

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 80 08579

(54) Procédé et appareil d'échange d'ions pour le traitement des condensats.

(51) Classification internationale (Int. Cl. 3). C 02 F 1/42.

(22) Date de dépôt..... 17 avril 1980.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 43 du 23-10-1981.

(71) Déposant : DEGREMONT, résidant en France.

(72) Invention de : Christian Barraque et Jayantilal D. Darji.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Armengaud Aîné,
3, av. Bugeaud, 75116 Paris.

La présente invention est relative à un procédé et une installation d'échange d'ions, destinés en particulier au traitement des condensats qui se forment dans des centrales thermiques et nucléaires. Ce traitement doit être très efficace, car cette eau épurée doit répondre à des critères de pureté très sévères; en particulier les concentrations de sodium et de chlorure doivent dans certains cas être inférieures respectivement à 1 et 1,5 $\mu\text{g/l}$.

Selon les techniques connues, on effectue le traitement des condensats en général sur des résines échangeuses d'ions, disposées en lit mélangé. Leur fonction est double : les oxydes provenant des diverses corrosions et érosions dans les circuits véhiculant la vapeur sont éliminés par filtration, tandis que les composés dissous introduits dans le circuit par des fuites d'eau de réfrigération du condenseur sont éliminés par les capacités d'échange des résines.

La pratique a montré qu'une déminéralisation de ces eaux condensées, polluées par des fuites au condenseur, répondant aux critères ci-dessus indiqués ne peut être obtenue qu'au moyen de techniques particulières sur des lits mélangés de résines cationiques et anioniques.

Un inconvénient important des procédés connus est cependant que la vapeur et les condensats contiennent de l'ammoniac, et ce composé à réaction basique maintient le pH des condensats entre 9,2 et 9,6.

Cette présence d'ammoniac dans les eaux condensées entraîne une saturation progressive de la résine cationique du lit mélangé et réduit son pouvoir de fixation des ions sodium dissous. Comme il est bien connu, il existe un rapport d'absorption qui, pour la résine cationique est favorable pour le NH_4 , qui est absorbé préférentiellement au sodium. Ainsi, au cours d'un traitement d'eau contenant de l'ammoniac et des ions sodium, on verra que lorsque l'absorption d'ammoniac a atteint un certain degré, les ions sodium sont libérés par la résine, élués par l'ammoniac, et donc la concentration de Na^+ dans l'effluent augmente au lieu de diminuer.

Donc à partir du moment où les résines cationiques sont à l'équilibre avec le condensat ammoniacqué, la compétition NH_4 -Na empêche la fixation d'ions sodium et il n'est plus possible d'assurer la qualité de

traitement requise par les centrales modernes, en cas de fuite, même faible, aux condenseurs. La concentration d'ions sodium dans l'effluent dépasse les limites admissibles.

5 Dans la pratique, la conséquence est qu'en cas de fuite au condenseur on est obligé d'effectuer des régénérations fréquentes de ces lits mélangés, chaque fois que les résines cationiques atteignent leur niveau de saturation en ammoniac.

10 Ces opérations de régénération sont longues et entraînent des consommations importantes de réactif: acide sulfurique pour la régénération des résines cationiques et l'hydroxyde de sodium pour la régénération des résines anioniques. En pareil cas il est bien connu afin d'espacer dans le temps les opérations de régénération, de faire précéder les lits mélangés d'un nombre égal d'échangeurs à résine cationique seule, qui ont pour rôle de fixer l'ammoniac contenu dans l'eau
15 à traiter provenant des condenseurs et d'assurer ainsi une activité prolongée des lits mélangés. Ainsi on régénère l'échangeur cationique chaque fois qu'il est saturé en ammoniac et l'échangeur à lit mélangé reste en service jusqu'à l'épuisement de la résine anionique.

20 Dans d'autres procédés, on a déjà superposé dans un même récipient au moins deux lits de résines échangeuses d'ions, séparés par une grille, et régénérables séparément. La grille est destinée à maintenir le lit inférieur en position malgré l'extraction et le remplacement du lit supérieur au moment de la régénération.

25 L'emploi d'une grille présente plusieurs inconvénients, le plus important étant la nécessité d'un aménagement plus complexe de l'appareil, celui-ci devant être équipé non seulement d'une grille mais aussi de dispositifs pour l'évacuation du lit supérieur aux fins de régénération et de lavage. La grille impose en outre un service régulier d'entretien.

30 Il ne semble pas d'ailleurs que cette technique de lits séparés ait été employée dans le procédé d'épuration dont il est ici question.

L'invention a maintenant pour but de proposer un procédé pour le traitement d'eaux condensées contenant de l'ammoniac au moyen d'un seul échangeur d'ions contenant plusieurs types de résines.

A cet effet, l'invention a pour objet un procédé pour le traitement d'eaux de condensation, plus particulièrement pour le traitement de condensats provenant de centrales thermiques ou nucléaires dans lequel on fait traverser par l'eau à traiter un premier lit de résines échangeuses cationiques pour absorber l'ammoniac présent dans l'eau et un second lit de résines échangeuses anionique et cationique mélangées pour effectuer le traitement principal, caractérisé en ce que l'on fait passer l'eau à traiter de haut en bas dans un récipient contenant une première couche de résines échangeuses anionique et cationique, sous-jacente par rapport à une deuxième couche de résines échangeuses cationiques sans qu'aucune séparation mécanique ne soit prévue entre ces deux couches, la couche cationique reposant directement sur la couche de résines mélangées et en ce que l'on sépare périodiquement les deux couches pour leur régénération qui se fait séparément par des moyens hydrauliques comprenant une pression exercée sur la surface supérieure de la couche de résines supérieure, et un courant d'eau forcé de faible épaisseur dirigé dans un plan essentiellement horizontal coïncidant avec, ou à proximité au-dessus du plan de séparation des deux lits de résines échangeuses et couvrant pratiquement toute la section du récipient contenant les résines, ce courant d'eau sortant ensuite par un orifice prévu à cet effet, entraînant les résines du lit supérieur hors du récipient, et en ce que, pour remettre le lit de résines supérieur en place sans qu'il se mélange avec le lit inférieur, on met ce dernier à sec avant de réinjecter les résines cationiques après leur régénération.

Selon la présente invention, on conserve l'avantage des procédés antérieurs dans lesquels on fait précéder le lit de résines mixtes par un lit de prétraitement constitué de résines cationiques qui assurent une absorption préalable de l'ammoniac et de ce fait une baisse du pH; en outre, ce lit de résines cationiques retient les matières en suspension contenues dans l'eau à traiter, évitant ainsi une accumulation de ces matières en suspension sur le lit de résines mixtes.

L'épaisseur du lit cationique est déterminée empiriquement comme on le fait dans les procédés antérieurs. On s'arrange généralement pour

que ce lit ne soit pas saturé avant d'avoir fonctionné pendant environ 100 heures.

5 Etant donné que le lit de résines cationiques assure une épuration préalable partielle des eaux à traiter afin que les cycles du lit principal soient plus longs grâce à l'absence d'ammoniac, ce lit est plusieurs fois régénéré au cours du cycle du lit principal. Pour ce faire il faut donc extraire et réinjecter cette résine cationique plusieurs fois sans perturber le lit sous-jacent.

10 Selon l'invention, on effectue cette extraction en exerçant une pression sur la surface supérieure du lit cationique et en créant simultanément plusieurs jets d'eau de faible épaisseur dans un plan horizontal, juste au-dessus de la séparation entre le lit cationique et le lit mélangé, l'angle de sortie du jet étant d'au moins 90°. Les jets sont créés à l'aide de buselures ayant un bec en fente horizontale, en elles-mêmes connues.
15 La technique industrielle offre différents types de buselures et parmi ceux-ci on choisit celles qui produisent un jet aussi plat que possible couvrant un angle de préférence compris entre 90 et 120°. La longueur de la fente est avantageusement comprise entre 12 et 25 mm et la hauteur entre 5 et 10 mm.

20 L'emplacement de ces buselures d'évacuation dépend de la position du dispositif d'extraction. Celui-ci peut être prévu dans la paroi du récipient sous la forme d'une simple ouverture reliée à une conduite pour l'évacuation de la résine, ou bien sous la forme d'un tube dont l'extrémité ouverte débouche à l'intérieur du lit cationique. Bien entendu dans les
25 deux cas cette ouverture se trouve à la hauteur de la couche inférieure du lit cationique. Les buselures sont réparties sur la périphérie du récipient contenant les lits de résine de façon qu'une surface de coupe maximale soit balayée par le jet d'eau produit par les buselures.

30 Pour remplacer le lit cationique épuisé évacué comme décrit ci-dessus, on draine l'eau contenue dans le récipient de traitement contenant le lit mélangé jusqu'à ce que la moitié supérieure de ce lit soit à sec au moment de la réintroduction de résines cationiques pour reconstituer le lit de prétraitement.

L'invention sera décrite plus précisément à l'aide du dessin

annexé.

Dans ce dessin :

- la figure 1 montre schématiquement une installation pour la mise en oeuvre du présent procédé;
- 5 - la figure 2 montre la répartition et les angles de balayage des buselures d'évacuation selon une coupe horizontale de l'échangeur;
- la figure 3 montre en détail une coupe horizontale d'une buselure d'évacuation.

Le traitement principal, c'est-à-dire le passage des eaux de condensation à épurer sur le lit cationique pour l'absorption de l'ammoniac et sur le lit mélangé pour les débarasser des ions Na^+ et Cl^- est effectué dans le récipient 10 (échangeur) dans lequel pénètre le condensat à traiter après l'ouverture de la vanne 1. Le condensat traverse successivement la couche de résines cationiques 16 et la
15 couche de résines anioniques et cationiques mélangées 17. Le condensat traité est recueilli au fond de l'échangeur 10 et évacué par la vanne 2. Le lit mélangé 17 repose sur une plaque 15 équipée de buselures 12 du type normalement employées à cet usage.

L'épaisseur de la couche de résine cationique 16 doit être
20 suffisante pour assurer un fonctionnement d'environ 100 heures, et elle dépend donc de la teneur en ammoniac du condensat à traiter. Pour le calcul de la masse de résines nécessaire, on se basera donc sur les résultats d'essais préalables.

Lorsque la couche 16 est saturée en ammoniac on ferme les vannes
25 1 et 2 et on transfère les résines de la couche 16 par le dispositif d'extraction 13 vers le récipient annexe 11 dans lequel on effectue la régénération et le lavage de la résine cationique 16.

Pour l'évacuation de cette résine de l'échangeur 10, on fait fonctionner quatre buselures 12 disposées dans un même plan comme
30 le montre la figure 2, c'est-à-dire, deux buselures 12 sont placées chacune à une distance $\frac{2R}{3}$ du dispositif d'extraction 13 où R est le rayon intérieur de l'échangeur 10, le jet sortant couvrant un angle de

120°, dont la bissectrice passe par l'axe du récipient 10, et deux autres buselures 12 sont placées sur une droite en face du dispositif d'extraction, la droite passant par les axes respectivement du dispositif d'extraction 13 et l'axe du récipient 10. Ces deux dernières buselures produisent un jet dont l'angle de sortie est droit et symétrique par rapport à la droite sur laquelle elles sont placées. L'aire couverte par les jets est dans ce cas 90,7 % de la section de l'échangeur.

Il est également possible de prévoir d'autres dispositions des buselures. Par exemple on place quatre buselures dans un même plan à des distances $\frac{\pi R}{6}$, le dispositif d'extraction étant monté dans ce même plan au centre de l'échangeur. Cet assemblage de buselures, produisant chacune un jet couvrant un angle de 90°, couvre 95,6 % de la section du récipient vue dans le plan de montage des buselures.

La pression par le haut, exercée sur le lit de résines 16, 17 au moment de l'extraction, soit avec de l'eau soit avec de l'air, est telle qu'elle provoque un débit de 5 à 8 m³/m²/h, tandis que les buselures sont alimentées de manière à créer ensemble un débit de 2 à 4 m³/m²/h.

Le récipient annexe 11 reçoit les résines du lit 16 après l'ouverture de la vanne 4. Le transfert terminé, l'acide pour la régénération est introduit par la vanne 6, l'effluent étant évacué par la vanne 7.

On lave encore les résines et on les réintroduit dans le récipient 10 par voie hydraulique en ouvrant la vanne 5 et en injectant de l'eau ou de l'air comprimé par la vanne 6.

Il convient d'éviter, au moment de la réintroduction de la résine cationique dans l'échangeur 10 pour la reconstitution du lit 16, de mélanger la résine cationique introduite dans le récipient 10 avec les résines du lit mixte 17 qui est resté à sa place. A cet effet on draine le récipient 10 par la vanne 8 en ouvrant la vanne de purge d'air 9. Après cette mise à sec du lit mélangé, on réintroduit la résine cationique régénérée et lavée dans le récipient 10 par le conduit 14 après l'ouverture de la vanne 5, tout en maintenant la vanne de drainage 8

ouverte. On évite ainsi que la résine cationique affouille le lit mixte et provoque un mélange des deux couches.

On maintient le drainage pendant les 2/3 du temps total nécessaire pour le transfert de la résine du récipient 11 à l'échangeur 10, ensuite on ferme la vanne 8; l'eau s'accumule alors dans l'échangeur 10 et provoque un nivellement de la couche 16. L'échangeur peut maintenant être remis en service.

Pour une régénération du lit mélangé, on évacue d'abord la résine cationique de la couche 16 comme décrit ci-dessus, puis on évacue la résine mixte par la vanne 18, et on la régénère de manière connue dans plusieurs récipients non représentés dans le dessin.

Le procédé suivant l'invention présente l'avantage de permettre un traitement des condensats ammoniacés dans un seul récipient avec possibilité de faire varier les temps entre deux régénérations des lits de résines en fonction de la quantité d'ammoniaque présent dans le condensat.

On obtient donc un traitement très souple, facilement adaptable à la qualité du condensat traité. Ce traitement permet d'opérer à des vitesses de passage du fluide à traiter sur les échangeurs d'ions allant de 60 à 150 m³/m²/h. En outre, les matières en suspension contenues dans les condensats se concentrent sur la couche supérieure de résine, sont éliminées par lavage et ne colmatent pas le lit mélangé.

L'invention sera décrite plus en détail dans l'exemple non limitatif ci-après.

25 Exemple

On traite suivant l'invention l'eau de condensation d'une centrale nucléaire comportant un réacteur à eau pressurisée d'une puissance de 900 MW. Le débit de ces eaux à traiter est de 4 200 m³/h. Les caractéristiques de l'eau sont les suivantes :

- 30 - pH : 9,2
- Fe : 30 µg/l
- Cu : 10 µg/l
- SiO₂ : 20 µg/l
- Na : 10 µg/l.

Après le traitement l'eau sera réinjectée dans le générateur de vapeur et elle doit répondre aux critères suivants : Na < 1 µg/l; SiO₂ < 10 µg/l; Fe < 10 µg/l et Cu < 3 µg/l.

5 L'eau est dirigée vers cinq installations fonctionnant en parallèle, à raison de 840 m³/h par installation.

L'installation comprend un échangeur cylindrique d'un diamètre de 3,20 m et d'une hauteur totale de 3,60 m. La hauteur totale du lit de résines est de 1,80 m, et la vitesse de passage de l'eau à traiter dans un échangeur est de 100 m³/m²/h.

10 Chaque échangeur est équipé d'un assemblage de buselures et d'une sortie d'évacuation comprenant : deux buselures à jet de 120° placées symétriquement en face d'un orifice d'évacuation dans la paroi de l'échangeur, et à une distance l'une de l'autre d'un tiers de la circonférence du récipient, deux buselures à jet de 90°, l'une placée au centre de l'échangeur, 15 l'autre sur la paroi au milieu entre les deux buselures à jet de 120°. Cet ensemble est monté dans un plan se trouvant à environ 1 cm au-dessus de l'interface entre les deux lits de résines.

Les buselures ont une fente large de 15 mm et haute de 8 mm.

20 L'ensemble des résines dans l'échangeur est constitué par une couche de 90 cm de hauteur constituée de résines mélangées comprenant 2400 l de résines cationiques et 4800 l de résines anioniques, et par une couche de 45 cm de hauteur de résines cationiques. (Dans le cas où le pH = 9,4 de l'eau à traiter, on emploie une couche de 90 cm de hauteur pour obtenir un cycle de fonctionnement avant saturation de 100 h environ).

25 En effectuant une régénération du lit cationique supérieur toutes les 100 heures, la durée du cycle du lit mélangé est supérieure à 30 jours. Malgré le fait que les résines ne soient pas encore saturées après cette durée de fonctionnement, il est nécessaire d'effectuer une régénération pour des raisons hydrauliques : augmentation de la perte de charge par 30 colmatage des résines; établissement de passages préférentiels.

L'eau sortant de l'installation répond aux critères ci-dessus indiqués.

REVENDEICATIONS

1. Procédé pour le traitement d'eaux de condensation, plus particulièrement pour le traitement de condensats provenant de centrales thermiques ou nucléaires afin de pouvoir recycler ces condensats, dans lequel
5 on fait traverser par l'eau à traiter un premier lit de résines échangeuses cationiques pour absorber l'ammoniac présent dans l'eau et un second lit de résines échangeuses anionique et cationique mélangées pour effectuer le traitement principal, caractérisé en ce que l'on fait passer l'eau à traiter de haut en bas dans un récipient contenant une première couche
10 de résines échangeuses anionique et cationique mélangées, sous-jacente par rapport à une deuxième couche de résines échangeuses cationiques sans qu'aucune séparation mécanique ne soit prévue entre ces deux couches, la couche cationique reposant directement sur la couche de résines mélangées et en ce que l'on sépare périodiquement les deux couches
15 pour leur régénération qui se fait séparément par des moyens hydrauliques comprenant une pression exercée sur la surface supérieure de la couche de résines supérieure, et un courant d'eau forcé de faible épaisseur, dirigé dans un plan essentiellement horizontal coïncidant avec, ou à proximité au-dessus du plan de séparation des deux lits de résines échangeuses et
20 couvrant pratiquement toute la section du récipient contenant les résines, ce courant d'eau sortant ensuite par un orifice prévu à cet effet, entraînant les résines du lit supérieur hors du récipient, et en ce que pour remettre le lit de résines supérieur en place sans qu'il se mélange avec le lit inférieur, on met ce dernier à sec avant de réinjecter les résines cationiques
25 après leur régénération.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la réintroduction des résines cationiques formant la couche supérieure est effectuée après avoir drainé l'eau contenue dans le lit de résines mélangées.

30 3. Dispositif pour la mise en oeuvre du procédé de la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il comprend un assemblage de buselures (12) produisant chacune un jet d'eau dans le plan horizontal, sortant

de la buselure (12) sous un angle compris de préférence entre 90 et 120°, les buselures (12) étant placées sur la paroi à l'intérieur du récipient (10) les unes par rapport aux autres de façon qu'elles collaborent en dirigeant le courant d'eau résultant vers un orifice de sortie (13) disposé dans le même plan que les buselures (12), et en ce que ce dernier est monté dans le récipient (10) dans lequel on effectue le présent procédé, de manière que le courant d'eau résultant passe à faible distance au-dessus du plan de séparation des deux lits de résines échangeuses (16, 17) disposées dans le récipient (10).

4. Dispositif selon la revendication 3, caractérisé en ce que l'orifice d'évacuation (13) se trouve dans la paroi du récipient (10), deux buselures (12) produisant un jet d'eau sous un angle de 120° sont disposées à une distance entre elles égale à 1/3 de la circonférence du récipient (10) et symétriquement par rapport à l'orifice d'évacuation (13), deux buselures produisant un jet sous un angle de 90° sont placées, l'une au centre du récipient (10) et l'autre sur la paroi de ce dernier au milieu entre les deux buselures (12) à jet de 120°.

5. Dispositif selon la revendication 3, caractérisé en ce que l'orifice d'évacuation (13) se trouve disposé au centre du récipient (10) tandis que quatre buselures (12) produisant un jet sous un angle de 90° sont disposées à distances égales sur toute la circonférence du récipient (10).

FIG. 1

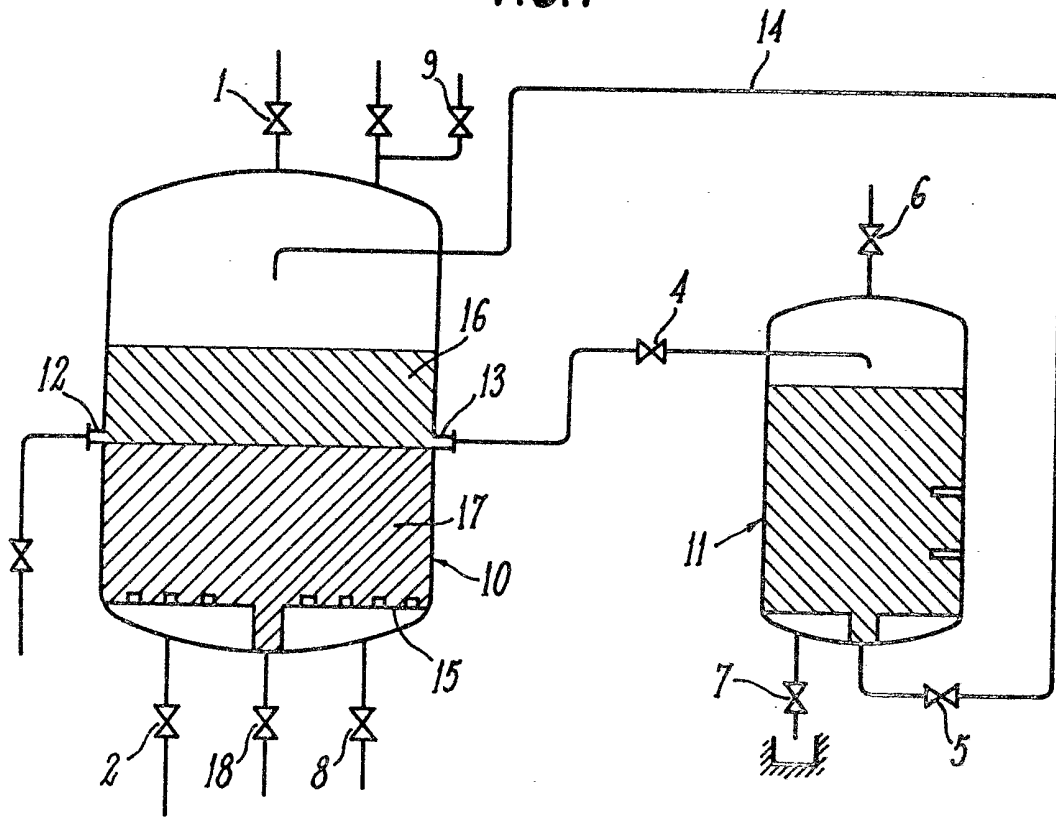


FIG. 2

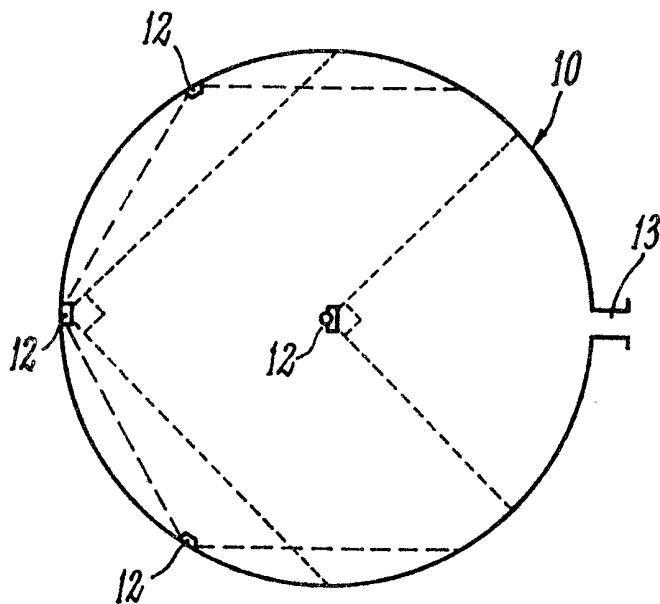


FIG. 3

