



**РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИЕ ТЕХНОЛОГИИ УТИЛИЗАЦИИ
ВЫСОКОМИНЕРАЛИЗОВАННЫХ КИСЛЫХ ОТХОДОВ С ИОНИТНОЙ ЧАСТИ
КОМБИНИРОВАННОЙ ВОДОПОДГОТОВИТЕЛЬНОЙ УСТАНОВКИ НА
СТЕРЛИТАМАКСКОЙ ТЭЦ**

Власова А.Ю.

**Казанский государственный энергетический университет,
г. Казань, Россия**

ORCID: 0000-0001-8520-5432, vlasovaay@mail.ru

Резюме: *ЦЕЛЬ.* Разработка технологических решений для снижения количества сточных вод и повторное их использование в цикле модернизированной установки водоподготовки на Стерлитамакской ТЭЦ. *МЕТОДЫ.* Для решения поставленной цели использовались приемы системного анализа химико-технологической системы, определены источники и трансформация загрязняющих веществ. *РЕЗУЛЬТАТЫ.* На сегодняшний день в России имеется опыт утилизации сточных вод водоподготовительных установок энергетических предприятий. В основном этот метод основывается на нейтрализации с применением различных дополнительных химических реагентов. В результате проведенного анализа были представлены варианты технологических схем модернизированной установки водоподготовки, где концентрат после установки обратного осмоса проходит дополнительную очистку с применением H- и Na- катионитных фильтров при совместном либо локальном использовании. Вариант технологической схемы напрямую будет зависеть от качественного и количественного состава сточных вод. Для утилизации кислого отработанного регенерационного раствора предусмотрен гипсовый реактор, где в качестве продукта получают гипс. Данные технологические схемы позволяют очищать сточные воды установки и повторно их использовать. Данные схемы относятся к малосточным и являются перспективными направлением развития станций. **ЗАКЛЮЧЕНИЕ.** Разработанные технологические решения не требуют закупки дорогостоящих химических реагентов и оборудования, а требуют лишь переобвязки оборудования и наличия контактной емкости. Данные технологии являются ресурсосберегающими, в результате снижается потребление сырой воды за счет повторного использования отходов, т.е. цикл малосточный. В последние десятилетия многие производства переходят на политику малосточности. Т.к. сточные воды несут в себе большое количество ценных веществ, которые могут быть переработаны повторно и использованы.

Ключевые слова: ресурсосберегающие технологии; водоподготовительная установка; кислые отработанные регенерационные растворы.

Работа выполнена при финансовой государственной поддержке молодых российских ученых — кандидатов и докторов наук при Президенте РФ (Конкурс - МК-2021). Заявка № МК-1312.2021.4. Соглашение №075-15-2021-289 от 15.04.2021

Для цитирования: Власова А.Ю. Ресурсосберегающие технологии утилизации высокоминерализованных кислых отходов с ионитной части комбинированной водоподготовительной установки на Стерлитамакской ТЭЦ . 2022. Т.24. № 6. С. 25-36. doi:10.30724/1998-9903-2022-24-6-25-36.

**RESOURCE-SAVING TECHNOLOGIES FOR UTILIZATION OF HIGHLY
MINERALIZED ACIDIC WASTE FROM THE IONITE PART OF THE COMBINED
WATER TREATMENT PLANT AT THE STERLITAMAK THERMAL POWER PLANT**

A.Y. Vlasova

Kazan State Power Engineering University, Kazan, Russia

ORCID: 0000-0001-8520-5432, vlasovaay@mail.ru

Abstract: Purpose. Development of technological solutions to reduce the amount of wastewater and reuse them in the cycle of the modernized water treatment plant at the Sterlitamak thermal power plant. METHODS. To achieve this goal, the methods of system analysis of the chemical-technological system were used, the sources and transformation of pollutants were determined. RESULTS. To date, Russia has experience in the disposal of wastewater from water treatment plants of energy enterprises. Basically, this method is based on neutralization with the use of various additional chemical reagents. As a result of the analysis, variants of technological schemes of a modernized water treatment plant were presented, where the concentrate after the reverse osmosis installation undergoes additional purification with the use of H- and Na-cationite filters with joint or local use. The variant of the technological scheme will directly depend on the qualitative and quantitative composition of wastewater. A gypsum reactor is provided for the disposal of acidic waste regeneration solution, where gypsum is obtained as a product. These technological schemes make it possible to purify the wastewater of the installation and reuse it. These schemes are low-cost and are promising directions for the development of stations. conclusion. The developed technological solutions do not require the purchase of expensive chemicals and equipment, but only require the re-binding of equipment and the presence of a contact tank. These technologies are resource-saving, as a result, the consumption of raw water is reduced due to the reuse of waste, i.e. the cycle is low-flow. In recent decades, many industries have switched to a low-waste policy, since wastewater carries a large amount of valuable substances that can be recycled and reused.

Keywords: resource-saving technologies; water treatment plant; acidic waste regeneration solutions.

For citation: Vlasova AY. Resource-saving technologies for utilization of highly mineralized acidic waste from the ionite part of the combined water treatment plant at the Sterlitamak thermal power plant. *Power engineering: research, equipment, technology.* 2022;24(6):25-36. doi:10.30724/1998-9903-2022-24-6-25-36.

Введение и литературный обзор

Выработка тепловой и электрической энергии связана с потреблением огромного количества природной воды и сбросом сточных вод различного вида загрязненности. Вид загрязнений и объем сточных вод напрямую зависит от способа организации водоподготовительных установок. В условиях ограниченности водных ресурсов и ухудшения состояния водных объектов при постоянном повышении требований контролирующих органов к качеству сбросных вод оценка масштабов воздействия ТЭС на водные объекты становится одним из основных критериев при выборе места их строительства и прогнозе развития энергетики в целом. Все чаще возникают проблемы при согласовании сброса не только загрязненных, но и нормативно-чистых стоков [1].

Ориентируясь на опыт зарубежных стран, в которых повторно используется 76% промышленных стоков, в Российской Федерации используются лишь стоки высокой чистоты - например, продувочная вода котлов или стоки после промывки обессоливающих установок. Поэтому все большее признание получают станции с минимальным потреблением свежей воды и сбросом сточных вод. Экономическая эффективность внедрения мероприятий по снижению негативного воздействия на окружающую среду за счет внедрения современных технологий и создания «безотходных» систем природопользования определяется ставками платы за негативное воздействие [2]

Большинство действующих ВПУ на территории Российской Федерации включают такие методы, как осветление, фильтрование, ионный обмен и пр., обеспечивающие высокое качество воды и простоту в эксплуатации оборудования. Однако они обладают рядом недостатков, связанных со значительными затратами реагентов, наличием высокоминерализованных стоков, проблемами их нейтрализации и утилизации.

Во второй половине XX века начали активно развиваться мембранные технологии. В 80–90-е годы уровень развития этих технологий стал достаточным для широкого промышленного применения. Эти технологии по своей сути являются ресурсосберегающими, так как в их основе лежит физический процесс разделения на мембране без объемного использования химических реагентов. Таким образом, основным достоинством является снижение экономических затрат на закупку химических реагентов и как следствие сокращение агрессивных сточных вод и

возможность повторного их использования в цикле станции. Поэтому данный вид технологий относится к ресурсосберегающим и все чаще применяется на станциях.

Переход на мембранные технологии сопровождается существенными экономическими и эксплуатационными затратами на реконструкцию оборудования водоподготовительных установок. Поэтому при реконструкции, внедрение мембранных аппаратов происходит поэтапно, с узловой заменой оборудования, что позволяет комфортно перейти на физические процессы очистки без долгого простоя оборудования. Поэтому большая часть установок, находящихся на стадии модернизации представляет собой комбинированный тип установок. Комбинирование может быть осуществлено различными способами с учетом показателей качества исходной воды и требуемой степени очистки с учетом теплосилового оборудования. Чаще всего предварительная очистка воды комбинируется с обратным осмосом и на конце устанавливается одна ступень Н-катионитных и ОН-анионитных фильтров. В то время как «традиционные» технологии ориентированы на использование только ионитных фильтров 2-ступеней. Н-катионитные фильтры используются как в «традиционных» так и в комбинированных ВПУ. Применение Н-катионитных фильтров предполагает наличие большого количества кислых сульфатных высокоминерализованных отработанных регенерационных растворов, которые составляют большую часть сточных вод предприятия. Для сокращения сбросов кислых сточных вод необходимо провести качественно-количественный анализ с последующим прогнозированием повторно-последовательного использования воды в нескольких технологических циклах.

Экспериментально установлено, что при регенерации Н-катионитных фильтров максимальное солесодержание сбрасываемой воды достигает при пропуске регенерационного раствора 50 г/кг. Среднее солесодержание отмывочных вод составляет 2,0–8,0 г/кг всего количества использованной на регенерацию воды 0,5–5,5 г/кг при средней кислотности 0,3–0,4%.

При регенерации анионитных фильтров I ступени максимальное солесодержание достигает 20–60 г/кг, среднее солесодержание 1,4–1,6 г/кг, средняя щелочность 0,5–0,7%; для анионитных фильтров последующих ступеней эти величины соответственно составляют 15–30 г/кг, 1,2–1,4 г/кг и 0,8–1,0%.

Среди всех сточных вод на ТЭС, наибольшая проблема создается при превышении норм ПДК по концентрации сульфатов и других веществ в СВ. Превышение концентрации сульфатов в воде обосновано технологическими процессами на ТЭС, а именно регенерацией серной кислотой ИО установок. В процессе образуются кислые отработанные регенерационные растворы с высоким содержанием сульфатов. В этих растворах концентрация сульфатов превышает ПДК в 10-15 раз. За превышение ПДК экологические службы выставляют штрафные санкции энергетическим предприятиям. [3-5]

На сегодняшний день в России имеется опыт утилизации сточных вод водоподготовительных установок энергетических предприятий. Но в виду больших объемов сточных вод, технологии и методы являются отчасти дорогостоящими и труднореализуемыми, поэтому станции часто готовы выплачивать штрафы за сброс сточных вод с ненормированными показателями, а не утилизировать их. Данный способ не является гуманным по отношению к окружающей среде и водоемам. Поэтому на сегодняшний день создание систем повторного использования воды для снижения водопотребления и водоотведения является одной из важных экологических задач. Но даже данная задача имеет свои особенности, которые ориентированы на выделение из отходов максимально полезных компонентов из объема очищающей среды. [6-11]

Автором Зайнуллиным Л.А. была предложена установка нейтрализации кислых стоков, где перекачивающее устройство выполнено в виде эрлифта, а рабочая емкость выполнена в нижней конической части. Данная установка выполнена в виде резервуара, где протекает реакция нейтрализации. Большая часть аналогичных разработок подкрепляется дополнительным вводом химических реагентов. Чаще всего используют смесь извести с гидроксидом алюминия аморфной структуры, которая извлекается из кислого раствора алюминиевой соли. При этом спектр химических реагентов может меняться, так например используют известковое молоко 5-10% с алюмосодержащими солями. Но у химических методов очистки есть минус в том, что при обработке реагентами возникает риск вторичного загрязнения и как следствие негативное влияние на животных и здоровье человека. [12-14,16]

В патенте №2691052 С1 ученые ФГБОУ ВО «КГЭУ» использовали способ очистки сточных вод от сульфатов, который включает обработку щелочным

кальцийсодержащим реагентом, при этом одновременно дозируют нейтральную водорастворимую соль кальция. В качестве кальцийсодержащего реагента используют шлам предочистки, который на 80-90% состоит из карбоната кальция. Данный метод может быть эффективным при правильном расчете стехиометрического соотношения реагентов, участвующих в реакции нейтрализации. [8, 21-22]

Авторами Куценко С.А. и Хрулевой Ж.В. был предложен комбинированный метод обработки сточных вод известковым молоком до pH 7,5-8,0 и после отделения выпавшего осадка в осветленную воду вводят карбонат бария и выдерживают полученную суспензию при перемешивании до превращения его в сульфат бария. После завершения обменной реакции осадок сульфата бария отделяют от воды. Изобретение позволяет очищать кислые сточные воды от сульфатов тяжелых металлов ниже значений ПДК.[17]

В патенте №2149221 С1 авторы предложили способ очистки сточных вод путем смешивания отработанных кислых вод с промывными водами и дальнейший пропуск через электролизер. Далее вода направляется в окислительный реактор для окисления ионов железа до трехвалентного состояния. Гидроксид трехвалентного железа отделяют на фильтре. На заключительном этапе раствор пропускают через анодные пространства всех электролизеров каскада. Особенность данной разработки заключается в сокращении затрат на расход кислоты и создание малосточного технологического процесса. [18]

Ученые Гришин В.П, Макаров О.В. и Некряченко С.Г. предложили способ очистки сточных вод с применением глиноземистого цемента. Данный способ носит широкий спектр применения и подходит для очистки сточных вод различных видов промышленности. Особенность данного метода основывается на том, что цементный реагент вводят в уже подготовленную сточную воду, а именно нейтрализуют известковым молоком и поддерживают pH 10,5-12 ед. Далее цемент вводят в виде 5÷12,5%-ной водной суспензии и добавляют флокулянт на основе высокополимеризованного полиакриламида. Был использован флокулянт Flopat AN 934, но в виду санкционных ограничений можно применять любые известные флокулянты на основе высокополимеризованного полиакриламида.[19]

Большая часть зарубежных исследований в данной области ориентируются на биологическую очистку стоков. Так ученые Peter Dale Rose, John Richard Duncan, Robert Paul Van Hille предложили способ очистки сточных вод от сульфатов путем перевода их в сульфиты за счет бактерий. Биологическое восстановление сульфатов в пруду осуществляется за счет введения метаболизируемого источника углерода и происходит его метаболизация организмами, участвующие в биологическом восстановлении сульфата. В качестве пруда может быть использован анаэробный котлован с восходящим потоком. Таким образом пруд может содержать насыщенный кислородов поверхностный слой воды. Стоит отметить, что данный метод несмотря на свою полную безопасность и экологичность имеет такие недостатки, как создание пруда для проведения биохимической реакции и длительность прохождения реакции, от 20 до 60 дней. [20]

На сегодняшний день существует новое поколение биологической очистки – мембранные биореакторы, представляет собой совмещение стандартного биореактора с ультрафильтрационной установкой. Схемы традиционной биологической очистки и очистки с применением биореактора приведены на рисунке 1.

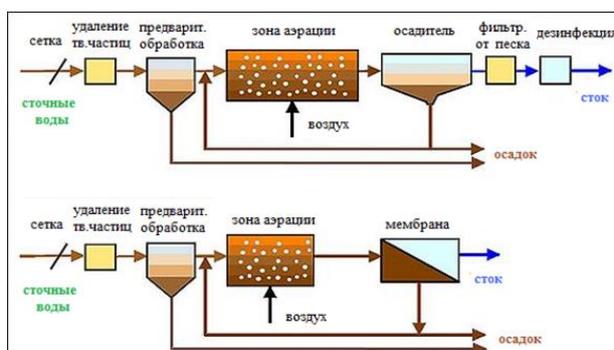


Рис. 1. Схема биологической очистки с применением активного ила (сверху) и очистки с применением мембраны (снизу)

Fig. 1. Biological cleaning scheme with active sludge (above) and cleaning with membrane (below)

с применением мембранного биореактора
(снизу).

bioreactor (bottom).

Необходимо учитывать, что зарубежные исследования в данной области несмотря на глубокую очистку сточных вод мало применимы на территории РФ, так как количество сточных вод в РФ в 10-30 раз больше, чем за рубежом. Поэтому при разработке технологических решений по утилизации сточных вод необходимо учитывать их объемность. Поэтому наиболее часто реализуемый метод основывается на взаимной нейтрализации дополнительными химическими реактивами до достижения водородного показателя нейтральных значений, с дальнейшим сбросом сточных вод на очистные сооружения. Данный способ очень дорогостоящий, требует постоянной закупки химических реактивов [15].

В последние десятилетия многие производства переходят на политику малосточности. Так как сточные воды несут в себе большое количество ценных веществ, которые могут быть переработаны повторно и использованы. Поэтому данная тематика является весьма актуальной как для производственных комплексов, так и для сохранения окружающей среды.

Разработка технологических решений по утилизации сточных вод тепловых станций была рассмотрена на примере Стерлитамакской ТЭЦ в Республике Башкортостан.

Материалы и методы

Технологическая схема ВПУ Стерлитамакской ТЭЦ

На сегодняшний день установка водоподготовки Стерлитамакской ТЭЦ организована с применением «традиционной» технологии (рисунок 2). Предварительная очистка воды осуществляется с применением осветлителя 1, в емкость подаются химические реагенты, такие как известь и коагулянт. В качестве стоков после осветлителя образуются шламовые воды, которые по компонентному составу представляют собой суспензию из карбоната кальция, остатков коагулянта и взвешенных веществ, содержащихся в исходной воде. После осветлителя осветленная вода подается на механический фильтр 2. Обессоливание происходит с применением Н и ОН ионитных фильтров I и II ступени, на выходе получаем химически обессоленную воду. Данные фильтры требуют регенерации растворами химических реагентов, серной кислотой и гидроксидом натрия соответственно. В результате регенерации образуются большие объемы сточных вод, которые превышают ПДК по нормируемым значениям. На сегодняшний день кислые отработанные регенерационные растворы не представляют никакой ценности для станции и поэтому сбрасываются на очистные сооружения. Щелочные отработанные регенерационные растворы могут быть использованы повторно после в цикле станции после установки электродиализации, которая применяется для концентрирования.

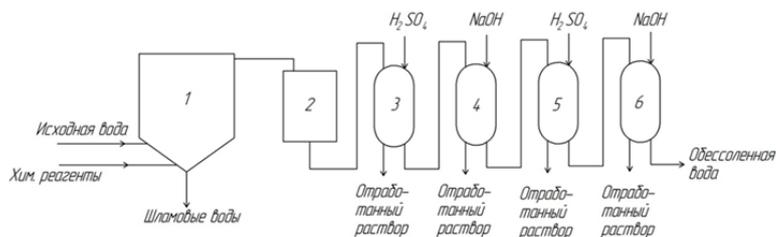


Рис. 2 Технологическая схема ВПУ Стерлитамакской ТЭЦ 1-осветлитель; 2-механический фильтр; 3- Н-катионитный фильтр I ступени; 4- ОН-анионитный фильтр I ступени; 5- Н-катионитный фильтр II ступени; 6- ОН-анионитный фильтр II ступени

Fig. 2. Sterlitamak CHP Technological Diagram 1-clarifier; 2-mechanical filter; 3-N-cationic filter I stage; 4-H-anionic filter I stage; 5-N-cationic filter II stage; 6-H-anionic filter II stage

Данная установка имеет ряд недостатков, которые серьезно сказываются на экономической составляющей станции. Установка является морально и физически устаревшей, расходует большое количество химических реагентов и имеет сточные воды с ненормированными значениями ПДК. Поэтому было принято решение о реконструкции. Реконструкция установки предполагает замену части ионообменных фильтров на баромембранную технологию, а именно установку обратного осмоса.

Предварительная очистка также организована с применением осветлителя и механических фильтров. После предварительной очистки осветленная вода направляется на установку обратного осмоса, где образуется пермеат (очищенная вода), который направляется на дополнительную очистку с применением ионитных фильтров Н и ОН и концентрат, который сбрасывается на очистку (рисунок 3). Основное преимущество данного метода это снижение негативного фактора на окружающую среду, а также сокращение на 90 % количества потребляемых реагентов (серной кислоты и гидроксида натрия) и одновременное сокращение сточных вод, содержащих эти реагенты. Основным недостатком установки обратного осмоса является большой сброс сточных вод на всех этапах обработки воды. Стоит отметить, что сточные воды маловредные. Поэтому на сегодняшний день существуют ресурсосберегающие технологии, которые позволяют сократить объемы водопотребления благодаря повторному использованию части сбрасываемых сточных вод в основном цикле ВПУ, а также выделение из сточных вод части растворенных в них солей в виде товарных продуктов.

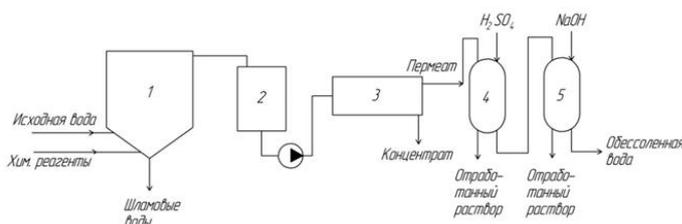


Рис. 3 Технологическая схема ВПУ Стерлитамакской ТЭЦ после реконструкции

Fig. 3 Processing diagram of the Sterlitamak CHP after reconstruction

Подобная реконструкция ВПУ частично решит проблему агрессивности сточных вод. Несмотря на реконструкцию, кислые высокоминерализованные сточные воды будут, так как остается одна ступень ионитных фильтров на «хвосте» установки. Поэтому были разработаны технологические решения, которые позволят сократить сточные воды и вернуть часть сточной воды в цикл станции.

Результаты

Технологии утилизации сточных вод ВПУ для Стерлитамакской ТЭЦ

На станции была произведена замена одной ступени ионитных фильтров на блок обратного осмоса. Так как станция нуждается в сокращении объемов сточных вод, то были разработаны технологические решения для уменьшения объема сбрасываемого в окружающую среду концентрата обратноосмотической установки. В ходе анализа рекомендовано умягчение концентрата на Н-катионитном фильтре, загруженном катионитом слабой кислотности с карбоксильными функциональными группами COOH. Режим работы Н-катионитного фильтра выбирают таким, чтобы в процессе рабочей части фильтроцикла из концентрата извлекался кальций, в результате чего с образованием угольной кислоты будет снижаться гидрокарбонатная щелочность, а также уменьшаться минерализация концентрата и содержание малорастворимых солей. Технологическая схема установки ВПУ с включением Н-катионитного фильтра для повторного использования стоков представлена на рисунке 4.

Регенерация Н-катионитного фильтра проводят серной кислотой. Серная кислота, как двухосновная образует два ряда солей: кислые сульфаты (гидросульфаты) или биосульфаты, M^1HSO_4 и нормальные (нейтральные) сульфаты $M^1_2SO_4$. В процессе регенерации фильтров серной кислотой, кислота реагирует с солями жесткости, образуя соответственно сульфаты Mg и Ca. Утилизация сточных вод после Н-катионитных фильтров базируется на их обработке кальцийсодержащим реагентом, в роли которого выступает шлам предочистки. Отработанный регенерационный раствор насыщен $CaSO_4$ и $Ca(OH)_2$; Ca^{2+} находятся в равновесии как с SO_4^{2-} , так и с OH^- . Отсюда следует, что при данных условиях между концентрациями OH^- и SO_4 имеется жесткая зависимость. В результате образуются труднорастворимые соединения с катионами кальция и магния, которые выпадают в осадок. Именно на данном принципе основана утилизация стоков на Стерлитамакской ТЭЦ.

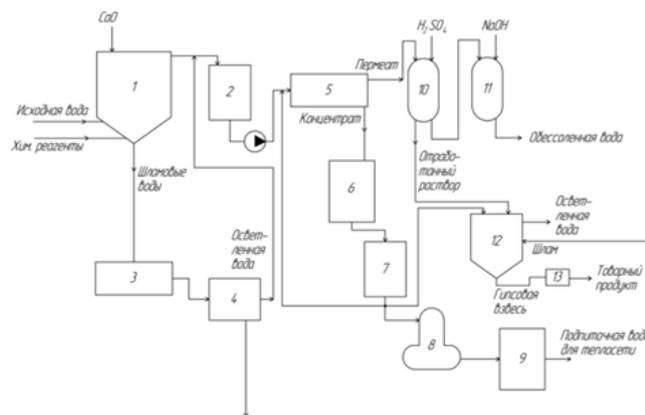


Рис. 4 Технологическая схема ВПУ с применением Н-катионитного фильтра в качестве очистки стоков

1-осветлитель; 2- механический фильтр; 3- бак шламовых вод; 4- фильтр пресс; 5- установка обратного осмоса, 6- бак концентрата; 7- Н-катионитный фильтр; 8- деаэрактор; 9- бак; 10- Н-катионитный фильтр; 11- ОН-анионитный фильтр; 12- гипсовый реактор; 13 – сушильная камера.

Fig.4. Industrial design of the H-cationic filter as waste water treatment
1-clarifier; 2-mechanical filter; 3-tank of sludge water; 4-filter press; 5-reverse osmosis plant, 6-tank concentrate; 7-N-cationite filter; 8-deaerator; 9-tank; 10-N-cationic filter; 11-OH-anionite filter; 12-plaster; 13-reactor chamber.

Исходная вода поступает в осветлитель 1, в который дозируется коагулянт и известковый реагент при необходимости вводится флокулянт для интенсификации процесса коагуляции и сокращения времени осветления воды. Осветленная вода поступает на механический фильтр 2, а шламовая вода после осветлителя скапливается в баке шламовых вод 3 и далее поступает на фильтр-пресс. 4 Обезвоженный шлам поступает в реактор извести 12, а отделившаяся вода направляется на механическую фильтрацию 2. Фильтрат после механического фильтра направляется на установку обратного осмоса 5. Концентрат после обратного осмоса 5 скапливается в баке концентрата 6 и далее направляется на Н-катионитный фильтр 7 либо с «голодной» регенерацией, либо загруженным катионитом слабой кислотности с карбоксильными функциональными группами -COOH. Особенность «голодной» регенерации заключается в том, что происходит не глубокое умягчение воды, а разрушение карбонатной щелочности без образования кислого фильтрата. Вода после Н-катионитного фильтра может быть разделена на три потока: один поток направляется на повторное прохождение установки обратного осмоса 5, второй поток направляется в гипсовый реактор 12 и третий поток в зависимости от степени кислотности и содержания коррозионно-агрессивных газов проходит деаэрактор 8 и вода скапливается в баке 9 и затем может быть использована для тепловых сетей. Пермеат после установки обратного осмоса 5 проходит Н-катионитовый фильтр 10 и ОН-анионитовый фильтр 11 с получением обессоленной воды. В свою очередь фильтры в зависимости от назначения регенерируются серной кислотой и гидроксидом натрия. Кислые промывные отработанные регенерационные растворы направляются в гипсовый реактор 12, а щелочные отработанные регенерационные растворы могут быть использованы повторно в цикле станции после предварительной концентрации. В гипсовом реакторе 12 происходит процесс нейтрализации кислые стоки смешиваются с щелочным карбонатным шламом и образуется сульфат кальция (гипс), который выводится из реактора в виде гипсовой воды и отправляется на сушку 13 и далее может быть использован в качестве товарного продукта. На образование твердых отложений влияет произведение растворимости. Труднорастворимые сульфаты щелочноземельных металлов образуют твердые отложения белого цвета. Отложения образованы различными структурами, образующие сложные комплексы со связанной водой. Сульфат кальция существует в виде дигидрата $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, – гипса (селенит), и в безводном состоянии в виде ангидрита (карстенит, муриацинт). Сульфат магния легко образует двойные соли с сульфатами щелочных металлов. Осветленная вода после гипсового реактора 12 может быть использована повторно на станции.

Одним из методов утилизации стоков является совместное использование Н и Na –катионитовых фильтров, технологическая схема приведена на рисунке 5.

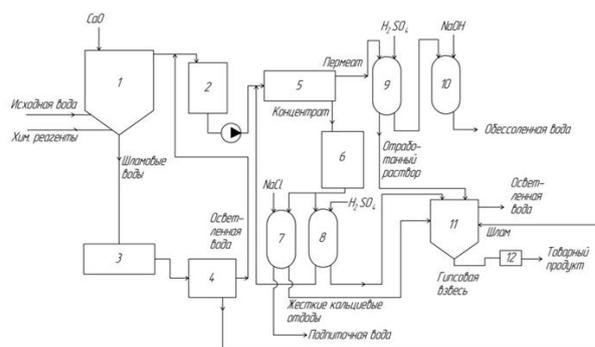


Рис. 5 Технологическая схема ВПУ с применением Н - и Na -катионитного фильтра в качестве очистки стоков
1 - осветлитель; 2 - механический фильтр; 3 - бак шламовых вод; 4 - фильтр пресс; 5 - установка обратного осмоса, 6 - бак концентрата; 7 - Na-катионитный фильтр; 8 - H-катионитный фильтр; 9 - N-катионитный фильтр ; 10- OH-анионитный фильтр; 11- гипсовый реактор; 12 – сушильная камера.

Fig.4. Industrial design of the H-cationic filter as waste water treatment
1-clarifier; 2-mechanical filter; 3-tank of sludge water; 4-filter press; 5-reverse osmosis plant, 6-tank concentrate; 7-N-cationite filter; 8-deaerator; 9-tank; 10-N-cationic filter; 11-HE-ionic filter; 12-plaster; 13-reactor chamber.

Исходная вода поступает в осветлитель 1, в который дозируется коагулянт и известковый реагент при необходимости вводится флокулянт для интенсификации процесса коагуляции и сокращения времени осветления воды. Осветленная вода поступает на механический фильтр 2, а шламовая вода после осветлителя скапливается в баке шламовых вод 3 и далее поступает на фильтр-пресс. 4 Обезвоженный шлам поступает в реактор извести 12, а отделившаяся вода направляется на механическую фильтрацию 2. Фильтрат после механического фильтра направляется на установку обратного осмоса 5. Концентрат после обратного осмоса скапливается в баке концентрата 6 и далее направляется двумя параллельными потоками на Na-катионитовый фильтр 7 и H-катионитовый фильтр 8. Умягченная вода после Na-катионитового фильтра может быть использована в качестве теплоносителя для теплосети. После регенерации Na-катионитового фильтра образуются жесткие высокоминерализованные сточные воды, которые далее направляются в гипсовый реактор 11. Вода после H-катионитового фильтра 8 делится на два потока один поток направляется в точку подачи воды на установку обратного осмоса, а второй поток направляется в гипсовый реактор. Пермеат после установки обратного осмоса 5 проходит H-катионитовый фильтр 9 и OH-анионитовый фильтр 10 с получением обессоленной воды. В свою очередь фильтры в зависимости от назначения регенерируются серной кислотой и гидроксидом натрия. Кислые промывные отработанные регенерационные растворы направляются в гипсовый реактор 11, а щелочные отработанные регенерационные растворы могут быть использованы повторно в цикле станции после предварительной концентрации. В гипсовом реакторе 11 происходит процесс нейтрализации все стоки смешиваются в стехиометрическом количестве и образуется сульфат кальция (гипс), который выводится из реактора в виде гипсовой воды и отправляется на сушку 12 и далее может быть использован в качестве товарного продукта. Осветленная вода после гипсового реактора 11 может быть использована повторно на станции.

Заключительная вариация технологической схемы организована с применением Na-катионитного фильтра (рисунок 6).

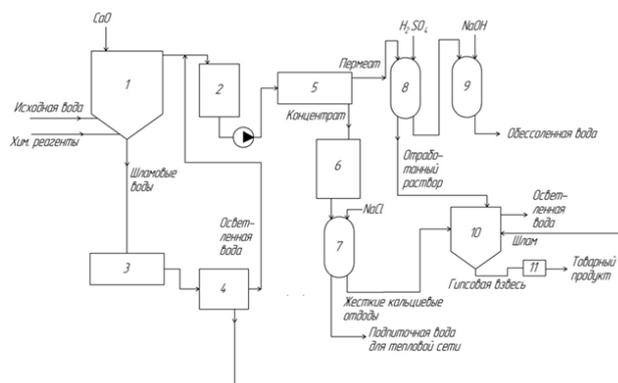


Рис. 6 Технологическая схема ВПУ с применением Na -катионитного фильтра в качестве очистки стоков

1 - осветлитель; 2 - механический фильтр; 3 - бак шламовых вод; 4 - фильтр пресс; 5 - установка обратного осмоса, 6 - бак концентрата; 7 - Na-катионитный фильтр; 8 - H катионитный фильтр; 9 - OH-анионитный фильтр; 10 - гипсовый реактор; 11 – сушильная камера.

Fig. 6 Industrial design of the UPU using a Na-cationic filter as a sewage treatment
1 - clarifier; 2 - mechanical filter; 3 - tank of slurry water; 4 - filter press; 5 - reverse osmosis installation, 6 - tank of concentrate; 7 - Na-cationic filter; 8 - H cationic filter; 9 - OH-anionite filter; 10 - gypsum reactor; 11 - drying chamber.

В данной технологической схеме весь поток концентрата после установки обратного осмоса направляется сначала в бак концентрата и потом проходит Na - катионитный фильтр. Вода, после Na-фильтра может быть использована для подпитки тепловой сети, после проведения количественного и качественного состава. Отработанные жесткие регенерационные растворы направляются в гипсовый реактор, в котором образуется гипсовая взвесь. Взвесь направляется на сушку и далее гипс может быть использован в качестве товарного продукта.

Предполагаем, что в результате корректного подбора технологии утилизации стоков количество сточных вод сократится на 30-40%. Сокращение стоков повлечет за собой снижение затрат на использование: сырой воды, химических реагентов, а также оплаты штрафов за сброс с ненормированными значениями. Также дополнительная очистка сточных вод может быть организована с применением физических методов, а именно использование отстойников и механических фильтров.

Выбор технологической схемы утилизации сточных вод необходимо определять на основании расчета компонентного состава сточных вод, с дальнейшей апробацией на лабораторном стенде. Экономическую эффективность данного метода, возможно, оценить только после проведения опытно-промышленных испытаний на производственной площадке.

Выводы

Одним из важных критериев эксплуатации водоподготовки на ТЭС является сброс высокоминерализованных стоков. В России используется в основном два три типа ВПУ: ионный обмен, мембранные технологии и комбинированные установки. Но, несмотря на разнотипность ВПУ основная проблема ТЭС – сокращение, утилизация и эффективная очистка образующихся сточных вод.

Основные методы применяемые для очистки сточных вод можно разделить на группы: физические, химические, биологические. Использование одного метода крайне нерационально, поэтому для достижения наилучшего результата чаще используют их комбинацию.

Выбор метода утилизации сточных вод зависит от состава сточных вод и от способа организации ВПУ. На Стерлитамакской ТЭЦ реконструировали установку водоподготовки с внедрением мембранных методов, что в свою очередь привело к увеличению объемов сточных вод. Для данной станции было разработано три технологических решения, которые позволяют сократить количество сточных вод и позволят перевести станцию в разряд малосточных предприятий. Выбор оптимального решения опирается на качественный и количественный состав сточных вод. Однако отходы комбинированных установок очень сложно поддаются классификации, поэтому при выборе метода необходимо опираться на усредненные лабораторные анализы.

Дальнейшая работа будет ориентирована на определение качественного и

количественного состава сточных вод в разные сезонные периоды. На основании результатов будет выбрано оптимальное технологическое решение и в последствии его апробация в лабораторных условиях.

Литература

1. Шищенко В.В., Хазиахметова, Ф.Р. Пути сокращения водопотребления и водоотведения на ТЭС // Энергосбережение и водоподготовка. 2010. 2. С. 14-16.
2. Чичирова Н.Д., Чичиров А.А., Королёв А.Г., Вафин Т.Ф. Экологическая и экономическая эффективность внедрения ресурсосберегающих технологий на тепловых электрических станциях // Труды академэнерго. 2010. 3. С. 65-71.
3. Краткий справочник физико-химических величин. Изд. 7-е испр. Под ред. К.П. Мищенко. Л.:Химия, 1974. с.200.
4. РД 52.24.405-2005. Массовая концентрация сульфатов в водах. Методика выполнения измерений турбидиметрическим методом. - Взамен РД 52.24.405-95; Введен 30.06.2005. с.19.
5. Власова А.Ю., Рахматуллин С.С., Окунева Л.А. Экологизация и повышение эффективности традиционной энергетики Польши на примере проекта бурого угольной тепловой электростанции "TUROW" // Экологическая безопасность в техносферном пространстве. 2021. С. 45-49.
6. Филимонова А.А., Чичиров А.А., Чичирова Н.Д. Утилизация жидких высокоминерализованных отходов химводоочисточной водоподготовительной установки ТЭС с генерацией электроэнергии методом обратного электродиализа // Мембраны и мембранные технологии. 2021. С 382-390.
7. Чичиров А.А., Чичирова Н.Д., Филимонова А.А., Бабииков О.Е. Ресурсосберегающая технология регенерации ионитной водоподготовительной установки ТЭЦ // Методические вопросы исследования надежности больших систем энергетики. 2020. С.211-216.
8. Чичирова Н.Д., Чичиров А.А., Власов С.М., Власова А.Ю., Минибаев А. И., Филимонова А. А. Способ очистки высокоминерализованных кислых сточных вод водоподготовительной установки от сульфатов // патент на изобретение №2691052 С1.
9. Chichirov A.A., Chichirova N.D., Filimonova A.A., Minibaev A.I., Buskin R.V. Laboratory investigations of processing highly mineralized alkali solutions by means of electromembrane technology // Thermal engineering. 2019. С.527-532.
10. Vlasov S.M., Vlasova A.Y., Chichirova N.D. et al Research into bacterial contamination of the coolant of the chemical demineralization scheme at Kazan CHPP-1. Thermal engineering. 2022. С. 222-226.
11. Chichirov A.A., Chichirova N.D., Filimonova A.A., Minibaev A.I., Tolmachev L.I. Electrodialysis concentration of highly mineralized wastes of water treatment plants modeling // IOP conference series: earth and environmental science. 2019. С. 6-12.
12. Сайтов С.Р., Чичирова Н.Д., Чичиров А. А. Программа расчета состава исходной воды, пермеата и концентрата установки обратного осмоса // свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ. 2018.
13. Николаева Л.А., Исхакова Р.Я. Очистка оборотных и сточных вод тэс от нефтепродуктов модифицированным шламом водоподготовки // Теплоэнергетика. 2017. С. 72-78.
14. Савельева А.В, Савельев С.Н., Фридланд С.В., Шайхиев И.Г. Очистка сернисто-щелочных сточных вод с применением в качестве реагентов медьсодержащих сточных вод гальванического производства // Инновационные пути решения актуальных проблем природопользования и защиты окружающей среды. 2018. С.194-199.
15. Семенова О.С., Добросмыслова И.В. Биологическая очистка сточных вод // Региональная научная студенческая конференция. 2010. С. 8-9.
16. Зайнуллин Л.А. Установка для нейтрализации кислых стоков // патент на изобретение № 2510870
17. Куценко С. А., Хрулева Ж. В. Способ очистки кислых сточных вод от цинка // патент на изобретение № 2294316
18. Элькинд К.М., Тишков К.Н., Смирнова В.М., Трунова И.Г., Кондрашев П.Ю. Способ регенерации отработанных растворов, содержащих серную кислоту // патент на изобретение №2149221 С1.
19. Гришин В.П, Макаров О.В., Некряченко С.Г. Способ очистки сточных вод от сульфат-ионов // патент на изобретение № 2559489 С1.
20. Peter Dale Rose, John Richard Duncan, Robert Paul Van Hille Process for treating

sulphate-containing waste water // United States Patent, US 6 315 904 B1.

21. Николаева Л. А., Бородай Е. Н., Голубчиков М. А. Сорбционные свойства шлама осветлителей при очистке сточных вод электростанций от нефтепродуктов // Известия высших учебных заведений. проблемы энергетики. 2011. №1-2. С132-136.

22. Николаева Л. А., Голубчиков М. А., Захарова С.В. Изучение сорбционных свойств шлама осветлителей при очистке сточных вод ТЭС от нефтепродуктов // Известия высших учебных заведений. проблемы энергетики. 2012. №9-10. С.86-91.

Авторы публикации

Власова Алена Юрьевна – кан. техн. наук, доцент кафедры «Атомные и тепловые электрические станции» (АТЭС) Казанского государственного энергетического университета.

References

1. Shishchenko VV, Khaziakhmetova FR. Ways to reduce water consumption and wastewater disposal at thermal power plants. *Energy saving and water treatment*. 2010;2:14-16.

2. Chichirova ND, Chichirov AA, Korolev AG, et al. *Ecological and economic efficiency of the introduction of resource-saving technologies at thermal power plants*. Proceedings of akademenergo. 2010;3:65-71.

3. *Brief reference book of physical and chemical quantities*. Ed. 7th rev. Ed. K.P. Mishchenko. L.: Chemistry, 1974. p.200.

4. RD 52.24.405-2005. Mass concentration of sulfates in waters. Method for performing measurements by the turbidimetric method. Instead of RD 52.24.405-95; Introduced on 06/30/2005. p.19.

5. Vlasova AYu, Rakhmatullin SS, Okuneva LA. Greening and improving the efficiency of traditional energy in Poland on the example of the project of brown coal thermal power plant TUROW. *Ecological safety in the technosphere space*. 2021, pp. 45-49.

6. Filimonova AA, Chichirov AA, Chichirova ND. Utilization of highly mineralized liquid wastes of a chemically desalinated water treatment plant at a thermal power plant with electricity generation by reverse electro dialysis. *Membrany and membrane technologies*. 2021. Pp.382-390.

7. Chichirov AA, Chichirova ND, Filimonova AA, et al. Resource-saving technology for the regeneration of an ion-exchange water treatment plant at a thermal power station. *Methodological issues of researching the reliability of large power systems*. 2020. pp.211-216.

8. Chichirova ND, Chichirov AA, Vlasov SM, et al. *Method for purification of highly mineralized acid wastewater from a water treatment plant from sulfates*. Patent for invention No. 2691052 C1.

9. Chichirov AA, Chichirova ND, Filimonova AA, et al. Laboratory investigations of processing highly mineralized alkali solutions by means of electromembrane technology. *Thermal engineering*. 2019. pp.527-532.

10. Vlasov SM, Vlasova AY, Chichirova ND. et al. Research into bacterial contamination of the coolant of the chemical demineralization scheme at Kazan CHPP-1. *Thermal engineering*. 2022, pp. 222-226.

11. Chichirov AA, Chichirova ND, Filimonova AA, et al. *Electrodialysis concentration of highly mineralized wastes of water treatment plants modeling*. IOP conference series: earth and environmental science. 2019. pp. 6-12.

12. Saitov SR, Chichirova ND, Chichirov AA. *The program for calculating the composition of the source water, permeate and concentrate of a reverse osmosis plant*. Certificate of state registration of a computer program. 2018.

13. Nikolaeva LA, Iskhakova RYa. Purification of circulating and waste water from thermal power plants from oil products with modified water treatment sludge. *Teploenergetika*. 2017. pp. 72-78.

14. Savelyeva AV, Savelyev SN, Fridland SV, et al. Purification of sulphurous-alkaline wastewater using copper-containing wastewater from galvanic production as reagents. *Innovative ways to solve urgent problems of nature management and environmental protection*. 2018. pp.194-199.

15. Semenova OS, Dobrosmyslova IV. *Biological wastewater treatment*. Regional scientific student conference. 2010. pp. 8-9.

16. Zainullin LA. Acid waste neutralization plant. Patent for invention No. 2510870
17. Kutsenko SA, Khruleva Zh. V. *Method for purification of acid waste water from zinc*. Patent for invention No. 2294316
18. Elkind KM, Tishkov KN, Smirnova VM. *The method of regeneration of waste solutions containing sulfuric acid*. Patent for invention No. 2149221 C1.
19. Grishin VP, Makarov OV, Nekryachenko SG. *Method for wastewater treatment from sulfate ions*. Patent for invention No. 2559489 C1.
20. Peter Dale Rose, John Richard Duncan, Robert Paul Van Hille. *Process for treating sulphate-containing waste water*. United States Patent, US 6 315 904 B1.
21. Nikolaeva LA, Borodai EN, Golubchikov MA. Sorption properties of clarifier sludge in the treatment of waste water from power plants from oil products. *Energy problems*. 2011;1-2:132-136.
22. Nikolaeva LA, Golubchikov MA, Zakharova SV. Study of the sorption properties of clarifier sludge in the treatment of wastewater from thermal power plants from oil products. *Energy problems*. 2012;9-10:86-91.

Authors of the publication

Alyona Yu. Vlasova – Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of «Nuclear and Thermal Power Plants» (APEC) of Kazan State Energy University (KGEU).

<i>Получено</i>	<i>25.11.2022г.</i>
<i>Отредактировано</i>	<i>30.11.2022г.</i>
<i>Принято</i>	<i>11.12.2022г.</i>