

УДК 621.311

РАЗРАБОТКА МЕТОДА СНИЖЕНИЯ СУЛЬФАТСОДЕРЖАЩИХ КОМПОНЕНТОВ В ВЫСОКОМИНЕРАЛИЗОВАННЫХ ОТРАБОТАННЫХ РЕГЕНЕРАТИВНЫХ РАСТВОРОВ ТЕПЛОВЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СТАНЦИЙ

**А.Ю. Власова, С.М. Власов, А.С. Виноградов, Н.Д. Чичирова,
А.А. Чичиров, А.И. Ляпин, А.В. Печенкин, А.И. Минибаев**
vlasovsm@list.ru

* ФГБОУВО «Казанский государственный энергетический университет»

Ключевые слова: сульфатсодержащие компоненты в сточных водах, тепловая электрическая станция, химическая водоочистка, высокоминерализованные отработанные регенеративные растворы, осветлитель, ионный обмен.

Аннотация

Выполнен анализ методов снижения сульфатсодержащих продуктов в высокоминерализованных отработанных регенеративных растворах водоподготовительных установок тепловых электрических станций. Предложен новый метод по снижению сульфатсодержащих компонентов в высокоминерализованных отработанных регенеративных растворах. Проведены лабораторные исследования по снижению сульфатсодержащих компонентов на модельных растворах. Проведены промышленные испытания на реально действующей тепловой электрической станции в Республике Татарстан по снижению сульфатсодержащих компонентов в высокоминерализованных отработанных регенеративных растворах водоподготовительной установки разработанным методом. Разработана технология нейтрализации сульфатсодержащих компонентов, в которых использованы более дешевые, экологически чистые вторичные ресурсы водоподготовительной установки.

Введение

В связи с ужесточением Федеральных законов поднимается плата за негативное воздействие на окружающую среду, связанное со сбросом высокоминерализованных отработанных регенеративных растворов (ВОРР). Согласно ФЗ № 219-ФЗ (ред. от 29.12.2014) «О внесении изменений в Федеральный закон «Об охране окружающей среды» и отдельные законодательные акты РФ» и ФЗ № 416-ФЗ «О водоснабжении и водоотведении» стоит задача по сокращению превышения предельно допустимых концентраций (ПДК) сульфатсодержащих компонентов в ВОРР тепловых электрических станций (ТЭС).

Концентрации сульфатсодержащих компонентов (ССК) на ТЭС составляет порядка 2-6 г/дм³ в зависимости от технологии подготовки теплоносителя на водоподготовительной установке (ВПУ), тогда как ПДК составляет 1-2 г/дм³.

Ниже дано описание наиболее эффективных и экономически оправданных методов снижения ССК в ВОРР ТЭС.

Метод очистки сточных вод (СВ) от сульфатов путем их нейтрализации и введения гидроксида алюминия [1]. Нейтрализацию осуществляют до рН=12,2 –

12,4 и осветляют, а реагент – гидроксид алюминия аморфной структуры, извлеченный из кислого раствора алюминиевой соли, вводят дробно. Воду донейтрализуют до завершения осаждения ионов SO_4^{2-} . Способ обеспечивает очистку высоко загрязненных сульфатом натрия сточных вод до остаточного содержания ионов SO_4^{2-} не более 100 мг/дм^3 .

Метод очистки ССК СВ с применением известкового молока (ИМ) совместно с алюминийсодержащим реагентом [2]. Известкование проводят при соотношении CaSO_4 , равном $1:0,0016 - 0,6$. В качестве алюминийсодержащего реагента используют осадок станций водоподготовки, который вводят перед известкованием (рис. 1).

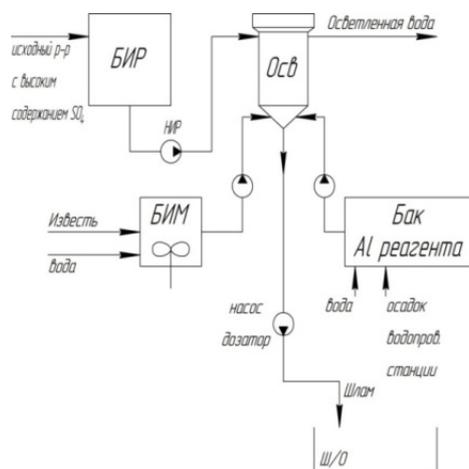


Рис. 1. Метод очистки ССК СВ с применением ИМ совместно с алюминийсодержащим реагентом: БИР – бак исходного раствора; Осв – осветлитель; БИМ – бак известкового молока; Ш/О – шламоотвал; Бак Al реагента

Метод очистки СВ от тяжелых металлов, путем введения карбоната натрия и сульфата кальция [3]. Его существенным недостатком является высокое остаточное солесодержание в очищенной воде. В зависимости от количества задаваемой соды остаточное солесодержание очищенного раствора составляет 3,5-6 г/л и более, что делает практически невозможным возврат очищенной воды в водооборотный цикл производства.

Метод нейтрализации и очистки ВОРР от сульфатов тяжелых металлов с применением карбоната бария BaCO_3 [4]. На первой стадии обработка воды проводится ИМ до pH 7,5-8 с последующим введением BaCO_3 и отделением от осадка. Нужно отметить, что применение BaCO_3 имеет существенные недостатки в связи с его токсичностью (рис. 2).

Метод обработки СВ путем добавления негашеной извести, шламовых вод и дальнейшим образованием продукта гидроксида кальция [5]. Особенностью метода является добавление комплексообразующего агента, который добавляют либо к негашеной извести, либо к шламовой воде. Комплексообразующий агент необходим для связывания доступных растворимых сульфат-ионов, присутствующих в негашеной извести. После добавления негашеной извести агломерация частиц гидроксида кальция происходит быстрее.

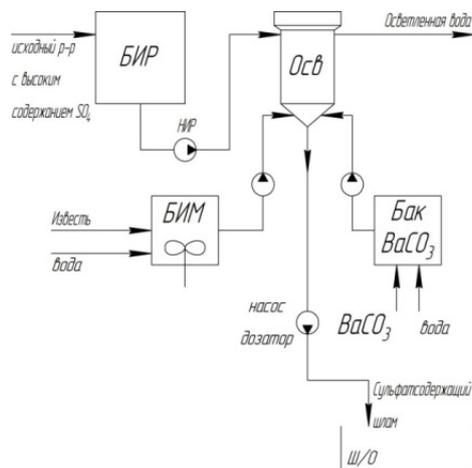


Рис. 2. Метод очистки высокоминерализованных отработанных регенеративных растворов от сульфатов тяжелых металлов с применением карбоната бария $BaCO_3$

Метод очистки ВОРР путем фильтрации твердых компонентов в СВ с использованием плавающего фильтрующего материала [6]. СВ фильтруются через слой с плавающим фильтрующим материалом, выполненным из цилиндрической сетчатой фильтрующей среды, которая имеет меньший удельный вес, чем сточные воды.

Метод окисления СВ [7]. Происходит окисление СВ перекисью водорода с катализатором, который состоит из иодида калия и гидроксида калия.

Метод удаления взвешенных веществ с помощью вспенивающего вещества и соединений азота в СВ [8]. Взвеси и органические вещества удаляются с помощью первых мелких пузырьков, а вспенивающее вещество удаляют с помощью пузырьков, имеющих больший средний диаметр. СВ проходят через слой поляризованного пористого адсорбента, так что соединения азота и органические вещества остаются в сточных водах, адсорбируются и удаляются.

Лабораторные исследования

Поскольку необходимые данные о протекании процесса утилизации высокоминерализованных сульфатных стоков затруднительно получить в промышленном эксперименте, были проведены лабораторные исследования на модельных растворах. Раствор, моделирующий кислый отработанный регенеративный раствор (КОРР), готовили из серной кислоты и сульфата натрия. Раствор, моделирующий солевой отработанный регенеративный (СОР), готовили из хлорида кальция.

Опыт № 1 Обработка модельного раствора шламом с предочистки

Было взято 50 мл исходного раствора, в котором содержание сульфатов от H_2SO_4 составило 0,00255 моль, а от Na_2SO_4 – 0,00175 моль. Для нейтрализации кислоты необходимо взять шлама в минимально мольном соотношении 1:1. Если принять шлам как $CaCO_3$ (100 г/моль), значит на 50 мл приготовленного раствора необходимо взять 0,42 г шлама, то есть 0,0042 моль. Шлам был взят с производственных площадок, отфильтрован и высушен при комнатных условиях.

Таблица 1. Состав модельного раствора КОРР

Вещество	Количество	Концентрация SO_4^{2-}
H_2SO_4	5 г/л	0,051 моль/л
Na_2SO_4	5 г/л	0,035 моль/л
Суммарно		0,086 моль/л

Исходный модельный раствор имеет $\text{pH}=0,8$ ед. Реакцию нейтрализации проводили при перемешивании с изменением общего солесодержания (ОСС) и pH . Шлам добавляли в два приема.

На рис. 3 представлены кинетические кривые процесса нейтрализации. В ходе реакции появляются белый и коричневый осадки. Далее раствор процежен через бумажный фильтр. Фильтр был высушен при комнатных условиях. Масса осадка на фильтре равна 0,62 г. Предположено, что этот осадок – гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (молярная масса 172 г/моль), таким образом в 50 мл раствора содержится 0,036 моль гипса.

Характеристики фильтрата: $\text{pH}=6,3$, $\text{ОСС}=6,10$ г/кг. Для удаления сульфатов из нейтрального фильтрата 1 добавляли модельный раствор CaCl_2 (110 г/моль), 0,19 г.

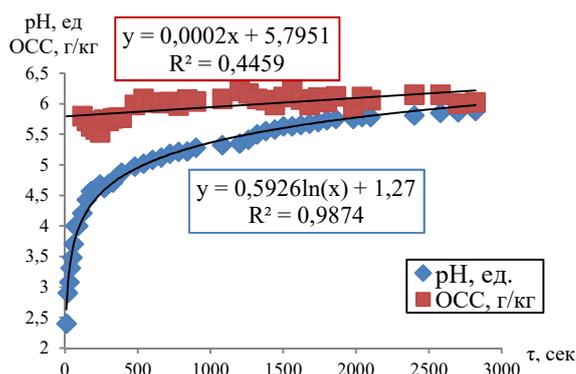


Рис.3. Изменение водородного показателя и общего солесодержания при нейтрализации модельного раствора шлама предочистки в ходе опыта № 1

Фильтрат 1 был оставлен на сутки. В период этого времени выпал осадок белого цвета. Фильтрат 1 имеет следующие характеристики, $\text{pH} = 7,34$, $\text{УЭП} = 6,17$ г/кг. На рис. 4 приведены изменения pH и ОСС фильтрата 1.

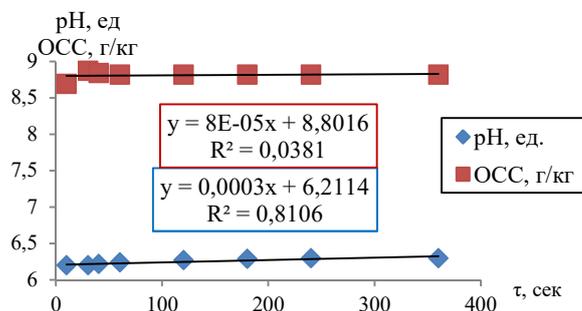


Рис. 4. Изменение водородного показателя и общего солевого содержания фильтрата 1 в ходе опыта № 1

Далее был отделен осадок белого цвета. Масса осадка составила 0,21 г. В пересчете на $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $0,21 \text{ г} / 172 \text{ г/моль} = 0,00122 \text{ моль}$.

Для определения остаточного содержания сульфатов в фильтрате 2 (20 мл) был добавлен 0,4 н. $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. При этом в осадок при фильтровании 2 выпало 0,13 г BaSO_4 (152 г/моль) белого цвета. Баланс сульфатов в пересчете на 1 л представлен в таблице 3.

Таблица 2. Баланс сульфатов в опыте № 1

№ п/п	Рабочий раствор	ОСС, г/кг	pH	Состав, моль/л	Содержание, г/л
1	Исходный раствор, моделирующий КОРР	>2,0-4,0	0,8	$\text{H}_2\text{SO}_4=0,051$ $\text{Na}_2\text{SO}_4=0,035$ Сумма =0,086	Сумма 8,256 г/л SO_4^{2-}
2	Добавили шлам ВПУ в количестве 16,8 г/л	-	-	Осадок 0,072 моль/л в пересчете на CaSO_4	Осадок 12,4 г/л состав ($\text{CaCO}_3 + \text{CaSO}_4 + \text{Fe}(\text{OH})_3$)
3	Фильтрат 1 после отделения шлама	6,1	6,3	-	-
4	Добавили к фильтрату 1 раствор CaCl_2	-	-	Осадок 0,0244 моль/л (на $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	4.2 г/л осадка белого цвета
5	Конечный раствор (фильтрат 2)	6,17	7,34	0,0104 моль/л SO_4^{2-}	1 г/л SO_4^{2-}

Опыт № 2 Обработка модельного раствора избытком шлама с предочистки

Было взято 50 мл модельного раствора (H_2SO_4 5г/л и Na_2SO_4 5 г/л). pH исходного раствора равен 1,22 ед, а ОСС = 12,680 г/кг. К 50 мл исходного раствора было добавлено 0,84 г сухого шлама. Данный опыт отличается от предыдущего тем, что шлам изначально был взят в избытке. Если принять шлам как CaCO_3 (100 г/моль), то его необходимо 0,0084 моль. Кинетические зависимости приведены на рис. 5.

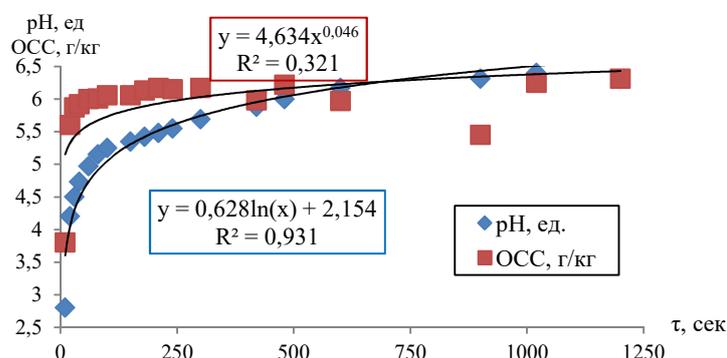


Рис. 5. Изменение водородного показателя и удельной электропроводности модельного раствора в ходе опыта № 2

После прохождения реакции появляется осадок. Далее раствор процежен через бумажный фильтр и высушен. Масса осадка (коричневого цвета) на фильтре равна 0,59 г. Предположено, что осадок – гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (172 г/моль), т.е. в 50 мл раствора содержится 0,034 моль гипса.

Характеристики результата: $\text{pH}=7,18$, УЭП = 6,36 г/кг.

Для определения содержания сульфатов в фильтрат (20 мл) был добавлен 0,4 н. $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (20 мл). При этом в осадок при фильтровании выпало 0,46 г BaSO_4 (152 г/моль) белого цвета. Баланс сульфатов в пересчете на 1 л представлен в таблице 3.

Таблица 3. Баланс сульфатов в эксперименте № 1. Опыт № 2

№	Рабочий раствор	ОСС, г/кг	рН, ед	Состав, моль/л	Содержание, г/л
1	Исходный раствор	12,66	1,22	$\text{H}_2\text{SO}_4=0,051$ $\text{Na}_2\text{SO}_4=0,035$ Сумма = 0,086	Сумма сульфатов 8,256 г/л
2	Добавили шлам в количестве 16 г/л	-	-	Осадок 0,072 моль/л в пересчете на CaSO_4	Осадок 11,8 г/л состава ($\text{CaCO}_3 + \text{CaSO}_4 + \text{Fe}(\text{OH})_3$)
3	Фильтрат 1 после отделения шлама	6,37	7,16	0,003 моль/л SO_4	3,8 г/л SO_4^{2-}

Выводы по результатам лабораторных исследований

Использование шлама как нейтрализатора для кислых растворов с высоким содержанием сульфатов приводит к снижению агрессивности среды, а именно увеличению водородного показателя до нейтрального и снижению концентрации сульфатов. Реакция нейтрализации модельного раствора протекает в течении секунд. Далее наблюдается медленное завершение реакции. В ходе опытов наблюдалось два вида осадков: коричневый – предположительно не участвующий шлам в реакции нейтрализации с оксидом железа; белого цвета – гипс. Исходное содержание сульфатов – 8,256 г/л. Остаточное содержание сульфатов после нейтрализации шламом – 3,800 г/л.

Промышленные испытания

Снижение ССК в ВОРР ИМ. Была проведена обработка ВОРР СВ с Н-катионитовых фильтров и Na-катионитовых фильтров ИМ. В результате экспериментов показано закономерное снижение рН, СО, сульфатов, Жо, УЭП. Это подтверждает наличие процесса образования гипса, (рис 6,7).

Повышенное значение рН отработанной воды (рН=11,5–11,7) свидетельствует о наличии избытка извести, которая постепенно расходуется на реакцию с сульфатами. В то же время содержания хлоридов, силикатов и ХПК не имеет четкой тенденции к изменению. Содержание железа после резкого падения остается на низком уровне.

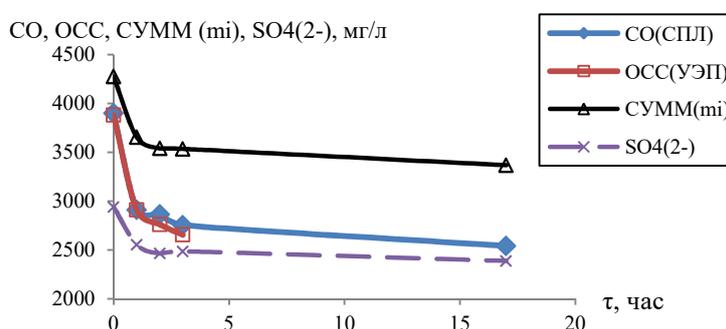


Рис. 6. Результаты анализа проб воды в эксперименте №1: СО (СПЛ) – сухой остаток, мг/л (по данным санитарно-промышленной лаборатории (СПЛ)), OCC (УЭП) – общее солесодержание, мг/л рассчитанное по УЭП (измерения проведены в ВХЛ), СУММ (mi) – сумма масс компонент в пробах воды, мг/л

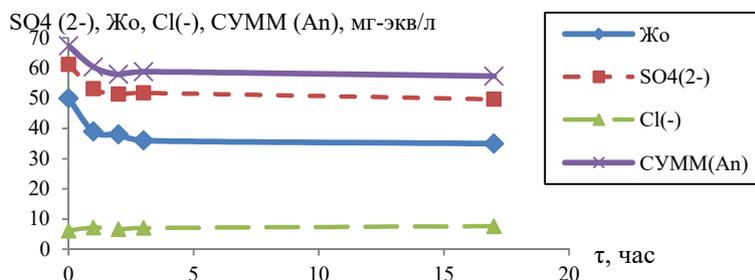


Рис. 7. Суммарное содержание эквивалентов катионов (Жо) и анионов (СУММ(An)) в пробах воды в эксперименте № 1

Снижение ССК в ВОРР со шламowymi водами с/без добавления коагулянта (FeCl₃) с дозой 25 мг/л. Была выполнена обработка высокоминерализованных СВ с Н-катионитовых фильтров и Na-катионитовых фильтров шламowymi водами (продувка осветлителей) на осветлителе марки ВТИ-63И (с/без добавления коагулянта (FeCl₃) с дозой 25 мг/л.). В результате экспериментов отмечается снижение СО, сульфатов и Жо, что указывает на образование гипса. Однако в отличие от эксперимента с известковым молоком рН воды находится в нейтральной области (рН~8) (рис. 8,9). Кроме того, отмечается закономерное снижение содержания силикатов, что не наблюдалось в эксперименте №1, (рис.10).

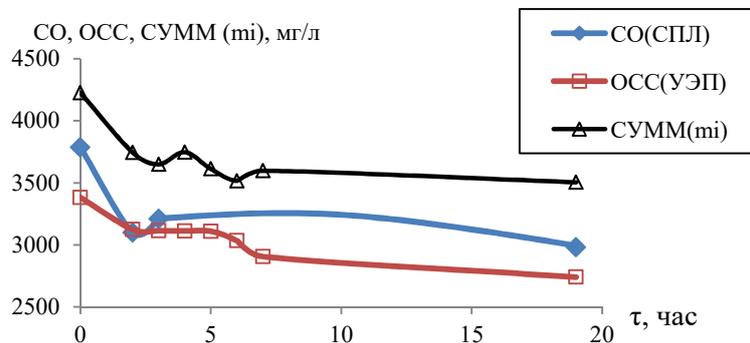


Рис. 8. Результаты анализа проб воды в эксперименте №2. OCC (УЭП) – общее солесодержание, мг/л рассчитанное по УЭП, CУММ (mi) – сумма масс компонент в пробах воды, мг/л

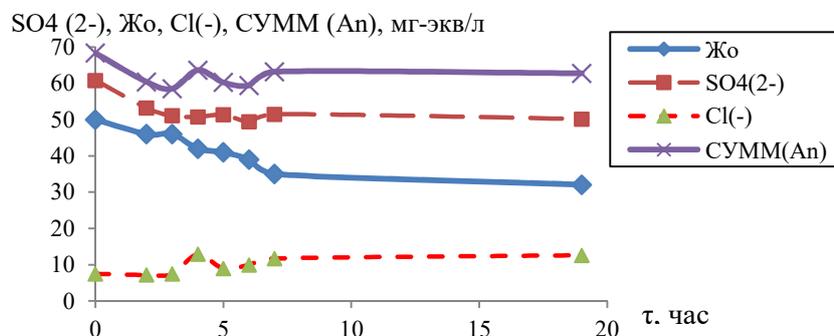


Рис. 9. Суммарное содержание эквивалентов катионов (Жо) и анионов (CУММ(An)) в пробах воды в эксперименте № 2

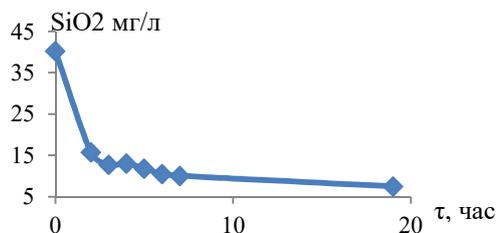


Рис. 10. Содержание соединений кремния (в пересчете на SiO2) в ходе эксперимента № 2

Снижение ССК в ВОРР со ШМ.

Проведена обработка ВОРР СВ с Н-катионитовых фильтров и Na-катионитовых фильтров ШМ (привезенным с шламоотвала) на осветлителе ВТИ-63И, таблица 4.

Заключение

В результате литературно-патентных исследований выявлены наиболее эффективные методы нейтрализации и снижения концентрации сульфатсодержащих продуктов в ВОРР ВПУ ТЭС.

Таблица 4. Результаты химического анализа в эксперименте № 3

Показатели	ед. изм.	Результаты анализов					
		Проба 1	Проба 2	Проба 3	Проба 4	Проба 5	Проба 6
рН	ед. рН	7,89	7,92	7,88	7,93	8,1	8,42
Сульфаты	мг/л	2317	2499			2526	2417
Хлориды	мг/л	629	633			615	615
Сухой остаток	мг/л	3246	3300			3350	3100
Взвешанные вещества	мг/л	1768	1737	1263	1273	1300	1284
Жесткость общая	мг-экв/л	39	38	36	37	35	33
Кремниевая кислота в пересчете на (SiO ₂)	мг/л	12	8,73	5	9,05	10,61	9,05
Удельная электропроводность	См/см	5,032	5,019	5,04	5,072	5,082	5,2

Установлено, что основными активными реагентами-осадителями в приведенных методах являются гидроокись алюминия $Al(OH)_3$, карбонат натрия, сульфат кальция, сульфат бария. Предложен новый метод нейтрализации и снижения сульфатсодержащих компонентов в ВОРР на основе кальцийсодержащего шлама химводоочистки ТЭС и других промышленных объектов. Проведены лабораторные исследования для сравнения существующих методов и нового метода нейтрализации и снижения сульфатсодержащих компонентов в ВОРР ВПУ ТЭС.

По результатам лабораторных опытов видно, что использование шлама ВПУ, как нейтрализатора для кислых растворов с высоким содержанием сульфатов, приводит к снижению агрессивности среды, а именно увеличению водородного показателя до нейтрального и снижению концентрации сульфатов. Реакция нейтрализации модельного раствора протекает очень быстро (в течении секунд). Далее наблюдается медленное завершение реакции. В ходе опытов наблюдалось два вида осадков: коричневый – предположительно не участвующий шлам в реакции нейтрализации с оксидом железа и белого цвета – гипс. При исходной концентрации сульфатов 8,256 г/л остаточное их содержание после нейтрализации шламом – 3,8 г/л, после добавления раствора $CaCl_2$ – 1 г/л. Промышленные испытания на осветлители ВТИ-63И ТЭС по нейтрализации ВОРР ВПУ с использованием ряда реагентов – известкового молока, шламовых вод предочистки, концентрированного шлама со шламоотвала и коагулянта (хлорид железа) показали, что при обработке стоков ИМ, ШВ и ШМ происходит снижение общего солесодержания и снижение содержания сульфатов. При этом содержание сульфатов снижается с 3 г/л примерно до 1 г/л, как при действии ИМ, так и при действии шлама и ШВ. Установлено, что действие ШВ более мягкое, так как в результате получается практически нейтральная вода (рН ~8), которую можно сбрасывать на очистные сооружения. При действии ИМ получается сильнощелочной раствор (рН ~11), который сбрасывать запрещено. На его нейтрализацию в свою очередь потребуется кислота, что приведет к повышению содержания сульфатов.

Публикация материалов работы осуществлена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Республики Татарстан в рамках научного проекта № 17-48-160401.

Литература

1. Пат. 2322398 РФ. Способ очистки сточных вод от сульфат-ионов / М.П. Ким, Г.Л. Молодчик, А.Е. Агапов, Б.В. Азимов, А.М. Навитный // Бюл.–2008 – № 11.
2. А. с. 1330078 СССР. Способ очистки сульфатсодержащих сточных вод / Шамраева Ю.К., Павлухина Л.Д., Юркова В.М., Павлова Е.М. // Бюл.–1987–№30.
3. Пат. 2010013 РФ. Способ очистки кислых сточных вод от ионов тяжелых металлов / В.П. Попик, В.Я. Заманский, Ю.В. Павилайнен, М.Б. Трубицын, А.К. Федотов, А.Е. Богданов, А.П. Сидоров // 1991.
4. Пат. 2448054 РФ. Способ очистки кислых сточных вод от сульфатов тяжелых металлов / Куценко С.А., Хрулева Ж.В. // Бюл. – 2012 – № 11.
5. Пат. 7326400 США. Treatment of high sulfate containing quicklime / Fred R. Huege // Оpubл. 05.02.2008.
6. Пат. 5578200 США. Sewage treatment system / Yasushi Funakoshi, Khoji Ogata, Masayuki Kojima, Hitoshi Kawaziri, Hirofumi Yamamoto, Kazuhiko Noto, Naomichi Mori // Оpubл. 26.11.1996.
7. Пат. 4612124 США. Method of sewage treatment / Ignacio L. Escrig // Оpubл. 16.09.1986.
8. Пат. 4280886 США. Method for treatment of sewage / Toshio Sawa, Masayoshi Kubota, Sankichi Takahashi, Toyohiko Kaneko // Оpubл. 28.07.1981.

A.Yu. Vlasova, S.M. Vlasov, A.S. Vinogradov, N.D. Chichirova, A.A. Chichirov, A.I. Lyapin, A.V. Pechenkin, A.I. Minibayev

DEVELOPMENT OF THE METHOD OF REDUCING SULFATE-CONTAINING COMPONENTS IN HIGH-MULTI-GENERATED PROCESSED REGENERATIVE SOLUTIONS OF THERMAL ELECTRIC STATIONS // Transactions of Academenergo. -2017. –N 4.-P.P. 67-76.

vlasovsm@list.ru

Kazan State Energy University

Key words: sulphate-containing components in wastewater, thermal power station, chemical water treatment, highly mineralized spent regenerative solutions, clarifier, ion exchange.

The analysis of methods for reducing sulphate-containing products in highly mineralized spent regenerative solutions of water treatment plants of thermal power plants is carried out. A new method for reducing sulphate-containing components in highly mineralized spent regenerative solutions is proposed. Laboratory studies have been carried out to reduce sulfate-containing components in model solutions. Industrial tests were carried out at a really operating thermal power plant in the Republic of Tatarstan to reduce sulphate-containing components in highly mineralized spent regenerative solutions of the water treatment plant by the developed method. A technology for neutralizing sulphate-containing components was developed, using cheaper, environmentally friendly secondary resources of a water treatment plant.