ОБЕСКРЕМНИВАНИЕ ВОД

Основы технологии удаления из воды кремниевой кислоты

В подземных водах содержание кремниевой кислоты достигает половины их общего анионного состава. Концентрация кремниевой кислоты в воде равнинных рек обычно значительно ниже, чем в воде горных рек. Формы присутствия в воде кремниевой кислоты варьируются от коллоидной до ионно-дисперсной в зависимости от ее температуры, рН и от соотношения различных примесей воды.,

Воду, содержащую кремниевую кислоту, нельзя использовать для питания котлов высокого и сверхвысокого давления, в химико-фармацевтической промышленности, при производстве капрона и текстиля, при переработке цветных металлов.

Кремниевая кислота является основным компонентом сложных силикатных накипей (до 50% кремниевой кислоты, до 30% оксидов железа, меди и алюминия и до 10% оксида натрия), которые способны отлагаться на стенках котлов и теплообменных аппаратов. Кремниевая кислота образует накипи с катионами кальция, магния, натрия, железа, аммония. Силикатная накипь обладает низким коэффициентом теплопроводности и поэтому существенно снижает теплотехнические показатели работы котлов и теплообменных аппаратов.

Таким образом, вода, содержащая кремниевую кислоту, осложняет и ухудшает работу котлов, турбин, а также различных теплообменных аппаратов, понижает качество продукции ряда производств, поэтому при ее использовании для указанных целей необходимо произвести предварительное обескремнивание воды. Глубина обескремнивания питательной воды для котлов зависит от их рабочего давления, температуры и конструкции. Содержание кремниевой кислоты в добавочной воде обычно до 0,05 ... 0,1 мг/л (считая по Si032-).

Соли кремниевой кислоты достаточно хорошо растворимы в воде. Наименее растворимы в воде силикаты марганца, цинка, кадмия и кальция. Использование солей этих металлов в технологии обескремнивания воды неэкономично из-за больших расходов осадителя. Кремниевая кислота хорошо сорбируется на хлопьях гидроксидов магния, железа и алюминия. Как показали результаты исследований О. Н. Шемякиной и В. А. Клячко, кремниевая кислота не извлекается из воды в результате обменной адсорбции на слабоосновных анионитах, а средне- и сильноосновными анионитами сорбируется при отсутствии в воде сильных и слабых кислот (особенно угольной).

Обескремнивание воды достигается: осаждением известью; сорбцией гидроксидами железа, алюминия, оксидом или гидроксидом магния; фильтрованием через магнезиальный сорбент; ионным обменом и электрокоагулированием.

Очевидно, что выбор метода обескремнивания воды зависит от предъявляемых к ней требований и экономических показателей.

При обескремнивании воды температурой 98°С осаждением известью и при значительном избытке осадителя содержание кремниевой кислоты может быть снижено до 0,4 ... 0,5 мг/л, а сорбцией гидроксидами алюминия и железа — до 1,5... 2 мг/л. При обескремнивании воды, нагретой до 40 °С, сорбцией гидроксидом магния или каустическим-магнезитом достигается снижение соединений кремния в ней до 0,8...1,2 мг/л, а при подогреве воды до 120°С — до 0,25... 0,5 мг/л. При обескремнивании воды фильтрованием через магнезиальный сорбент остаточное содержание кремниевой кислоты снижается до 0,1 ... 0,2 мг/л.

Наиболее глубокое обескремнивание воды достигается в цикле ее ионитового обессоливания: до 0,05... 0,01 мг/л. Однако этот метод является наиболее дорогостоящим.

Сорбционное обескремнивание воды

Обескремнивание воды известью основано на небольшой растворимости силиката кальция. При наличии в исходной воде 10... 12 мг/л кремниевой кислоты остаточное содержание ее в обработанной воде составляет 6... 8 мг/л. С избытком извести и повышением температуры глубина обескремнивания возрастает. Так, если подлежащую обескремниванию воду нагреть в каскадном подогревателе до температуры 80...90°С и насытить известью в сатураторе (рис. 22.1), то при этом выпадают в осадок гидроксид магния, сорбирующий SiO32-, силикат и карбонат кальция. Вода обескремнивается и частично умягчается.

Осветляют воду фильтрованием, избыток гидроксида кальция удаляют декарбонизацией в скрубберах продувкой очищенными дымовыми газами. Образующийся при этом осадок

В очищенной воде содержится 0,35 ... 0,50 мг/л Si032-, солей жесткости — не более 0,01 мг-экв/л, щелочность не превышает 0,3 мг-экв/л. Углекислота удаляется из воды и происходит частичное разложение гидрокарбонатов.

Обескремнивание воды солями железа основано на способности хлопьев гидроксида железа (II), образующегося при введении в воду его солей, сорбировать молекулярно-дисперсную и коллоидную кремниевую кислоту.

Установка, используемая для обескремнивания воды сульфатом железа (II) или хлоридом железа (III), состоит из вертикального смесителя, дозаторов реагента и известкового молока, осветлителя, фильтра и насоса для рециркуляции осадка. Благодаря рециркуляции осадка значительно снижается расход коагулянта.

На снижение содержания кремниевой кислоты с 12... 14 до 2 мг/л расходуется 300... 350 мг сульфата железа(II). Оптимальные значения рН (8,5... 9,5) поддерживаются добавлением в воду извести.

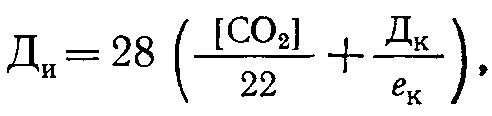
Обескремнивание воды солями алюминия основано на их способности сорбировать кремниевую кислоту из раствора. В качестве реагентов применяют алюминат натрия и сульфат алюминия.

Концентрация остаточной кремниевой кислоты при использовании алюмината натрия составляет 0,5 ... 2 мг/л; расход алюмината — 150 ... 200 мг/л. Применение вместо алюмината натрия более дешевого сульфата алюминия уменьшает глубину декарбонизации и увеличивает содержание сульфатов, что нежелательно для вод, идущих на питание паровых котлов.

Высокой сорбционной способностью по Si032- обладают хлопья алюмината магния, образующиеся при одновременном введении в воду солей магния и алюмината натрия при рН свыше 8,5. Для получения оптимального значения рН воду подщелачивают.

Расчетную дозу извести, мг/л (в пересчете на СаО), для подщелачивания воды рН=7,8... 8,3 при введении в нее солей алюминия или железа определяют по формуле

(22.1)



где Дк — доза коагулянта в пересчете на безводный продукт, Мг/л; [СО2] — содержание в исходной воде оксида углеродa(IV), мг/л; ек — эквивалентная масса активного вещества коагулянта, мг/мг-экв.

Схема сооружений для обескремнивания воды этим методом аналогична предыдущей. Если допускается содержание взвешенных веществ в воде до 15 мг/л, то вода из осветлителей может непосредственно подаваться потребителю; при необходимости более полного осветления воду пропускают через фильтры с антрацитовой крошкой. Для снижения дозы коагулянта, расход которого обычно составляет 200 ...400 мг/л, принимают рециркуляцию осадка в осветлителе.

Перечисленные методы имеют недостатки, среди которых, наиболее значительными являются большой расход и высокая; стоимость реагентов, а также увеличение количества сухого остатка декремнизированной воды.

Магнезиальный метод обескремнивания воды (рис. 22.2), основан на способности соединений магния (оксида магния, обожженного доломита, каустического магнезита и др.) сорбировать из водных растворов коллоидную и молекулярно-дисперсную кремниевую кислоту; причем остаточное содержание Si02 в очищенной воде не превышает 1 ... 1,5 мг/л. Для снижения расхода магнезитовых реагентов (в 3 ... 4 раза) применяют высокий подогрев и рециркуляцию шлама из отстойников в камеру реакции. Так, при подогреве воды до температуры 35 ... 45°С остаточное содержание кремниевой кислоты при обработке оксидом магния не превышает 2 мг/л, до 86... 105 °С — 0,5 мг/л. Расход MgO в этом случае составляет 5 ... 7 мг/мг Si02.

кремниевый кислота вода магнезийный

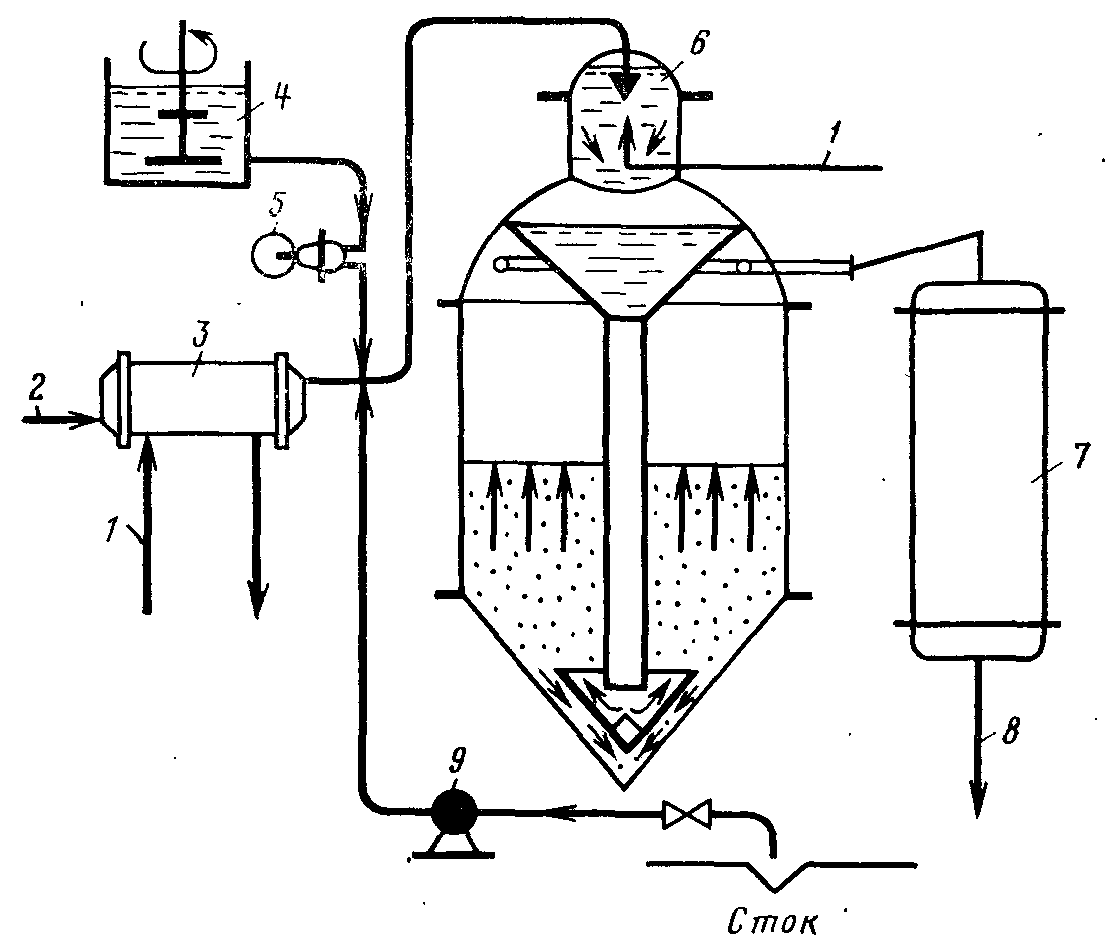


Рис. 22.2. Установка магнезиального обескремнивания воды при высокой температуре.

1 — греющий пар; 2,8 — подача исходной и отвод декремнизированной воды; 3 — водоподогреватель; 4 — реагентиый бак; 5 — напорный дозатор; 6 — осветлитель с каскадным подогревателем; 7 — фильтр, заполненный оксидом магния или антрацитом; 9 — насос для рециркуляции осадка

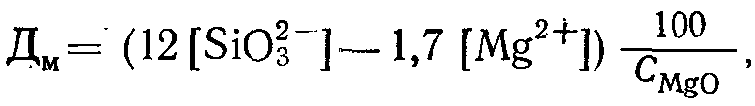
Ввиду дефицитности и высокой стоимости оксида магния в качестве магнезитовых реагентов часто применяют обожженный декарбонизованный доломит CaC03\*MgC03, полуобожженный каустический доломит Mg0\*CaC03 и каустический магнезит MgC03. Обожженный доломит заливается водой и через 1,5 ... 2 ч дозируется в обрабатываемую воду в виде 5%-ного раствора (по сумме СаО и MgO). В осветлителе образуется осадок из карбоната кальция и оксида магния, который сорбирует кремниевую кислоту.

Каустический магнезит представляет собой пыль, улавливаемую из отходящих газов при обжиге природного магнезита MgC03.

Поскольку обожженный доломит промышленностью не выпускается и его необходимо получать на месте потребления, при обескремнивании воды чаще всего применяют каустический магнезит. Его дозируют в виде суспензии или порошка. В воде он образует тяжелую быстрооседающую взвесь, эффект обескремнивания которой зависит от дозы реагента, времени контакта его с водой и температуры последней. Декремнизация воды происходит достаточно полно при рН 10,1—10,3, поэтому в нее добавляют известь, так как при больших количествах углекислоты и гидрокарбонатов гидроксид магния растворяется и процесс извлечения кремниевой кислоты ухудшается.

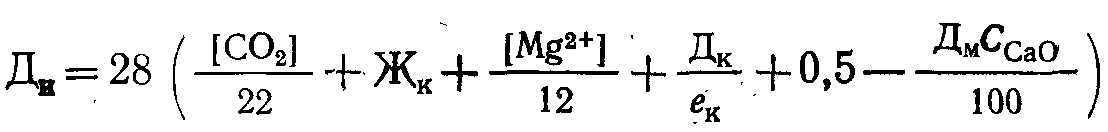
Дозу каустического магнезита Дм или обожженного доломита, мг/л, определяют по формуле

(22.2)



где [Si032-] и [Mg2+] — соответственно концентрации ионов кремниевой кислоты и магния в исходной воде, мг/л; Дк — доза коагулянта (FeCl или FeS04), мг/л; ек — эквивалентная масса активного вещества коагулянта, мг/мг-экв; Ссао— содержание СаО в каустическом магнезите или обожженном доломите, %; CMgo — содержание MgO в каустическом магнезите иди обожженном доломите, ,%; Жк — карбонатная жесткость исходной воды, мг-экв/л; [СО2] — содержание оксида углерода (IV) в обрабатываемой воде, мг/л.

Доза извести, мг/л,



Время контакта реагента с водой назначают 60 ... 90 мин. Оптимальная температура процесса обескремнивания 40°С, однако установлено, что при температуре воды выше 120... 130 °С эффект обескремнивания повышается до 0,3 ... 0,5 мг/л, а расход реагентов и время нахождения воды в осветлителе сокращаются вдвое.

Фильтрационное обескремнивание воды

При фильтрационном методе обескремнивания воды фильтры загружаются магнезиальными сорбентами (полуобожженным доломитом, а также специальным сорбентом, получаемым обработкой измельченного каустического магнезита соляной кислотой), активированным оксидом алюминия, бокситами. Технология получения магнезиального сорбента следующая: смесь каустического магнезита с соляной кислотой или хлоридом магния, имеющую консистенцию теста, высушивают при температуре 80...100°С, измельчают и просеивают. Полученный магнезиальный сорбент представляет собой зерна светло-серого цвета крупностью 0,5... 1,5 мм. Массовое отношение Mg/Cl в сорбенте примерно составляет 1,5 : 1, а его насыпная масса 0,75 ... 0,85 т/м3. Сущность обескремнивания воды фильтрованием через такой сорбент заключается в образовании мало растворимого в воде силиката магния.

При высоте слоя сорбента в фильтре 3,4... 4,0 м, температуре воды до 40...50°С и скорости фильтрования до 10 м/ч, содержание кремниевой кислоты в воде снижается до 0,1 ... ... 0,3 мг/л. Один кубометр сорбента поглощает до полного истощения 90 кг Si02.

Недостаток метода заключается в необходимости через каждые шесть месяцев (при среднем содержании в исходной воде до 10 мг/л SiO3) менять загрузку фильтра, поскольку сорбент не регенерируется.

Большой практический интерес представляет использование активированного оксида алюминия и бокситов в качестве загрузки обеекремнивающего фильтра. При скорости фильтрования 5 ... 6 м/ч слой сорбента толщиной 1,5 м снижает содержание кремниевой кислоты до 0,1... 0,5 мг/л. Фильтр регенерируется 0,1%-ным раствором щелочи. За один цикл 1 м3 активированного оксида алюминия поглощает из воды 10 ... 12 кг Si032-. Большое преимущество фильтрационного метода заключается в компактности установок и простоте их обслуживания.

Обескремнивание воды анионитами

Анионитовый метод обескремнивания воды в цикле ионитового обессоливания с сильноосновными анионитами обеспечивает снижение концентрации кремнекислых соединений до 0,03 ... 0,05 мг/л.

Сущность анионитового метода обескремнивания и одновременного обессоливания воды заключается в следующем: воду пропускают через Н-катионитовые фильтры, где из нее извлекаются катионы Ca(II), Mg(II), К(1) и Na(I). Затем вода проходит через фильтры со слабоосновным анионитом, где она избавляется от анионов сильных кислот (S042~, Cl~, N02~). После дегазации воды для удаления из нее оксида углерода (IV) ее пропускают через фильтры с сильноосновным анионитом, где удаляется слабая кремниевая кислота. Для получения воды с общим содержанием соли менее 1 мг/л, в том числе с общим содержанием кремниевой кислоты менее 0,03 мг/л, применяют трехступенчатые схемы ионирования. К недостаткам этого метода следует отнести его сравнительно высокую стоимость,

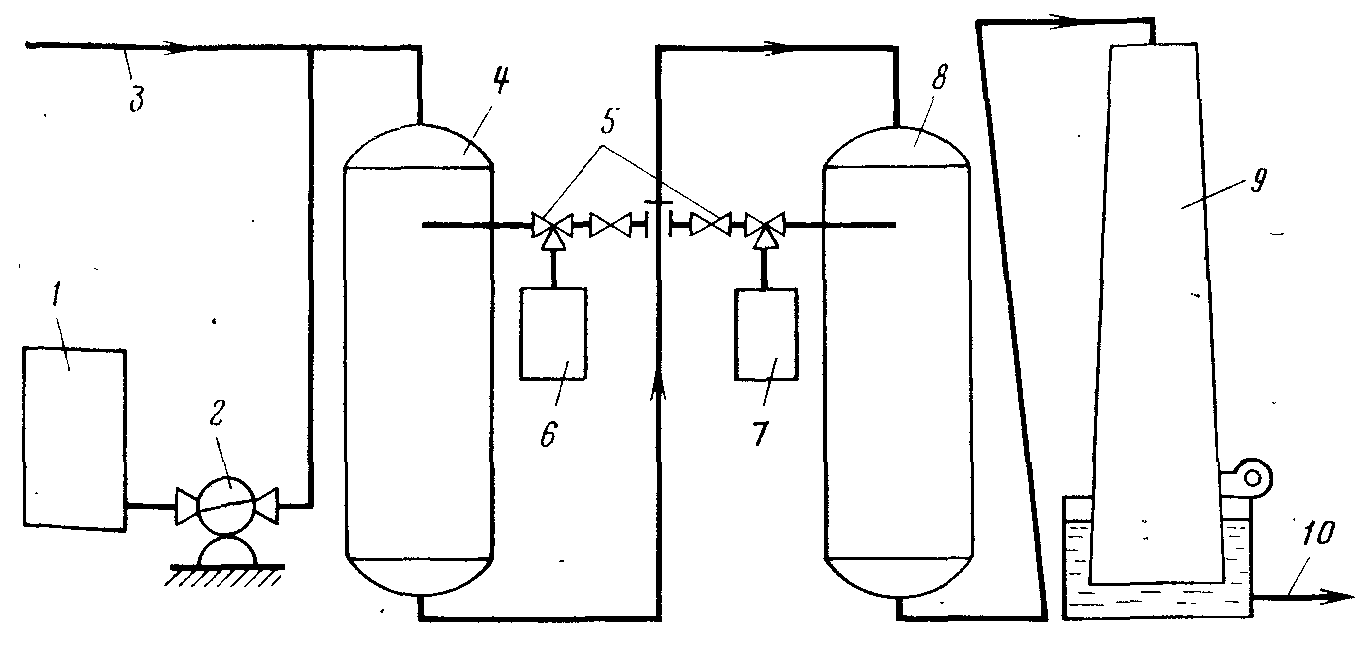
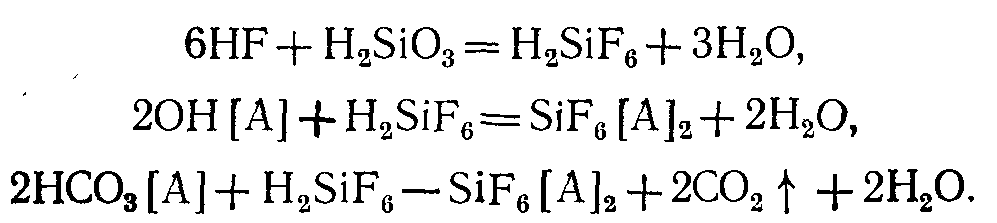


Рис. 22.3. Схема обескремнивания воды фторидным методом.

1 — бак с раствором фторида натрия; 2 — насос-дозатор; 3, 10 — подача исходной и отвод обессоленной и декремнизированной воды; 4 — водород-катионитовый фильтр; 5 — эжектор; 6, 7 — бак с раствором щелочи и серной кислоты; 8 — ОН-анионитовый фильтр; 9 — дегазатор

что объясняется большим расходом едкого натра на регенерацию и быстрым уменьшением в процессе эксплуатации кремне- емкости высокоосновных анионитов. Это вынуждает заменять их через каждые 1,5 ... 2 года.

Фторидный метод обескремнивания воды (рис. 22.3) специальными реагентами дает возможность использовать слабоосновные аниониты. Этот метод состоит в том, что дозируемые в обрабатываемую воду плавиковая кислота или фторид натрия переводят кремниевую кислоту в сильную кремнефтористоводородную, которая достаточно полно поглощается слабоосновными анионитами:



Электрохимическое декремнизирование воды

Обескремнивание воды при электролизе растворимым алюминиевым анодом основано на способности образующегося в процессе электролиза гидроксида алюминия сорбировать соединения кремния. Как показали исследования П. П. Строкача, наиболее эффективно данный процесс протекает при неглубоком обескремнивании воды, т. е. при снижении концентрации Si02 на 60... 80%. В этом случае при расходе алюминия 2... ... 3 г/м3 и потреблении электроэнергии 0,01 ...0,02 кВт\*ч/м3 концентрация Si02 уменьшается в 2 раза.

Это открывает реальные перспективы использования данного метода при подготовке воды для глубокого обескремнивания и обессоливания ионообменными и сорбционными методами.

При небольших расходах обрабатываемой воды метод может использоваться и для глубокого обескремнивания, однако, в этом случае требуется повышенный расход алюминия и электроэнергии. Например, для полного обескремнивания воды, содержащей 40 мг/л Si02 при плотности тока 2 мА/см2, расход алюминия составляет 50 г/м3, а расход электроэнергии — 0,6 кВт\*ч/м3.

На процесс обескремнивания воды электрохимическим методом влияют рН воды, ее солевой состав, плотность тока и другие факторы. Наиболее эффективно вода обескремнивается при рН=6,5 ... 9,0, плотности тока 1 ... 2 мА/см2 и в гидрокарбо- натнохлоридных средах с небольшим содержанием сульфатов (рис. 22.4) и (рис. 22.5). .

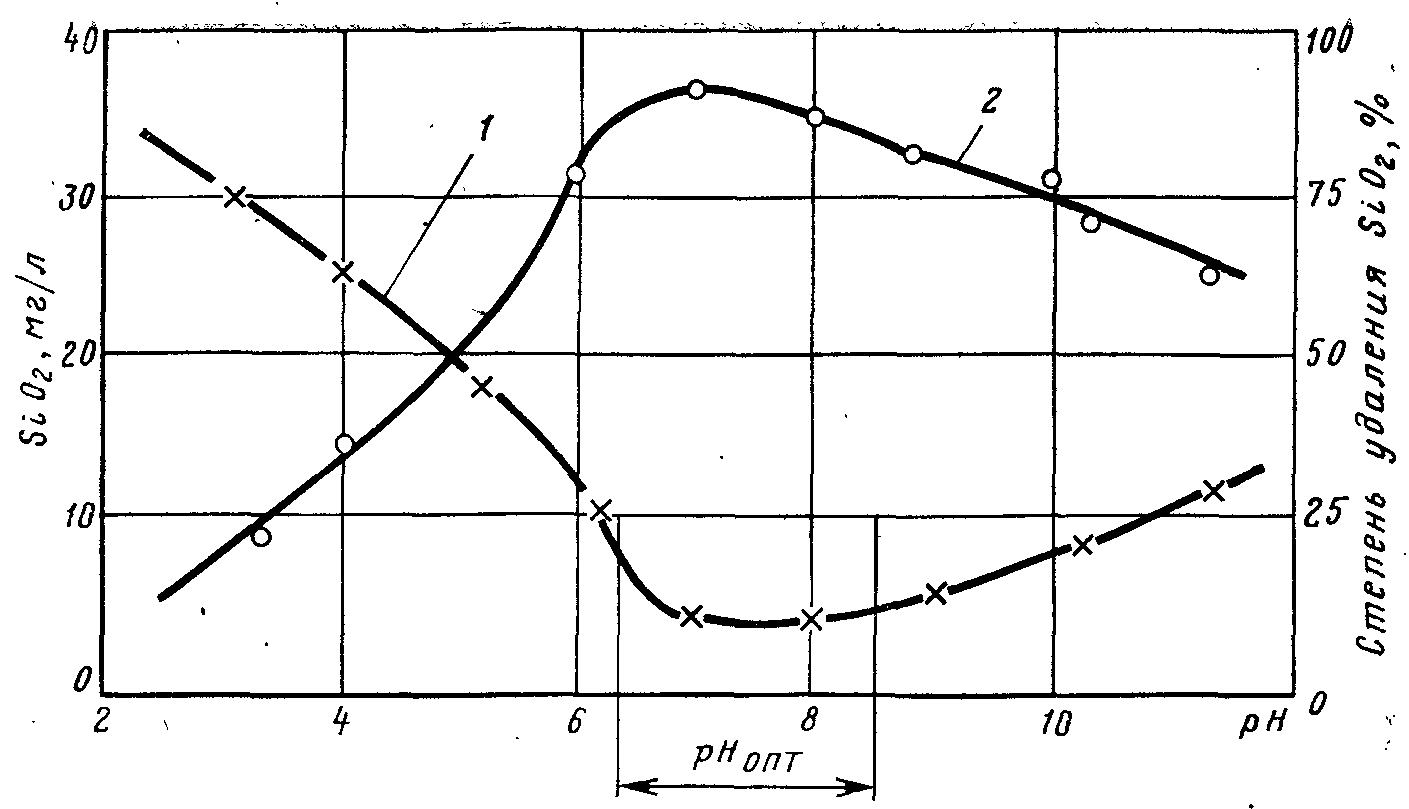


Рис. 22.4. Зависимость эффекта обескремнивания воды (1) от величины рН (2) при плотности тока- 2 мА/см2 и дозе алюминия 20 мг/л

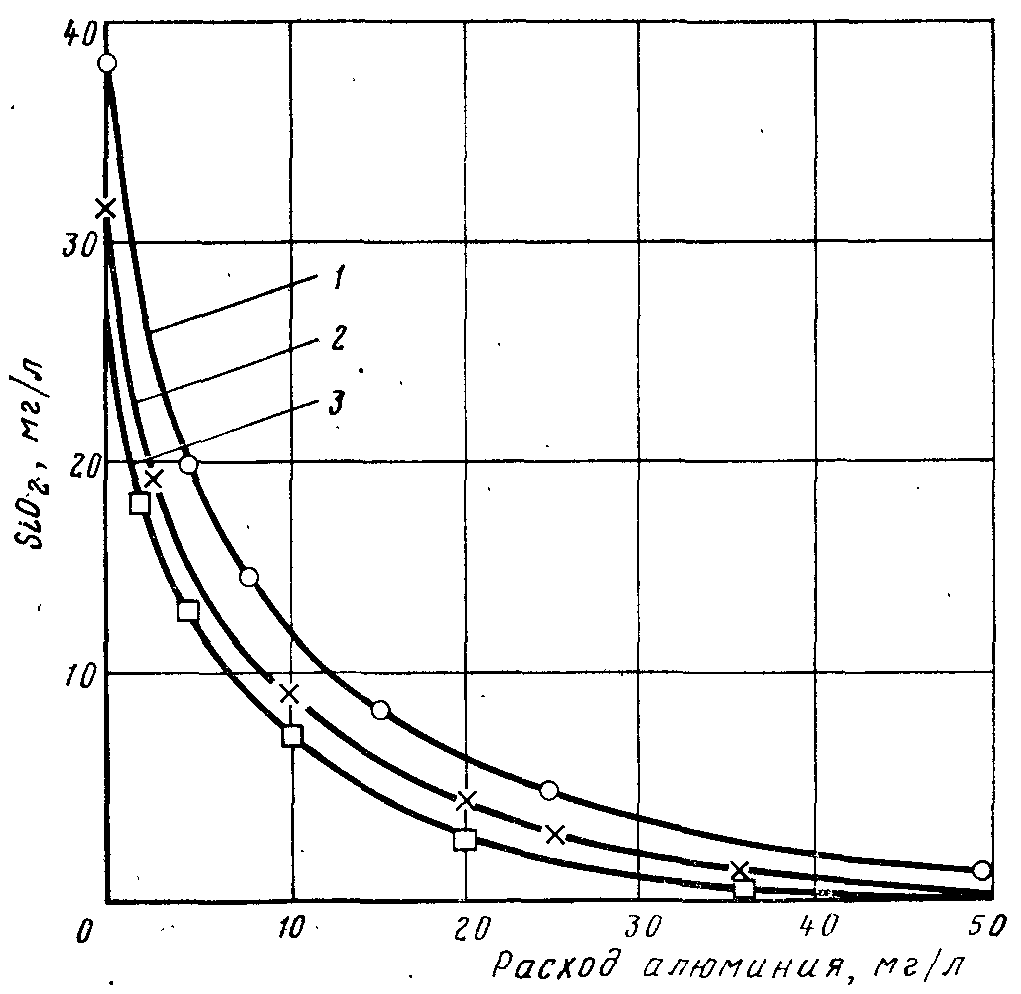


Рис. 22.5. Влияние плотности тока и расхода алюминия на эффект обескремнивания воды:

1 — плотность тока 10; 2 — 2; 3 — 0,5 мА/см2

ЛИТЕРАТУРА

Алексеев Л. С., Гладков В. А. Улучшение качества мягких вод. М., Стройиздат, 1994 г.

Алферова Л. А., Нечаев А. П. Замкнутые системы водного хозяйства промышленных предприятий, комплексов и районов. М., 1984.

Аюкаев Р. И., Мельцер В. 3. Производство и применение фильтрующих материалов для очистки воды. Л., 1985.

Вейцер Ю. М., Мииц Д. М. Высокомоллекуляриые флокулянты в процессах очистки воды. М., 1984.

Егоров А. И. Гидравлика напорных трубчатых систем в водопроводных очистных сооружениях. М., 1984.

Журба М. Г. Очистки воды на зернистых фильтрах. Львов, 1980.