

## ЭЛЕКТРОМЕМБРАННАЯ УТИЛИЗАЦИЯ ВЫСОКОМИНЕРАЛИЗОВАННЫХ ЩЕЛОЧНЫХ ПРОДУВОЧНЫХ ВОД ИСПАРИТЕЛЬНОЙ ВОДОПОДГОТОВИТЕЛЬНОЙ УСТАНОВКИ ТЕПЛОВЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СТАНЦИЙ

Д. х. н., проф. Чичирова Н. Д.<sup>1</sup>,  
д. х. н., проф. Чичиров А. А.<sup>1</sup>,  
к. т. н. Ляпин А. И.<sup>1</sup>,  
инж. Минибаев А. И.<sup>1</sup>,  
инж. Силов И. Ю.<sup>2</sup>,  
инж. Толмачев Л. И.<sup>3</sup> (ФГБОУ ВПО  
«Казанский государственный  
энергетический университет», филиал  
ОАО «ТГК-16» — Казанская ТЭЦ-3,  
ЗАО «Мембранинесс Технологис ЛТ»)

**АННОТАЦИЯ.** Разработан метод электромембранной утилизации жидких щелочных высокоминерализованных отходов ТЭС. Представлены схемное решение электромембранной утилизации продувочных вод испарительной водоподготовительной установки, результаты обработки продувочной воды термообессоливающего комплекса на опытно-промышленной электромембранной установке.

**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:** высокоминерализованные сточные воды, испарительная водоподготовительная установка, тепловые электрические станции (ТЭС), электромембранный аппарат, ионообменные мембраны.

**ABSTRACTION.** A electromembrane utilization method of highly alkali liquid waste in power plants was worked out. The schematic electromembrane decision of waste water elimination was presented. The results of blowdown evaporator water treatment using the electromembrane equipment were given.

**KEY WORDS:** highly mineralized waste water, water treatment plants, thermal power plants (TPP), electromembrane equipment, ion-exchange membranes.

Производство тепловой и электрической энергии на ТЭС связано со сбросом большого количества высокоминерализованных сточных вод, что оказывает негативное влияние на экологическую обстановку региона. Основной источник высокоминерализованных сточных вод на ТЭС — водоподготовительные установки (ВПУ). В настоящее время основным способом утилизации высокоминерализованных отходов ТЭС является их концентрирование и упаривание с получением и захоронением твердых солей [1]. При этом все химические компоненты стоков, в том числе ценные, теряются. Направлением решения проблемы сбросов может быть извлечение ценных компонентов и их повторное использование в цикле станции. Очевидно, эти решения могут быть успешными при условии утилизации концентрированных жидких отходов непосредственно с установок водопользования ТЭС.

Для утилизации высокоминерализованных жидких отходов ТЭС представляют интерес электромембранные методы, которые характеризуются селективностью, отсутствием потребности в химических реагентах и практически безотходностью, что является весьма актуальным при создании экологически безопасных ТЭС.

Следует отметить, что для целей утилизации жидких отходов на ТЭС РФ электромембранные методы до сих пор не использовались [2, 3].

Анализ систем водопользования ТЭС показывает, что в жидких отходах преобладают отходы щелочного характера. Их переработка представляет несомненный экономический интерес, поскольку щелочь относится к дорогостоящим реагентам.

Щелочные высокоминерализованные жидкие отходы представлены продуктами непрерывных и периодических продувок термообессоливающих комплексов (ТОК) и барабанных котлов, отработанными регенерационными растворами анионитовых фильтров, щелочными концентратами установок обратного осмоса. Наиболее концентрированные отходы образуются при работе ТОК.

Схемы водоподготовки с использованием технологии термического обессоливания используются в настоящее время на ряде ТЭС, как Российской Федерации, так и за рубежом [4]. Технология термической водоподготовки реализована, в том числе, на Казанской ТЭЦ-3. Основными элементами ТОК являются испарители поверхностного типа, при работе которых образуется продувочная вода высокой минерализации. На Казанской ТЭЦ-3 создан замкнутый цикл водопотребления за счет комплексной переработки высокоминерализованных сточных вод термообессоливающего

<sup>1</sup> 420066, г. Казань, ул. Красносельская, д. 51

<sup>2</sup> 420051, г. Казань, ул. Северо-Западная, д. 1

<sup>3</sup> LT-94101 Литва, г. Клайпеда, ул. Майну, д. 6

комплекса с получением регенерационного раствора и гипса в виде товарного продукта. При работе по этой схеме образуется избыточное количество продувочной воды испарительной установки в объеме около 1 м<sup>3</sup>/ч. Продувка представляет собой щелочной высокоминерализованный интенсивно окрашенный раствор, в котором в основном содержатся натриевые соли (сульфаты, хлориды) и щелочь. Общее солесодержание превышает 30 г/кг. Значительное содержание органических веществ, силикатов. При этом жесткость находится на низком уровне (таблица 1).

Как видно, продувочная вода содержит ценные компоненты: щелочь и натриевые соли, которые могут найти применение на ВПУ ТЭЦ. Наиболее целесообразным путем утилизации с учетом капитальных и эксплуатационных затрат представляется получение из продувочных вод концентрированного щелочного и мягкого солевого растворов.

Предварительные эксперименты по электродиализу продувочной воды на электродиализаторе обычного типа с катионообменными и анионообменными мембранами показали низкую эффективность в разделении щелочи и солей. Поэтому на первом этапе была поставлена задача проведения исследований с целью выбора структуры мембранного пакета, типа и конкретных марок мембран разных производителей. Из доступных ионообменных мембран промышленного производства использовали: CM-PAD, AM-PAD (Ralex, Чехия), МК-40, МА-40, МА-414 и МБ-2 (ООО ОХК «Щекиноазот», Россия), AR103-QDF, CR61-CMP (Ionics Inc., США).

Диффузионную проницаемость и селективность мембран и мембранных пар определяли в солевых и щелоче-солевых растворах в ячейке проточного типа для уменьшения влияния диффузии на границах мембрана/раствор (таблицы 2 и 3). Время, необходимое для достижения стационарного состояния, определялось путем снятия кинетических кривых зависимости скорости изменения концентрации в «водной» камере от времени.

Расчет характеристик мембран и мембранных пар проводили по методике [6].

Диффузионный поток определяется по первому закону Фика, моль/(см<sup>2</sup>·с):

$$j_i = \frac{V}{S} \cdot \frac{dc}{d\tau} = -\bar{D} \cdot \frac{dc}{dl} \cdot dS, \quad (1)$$

где  $V$  — объем электролита, см<sup>3</sup>,  $S$  — рабочая площадь

Таблица 1. Состав продувочной воды испарительной водоподготовительной установки Казанской ТЭЦ-3 [5].

Компонент	Содержание	
	кг/т	%
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	18,5	62
NaCl	4,5	15
NaOH	5,2	17
Другие примеси	1,8	6

щадь мембраны, см<sup>2</sup>,  $l$  — толщина мембраны, см,  $dc/d\tau$  — изменение концентрации от времени,  $\bar{D}$  — эффективный коэффициент диффузии, см<sup>2</sup>/с,  $dc/dl$  — градиент молярной концентрации.

В предположении линейности градиента концентрации можно заменить эффективный коэффициент диффузии ( $\bar{D}$ ) на коэффициент интегральной диффузионной проницаемости  $i$ -иона ( $\Lambda_i$ ).

Коэффициент интегральной диффузионной проницаемости определяется из экспериментальных кинетических кривых по формуле:

$$\Lambda_i = \frac{V_{II} \cdot l}{\alpha \cdot S} \cdot \ln \left( \frac{C_0 - \alpha \cdot x}{C_0} \right) \cdot \frac{1}{\tau} \quad (2)$$

Формула (2) получена интегрированием уравнения (1) в граничных условиях  $x = C(\tau)$ ;  $C_0 = C(\tau = 0)$ ; для случая неравных объемов диализата (I) и диффузата (II)  $V_I \neq V_{II}$ , где  $1 + V_{II}/V_I = \alpha$ .

Тогда коэффициент селективности разделения NaOH и NaCl:

$$\beta = \frac{\Lambda_{OH^-}}{\Lambda_{Cl^-}}$$

По результатам экспериментов (таблицы 2 и 3) уста-

Таблица 2. Толщина мембран в набухшем состоянии и коэффициенты интегральной диффузионной проницаемости в 0,2 М растворе NaCl при 25°С.

Мембрана	$l_{набуг}$ , мм	$\Lambda \cdot 10^7$ , см <sup>2</sup> /с
CM-PAD	0,58	4,53
AM-PAD	0,55	3,805
МК-40	0,49	2,11
МА-40	0,48	2,94
МА-41	0,46	2,565
МА-414	0,48	1,92
МБ-2	0,97	1,02
CR61-CMP	0,61	5
AR103-QDF	0,61	2,91

Таблица 3. Характеристики диффузионно-диализного разделения щелоче-солевых растворов на мембранной паре в трехкамерной ячейке. Начальные концентрации в диализате:

$C_{NaOH} = 0,1$  М,  $C_{NaCl} = 0,2$  М,  $t = 25^\circ\text{C}$ . Исходный диффузат — дистиллированная вода.

Мембранный пакет	$\Lambda_{NaOH} \cdot 10^7$ , см <sup>2</sup> /с	$\Lambda_{NaCl} \cdot 10^7$ , см <sup>2</sup> /с	$\beta$
CM-PAD + AM-PAD	2,95	3,72	0,9
МК-40 + МА-40	2,21	2,22	0,99
2 CM-PAD	1,8	0,69	2,58
2 МК-40	1,84	0,59	3,39

новлено, что приемлемая степень разделения щелочи и соли достигается на мембранной паре из двух катионообменных мембран. Причем эффективность разделения была выше без наложения электрического поля. По этим признакам процесс имеет сходство с диффузионно-диализным удалением кислоты из кислотных-солевых растворов на мембранных парах из анионитовых мембран [7].

Также интересно отметить, что наибольшую эффективность показали мембраны отечественного производства (МК-40, ООО «ОХК Щекиноазот»).

На основании полученных результатов по диффузионному разделению компонентов соле-щелочных растворов предложена технологическая схема выделения щелочи из продувочной воды, включающая, по крайней мере, два аппарата — диффузионно-диализный экстрактор (DDE — diffusion dialysis extractor) и электродиализный концентратор (EDC — electro dialysis concentrator) (рис. 1). Наличие второго аппарата обусловлено необходимостью получения концентрированного щелочного раствора, пригодного для использования в технологическом цикле ТЭЦ.

Конструктивно диффузионно-диализный и электродиализный аппараты (общее название электромембранные аппараты) однотипны и представляют собой пакет, набираемый последовательным чередованием ионообменных мембран и межмембранных прокладок с сепараторами-турбулизаторами потока. Каждая мембранная прокладка с двумя соседними мембранами образуют камеру. Крайние камеры пакета, расположенные непосредственно у электродов (приэлектродные), граничат с одной мембраной.

Для утилизации продувочных вод ТЭК на Казанской ТЭЦ-3 была разработана технологическая схема и создана опытно-промышленная электромембранная установка (ЭМУ) (рис. 1). На ЭМУ установлены аппараты производства ЗАО «Мембраниес Технологииос ЛТ». Первый аппарат — электромембранный аппарат (ЭМА-120/2) содержит 118 рабочих камер размером 750×500×1 мм и 2 приэлектродные камеры. Второй — электромембранный концентратор (ЭМАК-120) содержит 118 рабочих камер размером 750×250×1 мм и 2 приэлектродные камеры. В таблице 4 приведены некоторые технические характеристики аппаратов ЭМУ.

ЭМУ работает в непрерывном режи-

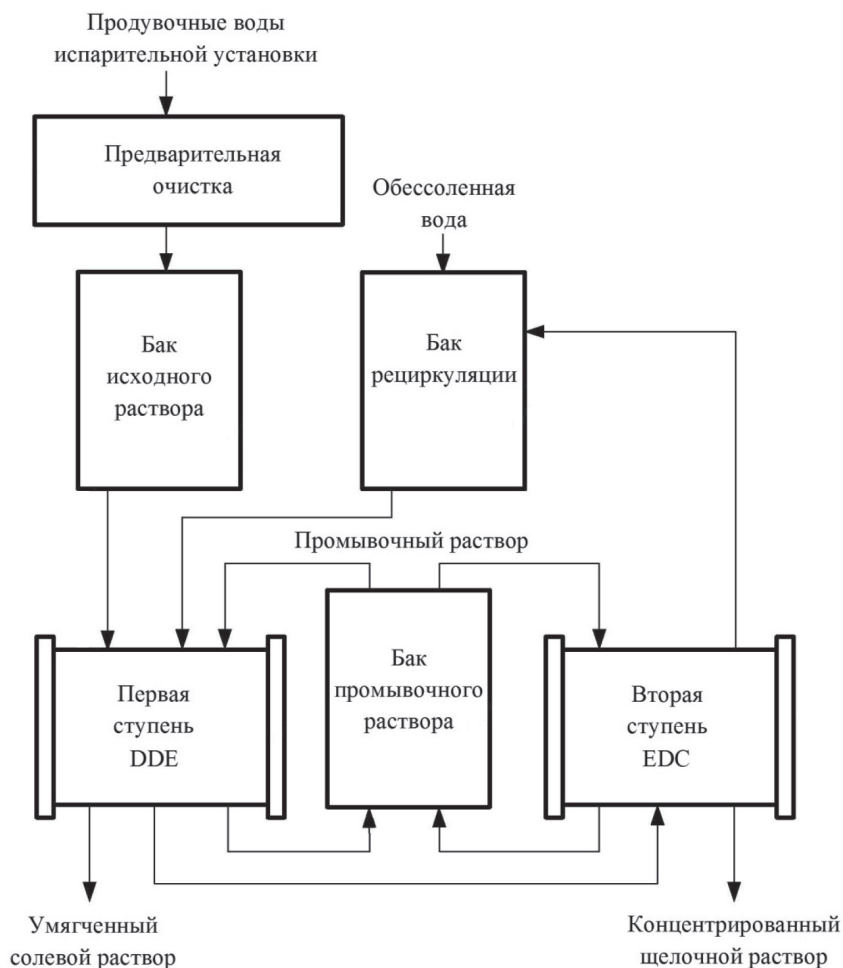


Рис. 1. Технологическая схема электромембранной установки утилизации продувочных вод ТЭК Казанской ТЭЦ-3 [9].

ме с циркуляцией с последовательным включением аппаратов по гидравлической схеме и по параллельной схеме электропитания аппаратов [8, 9]. Продувочная вода испарительной установки проходит предочистку на фильтре с комплексной загрузкой и подается на аппарат первой ступени (ЭМА-120/2). На аппарате первой ступени из фильтрованной предочищенной продувочной воды происходит процесс диффузионно-диализного отделения щелочи. На выходе из ЭМА-120/2 два основных потока — раствор щелочного экстракта (диффузат) и частично обессоленная продувочная вода (диализат). Последняя представляет собой умягченный солевой раствор и выводится с ЭМУ в виде продукта 2. Раствор щелочного экстракта (диффузат) подается на аппарат второй ступени (ЭМАК-120), где происходит

Таблица 4. Технические характеристики аппаратов ЭМУ утилизации продувочной воды.

Рабочий диапазон по производительности одного тракта (ЭМА-120/2), м³/ч	1,5–2,1
Рабочий диапазон по производительности одного тракта (ЭМАК-120), м³/ч	0,8–1,9
Предел напряжения на электродах, В	0–140
Максимальный ток, А	64

концентрирование щелочного раствора. На выходе из ЭМАК-120 два основных потока — концентрат и диализат. Концентрат щелочи выводится с ЭМУ как продукт 1. Диализат через бак рециркуляции возвращается в линию диффузата аппарата первой ступени. Для питания приэлектродных камер используется промывочный 1% щелочной раствор, который циркулирует по замкнутому циклу (рис. 1).

ЭМУ была смонтирована и запущена в работу в 2011 г. Результаты работы ЭМУ в пусковой период представлены ниже. На рис. 2 представлены кривые изменения концентраций компонентов в аппаратах ЭМУ.

В таблице 5 представлены результаты обработки продувочной воды на ЭМУ при массовом соотношении диализат/диффузат на ЭМА-120/2 равном «4» и параметры концентрата при концентрировании диффузата на ЭМАК-120.

Полученный на выходе из ЭМАК-120 щелочной концентрат представляет собой прозрачный раствор с рН около 14 и концентрацией щелочи более 2,5 масс. %. Раствор практически не содержит нежелательных компонентов (органические вещества, железо, силикаты), однако включает солевые компоненты — сульфаты и хлориды. Их наличие не мешает использованию щелочного раствора в цикле ВПУ. При необходимости можно осуществить дополнительную очистку щелочного раствора другим электро-мембранным методом.

Суммарное потребление электроэнергии двумя ЭМА составляет 6 кВт·ч на 1 тонну продувочной воды. Продуктами переработки в этом случае являются 0,1 тонны концентрированного щелочного раствора (до 4% щелочи, 2% солей) и 0,9 тонны умягченного солевого раствора (2,5% исходных солей), используемые в дальнейшем в технологическом процессе [8, 9]. Получаемый концентрированный щелочной раствор (продукт 1) имеет достаточно высокую чистоту и используется в цикле станции для регенерации анионитных фильтров I ступени. Умягченный солевой раствор (продукт 2) подается на подпитку теплотрассы.

**Выводы**

На Казанской ТЭЦ-3 создана электро-мембранная установка для утилизации избытка продувочных щелочных высокоминерализованных вод термообессоливающего комплекса.

По разработанной технологии из

данного вида отходов получают два продукта — концентрированный щелочной и умягченный солевой раствор, которые повторно используются в производственном цикле станции. Технология бессточная и не требует затраты реагентов. Электро-мембранная технология основана на двухступенчатой обработке щелочных высокоминерализованных вод — диффузионно-диализной экстракции щелочи и электро-мембранной концентрации щелочного раствора. Для реализации этих процессов проведен подбор структуры мембранных пакетов.

В процессе переработки промышленных сточных вод и получения концентрированного щелочного раствора и умягченного солевого раствора не требуется дополнительного ввода химических реагентов.

Применение электро-мембранной установки, кроме получения щелочи, позволяет значительно сократить годовой объем сбросных вод, а сточные воды термо-

Таблица 5. Результаты обработки продувочной воды испарительной установки на ЭМУ.

Показатель	DD обработка продувочной воды на ЭМА-120/2			Концентрирование диффузата на ЭМАК-120
	Исходный раствор	Диффузат	Диализат	Концентрат
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , г/кг	24,9	5,1	23,6	39,7
Cl <sup>-</sup> , г/кг	3	1,2	2,7	13,2
ОН <sup>-</sup> , г/кг	1,33	1,01	1,08	11,6
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , г/кг	0,2	0,1	0,08	1,2
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , г/кг	0,7	0,4	0,6	2,6
SiO <sub>2</sub> , г/кг	0,36	0,03	0,32	0,04
Na <sup>+</sup> , г/кг	16,9	4,8	15,7	44,4
Ca <sup>2+</sup> , мг/кг	0,56	0,06	0,5	0,4
Fe <sup>3+</sup> , мг/кг	14	1	14	2
ПО*, млО/кг	480	2,6	472	3,2
рН	13,5	13,2	13,3	13,86

\* ПО — перманганатная окисляемость.

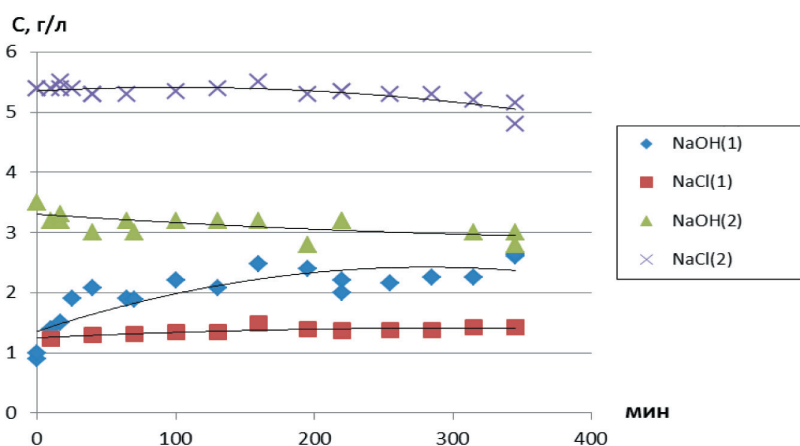


Рис. 2. Динамика DDE экстракции и EDC концентрирования щелочи из продувочной воды на опытно-промышленной ЭМУ: индекс 1 — концентрация щелочи и солей (в пересчете на NaCl) в концентрате ЭМАК-120 (EDC), индекс 2 — концентрация щелочи и солей в диализате ЭМА-120/2 (DDE).

обессоливающего комплекса, при реализации данной технологии совместно с технологией получения гипса и регенерационных растворов, полностью исключаются.

## Литература

1. Повышение экологической безопасности тепловых электрических станций / А. И. Абрамов, Д. П. Елизаров, А. Н. Ремезов, А. С. Седлов, Л. С. Стерман, В. В. Шищенко; под ред. А. С. Седлова. — М.: Издательство МЭИ, 2001. — 378 с.
2. Чичирова Н. Д., Чичиров А. А., Вафин Т. Ф. Электромембранные технологии в энергетике: монография. — Казань: КГЭУ, 2012. — 260 с.
3. Техничко-экономическая оценка эффективности использования электромембранных технологий на отечественных ТЭС / Н. Д. Чичирова, А. А. Чичиров, Т. Ф. Вафин, А. И. Ляпин, А. Г. Филимонов // Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики. 2012. № 11–12. С. 14–26.
4. Опыт создания комплексной малоотходной системы водопользования на Казанской ТЭЦ-3 / И. Ш. Фардиев, И. А. Закиров, И. Ю. Силов, И. И. Галиев, А. Г. Королёв, В. В. Шищенко, А. С. Седлов, И. П. Ильина,

С. В. Сидорова, Ф. Р. Хазиахметова // Новое в Российской электроэнергетике. 2009. №3. С. 30–37.

5. Технологические схемы утилизации стоков водоподготовительных испарительных установок с использованием электромембранных аппаратов / Т. Ф. Вафин, Н. Д. Чичирова, А. А. Чичиров, И. А. Закиров // Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики. 2012. № 1–2. С. 182–186.

6. Сравнительные характеристики ионообменных мембран для процесса диффузионно-диализного разделения соле-щелочных растворов / Н. Д. Чичирова, А. А. Чичиров, А. И. Ляпин, С. С. Паймин // Труды Академэнерго. 2013. № 3. С. 61–69.

7. Пилат Б. В. Основы электродиализа. — М.: Аваллон, 2004. — 456 с.

8. Патент №121500 на полезную модель «Установка для переработки промышленных сточных вод и получения концентрированного щелочного раствора и умягченного солевого раствора» / Т. Ф. Вафин, А. А. Чичиров // ФГБОУ ВПО «КГЭУ». 2012.

9. Патент №2548985 на изобретение «Установка электромембранного получения умягченного солевого раствора и концентрированного щелочного раствора из щелочных высокоминерализованных промышленных стоков» / Н. Д. Чичирова, А. А. Чичиров, С. М. Власов, С. С. Паймин, А. А. Коровкин // ФГБОУ ВПО «КГЭУ». 2015.

