

Федеральное агентство по образованию РФ
Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
Красноярский государственный технический университет

Е.А. Бойко

СТОЧНЫЕ ВОДЫ ТЭС И ИХ ОЧИСТКА

(учебное пособие)

Красноярск 2005

Содержание

1.	Учебная цель	
1.1.	Основные термины	
2.	Содержание учебного пособия.....	
2.1.	Сточные воды ТЭС и их очистка	
2.1.1.	Классификация сточных вод ТЭС	
2.1.2.	Влияние сточных вод ТЭС на природные водоёмы.....	
2.1.3.	Обработка сбросных вод водоподготовительных установок	
2.1.4.	Очистка сточных вод, содержащих нефтепродукты.....	
2.1.5.	Очистка обмывочных вод поверхностей нагрева котлов	
2.1.6.	Очистка сточных вод химических промывок и консервации оборудования	
2.2.	Сокращение сбросов сточных вод ТЭС	
2.2.1.	Сточные воды водоподготовительных установок.....	
2.2.2.	Организация технологического цикла без сброса нефтепродуктов	
2.2.3.	Сбросы примесей с обмывочными водами и водами от химических промывок.....	
2.2.4.	Нормирование предельно допустимых сбросов (ПДС) в водоёмы	
3.	Резюме	
4.	Контрольные вопросы.....	
5.	Литература.....	

1. УЧЕБНАЯ ЦЕЛЬ

Ознакомить оперативный персонал ТЭС с теорией и практикой сокращения сбросов сточных вод в водоёмы и водостоки.

1.1. Основные термины

Ингибиторы – препараты, вводимые в систему для уменьшения скорости протекания определённых реакций;

Гидробионты – живые организмы;

Гидрофобность – свойство поверхностей твёрдых тел, заключающееся в их неспособности смачиваться водой;

Гидрофильность – свойство поверхностей твёрдых тел, заключающееся в их смачиваемости водой;

Флотация – способ разделения мелких твёрдых частиц, а также выделение капель дисперсной фазы из эмульсий; основан на их различной смачиваемости и накоплении на поверхности контакта фаз;

Фильтрат – жидкая фаза с мельчайшими твердыми частицами, прошедшими через фильтровальную перегородку;

Стехиометрия – наука, учение о количественных соотношениях между реагентами и продуктами реакции;

Сорбция – общее название явлений и процессов массопередачи, в которых происходит поглощение твёрдым телом или жидкостью вещества из окружающей среды;

Сорбат – химическое соединение или смесь веществ, поглощаемые сорбентом в процессе сорбции;

Сорбент - химическое соединение или смесь веществ, поглощающие сорбат в процессе сорбции.

ГЗУ – гидрозолоудаление;

ХВО – химводоочистка;

ПДК – предельно допустимая концентрация;

РВП – регенеративный воздухоподогреватель;

БОУ – блочная обессоливающая установка;

ПДС – предельно допустимые сбросы;

СЭС – санитарно-эпидемиологическая служба.

2. СОДЕРЖАНИЕ УЧЕБНОГО ПОСОБИЯ

2.1. Сточные воды ТЭС и их очистка

2.1.1. Классификация сточных вод ТЭС

Эксплуатация тепловых электрических станций связана с использованием большого количества воды. Основная часть воды (более 90%) расходуется

в системах охлаждения различных аппаратов: конденсаторов турбин, масло и воздухоохладителей, движущихся механизмов и др.

Сточной водой является любой поток воды, выводимый из цикла электростанции.

К сточным водам, или сбросным, водам кроме вод охлаждения относятся: сбросные воды систем гидрозолоудаления (ГЗУ), отработавшие растворы после химических промывок теплосилового оборудования или его консервации; регенерационные и шламовые воды от водоочистительных (водоподготовительных) установок; нефтезагрязнённые стоки, растворы и суспензии, возникающие при обмывах наружных поверхностей нагрева, главным образом воздухоподогревателей и водяных экономайзеров котлов, сжигающих сернистый мазут.

Составы перечисленных стоков различны и определяются типом ТЭС и основного оборудования, её мощностью, видом топлива, составом исходной воды, способом водоподготовки в основном производстве и, конечно, уровнем эксплуатации.

Воды после охлаждения конденсаторов турбин и воздухоохладителей несут, как правило, только так называемое тепловое загрязнение, так как их температура на 8-10°С превышает температуру воды в водоисточнике. В некоторых случаях охлаждающие воды могут вносить в природные водоёмы и посторонние вещества. Это обусловлено тем, что в систему охлаждения включены также и маслоохладители, нарушение плотности которых может приводить к проникновению нефтепродуктов (масел) в охлаждающую воду. На мазутных ТЭС образуются сточные воды, содержащие мазут.

Масла могут попадать в сточные воды также из главного корпуса, гаражей, открытых распределительных устройств, маслохозяйств.

Количество вод систем охлаждения определяется в основном количеством отработавшего пара, поступающего в конденсаторы турбин. Следовательно, больше всего этих вод на конденсационных ТЭС (КЭС) и АЭС, где количество воды 9т/час), охлаждающей конденсаторы турбин, может быть найдено по формуле:

$$Q = K \cdot W$$

где W – мощность станции, МВт;

K – коэффициент, для ТЭС $K=100-150$;
для АЭС $K=150-200$.

На электростанциях, использующих твёрдое топливо, удаление значительных количеств золы и шлака выполняется обычно гидравлическим способом, что требует большого количества воды. На ТЭС мощностью 4000 МВт работающей на экибастузском угле сжигается до 4000 т/час этого топлива, при этом образуется около 1600-1700 т/час золы. Для эвакуации этого количества золы со станции требуется не менее 8000 м³/час воды. Поэтому основным направлением в этой области является создание оборотных систем ГЗУ, когда

освободившаяся от золы и шлака осветлённая вода направляется вновь на ТЭС и систему ГЗУ.

Сбросные воды ГЗУ значительно загрязнены взвешенными веществами, имеют повышенную минерализацию и в большинстве случаев повышенную щёлочность. Кроме того в них могут содержаться соединения фтора, мышьяка, ртути, ванадия.

Стоки после химической промывки или консервации теплового оборудования весьма разнообразны по своему составу вследствие обилия промышленных растворов. Для промывок применяются соляная, серная, плавиковая, сульфаминовая минеральные кислоты, а также органические кислоты: лимонная, ортофталевая, адипиновая, щавелевая, муравьиная, уксусная и др. Наряду с ними используются трилон Б, различные ингибиторы коррозии, поверхностно-активные вещества, гидразин, нитриты, аммиак.

В результате химических реакций в процессе промывок или консервации оборудования могут сбрасываться различные органические и неорганические кислоты, щелочи, нитраты, соли аммония, железа, меди, трилон Б, ингибиторы, гидразин, фтор, уротропонин и т.д. Такое разнообразие химических веществ требует индивидуального решения нейтрализации и захоронения токсичных отходов химических промывок.

Воды от обмывки наружных поверхностей нагрева образуются только на ТЭС, использующих в качестве основного топлива сернистый мазут. Следует иметь в виду, что обезвреживание этих обмывочных растворов сопровождается получением шламов, содержащих ценные вещества – соединения ванадия и никеля.

При эксплуатации водоподготовки обессоленной воды на ТЭС возникают стоки от склада реагентов, промывок механических фильтров, удаления шламовых вод осветлителей, регенерации ионитовых фильтров. Эти воды несут значительное количество солей кальция, магния, натрия, алюминия, железа. Например на ТЭЦ, имеющей производительность химводоочистки (ХВО) 2000т/час, сбрасывается солей до 2,5 т/час.

С предочистки (механические фильтры и осветлители) сбрасываются нетоксичные осадки – карбонат кальция, гидроксид железа и алюминия, кремнекислота, органические вещества, глинистые частицы.

И, наконец, на электростанциях, использующих в системах смазки и регулирования паровых турбин огнестойкие жидкости типа иввиоль или ОМТИ, образуется небольшое количество сточной воды, загрязнённой этим веществом.

2.1.2. Влияние сточных вод ТЭС на природные водоёмы

Природные водоёмы представляют собой сложные экологические системы (экосистемы) существования биоценоза – сообщества живых организмов (животных и растений). Эти системы создавались в течение многих тысячелетий эволюции живого мира. Водоёмы являются не только сборниками и хранилищами воды, в которых вода усредняется по качеству, но в них непрерывно-

но протекают процессы изменения состава примесей – приближение к равновесию. Оно может быть нарушено в результате человеческой деятельности, в частности сброса сточных вод ТЭС.

Живые организмы (гидробионты), населяющие водоёмы, тесно связаны между собой условиями жизни, и, в первую очередь, ресурсами питания. Гидробионты играют основную роль в процессе самоочищения водоёмов. Часть гидробионтов (обычно растения) синтезируют органические вещества, используя при этом неорганические соединения из окружающей среды, такие как CO_2 , NH_3 и др.

Другие гидробионты (обычно животные) усваивают готовые органические вещества. Водоросли также минерализуют органические вещества. В процессе фотосинтеза они при этом выделяют кислород. Основная часть кислорода поступает в водоём путём аэрации при контакте воды с воздухом.

Микроорганизмы (бактерии) интенсифицируют процесс минерализации органики при окислении её кислородом.

Отклонение экосистемы от равновесного состояния, вызванное, например, сбросом сточных вод, и может привести к отравлению и даже гибели определённого вида (популяции) гидробионтов, которое приведёт к цепной реакции угнетения биоциноза. Отклонение от равновесия интенсифицирует процессы, приводящие водоём в оптимальное состояние, которое называют процессами самоочищения водоёма.

Важнейшие из этих процессов следующие:

- осаждение грубодисперсных и коагуляция коллоидных примесей;
- окисление (минерализация) органических примесей;
- окисление минеральных примесей кислорода;
- нейтрализация кислот и оснований за счёт буферной ёмкости воды водоёма (щелочности), приводящая к изменению её рН;
- гидролиз ионов тяжёлых металлов, приводящий к образованию их малорастворимых гидроксидов и выделению их из воды;
- установление углекислотного равновесия (стабилизация) в воде, сопровождающееся или выделением твёрдой фазы (CaCO_3), или переходом части её в воду.

Процессы самоочищения водоёмов зависят от гидробиологической и гидрохимической обстановки в них. Основными факторами, существенно влияющими на водоёмы, являются температура воды, минералогический состав примесей, концентрация кислорода, показатель рН воды, концентрации вредных примесей, препятствующих или затрудняющих протеканию процессов самоочищения водоёмов.

Для гидробионтов наиболее благоприятен показатель рН=6,5÷8,5.

Так как сбросы воды из систем охлаждения оборудования ТЭС несут в основном «тепловое» загрязнение, следует иметь в виду, что температура оказывает мощное воздействие на биоценоз в водоёме. С одной стороны, температура оказывает прямое влияние на скорость протекания химических реакций, с другой – на скорость восстановления дефицита кислорода. При повышении температуры ускоряются процессы размножения гидробионтов.

Восприимчивость живых организмов к токсичным веществам с повышением температуры обычно увеличивается. При повышении температуры ускоряются процессы размножения гидробионтов.

Восприимчивость живых организмов к токсичным веществам с повышением температуры обычно увеличивается. При повышении температуры до $+30^{\circ}\text{C}$ сокращается прирост водорослей, поражается фауна, рыбы становятся малоподвижными и перестают кормиться.

Кроме того, с ростом температуры уменьшается растворимость кислорода в воде.

Резкий перепад температур, который возникает при сбросе в водоём нагретых вод, приводит к гибели рыбы и представляет серьёзную угрозу рыбному хозяйству. Влияние обычных вод, температура которых на $6\div 9^{\circ}\text{C}$ выше температуры речной воды, губительно даже для рыб, адаптированных к летней температуре до $+25^{\circ}\text{C}$.

Среднемесячная температура воды в расчётном створе водоёма хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования летом после сброса нагретой воды не должна повышаться более чем на 3°C по сравнению с естественной среднемесячной температурой воды на поверхности водоёма для наиболее жаркого месяца года. Для рыбохозяйственных водоёмов температура воды в расчётном створе летом не должна повышаться более чем на 5°C по сравнению с естественной в месте водовыпуска.

Предельно допустимой концентрацией (ПДК) вредного вещества в воде водоёма называется его концентрация, которая при ежедневном воздействии в течение длительного времени на организм человека не вызывает каких-либо патологических изменений и заболеваний, обнаруживаемых современными методами исследований, а также не нарушает биологического оптимума в водоёме.

В таблице 1 приведены ПДК некоторых веществ, характерных для энергетики.

Какое же влияние оказывают на природные водоёмы отдельные загрязнители, характерные для ТЭС?

Нефтепродукты. Попадающие в водоёмы стоки, содержащие нефтепродукты, вызывают появление у воды запаха и привкуса керосина, образование плёнки или масляных пятен на её поверхности и отложений тяжёлых нефтепродуктов на дне водоёмов. Плёнка нефтепродуктов нарушает процесс газообмена и препятствует проникновению в воду световых лучей, загрязняет берега и прибрежную растительность.

Попавшие в водоём нефтепродукты в результате биохимического окисления постепенно разлагаются на углекислоту и воду. Однако этот процесс протекает медленно и зависит от количества микроорганизмов в ней. В летнее время плёнка нефтепродуктов разлагается на $50\div 80\%$ в течение 5–7 дней, при температуре ниже $+10^{\circ}\text{C}$ процесс разложения идёт более длительно, а при $+4^{\circ}\text{C}$ разложения вообще не происходит.

Данные отложения нефтепродуктов удаляются ещё более медленно и становятся источниками вторичного загрязнения воды.

**Предельно допустимые концентрации вредных веществ
в водоёмах, мг/кг**

Вещество	Для водоёмов санитарно-бытового водопользования	Для рыбохозяйственных водоёмов
<i>По санитарно-токсикологическому лимитирующему показателю вредности</i>		
Аммиак NH ₃	-	0,05
Ванадий V⁵⁺	0,1	-
Гидразин N₂H₄	0,01	-
Железо Fe²⁺	0,5	-
Медь Cu²⁺	0,1	0,01
Мышьяк As²⁺	0,05	0,05
Никель Ni²⁺	1	0,01
Нитраты (по азоту)	10	-
Полиакриламид	2	-
Ртуть	0,005	-
Свинец Pb²⁺	0,1	0,1
Уротропин	0,5	-
Формальдегид	0,5	-
Фтор F⁻	1,5	-
Аммиак (по азоту)	2	-
Хлор активный	-	-
Цинк Zn³⁺	1	-
Соли серной кислоты	500	-
<i>По органолептическому лимитирующему показателю вредности</i>		
Нефть высокосернистая	0,1	-
Нефть и нефтепродукты в растворенном и эмульгированном состоянии	0,5	0,05
Фенолы	0,001	0,001

Наличие в воде нефтепродуктов делает воду непригодной для питья. Особенно большой ущерб наносится рыбному хозяйству. Рыбы наиболее чувствительны к изменению химического состава воды и к попаданию в неё нефтепродуктов в эмбриональном периоде. Нефтепродукты, попадающие в водоём, приводят также к гибели планктона – важной составляющей кормовой базы рыб.

От загрязнения водоёмов нефтепродуктами страдают также водоплавающие птицы. В первую очередь повреждаются оперение и кожа птиц. При обильном поражении птицы погибают.

Кислоты и щелочи. Кислые и щелочные воды изменяют показатель рН воды водоёма в районе их сброса.

Изменение рН отрицательно сказывается на флоре и фауне водоёма, нарушает биохимические процессы и физиологические функции у рыб и других живых организмов. При повышении щёлочности воды, т. е. $pH > 9,5$ у рыб разрушается кожный покров, ткани плавников и жабры, водные растения угнетаются, ухудшается самоочищение водоёма, при снижении показателя, т. е. $pH \leq 5$ неорганические (серная, соляная, азотная) и органические (уксусная, молочная, виннокаменная и др.) кислоты оказывают на рыб токсическое воздействие.

Соединения ванадия обладают способностью накапливаться в организме. Они являются ядами с весьма разнообразным действием на организм и способны вызывать изменения в органах кровообращения, дыхания, в нервной системе; приводят к нарушению обмена веществ и аллергическим поражениям кожи.

Соединения железа. Растворимые соли железа, образующиеся в результате воздействия кислоты на металл теплоэнергетического оборудования, при нейтрализации кислых растворов щёлочи переходят в гидрат окиси железа, выпадающий в осадок и могущий отлагаться на жабрах рыб. Комплексы железа с лимонной кислотой отрицательно влияют на цвет и запах воды. Кроме того, соли железа обладают некоторым общим токсическим действием, а соединения трёхвалентного (окисного) железа действуют обжигающе на пищеварительный тракт.

Соединения никеля поражают ткань лёгких, вызывают функциональные нарушения центральной нервной системы, желудочные заболевания, снижение кровяного давления.

Соединения меди обладают общим токсическим действием и при избыточном попадании в организм вызывают нарушения желудочно-кишечного тракта. Для рыб опасны даже незначительные концентрации меди.

Нитриты и нитраты. Воды, содержащие нитриты и нитраты в количествах, превышающих ПДК не могут быть использованы для питьевого водоснабжения. При их употреблении наблюдались случаи тяжелой метгемоглобинемии. Кроме того, нитраты неблагоприятно воздействуют на высших беспозвоночных и рыб.

Аммиак и соли аммония тормозят биологические процессы в водоёмах и высокотоксичны для рыб. Кроме того, аммониевые соли в результате биохимических процессов окисляются до нитратов.

Трилон Б. Растворы трилона Б токсичны для микроорганизмов, в том числе и для тех, которые участвуют в процессах биохимической очистки. Комплексы трилона Б с солями жёсткости обладают значительно меньшей токсичностью, однако комплексы его с солями железа окрашивают воду водоёма и придают ей неприятный запах.

Ингибиторы ОП-7, ОП-10 придают запах воде и специфический привкус рыбе. Поэтому для водных объектов, используемых для рыбохозяйственных целей, лимитирующим показателем вредности ингибиторов ОП-7 и ОП-10

является токсикологический показатель, а для водных хозяйственно-питьевого и культурно – бытового водопользования органолептический (вкус, запах).

Гидразин, соединения фтора, мышьяка, ртути ядовиты как для человека, так и для фауны водоёмов. Однако в воде, используемой для питьевых целей, должна быть определённая концентрация фтор - ионов (приблизительно 1–1,5 мг/л). Как меньшие так и большие концентрации фтора вредны для человеческого организма.

Повышенное солесодержание сточных вод, даже обусловленное наличием нейтральных солей, близких по составу к солям, содержащимся в обычных водах водоёмов, может оказать отрицательное влияние на флору и фауну водоёмов.

Шлам, находящийся в сбросных водах предочисток водоподготовительных установок, содержит органические вещества. Попадая в водоём, он способствует снижению содержания кислорода в воде из-за окисления этих органических веществ, что может привести к нарушению процессов самоочищения водоёма, а в зимнее время к развитию замора рыбы. Содержащиеся в шлеме хлопья оксидов железа и избыток извести поражают слизистую жабр у рыбы, приводя её к гибели.

Снижение отрицательного влияния ТЭС на водоёмы осуществляется следующими основными путями:

- очисткой сточных вод перед их сбросом в водоёмы, организацией необходимого контроля;
- уменьшением количества сточных вод вплоть до создания бессточных электростанций;
- использованием сточных вод в цикле ТЭС;
- усовершенствованием технологии самой ТЭС.

В таблице 2 представлен примерный усреднённый состав стоков исходя из полученных данных химического анализа проб, взятых из бассейнов – отстойников некоторых электростанций.

Вещества эти по своему влиянию на санитарный режим водоёмов могут быть разделены на три группы.

К первой должны быть отнесены неорганические вещества, содержание которых в данных растворах близко к значениям ПДК. Ими являются сульфаты и хлориды кальция, натрия, магния. Сброс в водоём сточных вод, содержащих эти вещества, будет лишь несколько повышать солесодержание воды.

Вторую группу составляют вещества, содержание которых значительно превышает ПДК; к ним необходимо отнести соли металлов (железа, меди, цинка), фторсодержащие соединения, гидразин мышьяк. Эти вещества не могут быть пока биологически переработаны в безвредные продукты.

Третья группа объединяет все органические вещества, а также аммонийные соли, нитриты, сульфиды. Общим для веществ этой группы является то, что все они могут быть окислены до безвредных или менее вредных продуктов: воды, углекислоты, нитратов, сульфатов, фосфатов, поглощая при этом из воды растворённый кислород. Скорость этого окисления для разных веществ различна.

Для получения полноценной версии необходимо обращаться по адресу...



«Лаборатория информационных технологий в энергетике»,
Кафедра «Тепловые электрические станции»
Красноярского государственного технического университета
e-mail: boiko@krgtu.ru
р.т.: (8-3912) 49-72-99, 49-74-63
660074, г. Красноярск, ул. Академика Киренского, 26
Красноярский государственный технический университет