

ВОДООТВЕДЕНИЕ

УДК 66.067.8.09

doi:10.23968/2305-3488.2017.20.2.3-17

**Власова А. Ю., Чичирова Н. Д., Чичиров А. А.,
Филимонова А. А., Власов С. М.**

**РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩАЯ ТЕХНОЛОГИЯ
НЕЙТРАЛИЗАЦИИ И ОЧИСТКИ КИСЛЫХ И ЖЕСТКИХ
ВЫСОКОМИНЕРАЛИЗИРОВАННЫХ ЖИДКИХ ОТХОДОВ
ИОНИТНОЙ ВОДОПОДГОТОВИТЕЛЬНОЙ УСТАНОВКИ ТЭС**

UDC 66.067.8.09

doi:10.23968/2305-3488.2017.20.2.3-17

**Vlasova A. Yu., Chichirova N. D., Chichirov A. A.,
Filimonova A. A., Vlasov S. M.**

**RESOURCE-SAVING TECHNOLOGY FOR NEUTRALIZATION
AND PURIFICATION OF ACIDIC AND HARD-CONCENTRATED,
LIQUID WASTE OF THE ION-EXCHANGE WATER TREATMENT
PLANT OF TPPSCOMPLEX OF WATER FOR DRINKABLE SMALL
SETTLEMENTS**

Аннотация

Приведены результаты лабораторных исследований и промышленного эксперимента по нейтрализации и очистке высокоминерализованных кислых и жестких отработанных регенерационных растворов H- и Na-катионитовых фильтров ионитной водоподготовительной установки тепловой электрической станции. В качестве реагентов использованы известковое молоко и коагулянт, а также карбонатный шлам с предочистки водоподготовительной установки. Шлам использовали в виде

Abstract

The results of laboratory studies and industrial experiments on neutralization and purification of highly mineralized acidic and hard spent regeneration solutions of H- and Na-cationite filters of an ion-exchange water-preparation plant of a thermal power plant are presented. As a reagent we used traditional – lime milk and coagulant, as well as carbonate sludge from the pre-treatment of water treatment plants. Sludge was used in the form of slime clarifier waters and in the form of sludge milk from accumulated



шламовых вод осветлителя и в виде шламового молока из накопленных отходов. Показано, что во всех случаях в кислых и жестких отходах происходит адекватное снижение общего содержания, жесткости, содержания сульфатов и рост pH. Установлено, что при известковой обработке жидких отходов с избытком извести получается щелочной раствор с pH примерно 11, который требует дополнительной нейтрализации. Действие шлама более мягкое, т. к. даже при двух-трехкратном избытке получается практически нейтральный раствор, который можно непосредственно сбрасывать. Кроме того, при обработке шламом отмечается снижение кремниевых соединений, железа и органических веществ, вероятно, за счет наличия в шламе коагулянта и соединений магния. Промышленные испытания и отработка технологии выполнены на действующей тепловой электрической станции – Нижнекамской ТЭЦ-1.

Ключевые слова: кислые и жесткие отработанные регенерационные растворы, сульфаты, очистка, тепловые электрические станции.

Авторы

Власова Алена Юрьевна

аспирант кафедры химии
Казанский государственный энергетический университет
420124 РТ, г. Казань, ул. Четаева, 51–17
Тел.: 8 (950) 311–58–94
Эл. адрес: random-88@mail.ru

waste. It is shown that in all cases in acidic and hard waste there is an adequate decrease in total salt content, hardness, salts content and pH growth. It was found that with the lime treatment of liquid waste with an excess of lime, an alkaline solution with a pH of about 11 is obtained, which requires additional neutralization. The action of the sludge is softer, because even with a two-three fold excess, a practically neutral solution is obtained, which can be directly discharged. In addition, when treating with sludge, there is a decrease in silicon compounds, iron and organic substances, probably due to the presence of coagulant and magnesium compounds in the sludge. Industrial tests and technology development were carried out at the operating thermal power plant – Nizhnekamsk power plants 1.

Keywords: acid and hard spent regeneration solutions, sulphates, cleaning, thermal power plants.

Authors

Vlasova Alena Yurevna

Graduate student of Department.
Kazan State Power Engineering University
420124 RT, Kazan, st. Chetaev, 51–17
Tel.: 8 (950) 311–58–94
E-mail: random-88@mail.ru

Чичирова Наталия Дмитриевна

профессор, доктор химических наук, директор Института теплоэнергетики, зав. каф. «Тепловые электрические станции»

Казанский государственный энергетический университет
420066 РТ, г. Казань, ул. Красносельская, 51

Тел.: 8 (950) 312-02-03

Эл. адрес: ndchichirova@mail.ru

Chichirova Natalia Dmitrievna

Professor, Doctor of Chemistry, Director of the Institute of Heat Power Engineering, head of Department «Thermal power plants»

Kazan State Power Engineering University
420066 RT, Kazan, st. Krasnoselskaya, 51
Tel.: 8 (950) 312-02-03

e-mail: ndchichirova@mail.ru

Чичиров Андрей Александрович

профессор, доктор химических наук, зав. каф. химии

Казанский государственный энергетический университет
420066 РТ, г. Казань, ул. Красносельская, 51

Тел.: 8 (903) 305-17-16

Эл. адрес: pinpin3@mail.ru

Chichirov Andrey Aleksandrovich

Professor, Doctor of Chemistry, Head Department «Chemistry», FGBOU IN Kazan State Power Engineering University
420066 RT, Kazan, st. Krasnoselskaya, 51

Tel.: 8 (903) 305-17-16

e-mail: pinpin3@mail.ru

Филимонова Антонина Андреевна

к.м.н., доцент каф. «Химия» ФГБОУ ВО Казанский государственный энергетический университет

420066 РТ, г. Казань, ул. Красносельская, 51

Тел.: 8 (950) 311-00-07

Эл. адрес: aachichirova@mail.ru

Filimonov Antonina Andreevna

Ph.D, associate professor of Department «Chemistry»

Kazan State Power Engineering University
420066 RT, Kazan, st. Krasnoselskaya, 51
Tel.: 8 (950) 311-00-07

e-mail: aachichirova@mail.ru

Власов Сергей Михайлович

к.т.н., доцент каф. «Тепловые электрические станции»

Казанский государственный энергетический университет

420124 РТ, г. Казань, ул. Четаева, 51-17

Тел.: 8 (950) 312-39-46

Эл. адрес: vlasovsm@list.ru

Vlasov Sergey Mihajlovich

Ph.D., associate professor of Department «Thermal power plants»

Kazan State Power Engineering University
420124 RT, Kazan, st. Chetaev, 51-17

Tel.: 8 (950) 312-39-46

e-mail: vlasovsm@list.ru



Введение

В Российской Федерации промышленные предприятия и тепловые электрические станции (ТЭС) являются основными источниками загрязнений водоемов и воздушного бассейна.

Из сточных вод ТЭС преобладают высокоминерализованные, очистка которых представляет наибольшую сложность. К настоящему моменту эффективных и экономичных способов удаления минеральных загрязнений из стоков нет. Учитывая большие объемы сбрасываемых сточных вод, это оказывает серьезное негативное влияние на состояние водного бассейна региона, т. к. приводит к постепенному засолению водоемов и почвы. Например, самая большая ТЭС закамского региона Татарстана – Нижнекамская ТЭЦ-1 – в год сбрасывает около 4 млн м³ высокоминерализованных стоков с общим солесодержанием до 7 г/л, в том числе сульфатов до 3 г/л.

Министерство экологии и принятые новые федеральные законы устанавливают жесткие нормы предельно допустимых концентраций (ПДК) для выбросов агрессивных сред в окружающую среду. Согласно ФЗ «О внесении изменений в Федеральный закон „Об охране окружающей среды“ и отдельные законодательные акты РФ», ТЭС включены в объекты первой категории, оказывающие значительное негативное воздействие на окружающую среду. Существует острая необходимость в создании новых «безотходных», «бессточных» или «малосточных» технологических решений для ТЭС [2, 3, 5, 11, 13].

Основным источником высокоминерализованных стоков на ТЭС являются водоподготовительные установки (ВПУ), на которых получают обессоленную воду для питания паровых котлов и химически очищенную воду для подпитки тепловых сетей. Преобладающими на ТЭС Российской Федерации являются ВПУ с ионообменными фильтрами. При работе ионитных ВПУ образуются высокоминерализованные кислые, жесткие и щелочные жидкие отходы. На ТЭС проблему их утилизации повсеместно решают следующим образом. Кислые и щелочные жидкие отходы смешивают. Поскольку кислые жидкие отходы на ТЭС преобладают, полученную смесь нейтрализуют добавлением щелочного реагента, как правило, известью. Отходы, образующиеся при регенерации Na-катионитовых фильтров, сбрасывают без нейтрализации. Иногда высокоминерализованные стоки перед сбросом обрабатывают коагулянтами для снижения содержания нерастворимых примесей. В сформированных сбросных водах отмечается превышение норм ПДК по целому ряду веществ. Особенно остро стоит проблема превышения в сточных водах ПДК сульфатов.

Кроме описанного выше классического метода нейтрализации и очистки кислых сульфатсодержащих сточных вод предложен целый ряд способов. Предложен способ очистки кислых сточных вод от ионов тяжелых металлов, включающий двухстадийное осаждение с использованием известкового молока и последующей обработкой карбонатом натрия [7]. Данный способ позволяет очищать сточные воды от тяжелых металлов до значений ПДК. Его существенным недостатком яв-

ляется высокое остаточное солесодержание. Это связано с тем, что на первой стадии образуются сульфат кальция, который имеет высокую растворимость в воде (до 2,5 г/л) и при последующей обработке карбонатом натрия получают труднорастворимый карбонат кальция и хорошо растворимый сульфат натрия. Причем количество последнего в растворе резко возрастает с повышением расхода соды. Поэтому в зависимости от количества задаваемой соды остаточное солесодержание очищенного раствора составляет 3,5–6 г/л и более. При таких параметрах очищенной воды возврат ее в водооборотный цикл производства практически невозможен.

Предложен метод очистки кислых сточных вод от сульфатов тяжелых металлов с применением карбоната бария (BaCO_3). На первой стадии обработка сточных вод проводится известковым молоком (до pH 7,5–8) с последующим введением BaCO_3 и отделением от осадка. Однако BaCO_3 – высоко токсичное вещество, его применение в промышленных масштабах проблематично [6].

Метод очистки сульфатосодержащих сточных вод с применением известкового молока совместно с алюминийсодержащим реагентом. Известкование проводят при соотношении Ca^{2+} к SO_4^{2-} , равном 1:(0,0016–0,6). В качестве алюминийсодержащего реагента используют осадок водопроводных станций, который вводят перед известкованием. Недостатком данного метода являются затраты на закупку реагентов [8].

Известен метод нейтрализации кислых сульфатсодержащих сточных вод, основанный на известковании известковым молоком с добавлением флокулянта. Нейтрализацию проводят 5%-ным раствором известкового молока (до pH 9,4–9,5), затем вводят анионный флокулянт в концентрации 5–8 мг/л и пиритные отвальные хвосты горно-обогатительного производства в концентрации 2,5–10,0 г/л, содержащие железо и серу. Недостатком данного метода является высокая закупочная цена используемых реагентов [9].

Описан способ нейтрализации кислых сульфатсодержащих сточных вод [10].

Приведенные способы снижения сульфатов в сточных водах являются или дорогостоящими, или неэффективными. Поэтому актуальной остается задача разработки новых методов осаждения с более дешевыми и нетоксичными реагентами.

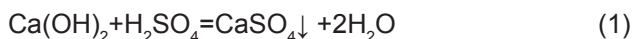
Теоретическая часть

В основе работы лежит чрезвычайно привлекательная идея проводить утилизацию кислых сульфатсодержащих жидких отходов с использованием других отходов ВПУ ТЭС. На предочистке ВПУ, которую проводят методом известкования, коагуляции солями железа, в качестве твердых отходов образуется карбонатный шлам. Его состав определяется компонентным составом исходной природной воды и примерно одинаков для ТЭС средней полосы РФ. В пересчете на сухие вещества шлам состоит примерно на 80% из карбоната кальция (CaCO_3), на 15% – из гидроксида магния ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), на 2% – из гидроксида железа, остальное – другие примеси (SiO_2 , органические вещества и др.). Т. е. шлам ВПУ представляет

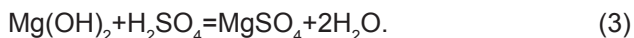
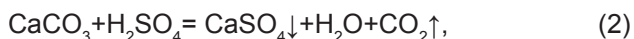


собой щелочной кальцийсодержащий реагент. Следовательно, его ожидаемое действие подобно действию извести.

При нейтрализации кислых сульфатных отходов известью основная реакция приводит к образованию малорастворимого сульфата кальция:



Реакции при нейтрализации кислых сульфатных отходов компонентами шлама:



Опыт показывает, что при работе ВПУ ТЭС шлама образуется по стехиометрии (реакция 2, 3) в несколько раз больше, чем избытка кислоты в жидких отходах.

Что касается сульфатов в нейтральных растворах, то для их осаждения необходим растворимый кальцийсодержащий реагент. На ТЭС он присутствует в виде отходов – отработанного регенерационного раствора Na-катионитных фильтров. Первая, наиболее концентрированная фракция отработанного регенерационного раствора состоит, главным образом, из хорошо растворимого хлорида кальция (CaCl_2). В нейтральных сульфатсодержащих жидких отходах будет иметь место реакция:



Это приведет к образованию малорастворимого сульфата кальция, и можно ожидать снижения содержания сульфатов.

Для проверки работоспособности и эффективности метода были проведены лабораторные исследования и выполнен промышленный эксперимент на ТЭС.

Экспериментальная часть

Лабораторные эксперименты имели целью наблюдения за кинетикой процессов и продуктами реакции. Эксперимент проводили на модельных растворах, приготовленных из химически чистых серной кислоты и сульфата натрия. В качестве реагентов использован карбонатный шлам с предочистки ВПУ Нижнекамской ТЭЦ-1 и хлорид кальция. Модельные растворы получали смешением 10 г/л растворов кислоты и сульфата натрия в пропорции 1:1. Состав модельного раствора: концентрация H_2SO_4 – 0,051 моль/л, Na_2SO_4 – 0,035 моль/л. Кинетику реакции изучали по изменению pH и УЭП. Показания УЭП переводили в единицы общего солесодержания (ОСС). Датчики pH-метра и кондуктометра помещали в стакан с модельным раствором, куда добавляли воздушно сухой шлам. Раствор перемешивали магнитной мешалкой.

На рис. 1. представлены кинетические кривые изменения pH и общего солевого содержания в модельном растворе при разовом введении двухкратного мольного избытка модельного шлама. Стехиометрию реакции считали на серную кислоту и карбонат кальция.

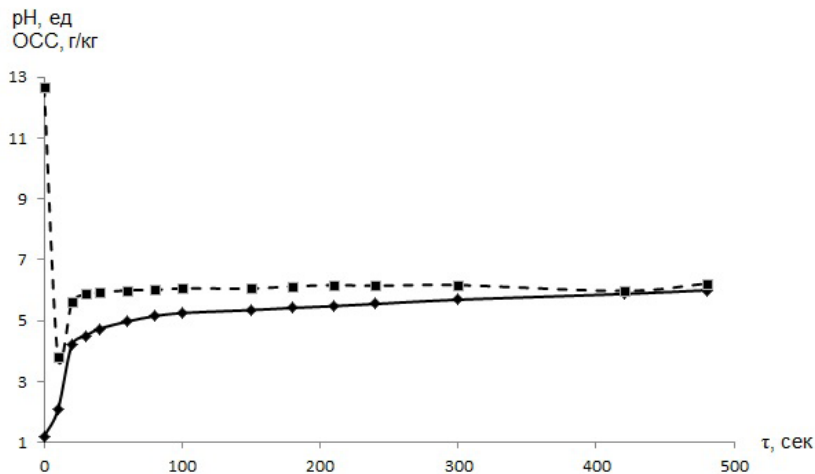


Рис. 1. Изменение водородного показателя (—♦— pH, ед.) и общего солевого содержания (—■— ОСС, г/кг) при нейтрализации модельного раствора шламом предочистки

Как видно по форме кривых, изменения pH и ОСС реакция нейтрализации кислого модельного раствора протекают очень быстро – в течение секунд. В ходе эксперимента наблюдалось образование двух видов осадков: коричневого цвета – предположительно не участвующий в реакции нейтрализации с оксидом железа шлам, и мелкодисперсный, белого цвета – сульфат кальция. При снижении активности кислоты до pH=4 реакция резко замедляется и практически останавливается при приближении к нейтральной области (pH>6). При отстаивании осадок разделился на три слоя: нижний, коричневого цвета – остаток шлама, средний слой, белый, мелкодисперсный – сульфат кальция и верхний красно-коричневого цвета, мелкодисперсный, похожий на гидроксид железа (III). Количество осадка CaSO_4 составило 0,051 моль/л, что соответствует концентрации серной кислоты в исходном модельном растворе. Остаточное содержание сульфатов – 0,035 моль/л, что соответствует содержанию нейтральной соли. Далее в течение последующих суток состав воды не менялся, и какие-либо реакции отсутствовали. Отсюда сделан вывод, что взаимодействие шлама с сульфатами в нейтральной среде не происходит. Это было подтверждено в опыте на модельном нейтральном растворе сульфата натрия со шламом. Реакции в этом случае не отмечались. Раствор после реакции кислого модельного раствора со шламом отделили от осадка фильтрованием и к полученному фильтрату добавили концентрирован-



ный раствор хлорида кальция ($100 \text{ г/л} - \text{CaCl}_2$) так, что в полученном растворе достигалось стехиометрическое соотношение сульфатов и иона кальция, равное $0,035 \text{ моль/л}$. Через 3 минуты раствор начал мутнеть. Через 6 минут стал формироваться белый мелкодисперсный осадок сульфата кальция. Через сутки сульфатный осадок отделили, просушили и взвесили. Его количество $0,0244 \text{ моль/л}$. Остаточная концентрация сульфатов – $0,0104 \text{ моль/л}$, что соответствует растворимости сульфата натрия в воде.

Таким образом, при смешении концентрированных кислых и жестких сульфатсодержащих растворов в присутствии избытка карбонатного шлама можно ожидать получение нейтрального раствора, насыщенного по сульфату кальция, и осадка (шлама) сульфата кальция с остатками карбонатного шлама.

Промышленные эксперимент

Следующим этапом работы было проведение промышленного эксперимента на реальной ВПУ ТЭЦ. Площадкой для промышленных испытаний являлся «консервированный» цех «Установка регенерации извести» филиала ОАО ТГК-16 Нижнекамская ТЭЦ-1.

В промышленном эксперименте использовали оборудования цеха ХВО-2: осветлители «ВТИ-63И», баковое хозяйство, ячейки шлама, мешалки, ленточный фильтр-пресс, насосное оборудование и другое (рис. 2).

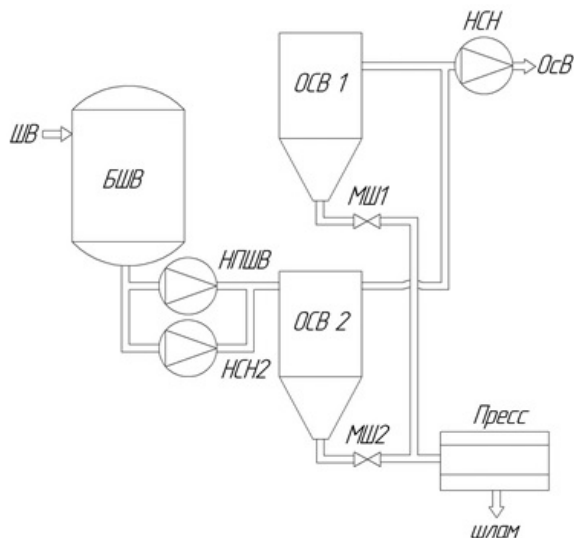


Рис.2. Схема установки регенерации извести филиала ОАО «ТГК-16» Нижнекамская ТЭЦ-1, ХВО-2. ШВ – шламовые воды; БШВ – бак шламовых вод; НПШВ – насос подачи шламовых вод; НСН – насос собственных нужд; ОСВ – осветлитель (№ 1, 2); МШ – мерник шлама (№ 1, 2); Пресс – ленточный фильтр-пресс; ОсВ – осветленная вода.

Цель эксперимента заключалась в сравнении результатов обработки высокоминерализованных сульфатных отработанных регенерационных растворов ионитной ВПУ ТЭС штатным раствором известкового молока и шламом предочистки ВПУ. План экспериментов включал в себя:

1. Обработку высокоминерализованных отработанных регенерационных растворов с Н-катионитовых фильтров и Na-катионитовых фильтров известковым молоком (с добавлением и без добавления коагулянта $FeCl_3$ с дозой 25 мг/л). Сравнительный эксперимент.

2. Обработку высокоминерализованных отработанных регенерационных растворов с Н-катионитовых фильтров и Na-катионитовых фильтров шламовыми водами (продувка осветлителей) ХВО-2 (с добавлением и без добавления коагулянта $FeCl_3$ с дозой 25 мг/л).

3. Обработку высокоминерализованных отработанных регенерационных растворов с Н-катионитовых фильтров и Na-катионитовых фильтров шламовым молоком из шлама, привезенным со шламоотвала.

Обработка высокоминерализованных сульфатных отходов проводилась на осветлителе ВТИ-6ЗИ №2 в периодическом режиме по следующей методике. Предварительно перед проведением каждого эксперимента осуществлялся сбор сульфатосодержащих высокоминерализованных отработанных регенерационных растворов в баке нейтрализатора №6 ХВО-2 филиала ОАО «ТГК-16» Нижнекамская ТЭЦ-1. Из бака нейтрализатора №6 растворы подавали в бак шламовых вод, находящийся на территории цеха установки регенерации извести. Из бака шламовых вод кислые отработанные регенерационные растворы в количестве 50 м³ подавали в осветлитель ВТИ-6ЗИ №2, что занимало 60–70% от всего объема осветлителя. Туда же подавали жесткие солевые отработанные растворы с регенерации Na-фильтров в количестве 25 м³. При этом в осветлитель непрерывно подавался воздух для перемешивания. Одновременно с закачкой жестких солевых отработанных растворов в осветлитель №2 дозировалось известковое или шламовое молоко или шламовые воды. Концентрация известкового молока составляла примерно 50 г/л. Количество известкового и шламового молока составило 400 л. Это соответствует примерно двух-трехкратному избытку щелочного реагента относительно стехиометрического. Состав жидких отходов ВПУ ХВО-2 Нижнекамской ТЭЦ-1 приведен в табл. 1.

После подачи всех исходных растворов в осветлитель с верхней и нижней частей осветлителя отбирали пробы реакционной смеси через каждый час. Химический анализ растворов проводился химической лабораторией филиала ОАО «ТГК-16» Нижнекамская ТЭЦ-1.

Отмечено, что в ходе экспериментов во всех случаях происходит закономерное повышение pH, снижение содержания сульфатов, общей жесткости, удельной электропроводимости и сухого остатка. Это характеризует процесс образования малорастворимого сульфата кальция. Содержание железа во всех экспериментах после резкого падения оставалось на низком уровне (табл. 2).



Таблица 1. Результаты химического анализа высокоминерализованных сточных вод ХВО-2 НК ТЭЦ-1

Показатели	Ед. изм.	Кислые отработанные регенерационные растворы Н-катионитных фильтров ВПУ	Солевые отработанные регенерационные растворы Na-катионитных фильтров ВПУ	Шламовые воды предочистки ВПУ
Сульфаты	мг/л	3300–4000	237	183
Хлориды	мг/л	160–220	11720	64
Сухой остаток	мг/л	4700	17300	
Общее железо	мг/л	6–11	10	
Перманганатная окисляемость	мгО/л	45–90	37	
Взвешенные вещества	мг/л	5–15	3,2	
Жесткость общая	ммоль/л	20–50	500	
Кремниевая кислота в пересчете на SiO ₂	мг/л	12–44		
Удельная электропроводность	млСм/см	7,4–11		
Кислотность	ммоль/л	20–35		
pH	ед. pH	1,7–2,1	8,1–10,2	10,4

При обработке известковым молоком отмечено, повышенное значение pH отработанной воды (pH=11,5–11,7), (табл. 2), что свидетельствует о наличии избытка извести. В то же время содержание хлоридов и перманганатная окисляемость не имеют четкой тенденции к изменению.

В эксперименте со шламовыми водами наряду с появлением белого осадка также отмечается снижение общей жесткости, сульфатов и сухого остатка, что указывает на образование гипса. Однако, в отличие от эксперимента с известковым молоком, pH воды находится в слабощелочной области (pH=7,5-8), (табл. 2). Кроме того, отмечается закономерное снижение содержания силикатов, чего не наблюдалось в эксперименте с известковым молоком (рис. 3). Одновременно, отмеча-

Таблица 2. Результаты химического анализа исходного сульфатного стока и обработанных вод

№ п/п	Показатель (лаборатория)	ед.изм.	Исходный кислый отработанный регенеративный раствор	После обработки известковым молоком (эксперимент № 1)	После обработки шламовыми водами (эксперимент № 2)	После обработки шламовым молоком со шламоотвала (эксперимент № 3)
1	рН	ед.	1,7–2,2	11,5	8,47	8,42
2	Сухой остаток	мг/л	3760	2754	3135	3100
3	Удельная электропроводность	млСм/см	11,02	4,51	4,65	5,0
4	Сульфаты	мг/л	3021	976	1068	1606
5	Силикаты	мг/л	12–40	11	7,5	9
6	Жесткость общая	ммоль/л	40	36	35	33

лось снижение перманганатной окисляемости. Это можно объяснить наличием в карбонатном шламе предочистки коагулянта (гидроксида железа) и соединений магния, которые активны по отношению к силикатам и органическим веществам. В экспериментах со шламовым молоком из бака-нейтрализатора №6 в бак шламовых вод были закачаны кислые отработанные регенерационные растворы. Шламовое молоко было привезено в цистерне со шламоотвала в количестве 10 т и перемещено в гидравлическую мешалку. Проба шламового молока из гидравлической мешалки была отправлена в лабораторию для анализа. Далее бак-нейтрализатор №6 был заполнен соевыми отработанными растворами в количестве 40 м³. Из бака шламовых вод отобрали пробу соевых отработанных растворов для анализа. Дозирование шламового молока и соевых отработанных растворов производилось периодически. По результатам экспериментов также отмечено снижение общего содержания, сульфатов, жесткости, что подтверждает образование гипса. В целом результаты похожи на данные со шламовыми водами,



что логично, поскольку был использован тот же реагент – шлам – только более концентрированный.

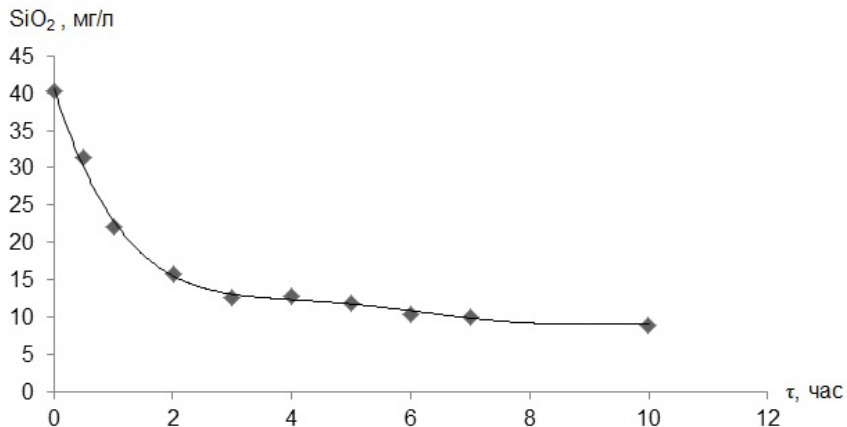


Рис. 3. Изменение содержания соединений кремния (в пересчете на SiO_2) в ходе эксперимента с нейтрализацией кислых сульфатсодержащих отходов шламowymi водами

Сравнительные характеристики обработанных высокоминерализованных отработанных регенерационных растворов по трем блокам экспериментов в ходе промышленных испытаний приведены в табл. 2.

Добавление коагулянта (хлорида железа) во всех экспериментах не привело к существенному изменению результатов обработки. Сделан вывод, что введение коагулянта нецелесообразно, т. к. приводит к дополнительному расходу реагента и повышению содержания хлоридов в стоках.

Выводы

Проведены промышленные испытания по нейтрализации и очистке высокоминерализованных отработанных регенерационных растворов H- и Na-катионитовых фильтров ВПУ с использованием ряда реагентов – известкового молока, шламовых вод предочистки ВПУ, концентрированного шлама со шламоотвала и коагулянта (хлорид железа).

При обработке высокоминерализованных кислых сульфатсодержащих и жестких стоков известковым молоком, шламowymi водами и шламовым молоком происходит снижение общего солесодержания, жесткости, содержания сульфатов и рост pH.

При воздействии известкового молока получается сильнощелочной раствор ($\text{pH} \sim 11$), который сбрасывать запрещено. На его нейтрализацию потребуется кислота, что приведет к повторному повышению содержания сульфатов.

Действие шламовых вод более мягкое, т. к. в результате получается практически нейтральная вода ($\text{pH} \sim 8$), которую можно сбрасывать на очистные сооружения. Поскольку при дозировании шламовых вод и шламового молока повышение pH сверх нейтральных значений ($\text{pH} > 8,5$) не происходит, их можно дозировать с большим избытком, например двух- или трехкратным.

По расчетам, текущего количества образующегося шлама предочистки вполне хватает для нейтрализации всех текущих количеств кислых высокоминерализированных отработанных регенерационных растворов ВПУ ТЭСС. Поэтому нет необходимости специально привозить шлам со шламоотвалов.

Кроме того, в шламе предочистки содержится коагулянт. За счет этого при обработке происходит одновременное снижение в осветленной воде соединений железа, кремния и органических веществ.

По результатам лабораторных и промышленных исследований получены авторские свидетельства на ряд технологических схем совместно с режимными картами для очистки и нейтрализации высокоминерализированных сульфатсодержащих сточных вод на промышленных предприятиях. Результаты могут использоваться для очистки и нейтрализации сульфатсодержащих высокоминерализированных отработанных регенерационных растворов на многих ТЭС РФ с традиционной технологической схемой подготовки воды.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерством образования и науки РФ прикладных научных исследований и экспериментальных разработок в рамках реализации ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы». (Соглашение № 14.577.21.0238 от 03.10.2016 г., этап 2). Уникальный идентификатор ПНИЭР RFMEFI57716X0238.

Литература

1. Громогласов, А. А. (1990). *Водоподготовка: процессы и аппараты*. М.: Энергоатомиздат, 272 с.
2. Евгеньев, И. В., Чичирова, Н. Д. (2001). «Роль водного баланса ТЭС в разработке бессточных технологий на примере Казанской ТЭЦ-3», *Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики*, № 9–10, С. 96.
3. Закиров, И. А., Королев, А. Г., Чичирова, Н. Д., Чичириков, А. А., Власов, С. М., Паймин, С. С., (2013). «Ресурсосберегающие технологии при создании замкнутых систем водопользования на ТЭС», *Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики*, №11–12, С. 55–60.
4. Чичирова, Н. Д., Чичириков, А. А., Власов, С. М. (2013). *Водоподготовительная установка тепловой электроцентрали*. РФ, патент № 133122.
5. Чичирова, Н. Д., Чичириков, А. А., Власов, С. М. (2013). *Водоподготовительная установка тепловой электроцентрали*. РФ, патент № 133526.
6. Куценко, С. А., Хрулева, Ж. В. (2010). *Способ очистки кислых сточных вод от сульфатов тяжелых металлов*. РФ, патент № 2448054.
7. Попик, В. П., Заманский В. Я., Павилайнен, Ю. В., Трубицын, М. Б., Федотов А. К., Богданов А. Е., Сидоров, А. П. (1994). *Способ очистки кислых сточных вод от ионов тяжелых металлов*. РФ, патент № 2010013.
8. Шамраева, Ю. К., Павлухина, Л. Д., Юркова, В. М., Павлова Е. М. (1987). *Способ очистки сульфатсодержащих сточных вод*. СССР, патент № 1330078.
9. Назаров, В. Д., Смирнов, Ю. Ю., Назаров, М. В. (2009). *Способ нейтрализации кислых сульфатсодержащих сточных вод*. РФ, патент № 2355647.



10. Назаров, В. Д., Смирнов, Ю. Ю., Назаров, М. В. (2002). *Способ нейтрализации кислых сульфатсодержащих сточных вод*. РФ, патент №2183336.
11. (2011). *Федеральный закон Российской Федерации «О водоснабжении и водоотведении» №416-ФЗ от 07.12.2011.*
12. (2014). *Федеральный закон Российской Федерации «О внесении изменений в Федеральный закон „Об отходах производства и потребления“, отдельные законодательные акты Российской Федерации и признании утратившими силу отдельных законодательных актов (положений законодательных актов) Российской Федерации» №458-ФЗ от 29.12.2014.*
13. (2014). *Федеральный закон Российской Федерации «О внесении изменений в Федеральный закон „Об охране окружающей среды“» №219-ФЗ от 21.07.2014.*
14. Чичирова, Н. Д., Чичиров, А. А., Королёв, А. Г., Вафин, Т. Ф. (2010). «Экологическая и экономическая эффективность внедрения ресурсосберегающих технологий на тепловых электрических станциях», *Труды Академэнерго*, №3, С. 65–71.
15. Чичирова, Н. Д., Чичиров, А. А., Ляпин, А. И., Королёв, А. Г., Вафин, Т. Ф. (2010). «Разработка и создание ТЭС с высокими экологическими показателями», *Труды Академэнерго*, № 1, С. 34–44.

References

1. Gromoglasov, A. A. (1990). *Vodopodgotovka: processy i apparaty* [Water treatment: processes and devices]. M.: Energoatomizdat, 272 p. (In Russian).
2. Evgen'ev, I. V., Chichirova, N. D. (2001). «Rol' vodnogo balansa TEHS v razrabotke besstoknykh tekhnologiy na primere Kazanskoj TEHC-3» [The role of the water balance of TPPs in the development of drainage technologies based on the example of Kazan CHP-3], *Izvestiya vysshih uchebnykh zavedenij. Problemy ehnergetiki*, № 9–10, 96 p. (In Russian).
3. Zakirov, I. A., Korolev, A. G., Chichirova, N. D., Chichirov, A. A., Vlasov, S. M., Pajmin, S. S. (2013). «Resursosberegayushchie tekhnologii pri sozdanii zamknutykh sistem vodopol'zovaniya na TEHS» [Resource-saving technologies in the development of closed water use systems at TPPs], *Izvestiya vysshih uchebnykh zavedenij. Problemy ehnergetiki*, №11–12, pp. 55–60. (In Russian).
4. Chichirova, N. D., Chichirov, A. A., Vlasov, S. M. (2013). *Vodopodgotovitel'naya ustanovka teplovoj ehlektrocentrali* [Water treatment plant of thermal power plant]. RU, patent №133122. (In Russian).
5. Chichirova, N. D., Chichirov, A. A., Vlasov, S. M. (2013). *Vodopodgotovitel'naya ustanovka teplovoj ehlektrocentrali* [Water treatment plant of thermal power plant]. RU, patent № 133526. (In Russian).
6. Kucenko, S. A., Hruleva, Zh. V. (2010). *Sposob ochistki kislykh stoknykh vod ot sulfatov tyazhelykh metallov* [A method of purifying acidic waste water from heavy metal sulfates]. RU, patent №2448054. (In Russian).
7. Popik, V. P., Zamanskij, V. Ya., Pavilajnen, Yu. V., Trubicyn, M. B., Fedotov, A. K., Bogdanov, A. E., Sidorov, A. P. (1994). *Sposob ochistki kislykh stoknykh vod ot ionov tyazhelykh metallov* [A method of purifying acidic waste water from heavy metal ions]. RU, patent №2010013. (In Russian).
8. Shamraeva, Yu. K., Pavluhina, L. D., Yurkova, V. M., Pavlova, E. M. (1987). *Sposob ochistki sulfatsoderzhashchih stoknykh vod* [Method for purification of sulphate-containing wastewater]. USSR, patent №1330078. (In Russian).
9. Nazarov, V. D., Smirnov, Yu. Yu., Nazarov, M. V. (2009). *Sposob nejtralizacii kislykh sulfatsoderzhashchih stoknykh vod* [The method of neutralization of acid sulfate-containing wastewater]. RU, patent №2355647. (In Russian).
10. Nazarov, V. D., Smirnov, Yu. Yu., Nazarov, M. V. (2002). *Sposob nejtralizacii kislykh sulfatsoderzhashchih stoknykh vod* [The method of neutralization of acid sulfate-containing wastewater]. RU, patent № 2183336. (In Russian).
11. (2011). *Federal'nyj zakon Rossijskoj Federacii «O vodosnabzhenii i vodoотводении»* [The Federal Law of the Russian Federation „On Water Supply and Sanitation“] №416-FZ от 07.12.2011. (In Russian).
12. (2014). *Federal'nyj zakon Rossijskoj Federacii «O vnesenii izmenenij v Federal'nyj zakon „Ob othodah proizvodstva i potreblenija“, ot del'nye zakonodatel'nye акты Rossijskoj Federacii i priznanii utrativshimi silu ot del'nykh zakonodatel'nykh aktov (polozhenij zakonodatel'nykh aktov) Rossijskoj Federacii»* [The Federal Law of the Russian Federation «On Amendments to the Federal Law „On Production and Consumption Waste“, certain legislative acts of the Russian Federation and the recognition of certain legislative acts (provisions of legislative acts) of the Russian Federation as invalid»] №458-FZ от 29.12.2014. (In Russian).

13. *Federal'nyj zakon Rossijskoj Federacii «O vnesenii izmenenij v Federal'nyj zakon „Ob ohrane okruzhayushchej sredy”»* [Federal Law of the Russian Federation «On Amendments to the Federal Law „On Environmental Protection”], №219-FZ of 21.07.2014. (In Russian).
14. Chichirova, N. D., Chichirov, A. A., Korolyov, A. G., Vafin, T. F. (2010). «Ehkologicheskaya i ehkonomicheskaya ehffektivnost' vnedreniya resursosberegayushchih tekhnologij na teplyyh ehlektricheskikh stanciyah» [Ecological and economic efficiency of introduction of resource-saving technologies at thermal power plants], *Trudy Akademehnergo*, №3. pp. 65–71. (In Russian).
15. Chichirova, N. D., Chichirov, A. A., Lyapin, A. I., Korolyov, A. G., Vafin, T. F. (2010). «Razrabotka i sozдание TEHS s vysokimi ehkologicheskimi pokazatelyami» [Development and creation of thermal power plants with high environmental indicators], *Trudy Akademehnergo*, №1, pp. 34–44. (In Russian).