

УДК 66.09

МЕТОДИ ТА ВІДХОДИ ПРОЦЕСІВ ВОДОПІДГОТОВКИ ПРОМИСЛОВИХ ПІДПРИЄМСТВ

Корчуганова О.М., Чумак В.О., Пригородов П.В., Канарова К.І.

THE METHODS AND WASTES OF THE INDUSTRIAL WATER TREATMENTS PROCESSES

Korchuganova O.M., Chumak V.O., Prygorodov P.V., Kanarova K.I.

В статті представлені матеріали досліджень стану утворення та накопичення відходів водопідготовки промислових підприємств Лисичансько-Рубіжанського регіону. Відмічено, що основним джерелом утворення відходів є стадія вапнування-коагуляції, відходи переважно складаються з карбонату кальцію зі значними домішками залишків коагулянтів та органічних речовин. Накопичені відходи потребують утилізації, а також вибору та розробки її ефективних методів. Одним з перспективних методів є одержання з відходів солей кальцію та коагулянтів.

Ключові слова: водопідготовка, осадження, пом'якшення, відходи, вапнування, коагуляція, карбонат кальцію.

Вступ. Промислова вода обробляється для запобігання утворення накипу, протидії корозії і біобростанню, а також для підвищення ефективності та продовження терміну служби та зменшення витрат на ремонт і заміну обладнання [1]. Найчастіше в промисловості вода застосовується за наступними призначеннями:

- котельна вода (одержання пари і гарячої води котлів);
- охолоджуюча вода, що циркулює через системи зворотного водопостачання;
- в випарних конденсаторах і випарних охолоджувачах;
- охолоджуюча вода для кондиціонування повітря.

Методи водопідготовки повинні вибиратися при зіставленні складу вихідної води і її якості, що регламентується нормативними документами або вимогами до води певного призначення. Найчастіше ефективний результат досягається поетапним здійсненням кількох методів. Отже, важливими є як вибір власне методів обробки води, так і їх послідовність [2]. В залежності від якості вхідної води підприємства найчастіше обирають реагентні або безреагентні методи. Серед таких, що користуються найбільшою популярністю – вапнування з одночасною коагуля-

цією, різноманітні іонообмінні методи, електродіаліз, зворотний осмос, термічні методи, тощо. Наявність, в процесі реалізації водопідготовчих методів утворюються відходи. Так, в ході експлуатації водопідготовчих установок ТЕС, на стадії реагентної водопідготовки утворюються шламові води в кількості 5-20 % витрат вихідної води, які зазвичай містять кальцій карбонат, гідроксиди магнію, заліза та алюмінію а також органічні речовини. Якщо у водопідготовчих установках задіяні іонообмінні процеси до шламових вод додаються відпрацьовані регенераційні розчини, які містять солі сульфатної або хлоридної кислот. Якщо в схемі задіяні електродіаліз або зворотний осмос утворюються рідкі концентровані відходи [3].

Як правило, вихідна вода містить колоїдні органічні домішки, і процес вапнування поєднують з процесом коагуляції – дозуванням в воду сульфату заліза або алюмінію. Процес вапнування і коагуляції води ведеться в освітлювачах – апаратах зі зваженим шаром, через який знизу-вгору проходить вихідна підігріта вода, яка реагує з коагулянтом і вапном. Традиційним обладнанням при використанні цього технологічного процесу крім освітлювачів є ще і шламонакопичувачі, куди з нижньої частини освітлювачів подають «шламову» воду, а після відстоювання, використовують освітлену воду у виробництві. В якості накопичувачів використовують сплановані площадки глибиною не менше 2 м, які заповнюють до межі, потім, зневоднений природним способом осад вивозять на задалегідь обрану територію (якщо така є).

Метою статті є з'ясування стану утворення та накопичення відходів на промислових підприємствах Лисичансько-Рубіжанського регіону.

Основні матеріали дослідження. У 2010 році Северодонецьке об'єднання «Азот» оголошувало тендер на переробку шламу декарбонізації річкової води. Необхідність такого роду робіт виникла через

наповнення шламонакопичувача. На момент оголошення тендеру він містив ~ 300 тис.т шламу. Основний компонент – карбонат кальцію; домішки – залізо, алюміній, органічна складова і т.д. Проблемою виявилася низька ефективність зневоднення шламу і неможливість його транспортування на полігон зберігання промислових відходів. З огляду на те, що шламонакопичувач – основне технологічне обладнання, існував ризик зупинки виробництва через проблеми водопідготовчого циклу.

Подібні проблеми можливі на будь-якому промисловому підприємстві, більшість яких в Луганській області почало функціонувати в 50-60 рр. Крім цього існують численні ТЕЦ зі схожою ситуацією.

В Лисичансько-Рубіжанському регіоні представлені два великих теплоенергетичних підприємства – Северодонецька ТЕЦ та ТЕЦ «Лінік», у яких схожі схеми водопідготовки.

На Лисичанському НПЗ (ПРАТ «Лисичанська нафтова інвестиційна компанія») для використання в технологічних цілях поверхнева вода вимагає попередньої обробки (передочистки), для вирішення цього завдання застосовують реагентні методи обробки води – содовапнування з коагуляцією. Реагентні методи обробки води на водопідготовчій установці (ВПУ) засновані на реакціях, в результаті яких утворюються важкорозчинні сполуки CaCO_3 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ та інші, що видаляються з води у вигляді осаду (шламу). Процес проводять в освітлювачах. Якість вихідної води, що надходить на ВПУ з річки Сіверський Донець, середнє за 2013 ÷ 2014 роки, приведено в таблиці 1.

Таблиця 1

Якість вихідної води, що надходить на ВПУ з річки Сіверський Донець, середнє за 2013 ÷ 2014 роки

| Показники | Од. вимір. | Значення |
|--|-----------------------------------|----------|
| pH | | 8,4 |
| Жорсткість загальна | мг-екв/дм ³ | 10,1 |
| Масова концентрація хлоридів | мг/дм ³ | 163,2 |
| Лужність загальна | мг-екв/дм ³ | 5,4 |
| Масова концентрація силікатної кислоти | мкг/дм ³ | 4688 |
| Масова концентрація сульфатів | мг/дм ³ | 312 |
| Жорсткість по кальцію | мг-екв/дм ³ | 7,4 |
| Жорсткість по магнію | мг-екв/дм ³ | 2,8 |
| Масова концентрація нафтопродуктів | мг/дм ³ | 0,1 |
| Окиснюваність | мгО ₂ /дм ³ | 2,0 |
| Масова концентрація розчинних солей (сухого залишку) | мг/дм ³ | 730,1 |
| Масова концентрація зважених речовин | мг/дм ³ | 10,1 |
| Вміст сполук заліза | мкг/дм ³ | 404,24 |

Принципова схема водопідготовчої установки на Лисичанському НПЗ наведена на рис. 1. Обробку води проводять методом осадження з подальшою фільтрацією на механічних фільтрах і двоступінчастим натрій-катионуванням.

При роботі освітлювача важкорозчинні сполуки через шламоприймальні вікна надходять до шламоушільнювача разом з водою. У шламоушільнювачу вода звільняється від шламу. Шлам осідає в конусній частині шламоушільнювача, ущільнюється (частково зневоднюється) під впливом верхніх його

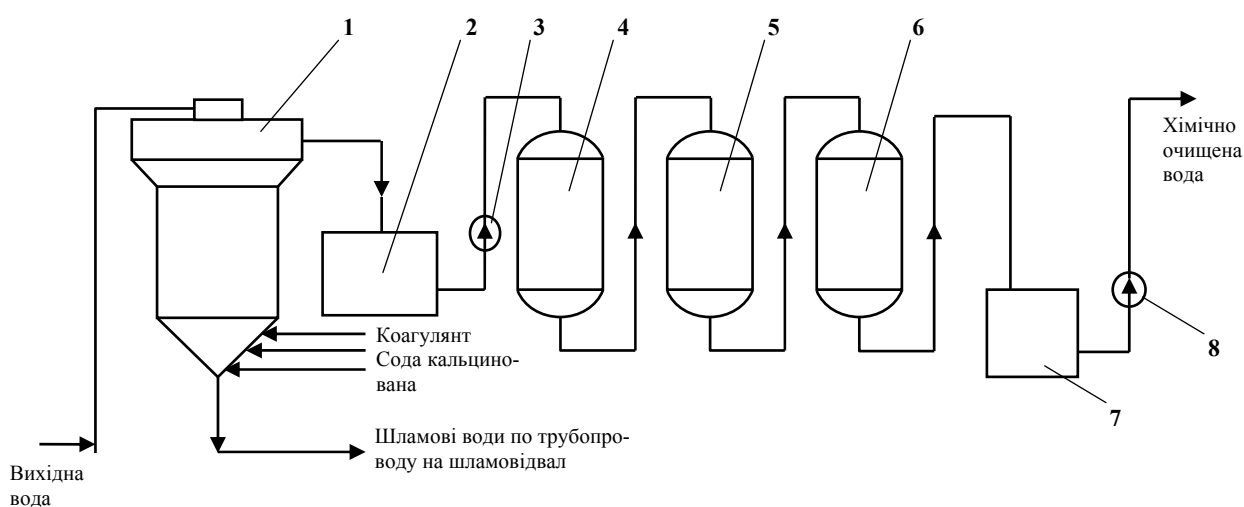


Рис. 1. Принципова схема водопідготовчої установки на Лисичанському НПЗ:

- 1 – освітлювач; 2 – бак вапняно-коагульованої води; 3 – насос вапняно-коагульованої води; 4 – механічний фільтр; 5 – натрій-катионітвий фільтр I ступеня; 6 – натрій-катионітвий фільтр II ступеня; 7 – бак хімічно очищеної води; 8 – насос хімічно очищеної води

шарів і видаляється при безперервній і періодичній продувках до шламового приймку. Далі шлам гідротранспортується по трубопроводу до шламовідвалу. Шламовідвал був збудований і введений у експлуатацію в 1977 році. Станом на початок 2017 року оціночна кількість шламу в перерахунку на суху речовину складає приблизно 110 тис. тонни.

Схема водопідготовки Северодонецької ТЕЦ дещо відрізняється від вищеописаної і представлена на рис. 2, трохи відрізняється і склад вихідної води.

Вихідна вода, яку споживає Северодонецька ТЕЦ, має наступний хімічний склад, який наведено в таблиці 2.

Таблиця 2

Якість вихідної води, що надходить на Северодонецьку ТЕЦ

| Показники | Од. вимір. | Значення |
|-------------------------------|------------------------|----------|
| Жорсткість загальна | мг-екв/дм ³ | 6,32 |
| Масова концентрація хлоридів | мг-екв/дм ³ | 1,96 |
| Лужність загальна | мг-екв/дм ³ | 4,7 |
| Масова концентрація сульфатів | мг-екв/дм ³ | 2,1 |
| Жорсткість по кальцію | мг-екв/дм ³ | 4,61 |
| Жорсткість по магнію | мг-екв/дм ³ | 1,71 |
| Вміст сполук заліза | мкг/дм ³ | 9,0 |
| Вміст натрію | мг-екв/дм ³ | 2,45 |

Насосами сирієї води вода прокачується через підігрівачі сирієї води, підігріваючись до 40 °С та подається на хімоводоочищення.

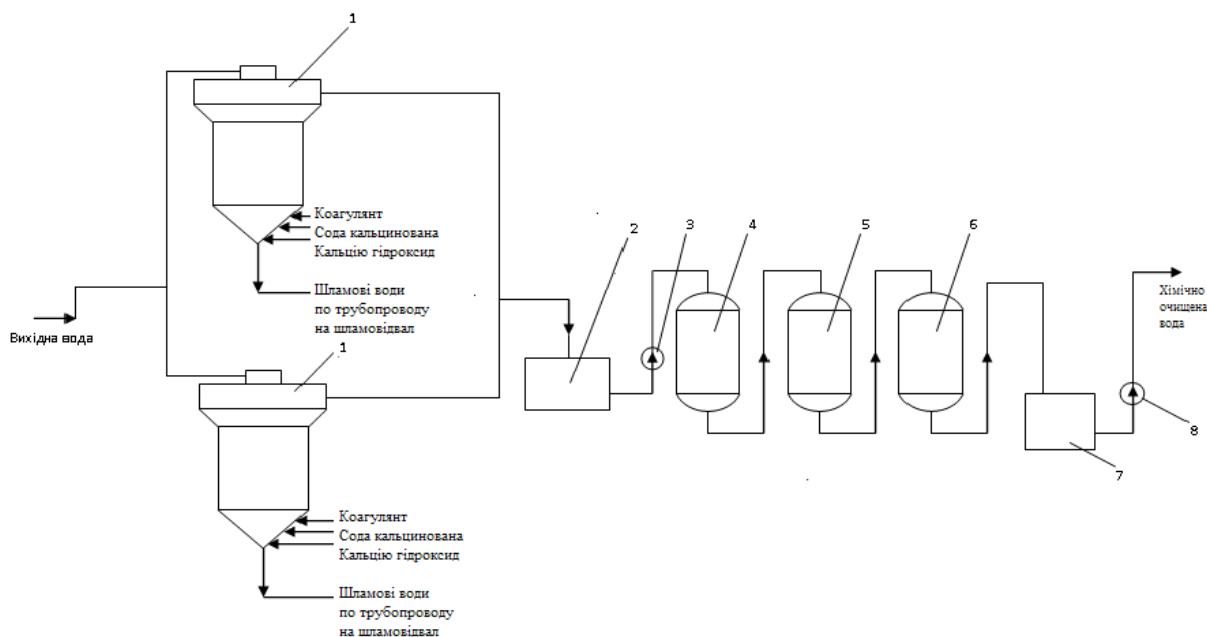


Рис. 2. Принципова схема водопідготовчої установки на Северодонецькій ТЕЦ:

1 – освітлювачі; 2 – бак освітленої води; 3 – насос освітленої води; 4 – механічний фільтр; 5 – натрій-катіонітовий фільтр I ступені; 6 – натрій-катіонітовий фільтр II ступені; 7 – бак хімічно очищеної води; 8 – насос хімічно очищеної води

На хімоводоочищенні від основного трубопроводу вихідної води по двох окремих трубопроводах вода подається до освітлювачів. Після обробки у освітлювачах вода зливається у бак освітленої води, звідки відбирається насосами освітленої води та прокачується через механічні Na-катіонітові фільтри першої та другої ступені послідовно, далі подається у бак хімічноочищеної води.

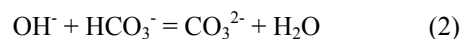
З баку хімічно очищеної води вода забирається насосами хімічно-очищеної води та подається на підпитку теплосіті.

Під час вапнування відбуваються наступні процеси.

Перш за все з води видаляється вільна вуглекислота CO₂, утворюючи складно розчинні сполуки, що випадають у осад:



Так як вапно гідратоване у воді, що обробляється, підвищується концентрація Ca²⁺ та OH⁻. Підвищення концентрації OH⁻ призводить до зміни вуглекислотної рівноваги, що призводить до переходу бікарбонатів (HCO₃⁻) у карбонати (CO₃²⁻).



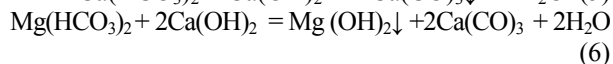
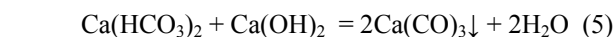
Карбонати (CO₃²⁻) утворюють з іонами кальцію (Ca²⁺), що знаходяться у воді, карбонат кальцію (CaCO₃), що випадає у осад.



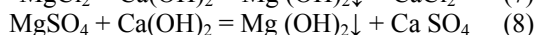
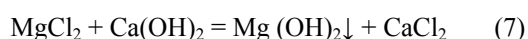
Іони магнію (Mg^{2-}) взаємодіють з гідроксильними іонами (OH^-), утворюють осад у вигляді складного розчинного гідрату окису магнію $Mg(OH)_2$.



У молекулярній формі реакції, що протікають при вапнуванні, можна виразити наступними рівняннями:



Разом з цим протікають наступні реакції:



Карбонат кальцію, що утворюється у процесі вапнування води та гідрат окису магнію випадають у вигляді осаду.

Отже, зважаючи на механізми утворення осадів, завдяки процесам реагентної обробки води шлами, що скидаються в шламовідвали мають схожий хімічний склад. Було проведено хімічний аналіз відходів водопідготовки ПрАТ «ЛИНІК» та Северодонецької ТЕЦ. Використовувалися комплексно-метричні методи аналізів [4], результати представлені в таблиці 3.

Таблиця 3

Хімічний склад відходів водопідготовки

| ПАТ «ЛИНІК» | | | | |
|--------------------|--|---------------------|---------------------|------------------|
| Компонент | CaCO ₃ + Ca(OH) ₂ | Mg(OH) ₂ | Fe(OH) ₃ | SiO ₂ |
| %, мас. | 77,5 | 20,5 | 1,2 | 0,8 |
| Северодонецька ТЕЦ | | | | |
| Компонент | CaCO ₃ + Ca(OH) ₂ | Mg(OH) ₂ | Fe(OH) ₃ | інше |
| %, мас. | 63,5 | 8,3 | 5,0 | 23,2 |

Окрім основних водопідготовчих відходів – шламів, на наступних стадіях утворюються рідкі відходи, склад та природа яких залежить від типу обраного методу доочищення води.

Очищення води методом зворотного осмосу дозволяє отримати найбільш чисту воду, що застосовуються у замкнутих циклах промислових об'єктів: для живлення котлів високого тиску, виробництва напівпровідникових матеріалів. Зворотний осмос можна також з успіхом застосовувати для концентрування стічних вод, при чому очищену від забруднень воду можна повертати у промисловий цикл, а концентрат утилізувати.

Електро membranні процеси знімають багато питань, що пов'язані з використанням традиційних методів очистки і дозволяють створювати автоматизовані замкнуті цикли виробництва. Значне місце на практиці водоочистки а особливо опріснення води займає електродіаліз. Опріснення за допомогою еле-

ктродіалізного методу може бути доведено до будь якого необхідного вмісту солей у залежності від потреб, окрім того процес протікає без зміни фазової рівноваги.

Деякий час на ПрАТ «ЛИНІК» працював електродіалізатор. Він представляв собою багатокамерний апарат, що складався з горизонтальних камер, заповнених полівінілхлоридними мембранами, типу МА-40 та МК-40 та електродів. Максимальна концентрація розсолу складала 25 г/л, у камері знесолення концентрація знесолу досягала слідових концентрацій солі. Установка працювала у циркуляційному режимі. Встановлено, що вище солеміст і жорсткість, тим більше повинна бути ступінь рециркуляції. Кислий конденсат з системи оборотного воопостачання проходив фільтр попереднього очищення від солей жорсткості та іонів заліза, так як мембрани забиваються відкладеннями. Температура вище 55 °С небажана, ця температура наближена до межі термостійкості мембран. Визначено, що постійне збільшення опору зумовлювалося накопленням осаду, що складався з CaCO₃, Mg(OH)₂, Fe(OH)₃. Зважаючи на ці та інші складнощі експлуатації установки, електродіалізатор було замінено на іонообмінну установку, схожу на ту, що функціонує на Северодонецькій ТЕЦ.

Відходи іонообмінних установок – це відпрацьовані розчини регенерації смоли, які мають такі характеристики: рН 2,0-8,5, концентрації хлорид-іонів ~ 4600 мг/дм³, сульфат-іонів – 7000 мг/дм³, сухого залишку - 10000 мг/дм³, азоту амонійного - 7,0 мг/дм³. Кількість відходів ~235 м³ на 1000 м³ хімічноочищеної води.

Висновки. Отже, утворені відходи водопідготовки заповнюють шламонакопчувачі і потребують утилізації.

Напрямок утилізації залежить від досить великої кількості факторів, як то:

- умови зберігання опадів;
- можливість поховання опадів на полігонах промислових відходів;
- хімічний і гранулометричний склад опадів;
- затребуваність продуктів утилізації на промислового підприємстві.

З огляду на, що Україна має в своєму розпорядженні надлишкові потужності з виробництва вапняку, опади декарбонізації навряд чи будуть затребувані промисловістю будівельних матеріалів в якості вторинної сировини, тому в даному випадку мова йде тільки лише про ефективну утилізації останніх.

Можливі наступні напрямки утилізації осадів:

1) рециклінг, а саме отримання вапна, потім вапняного молока, тобто повторне використання в водопідготовці (можлива реалізації частини вапна як товарного продукту);

2) отримання будматеріалів (реалізація на заводі будівельних матеріалів демпінговими цінами, організація при підприємстві цеху з отримання будматеріалів (газобетону, гіпсової штукатурки і т.д.);

3) отримання карбонату кальцію для промислового використання (напр. наповнювача для полімерів, пігменту);

4) використання у виробництві мінеральних добрив і т.д.

Література

1. Беликов С. Е. Водоподготовка / Сергей Евгеньевич Беликов. – Москва: Акватерм, 2007. – 240 с.
2. Industrial water treatment procedure//Public work technical bulletin. №420-49-05. 1998. pp 153
3. Копылов А. С. Водоподготовка в энергетике: / А. С. Копылов, В. М. Лавыгин, В. Ф. Очков. – Москва: МЭИ, 2006. – 309 с.
4. Шарло Г. Методы аналитической химии / Г. Шарло. – Москва: Химия, 1969. – 1206 с.

References

1. Belykov S. E. Vodopodhotovka / S. E. Belykov. – Moskva: Akvatерm, 2007. – 240 s.
2. Industrial water treatment procedure//Public work technical bulletin. №420-49-05. 1998. pp 153
3. Kopylov A. S. Vodopodhotovka v enerhetyke: / A. S. Kopylov, V. M. Lavyhyn, V. F. Ochkov. – Moskva: MEY, 2006. – 309 s.
4. Sharlo H. Metody analytycheskoi khymyy / H. Sharlo. – Moskva: Khymyia, 1969. – 1206 s.

Корчуганова Е.Н., Чумак В.А., Пригородов П.В., Канарова К.И. Методы и отходы процессов водоподготовки промышленных предприятий.

В статье представлены материалы исследований состояния образования и накопления отходов водоподготовки промышленных предприятий Лисичанско-Рубежанского региона. Отмечено, что основным источником образования отходов является стадия известкования-коагуляции, отходы преимущественно состоят из карбоната кальция со значительными примесями остат-

ков коагулянтов и органических веществ. Накопленные отходы требуют утилизации, а также выбора и разработки ее эффективных методов. Одним из перспективных методов является получение из отходов солей кальция и коагулянтов.

Ключевые слова: водоподготовка, осаждение, умягчение, отходы, известкование, коагуляция, карбонат кальция.

О.М. Korchuganova, V.O. Chumak, P.V. Prygorodov, K.I. Kanarova The Methods And Wastes of the Industrial Water Treatments Processes.

The article presents research materials on studying of formation and deposition of industrial water treatment processes' wastes of factories of Lysychansk-Rubizhnoe region. It is noted that the main source of waste is lime-softening combined with coagulation stage. The waste mainly composed of calcium carbonate with significant residual impurities coagulants and organic substances. Accumulated wastes need utilization and the selection and development of effective methods of utilization. One of the promising methods is to obtain calcium salts and coagulants from wastes.

Keywords: water treatment process, precipitation, softening, waste, lime, coagulation, calcium carbonate.

Корчуганова О.М. – к.т.н., доцент, доцент кафедри хімії та охорони праці Східноукраїнського національного університету ім. В.Даля, e-mail: olena.korch@gmail.com

Чумак В.О. - асистент кафедри хімії та охорони праці Східноукраїнського національного університету ім. В.Даля.

Пригородов П.В. – провідний фахівець відділу планування та управління ефективністю ПРАТ «ЛІНІК», e-mail: prygorodov@gmail.com

Канарова К.І. - аспірант кафедри хімії та охорони праці Східноукраїнського національного університету ім. В.Даля, e-mail: kristenkanarova@gmail.com

Рецензент: д.т.н., проф. **Суворін В.О.**

Стаття подана 5.04.2017