

УТИЛИЗАЦИЯ РЕГЕНЕРАЦИОННЫХ ВОД УСТАНОВКИ ХИМИЧЕСКОГО ОБЕССОЛИВАНИЯ ДОБАВОЧНОЙ ВОДЫ НА ТЭС

А.Б. Ларин*, Е.Г. Ухалова*

* *Ивановский государственный энергетический университет имени В.И. Ленина, Россия, Иваново, lena.uxalova@mail.ru*

Аннотация. Представлены результаты проведения стандартной регенерации цепочки фильтров и контроля сточных регенерационных вод. Отмечена возможность утилизации маломинерализованных регенерационных стоков со снижением объема сбросных вод, а также смешение концентрированных стоков с последующим получением и выделением осадка.

Ключевые слова: регенерация, нейтрализация стоков, химическое обессоливание, ионитные фильтры.

UTILIZATION OF REGENERATIVE WATERS INSTALLATION CHEMICAL DEMINERALIZATION OF ADDED WATER ON TPP

A.B. Larin*, E.G. Uhalova*

**Ivanovo State Power Engineering University, Ivanovo, Russia, lena.uxalova@mail.ru*

Abstract. Presents the results of the standard regeneration of the filter chain and control regeneration of waste waters. Noted the possibility of utilization of low-mineralized regeneration of wastewater with a reduced volume of waste waters, as well as a mixture of concentrated wastes from subsequent reception and sedimentation.

Keywords: regeneration, sewage neutralization, chemical demineralization, ionite filters.

Стоки химического цеха тепловой электростанции в значительной степени формируются водами взрыхляющих промывок, отработанными регенерационными растворами и отмывочными водами ионитных фильтров. Для установок химического обессоливания часть стоков содержит избыток кислоты, обычно серной кислоты, часть стоков – избыток щелочи, а нейтрализованный сток значительное количество солевых компонентов, нередко превышающих предельно-допустимые концентрации (ПДК), например, по сульфатам и хлоридам [1]. Обычно, перед сбросом в природные водоемы стоки химцеха смешиваются с общестанционным стоком, что позволяет снизить концентрации солей, однако, общий солевой сброс может превышать ПДК [2] и вызывать штрафные санкции со стороны контролирующих органов.

Экологические проблемы химводоочисток ТЭС являются одним из основных аргументов в пользу применения мембранных технологий водоподготовки в замен ионитных фильтров [2-5]. Однако, и в этом случае финишная очистка воды производится, как правило, на Н-ОН- ионитных фильтрах, регенерируемых серной кислотой и едким натром. К этому добавляются стоки водяных и химических очисток и концентрат мембранных фильтрующих элементов. Общий объем стоков установки обратного осмоса (УОО) может превышать объем стоков установки химического обессоливания равной производительности.

Вопросам утилизации стоков химводоочисток ТЭС и разработке малоотходных технологий посвящено много публикаций [5-7]. Тем не менее, большинство электростанций ограничивается нейтрализацией и разбавлением стоков химводоочистки. Одной из причин является высокая стоимость и недостаточная технологическая надежность предлагаемых проектных решений.

В данной работе предлагается простой метод сокращения объема минерализованных сточных вод обессоливающей установки на основе использования измерений электропроводности, с последующей раздельной утилизацией условно чистого и минерализованного стоков.

В качестве примера рассмотрена установка химического обессоливания Костромской ГРЭС (КГРЭС). Качество исходной и сточной воды представлено в табл. 1.

Таблица 1. Среднегодовые показатели качества исходной и сточной воды КГРЭС (2012 год)

№ п/п	Наименование показателя	Размерность	Исходная вода	Сток
1	Жесткость общая	мг-экв/дм ³	1,97	10,5
2	Жесткость кальциевая	мг-экв/дм ³	1,2	7,6
3	Жесткость магниевая	мг-экв/дм ³	0,73	2,9
4	Щелочность фф/общая	мг-экв/дм ³	1,78	0,6
5	рН	-	7,7	7,1 – 8,2
6	Содержание натрия	мг/дм ³	14,7	811
7	Содержание хлоридов	мг/дм ³	4,87	529
8	Содержание сульфатов	мг/дм ³	17,7	1452
9	Содержание кремниевой кислоты	мг/дм ³	5,1	-
10	Содержание нитратов	мг/дм ³	2,9	-
11	Содержание нитритов	мг/дм ³	0,027	-
12	Содержание аммиака	мг/дм ³	0,54	13,1
13	Окисляемость перманганатная	мгО/дм ³	8,29	16,0
14	Содержание взвешенных веществ	мг/дм ³	4,87	21,6
15	Содержание соединений железа	мг/дм ³	0,533	1,04
16	Солесодержание	мг/дм ³	150	3432

Исходная вода относится к типу маломинерализованных вод гидрокарбонатного класса. Содержание взвешенных веществ – невысокое, содержание железоорганических соединений – среднее.

Сточная вода содержит высокие концентрации хлоридов и сульфатов, нормируемых по сбросам 300 мг/дм³ и 100 мг/дм³ соответственно [1, 2].

Подготовка обессоленной воды на КГРЭС производится по схеме трехступенчатого химического обессоливания с блочным включением фильтров (рис.1).

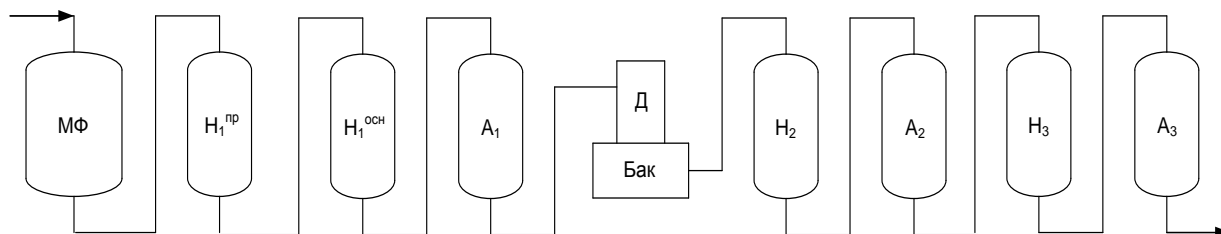


Рис. 1. Принципиальная технологическая схема водоподготовительной установки (ВПУ) Костромской ГРЭС: МФ – механический фильтр; Н₁^{пр}, Н₁^{осн} – Н-катионитные фильтры первой ступени (предвключенный и основной); Н₂, Н₃ – Н-катионитные фильтры второй и третьей ступени; А₁, А₂, А₃ – ОН-анионитные фильтры первой, второй и третьей ступеней; Д – декарбонизатор.

Принятая технологическая схема водоподготовки отвечает требованиям норм проектирования для прямоточных котлов СКД и обеспечивает требуемое качество обессоленной воды [8]. Блочное включение фильтров позволяет максимально сократить расход кислоты и щелочи на регенерацию и воды на собственные нужды.

Авторами проведено технологическое испытание оборудования обессоливающей установки КГРЭС, в ходе которого получены выходные кривые регенерации катионитных (Н₃ – Н₂ – Н₁^{пр} – Н₁^{осн}) и анионитных (А₃ – А₂ – А₁) фильтров первого блока фильтров (БФ-1). Регенерация проводилась в штатном режиме оперативным персоналом химцеха. На рис. 2 и 3 представлены изменения концентраций регенерационных агентов (NaOH и H₂SO₄) и вымываемых солей, а также изменения удельной

электропроводности стоков на выходе H_1^{np} для кислотной регенерации и на выходе A_1 – для щелочной.

Для уменьшения расхода воды на собственные нужды установки на КГРЭС предусмотрен отвод от фильтров вод взрыхляющей промывки в бак промстоков с последующей очисткой и возвратом в технологический цикл (на рис. 2 этот период соответствует времени $11^{00} - 11^{30}$). Регенерационные и отмывочные воды транспортируются на узел нейтрализации, содержащий три бака по 600 м^3 , где производится их нейтрализация и сброс в общестанционный сток.

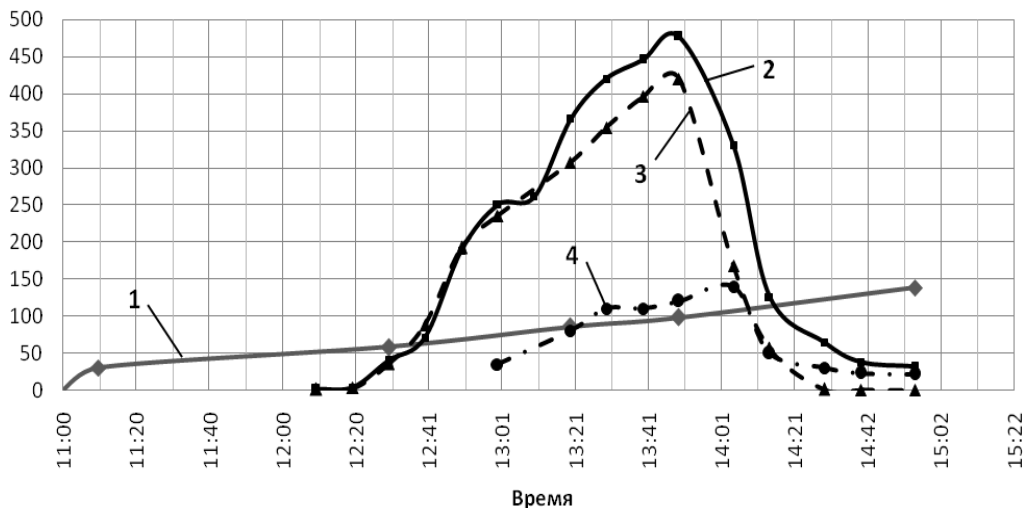


Рис. 2. Выходные кривые щелочной регенерации БФ-1 КГРЭС (выход A_1):
1 – Q , $\text{м}^3/\text{ч}$; 2 – $\chi_{Al}^{\text{вых}} \cdot 10$, $\text{мСм}/\text{см}$; 3 – $C_{\text{соли}}$, $\text{мг-экв}/\text{л}$; 4 – C_{NaOH} , $\text{мг-экв}/\text{л}$.

Как видно из рис. 2 в период пропуска регенерационного раствора щелочи ($11^{30} - 12^{30}$) удельная электропроводность (и солесодержание) стока анионитного фильтра A_1 находится на минимальном уровне, не превышающем $400 \text{ мкСм}/\text{см}$. При этом на бак-нейтрализатор отправляется около 30 м^3 воды, вытесненной из фильтров A_3 , A_2 , A_1 и соединительных трубопроводов. Далее, вплоть до окончания отмывки по линии пропуска регенерационного раствора (13^{55}) наблюдается интенсивный рост удельной электропроводности стока, обусловленный выносом солей: NaCl , Na_2SO_4 , Na_2CO_3 , Na_2SiO_3 и остатков щелочи NaOH . При этом на бак-нейтрализатор отправляется около 40 м^3 раствора. Далее следует домывка обессоленной водой вплоть до 16^{20} расходом $40 \text{ м}^3/\text{ч}$. Из рис. 2 видно, что уже к $14^{30} - 14^{40}$ удельная электропроводность стока снижается ниже $400 \text{ мкСм}/\text{см}$, солесодержание – ниже $1,5 \text{ мг-экв}/\text{л}$ и лишь остатки NaOH продолжают вымываться из анионитов. В бак-нейтрализатор сбрасывается около 30 м^3 раствора. Начиная с этого времени и далее в сток идет «чистая» вода с остатками щелочи, концентрацией $20 \text{ мг-экв}/\text{л}$ и менее. Объем стока в этот период составляет $60-70 \text{ м}^3$.

Таким образом, появляется возможность разделения щелочного стока на условно чистый с концентрацией солей до $2 - 3 \text{ мг-экв}/\text{л}$ и остатками щелочи (C_{NaOH} менее $20 \text{ мг-экв}/\text{л}$) общим объемом $90 - 100 \text{ м}^3$ и минерализованный, с концентрацией солей $250 - 300 \text{ мг-экв}/\text{л}$, концентрацией щелочи $40 - 50 \text{ мг-экв}/\text{л}$ общим объемом около 70 м^3 . Критерием разделения потоков можно принять значение удельной электропроводности в $400 - 500 \text{ мкСм}/\text{см}$.

Анализ кислотной регенерации (рис. 3) показывает следующее.

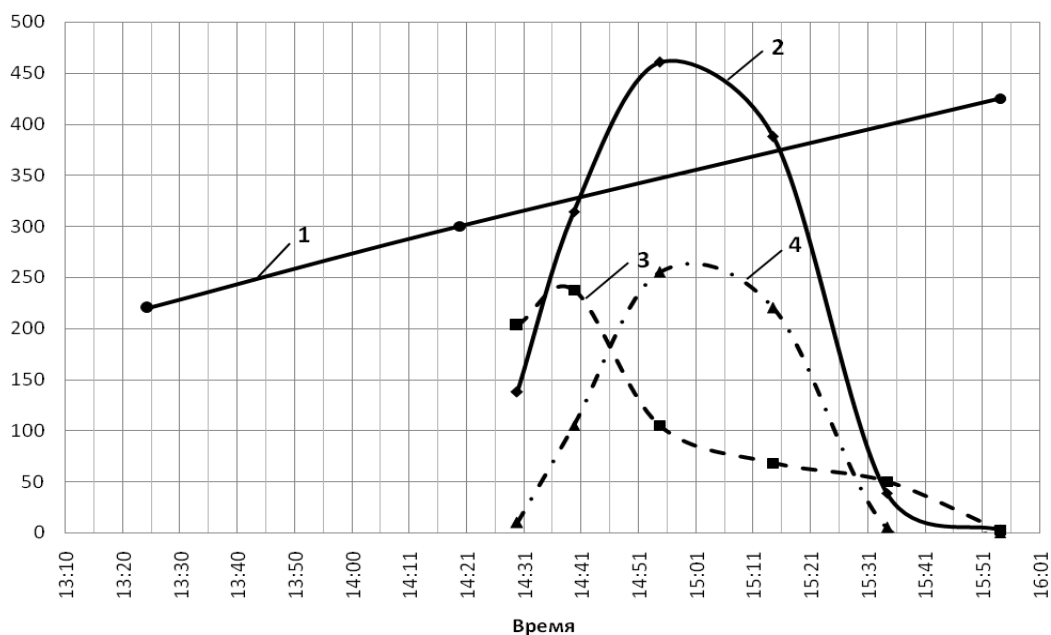


Рис. 3. Выходные кривые кислотной регенерации БФ-1 КГРЭС (выход H_1^{np}):
 1 – Q , m^3 ; 2 – $\chi \cdot 5$, mCm/cm ; 3 – $C_{Na_2SO_4}$, $mg-экв/л$; 4 – $C_{H_2SO_4}$, $mg-экв/л$.

Выходные кривые солевой составляющей кислого стока ($CaSO_4$, $MgSO_4$, Na_2SO_4) опережают выход избытка кислоты (H_2SO_4) и сдвинуты по времени относительно выхода солей щелочного стока по рис. 2. Пропуск регенерационного раствора кислоты (без учета взрыхления) относится ко времени 13²⁵ – 14²⁰ (рис. 3). Практически до конца пропуска раствора кислоты (отключение насоса-дозатора НД-2 в 14²⁰) сохраняются невысокие значения удельной электропроводности и минерализации стока H_1^{np} . Объем воды, вышедшей из H_1^{np} (без учета взрыхляющей промывки) составил около $80 m^3$. Далее, как и в случае щелочной регенерации, наблюдается вынос основной массы солей и избытка кислоты в период отмывки осветленной водой по линии регенерации вплоть до 15³⁰, когда удельная электропроводность водного раствора уменьшается до $500 mCm/cm$. При этом объем стока составляет $80 m^3$. Концентрация серной кислоты на максимуме выхода (15⁰⁰) вдвое превышает концентрацию щелочи на максимуме выхода щелочной регенерации (рис. 2, время 13⁵⁰), что определяет необходимость добавления щелочи в бак-нейтрализатор для нейтрализации смешанного стока. Далее, отмывка по линии регенерации и домывка по рабочей линии проходит в условиях сброса условно чистой воды общим объемом около $60 m^3$.

Таким образом, кислотный сток, как и щелочной, может быть разделен на два потока: условно чистый сток с удельной электропроводностью менее $500 mCm/cm$ объемом около $140 m^3$ и минерализованный сток с концентрацией солей Na_2SO_4 , $CaSO_4$, $MgSO_4$ до $150 mg-экв/л$ и такой же концентрацией серной кислоты объемом $80 m^3$.

При наличии нескольких баков-нейтрализаторов, как на КГРЭС, появляется возможность собирать условно чистые стоки кислотной и щелочной регенерации в один бак-нейтрализатор (общий объем стока составит $220 - 250 m^3$), а минерализованные стоки кислотной и щелочной регенераций объемом около $150 m^3$ и минерализацией около $20 g/л$ – в другой бак-нейтрализатор (рис. 4).

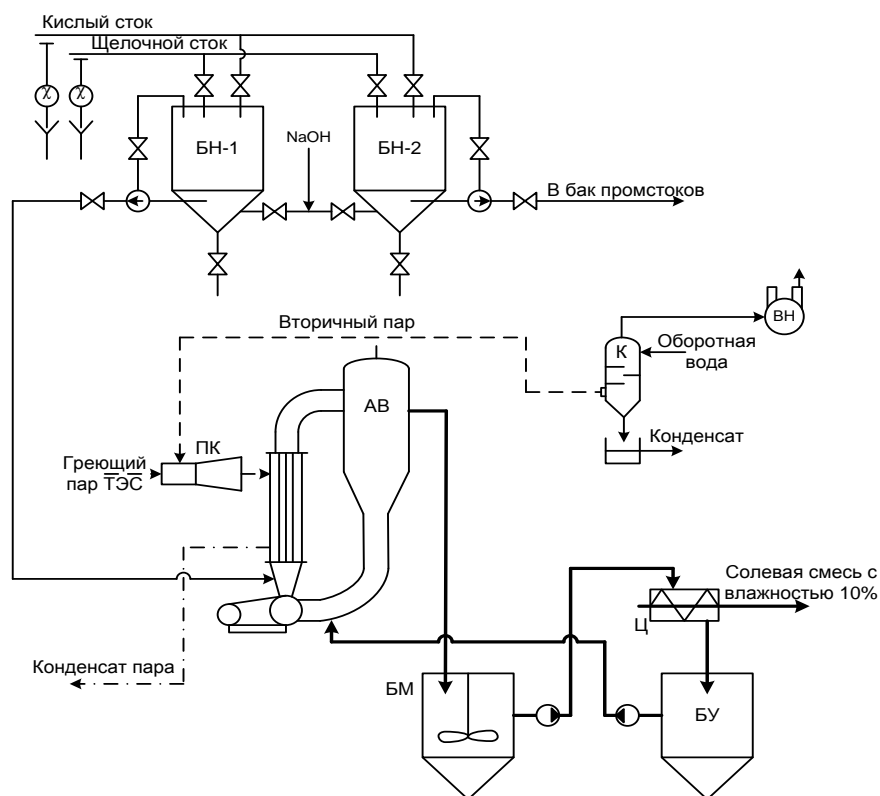


Рис. 4. Принципиальная схема разделения и утилизации регенерационных вод обессоливающей установки: БН-1, БН-2 – баки-нейтрализаторы химцеха; χ – датчик измерения удельной электропроводности; АВ – выпарной аппарат; К – конденсатор; ПК – паровой компрессор; Ц – центрифуга; БМ – бак с мешалкой; БУ – бак упаренного раствора; ВН – вакуумный насос.

Нейтрализованный условно чистый сток объемом до 250 м³ с электропроводностью до 200 – 250 мкСм/см может быть направлен в бак промстоков для повторного использования. В другом баке-нейтрализаторе с минерализованным кислотно-щелочным стоком предполагается интенсивное образование осадка гипса CaSO₄, который может быть удален отстаиванием в баке-нейтрализаторе или другом специальном баке. После этого раствор может подаваться на выпарной аппарат, обеспечивающий выход увлажненных кристаллических солей, пригодных для транспортирования. Подобные проекты реализуются в теплотехнологиях, в том числе на ТЭС, например, на Стерлитамакской ТЭЦ в Башкирии по технологии НПП «Машпром» (г. Екатеринбург).

Таким образом, под контролем электропроводности стоков регенерации ионитных фильтров обессоливающей установки с блочным включением (КГРЭС) возможна раздельная утилизация маломинерализованных и высокоминерализованных регенерационных вод. Маломинерализованные стоки могут быть возвращены в технологический цикл, высокоминерализованные – упарены до увлажненных солевых остатков, пригодных к вывозу с ТЭС.

Библиографический список

1. Правила охраны поверхностных вод (типовые положения). М.: Государственный комитет СССР по охране природы. 1991.
2. Серебрянников Н.И., Преснов Г.В., Храмыхин А.М., Седлов А.С., Шищенко В.В., Ларин Б.М. Стратегия защиты водоемов от сброса сточных вод ТЭС ОАО «Мосэнерго» / Теплоэнергетика. 1998. №7. С. 2-6.
3. Ларин Б.М., Ларин А.Б. Состояние технологии подготовки водного рабочего тела на отечественных ТЭС // Теплоэнергетика. 2014. №1. С. 75-78.

4. Пантелеев А.А., Рябчиков Б.Е., Жадан А.В., Хоружий О.В. Проектные решения водоподготовительных установок на основе мембранных технологий // Теплоэнергетика. 2012. №7. С. 30-36.
5. Юрчевский Е.Б., Ларин Б.М. Разработка, исследование и внедрение водоподготовительного оборудования для ТЭС с улучшенными экологическими характеристиками // Теплоэнергетика. 2005. №7. С. 30-36.
6. Фейзиев Г.К. Высокоэффективные методы умягчения, опреснения и обессоливания воды. М.: Энергоатомиздат. 1988. 192 с.
7. Абрамов А.И., Елизаров Д.П., Ремизов А.Н., Седлов А.С., Стерман Л.С., Шищенко В.В. Повышение экологической безопасности ТЭС. Уч. пособие для вузов. М. Изд. МЭИ. 2002. 378 с.
8. Водоподготовительные установки и водно-химический режим ТЭС. Условия создания. Нормы и требования. СТО 70238424.27.100.013-2009, НП «ИНВЭЛ», М., 2009.