анионитных фильтров первой и второй ступеней проводится *H*-катионированной водой фильтров соответствующих ступеней, а фильтров третьей ступени — отмывочными водами анионитных фильтров второй ступени (они по качеству лучше исходной воды).

8.11.2. Опреснение воды

Во многих районах, чаще всего наиболее развитых в промышленном отношении, имеющиеся естественные пресноводные источники все более и более загрязняются промышленными и бытовыми стоками и становятся непригодными для хозяйственно-питьевого водоснабжения. Такими стоками, в частности, являются сточные воды шахт, как правило, имеющие повышенное содержание солей и взвесей. Помимо шахтных вод в естественные водоемы пока еще сбрасывается без должной очистки некоторое количество бытовых и промышленных сточных вод, в которых остаются ядовитые вещества.

Применяемые в технике опреснения соленых вод методы могут быть с успехом использованы для возвращения природе использованной воды, не ухудшающей состояния пресных водоемов.

К настоящему времени в мировой практике определились следующие основные методы опреснения воды:

- дистилляция,
- ионный обмен,
- электродиализ,
- вымораживание,
- гелиоопреснение,
- обратный осмос (гиперфильтрация) .

Многообразие методов объясняется тем, что ни один из них не может считаться универсальным, приемлемым для любых конкретных местных условий.

Опреснение воды дистилляцией

Дистилляция (термический метод) является наиболее изученным и распространенным методом опреснения соленых, особенно морских вод. Этот метод целесообразен в тех случаях, когда в наличии имеется крупный источник дешевого тепла и большой водоем исходной воды.

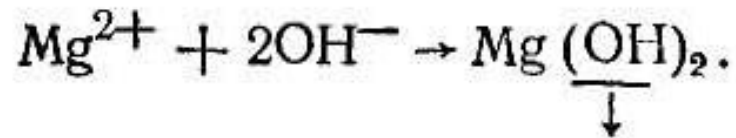
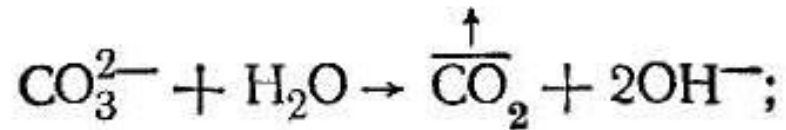
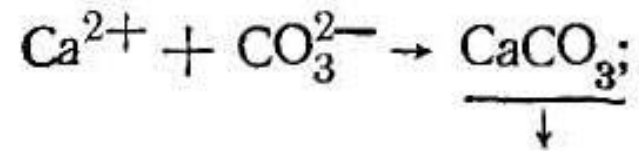
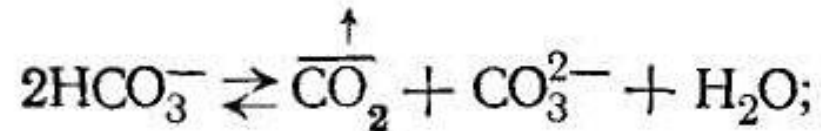
Сочетание дистилляционной установки с тепловой электростанций на минеральном или ядерном топливе, так называемая многоцелевая энергетическая установка, позволяет обеспечить промышленный район всеми видами энергетических услуг по минимальной себестоимости при наиболее рациональном использовании топлива.

В связи с тем что простая смесь дистиллята и минерализованной (подземной или морской) воды не дает воды необходимого качества, разработана и внедрена специальная технология приготовления питьевой воды из смеси дистиллята и минерализованной воды.

Основная трудность опреснения дистилляцией заключается в предотвращении образования накипи на теплообменных поверхностях.

Образование соленых отложений (накипи) ведет к увеличению расхода тепла и электроэнергии, снижает производительность дистилляционной установки. Вызывается их образование следующими условиями. В морской или другой соленой воде содержится много ионов, которые способны образовывать труднорастворимые соединения при увеличении их концентрации (вследствие испарения воды) и при повышении температуры (при постоянной концентрации).

Образование труднорастворимого соединения карбоната кальция (карбонатной накипи) и гидрата окиси магния происходит следующим образом:



Сульфат кальция (гипс) $CaSO_4$ может кристаллизоваться при температуре выше $100^\circ C$ (отрицательная растворимость) в виде трех соединений— дигидрата $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, полугидрата $CaSO_4 \cdot 0,5 H_2O$ и ангидрита $CaSO_4$.

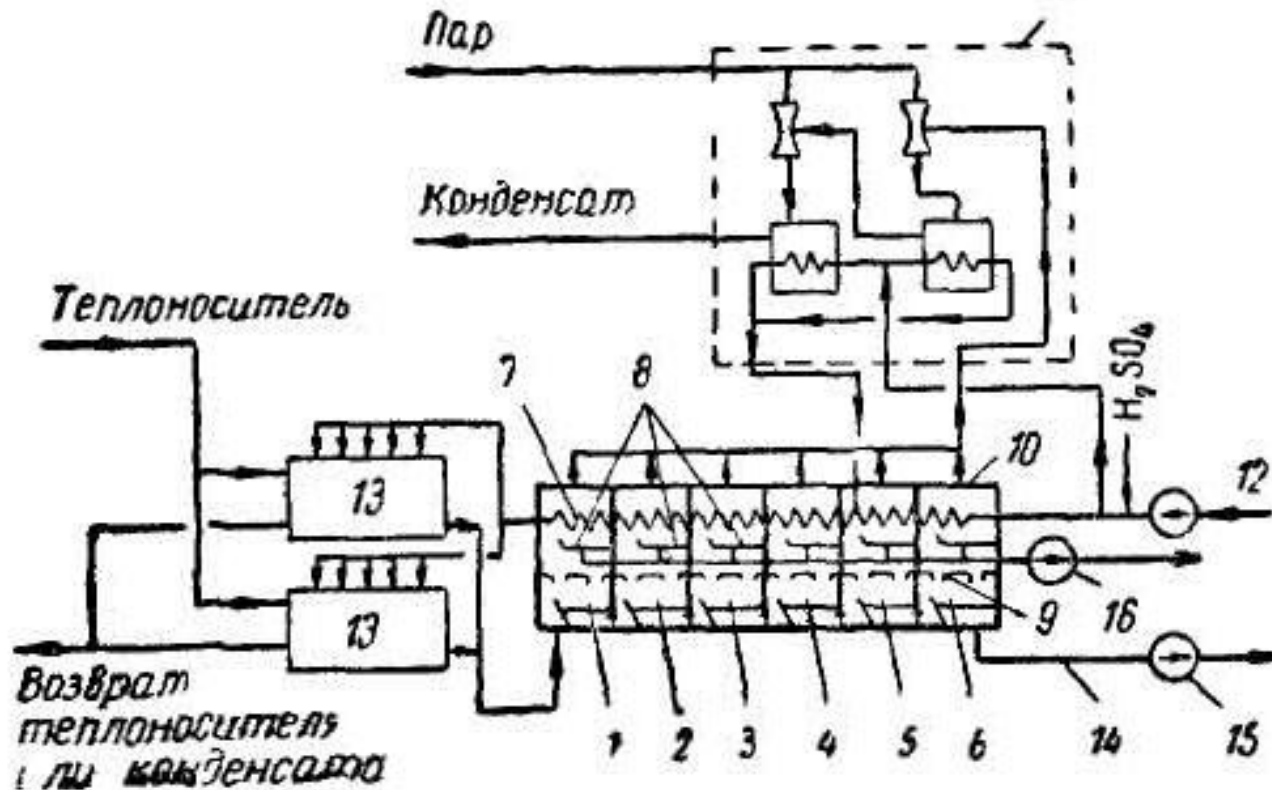
Кристаллы, образующие накипь, возникают и развиваются в условиях термодинамического перенасыщения при одновременно создавшихся условиях кинетического характера, заключающихся в наличии центров кристаллизации и выдержке раствора в контакте с зародышами в течение определенного времени.

Сущность методов предотвращения образования накипи сводится к устранению одного или нескольких условий, вызывающих ее образование.

Основными типами дистилляционных установок, которые в настоящее время получают широкое распространение, являются установки мгновенного испарения и многокорпусной выпарки. У специалистов отсутствует единое мнение в вопросе выбора типа дистилляционной установки, но расчеты показывают, что экономичность их примерно одинакова. Следует отметить, что каждой стоимости тепла для любой опреснительной установки соответствует свое оптимальное число ступеней. Под оптимальным числом ступеней понимается такое, при котором обеспечивается наименьшая сумма затрат на тепло, отчислений от капитальных вложений и эксплуатационных затрат, т. е. наименьшая стоимость дистиллята.

Метод мгновенного испарения («флеш») основан на явлении снижения температуры кипения воды по мере уменьшения давления в испарителях. Подогретая вода, поступая в изолированную вакуумированную камеру (испаритель), частично мгновенно испаряется. Чем выше температура воды и чем глубже вакуум, тем больше вода испарится.

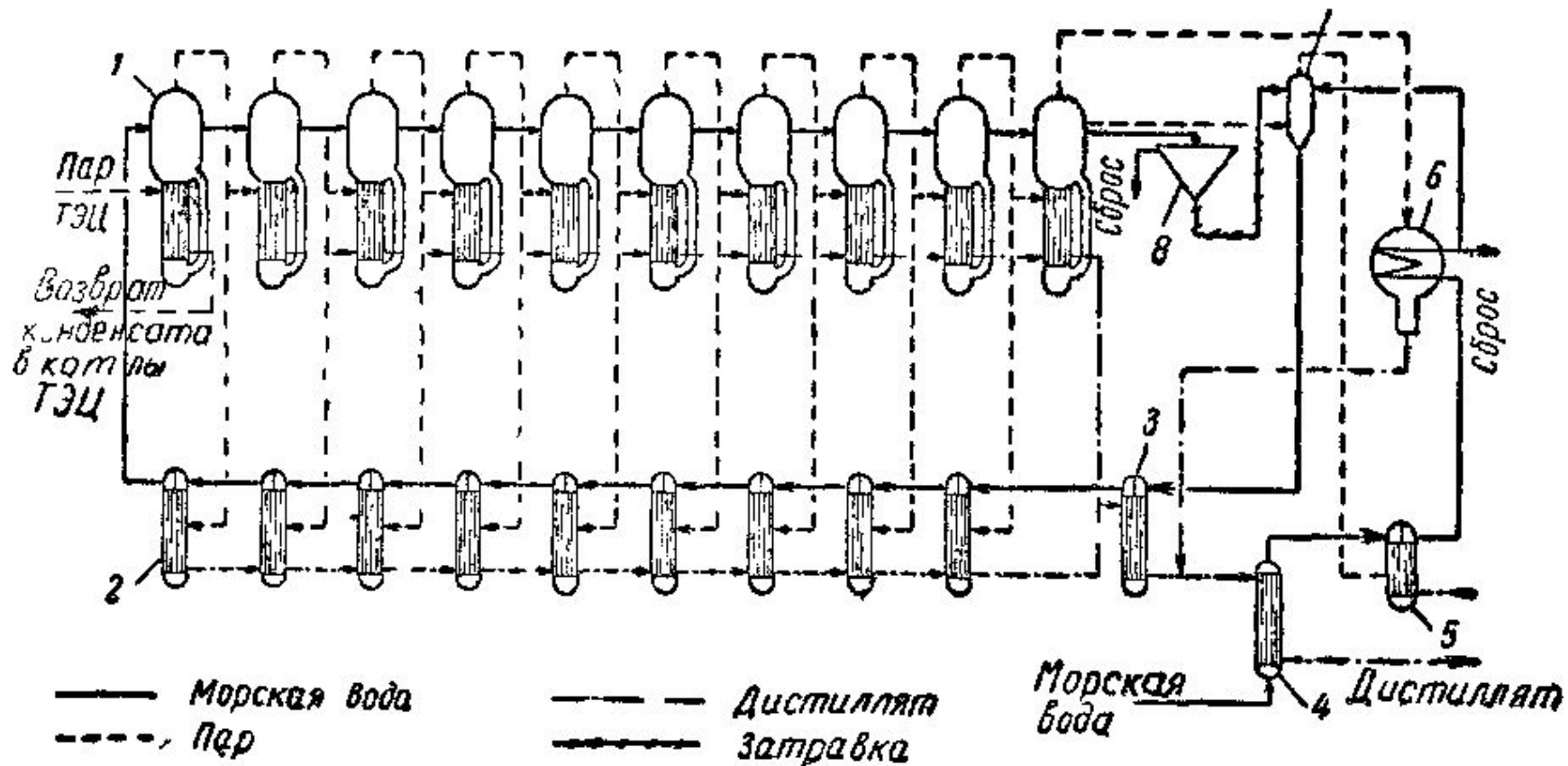
Принципиальная схема многоступенчатой прямооточной опреснительной установки



1 – 6 – испарители; 7 - трубчатый теплообменник; 8 - лоток для сбора и отведения дистиллята; 9 - пластинчатый сепаратор пара; 10 - штуцер эжекторного блока; 11 - эжекторный блок; 12 - исходная соленая вода; 13 – головной подогреватель; 14 – труба для откачки неиспарившейся воды; 15 – насос для откачки неиспарившейся воды; 16 – насос для откачки дистиллята

Другой технологической схемой в технике термического опреснения являются установки многокорпусной выпарки — с вертикальными длиннотрубными испарителями-корпусами, включенными последовательно в количестве от четырех до десяти. В нашей стране такие установки получили большее распространение, чем установки мгновенного испарения. Исходная вода, освобожденная на сетках морского водоприемника от грубых примесей, поступает в главный конденсатор, где нагревается до 36°C . Затем, пройдя деаэратор и систему регенеративных подогревателей, она поступает в первый корпус выпарных аппаратов. Для предотвращения образования накипи в системе применен метод затравочных кристаллов (затравки). Мелкоразмолотый природный мел (CaCO_3) вводится в опресняемую воду однократно при запуске установки и затем осуществляется рециркуляция затравки.

Десятикорпусная установка

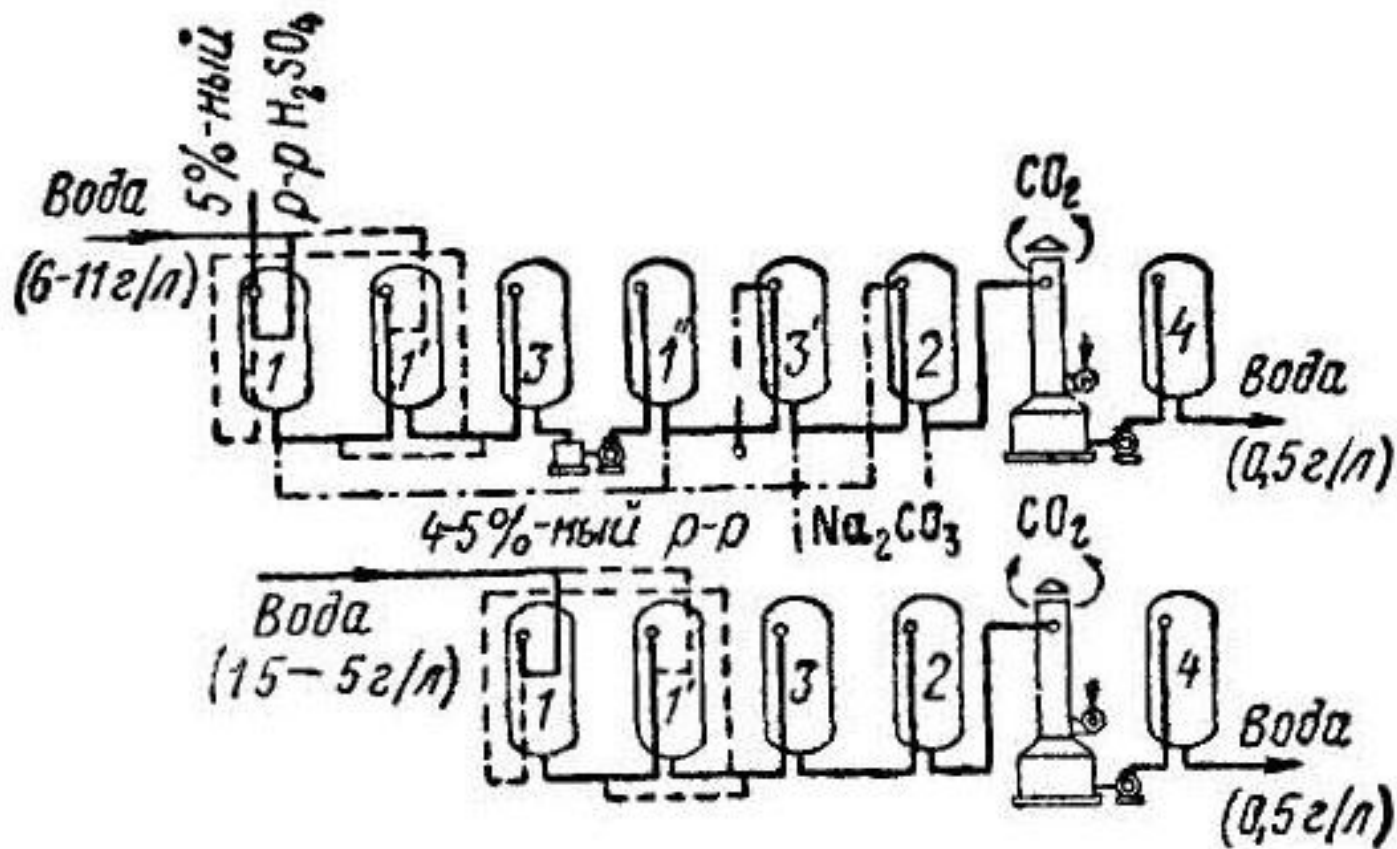


1 — выпарные аппараты; 2 — регенеративные подогреватели;
3 — дистиллятный подогреватель; 4 — охладитель дистиллята;
5 — охладитель выпара; 6 — главный конденсатор;
7 — деаэратор; 8 — отстойник для улавливания затравки

Опреснение воды ионным обменом

Ионообменное опреснение воды, как и ионообменное обессоливание, заключается в последовательном фильтровании соленой воды через катионитные и анионитные фильтры, периодически регенерируемые кислотой и щелочью. Рентабельность применения этого метода ограничивается исходным содержанием растворенных солей 1,5—2,5 г/л. Однако при необходимости, когда себестоимость воды не играет большой роли, можно опреснять ионообменным методом воду с весьма высоким солесодержанием.

Технологические схемы многоступенчатых ионообменных
опреснительных установок для природных вод с содержанием
растворенных солей 1,5—5 и 6—11 г/л



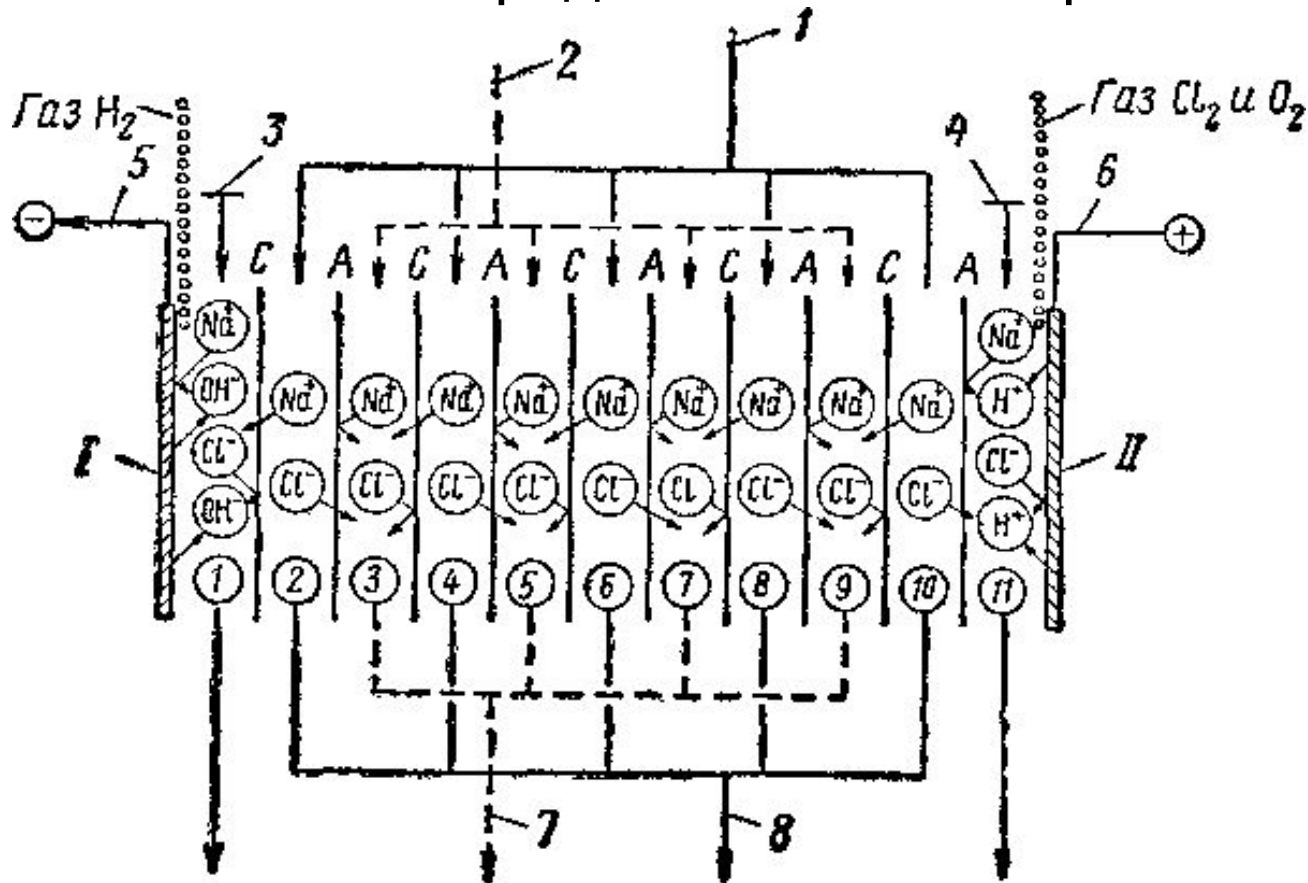
1 – катионитный фильтр с сильнокислотным катионитом; 2 – катионитный фильтр со слабокислотным катионитом; 3 – анионитный фильтр со среднеосновным анионитом; 4 – фильтр с нейтрализующим материалом (мраморная крошка)

Опреснение воды электродиализом

Электродиализ как метод опреснения соленых вод получил промышленное значение лишь после освоения производства селективных ионообменных мембран из ионитных смол. Если такой мембраной разграничить раствор поваренной соли (или другого электролита), а затем по обе стороны мембраны поместить электроды, соединенные с источником постоянного тока, то мембрана будет проявлять свойства униполярного проводника. С помощью ионов мембрана проводит ток лишь одного знака. Изготовленная из катионита, она пропускает положительно заряженные ионы, а анионитовая мембрана пропускает только отрицательно заряженные ионы. Это свойство называется селективностью ионообменных мембран, на нем основан метод электродиализного (электроионитного) опреснения воды.

Срок службы мембран — три — пять лет.

Схема электродиализного аппарата



1 и 2 — подача солоноватой воды соответственно на опреснение и в рассольные ячейки; 3 и 4 — промывка камер соответственно катодной и анодной; 5 и 6 — к полюсу выпрямителя соответственно отрицательному и положительному; 7 — концентрированный рассол; 8 — опресненная вода