

Федеральное государственное бюджетное учреждение высшего образования
«Казанский государственный энергетический университет»

На правах рукописи



Власова Алена Юрьевна

**Ресурсосберегающая технология утилизации
высокоминерализованных кислых и жестких отходов ионитных
водоподготовительных установок ТЭС**

05.14.14 – Тепловые электрические станции, их энергетические системы и
агрегаты

Диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук,
профессор Чичиров А.А.

Казань – 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	стр. 6
ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	13
1.1 Специальные вопросы водоподготовки	13
1.2 Сточные воды ТЭС источники, классификация	18
1.3 Способы утилизации высокоминерализованных стоков ВПУ ТЭС	23
1.4 Химия высокоминерализованных карбонатно-сульфатных водных систем	32
1.5 Моделирование и способы расчетов водных многокомпонентных растворов электролитов	41
1.6 Выводы по обзору литературы	45
ГЛАВА 2 МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОТРАБОТКИ ТЕХНОЛОГИИ В ЛАБОРАТОРНЫХ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ УСЛОВИЯХ	46
2.1 Математическая модель, методика и программы расчетов термодинамического состояния высокоминерализованных, многокомпонентных, многофазных сульфатсодержащих систем	46
2.2 Методика проведения лабораторных исследований	58
2.3 Методики измерений и анализа физико-химических показателей качества вод ТЭС	58
2.4 Оборудование ВПУ и нейтрализация стоков на НК ТЭЦ-1	59
2.4.1 Установки регенерации извести Нижнекамской ТЭЦ-1	63
2.4.2 Методика проведения промышленных испытаний по снижению сульфатсодержащих продуктов в сточных водах	64
2.5 Выводы по главе 2	67
ГЛАВА 3 МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ В ВЫСОКОМИНЕРАЛИЗОВАННЫХ СУЛЬФАТНЫХ СИСТЕМАХ И РАСЧЕТ ВОДОКОМПОНЕНТНОГО БАЛАНСА ТЭС	68
3.1 Математическое моделирование насыщенных сульфатных растворов электролитов в закрытой и открытой термодинамических системах	68
3.2. Системный анализ водооборота и водокомпонентный баланс филиала ОАО «ТГК-16» Нижнекамская ТЭЦ-1 (ПТК-1)	72

3.2.1	Водокомпонентный баланс исходной воды (р. Кама) и циркуляционной воды СОО НК ТЭЦ-1	72
3.2.2	Баланс компонентов при обработке воды на Нижнекамской ТЭЦ-1 (ПТК-1) филиал ОАО «ТГК-16»	75
3.2.3	Водокомпонентный баланс Нижнекамской ТЭЦ-1 по катионам и анионам	79
3.3	Выводы по главе	80
	ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ ЖИДКИХ ВЫСОКОМИНЕРАЛИЗОВАННЫХ КИСЛЫХ СУЛЬФАТНЫХ МОДЕЛЬНЫХ РАСТВОРОВ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ОТХОДОВ НА ЛАБОРАТОРНОЙ УСТАНОВКЕ	82
4.1	Исследование процесса нейтрализации на очистки модельных сульфатсодержащих растворах	82
4.2	Исследование процессов нейтрализации и очистки высокоминерализованных сульфатсодержащих сточных вод ХВО Казанской ТЭЦ-3	88
4.3	Исследование процессов нейтрализации и очистки высокоминерализованных сульфатсодержащих сточных вод ХВО Ново-Салаватской ТЭЦ	90
4.4	Выводы по главе	93
	ГЛАВА 5. ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННЫЕ ИСПЫТАНИЯ ПО УТИЛИЗАЦИИ ОТХОДОВ ВПУ НА НК ТЭЦ-1 И РАЗРАБОТКА ТЕХНОДОКУМЕНТАЦИИ И ТЭО	94
5.1.	Опытно промышленные испытания по утилизации отходов ВПУ НК ТЭЦ-1	94
5.2.	Реализация технологии, технологическая схема УУСВ, ТЭО	115
5.3	Технико-экономический расчет при внедрении существующей схемы ВПУ на НК ТЭЦ-1	119
5.4	Выводы по главе	121
	ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ	123
	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	125
	ПРИЛОЖЕНИЕ	141

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ СОКРАЩЕНИЙ

- Ап_{II}, Ап_I – анионитные фильтры I и II ступени;
- БГ – башенная градирня;
- БИР – бак исходного раствора
- БН – бак нейтрализатор
- БСР – бак повторного использования солевых растворов;
- БСЩВ – бак повторного использования слабых щелочных вод;
- БШВ – бак шламовых вод;
- ВОРР – высокоминерализованные отработанные регенерационные растворы;
- ВПУ – водоподготовительная установка;
- ВТИ – всероссийский теплотехнический институт;
- ВХЛ – водно-химическая лаборатория;
- ВШВ – возврат шламовых вод;
- Д_к – доза коагулянта;
- Ж_о – общая жесткость;
- ИВ – исходная вода;
- ИМ – известковое молоко;
- ИО – ионный обмен;
- К_к – коэффициент концентрирования
- КОРР – кислый отработанный регенерационный раствор;
- К_у – коэффициент упаривания;
- МФ – механический фильтр;
- Н_{II}, Н_I – катионитные фильтры I и II ступени;
- НК ТЭЦ-1 – Нижнекамская ТЭЦ-1
- ОРР – отработанный регенерационный раствор;
- ОсВ – осветлитель;
- ОсвВ – осветленная вода;
- ОСС – общее солесодержание;
- рН – водородный показатель;
- П/О – предварительная очистка воды (предочистка);

ПО – перманганатная окисляемость;

ПР – произведение растворимости;

ПТС – подпитка тепловой сети;

РР – регенерационный раствор;

СВ – сточные воды;

СВБ – сульфатвосстанавливающие бактерии;

СН – собственные нужды;

СОО – система оборотного охлаждения;

СОРР – солевой отработанный регенерационный раствор;

С/П – сторонние потребители;

СПЛ – санитарно – промышленная лаборатория;

ТЭС – тепловая электрическая станция;

ТЭЦ – теплоэлектроцентраль;

УЭП – удельная электрическая проводимость;

УНСВ – установка нейтрализации сточных вод;

УПТС – установка подготовки подпиточной воды тепловой сети;

УРИ – установка регенерации извести;

УЭП – удельная электрическая проводимость;

ФСД – фильтры смешанного действия;

ХОВ – химически обессоленная вода;

ХОЧВ – химически очищенная вода;

ХВО – химводоочистка;

ХОУ – химобессоливающая установка;

ХТС – химико-технологическая система;

ХЦ – химический цех;

ЧОВ – частично обессоленная вода;

ШВ – шламовые воды;

Ш/О –шламоотвал.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Создание ТЭС с минимальным вредным воздействием на окружающую среду (экологически безопасных ТЭС), относится к числу важнейших научных и технологических задач. Под экологической безопасностью ТЭС понимается защита природной среды от негативного воздействия хозяйственной деятельности, связанной с производством тепловой и электрической энергии. При ограниченности природной пресной воды и постоянном ухудшении состояния водоисточников, при одновременном ужесточении требований контролирующих органов к качеству сбрасываемых сточных вод, оценка воздействия ТЭС на окружающую среду становится одним из основных критериев эффективности их работы.

Основными проблемами водопользования на тепловых электрических станциях являются:

– большой объем высокоминерализованных сточных вод (СВ) с водоподготовительных установок (ВПУ). В среднем объем стоков составляет 25% от производства химобессоленной воды (ХОВ);

– содержание сульфатов в СВ на рассматриваемых станциях сильно завышено и составляет порядка 2-16 г/л SO_4^{2-} , что намного превышает существующий норматив 800 мг/л. За превышение сброса сульфатов со СВ станции выплачивают штрафы, размеры которых могут составлять десятки миллионов рублей в год;

– высокий удельный расход химических реагентов, в т.ч. серной кислоты, на регенерацию (110 г 100% H_2SO_4 /моль экв. катионов и более);

– проблемы с очистными сооружениями и хранилищам отходов при увеличении производства химически обессоленной воды (ХОВ). Недостаток площадей и оборудования.

На многих ТЭС РФ налажен отдельный сбор кислых и щелочных жидких отходов ВПУ. Поскольку щелочные натриевые отходы пригодны для повторного

использования в цикле станции, проблему составляет утилизация сульфатных, кислых и жестких отходов. Они содержат малоценные компоненты и их утилизация экономически малоцелесообразна и технически сложна.

Радикальным способом сокращения водопотребления и охраны водных объектов от загрязнения становится уменьшение потерь воды и повторное использование СВ в технологических циклах ТЭС. Опыт показывает, что при повторном использовании сточных вод в большинстве случаев требуется меньшая глубина очистки, а, следовательно, и меньшие затраты, чем при сбросе СВ в водные объекты.

Для сокращения водопотребления и сброса СВ наиболее перспективны следующие направления:

- максимальное применение систем оборотного водопользования;
- повторно-последовательное использование воды в нескольких технологических циклах;
- применение методов обработки воды, в результате которых СВ не образуются вообще либо могут быть использованы в других циклах непосредственно или после соответствующей обработки;
- выделение и использование ценных веществ, содержащихся в производственных СВ.

Наибольшее распространение на современных ТЭС нашли системы оборотного охлаждения оборудования и в меньшей степени используются три других направления.

Работа выполнена в рамках и при поддержке министерства 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.). Уникальный идентификатор ПНИЭР RFMEFI57716X0238.

Целью работы является определение физико-химических процессов, протекающих в высокоминерализованных многокомпонентных сульфатных

растворах электролитов, и разработка ресурсосберегающей технологии утилизации сульфатных кислых и жестких отходов ионитных ВПУ ТЭС.

Для достижения поставленной цели в работе сформулированы следующие **задачи:**

1. Математическое моделирование физико-химических процессов в высокоминерализованных, многокомпонентных, многофазных сульфатсодержащих растворах в закрытых и открытых (на атмосферный воздух) системах на основе химической термодинамики;

2. Разработка методики и программы расчета физико-химических процессов в высокоминерализованных многокомпонентных, фазонестабильных сульфатных системах.

3. Получение экспериментальных данных в лабораторных условиях на модельных системах и производственных отходах ТЭС.

4. Анализ водооборота и расчет водокомпонентного баланса на действующих ТЭС с использованием приемов системного анализа химико-технологических систем (ХТС).

5. Разработка метода утилизации высокоминерализованных отходов различных ВПУ ТЭС РФ.

6. Опытно-промышленные испытания по утилизации высокоминерализованных кислых и жестких отходов на действующей ТЭС

7. Разработка технологической схемы установки утилизации жидких высокоминерализованных сульфатных отходов ТЭС, технико-экономические расчеты и обоснование.

Соответствие диссертации паспорту специальности. Диссертация соответствует паспорту специальности 05.14.14. – «Тепловые электрические станции, их энергетические системы и агрегаты»

Научная специальность, объединяющая исследования по существенным особенностям технических и физико-химических процессов, характерных для систем, установок и агрегатов, связанных единым технологическим циклом производства тепла и электроэнергии на тепловых электростанциях, включая

проблемы совершенствования действующих и обоснования новых технологий водоподготовки, хранения и переработки твердых и жидких отходов. Ведется поиск приемов и методов оптимизации рабочих режимов оборудования, разрабатываются вопросы водопользования и водных режимов, выполняются технико-экономические и экологические исследования.

В части области исследований:

п.1. Разработка научных основ методов расчета, выбора и оптимизации параметров, показателей качества и режимов работы агрегатов, систем и тепловых электростанций в целом.

п.2. Исследование и математическое моделирование процессов, протекающих в системах и общем цикле тепловых электростанций.

п.3. Разработка, исследование, совершенствование действующих и освоение новых технологий ... водных и химических режимов, способов снижения влияния работы тепловых электростанций на окружающую среду.

Научная новизна работы состоит в следующем:

1. Представлена математическая модель физико-химических процессов, протекающих в высокоминерализованных многокомпонентных, многофазных сульфатсодержащих растворах электролитов в закрытой и открытой термодинамической системах, разработана методика и модифицированная компьютерная программа расчета термодинамического состояния таких систем.

2. С помощью разработанной компьютерной программы «Вода-10-Р» (КГЭУ) и литературной Visual MINTEQ 3.0 (Швеция) получены данные по результатам внешних воздействий на модельные высокоминерализованные сульфатные растворы и производственные отходы ВПУ ТЭС в закрытой и открытой (на атмосферный воздух) системах.

3. Получены экспериментальные результаты по нейтрализации модельных многокомпонентных сульфатных растворов электролитов и производственных отходов ВПУ ТЭС кальцийсодержащими реагентами.

4. С использованием приемов системного анализа ХТС рассчитан водокомпонентный баланс действующей ТЭС, определены источники и трансформация загрязняющих веществ.

5. Предложена и апробирована в промышленных условиях ресурсосберегающая технология утилизации высокоминерализованных кислых и жестких отходов ВПУ ТЭС. Показана экономическая эффективность предлагаемой технологии.

Практическая значимость работы заключается в том, что полученные результаты расширяют область знаний в области химии высокоминерализованных, многокомпонентных, многофазных сульфатных систем, в частности, их поведение в зависимости от внешнего воздействия - реагентов, температуры, доступа воздуха и других. Математическая модель и компьютерная программа могут быть использованы при проектировании и расчете технологических схем и аппаратов для утилизации сточных вод ВПУ ТЭС.

Предлагаемые технологические решения позволяют сократить высокоминерализованные стоки и содержание в них нормированных загрязняющих веществ, использовать жидкие и твердые отходы производства, сократить расход реагентов, приблизиться к созданию безотходного или малоотходного производства.

Достоверность и обоснованность результатов работы обеспечивается использованием научно-обоснованных теорий растворов электролитов, известных подходов к математическому моделированию химических равновесий в многокомпонентных системах. В практическом плане достоверность обосновывается проверкой адекватности расчетных моделей с технологическими характеристиками растворов, а также совпадением результатов расчетов с экспериментальными данными исследований, проведенных в настоящей работе, и данными из литературных источников.

Автор защищает:

1. Математическую модель, методику и программу для расчета термодинамического состояния высокоминерализованных многофазных,

многокомпонентных сульфатсодержащих растворов электролитов в открытых и закрытых системах.

2. Результаты расчетов внешних воздействий на модельные высокоминерализованные сульфатные фазонестабильные системы.

3. Результаты лабораторных исследований и ресурсосберегающую технологию утилизации высокоминерализованных отходов ВПУ для действующих ТЭС.

4. Результаты опытно-промышленной апробации технологии утилизации кислых, сульфатных и жестких жидких отходов ВПУ в производственных условиях ТЭС.

5. Технологическую схему установки утилизации сточных вод и технико-экономическое обоснование разработанной технологии.

Реализация результатов работы. Проведены опытно-промышленные испытания на ВПУ филиала ОАО «ТГК-16» НК ТЭЦ-1. В качестве объекта исследования выступали жидкие и твердые отходы станции. Разработаны технические решения по модернизации установки нейтрализации кислых сульфатных стоков. Получены акты внедрения результатов НИОКР на НК ТЭЦ-1. Для других ТЭС получены справки об использовании результатов.

Личный вклад автора. Под руководством д.х.н., проф. Чичирова А.А. автором лично проведены лабораторные исследования в лаборатории ФГБОУ ВО «КГЭУ», поставлены и отработаны методики химического и физико-химического анализа многокомпонентных сульфатных растворов. Власова А.Ю. непосредственно участвовала в организации и проведении опытно-промышленных испытаний на ТЭЦ-1 г. Нижнекамск: «Наладка работы режима осветлителя ВТИ-63И установки регенерации извести по очистке минерализованных сточных вод химических цехов с использованием шлама химводоочистки совместно с другими реагентами».

Апробация работы. Основные положения и результаты были опубликованы и представлены на следующих конференциях: международная конференция «Национальный конгресс по энергетике», Казань, КГЭУ, 2014 г., Аспирантско-

магистерский научный семинар, посвященный «Дню энергетика», Казань, КГЭУ, 2016, г. Школе семинар молодых ученых и специалистов академика РАН В.Е. Алемасова «Проблемы тепломассообмена и гидродинамики в энергомашиностроении», Казань, 2016 г. X Международном водно-химическом форуме Минск, 2017 г., международной конференции по "IX Семинар ВУЗов по теплофизике и энергетике", Казань, 2015 г.

Публикации. Основное содержание работы изложено в 13 публикациях, в том числе 3 зарегистрированы в базе Scopus, 4 в журналах из перечня ВАК, 9 материалах докладов.

Содержание и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, списка использованной литературы, приложений, акта внедрения хоздоговорных работ по данной тематике в филиале ОАО «ТКГ-16» «Нижекамская теплоэлектроцентраль», и справки об использовании результатов на Ново-Салаватской ТЭЦ. Работа изложена на 140 страницах машинописного текста, включая 38 рисунков, 28 таблиц. Список литературы содержит 165 наименований.

ГЛАВА 1.

ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Специальные вопросы водоподготовки

ТЭС относятся к основным источникам потребления природных вод. Так как специфика производства обязывает использовать воду с определенными нормативными показателями, то для фильтрации и химической обработки и получаемой из природных источников воды используется ВПУ, характеристики которой отличаются в каждом случае для каждой ТЭС.

Для очистки природной воды ТЭС обычно применяются комбинированные схемы, в которых П/О осуществляется методом осаждения, а окончательная методом ионного обмена (ИО). П/О необходима для улучшения технико-экономических показателей последующих этапов очистки воды.

К методам предварительной очистки воды на ТЭС относятся: коагуляция и флокуляция, известкование, содоизвесткование, едконатровый, содово-едконатровый и кальциево-едконатровый методы.

Флокуляция - вид коагуляции, при которой мелкие частицы, находящиеся во взвешенном состоянии в жидкой или газовой среде, образуют рыхлые хлопьевидные скопления, т. н. флокулы. Флокуляция в жидких дисперсных системах происходит под влиянием флокулянтов, а также при тепловых, механических, электрических и пр. воздействиях. Флокулянты (поликремниевая кислота, полиакриламид $(-\text{CH}_2\text{CHCONH}_2)_n$ и др.) широко используются при подготовке воды для технических и бытовых нужд. При водоочистке полимерные флокулянты применяют обычно в концентрации 0,1–5 мг/л [25, 61-63, 158].

«Традиционная» схема, предочистка-ионитное обессоливание, включает осветлитель с известкованием и коагуляцией либо только с коагуляцией, механические фильтры (МФ) с соответствующей загрузкой, одну или две ступени ионитного обессоливания, рисунок 1.1. Такая схема считается «классической» для подготовки воды для восполнения потерь пара и конденсата на энергоблоках с

барабанными котлами. На блоках с прямоточными котлами в «хвосте» ВПУ дополнительно ставят фильтры смешанного действия (ФСД) [30,87,130].

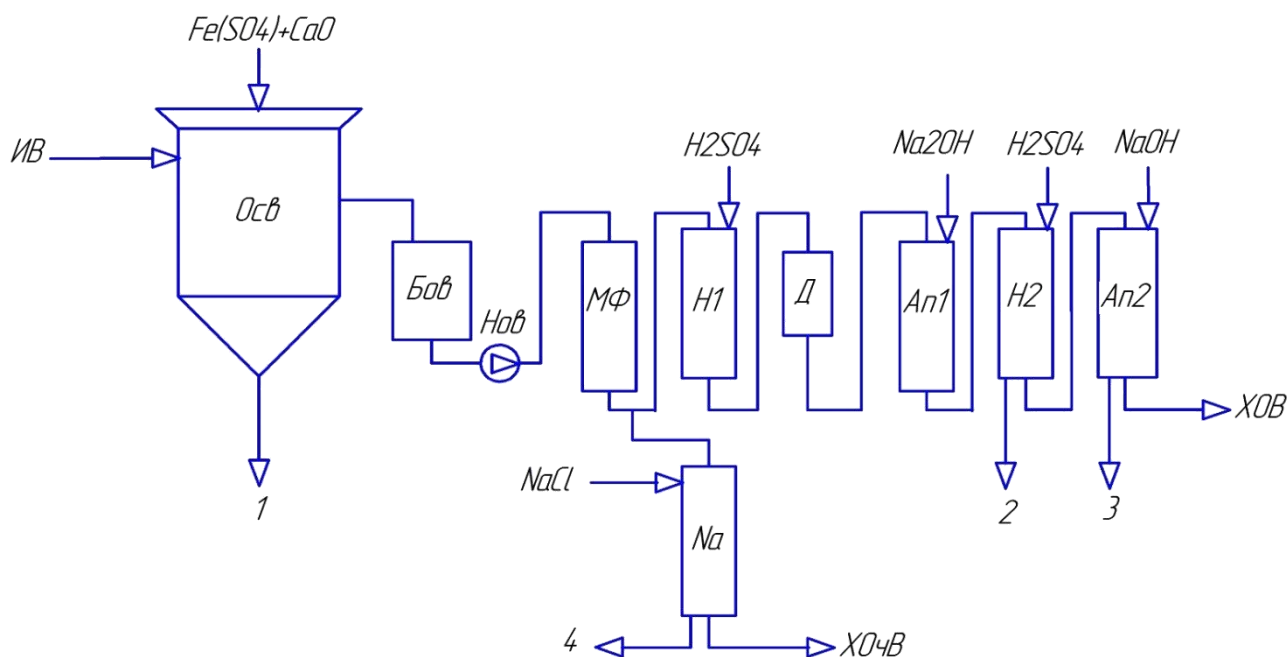


Рис. 1.1 – Классическая схема ионитного обессоливания и умягчения воды, отходы ВПУ: 1 – шламовые воды; 2- кислые сульфатные стоки; 3 – щелочные натриевые стоки; 4 – нейтральные жесткие стоки.

К процессам осаждения, применяемым в настоящее время, относятся коагуляция, известкование и магниальное обескремнивание. Эти процессы совмещаются и проводятся одновременно в одном аппарате – осветлителе. При этом происходит удаление взвешенных и коллоидных веществ.

Известкование применяется для поддержания водородного показателя (рН), снижения щелочности, жесткости воды и частичного удаления других примесей. При совмещении процессов коагуляции и известкования в большей степени удаляются взвешенные и органические вещества, соединения кремния и железа.

При совмещении процессов известкования и коагуляции в качестве коагулянта используют обычно сульфат двухвалентного железа $FeSO_4$. Оборудование для коагуляции и известкования целесообразно совмещать. При осветлении воды образуются шламовые воды с концентрацией твердых частиц от

5 до 50 кг/м³. Сброс таких вод в водоисточники запрещен [14-16,73]. Состав шлама приведен в «Паспорт опасного отхода» (приложение).

Характеризуя физико-химическую природу шлама, можно сказать, что осадок представляет собой сложную многокомпонентную пространственную систему с сильно развитой поверхностью, где большую часть составляет карбонат кальция и гидроксид алюминия. Шлам выводится с непрерывной и периодической продувкой и обычно подается на специально сооружаемые шламонакопители, рассчитанные на 5-10 лет работы. Шлам в шламонакопителях оседает и уплотняется, а вода возвращается в осветлители. Сброс таких шламов в водоемы запрещен [113,138].

Из-за низкой концентрации твердых веществ в шламовых водах (ШВ), образующихся при обработке воды на ВПУ, непосредственное их использование невозможно. Необходимо предварительное удаление основной части влаги и снижение влажности шлама. Допустимое остаточное содержание влаги в шламе зависит от конкретных условий его последующего использования. Глубокое удаление влаги из шлама достигается обычно путем трехступенчатой обработки. На первом этапе осуществляется гравитационное уплотнение шлама с использованием флокулянтов или без них.

В результате данного процесса снижается сопротивление осадка при последующем фильтровании и увеличивается его водоотдающая способность. В этом заключается первый этап обезвоживания шлама, который способен сконцентрировать ШВ от 0,5% до 10%. На втором этапе дальнейшее снижение влажности шлама достигается путем его механического обезвоживания с использованием аппаратов различного типа: вакуум-фильтров, фильтров-прессов, центрифуг и др. При этом влажность шлама после обезвоживания может изменяться в широком диапазоне от 45 до 75%. Третий этап обезвоживания шлама будет заключаться в термической сушке шлама, предварительно обезвоженного одним из указанных выше способов. Обезвоженный шлам относится к водопроводным осадкам. Такие осадки могут быть использованы в качестве осадков для улучшения структуры и повышения плодородия почв, а также

возможно их использование в строительных изделиях, например, получение высокоглиноземистых цементов, бетонных смесей, а также при производстве кирпича.

Методы предварительной обработки исходной воды в зависимости от ее качества можно разделить:

-при содержании взвешенных веществ до 50 мг/дм^3 используют метод фильтрования на механических фильтрах;

- при содержании взвешенных веществ до 100 мг/дм^3 используют метод фильтрования на механических фильтрах с двухслойной загрузкой;

- при содержании взвешенных веществ более 100 мг/дм^3 используют совмещенный метод известкования с коагуляцией в осветлителе.

В механических фильтрах происходит задержание твердой фазы, образовавшейся в результате коагуляции и известкования и не задержанной в осветлителе. Работа химобессоливающей ВПУ сопровождается образованием большого объема разнообразных отходов – примерно 22-30%. В качестве отходов на стадии П/О образуются ШВ и шлам.

Осветленная вода (ОсВ) последовательно проходит Н-катионитный и ОН-анионитный фильтры 1-й ступени. Как правило, Н-катионитный фильтр 1-й ступени (H_1), загруженный сильно- или слабокислотным катионитом, работает по «проскоку» иона Ca^{2+} [4,31]. ОН-анионитный фильтр 1-й ступени (A_1), загруженный слабоосновным анионитом, в свою очередь, задерживает анионы сильных кислот SO_4^{2-} и Cl^- . Ионы Na^+ , прошедшие Н-катионитный фильтр 1-й ступени, задерживаются Н-катионитным фильтром 2-й ступени (H_2 загружен сильнокислотным катионитом). В ОН-анионитным фильтре 2-й ступени (A_2) задерживаются анионы SO_4^{2-} и Cl^- , не задержанные в ОН-анионитным фильтре 1-й ступени, а также анионы слабых кислот HCO_3^- , $HSiO_3^-$ и др. (ОН-анионитный фильтр 2-й ступени загружен высокоосновным анионитом). Основное количество свободной углекислоты, находившейся в исходной воде и образовавшейся за счет перехода HCO_3^- в CO_2 , удаляется в декарбонизаторе [2,47,92].

Регенерация Н-катионитовых фильтров проводится серной кислотой различной концентрации (от 0,8 до 4 %). Для обеспечения необходимой глубины регенерации катионита расход регенерационного раствора в большинстве случаев в 2-3 раза превышает стехиометрическое количество. В результате химической очистки образуются СВ, которые содержат весь избыток реагентов, а также Са и Mg, поступившие в него в процессе регенерации. В процессе регенерации образуется большое количество кислых, высокоминерализованных стоков, которые регламентируются по нормам предельно допустимым концентрациям (ПДК). Возникает много трудностей по переработке и утилизации данных стоков, так как содержание в них сульфатов очень велико.

Регенерация ОН-анионитовых фильтров проводится 2-6% раствором щелочи. При этом образуются высокоминерализованные отработанные щелочные регенерационные растворы.

Процесс регенерации фильтров установок химического обессоливания включает в себя три основные стадии: взрыхляющую промывку, ввод регенерационных растворов и отмывку от продуктов регенерации. Для предотвращения образования сульфата кальция в процессе регенерации ее проводят с постепенным ступенчатым увеличением концентрации серной кислоты от 0,5 до 4 %.

После ионитного обессоливания образуется большое количество высокоминерализованных, многокомпонентных отходов, которые появляются при регенерации анионитовых и катионитовых фильтров. Обычно эти растворы смешивают в баке нейтрализации, где рН растворов приближается к нейтральному. Но при этом в растворе останется повышенное содержание сульфатов и такие воды не могут быть сброшены на очистные сооружения. Необходима их дополнительной очистка.

1.2 Сточные воды ТЭС источники, классификация

Современное производство сопровождается потреблением большого количества природной воды и сбросом СВ разного уровня загрязненности. Воды, отводимые после хозяйственно-бытовой и производственной деятельности электростанции, загрязненные и нагретые, называются сточными.

В настоящее время на большинстве ТЭС имеется значительное количество СВ, объем сброса в водоемы которых достигает 10-14% от количества воды, поступающей на ТЭС. К этим водам относятся: воды после охлаждения различных аппаратов – конденсаторов турбин, масло – и воздухоохладителей, движущихся механизмов; СВ ВПУ и конденсатоочисток; воды, загрязненные нефтепродуктами; воды от обмывок наружных поверхностей парогенераторов и пиковых водогрейных котлов, работающих на твердом топливе; бытовые и хозяйственные воды, воды от гидравлической уборки помещений тракта топливоподачи на ТЭС, работающих на твердом топливе; дождевые (ливневые) воды с территории ТЭС [5, 82].

Составы СВ различны и определяются типом ТЭС и основного оборудования, ее мощностью, видом топлива, составом исходной воды, способом водоподготовки в основном производстве, уровнем эксплуатации ВПУ [109].

СВ после охлаждения конденсаторов турбин и воздухоохладителей несут, как правило, только так называемое тепловое загрязнение водоисточнику. На мазутных ТЭС образуются СВ, содержащие мазут [109].

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

СВ гидрозолоудаления значительно загрязнены взвешенными веществами, имеют повышенную минерализацию и в большинстве случаев повышенную щелочность. Кроме того, в них могут содержаться соединения фтора, мышьяка, ртути, ванадия [1].

СВ после химической промывки или консервации теплосилового оборудования весьма разнообразны по своему составу вследствие обилия

промывочных 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, тиомочевина, гидразин, нитриты, аммиак [17,84].

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.

В настоящее время нет классификации СВ, узаконенной правилами или нормами. Однако, в работах по очистке СВ приводятся некоторые варианты классификации, как самих СВ, так и примесей в них, в том числе и по действию последних на водоемы.

Внутри предприятия СВ обычно подразделяют на:

- сильно загрязненные стоки;
- слабо загрязнённые воды;
- условно чистые воды, которые практически не загрязняются в технологических процессах (охлаждающие воды);
- кубовые остатки и маточные растворы, представляющие собой чрезвычайно концентрированные стоки;
- бытовые и хозяйственно-фекальные стоки, направляемые на биохимическую очистку.

Более полно принципы классификации СВ разработаны в зависимости от характера загрязняющих их примесей.

Так, Л. А. Кульским [61,62] предложена классификация, в основе которой лежит различие характера примесей, содержащихся в СВ, с точки зрения их физико-химического состава.

По этой классификации СВ делятся на две большие группы — гомогенные и гетерогенные системы, которые соответственно подразделяются на:

- СВ, содержащие нерастворимые в воде примеси с величиной частиц 10^2 – 10^3 нм и более;
- СВ, представляющие собой коллоидные системы;
- СВ, содержащие растворенные газы и молекулярно-растворимые органические вещества;
- СВ, содержащие истинно-растворимые вещества.

С точки зрения любого промышленного предприятия, в том числе и ТЭС, СВ может быть названа вода, использованная в технологических процессах и не отвечающая требованиям, предъявляемым этими процессами к ее качеству. Такая вода должна подвергаться очистке с выделением из нее вредных примесей и использоваться на предприятии (может быть в других технологических процессах) или сбрасываться в водоем.

Использование воды на ТЭС в настоящее время сопровождается образованием большого количества СВ. Их разделяют на три указанные выше основные категории: нормативно чистые, нормативно очищенные и загрязненные СВ.

К первой категории обычно относят СВ систем оборотного охлаждения ТЭС.

Вторую и третью категорию составляют все остальные СВ, образующиеся в технологическом цикле [109].

Наиболее значительный ущерб водоемам создается при сбросе СВ первых шести видов, описанных ранее.

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

В настоящее время нормированию подлежат сбросы загрязняющих веществ следующих технологических схем ТЭС:

- СВ ВПУ
- СВ при прямоточной и оборотной системы охлаждения с прудом-охладителем и др.;

СВ предочисток воды, в общем случае могут содержать недопал, шлам, грубодисперсные вещества, органические вещества, соединения железа и алюминия, $Mg(OH)_2$ и $CaCO_3$. Качественный и количественный состав примесей таких вод зависит от качества воды и принятых методов ее обработки при П/О. При известковании сбрасываемая вода, кроме того, имеет повышенное значение рН (10–10,2) [1].

К этому шламу следует присоединить шлам, уловленный на механических фильтрах, количество которого при промывке фильтров составляет 2–3

Таблица 1.1 – Классификация сточных вод ТЭС

Потоки сточных вод	ПДК основных загрязнителей, мг/л
Обмывочные воды	Ванадий – 0,1
	Никель – 0,1
Сточные воды после химических промывок и консервации оборудования	Железо – 0,5 Медь – 1,0 Гидразин – 0,01
Нефтесодержащие воды	0,1 – 0,3
Продувочные воды системы гидрозолоудаления	Фтор – 1,5
	Мышьяк – 0,05
Сточные воды водоподготовительных установок	Хлориды – 350
	Сульфаты – 500
Продувочные воды системы охлаждения	Хлориды – 350
	Сульфаты – 500
Поверхностные сточные воды	Взвешенные вещества – прирост концентрации 0,25 – 0,75

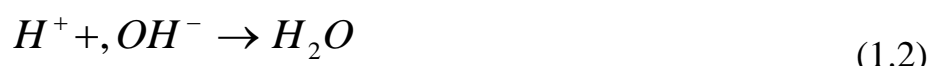
кг/м³ фильтрующего слоя. По опытным данным, при промывке промышленного фильтра диаметром 3 м сбрасывается 8 – 20 кг шлама.

Основные потоки СВ ТЭС приведены в таблице 1.1.

Перечень их дан по мере убывания токсичности загрязняющих компонентов (ПДК) приведены для водоемов хозяйственно-бытового назначения) и с учетом общего возможного количества и концентраций загрязнителей в воде.

В данной работе наибольший интерес представляют кислые отработанные регенерационные высокоминерализованные и шламовые воды.

При умягчении воды известью, реагентами-осадителями, применяют в случаях, когда необходимо снизить щелочность исходной воды. Процессы протекающие при обработке воды известью, могут быть представлены следующими реакциями:



Таким образом, при известковании разрушается ион HCO_3^- , т. е. снижается щелочность исходной воды, удаляются из нее магний, растворенная CO_2 , снижается сухой остаток и жесткость. В результате данного процесса образуются осадки, содержащие малорастворимые вещества: карбонат кальция, гидроксид магния, диоксид кремния, оксиды железа, оксиды алюминия и непрореагировавшую известь [88, 137].

В процессе переработки СВ ВПУ образуется еще один вид шлама, который содержит в основном гипс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Объясняется это тем, что при химическом обессоливании добавочной воды регенерационные СВ Н-катионитовых фильтров помимо избытка серной кислоты содержат сульфаты кальция, магния и натрия. Нейтрализация таких СВ известью приводит к значительному увеличению концентрации сульфата кальция и его кристаллизации. Увеличение дозы извести позволяет осадить практически весь магний в виде гидроксида, а также дополнительное количество гипса. В результате образуется шлам который содержит 80-90% гипса, 5-8% гидроксида магния, а также другие примеси, прежде всего поступившие с известковым молоком (ИМ).

СВ могут сбрасываться в водоёмы, подземные горизонты и бессточные скважины, частично или в полном объеме передаваться другим предприятиям.

1.3. Способы утилизации высокоминерализованных стоков ВПУ на ТЭС

В соответствии с действующими «Правилами охраны поверхностных вод» защите от загрязнения, засорения и истощения подлежат все водные объекты на территории страны [79,80,96].

Отклонение экосистемы от равновесного состояния, вызванное, в частности, сбросом СВ, может привести к отравлению (а часто и гибели) определенного вида (популяции) гидробионтов, которое затем приводит к цепной реакции угнетения всего биоценоза. Отклонение от равновесия интенсифицирует процессы, приводящие водоем в оптимальное для него состояние, которые называются процессами самоочищения водоема.

Особенно большое значение в процессах самоочищения имеет кислородный режим загрязнений водоемов и воздушного бассейна. Министерство экологии и принятые новые ФЗ устанавливают жесткие нормы ПДК на выбросы и сбросы агрессивных сред в окружающую среду (ФЗ от 21.07.2014 № 219-ФЗ (ред. от 29.12.2014) «О внесении изменений в Федеральный закон "Об охране окружающей среды" и отдельные законодательные акты РФ», ТЭС включены в объекты I категории, которые оказывают значительное негативное воздействие на окружающую среду и относятся к областям применения наилучших доступных технологий и ФЗ от 07.12.2011 № 416-ФЗ (ред. от 13.07.2015) «О водоснабжении и водоотведении», появляется необходимость в создании новых «безотходных», «бессточных» или «малосточных» технологических решений ВПУ [96].

Экспериментально установлено, что при регенерации Н-катионитных фильтров максимальное солесодержание сбрасываемой воды достигает при пропуске регенерационного раствора 50 г/кг. Среднее солесодержание отмывочных вод составляет 2,0–8,0 г/кг всего количества использованной на регенерацию воды 0,5–5,5 г/кг при средней кислотности 0,3–0,4%.

При регенерации анионитных фильтров I ступени максимальное солесодержание достигает 20–60 г/кг, среднее солесодержание 1,4–1,6 г/кг, средняя щелочность 0,5–0,7%; для анионитных фильтров последующих ступеней эти величины соответственно составляют 15–30 г/кг, 1,2–1,4 г/кг и 0,8–1,0%.

Среди всех сточных вод на ТЭС, наибольшая проблема создается при превышении норм ПДК по концентрации сульфатов и других веществ в СВ. Превышение концентрации сульфатов в воде обосновано технологическими процессами на ТЭС, а именно регенерацией серной кислотой ИО установок. В процессе образуются кислые отработанные регенерационные растворы (КОРР) с высоким содержанием сульфатов. В этих растворах концентрация сульфатов превышает ПДК в 10-15 раз. За превышение ПДК экологические службы выставляют штрафные санкции энергетическим предприятиям [81,115].

В настоящее время для очистки производственных СВ применяются самые разнообразные методы химической технологии, существенно различающиеся как по характеру используемых в них физико-химических процессов, так и по технологическому оформлению.

Я. Ярославский, Г. И. Николадзе и др. [134] подразделяют методы очистки воды на три группы: механические, физико-химические и химические.

Наиболее развернута классификация внутри группы физико-химических методов.

Л. А. Кульским [62] предложена классификация, в основе которой лежит различие характера удаляемых примесей. Согласно этой классификации загрязненные воды представляют собой гомогенные или гетерогенные системы, которые соответственно подразделяются на ионные, молекулярные, коллоидные растворы и взвеси. В каждой из четырех групп вод (систем) подобраны соответствующие, наиболее эффективные методы очистки воды.

Согласно М. И. Лапшину [79,80,110] все методы очистки СВ можно разделить на четыре группы, включающие:

- методы непосредственного выделения примесей;

- методы выделения примесей с изменением фазового состава воды или примеси;
- методы превращения примесей;
- биохимические методы.

Наибольшее практическое значение при очистке промышленных СВ на ТЭС имеют методы первой группы, в частности: отстаивание, флотация и фильтрование. Из методов второй группы наиболее часто применяются коагуляция и сорбция (в том числе ионный обмен). В третьей группе наиболее употребительны методы осаждения, в частности, известкование, процессы разложения и окисления веществ.

Основным методом, применяемым на ТЭС для утилизации высокоминерализованных кислых отработанных регенерационных растворов (ВОРР) ИО установок на сегодняшний день является нейтрализация.

Для примера, на Казанской ТЭЦ-3 была реализована современная, высокоэффективная система утилизации высокоминерализованных сточных вод термообессоливающего комплекса с получением регенерационного раствора и гипса в виде товарного продукта, рисунок 1.2.

Данная технология разработана в ВТИ под руководством профессоров А.С. Седлова и В.В. Шищенко [56,97,98,112,116 – 127,131-135]. В настоящее время установка остановлена из-за имеющихся недостатков:

- 1.Технология технически сложная, с использованием нестандартных аппаратов.
2. Сама установка чрезвычайно сложная в эксплуатации.
- 3.Эксплуатация установки предполагает дополнительный расход реагентов (серная кислота и известь).

На ТЭС для нейтрализации и очистки ВОРР с повышенной концентрацией сульфатсодержащих компонентов предложены следующие методы [83, 152]:

1. Метод очистки ВОРР от сульфатов тяжелых металлов с применением карбоната бария (BaCO_3). На первой стадии обработка воды проводится ИМ (до рН 7,5-8) с последующим введением BaCO_3 и отделением от осадка [10].

БИР – бак исходного раствора; Осв – осветлитель; БИМ – бак известкового молока; Ш/О – шламоотвал.

2. Метод очистки сульфатсодержащих СВ с применением ИМ совместно с алюминийсодержащим реагентом (рисунок. 1.4) [99].

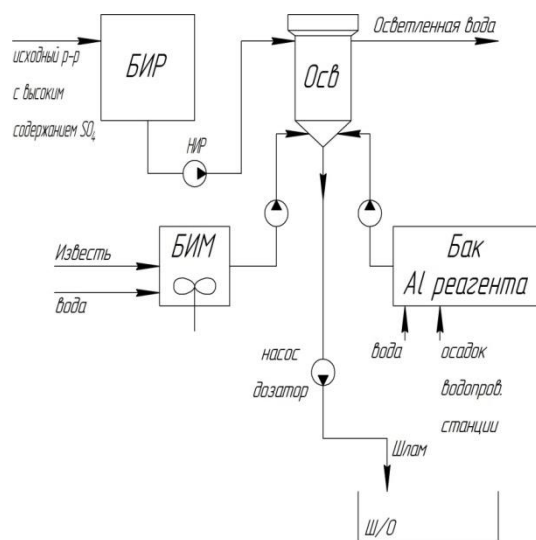


Рис. 1.4. – Схема установки очистки сульфатсодержащих сточных вод с применением известкового молока (ИМ) совместно с алюминийсодержащим реагентом.

БИР – бак исходного раствора; Осв – осветлитель; БИМ – бак известкового молока; Ш/О – шламоотвал; Бак Al реагента

Известкование проводят при соотношении CaSO_4 , равном 1:0,0016 – 0,6 в качестве алюминийсодержащего реагента используют осадок водопроводных станций, которые вводят перед известкованием [103].

3. Метод нейтрализации ВОРР (рис. 1.5) основанный на известковании ИМ с добавлением флокулянта. Нейтрализацию проводят 5%-ным ИМ Известкование проводят при соотношении CaSO_4 , равном 1:0,0016 – 0,6.

Известкование проводят при соотношении CaSO_4 , равном 1:0,0016 – 0,6 в качестве алюминийсодержащего реагента используют осадок водопроводных станций, которые вводят перед известкованием (до pH 9,4-9,5), затем вводят анионный флокулянт в концентрации 5-8 мг/л и пиритные отвальные хвосты горно-

обогащительного производства в концентрации 2,5-10,0 г/л, содержащие железо (Fe) и серу (S) [103,139,150].

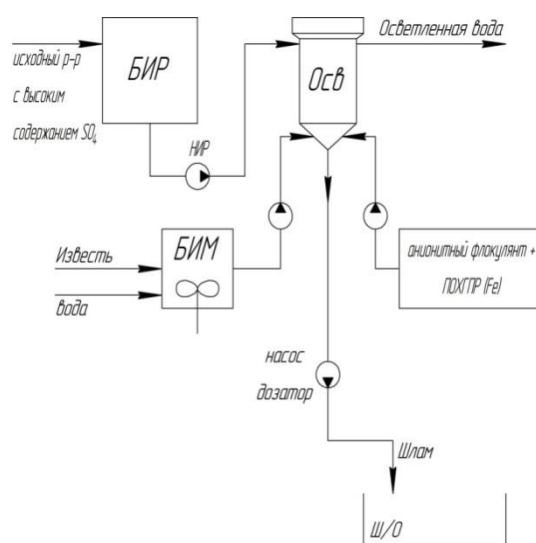


Рис 1.5. – Схема установки нейтрализации ВОРР известкованием ИМ с добавлением флокулянта:

БИР – бак исходного раствора; Осв – осветлитель; БИМ – бак известкового молока; Ш/О – шламоотвал

Анионный флокулянт в концентрации 5-8 мг/л и пиритные отвальные хвосты горно-обогащительного производства в концентрации 2,5-10,0 г/л, содержащие железо (Fe) и серу (S) [106,151].

4. Метод очистки поверхностных и подземных вод с высокой жесткостью (до 300-400 ммоль экв/л), большим содержанием железа Fe и сульфатов тяжелых металлов с получением полезных продуктов: сухого осадка окиси железа (пигмент), умягченной и осветленной воды [107].

Недостатками второго и третьего методов является высокая закупочная цена используемых реагентов.

Анализируя данную проблему был проведен патентный поиск новых решений по утилизации кислых высокоминерализованных СВ.

Так, российскими учеными, авторами патента [100], был предложен способ нейтрализации СВ и введение реагента - гидроокиси алюминия аморфной

структуры, извлеченной из кислого раствора алюминиевой соли. Нейтрализацию осуществляют до $\text{pH}=12,2-12,4$ и осветляют, а реагент - гидроокись алюминия аморфной структуры, извлеченную из кислого раствора алюминиевой соли, вводят дробно, при этом первая доза составляет 10-25%, а после перемешивания ее с водой вводят оставшуюся часть реагента - гидроокиси алюминия аморфной структуры, извлеченной из кислого раствора алюминиевой соли. Воду донейтрализуют до $\text{pH}=12,7-13,0$ с непрерывным перемешиванием до завершения осаждения ионов SO_4^{2-} в твердую фазу. Способ обеспечивает очистку высокозагрязненных сульфатом натрия сточных вод до лимитированной величины ионов SO_4^{2-} не более 100 мг/дм³ и не более 500 мг/дм³ для сброса их в водные объекты соответственно рыбохозяйственного и хозяйственно-бытового водопотребления и снижение расхода реагентов.

Известны способы реагентной очистки СВ с применением извести в сочетании с металлическим алюминием или свежесажженной гидроокисью алюминия аморфной структуры, с применением которых очищаемая вода не загрязняется ионами применяемого реагента.

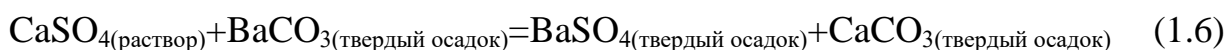
Однако возможность использования металлического алюминия весьма ограничена в виду его высокой стоимости и высокого спроса в технологиях стратегического назначения [102]. Кроме того, при указанном способе обеспечивается глубокая очистка сточных вод от сульфат-ионов, но при этом снижение тяжелых металлов до нормативных показателей не достигается, вероятно, вследствие низкой величины $\text{pH}=11,5$ при дозировании извести после контакта СВ с металлическим алюминием. Существуют разработки, которые описывают способ, позволяющий очищать СВ от тяжелых металлов до значений ПДК. Но его существенным недостатком является высокое остаточное солесодержание в очищенной воде. Это связано с тем, что выпадающий на первой стадии очистки в осадок сульфат кальция имеет высокую растворимость в воде до 2,5 г/л и при обработке карбонатом натрия образовавшейся суспензии гидроксидов металлов и сульфата кальция 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.

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому положительному эффекту к предлагаемому изобретению является способ очистки кислых СВ от тяжелых металлов двухстадийным осаждением при обработке кислых стоков на первой стадии известковым молоком до рН 8,5-8,9 и на второй стадии после отделения выпавшего осадка добавлением в оставшийся раствор гидрофосфата натрия при рН 7,2 [101,143,148].

Поскольку осадок, содержащий сульфат кальция, сразу отделяется от раствора, то его обратный переход в очищенную воду невозможен и конечное солесодержание снижается до 2,3 г/л за счет образования сульфата натрия. Однако на второй стадии очистки образуются труднофильтруемые коллоидные системы кислых фосфатов и полифосфатов тяжелых металлов и их удаление до ПДК не достигается. Для осаждения указанных соединений необходимо добавлять в систему различные коагулянты, давать избыток гидрофосфата натрия, а также вести процесс при повышенной температуре. В итоге конечное солесодержание в очищенном растворе дополнительно увеличивается [144].

В способе очистки СВ, включающем двухстадийное осаждение, на первой стадии СВ обрабатывают ИМ до рН 7,5-8,0, затем после отделения выпавшего осадка в осветленную воду вводят карбонат бария и выдерживают полученную суспензию при перемешивании до превращения его в сульфат бария. В отличие от прототипа использование карбоната бария позволяет резко снизить остаточное солесодержание очищенной воды за счет протекания обменной реакции:

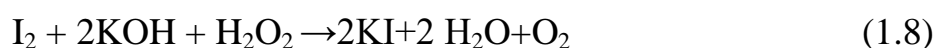


В заявленном способе очистку СВ осуществляют в две стадии. В начале СВ обрабатывают ИМ до рН 7,5-8,0, затем после отделения выпавшего осадка в ОсВ вводят карбонат бария и выдерживают полученную суспензию при перемешивании

до превращения его в сульфат бария. После завершения обменной реакции осадок сульфата бария отделяют от воды и используют, например, как утяжелитель буровых растворов [74].

Японскими авторами [145-147,149] был предложен способ очистки СВ, в котором предусмотрена система очистки воды путем фильтрации твердых компонентов в СВ с использованием плавающего фильтрующего материала. При этом эффективность фильтрации может быть улучшена. СВ протекают вверх в резервуар для обработки и фильтруются через слой с плавающим фильтрующим материалом, выполненный из цилиндрической сетчатой фильтрующей среды, которая имеет меньший удельный вес, чем СВ. Чтобы вымыть плавающий фильтрующий материал, воздух подается от воздухоструйных труб, чтобы создать циркулярный поток, который позволит удалить твердые компоненты, прилипающие к фильтрующей среде. Затем отходы, которые вымыли плавучую фильтрующую среду, выпускаются снаружи резервуара для обработки.

Авторами патента [109] предложен способ очистки СВ, который включает окисление СВ перекисью водорода с катализатором. Катализатор состоит из иодида калия и гидроксида калия. Химизм способа описан следующими реакциями:



Смирнов Ю.Ю. и Вацурина А.В., [104] предложили способ использования бактерий *desulfovibrio oxamicus*, используемый для очистки СВ от сульфатов и ионов тяжелых металлов.

Бактерии *Desulfovibrio oxamicus* ВКМ В-2465Д выделены из речных донных отложений. Бактерии характеризуется высокой степенью очистки СВ от ионов тяжелых металлов при повышенных концентрациях сульфатов. Степень очистки от шестивалентного хрома составляет 99,9%, от сульфатов - 80%. Широко распространено использование сульфатвосстанавливающих бактерий (СВБ) для очистки СВ от ионов тяжелых металлов. СВБ растут за счет восстановления

сульфатов, этот процесс приводит к образованию сероводорода. Биогенный сероводород взаимодействует с ионами тяжелых металлов, в результате чего образуются нерастворимые сульфиды или происходит восстановление некоторых растворимых токсичных металлов с их переходом в менее токсичные и менее растворимые формы. На этом принципе основано применение СВБ для биохимической очистки СВ [104,140-142]. Для повышения эффективности способов биохимической очистки с использованием СВБ необходим высокий уровень активности роста бактерий. С целью создания нужной концентрации СВБ в процессе очистки СВ от сульфатов и ионов тяжелых металлов применяют разные подходы: добавляют легко усвояемое органическое питание для СВБ [105,157,160] или используют специально подобранные консорциумы микроорганизмов [108, 153].

Однако, применяемые микроорганизмы не обеспечивают специальной активности роста СВБ в промышленных сточных водах, характеризующихся повышенной концентрацией сульфатов и различным составом загрязняющих компонентов.

1.4 Химия высокоминерализованных карбонатно-сульфатных водных систем

Умягчение воды методом реагентного осаждения накипеобразователей включает в себя обработку исходной воды известью, каустической или кальцинированной содой и другими реагентами, анионы которых образуют труднорастворимые соединения с катионами кальция и магния умягчаемой воды. Эти соединения в виде осадка отделяются от обработанной воды в осветлителях. Известкование является наиболее распространенным способом обработки воды. В результате подачи извести в воде повышается концентрация ионов Ca^{2+} и OH^- . Ионы OH^- реагируют с ионами HCO_3^- , образуя ионы CO_3^{2-} . Произведение концентраций ионов Ca^{2+} и CO_3^{2-} превышает произведение растворимости (ПР) для CaCO_3 , что обуславливает выделение его в осадок [154-156].

При увеличении дозы извести вследствие повышения концентрации ионов ОН достигается произведение растворимости и для $Mg(OH)_2$, которая также выпадает в осадок, что приводит к снижению и магниевой жесткости воды. Процесс известкования можно проводить в бикарбонатном или гидратном режимах. В первом случае остаточная бикарбонатная щелочность составляет 0,05-0,2 мг-экв/л, а во втором – достигается гидратная щелочность 0,05-0,2 мг-экв/л. В бикарбонатном режиме осаждаются преимущественно $CaCO_3$, а в гидратном также $Mg(OH)_2$ [51]. Минимальная общая щелочность воды получается в случае, когда $Щ_{исх} \leq [Ca]_{исх} + D_k$ при отсутствии как гидратной, так и бикарбонатной щелочности, а для случая, когда $Щ_{исх} > [Ca]_{исх} + D_k$ при минимальной гидратной щелочности обеспечивающей необходимую величину $\Delta Mg = Щ_{исх} - [Ca]_{исх} - D_k$. однако в промышленных условиях вести строгий режим дозирования извести практически невозможно. Поэтому обычно процесс известкования проводят в гидратном режиме с гидратной щелочностью, равной 0,05-0,2 мг-экв/л ($pH \approx 9,6-10,4$). Расчетная доза извести определяется по формуле:

$$D_k = [HCO_3]_{исх} + [Mg]_{исх} + [CO_2]_{исх} + D_k + I_{и} \quad (1.10)$$

где, $[HCO_3]_{исх}$ – бикарбонатная щелочность исходной воды; $[Mg]_{исх}$ – магниевая жесткость исходной воды; $[CO_2]_{исх}$ – содержание CO_2 в исходной воде; D_k – доза коагулянта, обычно составляющая 0,25-0,5 мг-экв/л; $I_{и}$ – избыток извести, который принимают 0,05-0,2 мг-экв/л [57].

Жесткость воды при известковании снижается лишь на $\Delta Ж = Щ_{исх} - Щ_{изв} - D_k$. Для более глубокого умягчения необходимо вводить дополнительные CO_3 ионы, а также увеличить дозировку извести, чтобы перевести в осадок, по возможности, для этого воду обрабатывают известью и кальцинированной содой.

Доза соды определяется по формуле:

$$D_c = Ж_{исх} - [HCO_3]_{исх} + D_k + I_{и} + I_c \quad (1.11)$$

Солесодержание содоизвесткованной воды и его снижение определяются соответственно по формулам:

$$C_{с.и.} = C_{исх} - Щ_{исх} + Ж_{с.и.} + D_k + I_{и} + I_c \quad (1.12)$$

$$\Delta C = \text{Щ}_{\text{исх}} - \text{Ж}_{\text{с.и.}} - D_{\text{к}} - I_{\text{и}} - I_{\text{с}} \quad (1.13)$$

Остаточная щелочность составляет:

$$\text{Щ}_{\text{с.и.}} = \text{Ж}_{\text{с.и.}} + I_{\text{и}} + I_{\text{с}} \quad (1.14)$$

Сущность технологии бессточного умягчения заключается в следующем, исходная вода подвергается содоизвестковой обработке в осветлителе и глубокому умягчению в катионных фильтрах, а отработавший регенерационный раствор катионитных фильтров собирается в емкости, откуда в процессе умягчения дозируется в осветлитель исходной воды. Таким образом, в осветлителе происходит содоизвестковая обработка исходной воды совместно со стоками, вследствие чего все ионы кальция и магния осаждаются в виде малорастворимого шлама.

В зависимости от конкретных условий и состава обрабатываемой воды для ее глубокого умягчения используется Na- или H- и H-Na- катионитных фильтров. Данные катиониты хорошо регенерируются кислотами и благодаря большим значениям рН обрабатываемой воды обеспечивают высокие обменные емкости.

Для Регенерации Na – катионитного фильтра используют 5-10% раствор поваренной соли или 2-3% раствор сульфата натрия или же другие натриевые соли. Использование в качестве регенерирующего агента сернокислого натрия позволяет уменьшить количество солей, возвращаемых в осветлитель исходной воды, за счёт частичного осаждения гипса.

При регенерации Na –катионитного фильтра хлористым натрием, отработанный регенерационный раствор содержит в основном ионы Ca^{2+} , Na^{+} , SO_4^{2-} и OH^{-} . При этом ионы Mg^{2+} практически отсутствуют ввиду высокой остаточной гидратной щелочности раствора [64].

Отработанный регенерационный раствор насыщен CaSO_4 и $\text{Ca}(\text{OH})_2$; Ca^{2+} находятся в равновесии как с SO_4^{2-} , так и с OH^{-} . Отсюда следует, что при данных условиях между концентрациями OH^{-} и SO_4^{2-} имеется жесткая зависимость. Указанную взаимосвязь можно установить следующим образом [50,114].

ПР для CaSO_4 и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ будут выражаться соответственно:

$$\text{ПР}_{\text{CaSO}_4} = ([\text{Ca}] f_{\text{Ca}}) ([\text{SO}_4] f_{\text{SO}_4}); \quad (1.15)$$

$$PP_{Ca(OH)_2} = [Ca] f_{Ca} ([OH] f_{OH})^2 \quad (1.16)$$

При совместном решении данных уравнений по отношению к $[OH]$, получим:

$$[OH] = \sqrt{\frac{PP_{Ca(OH)_2} * f_{SO4}}{PP_{CaSO4} * (f_{OH})^2}} * [SO4] = A \sqrt{\frac{f_{SO4} [SO4]}{(f_{OH})^2}} \quad (1.17)$$

где $A = \sqrt{PP_{Ca(OH)_2} / PP_{CaSO4}}$ - коэффициент, зависящий от соотношения PP гидроокиси кальция и сульфата кальция. Численные значения PP можно принимать из справочной литературы. Учитывая, что в разных литературных источниках встречаются разные значения PP , как для сульфата, так и гидроокиси кальция, значения A тоже могут быть разными [6,53,60].

Очевидно, что сумма эквивалента катионов после сатуратора равна сумме эквивалентов анионов:

$$[Na] + [Ca] = [OH] + [SO_4] \quad (1.18)$$

Если концентрацию ионов выразить в г-ион/л, то концентрация Ca^{2+} можно определить:

$$[Ca] = [SO_4] - 0,5([Na] - [OH]) \quad (1.19)$$

С учетом данных уравнений, уравнение принимает вид:

$$[SO_4] [[SO_4] - 0,5 ([Na]) - A \sqrt{[SO_4] f_{SO4} / (f_{OH})^2}] = PP_{CaSO4} / (f_{Ca} * f_{SO4}) \quad (1.20)$$

Данное уравнение будет решаться итерационным методом, т.е. путем последовательного приближения. Концентрация ионов Na^+ не меняется. Коэффициенты активности $f_{Ca} f_{SO4}$ и f_{OH} вычисляются по формуле:

$$-lgf = 0,5Z^2 \sqrt{\mu} / (1 + 1,5 \sqrt{\mu}) \quad (1.21)$$

Если в регенерационном растворе отсутствуют ионы Na^+ , то из уравнения необходимо исключить концентрацию Na^+ , а если в регенерационном растворе имеются ионы Cl^- , то уравнение можно представить в виде:

$$[SO_4] - 0,5 ([Na] - [Cl]) - A \sqrt{[SO_4] f_{SO4} / (f_{OH})^2} * [SO_4] = PP_{CaSO4} / (f_{Ca} f_{SO4}) \quad (1.22)$$

Серная кислота является одним из основных реагентов на ТЭС, так как с помощью ее проводят регенерацию. Серная кислота является сильной двухосновной кислотой. Ее кажущаяся степень диссоциации (определяемая по

коэффициенту электропроводности λ_c/λ_0) составляет для 1-норм.раствора 51%, а для 0,1 норм. 59% [58,59,61].

Диссоциация серной кислоты происходит в 2 стадии. Один из ее водородных ионов уже в растворах средней концентрации бывает полностью отщеплен. Отщепление другого водородного иона подчиняется закону действия масс:

$$\frac{[SO_4] \times [H]}{[HSO_4]} = K = 2 * 10^{-2} \text{ (при } 18^\circ C) \quad (1.23)$$

Серная кислота, как двухосновная образует два ряда солей: кислые сульфаты (гидросульфаты) или биосульфаты, M^1HSO_4 и нормальные (нейтральные) сульфаты $M^1_2SO_4$ [52].

Кислые сульфаты известны только для щелочных металлов, они кристаллизуются из растворов нормальных сульфатов в присутствии избытка серной кислоты, а также образуются при разложении солей щелочных металлов других кислот серной кислотой при умеренном нагревании [75,86].

Кислые сульфаты в воде растворяются очень легко, они также легко плавятся.

В воде большинство сульфатов легко растворимы. Труднорастворимыми считаются сульфаты щелочноземельных металлов и сульфат свинца. Довольно трудно растворяется сульфат серебра.

Легко растворимые сульфаты чаще всего содержат кристаллизационную воду. Большинство сульфатов также склонны к образованию двойных солей (сульфатосоли).

Поскольку серная кислота, а также ее ангидрит, трехокись серы, не имеют характера производных перекиси водорода, и в них, следовательно, отсутствует связь перекисного типа –O–O–, приходится принимать в них серу шестивалентной, а поскольку эти соединения можно рассматривать как построенные гетерополярно, - сера в них электроположительна шестивалентна. Что сера действительно обладает способностью выступать в шестивалентном состоянии, бесспорно доказывается существованием шестифтористой серы, SF_6 , для которой, в виду одновалентности фтора, возможна только формула с шестивалентной серой.

В процессе регенерации фильтров серной кислотой, кислота реагирует с солями жесткости, образуя соответственно сульфаты Mg и Ca. Сульфат магния легко растворим, сульфаты щелочноземельных металлов растворяются с трудом, при чем растворимость их сильно убывает не только при переходе от сульфата магния к сульфату кальция, но и дальше вплоть до сульфата бария. В 100 г. воды при 18 °С растворяются: 36,5 г. $MgSO_4$; 0,202 г. $CaSO_4$; 0,00022 г. $BaSO_4$.

Сульфат магния в безводном виде представляет собой белый порошок удельного веса 2,65. С водой он образует гидраты, важнейшими из которых являются моногидрат (кизерит) и гептагидрат (горькая соль).

Кроме названных гидратов, сульфат магния образует и другие. Для него известны соединения с 1,2,4,5,6,7 и 12 молекулами воды; из них гидраты с 2, 4 и 5 H_2O – нестабильны, а для остальных гидратов области их устойчивого существования следующие:

1. от - 3,9 °С до 1,8 °С $MgSO_4 \cdot 12H_2O$;
2. от 1,8 °С до 48,3 °С $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (ромбический);
3. от 48,3 °С до 68 °С $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ (моноклинный);
4. выше 68 °С $MgSO_4 \cdot H_2O$ (моноклинный).

Нестойкая тетрагональная модификация гексагидрата получается при возбуждении кристаллизации пересыщенного раствора сульфата магния путем внесения в него затравки из кристаллов смеси сульфатов цинка и меди.

Теплота растворения для безводного $MgSO_4$ равняется 20,3 кал., а для его моногидрата – 13,3 и для гептагидрата – 3,8 Кал.

Растворимость сульфата магния приведена в таблице 1.2:

Таблица 1.2 – Растворимость сульфата магния

Температура, °С	0	10	20	30	40
$MgSO_4$ в 100 г воды, г	26,9	31,5	36,2	40,9	45,6

Растворимость сульфата кальция изображена на рисунке 1.6.

Сульфат магния легко образует двойные соли с сульфатами щелочных металлов. Из двойных солей сульфата магния в калийных месторождениях встречаются следующие: каинит, лионит, шёнит, лангбейнит, астраханит и др.

Сульфат кальция широко распространен в природе в виде дигидрата $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, – гипса (селенит), и в безводном состоянии в виде ангидрита (карстенит, муриацил).

В питьевой воде сульфат кальция нередко встречается в растворенном состоянии и тогда обуславливает постоянную или неустранимую ее жесткость (т.е. ту жесткость, которая не исчезает после кипячения). Однако растворимость сульфата кальция в воде все же невелика, таблица 1.2. Присутствие других сульфатов понижает его растворимость, однако наличие в воде других солей, а также кислот, наоборот, довольно заметно повышает растворимость сульфата

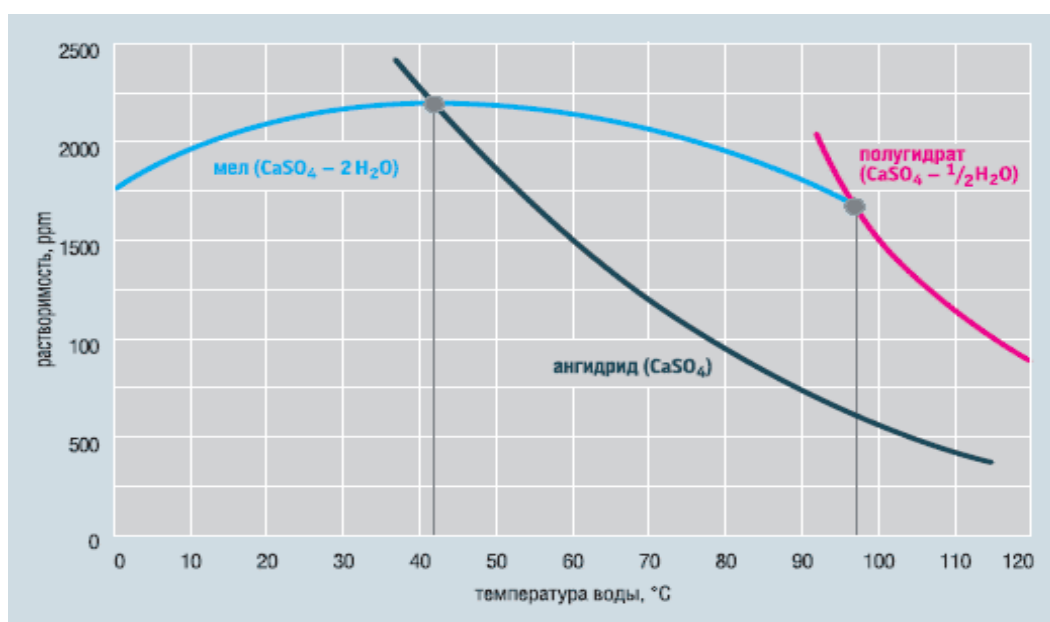


Рисунок 1.6 – Растворимость сульфата кальция в воде и области образования его кристаллических модификаций

кальция. С серной кислотой сульфат кальция довольно легко образует растворимые в воде продукты присоединения, как, например, $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ и $\text{CaSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{SO}_4$, которые были получены также в свободном состоянии. С сульфатами щелочных

металлов CaSO_4 образует труднорастворимые двойные соли, встречающиеся также в естественном состоянии в природе, например, глауберит, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$, и сингениит, $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [66,82].

Из чисто водных растворов при температуре ниже 66°C сульфат кальция всегда кристаллизуется в виде дигидрата $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (гипс), образующего шестисторонние моноклинные призмы удельного веса 2,32. Кристаллы гипса имеют заметную склонность сростаться в двойники (образовывая формы в виде ласточкиного хвоста. Гипс легко узнается по его незначительной твердости (1,5-2) и прекрасно выраженной способности раскалываться (спайности). При нагревании до 100°C гипс отщепляет $\frac{3}{4}$ своей кристаллизованной воды, переходя в (метастабильный) гемигидрат, $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. При обыкновенной температуре последний снова поглощает воду, при чем происходит заметное разогревание. Если его замесить с водой в виде жидкого теста, то он довольно скоро застывает, образуя твердую массу, состоящую из тонковолокнистых переплетенных между собой кристаллов гипса. На этом свойстве основано применение гипса в строительном деле, а также изготовление из него моделей, бюстов и т.д. [40,48].

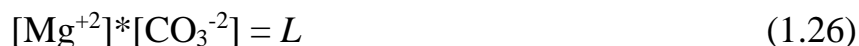
Карбонаты, которые образуются в процессе реакции имеют различную растворимость: в 100 г. воды при 18°C растворяется 9,4 мг MgCO_3 , 1,3 мг CaCO_3 , 1 мг SrCO_3 , 1,72 мг BaCO_3 . Основные карбонаты, как и нейтральный карбонат, отщепляют углекислоту уже при сравнительно умеренном нагревании; так, например, для получения из магнезита практически чистой окиси достаточно нагрет его до слабого краснокалильного жара. В воде карбонат магния растворяется с трудом, однако легче, чем гидроксид магния. Растворимость его зависит от содержания в воде углекислоты, при чем присутствие ее повышает растворимость MgCO_3 , так как в водном растворе углекислоты концентрация ионов CO_3^{-2} очень незначительна вследствие того, что углекислота диссоциирована главным образом согласно уравнению:



Благодаря тому, что ионы CO_3^{-2} , находящиеся в равновесном состоянии с осадком MgCO_3 :

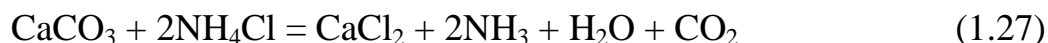


Соединяются с ионами H^+ , образуя ионы HCO_3^- , равновесие нарушается, и для его восстановления необходимо растворение такого количества осадка MgCO_3 , чтобы произведение растворимости:

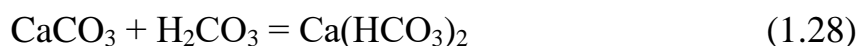


сохранило то же самое численное значение, которое оно имело в чисто водном растворе, а это может произойти только в том случае, когда уменьшение концентрации ионов CO_3^{-2} , выравняется вследствие соответственного увеличения концентрации ионов Mg^{+2} [37].

В воде карбонат кальция растворяется с трудом. Поэтому при одновременном присутствии в водных растворах ионов Ca^{+2} и CO_3^{-2} он выпадает в виде осадка белого цвета. Растворимость карбоната кальция в воде при 25 °С около 1,4 мг CaCO_3 в 100 граммах воды, довольно значительно возрастает от прибавления солей аммония. При кипячении с раствором хлорида аммония карбонат кальция разлагается полностью [69-70].



С избытком углекислоты CaCO_3 легко соединяется переходя в растворимый бикарбонат [55].



Поэтому он в значительных количествах растворяется в воде, содержащей углекислоту. От содержания в воде карбоната кальция зависит ее переходящая жесткость. Если такую воду прокипятить, то из нее выделяется углекислота и в связи с течением реакции по уравнению справа налево выпадает осадок, нейтральный карбонат кальция [71].

1.5. Моделирование и способы расчетов водных многокомпонентных растворов электролитов

В литературе [29,32,85] описаны немногочисленные специализированные программы для расчета сложных систем электролитов.

Программы основаны на математическом моделировании уравнений термодинамического равновесия в растворах.

Для равновесной реакции:



где va , vb , vc , vd – стехиометрические коэффициенты.

В соответствии с законом действующих масс:

$$v_+ = k_+ A^a B^b \quad (1.30)$$

скорость обратной реакции:

$$v_- = k_- C^c D^d \quad (1.31)$$

где A , B , C и D являются активными массами и k_+ и k_- это константы скорости. Так как в состоянии равновесия скорости прямой и обратной реакции равны: $k_+ \{A\}^a \{B\}^b = k_- \{C\}^c \{D\}^d$

Таким образом, отношение констант скоростей также постоянная и равна константе равновесия [41,78].

$$\frac{k_-}{k_+} = \frac{\{C\}^c \{D\}^d}{\{A\}^a \{B\}^b} \quad (1.32)$$

В химии, принято понятие химического равновесия как распределение химических соединений. Более формально, состояние равновесия – это состояние системы, при котором концентрации реагентов и продуктов не изменяются с течением времени. Это состояние, когда прямая химическая реакция протекает с той же скоростью, что и обратная реакция. Скорости прямой и обратной реакции в состоянии равновесия, как правило, не равны нулю. Этот процесс называется динамическим равновесием [18-23,46].

Однако закон действующих масс действителен только для одностадийных реакций, которые протекают через одно переходное состояние и не справедливо, в

общем. Вместе с тем, весь опыт химической термодинамики показывает, что константа равновесия для реакции действительно постоянная, не зависящая от протекания других реакций и зависит от температуры и давления. Добавление катализатора влияет на скорость прямой и обратной реакции и не влияет на константу равновесия.

Если в системе протекает химическая реакция, то в результате превращения одних веществ в другие происходит изменение всех термодинамических функций состояния. Для экстенсивной функции их приращение будет равно разности между ее значением в конечном и в начальном состоянии системы [2,24,72].

Если записать химическую реакцию в общем виде:



тогда:

$$\Delta rU=(vcUc+vdUd)-(vaUa+vbUb); \quad (1.32)$$

$$\Delta rH=(vcHc+vdHd)-(vaHa+vbHb); \quad (1.33)$$

$$\Delta rF=(vcFc+vdFd)-(vaFa+vbFb); \quad (1.34)$$

$$\Delta rG=(vcGc+vdGd)-(vaGa+vbGb); \quad (1.35)$$

$$\Delta rS=(vcSc+vdSd)-(vaSa+vbSb), \quad (1.36)$$

где U_i , H_i , F_i , G_i , S_i —парциальная внутренняя энергия, энтальпия, энергии Гельмгольца, энергия Гиббса, энтропия соответственно. Абсолютные значения этих молярных величин неизвестны. Однако, их изменения в процессе реакции при наложении некоторых условий могут быть определены на основе соответствующего эксперимента [54,89,111].

Разработанная в МЭИ программа Очкова В.Ф., позволяет рассчитывать теоретическую вероятность образования карбоната кальция и гидроксида магния и остаточные концентрации ионов жесткости и различных форм угольной кислоты [97].

Есть два варианта программы. В первом варианте в качестве исходной точки расчета задается значение рН известково-коагулированной воды и проводится расчет остаточных концентраций с поправкой на ионную силу раствора. Во втором

варианте производится численный расчет рН известково-коагулированной воды методом «деления отрезка пополам».

Таким образом, при расчете равновесий в многофазном многокомпонентном растворе электролита учитывается только наличие углекислот. Вводится поправка на температуру и ионную силу. Все остальные процессы не учитываются. Поэтому результаты расчетов не совпадают с экспериментальными данными. Сами авторы программы считают, что программа служит, скорее, как иллюстрация процессов, происходящих на стадии П/О.

Ранее разработанная программа «Вода-10-Р» (КГЭУ) включает семь независимых компонент и 51 химическое равновесие [128,129,43-45]. Включены протолитические реакции слабых кислот (H_2CO_3, H_4SiO_4) и оснований (NH_4OH), реакции комплексообразования, осаждение малорастворимых соединений (гидроксидов, карбонатов, силикатов, сульфатов), изоморфное соосаждение веществ в составе осадков, метастабильные равновесия [8,10].

Принцип моделирования - минимизация отклонения констант равновесия, метод простой итерации с переменным шагом. Программа позволяет с достаточной точностью рассчитывать большую часть показателей предочищенной воды в зависимости от дозы вводимого реагента.

Недостатки – неполный состав (список) значимых компонент, не возможность решения «обратной» задачи (расчет равновесного состава по «измеряемым показателям») и «зависание» программы при высоких концентрациях компонент ($>2M$), образующих потенциально твердую фазу.

Кроме того, в других областях науки и техники достигнут существенный прогресс в термодинамическом моделировании водных растворов электролитов и разработке программных комплексов [2,13,77].

В рамках научной школы Cornell University NY, USA разработана серия программ GEOCHEM, GEOCHEM-PC, GEOCHEM-EZ [38].

GEOCHEM-PC предназначена для расчета равновесий в почвенных растворах, в воде для полива растений, природных водах и других подобных аквасистемах.

В программе производится расчет равновесий в растворе и реакций образования твердых веществ. Авторы указывают, что с использованием поправочных коэффициентов активности возможно проведение расчетов для растворов с ионной силой 0,5 моль/л и более. Расчет основан на принципе соответствия концентраций ионов металла и лигандов констант равновесия. Для решения системы не линейных уравнений используется вариант метода Ньютона-Рафсона [39,41,42].

Программа не учитывает возможность изменения температуры и давления. Для расчета может быть использован ограниченный набор наблюдаемых переменных (pH, pCO_2, pE). Возникают трудности с расчетом твердых веществ сложного состава (более 1 металла и/или более 2 лигандов).

Программа HySS – продукт совместной работы итальянских и британских ученых химиков – предназначена для расчета кривых титрования и диаграмм распределения компонентов раствора [67, 76]. Причем кривые титрования строятся (рассчитываются) с учетом разбавления раствора раствором реагента. В последней версии программы дополнительно заложена возможность учета вероятного образования осадков малорастворимых веществ. Принцип расчета основан на решении системы уравнений материального баланса включающих константы устойчивости и произведений растворимости.

Программа специфическая (специальная) для построения кривых титрования и распределения для аналитической химии. Поэтому учет таких свойств растворов как влияние температуры и давления, растворимость газов, образование сложных осадков в ней не заложено.

Программы шведских ученых (Gustafsson P.E.) Visual MINTEQ (ver. 1-3) обладает широкими возможностями моделирования равновесий и физико-химических процессов в природных водах и почве [45]. Отличительной особенностью программы является включение 6 различных моделей поверхностного комплексообразования для расчета равновесий с участием поверхностных COOH-групп у коллоидно-растворимых форм фульвокислот и гуминовых кислот.

Программа не настроена на решение «обратной» задачи. При большом количестве выбранных вероятных осадков происходит «зависание».

Существует ещё несколько программ для проведения некоторых расчетов в водных растворах. Но их возможности ограничены по сравнению с рассмотренными выше [65, 90-93].

1.6 Выводы по обзору литературы и постановка задачи

Анализ литературы позволяет сделать некоторые выводы, что при регенерации ионитных ВПУ ТЭС образуется большое количество высокоминерализованных СВ, составляющие основную часть СВ ТЭС.

Так как непосредственный сброс засоленных СВ в окружающую среду запрещён, на предприятия накладываются штрафы за превышение ПДК, по нормируемым веществам.

Предложены различные методы очистки высокоминерализованных СВ. Они не лишены определенных недостатков. Это либо использование дорогостоящих реагентов, либо недостаточная степень очистки воды, либо токсичность применяемых реагентов или невозможность использования в промышленных масштабах. Актуальна проблема разработки новых технологий экономически и экологически удовлетворяющих требованиям по степени очистки СВ

Разработаны компьютерные программы для расчета многокомпонентных и многофазных электролитов, их равновесного состава и показателей предочищенной воды. Однако, для расчета сложных исследуемых высокоминерализованных, многокомпонентных, многофазных, сульфатсодержащих растворов необходима их доработка.

ГЛАВА 2

МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОТРАБОТКИ ТЕХНОЛОГИИ В ЛАБОРАТОРНЫХ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ УСЛОВИЯХ

2.1 Математическая модель, методика и программы расчетов термодинамического состояния высокоминерализованных, многокомпонентных, многофазных сульфатсодержащих систем

На данном этапе работы была задача модернизации компьютерной программы для расчета исследуемых систем.

В качестве объекта моделирования выступают высокоминерализованные, многокомпонентные, многофазные сульфатсодержащие растворы электролитов в термодинамической закрытой и открытой на атмосферный воздух системах.

Содержание и порядок составления математической модели:

1. Определение базиса (вектора компонент базисных частиц, \mathbf{b}_j), отвечающего реальному составу исследуемых систем.

2. Определение круга всех возможных равновесных форм и значимых химических реакций с участием частиц базиса, представляемые в матричной форме (таблица 2.1).

3) Описание всех возможных реакций равновесия на основе законов химической термодинамики. Составление системы нелинейных уравнений и неравенств.

4) Расширение и составление необходимой константной базы.

5) Численное решение полученной системы уравнений и неравенств.

Таким образом новизна модели и программы заключается в расширении компонентной и константной баз.

При составлении математической модели физико-химических процессов, протекающих при нейтрализации высокоминерализованных кислых сульфатных, жестких отходов использовали теоретические подходы термодинамического

моделирования равновесий в растворах электролитов. Математическая модель представлена в виде системы нелинейных уравнений и неравенств.

Таблица 2.1. – Стехиометрическая компонентная матрица многокомпонентных многофазных сульфатных систем

i	A _i	Компонента (b _j)										K	M	z
		O ₂	CO ₂	H ⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	OH ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	SiO ₄ ⁴⁻			
1	(O ₂)	1										0	M ₀	0
2	(CO ₂)		1									0	M ₀	0
3	{H ⁺ }			1								0	M ₁	1
4	{Na ⁺ }				1							0	M ₁	1
5	{Mg ²⁺ }					1						0	M ₁	2
6	{Ca ²⁺ }						1					0	M ₁	2
7	{OH ⁻ }							1				0	M ₁	-1
8	{Cl ⁻ }								1			0	M ₁	-1
9	{SO ₄ ²⁻ }									1		0	M ₁	-2
10	{SiO ₄ ⁴⁻ }										1	0	M ₁	-4
11	{H ₂ CO ₃ }*	0	1	1	0	0	0	1	0	0	0	B _{T,P}	M ₁	0
12	{HCO ₃ ⁻ }	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	B _{T,P} · K ₁ *	M ₁	-1
13	{CO ₃ ²⁻ }	0	1	-1	0	0	0	1	0	0	0	B _{T,P} · K ₁ *K ₂	M ₁	-2
14	{MgOH ⁺ }	0	0	0	0	1	0	1	0	0	0	K	M ₁	1
15	{MgCO ₃ ⁰ }	0	1	-1	0	1	0	1	0	0	0	K	M ₁	0
16	{MgSO ₄ ⁰ }	0	0	0	0	1	0	0	0	1	0	K	M ₁	0
17	{CaOH ⁺ }	0	0	0	0	0	1	1	0	0	0	K	M ₁	1
18	{CaCO ₃ ⁰ }	0	1	-1	0	0	1	1	0	0	0	K	M ₁	0
19	{CaSO ₄ ⁰ }	0	0	-1	0	0	1	0	0	1	0	K	M ₁	0
20	{H ₄ SiO ₄ ⁰ }	0	0	4	0	0	0	0	0	0	1	K ₁ K ₂ · K ₃ K ₄	M ₁	0

21	{H ₃ SiO ₄ ⁻ }	0	0	3	0	0	0	0	0	0	1	K ₂ K ₃ K ₄	M ₁	-1
22	{H ₂ SiO ₄ ²⁻ }	0	0	1	0	0	0	0	0	0	1	K ₃ K ₄	M ₁	-2
23	[CaCO ₃] кальцит	0	1	-1	0	0	1	1	0	0	0	B _{T,P} · K ₁ *K ₂ · L	M ₂	0
24	[CaCO ₃] арагонит	0	1	-1	0	0	1	1	0	0	0	B _{T,P} · K ₁ *K ₂ · L	M ₂	0
25	[MgCO ₃] в фазе кальцита	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	D	M ₂	0
26	[CaSiO ₃] в фазе кальцита	0	0	2	0	0	1	-2	0	0	1	D	M ₂	0
27	[Mg(OH) ₂] бруссит	0	0	0	0	1	0	1	0	0	0	L	M ₃	0
28	[CaSO ₄ · 2H ₂ O] гипс	0	0	0	0	0	1	0	0	1	0	L	M ₄	0
29	[CaSO ₄] ангидрит	0	0	0	0	0	1	0	0	1	0	L	M ₄	0
30	Полугидрат [CaSO ₄ · 1/2 H ₂ O]	0	0	0	0	0	1	0	0	1	0	L	M ₄	0
31	[αSiO ₂ · nH ₂ O] α-кварц	0	0	4	0	0	0	0	0	0	1	L	M ₅	0

Метод решения системы уравнений представляет собой итеративный численный расчет в пределах ограничений, по методам Ньютона-Рафсона или Зейделя.

Обозначения:

$$1) (B_1, B_2, \dots, B_{jm})_{j=1-m} \quad (2.1)$$

Вектор базисных компонентов:

$$2) \mathbf{A} = (A_1, A_2, \dots, A_n)_{i=1-n} \quad (2.2)$$

Вектор равновесных форм компонентов:

$$3) \mathbf{b} = (b_1, b_2, \dots, b_m)_{j=1-m} \quad (2.3)$$

(траксион) вектор исходных концентраций базисных компонент:

$$4) \mathbf{x}^T = (x_1, x_2, \dots, x_n)_{i=1-n} \quad (2.4)$$

Траксионированный вектор концентраций равновесных форм компонент

5) a_i - активность равновесной формы x_i .

- 6) f_i -фугитивность i -го газа.
- 7) A^T – транспонированная компонентная стехиометрическая матрица.
- 8) v_{il} – стехиометрический коэффициент i -ой равновесной формы в l -ой реакции (кислотно-основной или комплексообразования).
- 9) $K_l^0(T)$ - константа равновесия l -ой реакции при T и p_0 ($l=1,2,\dots, n-m$).
- 10) $D_{if}^0(T)$ - коэффициент изоморфного распределения.
 $D_l\varphi^0(T)$ -равновесные формы компонентов между жидкой и твердой фазами.
- 11) φ – фаза, $\varphi = 0,1,\dots,f$, $\varphi = 0$ – газовая фаза,
 $\varphi = 1$ – жидкая (водная) фаза
 $\varphi > 1$, твердые фазы
- 12) s_i = растворимость i -го газа в воде.
- 13) $B_i^0(T, p_0)$ -константа Генри для i -го газа при T и p_0 .
- 14) $E_{Red/ox}^0$ - стандартный окислительно-восстановительный потенциал при $T = 298K$ и $a_i=1$.

$$15) \ln K_r^0 = \frac{nFE_{Red/ox}^0}{RT}, \quad (2.5)$$

Или

$$p K_r^0 = - \frac{2,3nFE_{Red/ox}^0}{RT} \quad (2.6)$$

Показатель константы r -той окислительно-восстановительной реакции при $T = 298K$ и $a_i=1$.

16) L_g^0 – произведение растворимости для g – го МРС, $g = 1-k$

17) M_φ – масса φ -ой фазы

$$18) \mathbf{M}^T = \|\|M_0, M_1, M_2 \dots M_\varphi\|\| \quad (2.7)$$

Транспонированный вектор масс фаз.

Уравнения и неравенства (ограничения), составляющие модель:

$$1) \mathbf{b} = A^T \|\|M_\varphi\|\| \mathbf{x} \quad (2.8)$$

Уравнение баланса масс (БМ) для многофазной закрытой системы:

$$2) \sum_{i=1}^n x_i z_i = 0 \quad (2.9)$$

Уравнение баланса зарядов ионов для водной фазы ($\varphi = 1$):

$$3) K_1^0(T) = \prod_{i=1}^n a^{vil} \quad (2.10)$$

Константа равновесий реакций кислотно-основных при T и p_0 комплексообразования:

$$\prod_{i=1}^n a_i^{vig} \leq L_g^0(T) \quad (2.11)$$

Условие (неравенство, ограничение) по произведению растворимости МРС при T и p_0 :

$$4) D_{ig}^0 = \frac{L_h^0}{L_g^0} \quad (2.12)$$

$$D_{i\varphi}^0 = \frac{L_g^0}{L_\varphi^0} \quad (2.13)$$

Коэффициент разделения i -го компонента между водной и φ -ой твердой фазой:

$$5) \prod a_{ih} = D_{i\varphi} \prod a_{i\varphi} \quad (2.14)$$

Разделение i -го компонента между водной и φ -ой твердой фазой:

Константа Генри для i -го компонента газа при T и P :

$$6) pB_i(T, p) = pB_i^0(T, p_0) - 0,5 \frac{p}{T} \quad (2.15)$$

Температурная зависимость константы Генри для i -го газа от p и T для закрытых систем.

Ограничения, граничные условия:

$$1) Lg^0(T) \geq \prod_{i=1}^n a_i^{vig} \quad (2.16)$$

Ограничение по произведению растворимости активности ионов МРС, осаждения/растворения МРС:

$$2) x_i \geq 0$$

Условие неотрицательности концентраций равновесных форм компонент:

$$3) \text{при } 273 < T < 373\text{K}, (p_0)$$

Термодинамические условия:

1. $\mathbf{b}_j \neq \text{const}$ открытая термодинамическая система. Открытая для подвижных компонент на атмосферу.

2. $b_i = const$ закрытая термодинамическая система.

В данной работе теоретические расчеты по математическим моделям термодинамического состава систем проводились по программам «Вода-10-P» (КГЭУ) и Visual MINTEQ 3.0 (Швеция). Программа «Вода-10-P» (КГЭУ) была модифицирована под расчет высокоминерализованных, многокомпонентных сульфатных растворов в открытой и закрытой термодинамических систем, путем расширения компонентной и константной базы.

Программа Visual MINTEQ 3.0 (Швеция) была выбрана как лучшая среди зарубежных программ, которая позволяет сделать ряд следующих операций:

- рассчитывать видовое распределение неорганических ионов и комплексов в воде;
- оценивать влияние растворения или осаждения твердых фаз;
- исследовать равновесное видообразование общих окислительно-восстановительных пар;
- имитировать изменение химического состава образца воды во время титрования;
- оценивать связывание ионов с (гидрид) поверхностями оксидов и органическим веществом с использованием современных комплексообразующих моделей (SHM или NICA-Donnan для органического комплексообразования, CD-MUSIC, TLM, CCM или DLM для поверхностного комплексообразования). На рисунке 2.1 изображен ввод данных. [159].

Эта программа позволяет проводить расчеты различных равновесий на основе теории поверхностного комплексообразования (The Surface Complexation Theory) с использованием собственной базы данных, которая при необходимости может быть изменена или дополнена, рисунок 2.2.

Реакции, протекающие на поверхности, рассматриваются так же, как и равновесия в растворах, но с учетом электростатического фактора. Условные константы равновесий поверхностных реакций зависят от потенциала поверхности:

$$K_{app} = K_{int} \exp(-F\Delta z\psi_0/RT) \text{ или } \ln K_{app} = \ln K_{int} - F\Delta z\psi_0/RT \quad (2.18)$$

где: K_{app} - условная (кажущаяся) константа; K_{int} - истинная (не зависящая от потенциала) константа; Δz - изменение заряда поверхности в ходе реакции; F – поверхность, ψ_0 – потенциал.



Рис. 2.1 – Страница для ввод данных в программе Visual MINTEQ 3.0 (Швеция)

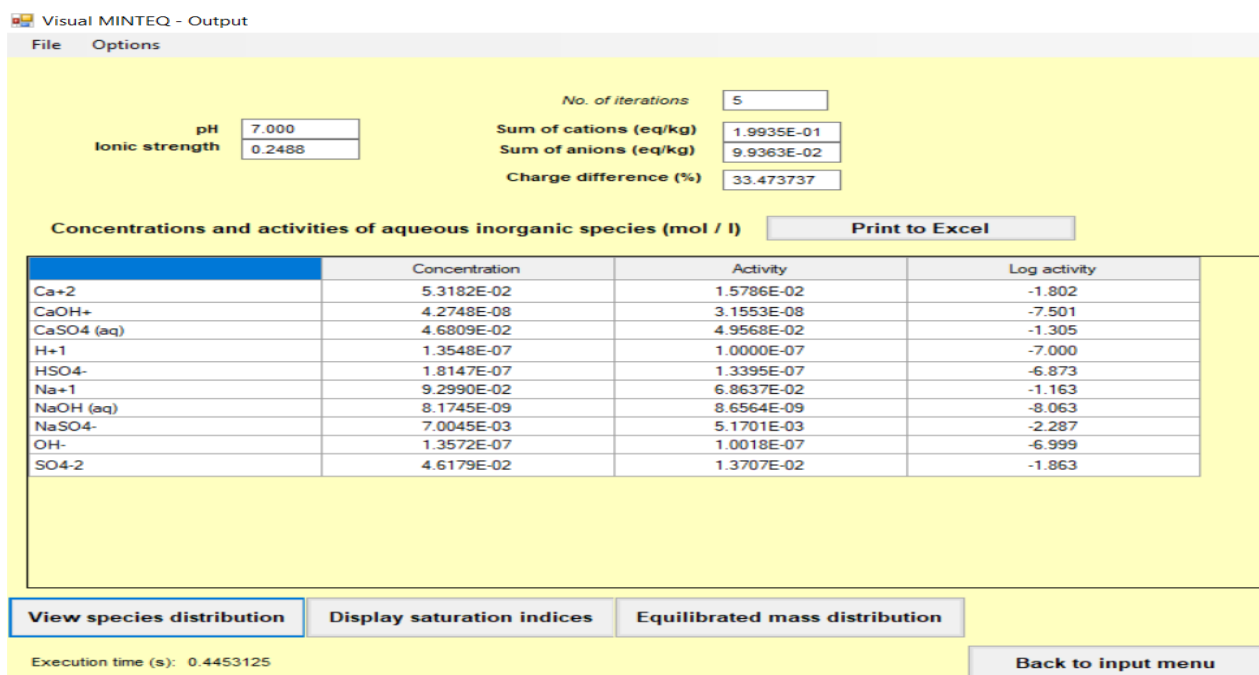


Рис. 2.2 – Результаты расчета равновесного состояния в программе Visual MINTEQ 3.0 (Швеция)

При рассмотрении равновесий поверхностных реакций возможно использование различных моделей двойного электрического слоя, которые

отличаются друг от друга по форме учета электростатического фактора. В программе использована диффузионная модель двойного электрического слоя (diffuse doublelayer model, DDL) Гюи-Чапмена, которая часто применяется для описания протолитических и сорбционных свойств гидроксидов. Кислотно-основные свойства поверхностных ОН-групп гидроксидов (=SOH) учитывались с использованием метода двух констант.

Входные данные состоят из суммарной концентрации растворенного вещества для интересующих компонентов и, необязательно, параметров, таких как pH, P_e , или парциального давления одного или нескольких газов. Измеренное значение pH и / или P_e может быть определено как равновесные значения, или Visual MINTEQ 3.0 (Швеция) может вычислить равновесные значения. Кроме того, минерал может быть указан как в равновесии с раствором, так и при условии растворения, если этого требуют обстоятельства, или не подвергается полному растворению, рисунок 2.3, 2.4. Visual MINTEQ 3.0 (Швеция) имеет обширную термодинамическую базу данных, которая подходит для решения широкого круга проблем без необходимости дополнительных пользовательских равновесных констант. Пользователь также может легко изменить стандартную базу данных.

Mineral	log IAP	Sat. Index (=log IAP - log Ks)	Stoichiometry and mineral components							
Anhydrite	-3.665	0.695	1	Ca+2	1	SO4-2				
Gypsum	-3.672	0.938	1	Ca+2	1	SO4-2	2	H2O		
Lime	12.195	-20.505	-2	H+1	1	Ca+2	1	H2O		
Mirabilite	-4.227	-3.113	2	Na+1	1	SO4-2	10	H2O		
Portlandite	12.191	-10.513	1	Ca+2	2	H2O	-2	H+1		
Thenardite	-4.190	-4.512	2	Na+1	1	SO4-2				

Red text - oversaturation Blue text - undersaturation Green - apparent equilibrium

Рис. 2.3 – Таблица осадков в программе Visual MINTEQ 3.0 (Швеция)

Equilibrated mass distribution - Visual MINTEQ

Distribution of components between dissolved, sorbed and precipitated phases
(Concentrations in mola)

Component	Total dissolved	% dissolved	Total sorbed	% sorbed	Total precipitated	% precipitated
Ca+2	9.9991E-02	100.000	0	0.000	0	0.000
H+1	1.3031E-07	100.000	0	0.000	0	0.000
Na+1	9.9994E-02	100.000	0	0.000	0	0.000
SO4-2	9.9993E-02	100.000	0	0.000	0	0.000

Back to main output menu Print to Excel

Рис. 2.4—Распределение компонентов между растворенными адсорбированными фазами в программе Visual MINTEQ 3.0 (Швеция)

Математическое моделирование и программа расчета термодинамического состояния многофазных многокомпонентных водных систем («Вода-10-Р» (КГЭУ)) дает возможность расчета следующих параметров:

1. Растворение/осаждение и состав твердых фаз.
2. Равновесия окислительно-восстановительных реакций.
3. Расчет изменения химического состава фаз при различных внешних воздействиях (температура, смешение, реагентная обработка).
4. Расчет термодинамических систем, закрытых (без массообмена с атмосферой) и открытых (на атмосферу с массообменом).
5. Учет неидеальности газов и растворов электролитов.
6. Учет метастабильных равновесий.
7. Расчет технологических показателей конечных систем.
8. Расчет систем исходя из экспериментально определяемых технологических показателей исходных систем.

Работа начинается с ввода данных по составу воды, условиям обработки, показателей качества используемых реагентов, производительности и др. Данные по составу воды водоисточников России и Татарстана за прошлые года хранятся в базе данных, откуда могут непосредственно вводиться в программу. Новые данные можно вводить с клавиатуры либо копированием из файла. Концентрации компонентов допускается вводить в различных единицах (мг/кг или ммоль экв/кг), либо в виде показателей (щелочности, жесткости и т.д.). В базе первичных данных введенные данные преобразуются в концентрации моляльности, в единицах которых производится расчет. На рисунке 2.5 приведен пример ввода новых данных.

Ввод данных		
	мг/кг	мг-экв/кг
NH ₄ ⁺	0	0
K ⁺	0	
Na ⁺ (+K ⁺)		100
Mg ²⁺	0	
Ca ²⁺	0	300
Sr ²⁺		
Fe ²⁺		
Fe ³⁺		0
Mn ²⁺		
Zn ²⁺		
Cu ²⁺	0	
Al ³⁺		
F ⁻		
Cl ⁻		100
S ²⁻	0	0
SO ₄ ²⁻		200
CO ₃ ²⁻		200
HCO ₃ ⁻		
BO ₂ ⁻	0	0
SiO ₂ ²⁻		0
PO ₄ ³⁻		
NO ₃ ⁻	0	
NO ₂ ⁻		
O ₂ , р-ств.		
CO ₂ , р-ств.		
p(O ₂) в воздухе, атм.		0
p(CO ₂) в воздухе, атм.		0
Fe ₂ O ₃ (+Al ₂ O ₃), нер-ств.	0	
SiO ₂ аморфный	0	
Взвешенные вещества	0	
Мутность, ед. NTU		
Прозрачность, см		0
Цветность, град Pt-Co		0
Нефтепродукты	0	
Редокс-потенциал, В (Eh)		0
Окисляемость, мгO ₂ /кг	0	
Сухой остаток (105 С)		
Прокаленный остаток		
Нерастворимый остаток		
Ж-общ		
Ж _{мг} /Ж-общ, % (мг-экв/кг)		
Щ м/о		
Щ ф/ф		0
Щ гум		
УЭП, мкСм/см		
pH, единицы		7

Дата	
Водоисточник	Волга
Температура воды, °С	25
Географическое расположение	Казань
Потребитель воды	КТЭЦ-2
Расход воды, т/ч	
Вид обработки	нет
Температура обработки, °С	25
Давление, атм	1
Реагентная обработка воды	
Доза Ca(OH) ₂ , мг-экв/кг	0
Доза FeSO ₄ , мг-экв/кг	0
Доза CaCl ₂ , мг-экв/кг	0
Доза NaOH, мг-экв/кг	0
Доза Na ₂ CO ₃ , мг-экв/кг	0
Доза флокулянта, мг/кг	
Доля FeSO ₄ в техн. пр-те, %	
Сод. CaO в техн. пр-те, %	0
Сод. нер-ств. в-в в Ca(OH) ₂ , %	
Доза Al(OH) ₃ /2Clm/2, мг-экв/кг	0
Модуль основности ГХА	0,33
Доза Al ₂ (SO ₄) ₃ , мг-экв/кг	0
Затравка CaCO _{3(ж)} , г/кг воды	0
Ср. размер частиц CaCO ₃ , мм	1
Добавка Mg(OH) _{2(ж)} , г/кг воды	0

Рис. 2.5–Ввод данных по составу воды и условиям обработки в программе «Вода -10-Р» (КГЭУ)

После преобразования концентраций программа проводит первичный анализ введенных данных (рисунок 2.6). Если отклонение от электронейтральности не превышает 1 отн.%, появляется сообщение о правильности ввода. Если отклонение выше, пользователю предлагается проверить данные и внести корректировку данных. На поле программы возникают подсказки по заполнению ячеек.

Исходная вода. Предварительный расчет. Рекомендации.			
	мг/кг	мг-экв/кг	моль/кг
NH ₄ ⁺	0	0	0
K ⁺	0	0	0
Na ⁺ (+K ⁺)	2299	100	0,1
Mg ²⁺	0	0	0
Ca ²⁺	6012	300	0,15
Fe ²⁺	0	0	0
Fe ³⁺	0	0	0
Mn ²⁺	0	0	0
Cu ²⁺	0	0	0
Zn ²⁺	0	0	0
Sr ²⁺	0	0	0
Al ³⁺	0	0	0
F ⁻	0	0	0
Cl ⁻	3545,3	100	0,1
S ²⁻	0	0	0
SO ₄ ²⁻	9606	200	0,1
CO ₃ ²⁻	6001,2	200	0,1
HCO ₃ ⁻	0	0	0
BO ₃ ⁻	0	0	0
SiO ₃ ²⁻	0	0	0
PO ₄ ²⁻	0	0	0
NO ₂ ⁻	0	0	0
NO ₃ ⁻	0	0	0
O ₂ , раств.	8,275464	1,034433	0,0002586
CO ₂ , раств.	0	0	0
Fe ₂ O ₃ (+Al ₂ O ₃), нераств.	0	0	0
SiO ₂ , аморфный	0	0	0
CaCO ₃₍₁₀₀₎	0	0	0
Mg(OH) ₂₍₁₀₀₎	0	0	0
Взвешенные в-ва	0	0	0
Нефтепродукты	0	0	0
Окисляемость, мгO ₂ /кг	0	0	0
Сухой остаток (расч)	25693,2	3000	
ПСО (расч); ппп, %	20472,16	20,32	
Солеосодержание (расч)	27463,5		
pH(25С)			7
Редокс-потенциал, В Еп	0,8136		
Жобщ		300,00	
Жк		200,00	
Жнк		100,00	
Шгум (не Шг/гум)	0	0,00	0
Шобщ		200,00	

Дата	10 июл 18
Водоисточник	Волга
Температура воды, К	298
Географическое расположение	Казань
Потребитель воды	КТЭЦ-2
Т/д система	закрытая
Давление, атм	1
Темп. обработки, К	298

Проверка правильности и коэффициенты	
Σ _к , мг-экв/кг	400,00
Σ _а , мг-экв/кг	500,00
Откл. ал/нейт., отн. %	-11,111
l, моль/кг	0,800
γ ₊	0,628
γ ₋	0,155
γ _± (γ _±)	0,015
Na ⁺ по эл/нейт., мг/кг	4508,000

Рекомендации по обработке воды.	
Обработка солями алюминия	
D _к (по Мещерскому), мг-экв/кг	0,525
D _с (по СН), мг-экв/кг	0,52404
Обработка солями Fe и щелочн реагентом	
D _к (по Голубцову), мг-экв/кг	0,5
Группа воды (по D _к)	1
(выделения Mg2+ не требуется)	
D _к (по Ру)	200,50
D _с (расч)	не требуется
D _с (по Голубцову)	101,60

Критерии стабильности воды	
Индекс Ланжелье, J _л	5,730
возможны карбонатные отложения	
Индекс Ризнера, iR	-4,4596
интенсивные отложения	
Индекс Ларсона	0,03
среда некоррозионна	
Кесил	50,6
среда некоррозионна	
Кристаллизационный напор, η	536782

Характеристика воды	соленая
Класс воды (по Алекину)	сульфатный
Группа воды (по Алекину)	кальциевая
Тип воды (по Алекину)	2 тип - смешанная
Жесткость (группа воды)	очень высокая (очень жесткая)
Минерализация	высокая
Прозрачность воды	прозрачная
Загрязненность органикой	малая
Цветность	очень малая
Стабильность воды	возможно выделение CaCO ₃

Рис. 2.6—Предварительный анализ воды в программе «Вода -10-Р» (КГЭУ)

Учет комплексообразования в растворе показывает, что вода находится в стабильном состоянии близком к пересыщению по карбонату кальция, образования твердой фазы которого не происходит, пока вода находится в температурном диапазоне, отвечающем стабильному состоянию. Расчетное значение рН в представленном примере составляет 7,90, что близко к экспериментальному значению 7,87.

2.2 Методика проведения лабораторных исследований

В данной работе описана исследовательская лабораторная деятельность, которая проводилась на трех разных ТЭС: Нижнекамская ТЭЦ-1, Казанская ТЭЦ-3, Ново-Салаватская ТЭЦ. Справки об использовании результатов приведены в приложении. В ходе исследовательской работы были использованы лабораторные методики определения жесткости, щелочности воды, а также определение сульфат-ионов двумя различными способами (титрованием и УФ-спектроскопией).

2.3 Методики измерений и анализа физико-химических показателей качества вод ТЭС

Физико-химический анализ показателей качества вод на НК ТЭЦ-1, выполнял химическими лабораториями:

- 1) СПЛ – санитарно-промышленная лаборатория;
- 2) ВХЛ – водно-химическая лаборатория.

Пробы воды отбирались из разных точек. Далее все пробы были отправлены в лаборатории, где и проводились лабораторные анализы. В основе выполнения физико-химического анализа показателей качества воды НК ТЭЦ-1 лежат методики отвечающие требованиям стандартизации и нормативно техническим, регламентирующим документам: (РД 34-37.523.7-88, РД 34-37.523.8-88, РД 34-37.523.9-88, РД 34-37.523.10-88, ОСТ 34-70-953.1-88, ОСТ 34-70-953.2-88, ОСТ 34-70-953.3-88, ОСТ 34-70-953.4-88, ОСТ 34-70-953.5-88, ОСТ 34-70-953.6-88, ОСТ

34-70-953.13-90, ОСТ 34-70-953.14-90, ОСТ 34-70-953.15-90, ОСТ 34-70-953.16-90, ОСТ 34-70-953.17-90, ОСТ 34-70-953.18-90, ОСТ 34-70-953.19-91, ОСТ 34-70-953.20-91, ОСТ 34-70-953.21-91, РД 34.37.528-94, ПНД Ф 14.1:2.159-2.000, РД 34.37.310-97, ОСТ 34-70-953.22-90, ОСТ 34-70-953.23-90, ОСТ 34-70-953.24-90, ОСТ 34-70-953.25-90, ОСТ 34-70-953.26-90). Имеется ряд приборов МАРК прошедших проверку. В водно-химической лаборатории в филиале ОАО «ТГК-16» Нижнекамская ТЭЦ-1, был проведен следующий ряд анализов воды: жесткость общая, жесткость кальциевая, жесткость магниевая, щелочность общая, щелочность по фенолфталеину, кремнекислота в пересчете на SiO_2 , окисляемость перманганатная, нефтепродукты, хлориды, свободная углекислота, сульфаты, взвешенные вещества, железо, натрий, рН, нитраты, нитриты, аммонийный азот в пересчете на NH_3 , общая минерализация (сухой остаток), прокаленный остаток, удельная электропроводность, кислотность, ХПК. В соответствии со следующими нормативными документами: ПНД Ф 14.1;2.98-97, ПНД Ф 14.1:2:3.98-97, ПНД Ф 14.1:2.98-97, ПНД Ф 14.1:2.245-07, ПНД Ф 14.1:2:3:4.245-2007, ПНД Ф 14.1:2.215-06, ПНД Ф 14.1:2:4.154-99, ПНД Ф 14.1:2:4.128-98, ПНД ф 14.1:2.96-97, ПНД Ф 14.1;2.242-07, ПНД Ф 14.1:2.159-2000, ПНД Ф 14.1:2.110-97, ПНД Ф 14.1:2:4.50-96, ПНД Ф 14.1;2;4.138-98, ПНД Ф 14.1:2:3:4.121-97, ПНД Ф 14.1:2:4.4-95, ПНД Ф 14.1:2.3-95, ПНД Ф 14.1;2.206-04, ПНД Ф 14.1:2:4.114-97, ПНД Ф 14.1:2:4.261-10, ПНД Ф 14.1:2:4.132-98, ПНД Ф 14.1:2:4.248-07, ПНД Ф 14.1:2.100-97.[49]

2.4 Оборудование ВПУ и нейтрализация стоков на НК ТЭЦ-1

Исследовательская работа проводилась на Нижнекамской, Казанской и Ново-Салаватской ТЭС. Поэтому в описании данной части участвуют три ВПУ.

Основными проблемами водопользования на Нижнекамской ТЭЦ-1 (ПТК-1) филиале ОАО «ТГК-16» являются:

– большой объем высокоминерализованных СВ с ВПУ ХВО-1 и 2 на Нижнекамской ТЭЦ-1 (НК ТЭЦ-1) (ПТК-1) филиале ОАО «ТГК-16». В среднем их объем составляет 500 т/ч или до 25 % от производства ХОВ;

– содержание сульфатов в СВ на НК ТЭЦ-1 сильно завышено и составляет порядка 2-16 г/л SO_4^{2-} при нормативе 800 мг/л. За превышение сброса сульфатов со СВ НК ТЭЦ-1 выплачивает штрафы составляющие более 100 млн. руб./год;

– высокий удельный расход химических реагентов в т.ч. серной кислоты на регенерацию (110 г 100% H_2SO_4 /моль экв. катионов и более);

Обессоливающая установка химического цеха №1 Нижнекамской ТЭЦ-1 служит для приготовления обессоленной воды, восполняющей потери конденсата и пара. Оборудование обессоливающей установки показано на рисунок 2.8.

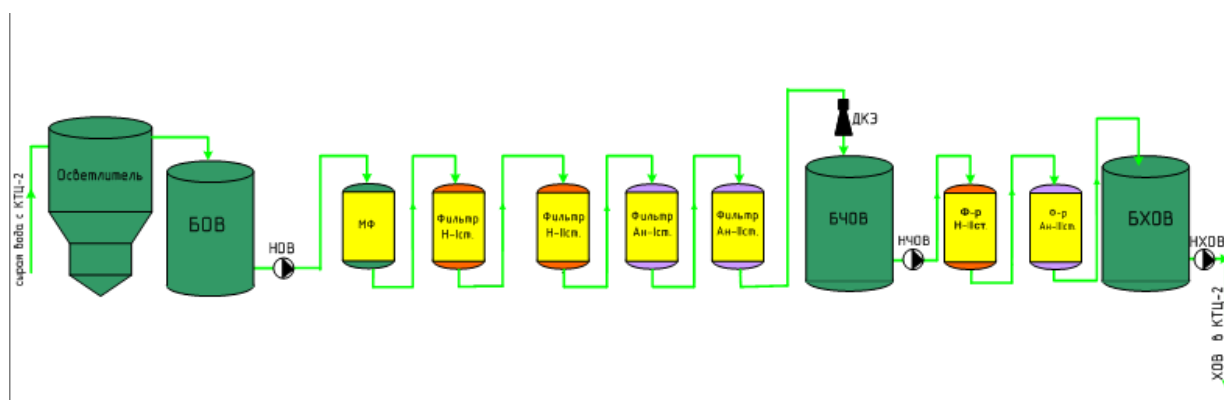


Рис. 2.8 –Принципиальная схема ВПУ ХВО-1 Нижнекамской ТЭЦ-1 филиала ТГК-16

В состав химического цеха №1 входят следующие оборудования:

1) Установка химического обессоливания воды.

Обессоливающая установка предназначена для получения обессоленной воды, идущей на восполнение потерь пара и конденсата в пароводяном цикле котлов высокого давления, а также на покрытие потерь конденсата в производственном цикле. Источником исходной воды является река Кама.

Установка выполнена по схеме известкования и коагуляции воды в осветлителях (8 шт.), осветление воды на механических фильтрах (17 шт.), полного трехступенчатого обессоливания Н-катионирование в фильтрах 1 и 2 ступени ($\text{H}_{\text{бл}}$. 21шт.), анионирование в фильтрах 1 и 2 ступени ($\text{An}_{\text{бл}}$. 18шт.), Н-катионирование

в фильтрах 3 ступени (Н_{шст.} 17шт.), анионирование в фильтрах 3 ступени (Ан_{шст.} 18шт.).

Проектная производительность установки в соответствии с «Заключением Управления экспертизы проектов и схем Минэнерго СССР» № Э-132 от 31.08.78г. составляет 1650 т/час.

Согласно решения технического совета ПЭО «Татэнерго» о выводе в консервацию части резервного оборудования Нижнекамской ТЭЦ-1 с последующим демонтажем от 04.05.1999г., утвержденное главным инженером ПЭО «Татэнерго» Ю.В. Щелоковым, в целях уменьшения количества длительно неработающего оборудования, оптимизации режимов на электростанции и снижения затрат на ремонт и обслуживание, оборудования по ХВО-1 согласно было демонтировать:

- механические фильтры №16-20;
- Н-катионитовые фильтры 1 и 2 ступени №22-30;
- анионитовые фильтры 1 и 2 ступени №12, 13, 17, 19, 20, 21;
- анионитовые фильтры 3 ступени №15, 16, 17;
- осветлитель №2;
- компрессорная установка.

Согласно расчета химической службы Нижнекамской ТЭЦ-1 фактическая производительность оставшегося в работе оборудования, обессоливающей установки ХВО-1 составляет 1350т/час.

2) Установка конденсатоочистки.

Установка обессоливания конденсата предназначена для очистки конденсата от продуктов коррозии железа и растворимых солей жесткости, кремневой кислоты.

Установка по проекту была выполнена по схеме сбора загрязненных стационарных конденсатов и возвратного производственного конденсата в баках, обезжелезивания конденсатов на 3-х камерных горизонтально-намывных целлюлозных фильтрах (7шт.), умягчения в Na-катионитовых фильтрах (8шт.).

Проектная производительность установки – 1500т/час.

В 2005 г. установка очистки стационарного конденсата переведена на обессоливание конденсата по схеме: Механический фильтр (2шт.) → Н-катионитовый фильтр (2шт.) → анионитовый фильтр (2шт.) → КТЦ-2.

Производительность установки обессоливания конденсата составляет 270 т/час.

3) Установка подготовки воды для подпитки теплосети.

Установка приготовления подпитки теплосети предназначена для восполнения потерь воды в тепловых сетях с закрытым водозабором.

По проекту установка была выполнена по схеме известкования и коагуляции воды в осветлителях, осветление воды на механических фильтрах и одноступенчатое Na-катионирование воды. Установка предварительной очистки воды для ХВО, теплосети и обессоливающей установки – общая.

Производительность установки – 150 т/час.

С 2004 года подпиточную воду для теплосети готовят методом подкисления осветленной воды после механических фильтров Н-катионированной водой.

Производительность установки – 300т/час.

Приготовление химически обессоленной воды на ВПУ ХВО-2 производится двумя методами:

Первый метод осуществляется по схеме двухступенчатого обессоливания:

I. Предочистка: очистка воды методом осаждения в осветлителях в результате проведения коагуляции и известкования с последующим осветлением на механических фильтрах.

II. Окончательная обработка: последовательное фильтрование через водород-катионитные фильтры первой ступени, а затем ступенчато через анионитные фильтры 1 ступени, водород-катионитный фильтр 2 ступени и анионитный фильтр 2 ступени.

Второй метод производится с использованием установки обратного осмоса и установки непрерывной электродеионизации.

После П/О вода поступает на натрий-катионитные фильтры, а затем на установку обратного осмоса, где происходит частичное обессоливание. После

установки обратного осмоса вода подается на установку непрерывной электродеионизации для финишной доочистки. Затем обессоленная вода поступает в коллектор обессоленной воды. Принципиальная схема ВПУ ХВО-2 Нижнекамской ТЭЦ-1 филиала ТГК-16 изображена на рисунке 2.9.

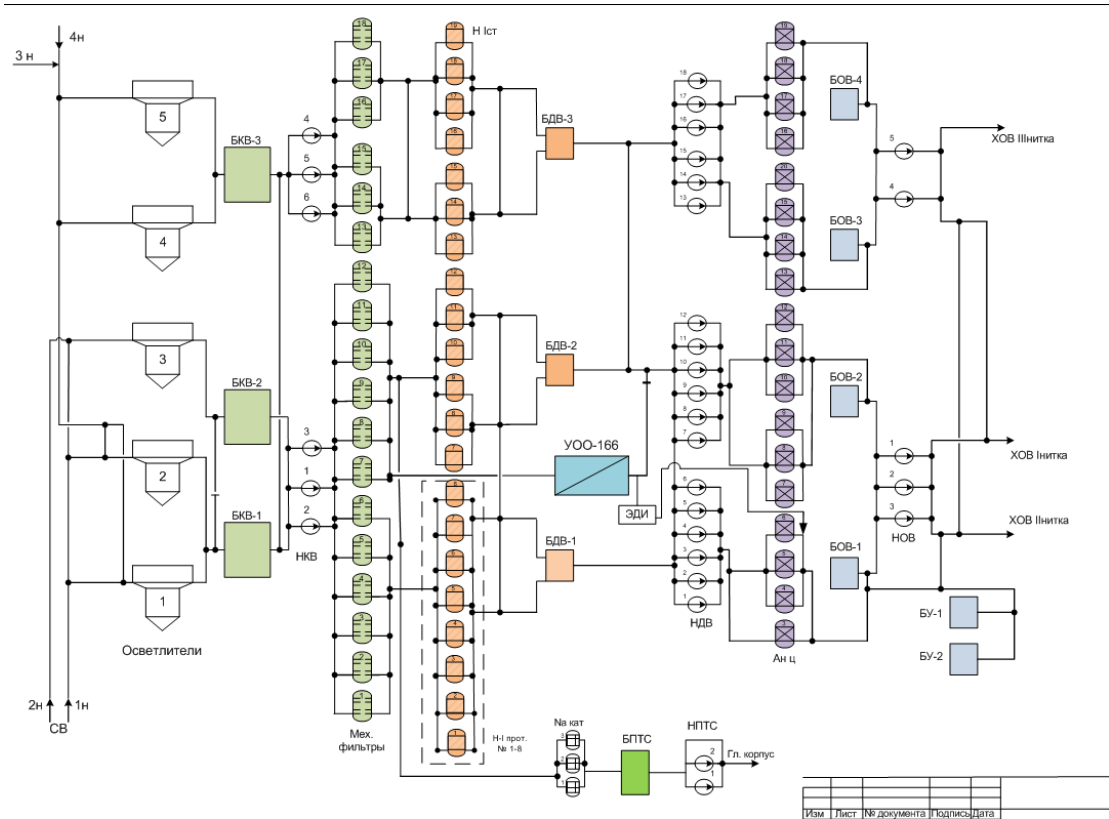


Рис. 2.9 – Принципиальная схема ВПУ ХВО-2 Нижнекамской ТЭЦ-1 филиала ТГК-16

Предварительная очистка исходной воды перед УОО осуществляется по следующей схеме: осветлитель ВТИ-630 (известкование с коагуляцией) – механический фильтр, загруженный антрацитом, – умягчение на Na-катионитных фильтрах.

2.4.1 Установка регенерации извести Нижнекамской ТЭЦ-1

Установка регенерации извести (УРИ) использовалась для вторичной переработки шламовых вод ХВО-2 НК ТЭЦ-1. С последующим снижением

влажности шлама на ленточном фильтр-прессе, обжиганием его в печи и подачей на кирпичный завод, расположенный на территории НК ТЭЦ-1.

Сейчас УРИ находится на консервации, со следующим оборудованием, представленным в таблице в приложении.

Оборудование установки УРИ в течение нескольких лет находилось на консервации, рисунок 2.10.



а)



б)

Рис. 2.10 –Состояние осветлителя ВТИ-63И

а) верхняя часть осветлительной колонки, б) нижняя конусная часть

2.4.2 Методика проведения промышленных испытаний по снижению сульфатсодержащих продуктов в сточных водах.

Цель: определить количество сульфат-ионов после использования шлама

Задачи: провести реакцию нейтрализации со шламом, доосадить сульфат-ионы с помощью хлорида кальция, определить остаточное количество сульфат-ионов, составить баланс.

Ход работы:

1. Приготовление модельного раствора.

Для приготовления модельного раствора, с содержанием сульфат-ионов 10 г/л, необходимо взять в равных количествах, 5 г/л серной кислоты (H_2SO_4) и сульфата натрия (Na_2SO_4). Учитывая, что концентрация серной кислоты для анализа 96%, то необходимо сделать перерасчет на 100% чистого вещества.

$$n = \left(\frac{100\%}{96\%}\right) * 5\text{г/л} = 5,2\frac{\text{г}}{\text{л}} \quad (2.19)$$

Серная кислота 96% представляет собой жидкость, поэтому для удобства дозирования необходимо сделать перерасчет в мл. При этом учитывается плотность серной кислоты $\rho=1,8355$ г/мл. Расчет необходимого объема кислоты проводится по формуле:

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{5,2\text{г/л}}{1,8355\text{г/мл}} = 2,84 \text{ мл} \quad (2.20)$$

Для удобства дальнейших расчетов необходимо пересчитать концентрацию составляющих веществ в моль/л.

$$C_m = \frac{P}{M_m} \quad (2.21)$$

где, C_m – концентрация в моль/л, P – концентрация в г/л, M_m – молярная масса, г/моль.

$$c_x(H_2SO_4) = 0,051 \text{ моль/л.}$$

$$c_x(Na_2SO_4) = 0,035 \text{ моль/л}$$

Отсюда общее содержание сульфат-ионов составит 0,086 моль/л.

2. Подготовка шлама.

Шламовые воды с ТЭС фильтровались на бумажном фильтре и шлам высушивался при комнатной температуре. Шлам добавляли к сульфатным растворам в различном мольном отношении. Например при мольном соотношении 1:1 необходимо взять шлам вы количестве: $m(\text{шлама}) = M_m * C = 100 \text{ г/моль} * 0,086 \text{ моль/л} = 8,6 \text{ г/л}$.

3. Проведение реакции нейтрализации.

В лабораторный стакан с модельным раствором помещают электроды для измерения солесодержания (ppm) и pH. Далее добавляют шлам в необходимом количестве и следят за изменениями показаний прибора при непрерывном перемешивании раствора. Полученные значения записывают в таблицу.

После того, как рН и УЭП установились и в течение некоторого времени не меняют свое значение, то необходимо добавить еще обезвоженный шлам в таком же количестве.

В ходе реакции в стакане можно наблюдать два вида осадка: коричневый, который сразу оседает на дно и белый осадок (CaSO_4).

После окончания реакции, осадок отделяли и высушивали при комнатной температуре.

У фильтрата определяли показатели рН и УЭП. В фильтрате содержится сульфат натрия, который растворим в воде, для его осаждения необходимо добавить хлорид кальция (CaCl_2). Количество хлорида кальция принято взять в соотношении 1:1:

$$m(\text{CaCl}_2) = M_m \cdot C = 111 \text{ г/моль} \cdot 0,086 \text{ моль/л} = 9,55 \text{ г/л} \quad (2.22)$$

Далее смотрели кинетику реакции предложенным выше способом. Данные сводятся в таблицу.

После того как реакция закончилась, осадок отделяли от раствора и измеряли характеристики раствора (рН и УЭП). Осадок высушивали при комнатной температуре.

4. Отделение сульфатов с помощью двухводного хлорида бария.

$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ необходимо взять в соотношении с сульфатами 1:1:

$$m(\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = M_m \cdot C = 163 \text{ г/моль} \cdot 0,086 \text{ моль/л} = 14,02 \text{ г/л} \quad (2.23)$$

Для приготовления раствора хлорида бария брали фиксагал 0,1г-экв

Для осаждения сульфатов хлоридом бария брали два раствора: модельный и фильтрат:

$$m(\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = C(\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot M_m(\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})/2 \quad (2.24)$$

$$m = 0,1 \cdot 163/2 = 8,15 \text{ г} \quad (2.25)$$

8,15 г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ растворяли в 250 мл дистиллированной воды.

Исследуемые растворы и осадитель $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ смешивали в равных количествах и нагревали, для того чтобы реакция прошла более полно. После окончания реакции растворы фильтровали, а фильтры высушивали и взвешивали [33-36].

Технические и химические показания снимали непрерывно, с помощью контрольно-измерительного прибора «Монитор РНТ-028» рН-метр Adwa AD 100, кондуктометр AD 203, 204.

Точки отбора проб воды и шлама при проведении эксперимента на Нижнекамской ТЭЦ-1 ХВО-2:

- Точка 0: Из бака нейтрализатора БН УНСВ.

- Точка 1: Из бака БШВ УРИ (при начале эксперимента и через каждый час в ходе эксперимента).

- Точка 2: Из осветлителя ВТИ 63И (в начале эксперимента и каждый час при проведении эксперимента). С верхней части и нижней части на следующий день после проведения эксперимента.

- Точка 3: Из бака БСН УРИ (при переливе).

- Точка 4: Из ячейки шлама.

2.5 Выводы по главе

Уточнена математическая модель для расчета термодинамического состояния высокоминерализованных, многокомпонентных и многофазных сульфатсодержащих компонентов. Проведена модернизация программы «Вода-10-Р» (КГЭУ). Для проведения расчетов отобраны две программы «Вода-10-Р» (КГЭУ) и лучшая из зарубежных программ Visual MINTEQ 3.0 (Швеция).

Описаны методика и установка на которой проводились промышленные испытания на НК ТЭЦ-1. Описана методика и лабораторные методы определения показателей качества воды, в лабораторных исследованиях и опытно-промышленных испытаниях на Нижнекамской ТЭЦ-1.

ГЛАВА 3

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ В ВЫСОКОМИНЕРАЛИЗОВАННЫХ СУЛЬФАТНЫХ СИСТЕМАХ И РАСЧЕТ ВОДОКОМПОНЕНТНОГО БАЛАНСА ТЭС

3.1 Математическое моделирование насыщенных сульфатных растворов электролитов в закрытой и открытой термодинамических системах

С использованием компьютерных программ «Вода-10-Р» (КГЭУ) и Visual MINTEQ 3.0 (Швеция) были проведены расчеты термодинамического состояния насыщенных сульфатно-кальциевых систем. Расчеты представлены ниже в графическом виде, рисунки 3.1-3.4

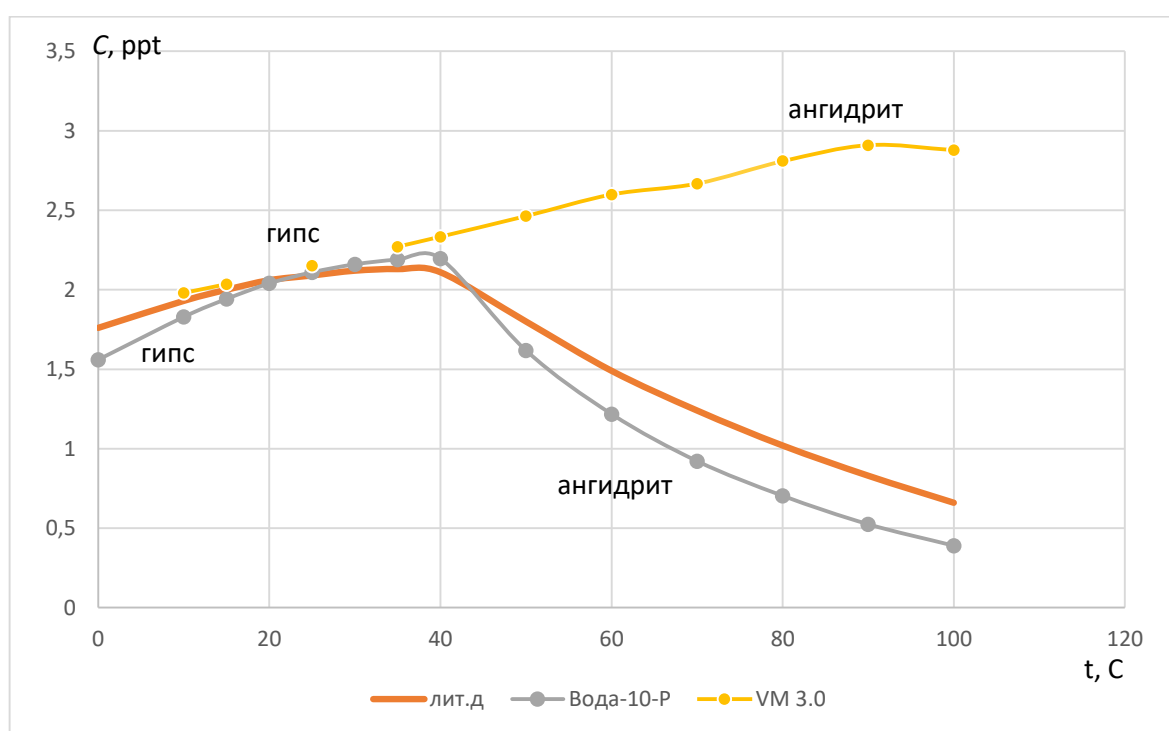


Рис. 3.1 – Растворимость и модификации сульфата кальция в воде. Расчет по программам («Вода 10-Р» (КГЭУ) и Visual MINTEQ 3.0)

На рисунке 3.1 представлены расчетные данные по растворимости сульфата кальция в воде от температуры и его переход в различные кристаллические

модификации. В сравнении с литературными данными. До 42 °С сульфат кальция находится в виде гипса, при температуре более 42 °С сульфат кальция осаждается в виде безводного ангидрита, при температуре выше 98 °С образуется полугидрат. По программе «Вода-10-Р» (КГЭУ) получены более близкие результаты к литературным.

Интересно влияние избытка серной кислоты или иона кальция на растворимость малорастворимого сульфата кальция (рисунок 3.2)

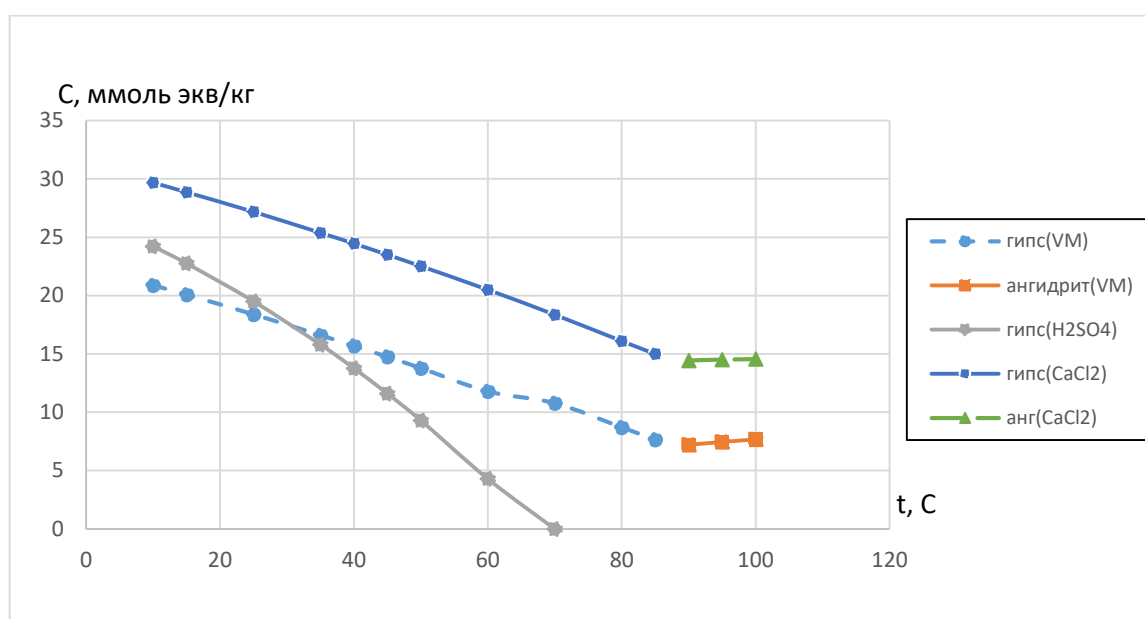


Рис. 3.2 – Влияние температуры и добавок серной кислоты и хлорида кальция на растворимость соединений, к системе серная кислота-гидроксид кальция (эквивалентное содержание по 50 ммоль экв/кг)

Добавление серной кислоты снижает растворимость гипса при температурах до 30 °С и увеличивает растворимость гипса при температурах выше 30 °С.

На рисунке 3.3 показано действие различных кальцийсодержащих реагентов. Из вероятных кальцийсодержащих реагентов выбраны гашеная известь и карбонат кальция. Первый традиционно используется на ТЭС для нейтрализации кислых СВ перед сливом. Второй является основой карбонатного шлама П/О. Таким образом подтверждаются данные эмпирических исследований. Добавление растворимых

соединений кальция ожидаемо увеличивает образование гипса и снижает содержание растворимых сульфатов.

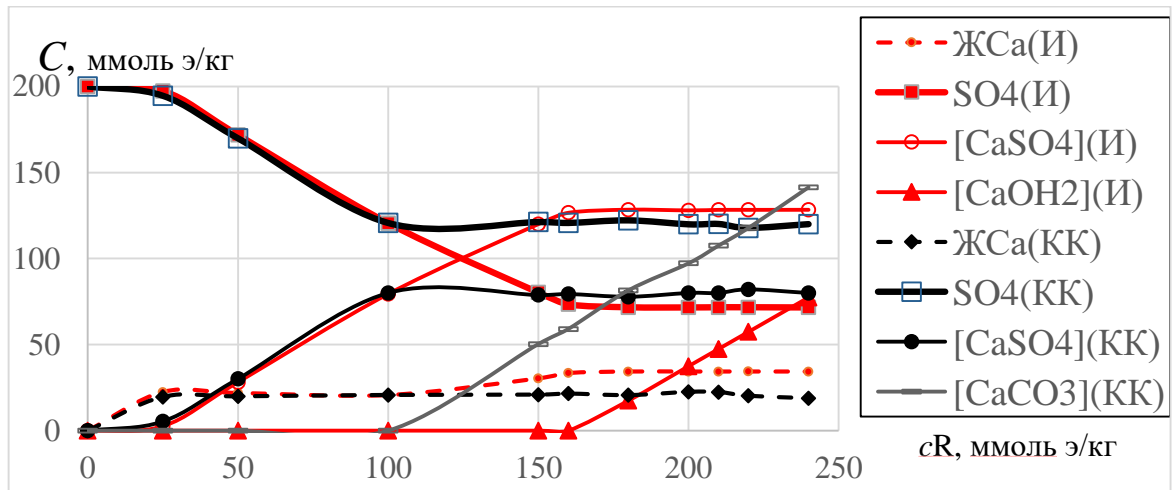


Рис. 3.3 – Действие различных кальцийсодержащих реагентов при нейтрализации высокоминерализованных сульфатных растворов

И-гашеная известь в закрытой системе; КК – карбонат кальция в открытой системе.

Далее рассматривалось влияние типа термодинамической системы (открытая или закрытая) при нейтрализации кислых сульфатных растворов карбонатом кальция, рисунок 3.4.

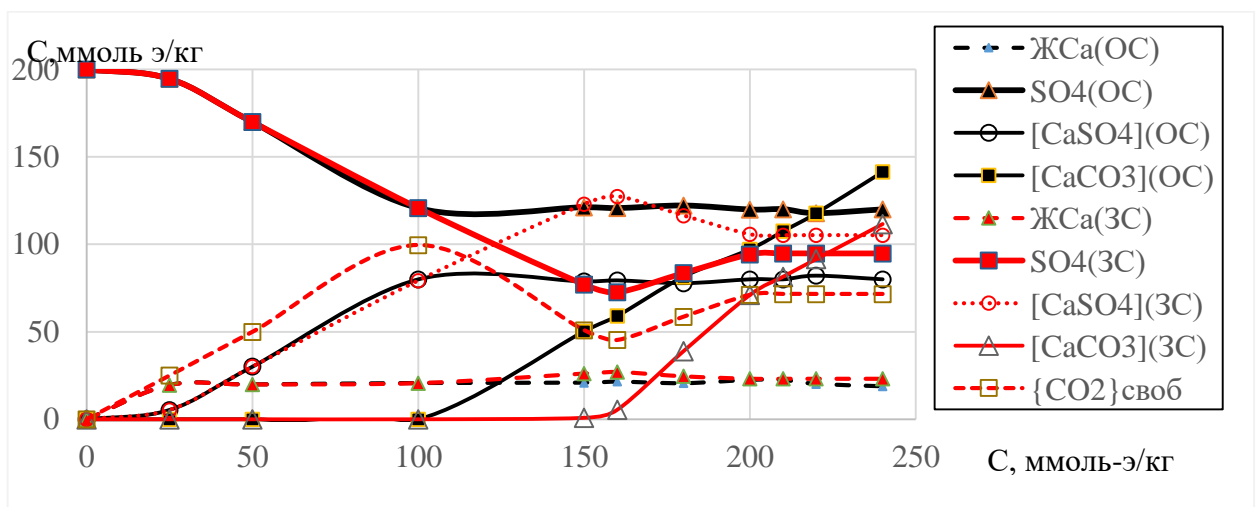


Рис. 3.4–Влияние типа термодинамической системы при нейтрализации кислых сульфатных растворов карбонатом кальция

Из полученных расчетным путем результатов можно сделать выводы:

- в открытой системе карбонат кальция реагирует только с кислотой с образованием нерастворимого сульфата кальция в форме гипса. При достижении нейтральной среды ($\text{pH} \approx 6,5$) реакция прекращается и взаимодействие с карбоната кальция с сульфат-ионом не происходит;

- в закрытой системе содержание сульфат ионов снижается, при этом в аналогичной пропорциональности увеличивается содержание гипса. В закрытой системе (без удаления CO_2) реакция протекает глубже и заканчивается при 1,5 - кратном расходе карбоната кальция. При этом достигается 1,5 кратный уровень образования сульфата кальция (гипса) с одновременным снижением остаточного содержания сульфатов до минимального уровня ≈ 73 ммоль/кг (3500 мг/кг).

Сравнили действия гидроксида кальция и карбоната кальция на нейтрализацию кислых сульфатных растворов. В крайних термодинамических условиях: гидроксид кальция в закрытой системе и карбонат кальция в открытой системе наблюдаются максимальные различия в результатах обработки. При действии гидроксида кальция остаточное содержание сульфатов ≈ 72 ммоль э/кг, при действии карбоната кальция - ≈ 120 ммоль э/кг. Но это крайние идеальные случаи. В открытой системе на атмосферный воздух при действии гидроксида кальция, что будет, например, при перемешивании реакционной смеси воздухом, результаты обработки становятся аналогичными как при обработке карбонатом кальция. И, наоборот, закрытые системы при действии карбоната кальция приближает результат к действию гидроксида кальция в закрытой системе. Учитывая, что в реальности наиболее вероятен промежуточный вариант между идеальными случаями, можно предполагать, что результат действия гидроксида кальция и карбоната кальция будет примерно одинаковым.

В любом случае из результатов расчетов следует, что более глубокое осаждение сульфатов будет в закрытой системе. Это означает, например, что перемешивание реакционной смеси барбатажем воздуха нежелателен.

3.2 Системный анализ водооборота и водокомпонентный баланс филиала ОАО «ТГК-16» Нижнекамская ТЭЦ-1 (ПТК-1)

Целью работы на данном этапе было определение источников загрязнения состава отходов и пути их перемещения. При анализе структуры водооборота и расчета баланса компонентов на НК ТЭЦ-1, использовали приемы системного анализа [17].

НК ТЭЦ-1 условно представляли, как систему с уровнями организации:

I уровень – вся ТЭС –ХТС или ЭТС;

II уровень – узлы и установки;

III уровень – элементы ЭТС или отдельные аппараты, классифицируемые по типу работы.

Все элементы связаны потоками воды. Целью расчета было количественное и качественное определение всех материальных потоков.

При расчете водокомпонентного баланса были использованы многолетние данные, предоставленные ПТО ХВО-1 и ХВО-2 НК ТЭЦ-1. Способ расчета – по материальному балансу элементов ХТС (аппаратов)и узлов (установок) ХТС по принципу «черного ящика».

3.2.1 Водокомпонентный баланс исходной воды (р. Кама) и циркуляционной воды СОО НК ТЭЦ-1

На первом этапе проведен расчет подсистемы СОО. Исходная вода из р. Кама поступает в СОО НК ТЭЦ-1. Здесь в результате теплового воздействия и массообменных процессов в БГ происходит существенное изменение водокомпонентного баланса. Часть воды испаряется, а часть уносится с паром (так называемый капельный унос (K_u)). При этом происходит концентрирование примесей в циркуляционной воде СОО. По формулам 3.1 и 3.2, формулы для рассчитывается коэффициент упаривания (K_u) и коэффициент концентрирования (K_k):

$$K_y = \frac{Q_{ИВ}}{Q_{ИВ} - Q_{ИСП}} \quad (3.1)$$

$$K_k = \frac{C_{iХЦ}}{C_{iИВ}} \quad (3.2)$$

где $Q_{ИВ}$, $Q_{ИСП}$ – добавка ИВ и испарение в башенной градирне (БГ), т/ч; C_i – концентрация i -го компонента, в исходной добавочной воде в СОО (ИВ) и «сырой» воде, забираемой в ХЦ (ХЦ).

Результаты расчетов сведены в таблицы 3.1 и 3.2.

Таблица 3.1–Упаривание воды и концентрирование по компонентам в СОО на НК ТЭЦ

Концентрирование компонент в цирк. воде СОО (K_k)	III кв. 2014 г. $K_y = 1,07$	II кв. 2014 г.	I кв. 2014 г. $K_y = 1,07$
SO_4^{2-}	1,04	1,074	1,07
Cl^-	1,038	1,01	0,97
Жо	0,983	0,997	0,97
Ca^{2+}	0,964	1	-
Mg^{2+}	1,176	-	-
Що	1,044	1,005	-
SiO_2	0,847	0,974	-
Ох	0,954	0,906	-
СО	1,004	-	-

Таблица 3.2–Компонентный баланс циркуляционной воды СОО Нижнекамской ТЭЦ-1
(среднемесячные значения за 2014 год)

Средний показатель	I квартал	II квартал	III квартал
K_y (по расходам воды)	1,07 (март)	–	1,033
K_k (SO_4)	1,07	1,074	1,04
K_k (Жо)	0,97	0,997	0,983
K_k (SiO_2)	–	0,974	0,847
K_k (ПО)	–	0,906	0,954
Отложения солей жесткости (на $CaCO_3$) в СОО, т/мес.	36,7	29,6	20,6
Отложения SiO_2 (на SiO_2) в СОО, т/мес.	–	1,7	2,5

В настоящее время «сырая» вода (исходная для ХЦ) на ХВО-1 и ХВО-2 забирается из системы оборотного охлаждения (СОО). Следует отметить, что «сырая» вода отличается от воды р. Кама, т.к. вода в СОО подверглась негативному воздействию в БГ, а именно:

(1) за счет испарения в БГ вода СОО частично концентрируется. Коэффициент упаривания (K_u) по данным за 2014 год в среднем составил 1,07. Коэффициент концентрирования по сульфатам 1,07, что полностью совпадает с значением коэффициента упаривания. Это означает, что солесодержание в циркуляционной воде СОО и, соответственно, сырой воде, поступающей в ХЦ на 7% выше, чем в исходной Камской воде. Соответственно, на установках обессоливания расход реагентов (H_2SO_4 и $NaOH$) на 7% выше, чем было бы при питании непосредственно Камской водой. Соответственно, содержание сульфатов в сточных водах ХОУ ХВО-1 и ХВО-2 тоже на 7% повышено.

(2) Кроме того, за счет испарения и удаления свободной CO_2 в БГ происходит подщелачивание (увеличение pH) циркуляционной воды. В результате, как показывают расчеты из циркуляционной воды в СОО происходит осаждение малорастворимых солей жесткости (Ca , Mg) с оборота в основном в виде $CaCO_3$ и силикатов в основном в виде $SiO_2 \cdot nH_2O \cdot mFe_2O_3 \cdot pMgO$, высокомолекулярных органических веществ (гумусовые вещества) в виде гуматов и фульватов. (таблица 3.2)

Расчет по данным ХЦ НК ТЭЦ-1 показывает, что объем отложений в СОО составляет десятки тонн в месяц (таблица 3.2.). С большой долей вероятности можно предположить, что отложения происходят в основном на поверхности трубок КТ за счет повышенной температуры и на элементах БГ (разбрызгивающие сопла, оросители) за счет испарения воды и местного концентрирования. Эти выводы подтверждаются результатами анализа отложений с трубок и трубной доски КТ, разбрызгивающих сопел и чаши БГ.

Кроме того, в отложениях с трубок КТ обнаружены органические вещества местного происхождения. Очевидно, что это продукты биообрастания.

Из полученных результатов можно сделать выводы:

(1) Для сокращения потребления реагентов на обработку воды при получении ХОВ и сокращения содержания сульфатов в стоках необходимо осуществить питание ХОУ исходной Камской водой, а не циркуляционной водой из СОО.

(2) Для предотвращения процессов образования отложений на КТ и БГ, и биообрастания в КТ необходима стабилизационная обработка циркуляционной воды СОО.

3.2.2 Баланс компонентов при обработке воды на Нижнекамской ТЭЦ-1 (ПТК-1) филиал ОАО «ТГК-16»

Сброс сульфатов со СВ представляет наибольшую проблему, поэтому, балансу по сульфатам уделено особое внимание. Основные реагенты, используемые для обработки воды – это сульфатсодержащие вещества – сульфат железа и серная кислота.

Источники поступления сульфатов в обрабатываемую воду НК ТЭЦ-1: исходная (сырая) вода и реагенты для обработки воды- коагулянт и серная кислота.

Рассчитаем поступление в воду сульфатов $\Delta C_{п/о}$ с коагулянтом ($FeSO_4$) на стадии предварительной очистки исходной воды.

$$\Delta C_{п/о} = D_k \cdot M_{Э} \quad (3.3)$$

где D_k – доза коагулянта, г/т;

$M_{Э}$ – масса эквивалента сульфата, 48 мг/ммоль экв или 48 г/т.

$\Delta C_{п/о}$ – увеличение содержания сульфатов на стадии предочистки воды, г/т

При дозе коагулянта (D_k) $\approx 0,5$ ммоль экв/л, добавка сульфатов составит 24 г/т. Учитывая, что среднее содержание сульфатов в исходной воде составляет 49,6 г/т, то содержание сульфатов в осветленной воде будет 73,6 г/т (49,6 г/т+24 г/т) или 1,53 ммоль экв/т. Таким образом анионный состав осветленной воды будет следующий (таблица 3.3).

Для дальнейших расчетов принимаем, что содержание анионов в осветленной воде 2,7 ммоль экв/л и катионов 2,7 ммоль экв/л.

Таблица 3.3 – Состав осветленной воды ВПУ НК ТЭЦ-1 (ХВО-2)

Ионы	С, г/т	С, ммоль экв/т
SO ₄ ²⁻	73,6	1,53
Cl ⁻	21,9	0,62
NO ₃ ⁻	1,32	0,022
SiO ₂	4,8	0,15
Итого		2,7

Удельный расход серной кислоты на удаление катионов (среднее за год) - 110 г/моль экв или 2,29 моль экв/ моль экв удаляемых катионов.

Тогда добавка H₂SO₄ (SO₄²⁻) в расчете на 1т осветленной воды составляет: 2,7 моль экв/т*2,29 моль экв/моль экв *48 г/моль экв = 296,8 г/т.

Удельный расход щелочи на удаление анионов (среднее годовое) 72,74 (г/г-экв) или при молярной массе эквивалента щелочи 40 г/моль экв -1,82 моль экв /моль экв анионов.

Среднее содержание анионов – 3,16 ммоль экв/л.

Добавка NaOH в расчете на 1 т осветленной воды = 2,7 ммоль экв/л × 1,82г экв/г экв а × 40 $\frac{г}{\text{моль} - \text{экв}}$ = 197 г/т.

Кратность увеличения солей в системе НК ТЭЦ при производстве ХОВ:

Анионов (SO₄²⁻): 1 моль экв+ 1 моль экв. · 2,29 $\frac{\text{мольЭКВ}}{\text{мольЭКВ}}$ = 3,29 / 1 = 3,29 раза.

Катионов (Na⁺): 1 + 1 · 1,82 = 2,82 = 2,82 раза.

Кратность увеличения сульфатов в воде:

Принимая, что сульфаты составляют 80 % от присутствующих в воде анионов,

$$3,29 / 0,8 = 4,1 \text{ раза,}$$

т.е. количество сульфатов возрастает при ионитной обработке воды в 4,1 раза.

На рисунке 3.5 представлен баланс ионитной ХОУ по сульфатам.

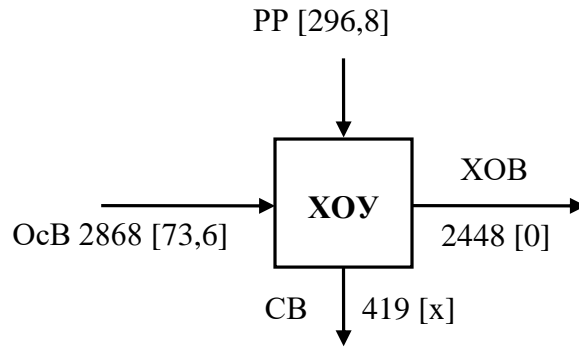


Рис. 3.5–Водокомпонентный баланс ионитной ХОУ НК ТЭЦ-1 по сульфатам

Цифрами указаны расходы воды, т/ч. В квадратных скобках указано содержание сульфатов, г/т.

Поступление сульфатов на ХОУ с ОсвВ и H_2SO_4 составляет:

$$\text{Поступление } SO_4 = \underbrace{2868 \text{ м/ч} \cdot 73,6 \text{ г/т}}_{\text{с ОсвВ}} + \underbrace{2868 \text{ м/ч} \cdot 296,8 \text{ г/т}}_{\text{с } H_2SO_4} = 1062,2 \text{ кг/ч}$$

Принимая, что ХОВ сульфатов не содержит и все сульфаты «уходят» с ХОУ со СВ, считаем, что, содержание сульфатов в стоке ХОУ

$$C(SO_4) = 1062 \text{ кг/ч} / 419 \text{ м/ч} = 2535 \frac{\text{г}}{\text{т}}$$

За счет разбавления другими стоками содержание сульфатов в общем стоке станции снижается и будет:

$$2535 \cdot \frac{419 \text{ т/ч}}{490 \text{ т/ч}} = 2168 \frac{\text{мг}}{\text{л}}$$

Полученное значение полностью совпадает с реальными цифрами содержания сульфатов в СВ НК ТЭЦ-1.

Водокомпонентный баланс ТЭЦ на октябрь 2014 г. приведен на рисунке 3.6.

Данные по балансу сульфатов сведены в таблицу 3.4.

Из представленных данных следует, что поступление сульфатов в воду НК ТЭЦ-1 почти на 80 % обеспечено за счет подачи серной кислоты на регенерацию Н-катионитных фильтров и на 86 % за счет сульфатсодержащих реагентов ($H_2SO_4 + FeSO_4$) на обработку воды.

Выход сульфатов со станции на 99 % происходит со СВ.

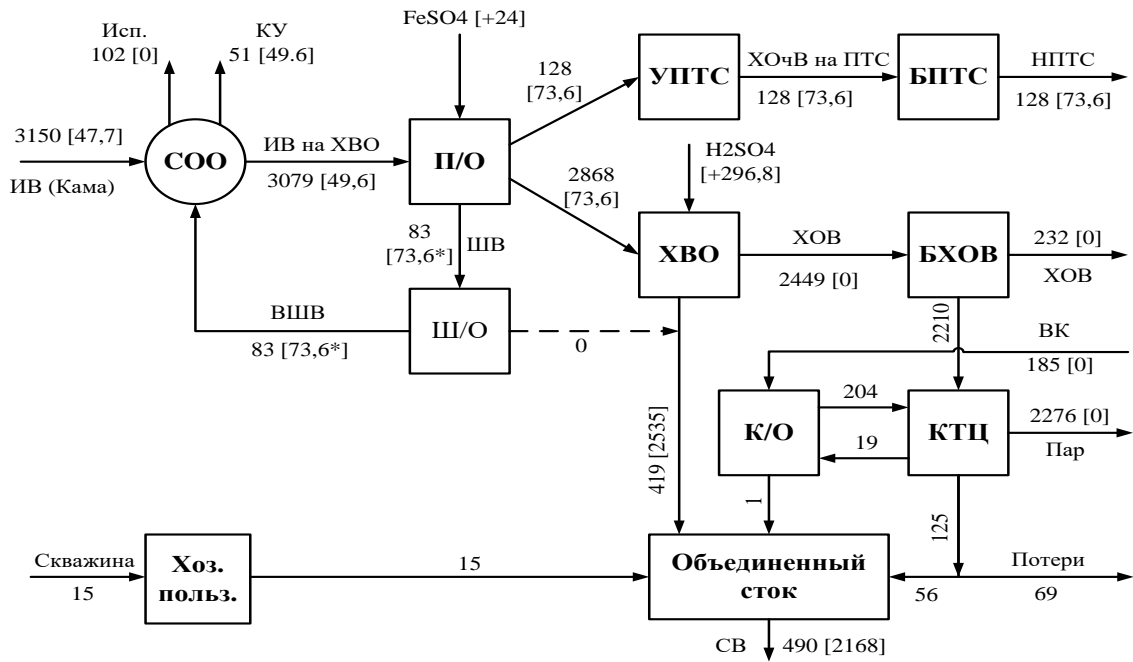


Рис. 3.6–Водокомпонентный баланс водооборота НК ТЭС-1 (структурная схема II-го уровня: узлы и установки, структура связей), расход воды, т/ч.
 [] – содержание сульфатов в потоках, г/т. Расчет без учета рецикла шламовых вод (ШВ).

Расчет баланса узла СОО НК ТЭС-1 приведен в таблице 3.4.

Таблица 3.4–Расчет баланса узла СОО Нижнекамской ТЭС-1 по сульфатам (октябрь 2014 г.)

№	Поступление сульфатов				Выход сульфатов			
	ИВ	Коагулянт	H ₂ SO ₄	Σ	ПТС	СВ ХОУ	КУ в БГ	Σ
Условный расход воды, т/ч	3150	3079	2868		128	419	51	
Сод. SO ₄ , г/т	47,7	24,0	296,8		73,6*	2535*	49,6	
Δm (SO ₄), кг/ч	150,3	73,9	851,2	1075,4	9,42	1062,2	2,53	1074,2
%, поступления /выхода от Σ	14,0	6,9	79,1	100	0,88	98,9	0,24	100

* без учета рецикла ШВ

ИВ – исходная вода в системе оборотного водоснабжения (СОО);

ПТС – подпитка теплосети;

СВ – сточные воды;

КУ – капельный унос в башенной градирни (БГ).

3.2.3 Водокомпонентный баланс Нижнекамской ТЭЦ-1 по катионам и анионам

В таблицах 3.5. и 3.6. представлены данные по балансу катионов и анионов в камской воде, исходной воде (ИВ) и воде, поступающей на обессоливание после П/О (ОсвВ). Дополнительное поступление Na со щелочью в расчете на 1 тонну осветленной воды на производство ХОВ проводится по данным ХЦ НК ТЭЦ-1. Весь Na в виде концентрата Na-солей образуется при регенерации An_I и An_{II} , а также на первой ступени при регенерации H_{II} .

Концентрат Na-солей предполагается использовать для предварительной регенерации H_I -фильтров.

Таблица 3.5 –Баланс катионов в производственных водах НК ТЭЦ-1 за 2014 г.

Квартал	ЖО, моль экв/т			Na, моль экв/т			* Поступление Na с NaOH, моль экв/т	Δm_{Na+} моль экв/т
	р.Кама	ИВ в ХЦ	ОсвВ	р.Кама	ИВ в ХЦ	ОсвВ		
I кв.	3,88	3,77	2,5	1,70	1,5	1,5	6,46	7,96
II кв.	3,25	3,24	2,4	1,36	1,37	1,37	5,06	6,43
III кв.	3,00	2,95	2,2	0,86	0,89	0,89	3,87	4,76

Добавка Na за счет NaOH составляет $\Sigma An (OсвВ) Y_{NaOH}$,

где Y_{NaOH} – удельный расход NaOH на регенерацию, моль экв/моль экв; $\Sigma An (OсвВ)$

– сумма анионов сильных кислот, моль экв/т.

Таблица 3.6–Баланс анионов в производственных водах НК ТЭЦ-1

Квартал	SO ₄			Cl			Σ анионов сильн. кислот (Σ An), моль экв/т
	р.Кама	ИВ в ХЦ	ОсвВ	р.Кама	ИВ в ХЦ	ОсвВ	
I кв.	1,53	1,64	2,14	1,55	1,45	1,45	3,59
II кв.	1,19	1,28	1,78	1,02	1,03	1,03	2,81
III кв.	0,99	1,03	1,53	0,59	0,62	0,62	2,15

$$C_{\text{SO}_4^{2-}} (\text{ОсвВ}) = C_{\text{SO}_4^{2-}} (\text{ИБ}) + D_{\text{К}} \quad (3.4)$$

При $D_{\text{К}}$ (FeSO_4) 0,5 моль экв/т. Соответствует поступлению сульфатов в количестве 24 г SO_4^{2-} /т.

Удельные расходы реагентов на регенерацию ионитовых фильтров сведены в таблицу 3.7.

Таблица 3.7 – Удельные расходы реагентов на регенерацию ионитовых фильтров за 2013 г (по данным Нижнекамской ТЭЦ-1)

Квартал	Катионы, моль-экв/т	Анионы, моль-экв/т	Удельный расход H_2SO_4 ($Y_{\text{H}_2\text{SO}_4}$), моль-экв/моль-экв	Удельный расход NaOH (Y_{NaOH}), моль-экв/моль-экв
I кв.	4,46	4,08	2,33	1,87
II кв.	4,19	3,86	2,24	1,85
III кв.	3,32	3,16	2,20	1,81
IV кв.	3,52	3,12	2,20	1,75

3.3 Выводы по главе

Моделирование высокоминерализованных сульфатных растворов позволяет рассчитать области образования различных малорастворимых модификаций сульфата кальция и остаточные концентрации сульфат-иона. Сравнение действия различных кальцийсодержащих реагентов показывает, что в открытых (на атмосферный воздух) системах действие гашеной извести (гидроксида кальция) и карбоната кальция аналогично. В закрытых системах известь как реагент имеет некоторое преимущество. Так же установлено, что для более полного осаждения сульфатов кроме щелочного кальцийсодержащего реагента необходима добавка водорастворимой соли кальция (например, хлорида кальция).

Расчеты по водокомпонентному балансу НК ТЭЦ-1 показывают, что сульфаты поступают в водооборотную систему на 86 % с реагентами обработки воды и 14% с исходной водой, а выходят сульфаты на 99% со сточными водами.

Текущего количества карбонатного шлама предочистки с избытком хватает для нейтрализации кислых высокоминерализованных сточных вод ионитной ХОУ.

В случае применения «малосточной» технологии регенерации фильтров ХОУ поступления ионов натрия с ИВ и реагентами с избытком хватает для вытеснения ионов жесткости с H_{II} , H_I и Na-фильтров и необходимости в привозном NaCl нет.

Основные количественные показатели поступления и трансформации воды и компонентов представлены в табличном виде

Коэффициент использования сырья и реагентов на НК ТЭЦ-1 (в %)

H_2SO_4 – 44 %

NaOH – 60 %

ЧОВ на отмыв ионитов – 14 %

Источники поступления сульфатов в СВ:

ИВ – 14 %

$FeSO_4$ – 6.9 %

H_2SO_4 – 79 %

Выход сульфатов:

со СВ – 99 %

КУ и ПТС -1%

Составляющие СВ ХОУ:

ОРР Na-фильтров – 0,5 %

ОРР An-фильтров – 6,0 %

ОРР H-фильтров – 6,3 %

Отмывочные воды

ионитных фильтров – 87,3 %

ГЛАВА 4

ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ ЖИДКИХ ВЫСОКОМИНЕРАЛИЗОВАННЫХ КИСЛЫХ СУЛЬФАТНЫХ МОДЕЛЬНЫХ РАСТВОРОВ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ОТХОДОВ НА ЛАБОРАТОРНОЙ УСТАНОВКЕ

В лабораторных условиях при КГЭУ были проведены эксперименты по нейтрализации и утилизации на модельных кислых сульфатных растворах и производственных отходах ТЭС. В качестве кальцийсодержащего реагента были использованы известковые и шламовые воды ТЭС. Производственные жидкие отходы были отобраны с ХВО (ВПУ) Казанской ТЭЦ-3 и Ново-Салаватской ТЭЦ.

4.1 Исследование процессов нейтрализации осаждения сульфатов на модельных растворах

Целью работы на данном этапе было установление закономерностей о протекании процесса нейтрализации высокоминерализованных кислых сульфатных стоков. Поскольку такие данные получить в промышленном эксперименте затруднительно, то были проведены лабораторные исследования на модельных растворах. Раствор, моделирующий КОРР, готовили из серной кислоты и сульфата натрия. Раствор, моделирующий жесткие СОРР, готовили на основе хлорида кальция.

Состав модельного раствора: серная кислота и сульфат натрия при массовом соотношении 1:1 (таблица 4.1.).

Таблица 4.1–Состав модельного раствора для лабораторных исследований

Вещество	Содержание, г/л	Концентрация SO_4^{2-} , ммоль/л
H_2SO_4	5	0,051
Na_2SO_4	5	0,035
Суммарное содержание сульфатов		0,086

Шлам с П/О ВПУ был взят с производственных площадок ТЭС, отфильтрован и высушен при комнатных условиях. В первом опыте взяли 50 мл исходного модельного раствора. Абсолютное содержание сульфатов составило: от H_2SO_4 0,00255 моль, с Na_2SO_4 - 0,00175 моль. При мольном соотношении сульфаты/карбонат кальция 1:1 минимально необходимое количество сухого шлама составляет 0,42 г. или 0,042 моль (рисунок 4.1). Если принять что шлам состоит из CaCO_3 ($M_3=100$ г/моль).

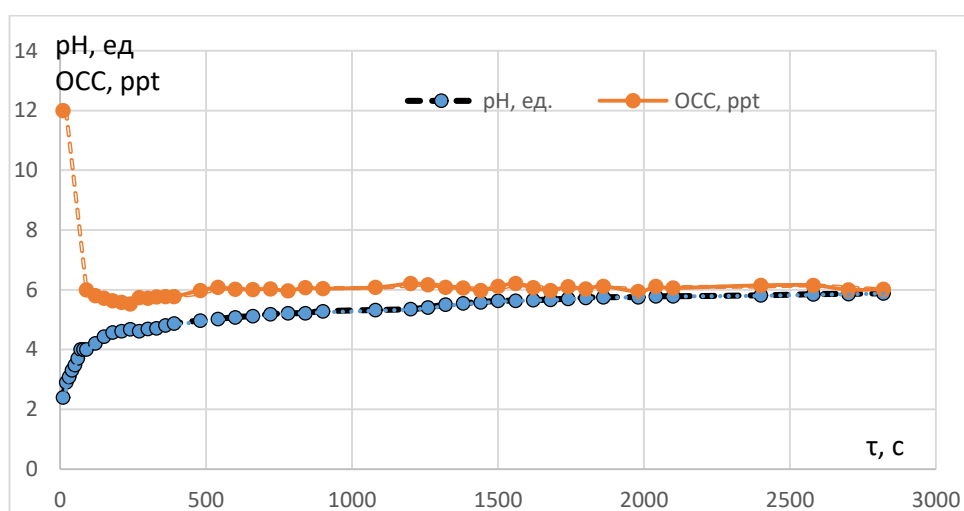


Рис. 4.1 –Динамика изменения водородного показателя и общего солевого содержания при нейтрализации модельного раствора шламом предочистки (стехиометрическое отношение сульфаты : карбонаты 1:1)

Реакцию нейтрализации проводили при перемешивании в стеклянном стаканчике, в которой были помещены электроды для измерения ОСС и pH. Шлам добавляли в два приема.

После прохождения реакции в стакане можно было наблюдать разделившийся белый и коричневый осадки. Чисто-белый мелкодисперсный осадок внешне соответствует гипсу, коричневый осадок – остаток шлама. Далее раствор фильтровали через бумажный беззольный фильтр с белой лентой. Фильтр с осадком был высушен при комнатных условиях. Масса осадка на фильтре равна

0,62 г. В предположении, что осадок – гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (молярная масса 172 г/моль), в 50 мл раствора содержится 0,036 моль гипса.

Исходный модельный раствор имел $\text{pH}=0,8$ ед. Характеристики полученного фильтрата: $\text{pH}=6,3$, $\text{ОСС} = 6,10$ г/кг. Очевидно, реакция карбоната кальция с SO_4^{2-} заканчивается при достижении нейтральности среды. Это согласуется с результатами теоретических расчетов. Для продолжения реакции необходимо введение иона кальция в растворимой форме.

Полученный раствор при мольном соотношении сульфаты/карбонат кальция 1:1 был оставлен на сутки в стаканчике. Для удаления остатков сульфатов из нейтрального фильтрата 1 добавили модельный раствор CaCl_2 (110 г/моль), 0,19 г. Из раствора выпал мелкодисперсный осадок чисто- белого цвета. Характеристики конечного раствора, $\text{pH}=7,34$, $\text{УЭП} = 6,17$ г/кг.

Динамика изменения показателей раствора после добавления раствора хлорида кальция представлена на рисунке 4.2.

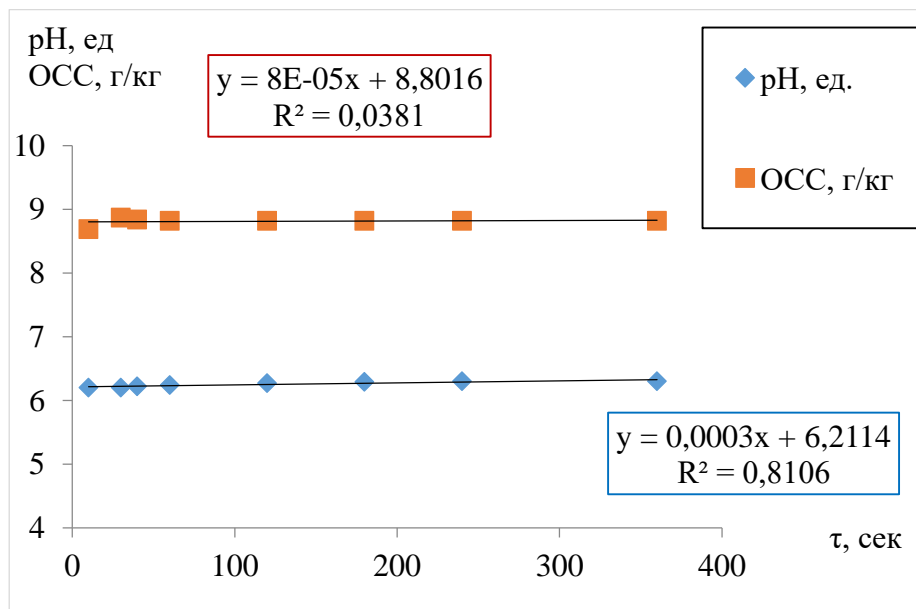
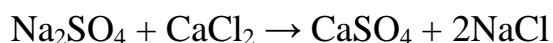


Рис. 4.2 – Динамика изменения водородного показателя и общего солевого содержания фильтрата 1 после введения раствора хлорида кальция

Общее солесодержание остается неизменным, так как протекает протолитическая реакция между сульфатом натрия и хлоридом кальция:



происходит замена сульфатов на хлориды, об этом свидетельствует появление белого осадка (гипс). Применение хлорида кальция для уменьшения содержания сульфатов не рационально, так как в растворе появляются соли хлоридов в эквивалентном количестве. В СВ установлен более жесткий норматив по хлоридам, нежели чем по сульфатам. pH раствора также не изменяется, так как окислительно-восстановительная реакция не свойственна для данных соединений.

Осадок белого цвета отделили на бумажном беззольном фильтре с белой лентой. Масса осадка составила 0,21 г. В пересчете на $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: (0,21 г/172 г/моль) абсолютное количество сульфатов – 0,00122 моль. Получен прозрачный раствор – фильтрат 2.

Остаточное содержание сульфатов в фильтрате 2 определенное осаждением с Ba^{2+} , составило 1 г/л.

Баланс сульфатов в расчете на 1 л представлен в таблице 4.2.

Таблица 4.2 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	$\text{H}_2\text{SO}_4=0,051$ $\text{Na}_2\text{SO}_4=0,035$ $=0,086$	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 состава ($\text{CaCO}_3+\text{CaSO}_4+\text{Fe}(\text{OH})_3$)
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 дополнительного осадка белого цвета
5	Конечный раствор (фильтрат 2)	6,17	7,34	0,0104 моль/л SO_4	1 г/л SO_4^{2-}

В следующем опыте изучалось влияние мольного избытка шлама на процесс нейтрализации. Шлам изначально был взят в двукратном избытке.

Было взято 50 мл модельного раствора (H_2SO_4 5 г/л и Na_2SO_4 5 г/л). Водородный показатель 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.

Динамика реакции представлена на рисунке 4.3.

После прохождения реакции в стакане можно было наблюдать осадок. Далее раствор процежен через бумажный фильтр. Фильтр был высушен при комнатных условиях. Масса осадка (коричневого цвета) на фильтре равна 0,59 г. Предположим, что этот 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.

У фильтрата были определены характеристики, pH=7,18, УЭП =6,36 г/кг.

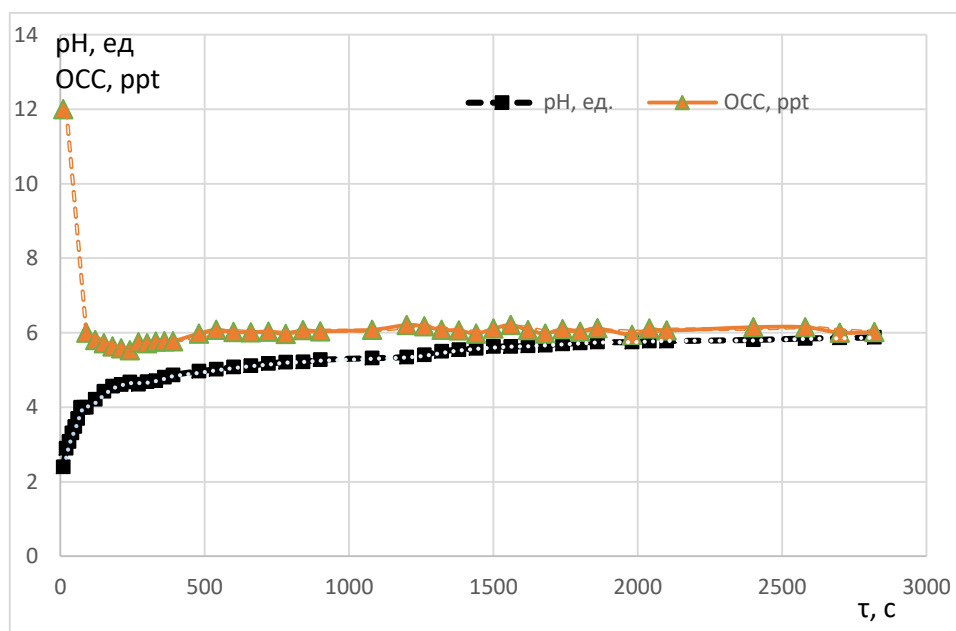


Рис. 4.3 –Изменение водородного показателя и удельной электропроводимости модельного раствора при нейтрализации шламом. (стехиометрическое отношение сульфаты: карбонаты 1:2)

В опыте с мольным соотношением сульфаты/карбонат кальция 1:2. Баланс сульфатов в расчете на 1 л представлен в таблице 4.3. Можно отметить, что мольный избыток карбонатного шлама не изменяет конечный результат.

Как видно, реакция нейтрализации кислого модельного раствора с карбонатным шламом протекает в два этапа: первый – быстрая реакция в течение

десятков секунд и вторая – медленная фаза – в течение нескольких часов. В ходе эксперимента наблюдалось образования двух видов осадков: коричневый – предположительно не участвующий шлам в реакции нейтрализации с оксидом железа и мелкодисперсный, белого цвета – сульфат кальция. При снижении активности кислоты до $\text{pH}=4$ реакция резко замедляется и практически останавливается при приближении к нейтральной области ($\text{pH}>6$). 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.

Таблица 4.3 Баланс сульфатов в эксперименте с мольным отношением сульфаты/карбонаты 1:2.

№ п/п	Рабочий раствор	ОСС, г/кг	pH. 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	Суммарное содержание 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	Остаточное содержание SO_4^{2-} 3,8 г/л

Раствор после реакции кислого модельного раствора со шламом отделили от осадка фильтрованием и к полученному фильтрату добавили концентрированный раствор хлорида кальция (100 г/л – CaCl_2) так, что в полученном растворе

достигалось стехиометрическое соотношение сульфатов и иона кальция, равное 0,035 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 моль/л. Остаточная концентрация сульфатов – 0,0104 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.

4.2 Исследование процессов нейтрализации и очистки высокоминерализованных сульфатсодержащих сточных вод ХВО Казанской ТЭЦ-3

Казанская ТЭЦ-3 предоставила 3 различных вида СВ: шламовая вода; вода с промывки первой ступени Н-катионитного фильтра и солевой отработанный регенерационный раствор Na – катионитового фильтра.

Характеристики и результаты химического анализа вод представлены в таблице 4.4.

Таблица 4.4–Характеристики сточных вод Казанской ТЭЦ-3

Наименование	Характеристики	рН	УЭП, mS sm ⁻¹
Шламовая вода предочистки ВПУ	желто-коричневый цвет. Есть дисперсная фаза, на дне наблюдается осадок коричневого цвета.	11,4	1,65 Содержание шлама в воде примерно 2% масс.
Первая ступень Н-катионного фильтра	бесцветная, прозрачная, кислая	1,47	3,16
Солевой отработанный раствор	бесцветная, прозрачная, нейтральная.	6,94	11,47

Для опыта было взято 50 мл кислой воды с первой ступени Н катионного фильтра. рН исходного раствора равен 1,47 ед, а УЭП 3,16 mS sm^{-1} . К 50 мл исходного раствора добавили 0,58 г сухого шлама. Шлам изначально был взят в избытке., Состав шлама Казанской ТЭЦ-3 представляет собой смесь: CaCO_3 - 81%, $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – 4%, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ – 4%, CaSiO_3 – 1%, Mg_2SiO_4 – 1%, Fe_2SiO_4 - %, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ – 4%, органические вещества – 4%, взвешенные вещества 2%. Количество шлама в мольном соотношении необходимо 0,0084 моль. Аналогичным образом была прослежена кинетика реакции.

После прохождения реакции в стакане образовался осадок. Раствор фильтровали через беззольный бумажный фильтр белая лента. Фильтр высушили при комнатных условиях. После отделения осадка фильтрат имел характеристики

У фильтрата были определены характеристики, рН=7,45, УЭП =1,31 мСм/м.

Динамика реакции приведена на рисунке 4.4.

Далее в фильтрат 1 добавляли солевой отработанный регенерационный раствор и также по датчикам рН-метра следили за изменением водородного показателя и электрической удельной проводимости, но изменения в показателях не наблюдались. Это означает остановку химической реакции.

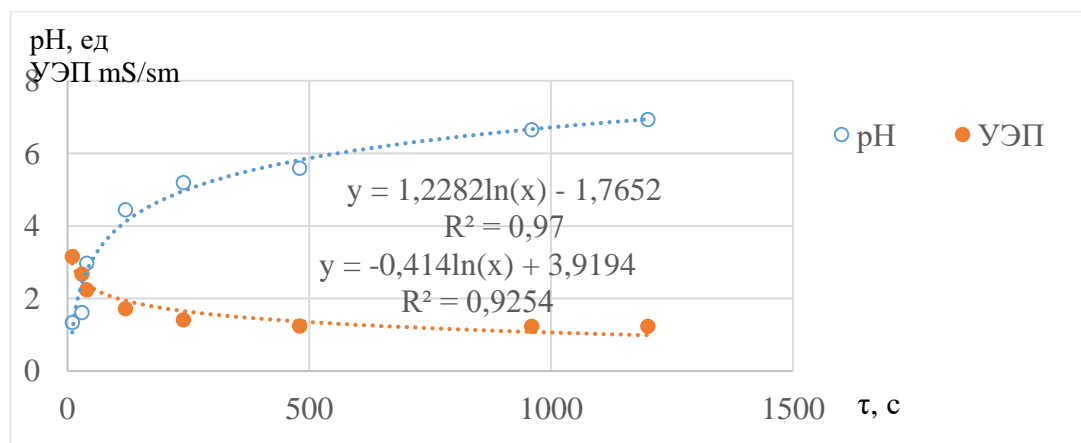


Рис 4.4—Динамика реакции нейтрализации жидких кислых отходов ВПУ КТЭЦ-3 шламом
ВОДОПОДГОТОВКИ

4.3 Исследование процессов нейтрализации и утилизации высокоминерализованных сульфатсодержащих сточных вод ХВО Ново-Салаватской ТЭЦ

ВПУ Ново-Салаватской ТЭЦ аналогична Нижнекамской ТЭЦ-1. На П/О ВПУ, которую проводят методом известкования – коагуляция солями железа, в качестве твердых отходов образуется карбонатный шлам. Его состав определяется компонентным составом исходной природной воды и примерно одинаков для ВПУ ТЭС средней полосы РФ. В пересчете на сухие вещества шлам состоит примерно на 80 % из карбоната кальция (CaCO_3), на 15 % из гидроксида магния ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), 2 % – гидроксида железа, остальное - другие примеси (SiO_2 , органические вещества и др.), т.е. представляет собой щелочной кальцийсодержащий реагент. Следовательно, его ожидаемое действие подобно извести.

В основе работы лежит метод проведения нейтрализации утилизации кислых сульфатсодержащих жидких отходов с использованием других отходов ВПУ ТЭС.

В лабораторных условиях были проведены эксперименты на реальных водах с повышенным содержанием сульфат-ионов. В качестве кальцийсодержащего реагента были использованы шламовые воды ВПУ. Содержание шлама в шламовой воде около 2% масс.

Ново-Салаватская ТЭЦ предоставила 4 различных вида СВ: шламовая вода; вода с промывки первой ступени Н-катионитного фильтра; вода с промывки первой ступени Na-катионитного фильтра; вода из бака нейтрализатора.

Характеристики и результаты химического анализа вод представлены в таблице 4.5.

Перед началом исследований, с помощью УФ-спектрофотометра были сняты спектры исследуемых вод. Так как основная цель данной работы состоит в том, чтобы в лабораторных условиях уменьшить содержание сульфатов в воде с первой ступени Н-катионного фильтра, дальнейшая работа проводилась именно с этой водой.

Таблица 4.5–Характеристики вод Ново-Салаватской ТЭЦ

Наименование	Внешний вид	pH	УЭП, mS/sm	Содержание сульфатов, г/л
Шламовая вода	Желто-коричневого цвета. Есть дисперсная фаза, на дне бутылки наблюдается осадок коричневого цвета. Содержание шлама в воде примерно 2%.	10,29	0,23	0,04
Первая ступень Н-катионного фильтра	Бесцветная, прозрачная. На дне бутылки наблюдается осадок белого цвета.	1,13	Более 20	16,8
Первая ступень На-катионного фильтра	Бесцветная, прозрачная.	8,65	Более 20	0,16
Бак нейтрализатор	Желтоватого цвета. Наблюдается суспензия в виде шлама.	6,54	4,21	4,2

Было взято 100 мл воды с первой ступени Н-катионного фильтра, в котором содержание сульфатов SO_4 составило 0,175 моль/л. Для нейтрализации сульфатов необходимо взять шлама с минимальным мольным соотношением 1:1. Если принять шлам как $CaCO_3$ (100 г/моль), значит на 100 мл приготовленного раствора необходимо взять шлама 1,75 г/на 100 мл. Шлам был взят с производственных площадок, отфильтрован и высушен при комнатных условиях.

Вода с первой ступени Н-катионного фильтра имеет pH=1,13 ед. Реакцию нейтрализации проводили при перемешивании в стеклянном стаканчике, в которой были помещены электроды для измерения ОСС и pH. Шлам добавляли в два приема по 1,75 г шлама на 100 мл воды.

На рисунке 4.5 представлены кинетические кривые для процесса нейтрализации.

После прохождения реакции в стакане можно было наблюдать белый и коричневый осадки. Далее раствор процежен через беззольный бумажный фильтр белая лента. Получен бесцветный прозрачный раствор фильтрат – 1. Его характеристики pH=5,93, ОСС =5,87 г/кг. Для удаления сульфатов из нейтрального фильтрата 1 добавили $CaCl_2$ (0,175 г/моль) или 1 г. на 100 мл фильтрата 1.

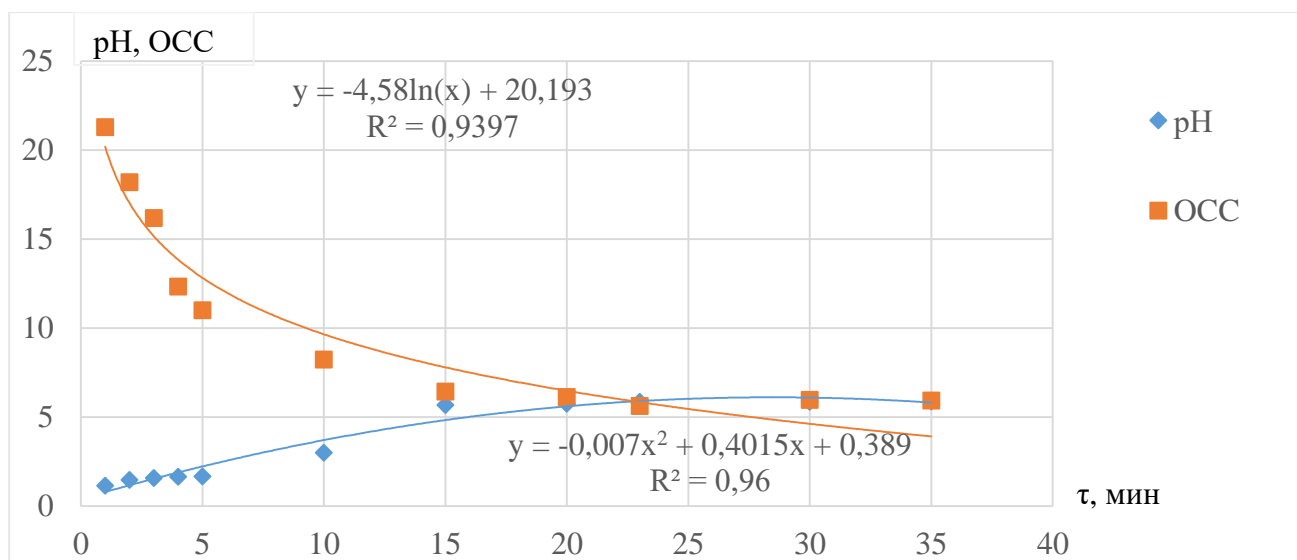


Рис. 4.5—Динамика изменения водородного показателя и общего солесодержания при нейтрализации КОРР Н-катионного фильтра первой ступени шламом предочистки ВПУ Ново-Салаватской ТЭЦ

Динамика реакции приведена на рисунке 4.6.

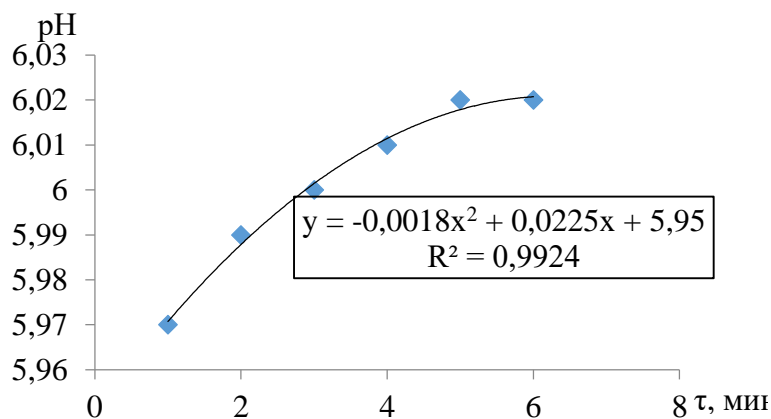


Рис. 4.6—Изменение водородного показателя и общего солесодержания фильтрата-1 (производственных вод Ново-Салаватской ТЭЦ) в ходе опыта с хлоридом кальция

Фильтрат 1 был оставлен на сутки в стаканчике. В период этого времени выпал осадок белого цвета. Далее раствор был отфильтрован, получен (фильтрат-2) и по гостированной методике определили остаточное количество сульфатов. Таким образом итоговые результаты эксперимента сведены в таблице 4.6.

Таблица 4.6–Результаты обработки КОРР Н₁-фильтра Ново-Салаватской ТЭЦ

Происхождение воды	Содержание сульфатов, г/л
Вода с 1 ступени Н-катионного фильтра	16,8
Фильтрат -1 (после введения шлама)	6,14
Фильтрат -2 (после введения раствора CaCl ₂)	0,98

4.4 Выводы по главе

Экспериментально показано, что при использовании в качестве кальцийсодержащего реагента карбонатного шлама с п/о ВПУ реакция происходит только с кислотной частью сульфатных растворов, что приводит к образованию нейтрального раствора. Реакции сульфатов со шламом в нейтральной среде не отмечается. Введение в систему растворимого кальцийсодержащего реагента (хлорида кальция), приводит к углублению процесса выделения сульфатов. Полученные данные полностью согласуются с результатами теоретических расчетов.

Из результатов опытов на модельных растворах следует, что наиболее эффективна одновременная обработка кислых сульфатных и нейтральных жестких отходов шламом предочистки. Опыты, проведенные на отходах ВПУ ряда ТЭС (Ново-Салаватская ТЭЦ, Казанская ТЭЦ-3, Нижнекамская ТЭЦ-1) подтверждают ЭТОТ ВЫВОД.

ГЛАВА 5

ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННЫЕ ИСПЫТАНИЯ ПО УТИЛИЗАЦИИ ОТХОДОВ ВПУ НА НК ТЭЦ-1 РАЗРАБОТКА ТЕХНОДОКУМЕНТАЦИИ И ТЭО

5.1 Опытные промышленные испытания по утилизации отходов ВПУ НК ТЭЦ-1

Следующим этапом работы было проведение опытно-промышленных испытаний на работающей ВПУ ТЭЦ. Площадкой для промышленных испытаний являлся «законсервированный» 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 (таблица 1 в приложении).

Для проведения экспериментов установка была модернизирована (рисунок 5.1).

Цель эксперимента заключалась в сравнении результатов обработки высокоминерализованных сульфатных и жестких отработанных регенерационных растворов ионитной ВПУ ТЭС штатным раствором известкового молока и шламом П/О ВПУ и содовыми отходами НКНХ. Последние используются на НК ТЭЦ для нейтрализации кислых СВ как более дешевая альтернатива известковому молоку. План экспериментов включал в себя:

1. Обработку высокоминерализованных отработанных регенерационных растворов с Н-катионитовых фильтров и Na-катионитовых фильтров известковым молоком (с/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

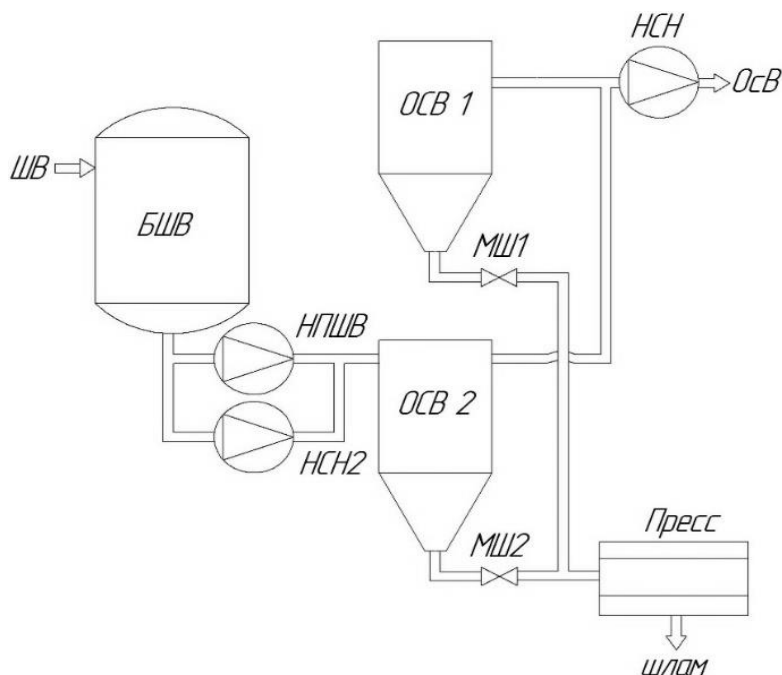


Рис.5.1 – Схема модернизированной установки для опытно-промышленных испытаний в цехе УРИ НК ТЭЦ-1, ХВО-2

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

фильтров шламовыми водами (непрерывной продувки осветлителей) ХВО-2 (с/без добавления коагулянта $FeCl_3$ с дозой 25 мг/л.).

3. Обработку высокоминерализованных отработанных регенерационных растворов с Н-катионитовых фильтров и Na-катионитовых фильтров шламовыми водами с периодической продувки осветлителей.

4. Обработку высокоминерализованных отработанных регенерационных растворов с Н-катионитовых фильтров и Na-катионитовых фильтров содовыми отходами НКНХ.

Последний реагент был включен поскольку содовые отходы используются в технологическом цикле станции для нейтрализации кислых СВ.

Обработка высокоминерализованных сульфатных отходов проводилась на осветлителе ВТИ-63И № 2 в периодическом режиме по следующей методике.

Предварительно перед проведением каждого эксперимента осуществлялся сбор сульфатсодержащих 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. Результаты химического анализа конкретных СВ, используемых в испытаниях представлены в таблице 5.1 и 5.2. Средний состав СВ ВПУ ХВО-2 представлен в таблице 5.3.

Таблица 5.1–Результаты химического анализа высокоминерализованных сточных вод от 18.11.2015-20.11.2015 по данным СПЛ и ВХЛ

НК ТЭЦ -1, ХВО 2 Анализ исходной воды								
Показатели Дата, лаборатория	рН, ед	Сульфаты, мг/дм ³	Хлориды, мг/дм ³	ХПК	рН, ед	Сульфаты, мг/дм ³	Хлориды, мг/дм ³	ХПК
	Солевой сток				Кислый сток			
18.10.2015 (СПЛ)	8,1	1278	103850	не определилось	1,8	4015	390	<4

Таблица 5.2 –Результаты химического анализа высокоминерализованных сточных вод от 18.11.2015-20.11.2015 по данным СПЛ и ВХЛ

НК ТЭЦ-1, ХВО 2 Цех нейтрализации, Бак нейтрализатор № 6.												
Показатели Дата, лаборатория	рН, ед	Жо, ммольэ кв/дм ³	ЖСа, ммоль экв/дм ³	Кремневая кислота в пересчете на SiO ₂ , мг/дм ³	Кислотност ь, ммоль/дм ³	УЭП, См/см	ВВ, мг/л	SO ₄	Feоб щ	CL ⁻	Сухой остаток	ХПК
	19.11.2015 ВХЛ	2,06	50	40	26,6	15	10,16	18,7 8	3300	11		
19.11.2015 СПЛ	2,10							3304		787	4670	51
19.11.2015 ВХЛ	6							3100	11,6			
НК ТЭЦ-1, ХВО 2 УРИ, Бак шламовых вод												
20.11.2015 ВХЛ	6,66	43		23,3		6,035	50					
20.11.2015 СПЛ	6,8							3157		858	4715	49
НК ТЭЦ-1, ХВО 2 УРИ, Вода с осветлителя												
20.11.2015 ВХЛ	7,13	47		21		6,21	75,8					

Из бака шламовых вод кислые отработанные регенерационные растворы в количестве 50 м³ подавали в осветлитель ВТИ-63И №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 ИМ или ШВ непрерывной или периодической продувки осветлителей. Концентрация известкового молока составляла примерно 50 г/л. Количество ИМ и ШВ составило 400 л. Это соответствует примерно 2-3х кратному избытка щелочного реагента относительно стехиометрического. Состав жидких отходов ВПУ ХВО-2 Нижнекамской ТЭЦ-1 приведен в таблице 5.3. Химический анализ отобранных проб за весь период проведения экспериментов также выполнялся в двух химических лабораториях НК ТЭЦ-1 для надежности:

Таблица 5.3 –Результаты химического анализа высокоминерализованных СВ ХВО-2 НК ТЭЦ-1

Показатели	Ед. изм.	Кислые отработанные регенерационные растворы H-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

- 1) СПЛ – санитарно-промышленная лаборатория;
- 2) ВХЛ – водно-химическая лаборатория.

Примеры протоколов испытаний представлены в приложении.

После подачи всех исходных растворов в осветлитель с верхней и нижней частей осветлителя отбирали пробы реакционной смеси через каждый час.

Точки отбора проб воды и шлама при проведении эксперимента:

- точка 0: Из бака нейтрализатора БН УНСВ;
- точка 1: Из бака БШВ УРИ (при начале эксперимента и через каждый час в ходе эксперимента);
- точка 2: Из осветлителя ВТИ 63И (в начале эксперимента и каждый час при проведении эксперимента). С верхней части и нижней части на следующий день после проведения эксперимента;
- точка 3: Из бака БСН УРИ (при переливе);
- точка 4: Из ячейки шлама.

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

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

В ходе эксперимента с известковым молоком из БН №6 УНСВ в БШВ УРИ были закачаны КОРР. Из БШВ в осветлитель ВТИ-63И №2 закачали КОРР в количестве 50 м³, что занимает 60-70% от всего объема осветлителя. Объем закачанных растворов определялся по производительности насоса и уровню в баке БШВ, отображаемых на мнемосхеме АСУТП УРИ (рисунок 5.2).

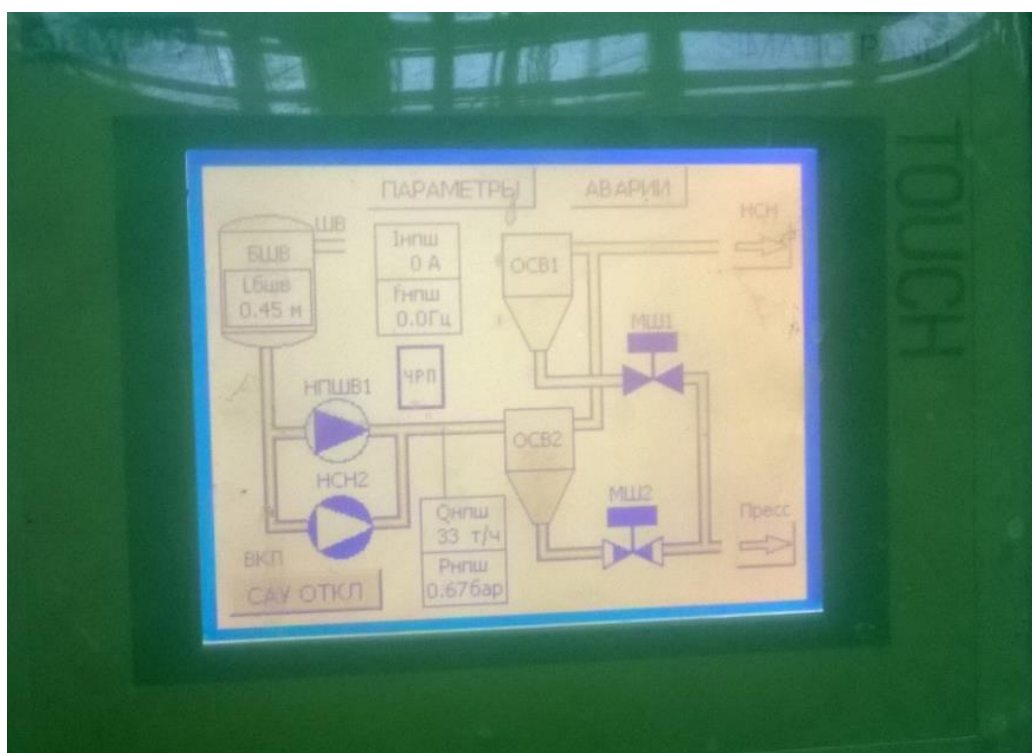


Рис – 5.2 Мнемосхема АСУ ТП УРИ (Siemens Touch)

Пробы КОРР были отобраны из БН №6 УНСВ, БШВ УРИ, а также в период закачки осветлителя ВТИ-63И №2. Перед закачкой СОРР в Осв, рН закачанных КОРР был равен 3,1. СОРР с регенерации Na-фильтров закачали в БШВ, с дальнейшей перекачкой в Осв.УРИ. Результаты химического анализа КОРР и СОРР представлены в таблице 5.4.

Количество и расход СОРР определялось по производительности насоса. Насос был отрегулирован на производительность 15 м³/ч. Отработанные солевые растворы подали в количестве 25 м³. Проба солевых отработанных растворов была отобрана в период закачки Осв ВТИ-63И №2.

В Осв непрерывно подавался воздух для перемешивания. Одновременно с закачкой СОРР в Осв ВТИ-63И дозировалось ИМ. Производительность дозатора составляла 400 л/ч. ИМ было приготовлено заранее и привезено в цистерне. Концентрация ИМ 1300 моль экв/л или 1,3 моль экв/л (48 г/л). Количество ИМ закаченного в осветлитель составило 400 л. Первая проба была отобрана через час после смешения КОРР+СОРР+ИМ. Вторая проба была отобрана через два

Таблица 5.4 –Результаты химического анализа КОРР и СОРР от 23.11.2015 по данным СПЛ и ВХЛ НК ТЭЦ-1

№ п/п	Показатели		Ед. изм.	Результаты анализов 23.11.2015		
				КОРР из БН №6, время отбора 7:00	КОРР на входе в ОСВ на УРИ, время отбора 10:30	СОРР на входе в ОсВ на УРИ
1	рН	СПЛ	Ед.	1,7	2,2	10,2
		ВХЛ		1,65	2,11	-
2	Сульфаты		мг/л	3021	2938	237
3	Хлориды		мг/л	165	218	16244
4	Сухой остаток		мг/л	3760	3900	17254
5	Железо общее		мг/л	6,2	30	10,2
6	ХПК		мг/л	91	45	37
7	Взвешенные вещества		мг/л	5,31	15,1	-
8	Жесткость общая		мг-экв/л	20	50	-
9	Кремниевая кислота в пересчете на SiO ₂		мг/л	21	43,4	-
10	Уд.эл. проводимость		млСм/см	11,02	7,375	-
11	Кислотность		ммоль/л	33	18	-

часа после смешения КОРР+СОРР+ИМ. В аналогичном порядке была отправлена в лабораторию для химического анализа. После отбора второй пробы в Осв ВТИ-63И подали коагулянт в количестве 25 мг/л. Источник коагулянта 40% раствор FeCl₃ из еврокуба. Учитывая, что объем воды в осветлителе составил 76 м³, то доза коагулянта рассчитывалась на это количество воды: при дозе коагулянта 25 г/т, на 76 т необходимо 1900 г коагулянта или 1,9 кг. Учитывая, что производственная форма коагулянта представляет собой 40% раствор, то в перерасчете на 100% необходимо взять 4,75 кг коагулянта. Для

подачи в Осв готовили 1-1,5% раствор коагулянта в бочке на 200 л. течь дозатора и подача коагулянта таким способом стала невозможна. Раствор коагулянт подавали с верха Осв ВТИ-63И из подручной тары. Через час после подачи коагулянта была отобрана и отправлена в лабораторию третья проба. Осв ВТИ-63И №2 со смесью КОРР-СОРР-ИМ-коагулянт был оставлен до утра. Утром с верхней и нижней частей Осв были отобраны пробы воды, и проведен их химический анализ (таблица 5.5.).

Таблица 5.5–Результаты химического анализа проб с известковым молоком по данным СПЛ и ВХЛ

№ п/п	Показатели		Ед. изм.	Результаты анализов				
				ПРОБА 1	ПРОБА 2	ПРОБА 3	Проба с верха ОсВ	Проба с низа ОсВ
1	рН	СПЛ	Ед. рН	11,7	11,6	11,5	11,5	11,5
		ВХЛ		11,56	11,55	11,41	11,93	11,35
2	Сульфаты		мг/л	2554	2464	2485	2451	2386
3	Хлориды		мг/л	255	234	250	271	271
4	Сухой остаток		мг/л	2910	2865	2754	2540	2540
5	Железо общее		мг/л	0,43	0,51	0,49	0,37	0,36
6	ХПК		мг/л	56	72	68	-	-
7	Взвешенные вещества		мг/л	347,9	278,95	289,48	2,31	-
8	Жесткость общая		мг-экв/л	39	38	36	35	-
9	Кремниевая кислота в пересчете на SiO ₂		мг/л	10,27	9,22	11,25	9,18	-
10	Уд.эл. проводимость		млСм/см	4,945	4,691	4,513	4,617	-
11	Кислотность		ммоль/л	отс	отс	отс	отс	отс

Результаты эксперимента представлены в графической форме на рисунке 5.3 и 5.4.

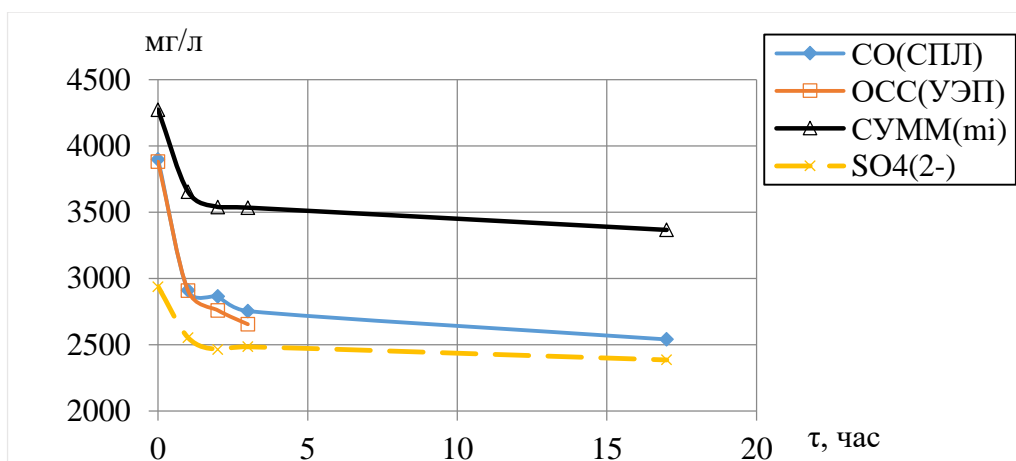


Рис. 5.3 –Результаты анализа проб воды в эксперименте №1 на НК ТЭЦ-1 с использованием в качестве реагента известкового молока (по данным СПЛ и ВХЛ):

СО (СПЛ) – сухой остаток, мг/л (по данным СПЛ), ОСС (УЭП) – общее солесодержание, мг/л рассчитанное по УЭП (измерения проведены в ВХЛ), СУММ (m_i) – сумма масс компонент в пробах воды, мг/л

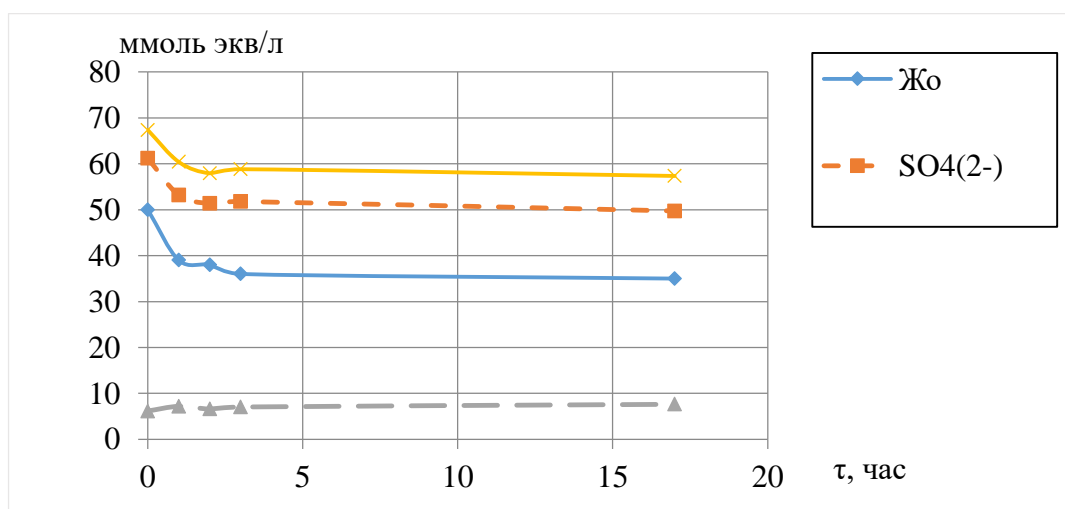


Рис. 5.4 –Суммарное содержание эквивалентов катионов (Жо) и анионов (СУММ(An)) в пробах воды в эксперименте № 1 на НК ТЭЦ-1 с использованием в качестве реагента известкового молока по данным СПЛ и ВХЛ

Вывод по эксперименту с ИМ:

В результате эксперимента показано закономерное снижение pH, СО, сульфатов, Жо, УЭП. Это согласуется с наличием процесса образования гипса.

Повышенное значение рН отработанной воды (рН=11,5–11,7) свидетельствует о наличии избытка извести, которая не полностью 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.

В эксперименте со шламовыми водами с непрерывной продувки осветлителя 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 ИМ, рН воды находится в слабощелочной области (рН=7,5-8).

На первом этапе из БН №6 УНСВ в БШВ УРИ были закачаны КОРР. В Осв ВТИ-63И №2 полностью закачали КОРР из БШВ. Объем Осв равен 76 м³. Пробы КОРР были отобраны с верха Осв. БН №6 УНСВ был заполнен СОРР. СОРР из БН №6 были перекачаны в БШВ УРИ, в количестве 20 м³. Вследствие того, что

Таблица 5.6 –Результаты химического анализа КОРР и ШВ и СОРР в эксперименте со ШВ (по данным СПЛ и ВХЛ)

Показатели	Ед. изм.	Результаты анализов		
		ШВ	ШВ-СОРР	КОРР
рН	Ед.	10,4	9,4	6,96
Сульфаты	мг/л	183	1659	2920
Хлориды	мг/л	64	636	266
Сухой остаток	мг/л			3786
Железо общее	мг/л			
ХПК	мг/л			
Взвешенные вещества	мг/л		531,6	305,26
Жесткость общая	ММОЛЬ ЭКВ/Л		15	50
Кремниевая кислота в пересчете на SiO ₂	мг/л		7,97	40,25
Уд.эл. проводимость	См/см		3,58	5,073

УРИ не располагает дополнительным баком, а попеременная перекачка растворов в Осв занимает много времени, было принято решение о смешении СОРР и ШВ с продувки осветлителей ХВО-2 в БШВ УРИ. Шламовые воды с непрерывной продувки осветлителя в БШВ были закачаны в количестве 40 м³. Предварительно была отобрана проба ШВ для анализа. В БШВ была организована постоянная подача воздуха для равномерного перемешивания ШВ и СОРР. Проба смеси ШВ и СОРР была отобрана из БШВ. Химический анализ КОРР, ШВ и смеси ШВ и СОРР представлен в протоколах в таблице 5.6

В заполненный КОРР Осв ВТИ-63И №2 периодически подавалась смесь ШВ-СОРР с фиксацией рН раствора. Периодичность дозирования, внешний вид и рН представлены в таблице 5.7.

Итого в ходе эксперимента было добавлено 43 м³ смеси ШВ и СОРР. Из них ШВ 29 м³, а СОРР 14 м³. Осв ВТИ-63И №2 со смесью КОРР и СОРР и ШВ и

Таблица 5.7 – Периодичность дозирования, внешний вид и рН воды в эксперименте со шламовыми водами

Проба, добавление смеси ШВ и СОРР	Время	Внешний вид пробы	рН, сразу после отбора пробы
Добавили 2,5 т смеси ШВ и СОРР (проба 1)	10:50-11:50	Грязно-коричневая вода со взвешенными частицами в объеме	6,6
Добавили еще 3 т смеси ШВ и СОРР (проба 2)	11:55-12:55	Грязно-коричневая вода со взвешенными частицами в объеме	7,4
Добавили еще 3 т смеси ШВ и СОРР (проба 3)	13:00-14:00	Грязно-коричневая вода со взвешенными частицами в объеме	8,05
Добавили еще 3,5 т смеси ШВ и СОРР (проба 4)	14:05-15:05	Грязно-коричневая вода со взвешенными частицами в объеме	8,30
Добавили коагулянт с дозой 25 г/т. Расчет приведен выше в опыте 1			

Добавили еще 4 т смеси ШВ и СОРР (проба 5)	15:10-16:10	Грязно-коричневая вода со взвешенными частицами в объеме	8,34
Добавили еще 7 т смеси ШВ и СОРР (проба 6)	16:15-17:15	Грязно-коричневая вода со взвешенными частицами в объеме	8,38
Добавили еще 10 т смеси ШВ и СОРР (проба 7)	17:20-18:20	Грязно-коричневая вода со взвешенными частицами в объеме	8,60
Добавили еще 10 т смеси ШВ и СОРР (проба 8)	18:20-до утра	-	-

коагулянт был оставлен до утра. Утром с верхней и нижней части Оств, а также из ячейки шлама были отобраны пробы воды.

Результаты эксперимента со шламовыми водами непрерывной продувки осветлителей приведены на рисунках 5.5, 5.6, 5.7.

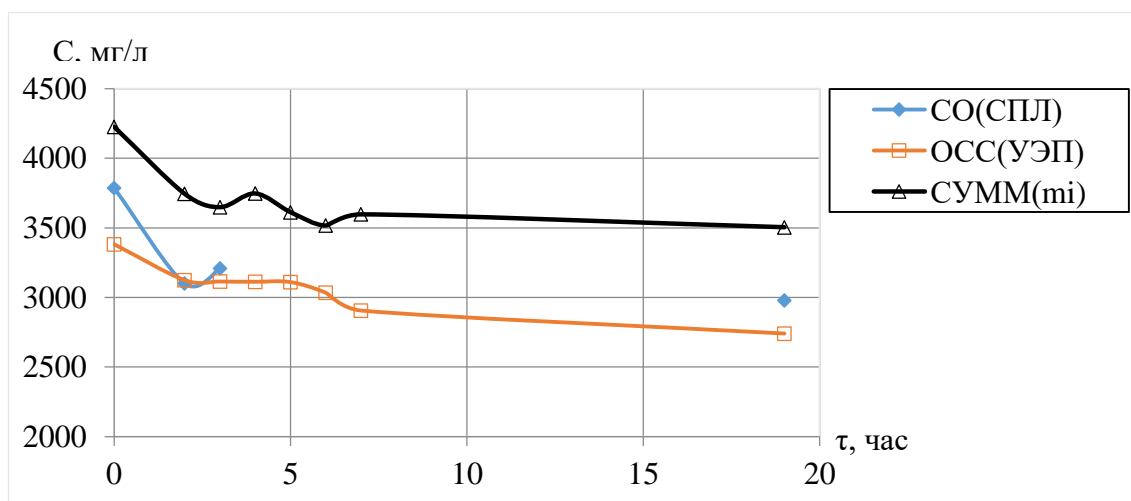


Рис.5.5—Результаты анализа проб воды в эксперименте на НК ТЭЦ-1 с использованием в качестве реагента шламовые воды непрерывной продувки осветлителя ВПУ (по данным СПЛ и ВХЛ): СО (СПЛ) – сухой остаток, мг/л (по данным СПЛ), ОСС (УЭП) – общее солесодержание, мг/л рассчитанное по УЭП (измерения проведены в ВХЛ), СУММ (mi) – сумма масс компонент в пробах воды, мг/л

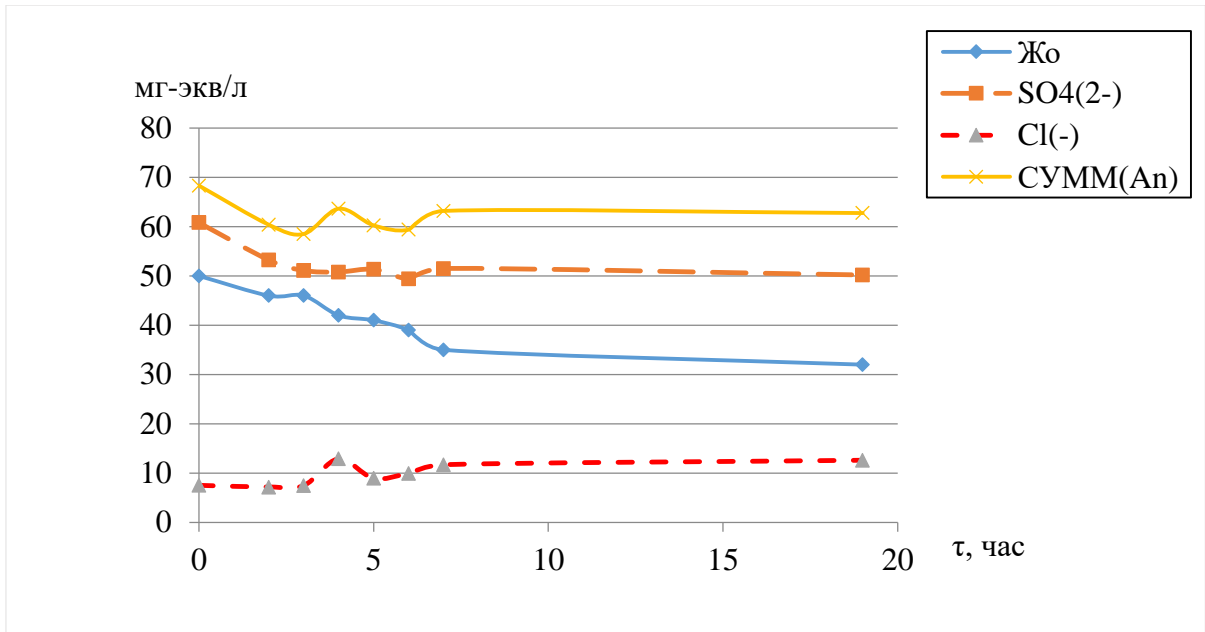


Рис 5.6 –Суммарное содержание эквивалентов катионов (Жо) и анионов (СУММ(Ан)) в пробах воды в эксперименте на НК ТЭЦ-1 с использованием в качестве реагента шламовых вод ВПУ по данным СПЛ и ВХЛ

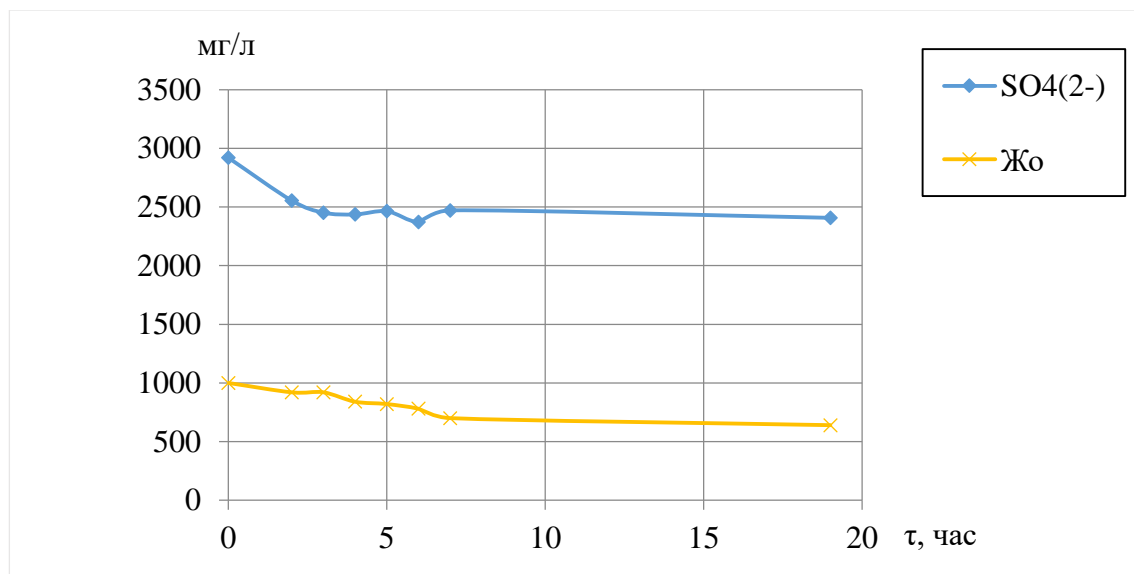


Рис.5.7–Содержание сульфатов и ионов жесткости в ходе эксперимента со шламовыми водами

Кроме того, в результате эксперимента отмечается закономерное снижение содержания силикатов, что не наблюдалось в эксперименте с ИМ, рисунок 5.8.

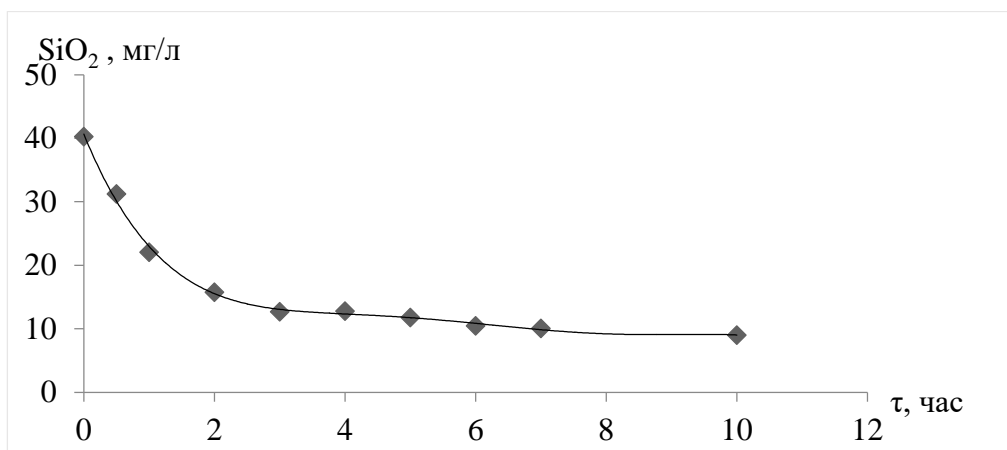


Рис. 5.8 –Изменение содержания соединений кремния (в пересчете на SiO_2) в ходе эксперимента с нейтрализацией кислых сульфатсодержащих отходов шламовыми водами

Одновременно, отмечалось снижение перманганатной окисляемости. Это можно объяснить наличием в карбонатном шламе П/О коагулянта (гидроксида железа) и соединений магния, которые активны по отношению к силикатам и органическим веществам.

Все пробы были проанализированы в СПЛ и ВХЛ, результаты представлены в таблице 5.8.

Таблица 5.8–Результаты химического анализа проб эксперимента №2 по данным СПЛ и ВХЛ

Показатели		Ед. изм.	Результаты анализов									
			проба 1	проба 2	проба 3	проба 4	проба 5	проба 6	проба 7	проба с верха ОсВ	проба с низа ОсВ	ШВ из ячейки шлама
рН	ВХЛ	Ед. рН		7,43	8	7,98	8,16	8,18	8,47	7,81	9,1	11,6
	СПЛ			8,1	8,2	8,3	8,4	8,5	8,5	8,7	9,1	
Сульфаты		мг/л		2555	2452	2437	2464	2373	2472	2387	2408	
Хлориды		мг/л		254	264	457	317	353	415	463	447	
Сухой остаток		мг/л		3100	3210					3135	2980	
Железо общее		мг/л								1,1	2	
ХПК		мг/л										
Взвешенные вещества		мг/л		525,8	648,2	578,9	573,7	557,9	589,5	6,58	17210	6210
Жесткость общая		ммоль экв/л		46	46	42	41	39	35	34	32	7
Кремниевая кислота в пересчете на SiO ₂		мг/л		15,78	12,7	13,02	11,8	10,47	10,06	8,21	7,48	9,22
Уд.эл. проводимость		См/см		4,999	4,983	4,98	4,976	4,854	4,649	4,646	4,385	1,236

Вывод по эксперименту с ШВ:

Таким образом, в эксперименте со шламовыми водами наряду с появлением белого осадка также отмечается снижение СО, сульфатов и Жо, что указывает на образование гипса. Однако, в отличие от эксперимента с ИМ рН обработанной воды находится в нейтральной области (рН~8).

Кроме того, отмечается закономерное снижение других загрязняющих веществ содержания силикатов и органических веществ, что не наблюдалось в эксперименте с ИМ.

В период проведения эксперимента «Обработка сточной воды Н-катионитовых фильтров и Na-катионитовых фильтров шламовыми водами (с периодической продувки осветлителей) ХВО -2 на осветлителе ВТИ-63И №2 (с/без добавления коагулянта (FeCl_3) с дозой 25 мг/л.)» был запущен ленточный фильтр пресс для получения ШМ, рисунке 5.9.



Рис 5.9 –Ленточный фильтр пресс УРИ

К сожалению, в связи с большим периодом простоя на консервации, лента с верхнего барабана при работе постоянно съезжала в сторону. Дальнейшая настройка сотрудниками НК ТЭЦ-1 занимала много времени.

Поэтому для получения ШМ был использован метод отстаивания и откачки излишков воды при осаждении взвеси шлама на дно мешалки.

В экспериментах со шламовыми водами периодической продувки осветлителя, из бака нейтрализатора №6 в бак шламовых вод были закачаны кислые отработанные регенерационные растворы. Проба шламовой воды с периодической продувки осветлителя из гидравлической мешалки, КОРР и СОРР были отправлены в лабораторию для анализа, результаты представлены в таблице 5.9.

Таблица 5.9 – Результаты химического анализа КОРР, СОРР, ШМ в экспериментах с ШМ периодической продувки осветлителей

Показатели		Ед. изм.	Результаты анализов		
			КОРР	СОРР	ШМ
рН	СПЛ	Ед.	7,2	12,3	12,7
	ВХЛ		7,07	11,74	-
Сульфаты		мг/л	2199	3139	27
Хлориды		мг/л	647	11719	335
Сухой остаток		мг/л	3247		
Железо общее		мг/л			
ХПК		мг/л			
Взвешенные вещества		мг/л	13	3,16	
Жесткость общая		мг-экв/л	37	8	
Кремниевая кислота в пересчете на SiO ₂		мг/л	12	48,96	
Уд.эл. проводимость		См/см	4,943	12,74	

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 солесодержания, 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.

Дозирование ШМ и СОРР производилось периодически. Периодичность дозирования представлена в таблице 5.10.

Таблица 5.10 –Периодичность дозирования, внешний вид и рН воды в эксперименте с ШМ

Проба, добавление ШМ и СОРР	Время	Внешний вид пробы	рН, сразу после отбора пробы
Добавили 1 т ШМ (проба 1)	10:45-11:45	Грязно-коричневая вода со взвешенными частицами в объеме	8,16
добавили 1 т ШМ (проба 2)	11:45-12:50	Грязно-коричневая вода со взвешенными частицами в объеме	8,42
Добавили 3 т СОРР (проба 3)	12:50-13:50	Грязно-коричневая вода со взвешенными частицами в объеме	8,33
Добавили 5т СОРР (проба 4)	13:50-14:50	Грязно-коричневая вода со взвешенными частицами в объеме	8,30
Добавили 5 т СОРР и 1 т ШМ (проба 5)	14:50-15:50	Грязно-коричневая вода со взвешенными частицами в объеме	8,66
Добавили 10 т СОРР и 1 т ШМ (проба 6)	15:50-16:50	Грязно-коричневая вода со взвешенными частицами в объеме	9,10

Итого в ходе эксперимента с ШВ было добавлено 23 т СОРР и 4 т ШВ. Все пробы были проанализированы в лаборатории. Результаты химического анализа проб приведены в таблице 5.11.

По результатам эксперимента с ШВ периодической продувки осветлителей также отмечено снижение общего содержания, сульфатов, жесткости, что согласуется с образованием гипса.

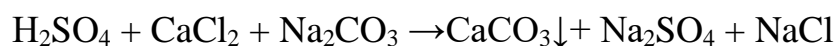
В целом результаты похожи на эксперимент со ШВ непрерывной продувки осветлителей, что логично, поскольку использованы тот же реагент – шлам.

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.

Таблица 5.11–Результаты химического анализа в эксперименте с ШВ периодической продувки осветлителей по данным СПЛ и ВХЛ

Показатели		Ед. изм.	Результаты анализов					
			проба 1	проба 2	проба 3	проба 4	проба 5	проба 6
рН	ВХЛ	Ед. рН	7,89	7,92	7,88	7,93	8,1	8,42
	СПЛ	рН	8,8	8,3	-	-	8,2	8,4
Сульфаты		мг/л	2317	2499			2526	2417
Хлориды		мг/л	629	633			615	615
Сухой остаток		мг/л	3246	3300			3350	3100
Железо общее		мг/л						
ХПК		мг/л						
Взвешенные 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
Уд.эл. проводимость		См/см	5,032	5,019	5,04	5,072	5,082	5,2

В опытах с нейтрализацией СВ содовыми отходами НКНХ отмечено только незначительное снижение Ж_о. Снижение содержания сульфатов не зафиксировано. Это вполне объяснимо, так как сульфат натрия хорошо растворим в воде.



Выводы:

Проведены промышленные испытания по нейтрализации и очистке высокоминерализованных отработанных регенерационных растворов Н- и Na-катионитовых фильтров ВПУ с использованием ряда реагентов – известкового молока, шламовых вод с непрерывной и периодической продувки осветлителя и коагулянта (хлорид железа).

При обработке высокоминерализованных кислых сульфатсодержащих и жестких стоков известковым молоком, шламовыми водами с непрерывной и периодической продувки осветлителя происходит снижение общего солесодержания, жесткости, содержания сульфатов и рост рН.

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 п/о вполне хватает для нейтрализации всех текущих количеств кислых высокоминерализованных отработанных регенерационных растворов ВПУ ТЭС. 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.

Использование содовых отходов для нейтрализации кислых и жестких СВ нецелесообразно, так как не приводит к снижению содержания сульфатов в СВ.

Результаты химического анализа исходного сульфатного стока и обработанных во по данным ВХЛ, СПЛ и независимой лаборатории приведены в таблице 5.12

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

Таблица 5.12–Результаты химического анализа исходного сульфатного стока и обработанных вод по данным СПЛ, ВХЛ и независимой лаборатории

№ п/п	Показатель (лаборатория)		ед.изм.	Исходный КОРР	После обработки ИМ	После обработки ШВ непрерыв.прод. Осв	После обработки ШМ периодич прод. Осв
1	рН	СПЛ и ВХЛ	ед	1,7-2,2	11,5	8,47	8,42
		НЛ		-	10,8	8,15	7,81
2	СО	СПЛ	мг/л	3760	2754	3135	3100
3	УЭП	ВХЛ	млСм/см	11,02	4,513	4,65	5,2
4	SO ₄	СПЛ	мг/л	3021	2485	2472	2417
		НЛ	мг/л	-	976	1068	1606
5	Cl	СПЛ	мг/л	165	250	415	615
		НЛ	мг/л	-	241	382	587
6	Жо	ВХЛ	мг-экв/л	20-50	36	35	33

5.2 Реализация технологии, технологическая схема УУСВ, ТЭО

Существующая технология утилизации кислых сульфатных стоков на НК ТЭЦ включает:

1. Взаимную нейтрализацию щелочных и кислых жидких отходов ВПУ.
2. Доведение рН итогового содовыми отходами НКНХ.
3. Слив на очистные НКНХ.

На основании лабораторных исследований и опытно-промышленных испытаний был разработан и предложен проект технологической схемы установки утилизации СВ для НК-ТЭЦ-1. Отличительная особенность разработанной технологической схемы является комплексная взаимная

утилизация всех кислых и жестких отходов ВПУ, причем при компоновки УУСВ может быть задействовано существующее оборудование, рисунок 5.10.

Суть предлагаемой технологии:

1. На ОсВ УУСВ подаются жидкие кислые сульфатные отходы с регенерации Н-катионитовых фильтров и жесткие нейтральные с регенерации Na – катионитовых фильтров.

2. Шламовые воды с П/О подаются на ЛФП-1 и отжимаются. ШВ обратно возвращаются на ВПУ.

3. Готовят шламовое молоко на осветленной воде с ОсВ УУСВ и отжатом шламе П/О.

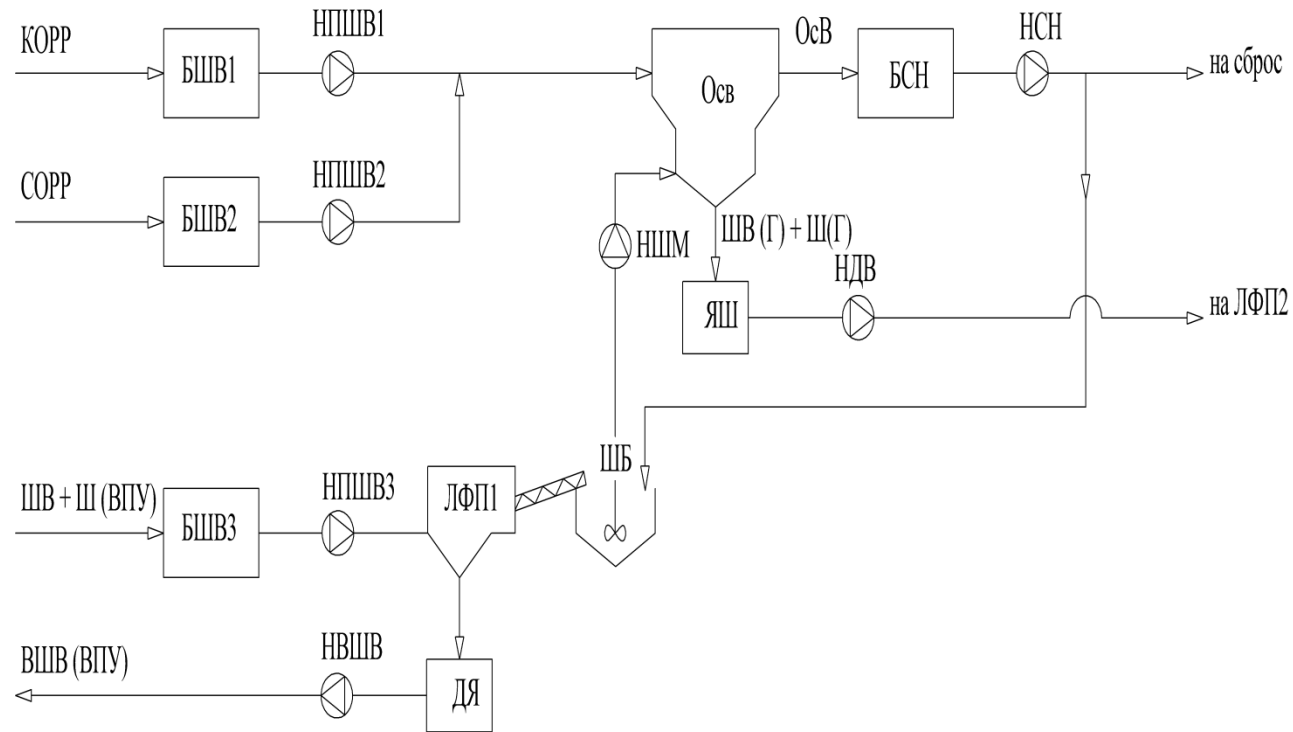
4. Шламовое молоко подается в ОсВ УУСВ.

5. Гипсовые ШВ с ОсВ УУСВ отжимаются на ЛФП-2 (рисунок 5.10)

6. Осветленная вода с УУСВ подается частично на приготовление шламового молока, частично на регенерацию Na – катионитовых фильтров, частично на сброс.

7. Гипсовый шлам возможно использовать в строительстве.

Для установки утилизации кислых сточных вод НК ТЭЦ-1 разработана полномасштабная режимная карта, таблица 5.13.



Условное обозначение	Кол.	Наименование
КОРР		Кислые отработанные рег. растворы
СОРР		Солевые отработанные рег. растворы
ШВ+Ш (ВПУ)		Шламовая вода и шлам с ВПУ
ВШВ (ВПУ)		Возврат шламовых вод на ВПУ
Осв		Осветленная вода
ШВ(Г) + Ш(Г)		Шламовая вода и шлам (гипс)
БШВ	3	Бак шламовых вод
НПШВ	3	Насос подачи шламовых вод
ЛФП	2	Ленточный фильтр-пресс
ДЯ	1	Дренажная ячейка
НВШВ	1	Насос возврата шламовых вод
ШБ	1	Шламный бассейн
НШМ	1	Насос шламowego молока
Осв	1	Осветлитель
ЯШ	1	Ячейка шлама
НДВ	1	Насос дренажных вод
БСН	1	Бак собственных нужд
НСН	1	Насос собственных нужд

Рис. 5.10 – Технологическая схема установки утилизации кислых и жестких СВ НК ТЭС-1 (проект)

Таблица 5.13–Режимная карта установки утилизации кислых сточных в од (УУКСВ)

№	№ п/п	1		Продувка		Концентрация ШМ перед аппаратом, мг/л	Необходимое количество ШМ на обработку	Контроль работы	Качество воды на входе в аппарат				Качество воды на выходе из аппарата							
		Осветлитель	Производительность, м3/ч	Периодическая	Непрерывная				Периодическая	Продолжительность	рН, ед.	Жо, ммол экв/л	SO ₄ , г/л	ВВ, мг/л	рН,	Жо, ммол экв/л	SO ₄ , г/л	ВВ, мг/л		
Шлам-бассейн с мешалкой																				
5÷10		100-300*																		
Атм.		0,3-0,6																		
20-30		20-30																		
Без ограничений		От 4 до 6,5																		
Периодическая	Периодическая	1 раз в смену до удаления осадка	1,5 – 2 % от производительности	40000-50000	40000-50000			По рН осветленной воды на выходе из осветлителя	На входе: 1. 1 раз в смену - Жо, ВВ, SO ₄ ; 2. 1 раз в час	Не менее 7										
До нормируемого	Непрерывная							По рН осветленной воды на выходе из осветлителя	На выходе: 1. 1 раз в смену - ВВ, рН, уровень.	Более 8	Менее 40	Менее 2	Менее 10	Более 8	Менее 40	Менее 2	Менее 10			
40000-50000																				
Не регламентируется без ограничений																				
Более 40 000																				

* - в зависимости от пуско-наладочных работ

5.3 Технико-экономический расчет при внедрении разработанной технологической схемы утилизации отходов ВПУ на НК ТЭЦ-1

На основании полученных результатов и предложенной технологии проведен расчет предполагаемой экономии от внедрения.

1) Экономия ЧОВ на отмывку ионитных фильтров.

При утилизации кислых и жестких отходов на предлагаемой УУСВ получается осветленная вода с пониженным содержанием сульфатов и ионов жесткости. Эта вода может быть использована:

- для вытеснения КОРР после регенерации Н-катионитовых фильтров;
- для вытеснения СОРР Na – катионитовых фильтров вместо ЧОВ.

Кроме того, отмывочные воды Н-катионитовых фильтров с низким солесодержанием и низким содержанием ионов жесткости (менее 2 ммоль экв/л) могут быть использованы для приготовления кислотного регенерационного раствора Н-катионитовых фильтров. Таким образом, замена большей части ЧОВ на очищенные и низкоминерализованные кислые воды позволит экономить до 200 т/ч ЧОВ.

$$200 \text{ т/ч} \times 24 \text{ ч/сутки} \times 365 \text{ сутки/год} = 1\,752\,000 \text{ т/год}$$

При стоимости ЧОВ – 34 руб/т экономия в год составит:

$$1\,752\,000 \text{ т/год} \times 34 \text{ руб/т} = 59\,568\,000 \text{ руб/год}$$

2) Экономия за счет снижения расхода реагентов.

Экономия за счет снижения расхода щелочи и кислоты. Щелочные натриевые отходы после регенерации и отмывки ОН-анионитовых фильтров не подают на нейтрализацию кислых отходов регенерации Н-фильтров, а используют повторно для предварительной регенерации An-фильтров I ступени и предварительной регенерацией Н-фильтров. За счет этого достигается экономия щелочи на регенерацию An-фильтров и кислоты на регенерацию Н_{пред} и Н_I-фильтров.

При снижении расхода 40%-ной щелочи на 20%

Потребление щелочи на НК ТЭЦ-1 составляет 3323 т/год. Снижение потребления составит:

$$3323 \text{ т/год} \times 0,2 = 664,6 \text{ т/год}$$

При стоимости щелочи 13000 руб/т экономия составит:

$$664,6 \text{ т/год} \times 13000 \text{ руб/т} = 8\,639\,800 \text{ руб/год}$$

При снижении расхода серной кислоты на 20%. В настоящее время на НК ТЭЦ-1 потребление 96% серной кислоты составляет 5163 т/год.

Сокращение потребления кислоты составит:

$$5163 \text{ т/год} \times 0,2 = 1032,6 \text{ т/год}$$

При стоимости серной кислоты 2400 руб/т, экономия составит:

$$1032,6 \text{ т/год} \times 2400 \text{ руб/год} = 2\,478\,240 \text{ руб/год}$$

Кроме того, снижение объема СВ, соответственно приводит к снижению выработки ОсВ на осветлителях ВПУ, что дает экономию расхода реагентов на п/о (известь и коагулянт) примерно на 5%

Расход «сырой» воды на П/О составляет ≈ 2500 т/ч. $D_k = 25$ г/т. (чистого коагулянта). Так как на станции используется чистый технический коагулянт с активной основой 50%, то расход составляет 50г/т или 125 кг/ч.

Расход коагулянта за год составляет:

$$125 \text{ кг/ч} \times 24 \text{ часа} \times 365 \text{ суток} = 1\,095\,000 \text{ кг/год} \approx 1100 \text{ т/год}$$

Стоимость коагулянта ≈ 7000 руб/т, значит $1100 \text{ т/год} \times 7000 \text{ руб/т} = 7\,700\,000$ руб/год.

Так как экономия составляет 5%, то в экономическом выражении составляет 385 тысяч рублей в год.

Расход «сырой» воды на П/О составляет ≈ 2500 т/ч. $D_{\text{изв}} = 3,5$ моль экв/т или 175 г/т. (чистой извести). Так как на станции используется чистая техническая известь, где степень чистоты 80%, то расход составляет 219 г/т, Учитывая расход «сырой» воды, расход извести составляет 548 кг/ч.

Расход извести за год составляет:

$$548 \text{ кг/ч} \times 24 \text{ часа} \times 365 \text{ суток} = 4\,800\,480 \text{ кг/год} \approx 4800 \text{ т/год}$$

Стоимость извести ≈ 5000 руб/т, значит $4800 \text{ т/год} \cdot 5000 \text{ руб/т} = 24\,000\,000$ руб/год.

Так как экономия составляет 5%, то в экономическом выражении составляет 1 200 000 рублей в год.

Суммарная экономия от уменьшения использования реагентов составляет $\approx 1\,600\,000$ рублей в год

3) Плата и штрафы за СВ и превышение нормативов по сульфатам.

Снижение СВ составляет 350 т/ч, или в год:

$$350 \text{ т/ч} \times 24 \text{ ч/сутки} \times 365 \text{ суток} = 3\,066\,000 \text{ т/год}$$

При средней цене за сброс СВ – 10 руб/т, экономия составит:

$$3\,066\,000 \text{ т/год} \times 10 \text{ руб/т} = 30\,660\,000 \text{ руб/год}$$

Если учитывать превышение содержания сульфатов над нормативом, то сумма штрафа многократно увеличится.

Ожидаемое снижение содержания нормированных загрязняющих веществ в СВ ТЭС, в первую очередь, сульфатов – двукратное, значит штрафы за сброс сульфатов могут быть снижены в два раза.

Итого, оценка годовой экономии при внедрении технологии утилизации на НК ТЭЦ-1 составит:

$$59,568 + 8,640 + 2,478 + 1,6 + 15,33 = 87,616 \text{ млн. рублей в год.}$$

5.4 Выводы по главе

1. На НК ТЭЦ-1 в опытно-промышленном масштабе реализована предлагаемая ресурсосберегающая технология утилизации высокоминерализованных кислых и жестких жидких отходов ионитной части ВПУ и карбонатного шлама предочистки. Достигнута степень очистки кислых сульфатных жидких отходов до 1 г/л SO_4^{2-}

2. Проведено технико-экономическое обоснование предлагаемой технологии утилизации жидких отходов ВПУ ТЭС. Экономический эффект от внедрения на

НК ТЭЦ-1 может составить более 150 млн. рублей в год. Разработана технологическая схема установки утилизации СВ для действующей станции.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. На основе химической термодинамики предложена математическая модель физико-химических процессов в высокоминерализованных, многокомпонентных, многофазных сульфатных растворах электролитов, включающая вектор базисных компонент, круг значимых химических реакций и константную базу. Математическая модель адекватно отображает равновесную химическую структуру исследуемых систем.

2. На базе разработанной математической модели модифицирована компьютерная программа расчета результатов внешних воздействий на многокомпонентные фазовонестабильные сульфатные растворы, обладающая предсказательной способностью.

3. Компьютерным моделированием на модельных растворах и производственных отходах ТЭС определено влияние различных факторов при нейтрализации высокоминерализованных, кислых, многокомпонентных, многофазных систем. Определены вероятные реагенты и режимы протекания процессов.

4. С использованием приемов системного анализа ХТС рассчитан водокомпонентный баланс действующей ТЭС, определены источники и трансформация загрязняющих веществ. Для НК ТЭЦ-1 показано, что 85% сульфатов поступают в водооборот ТЭС с реагентами для обработки воды (H_2SO_4 , $FeSO_4$) и на 99% выводятся со сточными водами. Текущее количество образующегося на предочистки карбонатного шлама намного превышает кислотность сточными водами ионитных ВПУ.

5. В лабораторных условиях на модельных кислых сульфатных растворах и производственных отходах ВПУ некоторых ТЭС РТ и Башкирии проведены исследования по нейтрализации и предложены технические решения по ресурсосберегающей утилизации высокоминерализованных кислых и жестких жидких отходов ионообменных ВПУ.

6. На НК ТЭЦ-1 в опытно-промышленном масштабе реализована предлагаемая ресурсосберегающая технология утилизации высокоминерализованных сульфатных кислых и жестких жидких отходов ионитных ВПУ и карбонатного шлама П/О. По результатам опытно-промышленных испытаний достигнута степень очистки отходов ВПУ по сульфатам до 1 г/л SO_4^{2-} .

7. Проведено технико-экономическое обоснование предлагаемой технологии утилизации жидких отходов ВПУ ТЭС. Экономический эффект от внедрения на НК ТЭЦ-1 может составить более 150 млн. рублей в год. Разработана технологическая схема установки утилизации СВ для действующей станции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абрамов И.А., Елизаров Д.П., Ремезов А.Н. Повышение экологической безопасности тепловых электростанций: Учеб. пособие. М.: МЭИ, 2001. 378 с.
2. Акрамов Т.А., Яблонский Г.С. Анализ процессов установления равновесий в закрытых химических системах. – Журнал физ. химии, 1975, т.49, с.1818-1820.
3. Амосова Э.Г., Долгополов П.И. Методы декарбонизации и умягчения воды для подпитки тепловых сетей. Энергосбережение и водоподготовка. №1, 2000, с.59-62.
4. Агамалиев М.М.- О. Исследование и усовершенствование технологии умягчения морской воды Na- катионированием с утилизацией отходов умягчения (На примере воды Каспийского моря). Автореф. диссерт. на соиск. уч. степ. к.т.н. М.:ВТИ 1982, 22 с.
5. Абдуллаев К.М., Малахов И.А., Полетаев Л.Н. и др. Водоподготовка на ТЭС при использовании городских сточных вод М.: Энергоатомиздат 1988, 272 с.
6. Батлер Дж.Н. Ионные равновесия. – Л.: Химия, 1973. – 448 с.
7. Белан Ф.И. Водоподготовка. Государственное энергетическое издательство. Л., 1963. – 319 с., ил.
8. Белеванцев В.И., Малкова В.И., Пещевицкий Б.И. Об изучении равновесий в растворе и обработке результатов методом наименьших квадратов. – Изв. Сиб. Отд. АН СССР, 1977, №14. Сер.хим.наук, вып.6, с.35-40.
9. Белеванцев В.И., Пещевицкий Б.И. Исследование сложных равновесий в растворе. – Новосибирск: Наука, 1978. – 256 с.
10. Белеванцев В.И., Пещевицкий Б.И. О системе понятий, пригодных для постановки и описания результатов изучения сложных химических равновесий в жидком растворе// Математические методы в химической термодинамике / Под ред. Коковина Г.А. – Новосибирск: Наука, 1980. – с.11-19.
11. Белеванцев В.И., Пещевицкий Б.И. Общие методы постановки задач по исследованию равновесий. – Всесоюзная школа «Применение математических

методов для описания и изучения химических равновесий» (тезисы докладов). Новосибирск, 1976. с.3-6.

12. Белеванцев В.И., Пещевицкий Б.И. Общие принципы постановки задач по исследованию равновесий. В сб.: Математика в химической термодинамике / Под ред. Коковина Г.А., Новосибирск, изд-во «Наука», 1980, с.5-14.

13. Белеванцев В.И., Пещевицкий Б.И. Физико-химические положения, формирующие основу методов изучения любых равновесий в растворе // Математика в химической термодинамике / Под ред. Коковина Г.А. – Новосибирск. – 1980. – с.5-14.

14. Белоконова А.Ф. Водно-химические режимы тепловых электростанций М.: Энергоатомиздат 1985, 248 с.

15. Белоконова Н.А., Корюкова Л.В., Королева Т.А. Влияние технологических и эксплуатационных факторов на процесс предочистки. Электрические станции, №5, 1997, с.40-43.

16. Берелович А.Х., Гутникова Р.И., Амосова Э.Г. Реагентное умягчение воды в осветлителях // Водоснабжение и сан.техника. – 1982. - №3. – С.15-16.

17. Бесков В.С. Общая химическая технология: Учебник для вузов М.: ИКЦ «Академкнига», 2006, 452 с.

18. Богачев А.Ф., Федосеев Б.С., Ходырев Б.Н. О технологии подготовки воды и водно-химических режимах ТЭС. Теплоэнергетика. №7, 1996, с.62-68.

19. Бугаевский А.А. Два подхода к аксиоматике стехиометрии равновесных систем// Математические методы в химической термодинамике / Под ред. Коковина Г.А. – Новосибирск: Наука, 1982. – с.4-9.

20. Бугаевский А.А. Линейно-алгебраическое описание стехиометрии равновесных систем// Математические методы в химической термодинамике / Под ред. Коковина Г.А. – Новосибирск: Наука, 1982. – с.3-10.

21. Бугаевский А.А. Основы математического описания и расчет состава равновесных химических систем. – Физика молекул, 1981, вып.10, С.97-134.

22. Бугаевский А.А. Планирование эксперимента при исследовании равновесий в растворах. В сб.: Математика в химической термодинамике / Под ред. Коковина Г.А., Новосибирск, изд-во «Наука», 1980, с.164-176.
23. Бугаевский А.А., Дунай Б.А. Расчет равновесного состава и буферных свойств растворов на ЭЦВМ. – Журнал анал. Химии, 1971, т.26, вып.2, с.205-209.
24. Бугаевский А.А., Мухина Т.П. Методы расчета равновесного состава в системах с произвольным количеством реакций. В сб.: Математика в химической термодинамике / Под ред. Коковина Г.А., Новосибирск, изд-во «Наука», 1980, с.20-36
25. Быстров Л.В., Закгейм А.Ю., Корнюшко В.Ф., Петров К.И. Формально-стехиометрический подход к решению прямых задач химического равновесия. В сб.: Математические вопросы химической термодинамики / Под ред. Карпова И.К., Коковина Г.А., Новосибирск, изд-во «Наука», 1984, с.16-22.
26. Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов. Учебн. Пособие М.:Высш. Школа 1982, 320 с.
27. Вейцер Ю. И., Минц Д. М., Высокомолекулярные флокулянты в процессах очистки воды, М., 1975.
28. Волков А.И., Жарский И.М. Большой химический справочник. Минск: «Современная школа», 2005, 608 с.
29. Власова А.Ю., Чичирова Н.Д., Чичиров А.А., Филимонова; А.А., Власов С.М. Ресурсосберегающая технология нейтрализации и очистки кислых и жестких высокоминерализованных жидких отходов ионитной водоподготовительной установки ТЭС // Вода и экология: проблемы и решения. 2017, № 2, С.3-17.
30. Власова А.Ю., Власов С.М., Виноградов А.С., Чичирова Н.Д., Чичиров А.А., Ляпин А.И., Печенкин А.В., Минибаева.И. Разработка метода снижения сульфатсодержащих компонентов в высокоминерализованных отработанных регенеративных растворов тепловых электрических станций // Труды Академэнерго. 2017, № 4, С. 67-76.

31. Власова А.Ю., Мамлеева А.Р., Печенкин А.В. «Разработка метода нейтрализации и очистки сульфатсодержащих компонентов в сточных водах Нижнекамской ТЭЦ-1» /Материалы докладов XX аспирантско-магистерского семинара, посвященного Дню энергетика / под общ. ред. ректора КГЭУ Э.Ю. Абдуллазянова. В 2 т.; Т. 2. – Казань: Казан. гос. энерг. ун-т, 2017. – 412 с.;
32. Вопросы физической химии растворов электролитов. Под ред. Г.И.Микулина. Л., «Химия», 1968, 420 с.
33. Водоподготовка: Процессы и аппараты: Учеб. Пособие для вузов/Громогласов А.А., Копылов А.С.-М.: Энергоатомиздат, 1990. – 272 с.
34. Водоподготовка: Справочник. /Под ред. д.т.н., С.Е. Беликова. М.: Акватерм, 2007. – 240 с.
35. Власова А.Ю., Чичирова Н.Д., Чичиров А.А., Филимонова; А.А., Власов С.М. Ресурсосберегающая технология нейтрализации и очистки кислых и жестких высокоминерализованных жидких отходов ионитной водоподготовительной установки ТЭС. Вода и экология: проблемы и решения – 2017, № 2, с.3-17.
36. А.Ю. Власова, Мамлеева А.Р. Исследование работы осветлителя ВТИ-63И установки регенерации извести по очистке минерализованных сточных вод химических цехов с использованием шлама химической водоочистки с другими реагентами на Нижнекамской ТЭЦ (ПТК-1) // Материалы докладов «XI Международная молодежная научная конференция », 23-25 сентября 2016 г, г. Казань, Россия
37. Власова А.Ю., Власов С.М. , Чичиров А.А., Чичирова Н.Д. Очистка сточных вод промышленных предприятий от сульфосодержащих продуктов на ТЭС // X Школа-семинар молодых ученых и специалистов академика РАН В.Е. Алемасова, 13-15 сентября 2016 г, г. Казань, Россия
38. Власова А.Ю., Чичиров А. А., Чичирова Н. Д., Власов С. М. Очистка высокоминерализованных сульфатсодержащих сточных вод ТЭС и промышленных предприятий // X международный водно-химический форум, Москва. 2017.

39. Гаррелс Р.М., Крайст Ч.Л. Растворы, минералы, равновесия. М., Мир, 1968, 368 с.
40. Гиббс Дж. Термодинамические работы. М.-Л., 1950. 492 с.
41. Глесстон С. Введение в электрохимию./Городецкая А.В. и др.(пер.с англ.), Кабанов Б.Н. (под ред.). –М.: Изд-во иностр. Литературы, 1951.- 767 с.
42. Голубев В.С. Динамика физико-химических и геохимических процессов. Докт. Дисс. М., 1970.
43. Гонтарь В.Г. Математическое моделирование и анализ сложных химических равновесий. В сб.: Математические проблемы химической термодинамики / Под ред. Михайлова В.А., Коковина Г.А., Новосибирск, изд-во «Наука», 1980, с.98-109.
44. Гонтарь В.Г. Теория подобия и размерности в анализе химических превращений. Новая модель кинетики. – Вестн. МГУ. Химия, 1976, т.17, №1, с.108-109.
45. Гонтарь В.Г., Евсеев А.М. Новый метод численного решения систем алгебраических уравнений закона действующих масс. – Вестн. МГУ. Химия, 1976, т.17, №4, с.420-423.
46. Гонтарь В.Г., Евсеев А.М., Стерликова Н.В. Автоматизированная система обработки экспериментальных данных по сложным равновесиям. – Вестн. МГУ. Химия, 1977, т.18, №2, с.241.
47. Гонтарь В.Г., Евсеев А.М., Стерликова Н.В. Применение нелинейного программирования в химической термодинамике. – Ж.Ф.Х., 1975, т.49, вып.9, с.2431-2433.
48. Горбань А.Н., Яблонский Г.С., Быков В.И. Путь к равновесию. В сб.: Математические проблемы химической термодинамики / Под ред. Михайлова В.А., Коковина Г.А., Новосибирск, изд-во «Наука», 1980, с. 37-47.
49. Гордин И.В. Технологические системы водообработки :Динамическая оптимизация Л.: Химия 1987, 264 с.
50. Гордон Дж. Органическая химия растворов электролитов. М.: Мир, 1979.

51. ГОСТ 31940-2012. Вода питьевая. Методы определения содержания сульфатов. Введен 01,01.2014.- 32 с. – Группа Н09.
52. Государственные стандарты СССР. Вода питьевая . Методы анализа. М.: Изд-во стандартов, 1984.
53. Гребенюк В.Д., Мазо А.А. Обессоливание воды реагентами. М.: Химия, 1980. – 296 с.
54. Громогласов А.А. Химическая термодинамика М.: МЭИ 1987, 40 с.
55. Гроот Сде., Мазур П. Неравновесная термодинамика. М., Мир, 1964, 456 с.
56. Грязнов В.М., Фрост А.В. Статистические методы расчета термодинамических величин. М., Московское отделение ВХО им. Д.И. Менделеева, 1949, 151 с.
57. ДэннисДж., Шнабель Р. Численные методы безусловной оптимизации и решения нелинейных уравнений: Пер. с англ.- М.: Мир., 1988. – 440 с.
58. Додж Б.Ф. Химическая термодинамика в применении к химическим процессам и химической технологии. Пер. с англ. Под ред. В.А.Киреева. М., Издательство, 1950, 786 с.
59. Евгенийев И.В., Чичирова Н.Д. Роль водного баланса ТЭС в разработке бессточных технологий на примере Казанской ТЭЦ-3. Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики. 2001, № 9-10, С. 96.
60. Евсеев А.М., Кривенко С.В., Мартыненко Л.И., Куприянова Г.Н. Моделирование ионообменных равновесий. Химическая термодинамика. М.: Изд-во Московск. Ун-та. 1984. – с.213-231.
61. Евсеев А.М., Кривенко С.В., Смирнова Н.С. Математическое моделирование экстракционных и ионообменных равновесий. В сб.: Математические вопросы химической термодинамики / Под ред. Карпова И.К., Коковина Г.А., Новосибирск, изд-во «Наука», 1984, с.46-53.
62. Евсеев А.М., Николаева Л.С. Математическое моделирование химических равновесий. – М.: изд-во МГУ, 1988, 191 с.

63. Исследование химических равновесий / Под ред. А.В.Николаева и В.Н.Кумока. – Новосибирск.: Наука, 1974. – 312 с.
64. Исследование химических равновесий. Методы расчета, алгоритмы и программы / Под ред. А.В.Николаева и В.Н.Кумока. Новосибирск, Наука, 1974.
65. Кульский Л. А., Теоретические основы и технология кондиционирования воды, 2 изд., К., 1971, с. 138; Воюцкий С. С., Курс коллоидной химии, 2 изд., М., 1975; Вейцер Ю. И., Минц Д. М., Высокомолекулярные флокулянты в процессах очистки воды, М., 1975.
66. Кульский Л.А., Накорчевская В.Ф. Химия воды: Физико-химические процессы обработки природных и сточных вод К.: Вища школа. Головное изд-во, 1983. 240 с.
67. Казанская А.С., Скобло В.А. Расчеты химических равновесий. М., Высшая школа, 1974.
68. Капапетьянц М.Х. Химическая термодинамика. М.-Л., Госхимиздат, 1953.
69. Карбонаты: Минералогия и химия / пер. с англ. Под ред. Дж. Ридера. М. Мир, 1987, - 496 с.
70. Карпов И.К. Теоретические основы физико-химического моделирования на ЭВМ. Докт.дис. Иркутск, ГЕОХИ, 1978.
71. Карпов И.К. Физико-химическое моделирование равновесных и неравновесных процессов минералообразования на ЭВМ методами линейного и нелинейного программирования. – В кн.: Международный геохимический конгресс (тезисы докладов). Т.2, М., 1971б, с.511-513.
72. Карпов И.К., Казьмин Л.А. Расчет сложных химических равновесий в поликомпонентных гетерогенных системах в геохимии. – «Геохимия», 1972, №4, с.402-415.
73. Карпов И.К., Киселев А.И., Дорогокупец П.И. Термодинамика мультисистем с ограничивающими условиями. – Новосибирск, Наука, 1976. – 132 с.

74. Киреев В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. М., Химия, 1975.
75. Коковин Г.А., Титов В.А., Титов А.А., Спивак С.И. Некоторые методологические вопросы математической обработки экспериментальных данных по исследованию равновесий. В сб.: Математика в химической термодинамике / Под ред. Коковина Г.А., Новосибирск, изд-во «Наука», 1980, с. 50-58.
76. Копылов А.С., Лавыгин В.М., Очков В.Ф. Водоподготовка в энергетике: Уч.пособие для вузов. – М.: Издательство МЭИ, 2003. – 48 с.
77. Коробчанский Ю.В., Коробчанский В.И. Реагентный метод умягчения воды гидроксидом и карбонатом бария. – Донецк, 1988. – 11с.- Деп. В Черметинформации 15.06.88. №4529-чм.
78. Крестов Г.А. Термодинамика ионных процессов в растворах. Л., Химия, 1973.
79. Круглов В.О. Разработка математических методов исследования систем сложных химических равновесий. Канд.дисс. Харьков, 1978.
80. Кубо Р. Термодинамика. Пер. с англ. Под ред. Д.Н.Зубарева и Н.М.Плакиды. М., Мир, 1970, 304 с.
81. Краткий справочник физико-химических величин. Изд. 7-е испр. Под ред. К.П. Мищенко. – Л.:Химия, 1974. 200 с.
82. Лапшин М. И. Разработка способов очистки сточных вод. Москва: Издательство Академии наук СССР, 1952. 244 с.
83. Лапшин М.И. Разработка способов очистки сточных вод М.:АН СССР 1952, 244 с.
84. Ларин Б.М., Бушуев Е.Н., Бушуева Н.В. Технологическое и экологическое совершенствование водоподготовительных установок на ТЭС // Теплоэнергетика. 2001. №8. с.23-27.
85. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. – М., Химия, 1984. – 447 с.

86. Мамлеева А.Р., Минибаев А.И., Власова А.Ю., Чичирова Н.Д., Власов С.М. Анализ существующих методов очистки сульфатосодержащих компонентов в сточных водах ТЭС и промышленных предприятий // XX Юбилейный аспирантско - магистерский научный семинар, посвященный Дню энергетика. 6 – 7 декабря 2016 г., г. Казань, Россия

87. Маргулова Т.Х., Мартынова О.И. Водные режимы тепловых и атомных электростанций М.:Высш. Школа 1981, 320 с.

88. Мартынова О.И., Никитин А.В., Очков В.Ф. Водоподготовка. Расчеты на персональном компьютере.-М.: Энергоатомиздат, 1990. – 215 с.

89. Мелвин-Хьюз Е.А. Равновесие и кинетика реакций в растворах. М., Химия, 1975.

90. Мещерский Н.А. Эксплуатация водоподготовительных установок электростанций высокого давления. М., Энергоатомиздат, 1984. – 408 с., ил.

91. Миллер А.Д., Либина Р.И. Концентрирование осаждением с карбонатом кальция и определения ряда микроэлементов, природных вод, водных вытяжек и сточных вод // Журнал прикладной химии. – 1959.-32, №12, - С.2624-2631.

92. Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин для геологов. М., Атомиздат, 1971, 239 с.

93. Николаева Л.С., Евсеев А.М. Математическое моделирование многокомпонентных физико-химических равновесных систем. В сб.: Математика в химической термодинамике / Под ред. Коковина Г.А., Новосибирск, изд-во «Наука», 1980, с.14-20.

94. Николаева Л.С., Смирнова Н.С., Евсеев А.М. Математическое моделирование экстракционных равновесий на основе закона действующих масс. – Докл. АН СССР, 1975, т.222, №2, с.410-414.

95. Николаева Л.С., Сыщикова И.Г., Исаева Е.В., Кирьянов Ю.А., Евсеев А.М. Экспертная система математического моделирования химических равновесий «Автобиохим». Журнал физ. Химии. Т.65, №2, 1991, с.344-350.

96. Никольский Б.П., Рабинович В.А. Справочник химика том-3. М.: Химия, 1965.

97. Очков В.Ф. Сетевой, открытый, интерактивный расчет «классической» схемы обессоливания [Электронный ресурс]. - <http://twf.mpei.ac.ru/ochkov/Opt-Filtr/memin.html>

98. Панченко В.В., Ходырев Б.Н., Федосеев Б.С., Калашников А.И., Кожевникова О.А., Шелест Л.П. Исследование процессов известково-едконатрового умягчения природных вод // Энегетик, 1992, №11, с.23-26.

99. Печенкин А.В., Власова А.Ю., Мамлеева А.Р., Чичирова Н.Д., Власов С.М. Снижение сульфато-содержащихся компонентов в сточных водах на Ново-Салаватской ТЭЦ // XX Юбилейный аспирантско - магистерский научный семинар, посвященный Дню энергетика. 6 – 7 декабря 2016 г., г. Казань, Россия

100. Правила охраны поверхностных вод от загрязнения сточными водами (утв. минводхозомссср, главным государственным санитарным врачом СССР, Минрыбхозом СССР 16.05.1974 N 1166-74) (извлечение) С изменениями и дополнениями от 12 октября 2006 года.

101. Патент № 133122, 2013. Водоподготовительная установка тепловой электроцентрали. Рос. Федерация. № 2013109622/05; заявл. 04.03.2013, Бюл. № 28. 2 с.

102. Патент № 133526, 2013. Водоподготовительная установка тепловой электроцентрали. Рос. Федерация. № 2013130625/05; заявл. 03.07.2013, Бюл. № 29. 2 с.

103. Патент № 2322398, 2006. Способ очистки кислых сточных вод от сульфат-ионов. Рос. Федерация. № 2006134812/15; заявл. 02.10.2006; Бюл. № 11. 2 с.

104. Патент № 2448054, 2010. Способ очистки кислых сточных вод от сульфатов тяжелых металлов. Рос. Федерация. № 2010128360/05; заявл. 08.07.2010; Бюл. № 26. 2 с.

105. Патент № 981248, 1984. Способ очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов. СССР, №48, 1984.

106. Патент № 2323164, 2006. Способ очистки кислых сточных вод от сульфатов тяжелых металлов. Рос. Федерация. № 2010128360/05; заявл. 08.07.2005; Бюл. № 26. 2 с.

107. Патент № 2355756, 2007. Способ очистки кислых сточных вод от сульфатов тяжелых металлов. Рос. Федерация. № 201012858/05; заявл. 01.05.2006; Бюл. № 25. 2 с.

108. Патент № 2135422, 2007. Штамм бактерий *desulfovibriosp.* "эгаст-4", используемый для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов. Рос. Федерация. № 2010128785/06; заявл. 22.04.2006; Бюл. № 25. 2 с.

109. Патент № 857013, 1982. Способ очистки сточных вод от ионов вольфрама и молибдена. СССР. № 2864014/29-26; заявл. 03.01.1980; Бюл. № 15. 2 с.

110. Патент №1330078, 1987.Способ очистки сульфатосодержащих сточных вод: СССР. № 3944627/23-26, заявл. 08.07.85; опубл. 15.08.87, Бюл. № 30, 2 с.

111. Патент№ 2355647, 2009. Способ нейтрализации кислых сульфатосодержащих сточных вод: Рос.Федерация. № 2008109110/15, заявл. 07.03.2008; опубл. 20.05.2009,Бюл. № 15, 2 с.

112. Патент № 2135422, 2007. Штамм бактерий *desulfovibriosp.* "эгаст-4", используемый для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов. Рос. Федерация. № 2010128785/06; заявл. 22.04.2006; Бюл. № 25. 2 с.

113. Патент № 2137722, 1999. Способ термохимического обессоливания природных и сточных вод. Рос. Федерация № 981135575/12; Заявл. 13.07.98; Опубл. 20.09.99, Бюл.№26

114. Рихтер Л.А., Волков Э.П., Покровский В.Н. Охрана водного и воздушного бассейнов от выбросов ТЭС. М.: Энергоиздат, 1981. 296 с.

115. РД 52.24.405-2005. Массовая концентрация сульфатов в водах. Методика выполнения измерений турбидиметрическим методом. - Взамен РД 52.24.405-95; Введен 30.06.2005. – 19 с.

116. Справочник термодинамических величин. Под ред. ТугариноваА.И..- М.: Атомиздат, 1971. –238 с.

117. Седлов А.С., Шищенко В.В. и др. Термическая водоподготовка и переработка сточных вод для производств с высокими экологическими показателями // Промышленная энергетика. 1993. - № 7. - С. 18-22.

118. Фрог Б.Н., Левченко А.П. Водоподготовка: Учеб. пособие для ВУЗов. М., Издательство МГУ, 1996, 680 с.

119. Фейзиев Г.К. Высокоэффективные методы умягчения, опреснения и обессоливания воды М.: Энергоатомиздат, 1988, 192 с.

120. Хазиахметов Д.Р., Шищенко В.В. Обработка и утилизация минерализованных сточных вод химобессоливающих установок. // Теплоэнергетика. 2004. - № 11. - С. 66-70.

121. Чичирова Н.Д., Чичиров А.А., Ляпин А.И., Королёв А.Г., Вафин Т.Ф. Разработка и создание ТЭС с высокими экологическими показателями // Труды Академэнерго. 2010, № 1, С. 34-44.

122. Чичирова Н.Д., Чичиров А.А., Силов И.Ю., Елисеев А.А., Сергеев С.Л. Совершенствование реагентной предварительной очистки воды на Казанской ТЭЦ-3 // Энергетика Татарстана. – 2008. - №1. С. 89-96.

123. Чичиров А.А. Филимонов А.Г. Термодинамический расчет химических процессов при обработке воды на ТЭС // Известия вузов. Проблемы энергетики. - 2004г. - №5-6. С.-92-98.

124. Чичиров А.А. Филимонов А.Г. Математическое моделирование процессов комплексообразования при реагентной обработке воды // Известия вузов. Проблемы энергетики. -2004г. -№7-8. С.-111-114.

125. Чичиров А.А. Филимонов А.Г. Математическое моделирование процессов образования и поведения основных карбонатов магния // Известия вузов. Проблемы энергетики. -2004г. -№11-12. С.-99-105.

126. Чичирова Н.Д., Закиров И.А., Королев А.Г., Чичиров А.А., Власов С.М., Паймин С.С. Ресурсосберегающие технологии при создании замкнутых систем водопользования на ТЭС // Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики. - 2013.- № 11-12. - С. 55-60.

127. Чичирова Н.Д., Чичиров А.А., Ляпин А.И., Королёв А.Г., Вафин Т.Ф. Разработка и создание ТЭС с высокими экологическими показателями // Труды Академэнерго. - 2010. - № 1. - С. 34-44.

128. Chichirova N.D., Chichirov A.A., Gaifullin I.H., Lyapin A.I., Korolev A.G. Prospects of environmentally friendly thermal power plant development // Transactions of Academenergo. – 2010. - №4. – p. 33-53. (Чичирова Н.Д., Чичиров А.А., Ляпин А.И., Королёв А.Г. Перспективы создания экологически безопасных ТЭС // Труды Академэнерго. – 2010. - №4. – С. 33-53.).

129. Чичирова Н.Д., Чичиров А.А., Королёв А.Г., Вафин Т.Ф. Экологическая и экономическая эффективность внедрения ресурсосберегающих технологий на тепловых электрических станциях // Труды Академэнерго. – 2010. - №3. – С. 65-71.

130. Чичирова Н.Д., Чичиров А.А., Петрушенко Ю.Я., Гайфуллин И.Х., Силов И.Ю. Перспективы создания экологически безопасных ТЭС // Электронная статья на интернет портале «Energyland». <http://www.energyland.ru/analitic-show-45737> 2010 г.

131. Чичирова Н.Д., Чичиров А.А., Власов С.М., Власова А.Ю. Методы снижения бактериального загрязнения систем оборотного охлаждения ТЭЦ// Теплоэнергетика. 2015. - №7. – С. 62-67.

132. Чичирова Н.Д., Чичиров А.А., Ляпин А.И., Минибаев А.И., Власов С.М., Власова А.Ю. Прогноз состояния водного теплоносителя системы оборотного охлаждения ТЭС. // Материалы докладов «Национальный конгресс по энергетике», 8-12 сентября 2014 г, г. Казань, Россия

133. Чичирова Н.Д., Чичиров А.А., Сергеев С.Л. «Анализ структуры и классификации воды», Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ №2008615841, 2008 г.

134. Чичирова Н.Д., Чичиров А.А., Сергеев С.Л. «Баланс системы ТЭС – тепловая сеть», Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ №2008612005, 2008 г.

135. Чичирова Н.Д., Власов С.М. Баромембранные технологии в энергетике. – Казань: Казан. гос. энерг. ун-т, 2011. – 296 с.
136. Чичирова Н.Д., Вафин Т.Ф. Электромембранные технологии в энергетике. – Казань: Казан. гос. энерг. ун-т, 2011. – 268 с.
137. Шищенко В.В., Пащенко Ю.Е. Малоотходная технология во-доред-катионирования с «голодной» регенерацией катионита для подготовки подпиточной воды теплосети // Новости теплоснабжения. 2003. № 11.- С. 36-41.
138. Шищенко В.В., Резников Ю.Н. Некоторые закономерности кристаллизации сульфата кальция при обессоливании минерализованных вод // Химия и технология воды 1984. - т.6. - №4. - С.309-312.
139. Шищенко В.В. Термохимическая обработка минерализованных и сточных вод в теплоэнергетике: Дис. докт. техн. наук. Ставрополь, 1984. -446 с.
140. Шищенко В.В., Хазиахметова Д.Р. Малоотходная технология умягчения и обессоливания регенерационных сточных вод ионообменных установок. // Энергосбережение и водоподготовка. 2003. - №4.1. С. 40-42.
141. Ярославский З.Я., Николадзе Г.Н., Пальгунов П.П. Классификация физико-химических методов обработки воды // Водные ресурсы. 1974. №2. С. 120-126.
142. Auslander G. The Properties of Mixtures. Part 1. – Brit. Chem. Eng., 1964, v.9, №9, p.610-618; Part II.- Ibid. 1964, v.9, №12, p.840-842.
143. Bologo V., Maree J.P., Zvinowanda C.M. Treatment of acid mine drainage using magnesium hydroxide // Abstracts of the International Mine Water Conference. 2009, P. 371-380.
144. Barakat M.A. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater // Arabian Journal of Chemistry. 2011. V. 4. I. 4. P. 361-377
145. Bolonga N., Ismail A.F., Salim M.R., Matsuur T. A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal // Desalination. 2009, V. 239. I. 1–3. P. 229-246.

146. Dąbrowski A., Hubicki Z., Podkościelny P., Robens E. Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method // *Chemosphere*. 2004. V. 56. I. 2. P. 91-106
147. Ehrstoc J.K. Removal of Sulphate from Industrial Wastewater // *Water*. 1976. (48). P.251-255.
148. Feng D., Aldrich C., Tan. H. Treatment of acid mine water by use of heavy metal precipitation and ion exchange // *Minerals Engineering*. 2000. № 13(6). P. 623-642.
149. Geldenhuys A.J., Maree J.P., de Beer M., Hlabela P. An integrated limestone/lime process for partial sulphate removal // *The Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy*. 2003.I. 6. P. 345-354.
150. Jon E. Shaff, Benjamin A. Schultz, Eric J. Craft, Randy T. Clark, Leon V. Kochian GEOCHEM-EZ: a chemical speciation program with greater power and flexibility // *Plant Soil*, (2010) 330:207–214
151. Metcalf. J. and Eddy O. *Wastewater Engineering: Treatment, disposal and reuse*. United States. McGraw-Hill, 3rd edition. 1991, p. 1334.
152. Lucia Alderighi, Peter Gans, Andrea Ienco, Daniel Peters, Antonio Sabatini, Alberto Vacca Hyperquad simulation and speciation (HySS): a utility program for the investigation of equilibria involving soluble and partially soluble species // *Coordination Chemistry Reviews*, 184 (1999) 311–318
153. Patent:№ 7326400, 2008. Treatment of high sulfate containing quicklime. United States. Filed: Jul. 26, 2006; Appl. No.: 11/460,097.
154. Patent:№ 5578200, 1996. Sewage treatment system. United States. Filed: Jul. 12, 1995; Appl. No.: 501,661.
155. Patent:№ 4612124, 1986. Method of sewage treatment. United States. Filed: Jul. 25, 1979; Appl. No.: 60,477.
156. Patent:№ US4280886A, 1981. Method of sewage treatment. United States. Filed: Dec. 28, 1984; Appl. No.: 687,156.
157. Patent:№ US6478971B1, 2004. Process for removing sulfate from an aqueous salt solution. United States. Filed: Sep. 21, 2000; Appl. No.: 09/667,956.

158. Semerjian L., Ayoub G.M. High-pH-magnesium coagulation-flocculation in wastewater treatment // *Advances in Environmental Research*. 2003. № 7. P. 389-403.

159. Stability Constants of Metal-ion Complexes/ IUPAC.-Oxford: Pergamon Press, 1982, Part A: Inorganic Ligands.- p. 310

160. Silva A.J., Varesche M.B., Foresti E., Zaiat M. Sulphate removal from industrial wastewater using a packed-bed anaerobic reactor // *Process Biochemistry*. 2002. V. 37. I. 9. P. 927-935.

161. Singh R., Kumar A., Kirrolia A., Kumarb R., Yadava N., Bishnoia N.R., Lohchaba R. K. Removal of sulphate, COD and Cr(VI) in simulated and real wastewater by sulphate reducing bacteria enrichment in small bioreactor and FTIR study // *Bioresource Technology*. 2011. V. 102. I. 2. P. 677-682.

162. Vainshtein M., P. Kuschik, J. Mattusch, A. Vatsourina, A. Wiessner "Model experiments on the microbial removal of chromium from contaminated groundwater. // *WaterResearch*. 2003. V.37 (6). P.1401-1405.

163. Gupta V. K., Ali I., Saleh T. A., Nayaka A., Agarwal S. Chemical treatment technologies for waste-water recycling—an overview // *RSC Advances*. 2012. V 2. P. 6380-6388.

164. Visual MINTEQ [Электронныйресурс]: A free equilibrium speciation model –Режимдоступа:<http://www2.lwr.kth.se/English/OurSoftware/vminteq> – Загл. сэкрана. – Яз. англ.

165. Vainshtein M., P. Kuschik, J. Mattusch, A. Vatsourina, A. Wiessner. 2003. "Model experiments on the microbial removal of chromium from contaminated groundwater." *WaterResearch*. V.37 (6), pp.1401-1405

ПРИЛОЖЕНИЕ

ЯҢАЛЛЫҒЫ СИКЛАНҒАН ЙӘМФИӘТӘ
ЯҢЫ САЛАУАТ ЙЗҮ-Е

453256, РБ, г. Салават-6 к
тел. (3476) 35-14-01, факс 35-02-90
ОКПО 82043890 ОГРН 1070277006480
ИНН/КПП 0266029390 / 026601001
office@nslvttec.ru



ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ
НОВО-САЛАВАТСКАЯ ТЭЦ

453256, РБ, г. Салават-6
тел. (3476) 35-14-01, факс 35-02-90
ОКПО 82043890 ОГРН 1070277006480
ИНН/КПП 0266029390 / 026601001
office@nslvttec.ru

14.09.2018 № 14-6544

На № _____ от _____

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования**

«Казанский государственный энергетический университет»

**Справка об использовании результатов диссертационной работы
Власовой А.Ю., «РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩАЯ ТЕХНОЛОГИЯ
УТИЛИЗАЦИИ ВЫСОКОМИНЕРАЛИЗОВАННЫХ КИСЛЫХ И
ЖЕСТКИХ ОТХОДОВ ИОНИТНОЙ ВПУ ТЭС»**

В научной группе под руководством д-ра хим. наук, Чичирова А.А. (ФГБОУ ВО «Казанский государственный энергетический университет») выполняются работы по утилизации кислых высокоминерализованных жидких отходов ВПУ с повышенным содержанием сульфатов.

Результаты научно-прикладных исследований имеют теоретическую и практическую значимость и приняты к использованию в ООО «Ново-Салаватская ТЭЦ» для решения задачи очистки сточных вод от сульфатсодержащих компонентов.

Главный инженер

«ООО Ново-Салаватская ТЭЦ»

А.А.Ярославов



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
 Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
 высшего образования
 КГЭУ «КАЗАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»
 (ФГБОУ ВО «КГЭУ»)

В диссертационный совет
 совета Д 212.082.02
 при ФГБОУ ВО «Казанский
 государственный энергетический
 университет»

СПРАВКА

Согласно договора № 21-1664/2015 от 12.11.2015 г. «Наладка работы осветлителя ВТИ-63И установки регенерации извести по очистке минерализованных сточных вод химических цехов с использованием шлама ХВО совместно с другими реагентами» заключенного между ФГБОУ ВПО «КГЭУ и ОАО «ТГК-16», в ноябре 2015 года в цехе УРИ НК ТЭЦ-1 были проведены опытно-промышленные испытания. Соискатель (аспирантка) Власова А.Ю. являлась непосредственным разработчиком и исполнителем опытно-промышленных испытаний. Работа была успешно выполнена. По результатам работы подписаны двусторонние акты о приемке выполненных работ.

Акты прилагаются.

Проректор по НР



Э.В. Шамсутдинов

2-я страница формы № КС-2

Номер по позиции	Наименование работ	Номер единичной	Единица измерения	Выполнено работ		
				количество	цена за единицу,	стоимость,
1	3	4	5	6	7	8
1.2	Подготовка и проведение упрощенных кратковременных испытаний или измерений, необходимых при разработке материалов или документа. Подготовка и проведение упрощенных испытаний или измерений с определением одного параметра и обработка результатов (проведение лабораторных опытов по подбору флокулянта).		один опыт	30	11780,00	353400,00
1.3	Подготовка и проведение упрощенных кратковременных испытаний или измерений, необходимых при разработке материалов или документа. Подготовка и проведение упрощенных испытаний или измерений с определением одного параметра и обработка результатов (проведение лабораторных опытов по подбору флокулянта).		уст.	1	20520,00	20520,00
1.4	Организация технологического и химического контроля. Снятие характеристик технологического процесса обработки воды при эксплуатационных режимах.		уст.	1	60230,00	60230,00
1.5	Наладка технологического процесса обработки воды; подбор доз реагентов для обработки воды; снятие контрольных характеристик технологического процесса обработки воды.		уст.	1	53580,00	53580,00
1.6	Предварительный анализ результатов наладочных работ. Разработка предварительных рекомендаций по ведению технологического процесса обработки воды, контроль за технологическим процессом обработки воды при рекомендованных технологических режимах.		уст.	1	27930,00	27930,00
1.7	Обработка результатов наладочных работ, анализ эффективности работы осветлителя, внесение необходимых корректировок в режимную карту установок.		уст.	1	10640,00	10640,00
1.8	Составление и передача заказчику технического отчета (заключения) о проделанной работе и режимной карты установок с внесенными изменениями.		уст.	1	31825,00	31825,00

Унифицированная форма № КС-2
Утверждена постановлением Госкомстата России
от 11 ноября 1999 года №100

Код	
Форма по ОКУД	
по ОКПО	
по ОКПО	
Вид деятельности по ОКДП	
Договор подряда (контракт)	21-1324/2014
номер	
дата	30 09 2014
Вид операции	

Заказчик — Филиал ОАО "ТТК-16" - "Нижнекамская ТЭЦ (ПТК-1)", 423570, РТ, г.Нижнекамск, Промзона
Подрядчик — ФБГОУ ВПО «КГЭУ», 420066, РФ, РТ, г. Казань, ул. Красносельская, д.51
Объект — ХВО-1, ХВО-2 филиала ОАО "ТТК-16" "Нижнекамская ТЭЦ (ПТК-1)"

Номер документа	Дата	Отчетный период	
	составления	с	по
1	30.12.2014	01.12.2014	30.12.2014

АКТ

О ПРИЕМКЕ ВЫПОЛНЕННЫХ РАБОТ

на Разработку технических решений по усовершенствованию водоподготовительных установок (ВПУ) ХВО1 и ХВО2 для нужд филиала ОАО "ТТК-16" Нижнекамской ТЭЦ (ПТК-1)

№ п/п	№ поз. по смете	Наименование работ	Обоснование 1	Единица измерения	Кол-во	Стоимость	Стоимость
						ед-цы (руб.)	(руб.)
1	2	3	4	5	6	7	8
1	1.1.	Обследование предприятия (организации) или его подразделений по программе (2 темы - ХВО1, ХВО2).	Прейскурант ОРГРЕСС	0,5 авт.л.	200	4 845,00	969 000,00
2	1.2.	Подбор документов различного вида и их комплектование. Выбор необходимых сведений из документов различного вида. Выбор необходимого графического материала из графической части технической документации различного вида.	прил.2, п.2	1 тема	2	17 100,00	34 200,00
3	1.3.	Обследование предприятия (организации) или его подразделений по программе (2 темы - ХВО1, ХВО2). Обработка материалов обследования предприятия (организации) или его подразделений (2 темы - ХВО1, ХВО2).	прил.2, п.7 прил.2, п.8	1 тема	2	13 015,00	26 030,00

4	1.4.	Подготовка и проведение упрощенных кратковременных испытаний или измерений, необходимых при разработке материала или документа. Подготовка и проведение упрощенных испытаний или измерений с определением одного параметра и обработка результатов.	прил.2, п.9	1 опыт	20	11 780,00	235 600,00
5	1.5.	Составление первой редакции текстовой части документа или материала.	прил.2, п.11 категория 2	0,5 авт.л.	50	55 100,00	2 755 000,00
6	1.6.	Анализ, замечаний, предложений, отзывов, их обработка и обобщение, составление сводных замечаний (предложений, отзывов).	прил.2, п.12 категория 2	0,5 авт.л.	30	13 300,00	399 000,00
7	1.7.	Составление второй редакции текстовой части документа или материала.	прил.2, п.13 категория 2	0,5 авт.л.	40	23 275,00	931 000,00
8	1.8.	Составление графического материала (рисунок, график, чертеж, схема, эскиз, расчетная номограмма).	прил.2, п.14	Одна формата А4	40	2 755,00	110 200,00
9	1.9.	Составление таблиц и проведение расчетов по ним.	прил.2, п.15	1 ф.А4	40	2 755,00	110 200,00
10		Итого по п.1					5 570 230,00
11	3.	ИТОГО (по прейскуранту)					5 570 230,00
12	4.	ИТОГО (с поправочным коэффициентом)	0,15				835 534,50
13		с коэффициентом по итогам торгов $k=0,92455787$					772 500,00
14	5.	Итого по акту:					772 500,00

Принял

Заказчик:

Директор филиала ОАО «ТЭК-16» Нижнекамская ТЭЦ (ПТК-16)

Сдал

Подрядчик:

Ректор ФБГОУ ВПО «КГЭУ»

С.Ю. Олонин

Э.Ю. Абдуллазянов



Главный инженер

Начальник ХВО-1

Начальник ХВО-2

Инженер-сметчик

А.И. Муртазин

Л.Ф. Ямгуров

Е.П. Костылев

Handwritten signature

Унифицированная форма № КС-2
 Утверждена постановлением Госкомстата России
 от 11 ноября 1999 года №100

Код	
Форма по ОКУД	
по ОКПО	
по ОКПО	
Вид деятельности по ОКДП	
Договор подряда (контракт) номер	21-1324/2014
дата	30 09 2014
Вид операции	

Заказчик — Филиал ОАО "ТЭК-16" "Нижнекамская ТЭЦ (ПТК-1)", 423570, РТ, г. Нижнекамск, Промзона
 Подрядчик — ФБГОУ ВПО «КГЭУ», 420066, РФ, РТ, г. Казань, ул. Красносельская, д. 51
 Объект — ХВО-1, ХВО-2 филиала ОАО "ТЭК-16" "Нижнекамская ТЭЦ (ПТК-1)"

Номер документа	Дата составления	Отчетный период	
		с	по
2	30.12.2014	01.12.2014	30.12.2014

АКТ

О ПРИЕМКЕ ВЫПОЛНЕННЫХ РАБОТ

на дополнительные работы по оценке увеличения производительности ХВО филиала ОАО "ТЭК-16" Нижнекамской ТЭЦ (ПТК-1) по выработке химически обессоленной воды на 400 т/ч филиала ОАО "ТЭК-16" Нижнекамской ТЭЦ (ПТК-1)

№ п/п	№ поз. по смете	Наименование работ	Обоснование 1	Единица измерения	Кол-во	Стоимость	Стоимость
						ед-цы (руб.)	(руб.)
1	2	3	4	5	6	7	8
1	1	Оценка увеличения производительности ХВО филиала ОАО "ТЭК-16" Нижнекамской ТЭЦ (ПТК-1) по выработке химически обессоленной воды на 400 т/ч	Прейскурант ОРГРЕС				
1	1.1.	Подбор документов различного вида и их комплектование. Выбор необходимых сведений из документов различного вида. Выбор необходимого графического материала из графической части технической документации различного вида.	прил.2, п.2	0,5 авт.л.	5	4 845,00	24 225,00
4	1.4.	Подготовка и проведение упрощенных кратковременных испытаний или измерений, необходимых при разработке материала или документа. Подготовка и проведение упрощенных испытаний или измерений с определением одного параметра и обработка результатов.	прил.2, п.9	1 опыт	5	11 780,00	58 900,00
5	1.5.	Составление первой редакции текстовой части документа или материала.	прил.2, п.11 категория 2	0,5 авт.л.	5	55 100,00	275 500,00
6	1.6.	Анализ, замечаний, предложений, отзывов, их обработка и обобщение, составление сводных замечаний (предложений, отзывов).	прил.2, п.12 категория 2	0,5 авт.л.	5	13 300,00	66 500,00
7	1.7.	Составление второй редакции текстовой части документа или материала.	прил.2, п.13 категория 2	0,5 авт.л.	4	23 275,00	93 100,00

8	1.8.	Составление графического материала (рисунок, график, чертеж, схема, эскиз, расчетная номограмма).	приведены ...	7	4 755,00	19 285,00
9	1.9.	Составление таблиц и проведение расчетов по ним.	прил.2, п.15	7	2 755,00	19 285,00
10		Итого по п.1				556 795,00
11	3.	ИТОГО (по прейскуранту)				556 795,00
12	4.	ИТОГО (с поправочным коэффициентом)	0,15			83 519,25
13		с коэффициентом по итогам торгов $K=0,92455787$				77 218,38
14	5.	Итого по акту:				77 218,38

Принят

Заказчик:

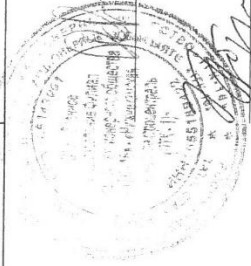
Директор филиала ОАО «ТЭК-16» Нижнекамская ТЭЦ (ПТК-1)

Сдал

Подрядчик:

Ректор ФБГОУ ВПО «КГЭУ»

С.Ю. Олонин



С.Ю. Абулгалиязнов

Главный инженер

А.И. Мургазин

Начальник ХВО-1

Л.Ф. Ямгуров

Начальник ХВО-2

Е.П. Костылев

Инженер-сметчик

[Handwritten signature]

«НИЖНЕКАМСКНЕФТЕХИМ»
ПУБЛИЧНОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
ПАО «НИЖНЕКАМСКНЕФТЕХИМ»
г. Нижнекамск, Республика
Татарстан, 423574



«НИЖНЕКАМСКНЕФТЕХИМ»
АЧЫК АКЦИОНЕРЛЫК ЖЭМГЫЯТЕ
«НИЖНЕКАМСКНЕФТЕХИМ» ААЖ
Түбән Кама шәһәре, Татарстан
Республикасы, 423574

Телетайп: «МАЯК» 724614, телефон: (8555) 37-58-29, 37-70-09; факс: (8555) 37-93-09, ФСС 1611510638
ОКПО 05766801; ОГРН 1021602502316; ИНН/КПП 1651000010/997350001; www.nknh.ru; nknh@nknh.ru

№ 14767-ИИП

«15» апреля 2015 г.

Директору
«Нижнекамская ТЭЦ (ПТК-1)»
Филиал ОАО «ТГК-16»
Олюнину С.Ю.

423570 г.Нижнекамск, РТ
п/о 11, а/я 66

Требование оплаты
за негативное воздействие на работу централизованной системы
водоотведения

Настоящим направляем для оплаты счет №9 от 10.04.2015 года.

Расчет платы за негативное воздействие на работу централизованной системы водоотведения, осуществлен в соответствии с п123. Правил холодного водоснабжения и водоотведения, утв. постановлением Правительства РФ от 29.07.2013г №644, на основании сведений указанных в Декларации о составе и свойствах сточных вод, сбрасываемых в систему централизованного водоотведения.

«Нижнекамская ТЭЦ (ПТК-1)» филиал ОАО «ТГК-16» необходимо произвести оплату до 15.04.2015г в соответствии с п.119 Правил холодного водоснабжения и водоотведения,

Приложение:

1. Счет №9 от 10.04.2015г.;
2. Расчет суммы платы за негативное воздействие на работу централизованной системы водоотведения в части превышения допустимой концентрации загрязняющих веществ за январь 2015г

Зам. главного инженера
по охране окружающей среды

А.А. Самольянов

№ ТЭЦ ПТК-1

17 АПР 2015

МОДЕЛЬ №06/05

Расчет суммы платы за негативное воздействие на работу централизованной системы водоотведения в части превышения допустимой концентрации загрязняющих веществ за март 2015г

Наименование организации **ОАО ТГК-16**

объем стоков за март 2015г **399 278 м.куб**

п.123 Постановления Правительства РФ от 29.07.2013г. № 644: " В случае, если абонент осуществил сброс сточных вод с нарушением требований, установленных п. 114 настоящих правил, размер платы за негативное воздействие на работу централизованной системы водоотведения в части превышения допустимой концентрации загрязняющего вещества определяется по формуле:

$$П = \text{СУММА}i \left[\frac{(\Phi Ki - ДKi)}{ДKi} \right] \times T \times Q$$

где: ΦKi - фактическая концентрация i -го загрязняющего вещества

$ДKi$ - допустимая концентрация i -го загрязняющего вещества

T - тариф за водоотведение, действующий для абонента (руб/м³)

Q - объем сточных вод, отведенных абонентом

Расчет произведен поданным, представленным в декларации о составе и свойствах сточных вод

сульфаты	Φki	1856 мг/дм ³	
	$Дki$	300 мг/дм ³	
	$T=T1+T2$	9,35 руб/м ³	, где $T1$ - тариф на транспортировку с токов -0,46руб $T2$ - очистку сточных вод -8,89руб
	T	9,35 м ³ /март	
	Q	399 278,00 м ³ /март	
П=		19 363 119,70 руб.	

Зам. главного инженера по ООС



А.А.Самольянов

Утверждаю

Генеральный директор
ОАО "ТГК-16"

Хусаинов Р.Р.

28.05.2010

М.П.

Согласовано

Приволжское управления Ростехнадзора

(подпись)

" " 2010 г.

М.П.

ПАСПОРТ ОПАСНОГО ОТХОДА

составлен на отход:

Отходы (осадки) при подготовке воды (шлам химводоочистки (ХВО))

(код и наименование по федеральному классификационному каталогу отходов и по исходным сведениям)

Агрегатное состояние и физическая форма: шлам

(агрегатное состояние и физическая форма отхода: твердый, жидкий, пастообразный, шлам, гель, эмульсия, суспензия, сыпучий, гранулят, порошкообразный, пылеобразный, волокно, готовое изделие, потерявшее свои потребительские свойства, иное) Приказ МПР России от 02.12.2002 N 786 "Об утверждении федерального классификационного каталога отходов" (Зарегистрирован Минюстом России 09.01.2003 N 4107)

состоящий из кальция (в пересчете на CaCO₃) - 69,27%; магний (в пересчете на MgCO₃) - 11,03%; железо (в пересчете на Fe(OH)₃) - 2,89%; влажность (вода) - 16,81%

(компонентный состав отхода в процентах)

Образован в результате: химводоподготовки

(наименование технологического процесса, в результате которого образовался отход, или процесса, в результате которого товар (продукция) утратил свои потребительские свойства, с указанием наименования исходного товара)

имеющий класс опасности отхода для окружающей природной среды: 5

(в соответствии с Приказом МПР России от 15.06.2001 N 511 "Об утверждении Критериев отнесения опасных отходов к классу опасности для окружающей природной среды")

обладающий опасными свойствами: экотоксичные вещества

(токсичность, пожароопасность, взрывоопасность, высокая реакционная способность, содержание возбудителей инфекционных болезней), (согласно приложения III к Базельской конвенции о контроле за трансграничной перевозкой опасных отходов и их удалением, ратифицированной Федеральным законом от 25 ноября 1994 года N 49-ФЗ "О ратификации Базельской конвенции о контроле за трансграничной перевозкой опасных отходов и их удалением" и/или требованиями соответствующих ГОСТов)

Дополнительные сведения: -**ФИО индивидуального предпринимателя или полное наименование юридического лица:****Открытое акционерное общество "ТГК-16"****Сокращенное наименование юридического лица: ОАО "ТГК-16"****ИНН: 1655189422****ОКАТО: 92401000000****ОКПО: 65505691****ОКВЭД: 40.10****Адрес юридический: 420012, РТ, г. Казань, ул. Щапова, д.27****Адрес почтовый: 420012, РТ, г. Казань, ул. Щапова, д.27**

Республика Татарстан
 Филиал ОАО «ТГК-16» -
 «Нижнекамская ТЭЦ (ПТК-1)»
 Санитарно-промышленная лаборатория

ПРОТОКОЛ ИСПЫТАНИЙ-1 (работы с КГЭУ)
 результатов анализов сточных вод

от « 19 » ноября 2015 г.

Наименование предприятия: : Филиал ОАО «ТГК-16» - «НК ТЭЦ (ПТК-1)»
 Место отбора: УНСВ, бак нейтрализатор №6
 Наименование вида воды: сточная
 Дата отбора: 19.11.15
 Дата проведения анализа 19.11.15
 Кем отобрана проба: инженером ОС Суслиной М.В.

№ п/п	Ингредиенты	ПДК	Методы определения, НД	Результаты анализов, мг/дм ³
1	рН		Потенц. ПНДФ 14.1:2:3:4.121-97	2,1
2	Сульфаты		Турбидиметр. ПНДФ 14.1:2.159-2000	3304
3	Хлориды		Титриметр. ПНДФ 14.1:2.96-97	787
4	Железо общее		Фотоколориметр. ПНДФ 14.1:2:4.50-96	11,6
5	Сухой остаток		Гравиметр. ПНДФ 14.1:2:4.114-97	4670
6	ХПК		Титриметр.. ПНДФ 14.1:2.100-97	51

Начальник СПЛ



Г.М.Нурмухаметова

Республика Татарстан
 Филиал ОАО «ТГК-16» -
 «Нижнекамская ТЭЦ (ПТК-1)»
 Санитарно-промышленная лаборатория

ПРОТОКОЛ ИСПЫТАНИЙ-2 (работы с КГЭУ)
 результатов анализов сточных вод

от «20» ноября 2015 г.

Наименование предприятия: : Филиал ОАО «ТГК-16»- «НК ТЭЦ (ПТК-1)»

Место отбора: Бак шламовых вод на УРИ

Наименование вида воды: сточная

Дата отбора: 20.11.15

Дата проведения анализа 20.11.15

Кем отобрана проба: инженером ОС Суслиной М.В.

№ п/п	Ингредиенты	ПДК	Методы определения, НД	Результаты анализов, мг/дм ³
1	рН		Потенц. ПНДФ 14.1:2:3:4.121-97	6,8
2	Сульфаты		Турбидиметр. ПНДФ 14.1:2.159-2000	3157
3	Хлориды		Титриметр. ПНДФ 14.1:2.96-97	858
4	Сухой остаток		Гравиметр. ПНДФ 14.1:2:4.114-97	4715
5	ХПК		Титриметр.. ПНДФ 14.1:2.100-97	49

Начальник СПЛ



Г.М.Нурмухаметова

Республика Татарстан
 Филиал ОАО «ТГК-16» -
 «Нижнекамская ТЭЦ (ПТК-1)»
 Санитарно-промышленная лаборатория

ПРОТОКОЛ ИСПЫТАНИЙ-5 (работы с КГЭУ)
 результатов анализов сточных вод

от «24» ноября 2015 г.

Наименование предприятия: : Филиал ОАО «ТГК-16»- «НК ТЭЦ (ПТК-1)»
 Место отбора: УРИ, Проба №1. Осветлитель, нижняя часть, время 8.30
 УРИ, Проба №2. Осветлитель, верхняя часть, время 8.30
 Проба №3. Бак нейтрализатор №6, время 9.00

Наименование вида воды: сточная

Дата отбора: 24.11.15

Дата проведения анализа 24.11.15

Кем отобрана проба: инженером ОС Суслиной М.В.

№ п/ п	Ингредиенты	ПДК	Методы определения, НД	Результаты анализов, мг/дм ³		
				Проба №1	Проба №2	Проба №3
1	рН		Потенц. ПНДФ 14.1:2:3:4.121-97	11,5	11,5	1,8
2	Сульфаты		Турбидиметр. ПНДФ 14.1:2.159-2000	2386	2451	3395
3	Хлориды		Титриметр. ПНДФ 14.1:2.96-97	271	257	147
4	Сухой остаток		Гравиметр. ПНДФ 14.1:2:4.114-97	2540	2596	4000
5	Железо общее		Фотоколориметр. ПНДФ 14.1:2:4.50-96	0,36	0,37	5,4
6	ХПК		Титриметр.. ПНДФ 14.1:2.100-97			

Начальник СПЛ

Г.М. Нурмухаметова

Г.М.Нурмухаметова

Республика Татарстан
 Филиал ОАО «ТЭК-16» -
 «Нижнекамская ТЭЦ (ПТК-1)»
 Санитарно-промышленная лаборатория

ПРОТОКОЛ ИСПЫТАНИЙ-6 (работы с КГЭУ)
 результатов анализов сточных вод

от « 25 » ноября 2015 г.

Наименование предприятия: : Филиал ОАО «ТЭК-16» - « НК ТЭЦ (ПТК-1)»
 Место отбора: УРИ, Проба №1. Кислый раствор с БШВ от 24.11.15, время 24.00
 УРИ, Проба №2. Кислый раствор с осветлителя, время 3.00
 Проба №3. Шламовые воды + С.О.Р. из БШВ
 Проба №4. бак нейтрализатор №6 (солевые растворы
 Проба №5. УРИ, из верхней части осветлителя
 Проба №6. Шламовые воды с предв. осветлением/шламовая вода + С.Р.Р. с БШВ УРИ
 Проба №7. УРИ осв.+ воздух Пр.№2 13.00
 Проба №8. УРИ осв.+ воздух Пр.№3 14.00

Наименование вида воды: сточная

Дата отбора: 25.11.15

Дата проведения анализа 25.11.15

Кем отобрана проба: инженером ОС Суслиной М.В.

№ п/п	Ингредиенты	Методы определения, НД	Результаты анализов, мг/дм ³							
			1	2	3	4	5	6	7	8
1	pH	Потенц. ПНДФ 14.1:2:3:4.121-97	2,5	5,6	10,7	7,0		7,5	8,1	8,2
2	Сульфаты	Турбидиметр. ПНДФ 14.1:2.159-2000	3194	2920	1000	2300		2373	2555	2452
3	Хлориды	Титриметр. ПНДФ 14.1:2.96-97	230	266	16540	2340		239	254	264
4	Сухой остаток	Гравиметр. ПНДФ 14.1:2:4.114-97	3784	3786		6100		252/ 2536	2986	3100 3210

Начальник СПЛ



Г.М.Нурмухаметова

Республика Татарстан
Филиал ОАО «ТЭК-16» -
«Инженерская ТЭЦ (ПТК-1)»
Санитарно-промышленная лаборатория

ПРОТОКОЛ ИСПЫТАНИЙ-7 (работы с КГЭУ)
результатов анализов сточных вод

от «**25**» **ноября** **2015** г.
ОАО «ТЭК-16» - «НК ТЭЦ (ПТК-1)»

Наименование предприятия: : Филиал ОАО «ТЭК-16» - «НК ТЭЦ (ПТК-1)»
Место отбора:

Проба №1. Шламовые воды + СОР БШВ УРИ от 25.11.15
Проба №2. Шламовые воды с предварительным осветлением от 25.11.15
Проба №3. УРИ осв.+ воздух 15,00,
Проба №4. УРИ осв+ воздух 18,00,
Проба № 5. Перелив в БСН 15,00
Проба №6. УРИ осв+ воздух 16,00
Проба № 7. УРИ осв+ воздух 17,00

Наименование вида воды: сточная

Дата отбора: 25.11.15

Дата проведения анализа 25.11.15

Кем отобрана проба: инженером ОС Суслиной М.В.

№ п/п	Ингредиенты	Методы определения, НД	Результаты анализов, мг/лм ³						
			1	2	3	4	5	6	7
1	рН	Потенц. ПНДФ 14.1.2:3:4.121-97	9,4	10,4	8,3	8,5	8,4	8,4	8,5
2	Сульфаты	Турбидиметр. ПНДФ 14.1.2:159-2000	1659	183	2437	2472	2463	2464	2373
3	Хлориды	Титриметр. ПНДФ 14.1.2:96-97	636	64	457	415	211	317	353
4	Сухой остаток	Гравиметр. ПНДФ 14.1.2:4.114-97							

Начальник СПЛ

Г.М.Нурмухаметова

Республика Татарстан
 Филиал ОАО «ТТК-16» -
 «Нижекамская ТЭЦ (ПТК-1)»
 Санитарно-промышленная лаборатория

ПРОТОКОЛ ИСПЫТАНИЙ-8(работы с КГЭУ)
 результатов анализов сточных вод

от «26» ноября 2015 г.

Наименование предприятия: Филиал ОАО «ТТК-16» - «НК ТЭЦ (ПТК-1)»

Место отбора: УРИ, Проба №1. Низ осветлителя

Проба №2. верх осветлителя, опыт с шламовыми водами

Наименование вида воды: сточная

Дата отбора: 25.11.15

Дата проведения анализа 25.11.15

Кем отобрана проба: инженером ОС Суслиной М.В.

№ п/п	Ингредиенты	Методы определения, НД	Результаты анализов, мг/дм ³
1	pH	Потенц. ПНДФ 14.1:2:3:4.121-97	1 9,1 2
2	Сульфаты	Турбидиметр. ПНДФ 14.1:2.159-2000	8,7 2387
3	Хлориды	Титриметр. ПНДФ 14.1:2.96-97	447 463
	Железо общее	Фотометрич.ПНДФ 14.1:2:4.50-96	2,0 1,1
4	Сухой остаток	Гравиметр. ПНДФ 14.1:2:4.114-97	2980 3135

Начальник СПЛ

Г.М.Нурмухаметова

Республика Татарстан
Филиал ОАО «ТЭК-16» -
«Нижнекамская ТЭЦ (ПТК-1)»
Санитарно-промышленная лаборатория

ПРОТОКОЛ ИСПЫТАНИЙ-9 (работы с КГЭУ)
результатов анализов сточных вод

от «27» ноября 2015 г.

Наименование предприятия: Филиал ОАО «ТЭК-16» - «НК ТЭЦ (ПТК-1)»

Место отбора: УРИ, Проба №1 11.45.
проба №2 12.45

Проба №3. Вода из осв. корп 9.00

Проба №4. шламовая вода 9.00

Проба №5. Солевые растворы 8.00

Проба №6. Осв. дренаж 17.00

Проба №7 15.50

Проба №8 16.50

Наименование вида воды: сточная

Дата отбора: 27.11.15

Дата проведения анализа 25.11.15

Кем отобрана проба: инженером ОС Суслиной М.В.

№ п/п	Ингредиенты	Методы определения, НД	Результаты анализов, мг/дм ³							
			1	2	3	4	5	6	7	8
1	рН	Потенц. ПНДФ 14.1:2:3:4.121-97	8,8	8,3	7,2	12,7	12,3	8,1	8,2	8,4
2	Сульфаты	Турбидиметр. ПНДФ 14.1:2.159-2000	2317	2499	2199	27	3139	2872	2526	2417
3	Хлориды	Титриметр. ПНДФ 14.1:2.96-97	629	633	647	335	11719	615	615	615
4	Сухой остаток	Гравиметр. ПНДФ 14.1:2:4.114-97	3246	3300	3247			2986	3350	3100

Начальник СПЛ

Г.М.Нурмухаметова



Республика Татарстан
 Фидиал ОАО «ТГК-16» Нижнекамская ТЭЦ (ПТК-1)
Водно-химическая лаборатория
 Аттестат аккредитации № РОСС RU.0001.518122
 Действителен до «23» ноября 2015 г.
 423581 РТ г. Нижнекамск
 тел. (8555) 32-13-87

ПРОТОКОЛ ИСПЫТАНИЯ № 842/15В

от 19.10.15г

Место отбора : ХВО-2
 Наименование пробы: Бак нейтрализатор №6
 Дата отбора: 19.10.15г
 Дата проведения испытания: 19.10.15г

№ п/п	Определяемый показатель	Ед. измерения	Результаты определения
1	Водородный показатель (рН)	ед. рН	2,06
2	Жесткость общая	мг-экв/дм ³	50
3	Жесткость кальциевая	мг-экв/дм ³	40
4	Кремниевая кислота в пересчете на (SiO ₂ ²⁻)	мг/дм ³	26,6
5	Кислотность	ммоль/дм ³	15
6	Уд. эл.проводимость	См/см	10,160

Начальник ВХЛ: С.Ю. Савельичева

Анализы проводил: Г.Ф. Ефимова

Лист 1 из 1

60-010 = 18,78 мг/л

SiO₂ = 26,6 мг/л

Республика Татарстан
 Филиал ОАО «ТГК-16» Нижнекамская ТЭЦ (ПТК-1)
Водно-химическая лаборатория
 Аттестат аккредитации № РОСС RU. 0001. 518122
 423581 РТ г. Нижнекамск
 тел. (8555) 32-13-87

ПРОТОКОЛ ИСПЫТАНИЯ № 848/15В

от 20.11.15г

Место отбора : ХВО-2
 Дата отбора: 20.11.15г
 Дата проведения испытания: 20.11.15г

№ п/п	Определяемый показатель	Ед. измерения	Вода с осветлителя УРИ	Вода из освет. БШВ (УРИ)
1	Водородный показатель (рН)	ед.рН	7,13	6,66
2	Взвешенные вещества	мг/дм ³	75,8	50
3	Жесткость общая	мг-экв/дм ³	47	43
4	Кремниевая кислота в пересчете на (SiO ₂ ²⁻)	мг/дм ³	21	23,3
5	Уд. эл.проводимость	См/см	6,210	6,035

Начальник ВХЛ:



С.Ю.Савельичева

Анализы проводил:



Г.Ф. Ефимова



Республика Татарстан
 Филиал ОАО «ТГК-16» Нижнекамская ТЭЦ (ПТК-1)
Водно-химическая лаборатория
 423581 РТ г. Нижнекамск
 тел. (8555) 32-13-87

ПРОТОКОЛ ИСПЫТАНИЯ № 857/15В

от 23.11.15г

Место отбора : ХВО-2
 Дата отбора: 23.11.15г
 Дата проведения испытания: 23.11.15г

№ п/п	Определяемый показатель	Ед. измерения	МВИ	БНВ №6 (УРИ)	БШВ (УРИ)
1	Водородный показатель (рН)	ед.рН	РД 52.24.495-2005	1,65	2,11
2	Взвешенные вещества	мг/дм ³	ОСТ 34-70-953.27-99	3,2	15,1
3	Жесткость общая	мг-экв/дм ³	РД 34.37.523.8-88	200	500
4	Кремниевая кислота в пересчете на (SiO ₂ ²⁻)	мг/дм ³	ОСТ 34-70-953.6-88	27,7	43,4
5	Уд. эл.проводимость	См/см	МАРК-603	10,830	7,375
6	Кислотность	ммоль/дм ³	ОСТ 34-70-953.24-92	16,5	18

Начальник ВХЛ: Сек С.Ю.Савельичева

Анализы проводил: ГФ Г.Ф. Ефимова

Республика Татарстан
 Филiaal ОАО «ТГК-16» Нижнекамская ТЭЦ (ПТК-1)
Водно-химическая лаборатория
 423581 РТ г. Нижнекамск
 тел. (8555) 32-13-87

ПРОТОКОЛ ИСПЫТАНИЯ № 860/15В

от 24.11.15г

Место отбора : ХВО-2
 Дата отбора: 24.11.15г
 Дата проведения испытания: 24.11.15г

№ п/п	Определяемый показатель	Ед. измерения	МВИ	проба 1 23.11.15 16:00	проба 2 23.11.15 17:00	проба 3 23.11.15 18:00	с осв верх. части 24.11.15 8:30	УРОсВ ниж. Части 24.11.15 8:30	кислы р-р с Б №6 9:0
1	Водородный показатель (рН)	ед.рН	РД 52.24.495-2005	11,56	11,55	11,41	11,39	11,35	1,65
2	Взвешенные вещества	мг/дм ³	ОСТ 34-70-953.27-99	347,9	278,95	289,48	2,31	-	5,31
3	Жесткость общая	мг-экв/дм ³	РД 34.37.523.8-88	39	38	36	35	-	20
4	Кремниевая кислота в пересчете на (SiO ₂ ²⁻)	мг/дм ³	ОСТ 34-70-953.6-88	10,27	9,22	11,25	9,16	-	21,0
5	Уд. эл.проводимость	См/см	МАРК-603	4,945	4,691	4,513	4,617	-	11,02
6	Кислотность	ммоль/дм ³	ОСТ 34-70-953.24-92	-	-	-	-	-	33

Начальник ВХЛ:

С.Ю. Савельичева

Анализы проводил:

Г.Ф. Ефимова

Республика Татарстан
 Фидиал ОАО «ТГК-16» Нижнекамская ТЭЦ (ПТК-1)
Водно-химическая лаборатория
 Аттестат аккредитации № РОСС RU. 0001. 518122
 423581 РТ г. Нижнекамск
 тел. (8555) 32-13-87

ПРОТОКОЛ ИСПЫТАНИЯ № 861/15В

от 25.11.15г

Место отбора : ХВО-2
 Дата отбора: 25.11.15г 11:50
 Дата проведения испытания: 25.11.15г

№ п/п	Определяемый показатель	МВИ	Ед. измерения	УРИ из вер. Части осв+возд
1	Водородный показатель (рН)	РД 52.24.495-2005	ед.рН	6,96
2	Взвешенные вещества	ОСТ 34-70-953.27-99	мг/дм ³	305,26
3	Жесткость общая	РД 34.37.523.8-88	мг-экв/дм ³	50
4	Кремниевая кислота в пересчете на (SiO ₂ ²⁻)	ОСТ 34-70-953.6-88	мг/дм ³	40,25
5	Уд. эл.проводимость	МАРК-603	См/см	5,073

Начальник ВХЛ: _____ *С.Ю.* С.Ю.Савельичева

Анализы проводил: _____ *Г.Ф.* Г.Ф. Ефимова

Республика Татарстан
 Филиал ОАО «ТГК-16» Нижнекамская ТЭЦ (ПТК-1)
Водно-химическая лаборатория
 423581 РТ г. Нижнекамск
 тел. (8555) 32-13-87

ПРОТОКОЛ ИСПЫТАНИЯ № 879/15В

от 27.11.15г

Место отбора : ХВО-2
 Дата отбора: 25.11.15г
 Дата проведения испытания: 27.11.15г

№ п/п	Определяемый показатель	Ед. измерения	МВИ	проба 4 УРИ осв+воз 25.11.15 15:00	проба 5 УРИ осв+воз 25.11.15 16:00	проба 6 УРИ осв+воз 25.11.15 17:00	проба 7 УРИ осв+воз 25.11.15 18:00	Сбр+шламовые воды в осв-ль из БШВ 17:00	Перелив в БСИ 18:00
1	Водородный показатель (рН)	ед.рН	РД 52.24.495-2005	7,98	8,16	8,18	8,47	9,13	7,77
2	Взвешенные вещества	мг/дм ³	ОСТ 34-70-953.27-99	578,9	573,7	557,9	589,5	531,6	42,7
3	Жесткость общая	мг-экв/дм ³	РД 34.37.523.8-88	42	41	39	35	15	35
4	Кремниевая кислота в пересчете на (SiO ₂ ²⁻)	мг/дм ³	ОСТ 34-70-953.6-88	13,02	11,8	10,47	10,06	7,97	9,83
5	Уд. эл.проводимость	См/см	МАРК-603	4,980	4,976	4,854	4,649	3,580	4,320

Начальник ВХЛ:

Еф

С.Ю.Савельичева

Анализы проводил:

ЕФ

Г.Ф. Ефимова

34

Республика Татарстан
 Филиал ОАО «ТГК-16» Нижнекамская ТЭЦ (ПТК-1)
Водно-химическая лаборатория
 Аттестат аккредитации № РОСС RU. 0001. 518122
 423581 РТ г. Нижнекамск
 тел. (8555) 32-13-87

ПРОТОКОЛ ИСПЫТАНИЯ № 880/15В

от 27.11.15г

Место отбора : ХВО-2
 Дата отбора: 26.11.15г
 Дата проведения испытания: 27.11.15г

№ п/п	Определяемый показатель	МВИ	Ед. измерения	Верх. из ОСВ опыт СШВ	ШВ из ячейки шлама	Низ из ОСВ
1	Водородный показатель (рН)	РД 52.24.495-2005	ед.рН	7,81	11,60	9,10
2	Взвешенные вещества	ОСТ 34-70-953.27-99	мг/дм ³	6,58	6210	17210
3	Жесткость общая	РД 34.37.523.8-88	мг-экв/дм ³	34	7	32
4	Кремниевая кислота в пересчете на (SiO ₂ ²⁻)	ОСТ 34-70-953.6-88	мг/дм ³	8,21	9,22	7,48
5	Уд. эл.проводимость	МАРК-603	См/см	4,646	1,236	4,385

Начальник ВХЛ:

Ск

С.Ю.Савельичева

Анализы проводил:

ЕФ
БФ

Г.Ф. Ефимова

Республика Татарстан
 Филиал ОАО «ТГК-16» Нижнекамская ТЭЦ (ПТК-1)
Водно-химическая лаборатория
 Аттестат аккредитации № РОСС RU. 0001. 518122
 423581 РТ г. Нижнекамск
 тел. (8555) 32-13-87

ПРОТОКОЛ ИСПЫТАНИЯ № 881/15В

от 30.11.15г

Место отбора : ХВО-2
 Дата отбора: 27.11.15г
 Дата проведения испытания: 30.11.15г

№ п/п	Определяемый показатель	МВИ	Ед. измерения	Вода из осв корр 9:00	Проба №1 11:45	Проба №1 12:45	Солевой р-р 1:00
1	Водородный показатель (рН)	РД 52.24.495-2005	ед.рН	7,07	7,89	7,92	11,74
2	Взвешенные вещества	ОСТ 34-70-953.27-99	мг/дм ³	13,0	1768	1737	3,16
3	Жесткость общая	РД 34.37.523.8-88	мг-экв/дм ³	37	39	38	8
4	Кремниевая кислота в пересчете на (SiO ₂ ²⁻)	ОСТ 34-70-953.6-88	мг/дм ³	12,0	8,76	8,73	48,95
5	Уд. эл.проводимость	МАРК-603	См/см	4,943	5,032	5,019	12,740

Начальник ВХЛ: Ср- С.Ю.Савельичева

Анализы проводил: ЕФ Г.Ф. Ефимова

Республика Татарстан
 Филиал ОАО «ТГК-16» Нижнекамская ТЭЦ (ПТК-1)
Водно-химическая лаборатория
 423581 РТ г. Нижнекамск
 тел. (8555) 32-13-87

ПРОТОКОЛ ИСПЫТАНИЯ № 889/15В

от 30.11.15г

Место отбора : ХВО-2
 Дата отбора: 27.11.15г
 Дата проведения испытания: 30.11.15г

№ п/п	Определяемый показатель	Ед. измерения	МВИ	проба №3 13:50	проба №4 14:50	проба №5 15:50	проба №6 16:50	Осв дренаж 17:00
1	Водородный показатель (рН)	ед.рН	РД 52.24.495-2005	7,88	7,93	8,10	8,42	8,38
2	Взвешенные вещества	мг/дм ³	ОСТ 34-70-953.27-99	1263	1273	1300	1284	1284
3	Жесткость общая	мг-экв/дм ³	РД 34.37.523.8-88	36	37	35	33	33
4	Кремниевая кислота в пересчете на (SiO ₂ ²⁻)	мг/дм ³	ОСТ 34-70-953.6-88	5,0	9,05	10,61	9,05	9,22
5	Уд. эл.проводимость	См/см	МАРК-603	5,040	5,072	5,082	5,200	5,128

Начальник ВХЛ:



С.Ю.Савельичева

Анализы проводил:



Г.Ф. Ефимова

Таблица 1–Оборудование установки регенерации извести

№ п/п	Наименование	Марка	Кол-во	Технические характеристики
1	Осветлитель	ВТИ-63И	2	$V = 76\text{м}^3$, $Q=63 \text{ м}^3/\text{ч}$, $H=5.2\text{м}$, $D=4250$
2	Бак собственных нужд	-	1	$V = 40\text{м}^3$ $H=5,2\text{м}$, $d=3,4 \text{ м}$
3	Бак шламовых вод	-	1	$V = 100\text{м}^3$ $H=5,4 \text{ м}$, $d=4,7\text{м}$
4	Приемный бункернедопала	-	1	$V = 6\text{м}^3$
5	Мельница шаровая	СМ-6001А (УЗ)	1	$Q=4,2-12 \text{ т/ч}$, $N_{д.-90 \text{ кВт}}$, $n=1480$
6	Шлам бассейн	-	2	$V = 14\text{м}^3$ $d=3,0\text{м}$
7	Мешалка механическая	СМ-489 Б000	2	$N_{д.-10 \text{ кВт}}$
8	Ленточный фильтр пресс	FW-PMT 2000S	1	$Q_{\text{по сух.в.}} 750 \text{ кг/ч}$
9	Флокулятор с пропеллерной мешалкой	-	1	$V = 1\text{м}^3$, $N=0,75$, $n=20\dots60$ об/мин
10	Фильтр технической воды	-	1	$V = 25\text{м}^3$, $Y=45 \text{ дм}^3$, размер пор 1 мм
11	Бак приготовления р-ра полимера	-	1	$V = 2\text{м}^3$, $N=1,5$, $n=200\text{об/мин}$
12	Бак дозирования полимера	-	2	$V = 2\text{м}^3$
13	Шнековый конвейер № 1	-	1	$L=3 \text{ м}$, $d_{\text{шнека}} 0,25 \text{ м}$, $N=1,5 \text{ кВт}$
14	Шнековый конвейер № 2	-	1	$L=4 \text{ м}$, $d_{\text{шнека}} 0,25 \text{ м}$, $N=1,5 \text{ кВт}$
15	Бак для порошк. полимера со шнеком	-	1	$V = 60\text{дм}^3$, $N=0,18$, $n=8\text{об/мин}$
16	Компрессор воздушный Kaeser	Classic mini 210/10W	1	$P=1 \text{ МПа}$; $N=1,1 \text{ кВт}$
17	Насос перекачки шламовых вод	СМ-100-65- 200	2	$Q=100\text{м}^3/\text{ч}$, $H=12,5 \text{ м}$, $N=5,5$ кВт , $n=1450 \text{ об/мин}$
18	Насос собственных нужд	К45/55	2	$Q=45\text{м}^3/\text{ч}$, $H=55 \text{ м}$, $N=10,7 \text{ кВт}$, $n=2900 \text{ об/мин}$
19	Насос перекачки воды	СД -32/40	2	$Q=20\text{м}^3/\text{ч}$, $H=55 \text{ м}$, $N=10,7 \text{ кВт}$, $n=\text{ин. об/мин}$

		AP 100M		Q=97м ³ /ч, Н=30 м, N=18,5 кВт, n=1460 об/мин
20	Насос перекачки известкового молока	AP 60M	2	Q=31м ³ /ч, Н=20 м, N=4 кВт, n=1500 об/мин
21	Насос перекачки шлама	Allweier AEB 1 E 200	1	Q=22м ³ /ч, N=5,5 кВт,
22	Насос промывочной воды	Lowara	1	Q=6м ³ /ч, N=2.2 кВт, n=2900 об/мин
23	Насос мембранный	МГД-7,1	1	Q=7,1м ³ /ч, h=44 м.в.ст.
24	Перекачивающий насос	Johnson	1	Q=11,4м ³ /ч, P=0,03 МПа, N=1,1 кВт
25	Насос-дозатор для р-ра полимера	MAG 33 T6	1	Q=0,5...2,0м ³ /ч, P=0,15 МПа, N=0,55 кВт
26	Насос дренажных вод	Alpha Pompe 03RA/Y	1	Q=60м ³ /ч, P=2 бар, N=9,5 кВт
27	Погружной насос	ФГП-120/16	1	Q=120м ³ /ч, Н=16 м.в.ст.
28	Ячейка шлама	-	2	V = 30м ³
29	Ячейка известкового молока	-	1	V = 16м ³
30	Дренажная ячейка	-	1	V = 25м ³
31	Бочка пластиковая для коагулянта	-	1	V = 0,2м ³
32	Насос дозирования коагулянта	НД 1,0	1	Q=0,1 м ³ /ч, P=1МПа