

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«КАЗАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи



Филимонова Антонина Андреевна

**НАУЧНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ
РЕСУРСОБЕРЕЖЕНИЯ СИСТЕМЫ ВОДОПОЛЬЗОВАНИЯ ДЛЯ
ИНДУСТРИАЛЬНО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА
РЕСПУБЛИКИ ТАТАРСТАН**

Специальность: 05.14.01 – Энергетические системы и комплексы

Диссертация
на соискание ученой степени доктора технических наук

Научный консультант
доктор технических наук, профессор
Аракелян Эдик Койрунович

Казань – 2022

Оглавление

Сокращения и обозначения.....	9
Введение.....	14
1. Анализ отечественного и зарубежного опыта по созданию малосточных энергопредприятий (Литературный обзор).....	28
1.1. Предпосылки освоения современных ресурсосберегающих технологий на объектах энергетики.....	28
1.2. Определения и классификация стоков, отходов, вторичных ресурсов.....	31
1.3. Характеристика сточных вод объектов энергетики на газо-мазутном топливе.....	36
1.3.1. Сточные воды ионитной водоподготовительной установки.....	36
1.3.2. Сточные воды баромембранной водоподготовительной установки.....	37
1.3.3. Сточные воды испарительной водоподготовительной установки.....	44
1.3.4. Продувочная вода паровых котлов	44
1.3.5. Стоки системы оборотного охлаждения.....	45
1.3.6. Нефтезагрязненные стоки.....	46
1.3.7. Воды химических промывок и обмывочные воды.....	46
1.3.8. Поверхностные ливневые и талые воды.....	48
1.3.9. Хозяйственно-бытовые стоки.....	48
1.4. Операции по удалению отходов, не приводящие к возможности их утилизации.....	48
1.4.1. Реагентная обработка сточных вод объектов энергетики	49
1.4.2. Термическая обработка жидких отходов энерго- и промышленных предприятий	51
1.4.3. Традиционные технологии утилизации нефтезагрязненных сточных вод энергопредприятий.....	52
1.5. Операции, ведущие к утилизации отходов.....	53
1.5.1. Применение «концевых» установок.....	54
1.5.1.1. Электромембранные технологии «в конце» цикла для утилизации жидких отходов.....	54

1.5.1.2. Баромембранные технологии «в конце» цикла для утилизации жидких отходов.....	62
1.5.1.3. Ионообменные технологии «в конце» цикла для регенерации сточных вод ВПУ.....	64
1.5.1.4. Применение «концевых» установок для переработки нефтезагрязненных сточных вод.....	65
1.5.1.5. Применение «концевых» установок для утилизации жидких отходов баромембранных ВПУ.....	66
1.5.1. Использование приемов химической технологии.....	67
1.5.2.1. Технологические операции по утилизации жидких отходов ионитных ВПУ.....	67
1.5.2.2. Технологические операции по утилизации жидких отходов баромембранных ВПУ.....	69
1.5.2.3. Технологические операции по утилизации жидких отходов системы оборотного охлаждения.....	72
1.5.3. Совершенствование имеющихся схем, технологий и аппаратов.....	76
1.6. Отечественный и зарубежный опыт по созданию малосточных объектов энергетики.....	77
1.7. Выводы по главе 1.....	87
2. Методическая часть	88
2.1 Описание объектов исследования.....	88
2.1.1. Описание основного оборудования, водоподготовительной установки, объема и вида сточных вод Нижнекамской ТЭЦ-1.....	88
2.1.2. Описание основного оборудования, водоподготовительной установки, объема и вида сточных вод Казанской ТЭЦ-1.....	91
2.1.3. Описание основного оборудования, водоподготовительной установки, объема и вида сточных вод Казанской ТЭЦ-2.....	96
2.1.4. Описание основного оборудования, водоподготовительной установки, объема и вида сточных вод Казанской ТЭЦ-3.....	99

2.1.5. Описание основного оборудования, водоподготовительной установки, объема и вида сточных вод Набережночелнинской ТЭЦ.....	105
2.1.6. Описание основного оборудования, водоподготовительной установки, объема и вида сточных вод котельных ПАО «Татнефть».....	108
2.2. Математический аппарат и компьютерные программы теоретических расчетов.....	110
2.3. Расширенная методика расчета эффективности работы обессоливающей ионитной ВПУ	112
2.4. Система критериальной оценки экологического и экономического совершенства производства.....	116
2.5. Приборы и установки.....	119
2.5.1. Опытный лабораторный электромембранный аппарат.....	119
2.5.2. Лабораторный электромембранный стенд.....	122
2.5.3. Опытно-промышленная электромембранная установка на Казанской ТЭЦ-3.....	127
2.5.4. Экспериментальная опытнo-промышленная электромембранная установка Нижнекамской ТЭЦ-1.....	130
2.6. Методы анализа многокомпонентных водных растворов и твердых материалов	133
2.7. Методики проведения лабораторных исследований.....	135
2.8. Выводы по главе 2.....	137
3. Системный анализ структуры водооборота энерготехнологических систем.....	138
3.1. Системный анализ энерготехнологической системы.....	138
3.1.1. Иерархическая структура ЭТС.....	140
3.1.2. Номенклатура элементов и потоков (связей) ЭТС.....	141
3.1.3. Математическая модель энерготехнологической системы.....	146
3.2 Системный анализ водооборота технологических вод Нижнекамской ТЭЦ-1.....	151

3.2.1. Компонентный баланс технологических вод Нижнекамской ТЭЦ-1.....	151
3.2.2. Анализ состава фракций отработанных регенерационных растворов анионитных фильтров.....	157
3.2.3. Водокомпонентный баланс исходной и циркуляционной воды системы оборотного охлаждения.....	161
3.3 Системный анализ водооборота технологических вод Казанской ТЭЦ-2.....	163
3.3.1. Системный анализ блока предварительной очистки воды.....	163
Материальный баланс баромембранной установки Казанской ТЭЦ-2.....	168
3.4. Системный анализ водооборота технологических вод Казанской ТЭЦ-3.....	169
3.4.1. Системный анализ СОО Казанской ТЭЦ-3.....	169
3.4.2. Системный анализ ионитной ВПУ Казанской ТЭЦ-3.....	174
3.5. Системный анализ СОО Набережночелнинской ТЭЦ.....	182
3.5.1 Анализ работы системы оборотного охлаждения Набережночелнинской ТЭЦ.....	186
3.6. Общая характеристика водопользования энергосистемы региона РТ....	191
3.7. Выводы по главе 3.....	197
4. Ресурсосберегающие схемы водооборота технологических вод энергопроизводственных объектов на основе повторного и повторно-последовательного использования ресурсов.....	198
4.1 Повторно-последовательная регенерация ионитных фильтров химобессоливающих ВПУ («каскад»).....	198
4.1.1. Принцип технологии «каскад» на примере регенерации анионитных фильтров.....	199
4.1.2. «Малосточная» технология эксплуатации ионитной водоподготовительной установки Нижнекамской ТЭЦ-1.....	200
4.1.2.1. Принципиальные отличия предлагаемой «каскадной» технологии регенерации от существующей.....	206

4.1.3. «Малосточная» технология эксплуатации ионитной водоподготовительной установки Казанской ТЭЦ-3.....	208
4.1.3.1. Схема эксплуатации «цепочки» №5 КТЭЦ-3 по технологии «каскад».....	208
4.1.3.2. Анализ работы ВПУ типа «цепочка» при регенерации по технологии «каскад».....	214
4.2 Ресурсосберегающая технология получения обессоленной воды на баромембранной ВПУ.....	223
4.3 Выводы по главе 4.....	239
5. Технологии использования концевых мембранных установок для переработки жидких высокоминерализованных отходов энергопредприятия.....	240
5.1. Электромембранная утилизация отходов термообессоливающего комплекса Казанской ТЭЦ-3.....	241
5.2. Электромембранная утилизация щелочных отработанных растворов ионитной химобессоливающей ВПУ Нижнекамской ТЭЦ-1.....	251
5.2.1. Качественный и количественный анализ щелочных отработанных регенерационных растворов и промывочных вод после анионитных фильтров ВПУ Нижнекамской ТЭЦ-1.....	252
5.2.2. Электродиализное разделение концентрированных щелочных фракций отработанных регенерационных растворов анионитных фильтров.....	261
5.2.3. Экспресс-метод определения содержания органических веществ в производственных водах.....	267
5.3. Выводы по главе 5.....	274
6. Ресурсосберегающие технологии снижения стоков и твердых отходов, включающие замкнутые локальные циклы, синхронизацию потоков, взаимную конверсию отходов.....	275
6.1. Создание локальных замкнутых циклов водооборота, включающих подсистемы энерготехнологической системы: оборотного охлаждения, водоподготовки, теплоснабжения.....	275

6.1.1. Ресурсосберегающая технология системы оборотного охлаждения Нижнекамской ТЭЦ-1.....	275
6.1.2. Ресурсосберегающие технологии снижения стоков и отходов системы оборотного охлаждения Казанской ТЭЦ-1.....	279
6.1.3. Технология снижения нестабильности циркуляционной воды сопряженной системы оборотного охлаждения Казанской ТЭЦ-3.....	282
6.1.4. Технология синхронизации потоков водооборотных циклов ТЭЦ.....	287
6.2. Универсальный водно-химический режим для группы баромембранных водоподготовительных установок.....	295
6.3. Взаимная конверсия твердых и жидких отходов ионитной ВПУ.....	300
6.4. Выводы по главе 6.....	312
Глава 7. Влияние предлагаемых технологий для объектов энергетики региона РТ на финансово-экономические и инвестиционные показатели, региональную экономику и экологию.....	314
7.1. Техничко-экономический расчет при внедрении технологии «каскад» на ВПУ Нижнекамской ТЭЦ-1.....	314
7.2. Техничко-экономический расчет при внедрении технологии «каскад» на Казанской ТЭЦ-3.....	316
7.3. Техничко-экономический расчет «бессточной» технологической схемы баромембранной ВПУ Казанской ТЭЦ-2.....	317
7.4. Техничко-экономический расчет эффективности электромембранной утилизации высокоминерализованных щелочных отходов испарительной ВПУ Казанской ТЭЦ-3.....	319
7.5. Техничко-экономический расчет эффективности электромембранной утилизации высокоминерализованных щелочных отходов ионитной ВПУ Нижнекамской ТЭЦ-1.....	320
7.6. Техничко-экономический расчет технологии снижения стоков и их засоленности системы оборотного охлаждения Нижнекамской ТЭЦ-1.....	321
7.7. Техничко-экономический расчет технологии снижения стоков и их засоленности системы оборотного охлаждения Казанской ТЭЦ-1.....	323

7.8. Расчет технико-экономического эффекта внедрения технологии снижения нестабильности циркуляционной воды сопряженной системы оборотного охлаждения Казанская ТЭЦ-3.....	324
7.9. Технико-экономический расчет от организации оптимального режима функционирования несопряженной СОО.....	325
7.10. Технико-экономический эффект от перевода баромембранных установок котельных ПАО «Татнефть» на новый водно химический режим с использованием унифицированного коррекционно-отмывочного состава.....	327
7.11. Технико-экономический эффект от реализации проекта взаимной конверсии жидких и твердых отходов ионитной водоподготовительной установки.....	328
7.12. Расчет влияния предлагаемых технологий в совокупности на экологию и экономику региона РТ.....	331
ВЫВОДЫ.....	332
Рекомендации, перспективы дальнейшей разработки темы исследования диссертационной работы.....	336
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	337
ПРИЛОЖЕНИЯ	

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

АЭС – атомная электростанция;

А_И, А_{II} – анионитные фильтры I и II ступени;

К_И, К_{II} – катионитные фильтры I и II ступени;

К_{ПР} – предвключенный катионитный фильтр;

рН – водородный показатель;

БВВ – бак вод взрыхления Н- и А_п-фильтров;

БДВ – бак декарбонизованной воды;

БЖС – бак «жестких» стоков;

БЗК – бак запаса конденсата;

БИГ – башенная испарительная градирня;

БКВ – бак кислых вод;

БККВ – бак повторного использования крепких кислых вод;

БКЩВ – бак повторного использования крепких щелочных вод;

БМФ – блок микрофльтрации;

БН – бак-нейтрализатор;

БОВ – бак осветленной воды;

БПВ – бак промывочных вод;

БПИКВ – бак повторного использования кислых вод;

БПМФ – бак промывочных вод механических фильтров;

БСКВ – бак повторного использования слабых кислых вод;

БСН – бак собственных нужд;

БСР – бак повторного использования солевых растворов;

БСЩВ – бак повторного использования слабых щелочных вод;

ВВ – взрыхляющие воды;

ВК – возвратный конденсат;

ВП – внешний потребитель;

ВПУ – водоподготовительная установка;

ВШВ – возврат шламовых вод;

Г_в – рабочая обменная емкость;

ГНПП – государственное научно-производственное предприятие;
ГОВ – глубоко-обессоленная вода;
Д_к – доза коагулянта;
ДКВ – декарбонизованная вода;
ДНД – деаэратор низкого давления;
Ж_о – общая жесткость;
ИВ – исходная вода;
ИКВ – известково-коагулированная вода;
ИП – источник питания;
ИОМС – ингибитор отложений минеральных солей;
К – кислотность;
К_к – коэффициент концентрирования;
К/О – конденсатоочистка;
ККОРР – концентрированный кислый отработанный регенерационный раствор;
КОРР – кислый отработанный регенерационный раствор;
КРР – кислотный регенерационный раствор;
КТ – конденсатор турбины;
КТЦ – котлотурбинный цех;
КТЭЦ – Казанская ТЭЦ;
КУ – капельный унос;
К_у – коэффициент упаривания;
КЩОРР – концентрированный щелочной отработанный регенерационный раствор;
МСС – модернизация существующей схемы;
МФ – механический фильтр;
НКОРР – нейтральный кислый отработанный регенерационный раствор;
НК ТЭЦ-1 – Нижнекамская ТЭЦ-1;
НМК – нитрилотриметилфосфовая кислота;
Нч ТЭЦ – Набережночелнинская ТЭЦ;

НФ – нанофльтрация;

ОВР – окислительно-восстановительная реакция;

ОО - обратный осмос;

ОсвВ – осветленная вода;

ОРР – отработанный регенерационный раствор;

ОСС – общее солесодержание;

ОХА – оксихлорид алюминия;

ОЩР – отработанный щелочной раствор;

ПГУ – парогазовая установка;

ПЛК – промливневая канализация;

П/О – предварительная очистка воды (предочистка);

ПО – перманганатная окисляемость;

ПТС – подпитка тепловой сети;

РВП – регенеративный воздухоподогреватель;

РР – регенерационный раствор;

РТ – республика Татарстан;

РФФИ – Российский фонд фундаментальных исследований;

СВ – сточные воды;

СКОРР – «слабый» кислый отработанный регенерационный раствор;

СОО – система оборотного охлаждения;

СН – собственные нужды;

ТГК – территориальная генерирующая компания;

ТОК – термообессоливающий комплекс;

ТК – турбинный конденсат;

ТЭЦ – тепловая электрическая станция;

ТЭЦ – тепловая электрическая централь;

УПТС – установка подготовки подпиточной воды тепловой сети;

УОО – установка обратного осмоса;

УУФ – установка ультрафльтрации;

УЭП – удельная электрическая проводимость;

ФЦ – фильтроцикл;
ФЦП – федеральная целевая программа;
ХОВ – химически обессоленная вода;
ХОчВ – химически очищенная вода;
ХВО – химводоочистка;
ХОУ – химобессоливающая установка;
ХЦ – химический цех;
ЦВ – циркуляционная вода;
ЦН – циркуляционный насос;
ЦУР – цели устойчивого развития;
ЧВД – часть высокого давления;
ЧОВ – частично обессоленная вода;
ЧСД – часть среднего давления;
ШВ – шламовые воды;
Ш/О – шламоотвал;
Щк – щелочность карбонатная;
Щг – щелочность гидратная;
Щгум – щелочность гуматная;
ЩОРР – щелочной отработанный рабочий раствор;
Щ_{ф/ф} – щелочность по фенолфталеину;
Щ_{м/о} – щелочность по метиолоранжу;
ЭД – электродиализ;
ЭДИ – электродеионизация;
ЭМА – электромембранный аппарат;
ЭМУ – электромембранная установка;
ЭТС – энерготехнологическая система;
DD(E) – диффузионный диализ (электро);
DDL – двойной электрический слой;
EDC – электродиализное концентрирование;
EDR – реверсивный электродиализ;

F – Фарадей;

Hum – гуматы;

RED – обратный электродиализ;

RO – обратный осмос.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

В последние годы вода по значимости становится на одну ступень с энергоресурсами, а ресурсосбережение является одним из приоритетных направлений концепции устойчивого развития ООН на период до 2030 года. Из 17 целей в области устойчивого развития (ЦУР) следует особо подчеркнуть ЦУР 6 «Чистая вода и санитария», ЦУР 7 «Недорогостоящая и чистая энергия», ЦУР 11 «Устойчивые города и населенные пункты». Работа энерготехнологических систем, производящих тепловую и электроэнергию, сопровождается использованием большого количества природной воды и сбросом засоленных жидких отходов разного уровня загрязненности, что увеличивает экологическую нагрузку на регион и ухудшает состояние водного бассейна. Повышается уровень минерализации природных водоемов, который приводит к росту затрат на водоподготовку и увеличению количества стоков. Энергетика является одной из самых ресурсоемких отраслей промышленности. В республике Татарстан - регионе с развитыми производственными мощностями и обеспечивающей их энергосистемой проблема большого объема загрязненных сточных вод имеет особое значение. Так энергосистема региона потребляет 55% от всего забора «свежей» воды на производственные цели и сбрасывает 39% от всех сточных вод. Наибольшую экологическую нагрузку на Волжско-Камский бассейн оказывают казанский, нижекамский и альметьевский промышленные узлы.

В условиях ограниченности водных ресурсов и ухудшения состояния природных объектов при постоянном повышении требований контролирующих органов к качеству стоков оценка масштабов воздействия индустриально-энергетического комплекса на водоемы становится одной из приоритетных задач, от решения которой зависит прогноз развития энергетики в целом. Постоянный рост затрат на использование пресной и сброс сточных вод, а также лимиты и штрафы за их превышение стимулируют поиск решений по сокращению водопотребления, повторному использованию стоков и созданию

малоотходных технологий по их переработке в большинстве промышленно развитых стран.

Все большее признание в мировой энергетике получают энергопредприятия, характеризующиеся минимальным потреблением свежей воды и сбросом жидких отходов. Значительные успехи в этом направлении достигнуты в странах Европы и США, где на ряде электростанций созданы бессточные системы водопользования. «Нулевой сброс» в этих странах рассматривается как эффективная стратегия при создании экологически чистых объектов энергетики. Однако, практикуемую при этом технологию упаривания стоков с выделением твердых солей, их складированием или захоронением нельзя признать эффективной с точки зрения экономии ресурсов. Также вызывает сомнение экологичность такого подхода, поскольку фактическое решение проблем экологии откладывается на будущее.

Степень научной разработанности проблемы

Проблемами по сокращению и утилизации стоков в России занимались и занимаются: Рихтер Л.А. (МЭИ), Иванов Е.Н. (Всероссийский теплотехнический институт), Ларин Б.М. (Ивановский государственный энергетический университет им. В.И. Ленина), Очков В.Ф. (МЭИ), Пантелеев А.А. (МЭИ), Петрова Т.И. (МЭИ), Парыкин В.С. (научно-исследовательский центр «Икар»), Путилов В.Я. (МЭИ), Седлов А.С. (МЭИ), Шищенко, В.В. (ОАО «ВНИПИЭНЕРГОПРОМ»), Юрчевский Е.Б. (Всероссийский научно-исследовательский и проектно-конструкторский институт атомного энергетического машиностроения). Седлов А.С. и Шищенко В.В. ввели понятие «экологически безопасные ТЭЦ».

Из зарубежных можно выделить научную школу Фейзиева Г.К. (Азербайджан), Campione A. (Italy), Grant S.B. (USA), Grobmyer W.P. (USA), Gurreri L. (UK) Havelka J. (Czech), Koter S. (Poland), Salgot M. (Spain), Tong T. (USA), Scheldon D. Strauss (USA), Yaqub M. (Republic of Korea) и др.

В странах Европы, США, Китае, Японии ученые с 1880-х годов занимаются разработкой организации малосточных и бессточных технологий

для промышленных предприятий и объектов энергетики в связи с остро стоящей повесткой по сбережению пресной воды. Концепция «нулевого сброса» появилась в США в начале 20 века и включала технологию выпаривания и кристаллизации стоков с получением твердых осадков, их складированием и/или захоронением. Можно констатировать, что за 120 лет эта стратегия не менялась и представляет преимущественный метод обращения с жидкими отходами.

В то же время активно ведутся исследования, целью которых являются поисковые изыскания в области малосточных ресурсосберегающих экологических технологий. Наиболее перспективными и современными показывают себя мембранные методы, а также их различные комбинации и прогрессивные разработки, в том числе, установки переработки сточных вод, работающие от альтернативных источников энергии и способные сами производить электроэнергию.

В России в течение последних десятилетий проводились масштабные исследования по совершенствованию системы водопользования на объектах энергетики, с целью сокращения объема стоков и их минерализации. Тем не менее, несмотря на имеющиеся научные достижения в этой области в связи с постоянным усложнением и совершенствованием систем водооборота необходимо продолжать разрабатывать и развивать далее технологии водо- и ресурсосбережения для индустриально-энергетического комплекса.

Выбор и обоснование направления исследований

Для энергетических предприятий России характерно избыточное потребление ресурсов (вода, реагенты) для обеспечения производства тепловой и электроэнергии. Изначально заложенный избыток в конечном итоге формирует ядро производственных сточных вод. Поэтому реализация ресурсосберегающих технологий неизбежно приведет к снижению высокоминерализованных стоков и уменьшению экологической нагрузки на регион.

Направлением решения проблемы сбросов может быть извлечение ценных компонентов и их повторное использование в цикле водопользования

индустриально-энергетического комплекса. Эти решения, очевидно, могут быть успешными при условии утилизации концентрированных жидких отходов непосредственно с установок технического водооборота объекта энергетики определенным методом в зависимости от состава и типа сбрасываемых с него стоков и желаемого эффекта от их переработки. Последующие операции смешивания (взаимная нейтрализация) жидких отходов и разбавления ведут к превращению в сточные воды сложного состава, переработка которых экономически нецелесообразна.

В связи с этим задача взаимоувязанной комплексной водоподготовки и переработки жидких отходов с выделением ценных химических компонентов и воды и повторно-последовательным использованием технологических вод для индустриально-энергетического комплекса является весьма актуальной.

Цель работы: теоретическое обоснование и разработка ресурсосберегающих технологий при создании малосточной системы водопользования индустриально-энергетического комплекса Республики Татарстан.

Объект исследования: системы водопользования индустриально-энергетического комплекса Республики Татарстан.

Задачи исследования:

1. Формирование системы критериальной оценки экологического и экономического совершенства технологий энергопроизводства.
2. Системный анализ структуры водопользования индустриально-энергетических комплексов Республики Татарстан (РТ): определение источников, объема и состава жидких отходов узлов и установок технологического водооборота.
3. Разработка ресурсосберегающих малосточных технологий водооборота на основе системного анализа структуры водопользования индустриально-энергетических комплексов.
4. Экспериментальная проверка возможности применения современных высокоэффективных методов водообработки (баромембранных,

электромембранных) и замкнутых локальных циклов для создания малосточных ресурсосберегающих систем водопользования.

5. Отладка технологий на различных уровнях инженерно-конструкторского воплощения предлагаемых технических решений на предприятиях энергетики: лабораторном, макетном, опытно-промышленном, промышленном.

6. Технико-экономическое обоснование разработанных технологий водопользования и критериальная оценка их воздействия на экономику и экологию региона РТ.

Методология и методы исследования

Методология основана на системном анализе структуры энергосистем и комплексов и разработке перспективных технологий, направленных на повышении экономичности, безопасности, надежности и снижения вредного воздействия на окружающую среду. Для решения поставленных задач использовались теоретические положения химической термодинамики, электрохимии, гидродинамики, теории растворов, системологии, информатики. Исследования проводились с использованием средств математического моделирования. Результаты экспериментальных и промышленных экспериментов на объектах энергосистемы согласуются с данными, полученными с использованием разработанных математических моделей.

Научная новизна исследования:

1. Предложена система критериальная оценки технологического совершенства энергопроизводства, включающая 6 критериев оценки экологичности, экономичности, ресурсосбережения структуры водопользования.

2. Разработана методология системного анализа энерготехнологической системы. Создана и апробирована математическая модель структуры водооборота на энергетических предприятиях региона РТ в виде операторных схем, матриц потоков и связей, водного и компонентного

балансов систем технического водопользования, отличающаяся полнотой отображения всех процессов и связей.

3. Разработаны научные основы ресурсосберегающих технологий организации структуры водооборота энерготехнологической системы, в которых используются современные безреагентные, мембранные технологии и «концевые» аппараты, в том числе:

3.1 электромембранной переработки продувочной воды испарительной водоподготовительной установки, включающей в качестве основных элементов диффузионно-диализный экстрактор и электродиализный концентратор, результатом которой является получение рекуперированного реагента и 100 % безреагентная переработка избытка продувочной воды испарительной установки;

3.2 «каскадной» регенерации химобессоливающей ионитной водоподготовительной установки, основанной на повторном и повторно-последовательном использовании всех фракций регенерационных и промывочных растворов, позволяющей снизить технологические стоки на 60%, удельные расходы реагентов на 20%;

3.3 электромембранной переработки жидких отходов химобессоливающих ионитных водоподготовительных установок, включающей электромембранное разделение, очистку и повторное использование отработанных регенерационных растворов с экономией щелочи на 40%;

3.4 малосточной баромембранной водоподготовки с производственным циклом поэтапного отделения примесей и повторным использованием промежуточных технологических вод со снижением уровня сброса сточных вод до 2,5% от производительности;

3.5 организации замкнутых локальных циклов водооборота, включающие подсистемы оборотного охлаждения, водоподготовки, теплоснабжения, со 100 % исключением сбросов сточных вод оборотных систем;

3.6 синхронизации материальных потоков на установках водооборота, включающие автоматизированный контроль и управление

входными/выходными потоками, позволяющие снизить потери воды и реагентов от 10 до 30%;

3.7 способа ведения водно-химического режима и регенерации баромембранной водоподготовительной установки с экономией реагентов в 2,5 раза и высокими экологическими и экономическими показателями;

3.8 утилизации жидких и твердых отходов водоподготовки, отличающиеся совместной безреагентной конверсией на универсальной установке утилизации сточных вод с выделением и обезвоживанием малорастворимых соединений, позволяющие снизить эмиссию загрязнений в 3 - 6 раз.

Практическая значимость полученных результатов:

1. На основе разработанной теоретической базы сформированы практические рекомендации применения ресурсосберегающих малосточных технологий водопользования для индустриально-энергетического комплекса.

2. Разработаны технические решения и получены конкретные результаты по сокращению удельного расхода ресурсов и снижению объема высокоминерализованных стоков на Нижнекамском, Казанских, Набережночелнинском, Альметьевском индустриально-энергетических комплексах.

3. Разработанные технологии и установки по утилизации отходов и сокращению ресурсопотребления прошли стадию опытно-промышленных испытаний, приняты к внедрению и внедрены полностью или частично на АО «Татэнерго», АО «ТГК-16», ПАО «Татнефть» с подтверждающими документами о внедрении.

Достоверность и обоснованность полученных результатов подтверждается использованием комплекса методов физико-химического анализа по ГОСТ; апробированных методов математического моделирования химических равновесий в многокомпонентных средах; согласованием результатов расчета по разработанной математической модели с данными контроля рабочих параметров системы водопользования энергопредприятий; непротиворечивостью результатам подобных исследований других авторов и

основным положениям науки в области водоподготовки, термодинамики, гидродинамики, химии; использованием сертифицированного контрольно-измерительного оборудования, а также применением математического анализа при обработке полученных результатов с использованием современных средств вычислительной техники.

Положения, выносимые на защиту:

1. Система критериальной оценки экологического и экономического совершенства технологий энергопроизводства.
2. Методология системного анализа структуры водо-, ресурсооборота индустриально-энергетического комплекса региона.
3. Технологическое описание структуры систем водопользования индустриально-энергетических комплексов РТ.
4. Ресурсосберегающие малосточные технологии водооборота подсистем, узлов и установок энерготехнологическим систем РТ.
5. Технологические схемы, конструкции аппаратов и установок утилизации (переработки) высокоминерализованных жидких отходов энергопредприятий РТ.
6. Результаты экспериментальных работ по отладке разработанных технологий на индустриально-энергетическом комплексе РТ.
7. Технико-экономическое обоснование реализации разработанных технологий для индустриально-энергетического комплекса и их влияние на экологию региона.

Реализация результатов работы:

На Нижнекамской ТЭЦ-1 запущена и прошла испытания экспериментальная опытно-промышленная установка электромембранной утилизации отработанных регенерационных и промывочных растворов анионитных фильтров химобессоливающей ВПУ.

Разработана и прошла опытно-промышленные испытания малосточная «каскадная» технология регенерации ионитных фильтров химобессоливающих ВПУ на Казанской ТЭЦ-3.

Произведены проект и монтаж, опытно-промышленные испытания установки электромембранной утилизация продувочных вод испарительной ВПУ на Казанской ТЭЦ-3.

Разработаны и внедрены ресурсосберегающие технологии стабилизации и синхронизации потоков воды сопряженной и несопряженной СОО на Казанской ТЭЦ-3, Набережночелнинской ТЭЦ.

2017 г. – Проект Российского фонда фундаментальных исследований «Разработка теоретических основ электромембранной технологии обработки высокоминерализованных сточных вод ТЭЦ и создания замкнутых бессточных малоотходных систем водопользования на предприятиях топливно-энергетического комплекса» № 17-48- 160401\17.

2017 г. - НИОКР с АО "Татэнерго". «Разработка и технико-экономическое обоснование внедрения мероприятий по достижению в месте сброса в теплообменной воде Заинской ГРЭС установленного нормативного температурного режима и значений концентрации растворенного кислорода» № 216.

2017 г. - НИОКР с ОАО "ТаграС". «Разработка рецептуры унифицированных корректирующих и отмывочных композиций и водно-химического режима систем химводоподготовки котельных «Ашальчи» и «Ашальчи-2» и установки подготовки сточных вод (УПСВ) котельной «Ашальчи» ПАО «Татнефть»» № 4.

2018 г. – Выполнение проектно-изыскательских работ «Техническое перевооружение оборудования установки нейтрализации сточных вод с обезвоживанием гипсового осадка» №23-1713/2018 от 18.12.2018.

2016-2019 гг. - Федерально-целевая программа «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы». «Разработка энергоэффективных ресурсосберегающих систем водопользования с применением модульных электромембранных аппаратов на предприятиях большой энергетики» № 14.577.21.0238 от 03.10.2016 г.

2019 г. Проект и монтаж, испытание установки по комплексной очистке жидких высокоминерализованных сульфатсодержащих отходов и твердых отходов предочистки ионитной ВПУ с обезвоживанием осадка на КТЭЦ-3. №23-1713/2018 от 18.12.2018.

Соответствие диссертации паспорту специальности 05.14.01 «Энергетические системы и комплексы» по формуле специальности: исследования по региональной энергосистеме Республики Татарстан – энергопредприятиям с комплексной выработкой энергии. Разработка перспективных технологий с целью повышения их экономичности и снижения вредного воздействия на окружающую среду.

По областям исследований:

п.1. Разработка научных основ принципов функционирования энергетических систем региона РТ.

п.3. Использование методов математического моделирования с целью исследования и оптимизации структуры водопользования энерготехнологических систем.

п.4. Разработка научных подходов, методов, алгоритмов, программ и технологий по снижению вредного воздействия энергетических систем на окружающую среду.

п. 5. Разработка и исследование в области энергосбережения и ресурсосбережения при производстве тепловой и электрической энергии.

п.6. Исследование влияния технических решений, принимаемых при создании и эксплуатации энергетических систем и комплексов, на их финансово-экономические и инвестиционные показатели, региональную экономику и экономику природопользования.

Апробация результатов исследования

Основное содержание диссертации изложено в 50 работах, из которых 16 опубликованы в научных журналах из перечня ВАК РФ, 13 в международных базах цитирования Scopus и Web of Science, 2 патента на изобретение, 1 монография. Результаты работы доложены автором очно на 10 международных

и всероссийских конференциях. Автор являлся исполнителем в 2 грантах (РФФИ, ФЦП).

Результаты работы доложены автором на следующих конференциях:

1. Разработка ресурсосберегающих систем водопользования для предприятий большой энергетики на основе электромембранных технологий / I Международная научно-техническая конференция. Инженерные системы и энергоэффективность в строительстве. Природообустройство. 17-21 сентября 2018, республика Крым.

2. Industrial experiment on electrodialed separation of highly concentrated multicomponent technological solutions at thermal power plants / International Scientific and Technical Conference SES – 2019. 18 - 20 September, 2019. Kazan.

3. Express method for determining of organic substances matter in the production water of energy-technological complexes of thermal power plant – petrochemical enterprise / International Scientific and Technical Conference SES – 2019. 18 - 20 September, 2019. Kazan.

4. Физико-химические методы контроля органических примесей в питательных водах котлов-утилизаторов ТЭЦ / Всероссийская научная конференция с международным участием «XI Семинар вузов по теплофизике и энергетике. 21-23 октября 2019, Санкт-Петербург.

5. Технологии мониторинга и очистки возвратного производственного конденсата в энерготехнологическом комплексе ТЭЦ-нефтехимическое предприятие / Всероссийская научная конференция с международным участием «XI Семинар вузов по теплофизике и энергетике. 21-23 октября 2019, Санкт-Петербург.

6. Перспективные технологии возобновляемой энергетики / Молодежный форум Татэнерго 2019 «Будущее компании за нами», Казань, 2019.

7. Study of methods and skill experience of diagnostics of the main heating network state diagnostics using a robotized diagnostic complex / INFORINO, Moscow, 2020.

8. Технологии водосбережения в большой энергетике и нефтехимическом комплексе / Татарстанский нефтегазохимический форум, посвящённый 100-летию образования ТАССР. Секция №3 XV Всероссийской научно-практической конференции «Промышленная экология и безопасность» им. А.И. Щеповских: «Чистая вода», 3 сентября 2020.

9. «Бессточные» технологические схемы организации баромембранной водоподготовительной установки / Методические вопросы исследования надежности больших систем энергетике. Международный научный семинар им. Ю.Н. Руденко. 21 – 26 сентября 2020 г., Казань

10. Математическое моделирование и совершенствование энерго-ресурсосберегающих технологий ионитной химводоочистки в энергетике / XV Международная научно-техническая конференция «Совершенствование энергетических систем и теплоэнергетических комплексов», 6-9 октября 2020 г., Саратов.

11. Повышение эффективности использования ресурсов охлаждающей воды на объектах энергетике / Международный симпозиум «Устойчивая энергетика и энергомашиностроение – 2021: SUSE-2021» 18-20 февраля 2021 г., Казань

12. Organic matter in the process waters of thermal power plants with combined-cycle gas turbines / Международный симпозиум «Устойчивая энергетика и энергомашиностроение – 2021: SUSE-2021» 18-20 февраля 2021 г., Казань

13. Технологии водо- и ресурсосбережения в большой энергетике / International Scientific and Technical Conference SES – 2021. 21 - 24 September, 2021. Kazan.

Работа доложена в полном объеме на расширенном межкафедральном заседании с участием сотрудников кафедр «Теоретические основы теплотехники им. Вукаловича» и «Тепловые электрические станции» национального исследовательского университета «МЭИ» 25.05.2021 года.

Связь диссертационной работы с приоритетными научно-исследовательскими работами

Диссертационная работа соответствует:

- Цели устойчивого развития 6 концепции преобразования нашего мира на период до 2030 года. Пункт 6.3 подразумевает максимально повторное использование воды, уменьшение загрязнения природных источников и сброс сточных вод;

- Направлению из Стратегии научно-технологического развития Российской Федерации до 2035 года: «Переход к экологически чистой и ресурсосберегающей энергетике, повышение эффективности добычи и глубокой переработки углеводородного сырья, формирование новых источников, способов транспортировки и хранения энергии»;

- Приоритетному направлению развития науки, технологий и техники в Российской Федерации (утв. Указом Президента РФ от 7 июля 2011 г. №899): «Рациональное природопользование»;

- Приоритетным направлениям развития науки, технологий и техники в республике Татарстан (утв. от 14 ноября 2017 года N 2957-р): 1. Рациональное природопользование, экология и охрана окружающей среды. 2. Энергетика, энергоэффективность и энергоресурсосберегающие технологии.

- Стратегии социально-экономического развития Республики Татарстан до 2030 года, стратегической цели 6: «Природные ресурсы: природные ресурсы эффективно используются на базе принципов устойчивого развития».

Отдельные разделы диссертации разработаны автором в рамках конкурсов на получение грантов и договоров на научно-исследовательские и опытно-конструкторские работы (стр. 21).

Личный вклад автора

Автору принадлежат постановка проблемы и задач исследования, разработка и обоснование всех положений, определяющих научную новизну и практическую значимость. Автор осуществлял руководство и принимал основное участие в разработке математических моделей и компьютерных

программ, проведении системного анализа водопользования индустриально-энергетического комплекса РТ, расчетно-экспериментальных исследований, формулировании научно-технических решений, промышленных испытаниях на энергопредприятиях, подготовке отчетов и результатов внедрения работы на объектах энергетики. Автор лично проводил анализ и обобщение результатов, формулировал выводы и составлял рекомендации.

Объем и структура диссертации

Диссертация состоит из введения, семи глав, выводов, списка использованных источников из 354 наименований и приложений. Работа изложена на 376 страницах машинописного текста и включает 95 рисунков, 80 таблиц.

Автор благодарит своего научного консультанта, д.т.н., заслуженного работника высшей школы, почетного энергетика СССР, проф. кафедры Автоматизированных систем управления тепловыми процессами МЭИ Эдика Койруновича Аракеляна.

1. АНАЛИЗ ОТЕЧЕСТВЕННОГО И ЗАРУБЕЖНОГО ОПЫТА ПО СОЗДАНИЮ МАЛОСТОЧНЫХ ЭНЕРГОПРЕДПРИЯТИЙ (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР)

1.1. Предпосылки освоения современных ресурсосберегающих технологий водопользования на объектах энергетики

В последние годы вода по значимости становится на одну ступень с энергоресурсами, а водосбережение является одним из приоритетных направлений концепции устойчивого развития преобразования нашего мира Организации объединенных наций на период до 2030 года [58]. Цели устойчивого развития (ЦУР) подразумевают принятие мер, направленных на оптимальное использование ограниченных ресурсов и использование экологичных — природо-, энерго-, и материало-сберегающих технологий, на сохранение стабильности социальных и культурных систем, на обеспечение целостности биологических и физических природных систем [204, 280]. Водосбережение в индустриально-энергетических комплексах относится к пункту 6.3 ЦУР 6 и предполагает повышение качества воды посредством уменьшения загрязнения, ликвидации сброса отходов и сведения к минимуму выбросов опасных химических веществ и материалов, сокращения вдвое доли неочищенных сточных вод и значительного увеличения масштабов рециркуляции и безопасного повторного использования сточных вод во всем мире [165, 332].

Проблема водо- и ресурсосбережения стала актуальной для индустриально-энергетических комплексов в связи с тем, что энергетика является одной из самых водоемких отраслей промышленности. Тепловая электрическая станция (ТЭС) мощностью 1 ГВт потребляет около 1 млрд. тонн воды в год, атомная электрическая станция (АЭС) не менее 1,6 млрд. тонн воды в год. От 30 до 90% потребляемой воды возвращается в поверхностные водные источники. Около 1/3 потребляемой воды теряется безвозвратно [217, 225]. Причем возвращаемая вода далеко не всегда удовлетворяет нормативным

требованиям по содержанию вредных примесей с превышением их предельно допустимых концентраций. Таким образом, энергетика является одним из основных источников высокоминерализованных стоков, оказывающих негативное влияние на экологию водных систем региона. Статистика показывает, что в соответствии с данными Государственного доклада «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2019 году», подготовленного Минприроды России, а также согласно данным Федерального агентства водных ресурсов и отдела водных ресурсов по РТ Нижне-Волжского бассейнового водного управления Федерального агентства водных ресурсов (Росводресурсы) [89], электроэнергетический сектор является самым значимым российским водопользователем (табл. 1.1).

Таблица 1.1

Ежегодное воздействие на водные ресурсы энергосистемы регионального и федерального масштабов

	относ ит, %	Республика Татарстан		относ ит, %	РФ	
		энергети ка, млн. м ³	общий, млн. м ³		энергети ка, млн. м ³	общий, млн. м ³
Забор «свежей» воды	35,4	247,2	698,5	43	22106	51163,8
Забор «свежей» воды на производственные цели	55,4	232,2	419,2	78,5	20903	26615,8
Сброс сточных вод	39	215,4	547,8	51	19265	37666
Сброс загрязненных сточных вод	7,5	20,7	276	11,4	1445	12602

Структура сточных вод объектов энергетики выглядит следующим образом: 51,1% - нормативно-чистые, 7,4% - загрязненные, 3,9% - нормативно-очищенные.

Больше всего в стоках из загрязняющих веществ присутствуют сульфаты и хлориды, попадающие в том числе со сточными водами водоподготовительных установок объектов энергетики [30]. «По данным Управления Федеральной службы по надзору в сфере природопользования по Республике Татарстан более

80% предприятий, имеющих очистные сооружения и осуществляющих сброс сточных вод в водоёмы, не выполняют их очистку до показателей, заложенных в проектах нормативов допустимых сбросов, определяющих максимальную концентрацию вредных веществ.» из Государственного доклада «О состоянии природных ресурсов и об охране окружающей среды Республики Татарстан в 2020 году», опубликованного в 2021 г.

В энергетике анализ обращения с отходами показывает, что от 10 до 30% их общего количества повторно потребляется на самих энергопредприятиях: продувка системы оборотного охлаждения в качестве исходной воды для водоподготовительной установки, промывочные воды фильтров для последующего их взрыхления, сжигание нефтесодержащих отходов в котлах и применение недопада извести для планировки территории и др. От 10 до 45% общего количества отходов вывозится на санкционированные свалки. Около 50% общего количества отходов размещается в шламохранилищах и объектах временного хранения электростанций [80].

В странах Европы и США создание бессточной тепловой электрической станции основано исключительно на технологии выпаривания стоков с получением твердых отходов [162, 163, 184, 208, 344]. Очевидные преимущества этого метода, заключающиеся в простоте, отсутствии сложных многосоставных схем переработки, минимальном количестве твердых отходов, пригодных для последующего сжигания или захоронения, все же не делают выпаривание оптимальным решением по обращению со сточными водами и твердыми отходами. Также выпаривание стоков не решает частую проблему водоподготовительных установок, заключающуюся в превышении нормативов по отдельным веществам в сбрасываемых водах. Технология, основанная на выпаривании стоков, являет собой пример экологического максимализма и оправдана при использовании дешевых и экологически чистых топливных ресурсов, например, сбросного тепла ТЭС. В противном случае в соответствии со вторым и третьим законами динамического внутреннего равновесия Б.

Коммонера уменьшаются сбросы в одном регионе за счет несоизмеримо больших сбросов в других.

Другое крайнее решение в области водоподготовки - экономический максимализм (стремление к минимуму затрат на очистку воды) предопределяет стремление получить от природы максимум возможностей с минимумом затрат с учетом того, что будущее принесет новые возможности. При данном подходе оказывается, что технология, рассчитанная, например, на обессоливание воды средней минерализации, через некоторое время уже неприемлема к обессоливанию воды из данного водоисточника из-за повышения его минерализации за счет сброса засоленных стоков. Примером экономического максимализма является также решение разбавления стоков до норм предельно допустимых концентраций (ПДК) на данном предприятии.

Альтернативным подходом, основанным на экологизации всего знания и природопользования, является концепция повышения коэффициента водооборота на станциях [8, 50, 99, 273, 352]. В рамках данной концепции необходимо осуществление полной переработки сточных вод, производящихся на объекте энергетики, с получением отдельных ценных ресурсов и воды.

1.2. Определения и классификация стоков, отходов, вторичных ресурсов

В соответствии с абз. 21 п. 1 Правил пользования системами коммунального водоснабжения и канализации в Российской Федерации, утвержденных постановлением Правительства РФ от 12.02.1999 № 167, сточные воды - это воды, образующиеся в результате хозяйственной деятельности человека (бытовые сточные воды) и абонентов после использования воды из всех источников водоснабжения (питьевого, технического, горячего водоснабжения, пара от теплоснабжающих организаций).

В соответствии со ст. 1 Водного кодекса РФ сточные воды - это воды, сброс которых в водные объекты осуществляется после их использования или сток которых осуществляется с загрязнённой территории, а водопотребление -

потребление воды из систем водоснабжения, водоснабжение - подача поверхностных или подземных вод водопотребителям в требуемом количестве и в соответствии с целевыми показателями качества воды в водных объектах.

На основании изложенного, основным признаком, позволяющим отнести объект к сточным водам, является его образование после использования вод в процессе водопотребления.

Согласно ГОСТ 17.1.1.01-77 «Охрана природы. Гидросфера. Использование и охрана вод. Основные термины и определения» обработка сточных вод – это воздействие на сточные воды в целях обеспечения их необходимых свойств и состава (п. 31), а очистка сточных вод - обработка сточных вод в целях разрушения или удаления из них определённых веществ (п. 32).

Термин «отходы» определен в пп. 3.1 и 3.11 ГОСТ 30772-2001 «Ресурсосбережение. Обращение с отходами. Термины и определения», согласно которым отходы - остатки продуктов или дополнительный продукт, образующиеся в процессе или по завершении определённой деятельности и не используемые в непосредственной связи с этой деятельностью, а отходы производства - остатки сырья, материалов, веществ, изделий, предметов, образовавшиеся в процессе производства продукции, выполнения работ (услуг) и утратившие полностью или частично исходные потребительские свойства. К отходам производства относят образующиеся в процессе производства попутные вещества, не находящие применения в данном производстве. В соответствии с п. 3.17 этого же документа к сбросам относятся жидкие вещества, подлежащие выводу (сбросу в почву или водоём) за пределы производства, включая входящие в них опасные и (или) ценные компоненты, которые улавливают при очистке этих жидких веществ и ликвидируют в соответствии с требованиями национального законодательства и (или) нормативных документов.

Из всего изложенного можно сделать вывод о том, что не являются отходом:

- 1) воды, которые сбрасываются в водный объект после их использования;
- 2) воды, содержащие твёрдые вещества, которые могут быть извлечены при их очистке. При этом уловленные из сточных вод вещества будут являться отходом.

Отходы обладают совокупностью признаков, позволяющих их идентифицировать в качестве отхода определённого вида. В России принят разработанный Госкомэкологии Федеральный классификатор-кодификатор отходов, построенный по иерархическому принципу и систематизированный по совокупности приоритетных признаков: происхождению, агрегатному и физическому состоянию, опасным свойствам, степени вредного воздействия на окружающую среду (Приказ Росприроднадзора от 22.05.2017 №242 (с изменениями от от 29.03.2021 N 149)). В 2001 году введен межгосударственный стандарт ГОСТ 30775-2001 «Ресурсосбережение. Обращение с отходами. Классификация, идентификация и кодирование отходов». Стандарт учитывает:

- наименование;
- вид экономической деятельности, в результате которой образовались отходы;
- предприятие, на котором образовались отходы;
- организация, в чьей собственности/владении находятся отходы в настоящий момент;
- количество отходов;
- причины перевода материала (изделия) в отход;
- агрегатное состояние отходов;
- идентификатор класса опасности отходов;
- идентификатор опасных составляющих отходов;
- свойства, определяющие опасность отходов;
- реализованный способ обращения с отходами.

В ред. Федерального закона от 29.12.2014 N 458-ФЗ обращение с отходами – это деятельность по сбору, накоплению, транспортированию, обработке, утилизации, обезвреживанию, размещению отходов. Согласно п. 5.32 ГОСТ 30772-2001 «Ресурсосбережение. Обращение с отходами. Термины и

определения» обработка отходов - деятельность, связанная с выполнением каких-либо технологических операций, которые могут привести к изменению физического, химического или биологического состояния отходов для обеспечения последующих работ по обращению с отходами. В ред. Федеральных законов от 29.12.2014 N 458-ФЗ, от 27.12.2019 N 450-ФЗ утилизация отходов - использование отходов для производства товаров (продукции), выполнения работ, оказания услуг, включая повторное применение отходов, в том числе повторное применение отходов по прямому назначению (рециклинг), их возврат в производственный цикл после соответствующей подготовки (регенерация), извлечение полезных компонентов для их повторного применения (рекуперация), а также использование твердых коммунальных отходов в качестве возобновляемого источника энергии (вторичных энергетических ресурсов) после извлечения из них полезных компонентов на объектах обработки, соответствующих требованиям, предусмотренным п. 3 статьи 10 настоящего Федерального закона (энергетическая утилизация).

Используемые в настоящее время операции обращения с отходами на предприятиях энергетики по классификации ГОСТ 30775-2001 относятся по большей части к коду E.1 Операции по удалению отходов, не приводящие к возможности их утилизации, например, код D1 складирование на земле или под поверхностью земли, код D9 выпаривание, сушка, кальцинирование, нейтрализация, осаждение и т.п., код D13 смешивание, перемешивание и др.

Согласно коду E.2, к операциям, ведущим или которые могут привести к утилизации отходов, относятся:

R1 Применение в виде топлива (кроме прямого сжигания) или другим образом для получения энергии;

R2 Регенерация (рекуперация) растворителей;

R3 Регенерация (рециклирование) органических веществ, которые не используются как растворители;

R4 Рециклирование металлов и их соединений;

R5 Утилизация прочих неорганических материалов;

R6 Регенерация (рекуперация) кислот и щелочей;

R7 Регенерация (рекуперация) компонентов, которые используются для борьбы с загрязнителями (выбросами);

R8 Регенерация (рекуперация) компонентов катализаторов;

R9 Повторная перегонка (рафинирование) использованных нефтепродуктов или другие способы повторного использования ранее использованных нефтепродуктов;

R10 Обработка земли (внесение в землю), что способствует ее сельскохозяйственному использованию или улучшает экологическую обстановку, в том числе компостирование и прочие процессы биотрансформации;

R11 Использование остаточных материалов (отходов), полученных в результате осуществления операций по номерам R1-R10;

R12 Обмен отходами для осуществления относительно них операций по номерам R1-R11;

R13 Накопление, заготовка материалов, предназначенных для осуществления относительно них какой-либо операции из номеров R1-R12;

R14 Прочие способы утилизации.

К ценным ресурсам, которые могут быть сохранены и (или) извлечены при утилизации отходов энергопредприятий, относятся:

- вода;
- химические реагенты;
- металлы;
- органические вещества;
- нефтепродукты;
- топливо;
- расходные материалы;
- оборудование.

1.3. Характеристика сточных вод объектов энергетики на газомазутном топливе

В настоящее время на большинстве объектов энергетики имеется значительное количество разнообразных по химическому составу и объему стоков.

1.3.1. Сточные воды ионитной водоподготовительной установки

Водоподготовительные установки энергетических предприятий России ежегодно вырабатывают свыше 260 млн. тонн обессоленной и свыше 870 млн. тонн умягченной воды. Ядром высокоминерализованных стоков на энергопредприятии выступают ВПУ, прежде всего установки ионитного обессоливания. Традиционная ионообменная технология водоподготовки предусматривает несколько ступеней фильтрования и в течение длительного времени обеспечивает нормативные водно-химические режимы паровых котлов ТЭЦ и парогенераторов АЭС [172]. Поскольку эксплуатационные расходы реагентов в 2-4 раза превосходят необходимое стехиометрическое количество, большая часть их сбрасывается со сточными водами, загрязняя гидросферу [147].

Количество и состав сточных вод схемы ионитного обессоливания зависит от её производительности, состава исходной воды и удельных расходов реагентов на регенерацию. Именно при ионитном обессоливании в технологическую схему ВПУ вводится основное количество Na^+ в виде NaOH и сульфатов в виде H_2SO_4 [21]. Жидкие щелочные отходы образуются в виде отработанных регенерационных растворов (ОРР) и отмывочных растворов анионитных фильтров, а кислые в виде отработанных регенерационных растворов и отмывочных растворов катионитных фильтров, соответственно.

Эффективным методом снижения расхода реагентов и соответствующего уменьшения сброса сточных вод и минеральных примесей стала замена на всех новых и модернизированных ТЭЦ традиционного для отечественной практики многоступенчатого проточного химического обессоливания на противоточное.

Однако применение даже самых совершенных технологий ионного обмена не может исключить образования сточных вод повышенной минерализации. В связи с этим разработано большое число способов обработки и утилизации регенерационных сточных вод ВПУ, в том числе получение их в виде растворов, пригодных для применения в сельском хозяйстве (в виде удобрений), применение мембранных установок для концентрирования сточных вод и их регенерации с получением исходных растворов кислоты и щелочи, сброс стоков в топку паровых котлов, впрыск стоков в дымоходы котлов перед электрофильтрами, вывоз продуктов упаривания стоков в моря и океаны и др. [11, 83, 97, 195, 303, 337].

1.3.2. Сточные воды баромембранной водоподготовительной установки

Одним из перспективных направлений технологического совершенствования водоподготовительных установок энергообъектов России является промышленное освоение баромембранных технологий [18], которое планомерно происходит в последние десятилетия на всей Европейской части РФ параллельно с вводом в эксплуатацию ПГУ с котлами-утилизаторами [116, 127]. Баромембранные технологии подкупают кажущейся простотой и обеспечивают должный уровень показателей качества обессоленной воды, как по неорганическим примесям, так и по общему органическому углероду, что особенно важно, так как требования к качеству добавочной воды для подпитки пароводяного контура ПГУ предъявляются особенно высокие [94, 95, 104, 107, 119, 121, 123, 285]. Кроме этого, немаловажное значение имеет компактность модульных мембранных аппаратов с высоким уровнем цифровизации и автоматизации для установки на новых полностью автоматизированных энергоблоках [114, 115].

Тем не менее, даже самые совершенные технологии обладают рядом недостатков, главный из которых – известная проблема большого объема сточных вод [133]. При использовании мембранных технологий финишная

очистка воды на третьем этапе производится, как правило, на Н-ОН-ионитных фильтрах, регенерируемых кислотой и щелочью. К этому добавляются стоки химических очисток и концентрат мембранных фильтрующих элементов. Общий объем стоков баромембранной водоподготовки обычно превышает объем стоков установки химического обессоливания равной производительности. Хотя минерализация его несколько ниже за счет меньшего количества применяемых химических реагентов. Доля концентрата обратноосмотической установки составляет 20 – 25 % от производительности ВПУ, установки ультрафильтрации порядка 10-15%, микрофильтрации – 5-10%. А концентрирование солей происходит всего в 5-10 раз относительно исходного состава [48]. Для России этот вопрос пока еще не так актуален, как для всего мира. Поэтому в нашей стране технологические решения по снижению объема концентрата и утилизации стоков находятся либо на стадии проектов, либо внедряются наименее затратные из них [82, 103, 144]. Такая политика приводит к незначительному снижению объема стоков, не достигая конечной цели формирования технологии энергопредприятия с «нулевым сбросом». Тем не менее, на многих станциях учитываются и эффективно внедряются современные научные разработки для снижения негативного воздействия на окружающую среду, повышения технологических и экономических показателей, определения возможных вариантов снижения объема стоков баромембранных установок и схемные решения по созданию замкнутых систем водопользования.

Состав и объем образующегося концентрата зависит от предочистки, обязательного реагентного обеспечения, применяемого баромембранного метода.

Различают традиционные способы предочистки, включающие последовательное проведение всех или некоторых из следующих этапов:

- удаление крупных частиц грубым фильтром;
- окисление, хлорирование;
- удаление ионов жесткости известью;
- осветление флотацией, адсорбцией;

- коагуляция и флокуляции;
- фильтрация;
- корректировка pH;
- дозирование ингибиторов отложений и коррозии [182].

Традиционная предочистка используется на Нижнекамской ТЭЦ-1, Новомосковской ГРЭС, Новочеркасской ГРЭС, Самарской ГРЭС, Ивановских ПГУ, Затонской ТЭЦ, ТЭЦ-22 (Мосэнерго), ТЭЦ-23 (Мосэнерго), Калининградской ТЭЦ-2, Маяковской ТЭЦ и др.

К нетрадиционным относят мембранную предочистку - микрофильтрацию, ультрафильтрацию, нанофильтрацию.

Традиционные технологии предварительной обработки требуют более высоких доз химических реагентов, большей площади, большей рабочей силы и более высоких эксплуатационных затрат, при этом качество производимого продукта значительно ниже, но дешевле.

Преимущества мембранной предварительной обработки по сравнению с традиционной включают низкое содержание взвешенных частиц и биологического субстрата, что приводит к улучшению работы установки обратного осмоса; стабилизацию давления и скорости потока в системе обратного осмоса, что уменьшает затраты на электроэнергию; снижение расходов на очистку обратноосмотической мембраны и экономию химических реагентов; увеличение срока службы мембранного модуля. Количество био пленкообразующих бактерий в очищаемой воде снижается на 30% при использовании традиционной предочистки, в то время как при использовании мембранной предварительной обработки этот показатель уменьшается почти на 90% [156].

Использование мембранных методов предочистки не предполагает предварительную обработку в случае подготовки воды с низким содержанием органических веществ, например, артезианской воды. Однако, фактически на всех энергопредприятиях перед мембранной предочисткой вода подвергается коагуляции, сорбции и в меньшей степени другим способам удаления

органических примесей. Таким образом, на сегодняшний день мембранная предочистка в сочетании с традиционной в разных вариантах считается наиболее эффективной схемой подготовки воды для подачи на обратноосмотическую установку и применяется на многих ТЭЦ России – Казанской ТЭЦ-2, Заинской ГРЭС, ТЭЦ-12, ТЭЦ-16, ТЭЦ-21 (Мосэнерго), Ноябрьской ПГЭ, Ставропольской ГРЭС, Севастопольской ПГУ-ТЭЦ, Симферопольской ПГУ-ТЭЦ, Невинномысской ГРЭС, Шатурской ГРЭС, Череповецкой ГРЭС, Волгоградской ТЭЦ-2, Уфимской ТЭЦ-1, Ростовской ТЭЦ-2, Новосибирской ТЭЦ-2, котельных «Ашальчи», «Ашальчи-2» и др.

Традиционно при баромембранных методах подготовки воды для предприятий энергетической отрасли на стадии предочистки применяется коагуляция солями алюминия [25, 132, 134]. Однако, как отмечается [37], этот метод эффективен только при невысоком значении жесткости исходной воды, небольшом содержании органических соединений при строгом выдерживании оптимального диапазона рН. В периоды сезонного изменения качества исходной воды, а также при уровне $\text{pH} \geq 8$ использование алюминиевого коагулянта не обеспечивает стабильный качественный режим предочистки – происходит проскок растворимых форм алюминия на мембраны ультрафильтрационной установки, вследствие чего наблюдаются загрязнение, отравление и нарушение структуры мембран или ухудшение их механических свойств. Соли железа (сульфат и хлорид) при $\text{pH} = 6.0\text{--}10.2$ не обладают повышенной растворимостью, в отличие от оксихлорида алюминия [26, 132].

Концентрат установок обратного осмоса, использующих баромембранные технологии водоподготовки с реагентной предочисткой типа известкование – коагуляция солями железа, представляет собой жидкие высокоминерализованные щелочные отходы, характеризующиеся отсутствием жесткости и значением $\text{pH} = 9,9 - 10,5$ [132]. Такую технологию используют, например, на Нижнекамской ТЭЦ-1, Казанской ТЭЦ-2, Новомосковской ГРЭС, Новокуйбышевской ТЭЦ-2, Новосибирской ТЭЦ-2, Ростовской ТЭЦ-2 и других.

Иногда коагуляцию дополняют и усиливают процедурами флокуляции. Оба способа также способствуют снижению доз коагулянта [222, 230, 341].

Помимо коагуляции другим эффективным методом удаления органических веществ на стадии предочистки является сорбция. Наиболее часто для этих целей применяются антрацит или уголь. Сорбция считается наиболее подходящим способом [182] для сочетания с микрофильтрацией и ультрафильтрацией, так как в отличие от коагуляции с помощью угля на стадии предочистки можно удалить до 70% органических примесей. Это не только крупные полимеры, например, гуминовые кислоты, фульвокислоты, аминокислоты, белки, и полисахариды, но и небольшие органические молекулы, такие как спирты, кислоты, альдегиды, пестициды, которые обычной коагуляцией практически не удаляются [167, 170, 334, 339]. Кроме того, уголь может эффективно удалять свободный хлор и другие активные токсичные вещества из очищаемой воды, препятствуя попаданию их в сточные воды.

Предварительное окисление - это процесс добавления озона, хлора в составе гипохлорита или перманганата в необработанную воду после удаление грубых примесей [178]. Сильные окислители полезны на разных этапах процесса водоподготовки. Они способствует дестабилизации и усилению коагуляции природных коллоидных полимеров, контролируют биологический рост и снижают образование отложений на мембранах [177, 248]. Однако при контакте любого окислителя с органическими веществами в воде происходят окислительно-восстановительные химические реакции с образованием различных продуктов, в ряде случаев канцерогенных и агрессивных, которые в последующем оказываются в обратноосмотическом концентрате [187, 325, 233, 340]. Необходимо отметить, что гипохлорит натрия является высокоопасным продуктом, который нельзя сбрасывать непосредственно в окружающую среду [145].

После предочистки для предотвращения минеральных отложений в обратноосмотических установках используют либо предварительное натрий - катионирование (Нижнекамская ТЭЦ-1, Воронежская ТЭЦ-1, Уфимская ТЭЦ-1,

Новомосковская ГРЭС, Новосибирская ТЭЦ, Курская ТЭЦ–1) для снижения концентрации иона кальция, либо дозирование антискалянтов – веществ, уменьшающих интенсивность образования осадков (ТЭЦ-23 Мосэнерго, Новочеркасская ГРЭС) [158]. Возможно также дозирование кислоты в исходную воду, что позволяет снизить концентрацию бикарбонат-ионов (Казанская ТЭЦ-2).

На последнем этапе предочистки для контроля образования отложений на мембранах на многих ТЭЦ дозируют антискалянты [292]. В качестве антискалянтов (антинакипинов) используют полиакрилаты, органофосфонаты и гексаметафосфат натрия [216, 224].

Таким образом, нужно учитывать, что антискалянты являются обязательным компонентом концентрата, образующегося в баромембранных установках любого типа [219].

Для удаления образовавшихся отложений проводят мероприятия по очистке мембран физическими методами и с использованием реагентного обеспечения [152, 154]. Эффективность существующих методов очистки мембран (физических, химических, биологических, ферментативных) оценивается по степени уменьшения сопротивления и восстановления потока на мембранах [245, 287, 343]. Выбор способа очистки проводится с учетом типов, степени и состава отложений, а также химических свойств реагентов и экономических факторов [186].

Физическая очистка представлена наиболее часто применяющейся на практике прямой и/или обратной промывкой и разновидностями, например, обратная промывка с гиперсолевым раствором [265]. Также к физическим методам очистки относятся воздушная продувка и очистка ультразвуком [249].

Неорганические отложения можно довольно легко контролировать химическими и/или физическими методами очистки [146, 203, 283]. Напротив, органические отложения и биологическое обрастание труднее контролировать, так как фактически эти два вида отложений являются синергичными [246, 279]. Биологическое обрастание баромембранных установок может быть

предотвращено путем уменьшения концентрации микроорганизмов и/или уменьшения концентрации питательных веществ предварительной обработкой и проведением химических чисток [197-199, 310]. Улучшение гидродинамики процесса обратного осмоса также препятствует появлению биологического обрастания [282, 299, 346].

Всего можно выделить шесть основных категорий химических моющих средств:

Щелочи – NaOH, KOH, NH₄OH.

Кислоты – HCl, HNO₃, H₂SO₄, H₃PO₄, щавелевая, уксусная, лимонная.

Пассиватор/хелатирующий агент – трилон Б.

Поверхностно-активное вещество (ПАВ) – алкисульфат, лаурилсульфат, цетилтриметил- аммоний бромид.

Ферменты – альфа-химотрипсин, карнитин пальмитоилтрансфераза, пероксидаза.

Окислитель/дезинфектор – NaClO, H₂O₂, KMnO₄.

В большинстве случаев один вид моющего средства не может удовлетворить потребность в химической очистке, поэтому помимо основных химических реагентов, применяются также различные коммерческие патентованные композиции (4Aquaclean™ (Aquacare™) Divos™ (JohnsonDiversey™) TriClean™ (Triton™) Ultrasil™ (Ecolab™) PuroTech™ (ЗАО "Техноэнергохим") Rutrol™/ Ameroyal™ (АкваКомпозит™) ScaleMate™ (ООО "ВХК") TetraM™ ("НПО Акватех") HydroChem™ (АкваСоль™) Аминат™ (Траверс™) Акварезалт™ (ООО "ВТЛ")). Химические реагенты (такие как гидроксид натрия или соляная кислота), как правило, дешевле коммерческих смесей, однако смеси можно дозировать в более низких концентрациях [211].

Лучший выбор моющего средства основан на знании состава исходной воды и прогнозирования химического и физического взаимодействия моющей композиции с компонентами исходной воды. Другие критерии принятия решения основаны на безопасности, стабильности, цене, влиянии моющего средства на мембрану и окружающую среду [227, 347].

1.3.3. Сточные воды испарительной водоподготовительной установки

На ряде ТЭЦ (Саранская ТЭЦ, Казанская ТЭЦ-3, Омская ТЭЦ-5, Сургутская ГРЭС-1 и др.) для подготовки добавочной воды энергетических котлов из воды с высокой степенью минерализации используют испарительные установки [98]. Анализ эксплуатации установок термического обессоливания показывает, что их использование позволяет существенно снизить потребление исходной воды, сократить сброс сточных вод и расход химических реагентов [100].

При использовании термического обессоливания умягчение воды перед поступлением её в испаритель производится обычно методом двухступенчатого Na-катионирования с предварительным известкованием и коагуляцией. При работе испарительной установки поддержание заданной концентрации примесей в упариваемой питательной воде осуществляется за счет продувки. Продувка испарителя осуществляется в размере до 2 % и, как правило, представляет собой щелочной высокоминерализованный интенсивно окрашенный раствор, в котором в основном содержатся натриевые соли (сульфаты, хлориды) и щелочь. Общее солесодержание превышает 50 г/кг. Значительно содержание органических веществ, силикатов. При этом жесткость находится на низком уровне [129].

Такие ценные компоненты как щелочь и натриевые соли, содержащиеся в продувочной воде, могут найти применение в технологическом цикле ВПУ ТЭЦ. В настоящее время разработано большое количество вариантов схем с использованием продувочной воды испарителей для регенерации Na-катионитовых фильтров, позволяющих сократить потребность ТЭЦ в привозных реагентах [43, 142, 143].

1.3.4. Продувочная вода паровых котлов

Продувочные воды содержат все соединения, присутствовавшие в питательной воде и добавленные в нее реагенты, а именно NaOH, Na₂CO₃, Na₃PO₄ и другие фосфаты, а также Na₂SO₄, NaCl, NaNO₃, Na₂SiO₃ и в небольших

количествах комплексоны. Концентрирование солей происходит в 30-50 раз относительно исходного состава [48] с общим солесодержанием в продувочной воде от 10-15 г/л. рН продувочной воды по правилам устройства и безопасной эксплуатации паровых и водогрейных котлов составляет 9,0 – 11,5 [108].

На некоторых ТЭЦ продувочную воду стремятся полностью использовать, получить из нее тепло и пар в расширителях, тепло в теплообменниках [31, 109]. Продувочную воду используют для питания парогенераторов низкого давления, испарителей, для подпитки закрытых теплосетей, фосфатирования циркуляционной воды (при невысокой щелочности и большом содержании в ней фосфатов), для растворения соли (при невысоком содержании сульфатов), для очистки дымовых газов [48, 88]. В случае высокой щелочности продувочную воду паровых котлов необходимо разделять на солевой и щелочной компоненты для дальнейшего эффективного их использования.

1.3.5. Стоки системы оборотного охлаждения

Одним из основных источников сброса высокоминерализованных вод на ТЭЦ является несопряженная система оборотного охлаждения (СОО) с градирнями. Система охлаждения конденсатора турбины (КТ) является одной из самых неустойчивых и труднорегулируемых систем поддержания оптимального водно-химического режима [40, 210].

Сточные воды СОО ТЭЦ какой-либо очистке, как правило, не подвергаются, так как их относят к категории нормативно чистых вод [86]. В то же время в продувочных водах градирен нормируются взвешенные вещества, рН, солесодержание, хлориды Cl^- , сульфаты SO_4^{2-} , нефтепродукты, ионы меди Cu^{2+} . В ряде систем охлаждение маслоохладителей турбин и подшипников вспомогательного оборудования включается в контур потока циркуляционной воды (ЦВ) КТ. В результате недостаточной герметизации маслоохладителей масло перетекает в ЦВ, причем концентрация масла в воде может составлять по эксплуатационным наблюдениям до 25–30 мг/кг. Большое количество масла может

попадать в воду также при сбросах замасленной воды из баков турбин и установок для регенерации масла [20].

1.3.6. Нефтезагрязненные стоки

Воды, загрязненные нефтепродуктами, т.е. мазутом и маслами, образуются на всех станциях независимо от вида применяемого топлива. Источником попадания нефтепродуктов в сточные воды являются мазутное хозяйство, маслосистемы котлотурбинного цеха и электротехнического оборудования, гаражи. Обычно такие воды содержат мазут, смазочные и изоляционные масла, бензин в суммарной концентрации от 30 до 200 мг/дм³. Согласно действующим нормативам нефтесодержащие сточные воды ТЭС очищаются в нефтеловушках до остаточного нефтесодержания 0,5 – 1,0 мг/дм³ и затем направляются в производственно-ливневую канализацию, либо повторно используются в качестве исходных для водоподготовительных установок, систем оборотного охлаждения и других систем, а уловленные нефтепродукты – сжигаются в котлах [38, 43, 196].

1.3.7. Воды химических промывок и консервации оборудования

Сточные воды после химической промывки или консервации теплосилового оборудования весьма разнообразны по своему составу вследствие обилия различных композиций промывочных растворов и большого количества применяемых технологий химических очисток оборудования [342]. Для промывок применяются соляная, серная, 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 [6, 12, 42].

В результате химической очистки образуются сточные воды, содержащие как используемые реагенты, так и отложения, удаленные с поверхностей нагрева: сульфаты и хлориды кальция, магния и натрия, соли железа, цинка,

фторсодержащие соединения, гидразин (табл. 1.2). Наибольшую опасность для санитарного режима водоёмов оказывают присутствующие в сточных водах токсичные вещества, потребляющие кислород (органические вещества, нитриты, сульфиды, аммонийные соли).

Таблица 1.2

Средняя концентрация веществ в сточных водах после химических
очисток котлов, мг/кг

Компонент сточных вод	Способ очистки				
	Соляная кислота	Комплексоны с добавлением кислот			Серная кислота с фторидами
		серная	НМК	лимонная	
Хлориды	4000	-	-	-	-
Сульфаты	-	1800	-	-	3000
Фториды	-	-	-	-	1300
Железо	780	780	780	780	780
Натрий	260	180	180	180	180
ОП-10 (ОП-7)	-	200	200	200	-
Формальдегид	320	-	-	-	200
Аммонийные соединения	720	720	720	720	1300
Каптакс	-	20	20	20	20
Гидразин	-	30	30	30	30
Минеральные вещества в сумме	8000	5100	6300	5100	5100
Органические вещества					
по химическому потреблению	380	1800	4800	3200	450
по биологическому потреблению	220	150	2700	1100	150

В котлах ТЭЦ, сжигающих жидкое топливо, т. е. сернистые мазуты или нефть, образуется зола, в состав которой входят оксиды и соединения ванадия,

никеля, натрия, кальция, алюминия, железа и др. (табл. 1.3).

Таблица 1.3

Средний состав обмывочных вод РВП мазутных котлов

Примеси	Концентрация примесей в сточных водах, г/л
Механические	0,2 – 0,5
Кислотность	4,0 – 5,0
Железо	3,5 – 4,0
Никель	0,1 – 0,15
Ванадий	0,3 – 0,8
Медь	0,02 – 0,05
Сухой остаток	35 – 40

Для удаления золы проводят обмывку поверхностей нагревательных элементов котлов через 15-20 суток эксплуатации. При очистке таких вод необходимо не только их обезвреживать, но и одновременно выделять ценные металлы (ванадий, никель), содержащиеся в обмывочных растворах.

1.3.8. Поверхностные ливневые и талые воды

Поверхностный сток может содержать почти все загрязняющие вещества, имеющиеся в производственных сточных водах, однако основными токсичными компонентами этого типа сточных вод являются нефтепродукты и взвешенные вещества.

Большая часть взвешенных веществ (до 90 %) в поверхностном стоке представлена мелкодисперсными частицами размером до 40 мкм, а остальное (до 10 %) - песком, размер частиц которого составляет от 0,1 до 3 мм [1, 247].

К ним обычно добавляются поверхностные стоки, образующиеся в процессе поливомоечных мероприятий, в том числе при мойке дорожных покрытий.

Дождевые и талые воды подлежат нормированию при отведении их в водоём через специальные выпуски [319].

1.3.9. Хозяйственно-бытовые стоки

Сточные воды от санитарных приборов производственных и административных зданий - хозяйственно-бытовые сточные воды обычно отводят в отдельную канализацию и подвергают очистке совместно со сточными водами городов и других населенных пунктов.

Таким образом, самым водоемким и ресурсозатратным является водоподготовительный процесс. Кроме того, сточные воды ВПУ содержат большое количество солей и органических веществ, преимущественно гумусовых т.е. являются высокоминерализованными и сильно концентрированными.

На втором месте по количеству стоков стоит несопряженная система оборотного охлаждения, воды которой по составу близки к природным. Доля других сточных вод невелика, и после соответствующей очистки и нейтрализации они могут использоваться повторно.

1.4. Операции по удалению отходов, не приводящие к возможности их утилизации

Утилизация сточных вод объектов энергетики, имеющих сложный органоминеральный состав и высокую концентрацию компонентов технологически сложна и экономически невыгодна. В этой связи в настоящее время в большинстве случаев образующиеся отходы на предприятиях энергетики не перерабатывают, а смешивают, нейтрализуют, осаждают, выпаривают, складировать и др.

1.5.1. Реагентная обработка сточных вод объектов энергетики

Наибольшее практическое значение при очистке промышленных сточных вод на объектах энергетики имеют методы отстаивания, флотации и фильтрования, коагуляции и сорбции (в том числе ионный обмен), а также методы осаждения, в частности, известкование, процессы разложения и

окисления веществ. Обезвреживание промывочных вод заключается в выделении токсичных веществ и окислении органических соединений. В качестве реагентов-окислителей используют хлор, гипохлориты натрия и кальция, кислород, озон и др. После выделения шламов, очищенную воду используют повторно для промывки оборудования, так как сброс её в водоёмы недопустим [68, 72-74, 77].

Как правило, перед сбросом в природные водоёмы стоки химцеха подвергаются нейтрализации смешением кислых и щелочных вод, отстаиваются в баках, смешиваются с общестанционным стоком, что позволяет уменьшить концентрацию солей, подвергаются реагентной обработке для снижения концентрации нормируемых показателей [33, 255].

В качестве реагентной обработки используются традиционные схемы с подщелачиванием, подкислением, либо нейтрализацией в зависимости от исходной рН сточных вод, известкованием или содоизвесткованием, коагуляцией [27].

Известкование реализуется при обработке сточных вод в осветлителях суспензией гашеной извести $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Основное назначение известкования – снижение щелочности обрабатываемой воды; при этом происходит частичное снижение Ж_o , солесодержания, кремнийсодержания, концентрации соединений железа и одновременно грубодисперсных примесей.

Осаждение соединений железа происходит при обработке известковым молоком до соответствующего значения рН. Растворы, содержащие соляную и серную кислоты с фторидами, нейтрализуют до рН 10. Растворы после очистки композициями на основе комплексонов доводят до рН 11,0. Растворы после очистки фталевой кислотой нейтрализуют до рН 11,5 после их аэрации в течение не менее двух суток. Для осаждения меди и цинка из отработанных растворов, содержащих комплексоны, применяют сульфид натрия, который добавляется после отделения осадка гидроксида железа. При наличии гидразина раствор обрабатывают хлорной известью с расходом технического продукта около 1

кг/м³. Полученный шлам подается на нефилтруемый шламоотвал, а осветленная вода подкисляется до рН 6,5-8,5 [91].

1.4.2. Термическая обработка жидких отходов энерго- и промышленных предприятий

Испарительные «концевые» установки для концентрирования сточных вод на Российских энергопредприятиях не нашли пока широкого применения, а во всем мире активно применяются в рамках всеобщего продвижения концепции станций с «нулевым сбросом», практически полностью оккупировав нишу по переработке сточных вод, особенно в странах Европы и США [82, 291]. В нашей стране опыт подобных проектов реализован преимущественно в химической промышленности, цветной металлургии и в атомной энергетике [81].

Первые аппаратно-технологические схемы выпаривания стоков были разработаны специализированными организациями «Росатома» для переработки одних из наиболее токсичных сточных вод гальванических и травильных производств. Первые очистные сооружения данного типа были запущены в 1987 году на Уральском электромеханическом заводе. Позднее, аналогичные очистные сооружения были внедрены также на заводе «Сигнал» (г. Жёлтые воды, Украина), на Приборном заводе (г. Саров, Нижегородская обл.), на Уральском электрохимическом комбинате (г. Новоуральск, Свердловская обл.) и Уральском оптико-механическом заводе (г. Екатеринбург). Существуют технические решения для регенерации отработанных технологических растворов с получением продуктов, пригодных для повторного использования. Это, в частности, выпарные установки для переработки сбросных растворов, образующихся в производстве циркония и гафния на площадке ГНПП «Цирконий» (г. Днепродзержинск, Украина) с получением концентрированной азотной кислоты. Данная установка была запущена в 2010 г. и в настоящее время находится в постоянной промышленной эксплуатации [41].

В традиционных системах «с нулевым сбросом» тепловые процессы заявлены как фундаментальные. Термическая технология переработки включает

следующие этапы: сточные воды поступают в концентратор рассола для испарения, а затем в кристаллизатор рассола. Собранный дистиллят затем используется повторно, тогда как восстановленные твердые вещества либо подлежат захоронению, либо используются как ценные побочные продукты в случае монокомпонентных стоков, что встречается редко [337]. Помимо потребления значительного количества энергии, испарительные установки требуют технического обслуживания, реагентной обработки от накипи, т.е. являются материально и экологически затратными устройствами.

Термический метод позволяет восстанавливать воду, что несомненно является значимым положительным моментом, но все остальные компоненты стоков, зачастую токсичные, ядовитые, либо, наоборот, ценные и дорогостоящие, при этом складируются, выбрасываются, закапываются в землю. То есть термический метод нельзя обозначить как ресурсосберегающий. Более того, складируемые и захороненные твердые отходы с течением времени под действием окружающей среды будут обязательно растворяться и превращаться в те же самые сточные воды, из которых они были получены, оказывая крайне негативное влияние на экологию региона захоронения.

1.4.3. Традиционные технологии утилизации нефтезагрязненных сточных вод энергопредприятий

Очистные сооружения для удаления из производственных стоков нефтепродуктов должны включать отстойник, нефтеловушку и/или флотатор, напорные фильтры, выполняющие функцию глубокой доочистки. Обычно это - механические фильтры и фильтры с активированным углем или специальным сорбентом. Обработка нефтесодержащих вод по приведенной схеме позволяет добиться остаточного содержания нефтепродуктов в очищенном потоке не более 1 мг/дм³. Для обеспечения ПДК по нефтепродуктам в стоках требуется последовательная установка нескольких фильтров доочистки. Кроме того, при обработке нефтесодержащих сточных вод известкованием с коагуляцией сульфатом железа удаляется 90-95 % турбинного масла и 86-96 % мазута; при

обработке сульфатом алюминием - 67-82 % масла и 80-93 % мазута [38]. Очищенные сточные воды возможно направлять на повторное использование на ВПУ или для подпитки системы оборотного охлаждения с градирнями.

Таким образом, для доведения концентрации веществ в жидких отходах энергопредприятия до соответствия нормативным ПДК проводят различные мероприятия по обработке сточных вод. Традиционно они включают в первую очередь нейтрализацию взаимным смешением либо добавлением химических реагентов с последующим разбавлением исходной водой получившегося концентрата для относительного снижения содержания нормируемых компонентов стоков. Такие мероприятия не являются экологически безопасными и ресурсосберегающими, а наоборот требуют дополнительных затрат химических реагентов и воды, зачастую не достигая поставленной цели по снижению концентрации нормируемых примесей в сточных водах объектов энергетики.

1.5. Операции, ведущие к утилизации отходов

Обращение с отходами, направленное на их утилизацию, предполагает разработку определенных технологий для каждого узла, блока или подсистемы объекта энергетики, учитывающих виды, происхождение, состав, объем, экологическую опасность образующихся отходов. Такой индивидуальный подход, использующий «бессточные» методы, позволяет максимально полно разделять жидкие отходы, получать из них ценные компоненты и воду и возвращать их в цикл энергопредприятия, либо эффективно использовать, а не подвергать захоронению.

Операции по утилизации отходов с выделением из них ценных ресурсов можно разделить на три большие группы:

- Использование высокоэффективных и технологичных установок по переработке стоков и отходов «в конце» цикла;
- Использование приемов химической технологии;

- Совершенствование имеющихся схем, технологий и аппаратов.

1.5.1. Применение «концевых» установок

1.5.1.1. Электромембранные технологии «в конце» цикла для утилизации жидких отходов

Электромембранные технологии наилучшим образом вписываются в концепцию экономики замкнутого цикла тепловых электрических станций в качестве основного оперативного инструмента достижения поставленных целей, сфокусированных преимущественно на проблеме уменьшения объемов захоронения отходов [92, 289, 303, 337], в частности при создании «бессточных» и «малосточных» ТЭЦ и рациональном использовании водных ресурсов в теплоэнергетике. В этой связке электродиализные аппараты (установки) идеально подходят в качестве «концевых» [288].

Можно выделить четыре основных направления использования их в энергетике в качестве ресурсо- и энергосберегающих технологий: 1) водоподготовка; 2) очистка сточных вод и отработанных газов; 3) переработка отходов с получением ценных компонентов и утилизацией стоков; 4) концентрирование сточных вод с получением сухих остатков [149, 168, 201, 205, 212, 223, 331]. Промышленная деминерализация и очистка сточных вод ТЭЦ являются наиболее важными направлениями применения электромембранных методов в энергетике [240].

Экономия ресурсов необходимо начинать с первых ступеней водоподготовки, выбирая наиболее оптимальные экологически и материально наименее затратные методы. Самой совершенной технологией водоподготовки на сегодняшний день считается электродеионизация, сочетающая преимущества двух методов – наиболее популярного в нашей стране ионного обмена и высокоэффективного за счет силы электрического тока электродиализа [153, 185, 221, 253]. Установки электродеионизации на предприятиях энергетической отрасли РФ используются в качестве третьей ступени водоподготовки, прежде всего для подготовки питательной воды котлов-утилизаторов. При применении

электродеионизации одновременно осуществляются самое высокое качество водоподготовки, безреагентный подход, минимальное количество стоков [296].

Необходимым условием повторного использования технологических вод энергопредприятия при воспроизводстве концепции «нулевого» стока является удаление накипеобразующих ионов жесткости – кальция, магния и гидрокарбонатов. Одним из главных преимуществ электромембранных технологий можно считать возможность селективного удаления практически любых ионов из растворов, в том числе ионов жесткости [148, 151, 161, 213, 254, 259, 268, 275, 276, 301, 323, 326, 348]. Следовательно, в водах, незагрязненных нефтепродуктами, (теплосетевой, продувочной оборотной системы охлаждения, сточных с водоподготовительной установки и др.) с помощью электродиализа вполне можно реализовать концепцию «бессточности» с циркуляцией их по замкнутому циклу [5, 23, 47, 76, 202].

В настоящее время при подготовке на энергообъекте воды для теплосетей применяется Na-катионирование, иногда с предварительным реагентным умягчением содово-известковым методом. Известно, что Na-катионирование сопровождается образованием большого количества сточных вод с минерализацией 35–50 г/дм³. В качестве альтернативы авторы предлагают электромембранный способ умягчения теплосетевой воды [52]. Схема электромембранного умягчения представлена на рис. 1.1.

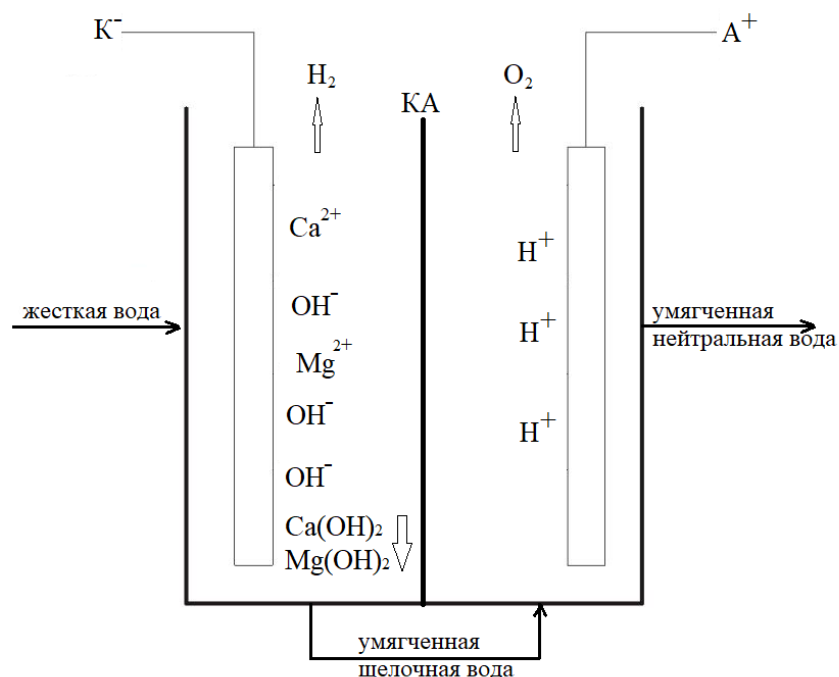


Рис. 1.1 Схема электромембранного умягчения теплосетевой воды [52]

Обрабатываемая вода поступает в катодную камеру электролизера, отделенную катионообменной мембраной от анодной камеры. В ходе электролиза катодное пространство подщелачивается путем переноса через мембрану катионов и образования на катоде гидроксид-ионов. В результате этого соли жесткости выпадают в осадок, и обработанная вода вместе с хлопьями осадка выводится из аппарата на разделение. После отделения осадка вода подается в анодную камеру мембранного электролизера, где происходит нейтрализация гидроксид- и карбонат-ионов протонами, генерируемыми на аноде, а эквивалентные протонам катионы металлов (натрия) мигрируют через мембрану в катодную камеру. В результате такой обработки в одном аппарате происходят подщелачивание воды до высоких значений рН (11.5–12.0) и нейтрализация избыточной щелочности до рН = 6.4–6.8. Карбонатный индекс воды в ходе электромембранной обработки снижается на 99.63%, а общая жесткость – на 94.17% и становится в 3.5–6.0 раз меньше этого же показателя после традиционного реагентного умягчения воды. Достигнутый после электромембранного умягчения карбонатный индекс воды соответствует нормативным требованиям к воде для питания тепловых сетей. Расход

электроэнергии на проведение процесса при производительности 5 м³/ч составляет 3.6 кВт · ч/м³.

Другим вариантом электромембранного снижения карбонатной жесткости может быть использование электродиализатора с биполярными и катионообменными мембранами [34]. Процесс декарбонизации осуществляется в две стадии (рис. 1.2). На первой стадии проводится безреагентное подкисление воды в электродиализаторе с биполярными мембранами, при этом происходит снижение показателя кислотности исходной умягченной воды до значений рН 2.8–4, на второй стадии – деаэрация подкисленной воды. После деаэрации углекислого газа, содержание карбонатов становится менее 1 ммоль-экв/л. При производительности электродиализной установки 100 м³/ч удельные энергозатраты находятся в диапазоне от 0.16 до 6.12 кВт · ч/м³ в зависимости от плотности тока.

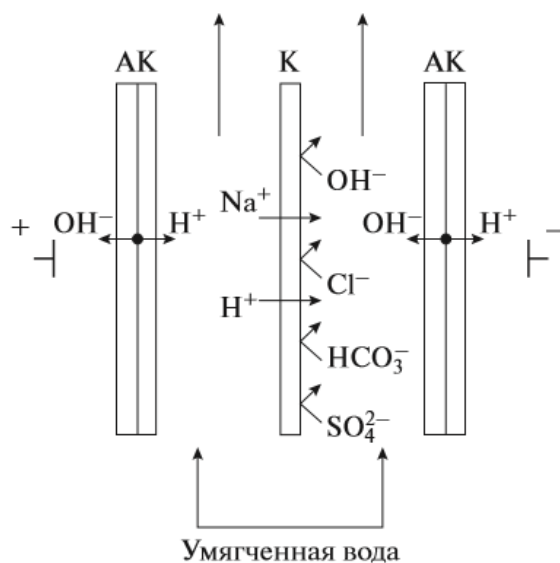


Рис. 1.2 Схема элементарной двухкамерной ячейки и направления потоков ионов в электродиализаторе с биполярными и катионообменной мембранами при коррекции рН умягченной воды [34]

Термический способ всегда традиционно применялся в качестве основного для переработки сточных вод в «бессточных» технологиях. В последние несколько десятилетий обратный осмос стал занимать передовые позиции в системах с «нулевым» сбросом жидкости для очистки промышленных стоков.

Однако максимальное солесодержание концентрата обратного осмоса ограничено 75 г/кг. Электродиализ является потенциально привлекательным вариантом дополнительного концентрирования рассола после обратного осмоса (рис. 1.3) [256, 303, 337], поскольку он может обеспечивать гораздо более высокие концентрации, тем самым снижая емкость и энергозатраты на последующей стадии испарения. Максимальная экспериментальная концентрация соли, достижимая с помощью электродиализа, находится в диапазоне от 104,2 до 267,6 г/кг при потреблении 7–15 кВт·ч/м³ [215, 337], причем этот уровень в основном ограничен транспортом воды.

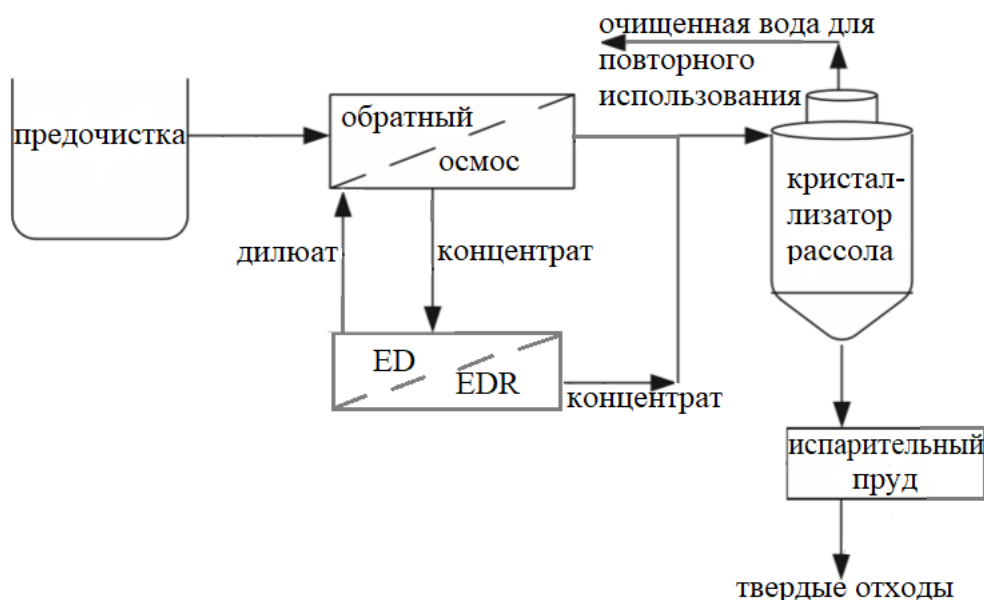


Рис. 1.3. Вариант бессточной схемы водопользования на предприятиях энергетики [215, 337].

Комбинацией баро- и электромембранных методов переработки сточных вод можно получить высоконцентрированные рассолы с концентрацией сухого вещества более 95%, что снижает затраты питательной воды, уменьшает объем сточных вод и может даже полностью исключить этап испарения [232, 234, 267, 303, 307, 311, 337, 349]. Также экспериментально доказано, что эксплуатационные расходы в системах с «нулевым» сбросом жидкости на базе электродиализа для обработки обратноосмотического концентрата почти на 20%

ниже, чем в сопоставимых процессах с использованием высокоэффективного или диск-трубчатого обратного осмоса [215, 237, 244].

Обработка обратноосмотического концентрата в электродиализаторе с биполярными мембранами тоже может эффективно применяться для переработки сточных вод, как было показано в эксперименте [155, 258]. Перед биполярным электродиализатором обратноосмотический концентрат предварительно пропустили через Na-катионитные фильтры для удаления ионов жесткости. Затем pH концентрата довели до 2,0, используя соляную кислоту с целью предотвращения загрязнения мембран органическими и кремниевыми соединениями. В процессе электродиализа все основные анионы (хлорид, сульфат и нитрат) накапливались в кислотной камере, а все основные катионы (натрий, калий) накапливались в основной камере [318]. Общий органический углерод накапливался в базовой камере. Общее солесодержание в камере дилюата было небольшое. Поэтому дилюат может непосредственно использоваться на различные цели или, если необходимо, может быть снова обработан обратным осмосом [322]. Электродиализная система работала в течение 10 часов, плотность тока составляла 10 мАсм^{-2} . За это время удельная электропроводность снизилась с 9 мСм/см до 2 мСм/см и ниже, что эквивалентно примерно 4-кратному снижению проводимости. Были получены растворы кислот и оснований с концентрацией 0,2 н. и выше, которые потенциально могут быть использованы на очистных сооружениях, и 0,6% раствор гипохлорита. Кроме того, авторы проводили сравнение эффективности и стоимости данного процесса с традиционными для США термическими технологиями переработки сточных вод с «нулевым» сбросом и пришли к выводу об экономической целесообразности электромембранного разделения стоков.

Одно из наиболее ценных и интересных приложений электромембранных технологий - это возможность селективного разделения веществ [228, 274]. К направлениям, специально предназначенным для разделения компонентов смесей, производства новых соединений, концентрирования и селективного

извлечения ионов или молекул из растворов и пр., относятся биполярный электродиализ, диффузионный диализ, электродиализ Доннана, селективный электродиализ, электродиализный метатезис и др. [164, 166, 181, 214, 252, 263, 278, 304, 327, 350, 351]. На ТЭЦ эти направления используются, в том числе, с целью утилизации отработанных регенерационных и отмывочных растворов ионитной водоподготовительной установки [3, 44], т.е. преобразования очень концентрированных солевых растворов в кислоту и щелочь [180, 207, 238]. Дополнительно получается сильно разбавленный рассол, который легче утилизировать или повторно использовать.

Энергопотребление для переработки концентрированных сточных вод с их разделением биполярным электродиализом в среднем составляет 2,5 – 2,7 кВт·ч/кг [302, 335, 336]. В связи с большими энергозатратами, исследования фокусируются на разработке решений, связанных с потреблением меньшего количества энергии [261]. Например, Занг с соавт. [345] объединили диффузионный диализ, электродиализ и биполярный электродиализ, чтобы сократить время операции и снизить потребление энергии. Некоторые литературные данные показывают, как биполярный электродиализ может работать с очень низкими энергозатратами, особенно при использовании идеально проводящих и проницаемых мембран [241]. Тем не менее, на практике энергопотребление значительно больше за счет фактического омического сопротивления мембранного пакета, диффузионных потерь и неидеальной проницаемости гомополярных и биполярных мембран [236, 324, 336].

Несмотря на явные экологические и экономические преимущества, это приложение электродиализа сталкивается с рядом технических и материальных трудностей. Это стоимость и неидеальные характеристики мембран (ограниченная проницаемость и электроосмос), а также проблемы, связанные с недостаточной чистотой выходящих продуктов [188, 239].

При сравнении возможностей разделения высококонцентрированного солевого раствора методом традиционного электродиализа и биполярного [101] выявлены вышеперечисленные ограничения, связанные с повышенным

сопротивлением биполярных мембран. В пределах одной и той же геометрии электрохимической ячейки и возможностей источника питания плотность тока, а, следовательно, скорость процесса разделения и концентрирования традиционным электродиализом устанавливается на порядок выше, чем биполярным при соответственно меньшем напряжении на каскаде [293, 354]. Кинетика концентрирования реагентов биполярным электродиализом значительно отстает от традиционного, особенно в камерах, ограниченных биполярной мембраной [189, 242]. Таким образом, электродиализ с катион- и анионообменными мембранами эффективнее биполярного для получения высококонцентрированных кислот и щелочей [190, 297, 298]. Но в аппаратах традиционного электродиализа необходимо принимать в расчет образование электродных газов, подлежащих раздельному удалению в связи с их взрывоопасностью, а также использование дорогостоящих платиносодержащих анодов [84, 85].

Еще одной особенностью электродиализа в традиционном варианте в сравнении с биполярным можно назвать возможность раздельного концентрирования щелочных растворов из щелочных стоков и кислых растворов из соответствующих стоков до их совместной нейтрализации и превращения в соли [65, 66].

Электродиализное концентрирование соляной кислоты из отработанных растворов Н-катионитных фильтров на электродиализной установке с получением 5% раствора было проведено в работе [157]. Этой концентрации кислоты достаточно для повторного использования при регенерации катионита.

Электромембранные методы зарекомендовали себя как эффективная технология в области охраны окружающей среды. К неоспоримым преимуществам электромембранных технологий относится их значительное разнообразие, что дает возможность подобрать определенный метод для конкретных целей по переработке и очистке выбросов энерготехнологических комплексов и даже получать в результате переработки стоков электроэнергию [300]. В начале 1950-х годов Паттл создал концепцию способа выработки

энергии за счет разности солености между солоноватой водой и концентрированными рассолами или речной водой и морской водой – обратный электродиализ (RED) [243, 251, 257, 270, 271, 295, 312, 315, 328]. В 2013 году появились первые лабораторные исследования по получению электроэнергии с помощью RED. Исследователи определили RED как новую технологию производства возобновляемой электроэнергии [150, 159, 169, 179, 294, 305, 308, 309]. В 1980-х годах проходили испытания пилотной промышленной установки RED на очистной установке крупного нефтеперерабатывающего завода STANIC Industria Petrolifera в г. Ливорно (Италия) [206], с целью изучения возможности утилизации стоков, которые сбрасывались в море. Было продемонстрировано, что установка RED эффективна для регенерации сточных вод, что обеспечивает их повторное использование для подпитки градирни и подачи в бойлер. На основании полученных результатов было решено проведение строительства полномасштабной установки с производительностью 170–190 м³/ч обессоленной воды.

1.5.1.2. Баромембранные технологии «в конце» цикла для утилизации жидких отходов

Баромембранные технологии для обессоливания жидких отходов ТЭЦ используются как самостоятельный метод, так и в комбинации с термическим обессоливанием и другими технологиями [46, 61-64, 209, 353]. Применение обратного осмоса в качестве первой ступени очистки сточных вод с последующим их выпариванием минимизирует капитальные и эксплуатационные расходы (около 58–75% энергии и 48–67% затрат на переработку стоков в сравнении с испарительной установкой) [226, 260, 337].

Применение обратного осмоса как самостоятельной технологии для очистки сточных вод сопряжено со значительными трудностями, связанными с ограничениями по солесодержанию очищаемых вод и загрязненными мембран [218, 262, 269, 329]. Следовательно, необходимо использование предварительной очистки, например, реагентного умягчения, ионообменного

умягчения, регулирования pH и других способов, способствующих снижению отложений на обратноосмотических мембранах [200, 264, 272].

В исследовании [277] было проведено сравнение различных конфигураций мембранных систем для обессоливания и концентрирования стоков: стандартная одностадийная система обратного осмоса (ОО), гибридная система ОО - ЭД, система нанофильтрации (НФ) -ОО и НФ-ОО-ЭД. Оценивались такие показатели как процент выхода дилуата и концентрата, общее солесодержание концентрата (ОСС), затраченная энергия, риск образования накипи и возможность повторного использования продуктов (табл. 1.4) [320, 321, 333].

Таблица 1.4

Сравнение эффективности обессоливания 1 м³ воды с ОСС 35 г/л различными мембранными системами

система	энергопотребление, кВт·ч/м ³	извлечение воды, %	концентрат	
			объем, м ³	ОСС, г/дм ³
ОО	2,76	42,6	0,574	60
ОО-ЭД	7,77	81,1	0,188	182
НФ-ОО	3,93	41,2	НФ 0,250 ОО 0,363	НФ 65,5 ОО 49,7
НФ-ОО-ЭД	6,9	69,0	0,06	300

Наиболее эффективной оказалась система НФ-ОО-ЭД, которая способна производить высококонцентрированный рассол, близкий к насыщению по отношению к хлориду натрия и наибольший объем дилуата. Рассол может быть далее использован при производстве поваренной соли или в хлорной промышленности [221]. В случае одностадийного ОО, на каждый 1 м³ обессоленной воды производится 0,574 м³ концентрата (ОСС 60 г/дм³), который нужно утилизировать, что создает дополнительные расходы. Интеграция НФ и ОО существенно не меняет соленость и объем полученного рассола по сравнению с конфигурацией ОО. Введение ЭД помогает решить проблему большого объема слабоминерализованных отходов. Система НФ-ОО-ЭД производит меньше чистой воды по сравнению с конфигурацией ОО-ЭД, но дает

более концентрированный рассол. В системе НФ-ОО-ЭД НФ удаляется большая часть двухвалентных ионов жесткости из контура ОО-ЭД. Вследствие снижения риска образования накипи в модуле ЭД происходит рециркуляция на стороне концентрата, что приводит к получению практически насыщенного хлоридом натрия концентрата [306, 333].

1.5.1.3. Ионообменные технологии «в конце» цикла для регенерации сточных вод ВПУ

Эффективный способ регенерации кислот предлагается путем ионообменного извлечения их из отработанных растворов Н-фильтров с последующей утилизацией в системах оборотного охлаждения, теплосети (для стабилизационной обработки), в схеме регенерации Н-катионитных фильтров химобессоливания или ВПУ теплосети [17, 49].

Известен способ ионообменного извлечения многоосновных кислот (например, серной), базирующийся на способности сильноосновных анионитов в SO_4 -форме поглощать дополнительное количество кислоты из кислых сульфатных растворов. При последующем контакте с водой смола гидролизуется с выделением в раствор части серной кислоты [102]. Для этого необходимо выделение части (~75%) объема ОРР, характеризующейся повышенной концентрацией H_2SO_4 , и ее пропуск через сильноосновной анионит (сорбция). Эффективность извлечения кислоты из ОРР составляет 42,1%. Для ОН-анионитных фильтров целесообразно разделение стока на три части: первые 30% объема, отработанного на $Ан_{II}$ раствора щелочи, содержащей значительное количество «органики» и кремниевой кислоты, сбрасывать, а остальные 70% направлять на регенерацию анионита в фильтре $Ан_I$, сток которого целесообразно разделить в соотношении 40% (солевой сток) и 60% (щелочной сток) с использованием первого для приготовления раствора соли, а второго для подщелачивания добавочной воды теплосети.

Существуют схемы катионирования ОРР с содоизвесткованием в осветлителе совместно с исходной водой [113], известкование ОРР в

осветлителе, его доочисткой на сильноосновном анионите в HCO_3 -форме, известкованием с отделением солей жесткости, обработкой на дополнительном Н-катионитном фильтре и возвратом в цикл обессоливания [78].

1.5.3.1. Применение «концевых» установок для переработки нефтезагрязненных сточных вод

В 2018 году в Бразилии были проведены испытания промышленных установок, состоящих из последовательно соединенных аппаратов реверсивного ЭД-ОО (1 вариант, рис. 1.4) или ОО-реверсивного ЭД (2 вариант, рис. 1.5), для очистки нефтехимических сточных вод с целью получения технологической воды для повторного использования. Аппарат ЭДР включал 300 ионоселективными мембранами с площадью поверхности $0,096 \text{ м}^2$ для каждой мембраны. Скорость потока дилуата составляла 1000 л/ч , скорость потока концентрата, поддерживалась на уровне 200 л/ч , с рециркуляцией 25% и работой в последовательном и параллельном режимах. ОО проводили на пилотном оборудовании с модулем мембраны из полиамидной спирали с площадью мембраны $7,2 \text{ м}^2$ и давлением 8 бар. Гибридная система реверсивного ЭД-ОО (рис. 1.4) показала степень удаления более 98% примесей из сточных вод. Полученные результаты соответствуют требованиям качества для повторного использования в градирнях. Посредством реверсивного ЭД было достигнуто 75% извлечения воды, в то время как 50% было извлечено ОО, так что гибридный процесс обеспечил в среднем 41% общего извлечения воды [314].

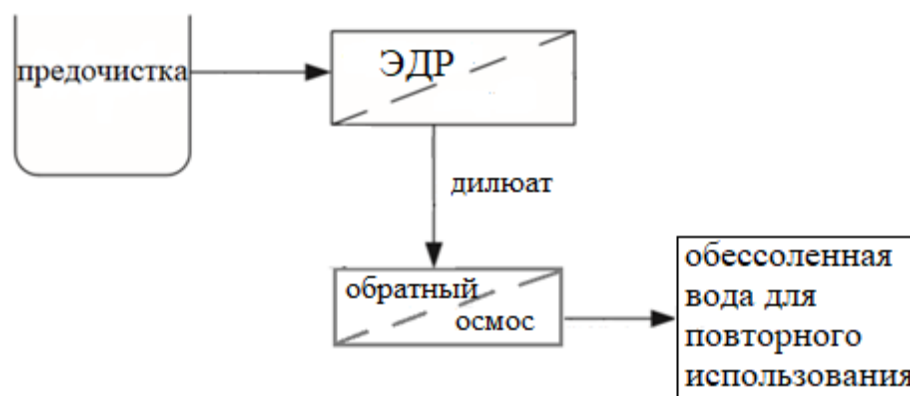


Рис. 1.4 Комбинированная технология обессоливания воды с последовательностью ЭД-ОО. ЭДР – электродиализ реверсивный

В случае изменения порядка проведения ЭД и ОО по второму варианту [313] (рис. 1.5) значительно увеличивался объем извлекаемого диллюата (87,3%). Степень удаления примесей составила более чем 75%. Это процент оказался меньше, чем в первом варианте ЭД-ОО, но тем не менее соответствовал стандартам для использования диллюата в качестве охлаждающей циркуляционной воды.



Рис. 1.5 Комбинированная технология обессоливания воды с последовательностью обратный ОО-ЭД

Таким образом, комбинированные методы могут обеспечить не только синергетический эффект для конкретного промышленного разделения, но также и оптимизацию использования материалов, энергии и пространства. В этом смысле интеграция представляет собой практическую стратегию устойчивого промышленного роста, с которой сегодня сталкивается теплоэнергетика и промышленность в целом.

1.5.1.5. Применение «концевых» установок для утилизации жидких отходов баромембранных ВПУ

Большой суммарный объем сточных вод с установок микрофльтрации или ультрафльтрации и обратного осмоса, составляющий порядка 20-25%,

требует разработки решений по очистке и последующему повторному использованию концентрата.

Действенным способом снижения объема образующегося концентрата является «отжим» его на различных «концевых» установках: баромембранных, электромембранных, испарительных. В случае применения баромембранных технологий концентрат с установки обратного осмоса направляется на специальный «дожимной» блок обратного осмоса с предварительным дозированием кислоты для предотвращения отложения солей жесткости. Фильтрат с «дожимного» блока в зависимости от его качества направляется либо в «голову», на доочистку, либо используется как продукт. Подобные схемы реализованы на Уфимская ТЭЦ-1, Уральская ТЭЦ, Невинномысская ГРЭС, ТЭЦ-9 и ТЭЦ-16 Мосэнерго, Ставропольская ГРЭС, ГРЭС Северная [35].

Кроме того, разработаны проекты с высокой степенью внедрения по комбинированной очистке промышленных стоков. Очистные сооружения включают: стадию умягчения исходных сточных вод и отделения солей жесткости; стадию доочистки осветленного раствора и предварительного концентрирования умягченных стоков на обратноосмотической установке (ООУ); стадию выпаривания концентрированных растворов.

Такие схемы были разработаны для переработки сточных вод на Белорусском металлургическом заводе, для ОАО «Северсталь» (очистка стоков с выпуска №3 в реку Кошта), для переработки стоков после химводоподготовки на Костромской ГРЭС [41].

1.5.4. Использование приемов химической технологии

1.5.2.1. Технологические операции по утилизации жидких отходов ионитных ВПУ

Разработано большое количество различных способов утилизации отработанных регенерационных растворов и отмывочных вод, которые применяются в настоящее время в схемах ионного обмена. Отработанные регенерационные растворы II и III ступеней ионного обмена используют для

приготовления регенерационных растворов I ступени, для взрыхления фильтров, для предварительной регенерации фильтров I ступени [2, 69, 70, 75]. Это позволило сократить удельные расходы реагентов на регенерацию, потребление воды на собственные нужды и сброс высокоминерализованных сточных вод.

Следует учесть, что на многих ТЭЦ РФ реализован процесс отдельного сбора щелочных и кислых жидких отходов водоподготовительных установок. Более того, возможна отдельная утилизация маломинерализованных и высокоминерализованных щелочных и кислых регенерационных вод. Как правило, их используют для промывки, взрыхления ионитных фильтров, приготовления регенерационных растворов и других целей [45].

Особое внимание стоит уделить щелочным стокам ВПУ, поскольку они не содержат ионов жесткости, а сама щелочь – дорогостоящий реагент, в отличие от серной кислоты. Щелочные стоки частично повторно используются в цикле энергопредприятия для предрегенерации анионитных фильтров I ступени, для приготовления щелочных регенерационных растворов, взрыхления ионитных фильтров и т.д. Эти сферы применения позволяют существенно сократить удельные расходы щелочи и воды на собственные нужды.

Что касается обезвреживания кислых стоков, используются разнообразные технологии. Например, на Нижнекамской ТЭЦ-1 кислые отходы нейтрализуют содовыми стоками с предприятия партнера - Нижнекамскнефтехим. Кроме того, перспективно применение таких отходов как известковый недопал, карбонатный шлам и предочистка ВПУ. Эффективный способ регенерации кислот предлагается путем ионообменного извлечения их из отработанных растворов Н-фильтров с последующей утилизацией в системах оборотного охлаждения, теплосети (для стабилизационной обработки), в схеме регенерации Н-катионитных фильтров химобессоливания или ВПУ теплосети [17, 49].

При превышении ПДК по солевым компонентам, как правило это хлориды и сульфаты, в стоках ионитной ВПУ их предлагается нейтрализовать или снижать концентрацию не реагентной обработкой, а добавлением природных либо вторично используемых ресурсов. Примером ресурсосберегающей

технологии может служить использование для регенерации Na-фильтров природного грунтового рассола [124]. Предлагается технология утилизации солевого объема отработанных растворов анионитных фильтров I ступени путем смешения с природным рассолом на примере условий эксплуатации ТЭЦ-22 АО Мосэнерго. В результате смешения достигается необходимая степень разбавления грунтового рассола до эффективной концентрации натриевых солей ~9%, утилизация содержащихся в солевом объеме отработанного раствора Ани-фильтра натриевых солей в количестве 4-7% от необходимого для регенерации и эффективное снижение концентрации щелочных компонентов.

Существуют технологии по нейтрализации объединенных стоков ионитной ВПУ шламом предочистки, отходами химических предприятий, работающих в тандеме с ТЭЦ, осадками водопроводных станций, пиритными отвальными хвостами горно-обогажительного производства и другие [22].

1.5.2.2. Технологические операции по утилизации жидких отходов баромембранных ВПУ

Для решения проблемы большого стока баромембранных установок обессоливания разработаны следующие приемы: испарительная дистилляция потоков концентрата, электродиализная переработка стоков, использование дожимного блока, разбавление концентрата умягченной водой для подпитки теплосети, замыкание потоков и создание контуров рециркуляции и т.д. Другим подходом является математический анализ и моделирование схемы баромембранной ВПУ для выявления скрытых внутренних резервов сокращения объемов стоков. В качестве примера можно привести ВПУ Уфимской ТЭЦ-1, схема которой считается одной из наиболее сложных с точки зрения расчета параметров участвующих потоков, благодаря чему идеально подходит для демонстрации эффективности предлагаемого решения. ВПУ Уфимской ТЭЦ-1 имеет количество стоков порядка 10–12% при нормативном максимуме 14,8%. Тем не менее, она обладает потенциалом к дополнительному снижению размера стоков до 4–7% за счет применения особого алгоритма распределения исходной

воды между блоками системы, благодаря которому более экономичное оборудование чаще всего работает при номинальной нагрузке. Расчет и использование оптимальных значений коэффициентов преобразования для каждого блока так же приводят к уменьшению объема сточных вод. При анализе таблиц суточного контроля рабочих параметров было выявлено, что электропроводимость пермеата дожимного блока зачастую не превышает 60 мкСм/см, следовательно, он может быть направлен непосредственно в линию питания основных блоков УОО без предварительной очистки, что позволяет уменьшить объем химических реагентов, затрачиваемых в осветлителе, на 15–20% [132].

Для увеличения эффективности обратноосмотической установки в целом используют ряд технологических приемов, например, организуют многокаскадные схемы с сочленением мембранных элементов, применяют рециркуляцию концентрата. Для общего снижения расхода воды на собственные нужды ВПУ, ключевой технологией в которой является обратный осмос, внедряют разветвленные схемы повторного использования концентрата установки обратного осмоса [13, 35].

В случае двухступенчатой очистки питательной воды на последовательно соединенных модулях обратноосмотической установки (УОО-1 и УОО-2) концентрат второй ступени подается в линию перед первой ступенью, т.е. происходит его рециркуляция внутри схемы ВПУ. Такой способ применяется для снижения выработки жидких стоков на Ростовской ТЭЦ-2, ТЭЦ «Академическая», ТЭЦ ММДЦ «Москва-Сити-2», Адлерской ТЭЦ.

Другим технологическим подходом снижения расходов на собственные нужды является разбавление концентрата установки обратного осмоса умягченной водой для подпитки теплосети. Такая схема применяется на ТЭЦ-21 и ТЭЦ-22 Мосэнерго.

Качественный состав концентрата влияет на подходы для его возможной очистки и утилизации. Рециркуляция сточных вод с баромембранных модулей без необходимых очистных мероприятий может привести к сокращению срока

службы баромембранного оборудования ввиду появления необратимых отложений на мембранах.

Предлагаются различные схемы очистки концентрата известкованием с коагуляцией солями железа, алюминия или с применением ингибитора отложений (антискалянта), известкование с последующее катионированием, удаления солей кальция и магния кристаллизацией на затравке, обработка модифицированным карбонатным шламом и др. Данные схемы позволяют вернуть 88-82% стоков в фильтрат [145].

Концентрат обратноосмотической установки очевидно содержит все соли и небольшие органические молекулы, что и в природной воде. Дополнительно в его состав будут входить вещества, дозированные на этапе предочистки и затем добавляемые в линию для корректировки pH. Следовательно, этап коагуляции с этой точки зрения является важным механизмом формирования представлений о технологических схемах организации баромембранных стоков.

Опыт эксплуатации предочистки с коагуляцией оксихлоридом алюминия показал ненадежность этого реагента в периоды сезонного изменения качества исходной воды на некоторых станциях [117]. В присутствии большого количества комплексообразующих органических веществ по типу гумусовых, например, в период паводка использование алюминиевого коагулянта не обеспечивает стабильный качественный режим предочистки. Диапазон устойчивого образования осадка гидроксида алюминия составляет всего 6,5-6,8 ед. pH. Вне этого диапазона происходит проскок растворимых форм алюминия через мембранные фильтры, что ведет к образованию отложений на мембранах, появлению остаточного алюминия в предочищенной воде и попаданию растворимых форм алюминия в концентрат баромембранных аппаратов. Соли железа (сульфат и хлорид) при $\text{pH} = 6.0\text{--}10.2$ не обладают повышенной растворимостью, в отличие от оксихлорида алюминия [132]. Кроме того, переработка и утилизация стоков, содержащих соли алюминия более затруднительна, учитывая факт, что алюминий не является природным компонентом исходных вод.

Для эффективного воздействия коагулянта необходимо определенное время, чтобы произошло выпадение осадка, сформировалась хлопьевидная крупная взвесь, как губка, захватывающая при оседании частицы растворенных загрязнителей. Поэтому традиционно коагуляцию проводят в осветлителе, чтобы иметь возможность для седиментации и последующего фильтрования выпавшего осадка [250]. При дозировании коагулянта в линию проточным способом [182] не выдерживается время взаимодействия для эффективного процесса выпадения осадка с последующей сорбцией взвешенных веществ.

В качестве примера можно привести Казанскую ТЭЦ-2, обратноосмотическая установка с предочисткой микрофильтрацией на которой была введена в эксплуатацию в 2010 году. До 2011 года коагуляция оксихлоридом алюминия проводилась проточным способом. Затем решено было подключить осветлитель со старой схемы, для увеличения времени на взаимодействие реагентов и формирование хлопьевидного осадка. Однако, эта линия не предусматривает продувки осветлителя и удаление шлама. Тем не менее, после изменения таким образом схемы осветления было отмечено увеличение периода между регенерациями установки обратного осмоса с 1 недели до 1 месяца.

Для снижения карбонатного индекса с целью добавления обратноосмотического концентрата в подпиточную воду теплосети используются традиционные схемы предочистки с подщелачиванием, известкованием или содоизвесткованием, либо комбинированная схема с Натрационированием перед установкой обратного осмоса.

1.5.2.3. Технологические операции по утилизации жидких отходов системы оборотного охлаждения

К технологиям, способствующим сокращению потребления исходной воды и количества сбросов в водоемы, можно отнести максимальное повторное использование охлаждающей воды СОО; применение башенных градирен с каплеуловителями; совершенствование методов коррекционной обработки

охлаждающей воды; использование продувочной воды СОО для других нужд, например, в системах десульфуризации дымовых газов и гидрозолоудаления; подача в СОО сточных вод других водопотребителей, по солевому составу близких к составу оборотной воды СОО [4, 9, 10, 53]. Эффективного снижения расхода циркуляционной воды можно добиться применением воздушно-конденсационных или комбинированных (гибридных) градирен [29, 56]. Однако это ведет к снижению КПД электростанции и значительному увеличению затрат. В ряде случаев существенной может оказаться так называемая байпасная очистка воды, когда часть циркуляционной воды СОО подвергается обработке, обеспечивающей нормальную эксплуатацию СОО [1, 59, 60, 317]. В результате любого из указанных мероприятий уменьшается количество продувочной воды СОО, а в ряде случаев снижается и количество сбрасываемых с нею солей [90].

По механизму утилизации сточных вод СОО с испарительными градирнями можно разделить на два типа. Первый тип - это сопряженная СОО с отбором циркуляционной воды после подогрева в конденсаторе турбин на ВПУ в химический цех. Поскольку стабилизационную обработку циркуляционной воды при такой схеме не проводят из-за возможности нарушений в работе ВПУ, устанавливаются ограничения на степень упаривания воды в СОО при бессточной схеме данного типа [57]. Согласно действующим нормативным документам [39, 87], предотвращение образования отложений в конденсаторе турбин должно обеспечиваться поддержанием заданного коэффициента упаривания K_y . Под ним понимается отношение концентрации примесей воды в СОО к концентрации примесей в добавочной воде. На практике этот показатель определяется по концентрации хлоридов [39]. Рекомендуется [51] использовать продувочную воду СОО для подготовки добавочной воды котлов и подпиточной воды закрытой теплосети, когда K_y воды не превышает 1,2 для природных вод с минерализацией выше 500 мг/л и не более 1,5 – при меньшей минерализации [39, 140]. Однако, даже при соблюдении этого ограничения не удастся избежать образования отложений малорастворимых веществ в СОО [125, 126, 135, 173], прежде всего на теплообменных поверхностях конденсатора турбин и элементах

башенных градирен, от загрязнения которых зависит экономичность работы энергоблоков в целом. Кроме того, в СОО протекают и другие негативные процессы – коррозия оборудования, зашламливание протоков и аппаратов, биообрастание и биозашламливание и др.

Исследования, проведенные в 2014 году на СОО Казанской ТЭЦ-3, показывают [130], что накипеобразование в СОО происходит, во-первых, вследствие фазовой нестабильности исходной волжской воды, особенно в зимнее время. Зимой отложения в КТ начинаются при $K_y < 1,2$. Во-вторых, вследствие концентрирования циркуляционной воды из-за испарения в БГ. Третья причина - это увеличение рН более 8,3 из-за улетучивания части свободной углекислоты в БГ. И наконец, из-за экстремальных условий на некоторых участках СОО – повышенных температур на поверхностях теплообмена КТ и интенсивного испарительного процесса на элементах БГ. Ускорению процессов накипеобразования способствуют сезонное (летом) повышение K_y временами до 2,1, связанное с отключением теплосети, и нестационарность основных потоков: добавочной воды в СОО и расхода циркуляционной воды на ВПУ. Следствием несогласованности этих потоков являются существенные изменения массы циркуляционной воды в СОО ($\pm 40\%$ отн.) и значения K_y ($\pm 100\%$ отн.). Поэтому в СОО периодически происходит концентрирование или разбавление воды. Естественно, в моменты концентрирования циркуляционной воды активизируются процессы накипеобразования. Данная проблема имеет различные пути решения. Показано, что использованием технически простых и безопасных для режима ВПУ методов синхронизации входящих и выходящих потоков, рециркуляции более чистой воды, поступающей из ВПУ, достигается прекращение образования отложений, повышение качества обработанной воды и снижение коррозии на аппаратах СОО.

Внедрение на ТЭЦ установок обратноосмотического обессоливания для подготовки добавочной воды котлов открывает новые возможности комбинирования работы СОО с ВПУ, при этом исключаются рассмотренные

выше негативные факторы. В реализованной на некоторых электростанциях схеме водопользования подача на обратноосмотические установки продувки СОО с 'большим относительно исходной воды солесодержанием не оказывает существенного влияния на качество пермеата. При этом достигаются также значительное сокращение потребления исходной воды комбинированной системой, сокращение сбросов минерализованных стоков, снижение расходов реагентов на получение обессоленной воды [38].

Вторым типом СОО с испарительными градирнями является независимая несопряженная СОО без отбора оборотной воды на ВПУ, с продувкой. Если для СОО первого типа набор методов и приемов стабилизационной обработки воды сильно ограничен из-за требований к качеству воды на ВПУ, то на СОО второго типа разработаны и применяются различные методы обработки: химические, ионообменные, физические, электрохимические, механические и другие. Среди них наиболее удобными, эффективными и экономичными являются химические методы, связанные с введением в оборотную воду различных реагентов [14]. В частности, для предотвращения минеральных отложений широкое распространение получили органические фосфонаты и композиции их содержащие (антинакипины, антискалянты, ингибиторы отложений и коррозии) [105].

Например, система охлаждения конденсаторов турбин Челябинской ТЭЦ-3 эксплуатируется без сброса продувочной воды. Часть циркуляционной воды подается в осветлитель, где подвергается известкованию. Осветлитель работает в бикарбонатном режиме при $\text{pH}=9,6$. Умягченная вода возвращается в циркуляционную систему. В качестве ингибитора накипеобразования используется ингибитор отложения минеральных солей - $\text{N}[\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2]_3$ (ИОМС).

Нестабильность циркуляционной воды, а также количество стоков и отходов СОО можно снизить с использованием приемов химической технологии – стабилизации потоков, синхронизации потоков и организации рециркуляции [130].

Способ стабилизации циркуляционной воды – питание СОО добавочной умягченной либо обессоленной водой – снижает проблемы с накипеобразованием, но усугубляет проблему с минерализованными стоками ТЭЦ. Образующиеся при обработке воды солевые или кислотно-основные стоки в разы превышают количество солей, удаляемых из охлаждающей воды [111].

1.5.3. Совершенствование имеющихся схем, технологий и аппаратов

Многочисленные исследования в области совершенствования ионообменных технологий, проведенных в том числе отечественными организациями – АзИСИ, ВНИИАМ, УралВТИ, МЭИ и др., позволили внедрить такие технологии как противоток, ступенчатый противоток, блочную компоновку фильтров, отдельный сбор и повторное использование реагентов. Современные технологии Швебебет, Амберпак, Мультистеп, АПКОРЕ и др. позволяют повысить качество очистки воды с одновременным снижением расхода реагентов, т.е. экономией ресурсов. Существует несколько работающих конструкций противоточной ионообменной технологии по системе с противодействием. Одна из таких систем разработана ВНИИАМом и ВТИ. В фильтре монтируются три (по другому варианту – четыре) дренажно-распределительных устройства: нижнее, верхнее, среднее и блокирующее (второй вариант – без четвертого специального устройства). Средний дренаж погружен в объем ионита, и из него выводится отработанный регенерационный раствор. Обрабатываемая вода подается сверху вниз. Регенерационный раствор – снизу вверх. Во время регенерации слой ионита находится в сжатом состоянии с помощью воды или сжатого воздуха, подаваемого через средний дренаж. В некоторых зарубежных конструкциях компактное состояние слоя ионита поддерживается созданием вакуума в среднем дренаже. Взрыхляется только верхний загрязненный слой ионита водой, подаваемой через средний дренаж. Взрыхлять верхний слой, не нарушая основной слой ионита, удастся в течение 15–20 фильтроциклов.

Дальнейшее совершенствование ионообменных технологий многие авторы связывают с применением комбинированных схем с использованием мембранных технологий.

Таким образом, технологии, разработанные специально для утилизации сточных вод и отходов энергопредприятия показывают значительные экологические и экономические преимущества в сравнении с методами очистки стоков без утилизации и выделения ценных ресурсов. «Бессточные» проекты, несмотря на некоторые сложности реализации и ограничения, продолжают свое поступательное развитие в энергетической и промышленной сфере за счет неоспоримых возможностей, которые предлагают электро-, баромембранные, ионообменные и др. методы и их комбинации.

1.6. Отечественный и зарубежный опыт по созданию малосточных объектов энергетики

Определенный опыт создания малоотходных систем водопользования на ТЭЦ имеется в нашей стране [141, 176]. Наиболее полно этот принцип реализован на Саранской ТЭЦ-2. Подпитка системы оборотного охлаждения на ТЭЦ-2 осуществляется речной водой и промливневыми стоками с территории. Продувочная вода этой системы подвергается известкованию, коагуляции и осветлению. Вода после доосветления на механических фильтрах подвергается двухступенчатому натрий-катионированию. Часть умягченной воды используется для подпитки закрытой теплосети, а остальное ее количество смешивается в деаэраторе атмосферного типа с продувочной водой котлов и поступает на обессоливание в пятиступенчатую испарительную установку производительностью 100 м³/ч с испарителями типа И-600 ОАО «ТКЗ «Красный котельщик», где упаривается до солесодержания 80-100 г/кг. Дистиллят используется для подпитки барабанных котлов давлением 13,8 МПа, а продувочная вода смешивается в баке-реакторе с коническим днищем с расчетным количеством регенерационных сточных вод натрий-катионитных

фильтров. В результате такого смешения образуется сложный по составу осадок, содержащий карбонаты, гидраты, фосфаты, силикаты и органические соединения кальция, магния, железа и некоторые другие соединения. После отделения осадка и нейтрализации остаточной щелочности серной кислотой раствор используется для регенерации натрий-катионитных фильтров, а образующиеся при этом сточные воды с содержанием кальция более 30 ммоль-экв/л собираются, и из них естественным путем осаждается водный сульфат кальция (гипс). Часть осветленного раствора используется для смешения с продувочной водой испарителей в процессе приготовления следующей порции регенерационного раствора по описанной выше технологии, а его избыток подается в кристаллизатор с коническим днищем, где насыщается известью. В результате известкования осаждаются весь магний в виде гидроксида и дополнительное количество кальция в виде гипса до уровня, близкого к растворимости гидроксида кальция в данных условиях, т.е. получается раствор извести, практически не содержащий постоянной жесткости. Этот раствор вместе с известковым молоком используется для обработки в осветлителе продувочной воды системы оборотного охлаждения. Таким образом, при работе по данной технологии утилизируются промливневые стоки с территории Саранской ТЭЦ-2, продувочные воды системы оборотного охлаждения, котлов и испарителей, сточные воды от регенерации натрий-катионитных фильтров, а в качестве реагентов используются только известь, коагулянт и в небольшом количестве серная кислота. При этом весь кальций и магний, а также эквивалентное количество бикарбонат- и сульфат-ионов, содержащихся в этих сточных водах и введенных с реагентами, выводятся в виде шламов двух типов — с преимущественным содержанием карбоната кальция и преимущественным содержанием гипса, что упрощает их утилизацию. В результате сокращается потребление свежей воды, а в окружающую среду с утечками из теплосети возвращаются только соединения натрия, поступившие с природной водой, т.е. на ТЭЦ происходит снижение массы загрязняющих веществ в используемой воде. Такой вариант схемы заложен в проект строительства второй очереди ВПУ

Саранской ТЭЦ-2. Для сокращения количества продувочной воды СОО и ее защиты от накипеобразования предусмотрены коагуляция и известкование в осветлителях добавочной воды СОО.

Малоотходная технология водоподготовки реализована на одной из ТЭЦ ОАО «Самараэнерго», принципиальная схема которой приведена на рис. 1.6.

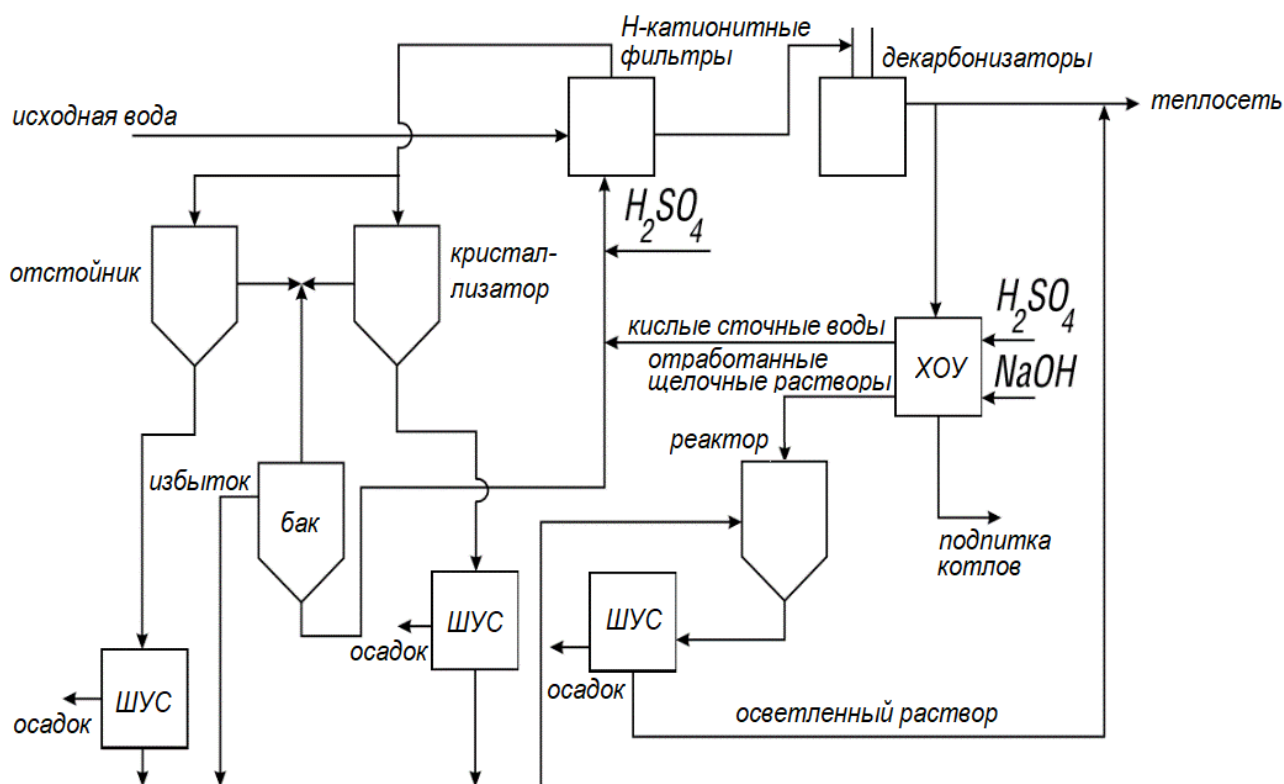


Рис. 1.6 Принципиальная схема ВПУ с утилизацией сточных вод ТЭЦ ОАО «Самараэнерго». ШУС – шламоуплотнительные станции, ХОУ – химобессоливающая установка

На этой ТЭЦ готовится 6000 м³/ч подпиточной воды теплосети с открытым водоразбором горячей воды и 260 м³/ч обессоленной добавочной воды котлов давлением 13,6 МПа. Исходная водопроводная вода поступает на Н-катионитные фильтры, а затем в декарбонизаторы. Основной поток декарбонизированной воды подается в теплосеть, а ее часть поступает на химобессоливающую установку (ХОУ). Обессоленная вода используется для подпитки котлов. Взрыхляющая вода и маломинерализованная часть отмывочных вод процесса

регенерации фильтров собираются в отстойнике. Пересыщенные по сульфату кальция сточные воды подаются снизу вверх в кристаллизатор, где во взвешенном состоянии находится ранее образовавшийся гипс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Осветленная вода из отстойника и кристаллизатора собирается в баке и используется при взрыхлении, регенерации и отмывке фильтров. Для регенерации этих фильтров используются также кислые сточные воды ХОУ. Избыток осветленного раствора из бака направляется в реактор. Осадки из отстойника и кристаллизатора подаются на шламоуплотнительные станции (ШУС). Фильтрат этих ШУС вместе с избытком из бака подается в реактор, где смесь обрабатывается отработанными щелочными растворами ХОУ. В результате образуется осадок, основным компонентом которого является гидроксид магния. Осадок обезвоживается на ШУС, а осветленный раствор смешивается с декарбонизированной водой, подаваемой в теплосеть. Частично обезвоженные на ШУС осадки, содержащие продукты взрыхления фильтров, гипс и гидроксид магния, соответственно, пригодны для полезного использования либо длительного безопасного хранения. Необходимо особо отметить, что, несмотря на сброс сточных вод в теплосеть, среднее солесодержание подпиточной воды теплосети составило 219 мг/кг при солесодержании исходной воды из городского водопровода 338 мг/кг. Обеспечено это тем, что для подготовки подпиточной воды теплосети использовано Н-катионирование, а количество этой воды значительно превышает количество добавочной воды котлов, подготовка которой обуславливает поступление в цикл основного количества солей.

Большой комплекс работ по сокращению водопотребления и водоотведения выполнен на Казанской ТЭЦ-3, где обессоливание воды до 2019 г. осуществлялось по двум технологиям - ионообменной и термической [79, 112]. В качестве исходной воды использовалась продувочная вода СОО. В теплосеть подаётся известково-коагулированная вода после подкисления. Для утилизации сточных вод ВПУ была дополнена рядом узлов. По разработанной технологии щелочные сточные воды ХОУ используются для обработки воды в осветлителе

ТОК (термообессоливающего комплекса). Кислые сточные воды нейтрализуются известью в кристаллизаторе-нейтрализаторе. Регенерационный раствор для натрий-катионитных фильтров готовится по технологии, апробированной на Саранской ТЭЦ-2 и описанной выше. Выделение гипса из регенерационных сточных вод осуществляется во взвешенном слое ранее образовавшегося осадка. Избыток сточных вод от регенерации натрий-катионитных фильтров, нейтрализованные кислые сточные воды и продувка из узла приготовления регенерационного раствора перемешиваются и насыщаются известью. Полученный щелочной раствор подаётся в осветлитель термообессоливающего комплекса [143]. Недостатком данной технологии можно назвать значительное повышение рН полученной смеси, требующее дозирование дополнительных реагентов для его коррекции [175].

Таким образом, в нашей стране разработаны и эксплуатируется ряд установок, обеспечивающих малоотходную и малосточную системы водопользования на ТЭЦ и котельных. Однако масштабы их реализации абсолютно не соответствуют глобальной проблеме охраны водного бассейна от сброса сточных вод энергопредприятиями.

В США и Европе ТЭЦ практикуют стратегию «нулевого» сброса, основанную на выпаривании сточных вод [290]. Стандартная схема обработки стоков представлена на рис. 1.7. Сточные воды станции подаются в бак-нейтрализатор, где обрабатываются известковым молоком. Из бака-нейтрализатора стоки направляются в осветлитель и обрабатываются химическими реагентами. Осветленная вода собирается в пруду, куда поступают также продувочные воды СОО. Из пруда стоки направляют на установку предварительной обработки воды, а затем на установку обратного осмоса (УОО), фильтрат которой после ионообменного дообессоливания используется для восполнения потерь пара и конденсата котлов ТЭЦ. Рассол УОО собирается в баке и подвергается дополнительному концентрированию в испарителях. Дистиллят испарителей также подается на дообессоливание, осадки обезвоживаются на шламоуплотнительной станции и вывозятся.

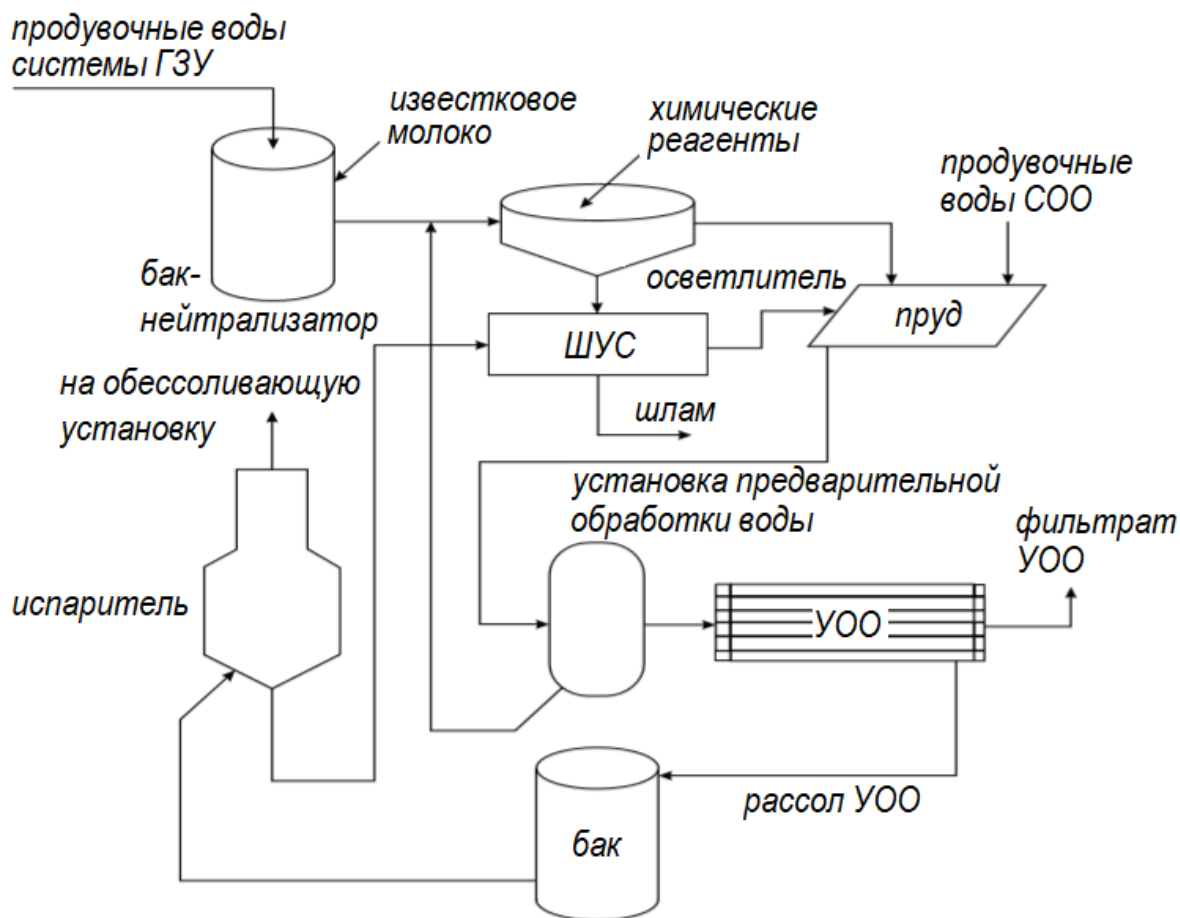


Рис. 1.7 Комбинированная технология переработки минерализованных сточных вод станции San Juan (США), внедренная компанией «Public Service Co. of New Mexico». ШУС – шламоуплотнительные станции, УОО – установка обратного осмоса, ГЗУ - гидрозолоудаление

Однако само по себе испарение является довольно дорогостоящим вариантом. В результате для электростанций и других промышленных предприятий часто бывает трудно экономически оправдать систему с «нулевым» сбросом жидкости. Один из способов решения этой проблемы - объединить мембранные процессы с испарением. Синергизм мембранных процессов, таких как реверсивный электродиализ (ЭДР) и/или обратный осмос (ОО) с испарением, значительно облегчает стратегию нулевого сброса. Примером этого гибридного подхода является установка ЭДР - ОО вместе с испарением и кристаллизацией на электростанции комбинированного цикла Doswell в округе Ганновер, штат

Вирджиния. Использование мембранных процессов для предварительного концентрирования и регенерации сточных вод станции привело к значительному уменьшению объема подачи в испаритель, что снизило расход испарительной системы на 62%. По сравнению с прямым выпариванием / кристаллизацией гибридный подход позволил уменьшить общие капитальные затраты на 900 000 долларов США и сэкономить энергию и эксплуатационные расходы на 680 долларов США за рабочий день [281].

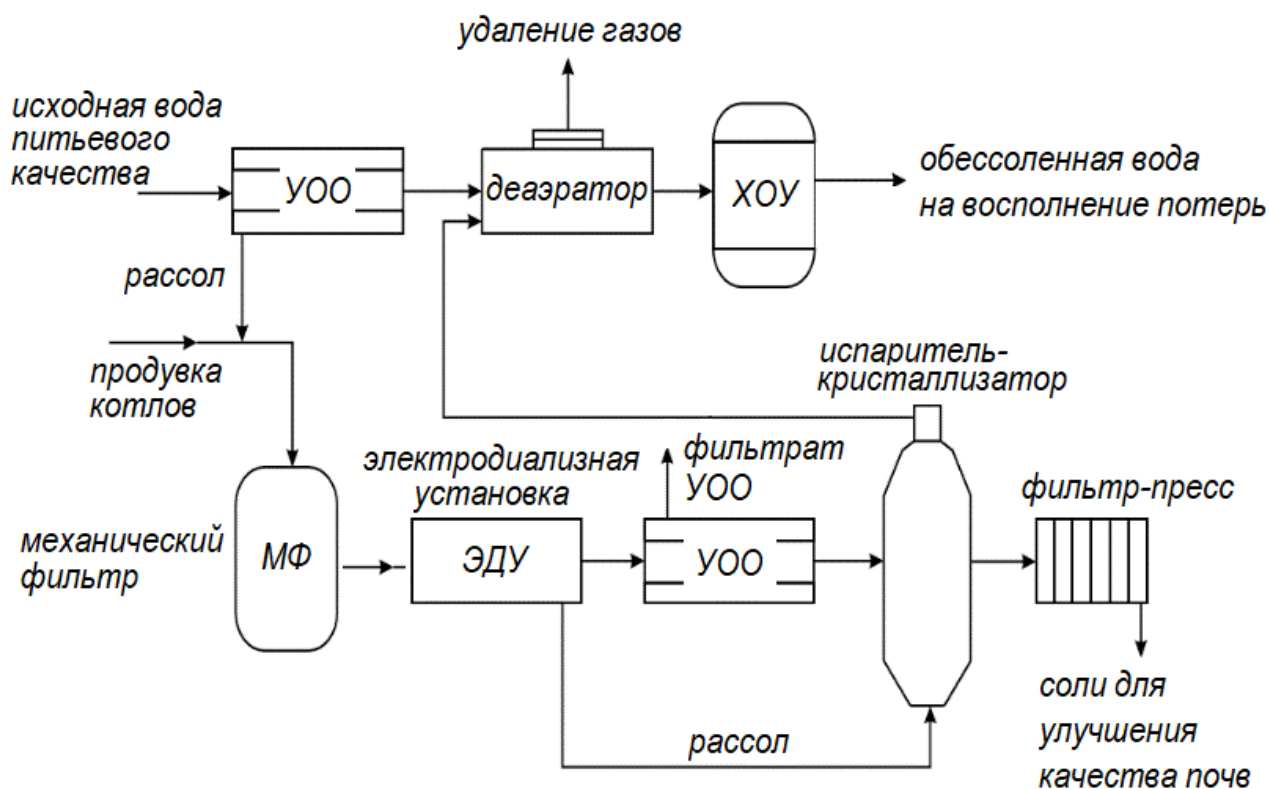


Рис. 1.8 Схема бессточной ВПУ, разработанной компанией «Fluor Daniel Inc.» на установке компании «Doswell Limited Partnership»

Исходная вода предварительно обессоливается на шестиступенчатой УОО, дегазируется в деаэраторе и дообессоливается на ХОУ. Рассол УОО, концентрат ХОУ и продувочная вода котлов после механического фильтра поступают в электродиализную установку, а затем в установку обратного осмоса. Фильтрат последней также подается на дегазацию и химическое обессоливание. Концентрат доупаривается в испарителе-кристаллизаторе до выделения солей в

твердом виде, которые обезвоживаются в фильтр-прессе и используются для обработки почв.

На многих зарубежных ТЭЦ концепция снижения сбрасываемых сточных вод не ограничивается рамками одной электростанции и охватывает также сточные воды города, который эта ТЭЦ снабжает энергией. Успешный пример реализации концепции нулевого сброса организован в городе Бари (Южная Италия), где биологически очищенные городские сточные воды используются в качестве исходной воды для водоподготовительной установки ТЭЦ. На предочистке вода подвергается коагуляции солями железа, известкованию, сорбции углем, фильтрации, ультрафильтрации. Продувочные воды предочистки обезвоживаются с помощью фильтр-пресса. Основная очистка проводится обратным осмосом и ионным обменом для финишной доочистки. Отработанные регенерационные растворы, отмывочные растворы мембранных фильтров, фильтр-прессов подвергаются дальнейшему испарению и кристаллизации для концентрирования жидких отходов [229].

Электростанция Shand компании SaskPower является одним из примеров в Канаде, где с 1994 года городские сточные воды после охлаждения, отстаивания и биологической очистки в прудах-отстойниках составляют преобладающую часть рециркулирующей подпиточной воды в градирне ТЭЦ в теплые месяцы [266].

Мембранные технологии (электро- и баро-) являются не менее эффективными с экологической точки зрения, но менее энергоемкими в сравнении с испарительными установками. А электромембранные технологии предоставляют опцию монокомпонентного разделения стоков, а не простого их концентрирования.

Например, в 2000 годах на Артемовской ТЭЦ эксплуатировалась электродиализная установка, функциями которой были в зависимости от условий - уменьшение содержания ионов натрия после Na-катионообменных фильтров, снижение содержания соединений кремния после ОН-анионирования питательной воды, глубокое обезжелезивание питательной

воды или конденсата, параллельная линия очистки питательной воды от растворенных примесей [286].

В качестве примера промышленной реализации технологии электромембранного умягчения можно привести семилетний опыт промышленного использования электродиализной установки на электростанции Тутука Южной Африки [220]. Установка работала на опреснение охлаждающей воды с целью реализации «бессточного» подхода. Производительность установки была вначале 5400 м³/сут, через несколько лет увеличилась до 13200 м³/сут в основном за счет включения шахтных вод в стоки. Работа электродиализной установки характеризовалась 75% извлечения воды, 65% удалением соли и 86% эффективности тока (отношение электрохимической эквивалентной плотности тока для удельной реакции к общему количеству приложенной плотности тока).

Для умягчения продувочной воды из градирни на электростанции в Тернеузене, Нидерланды работала демонстрационная пилотная установка электродиализа в течение 30 месяцев по схеме, представленной на рис. 1.9 [160]. Производительность ее составляла 2,3 м³/ч с образованием 40 м³/сут умягченного раствора и эффективностью тока 75-90%.

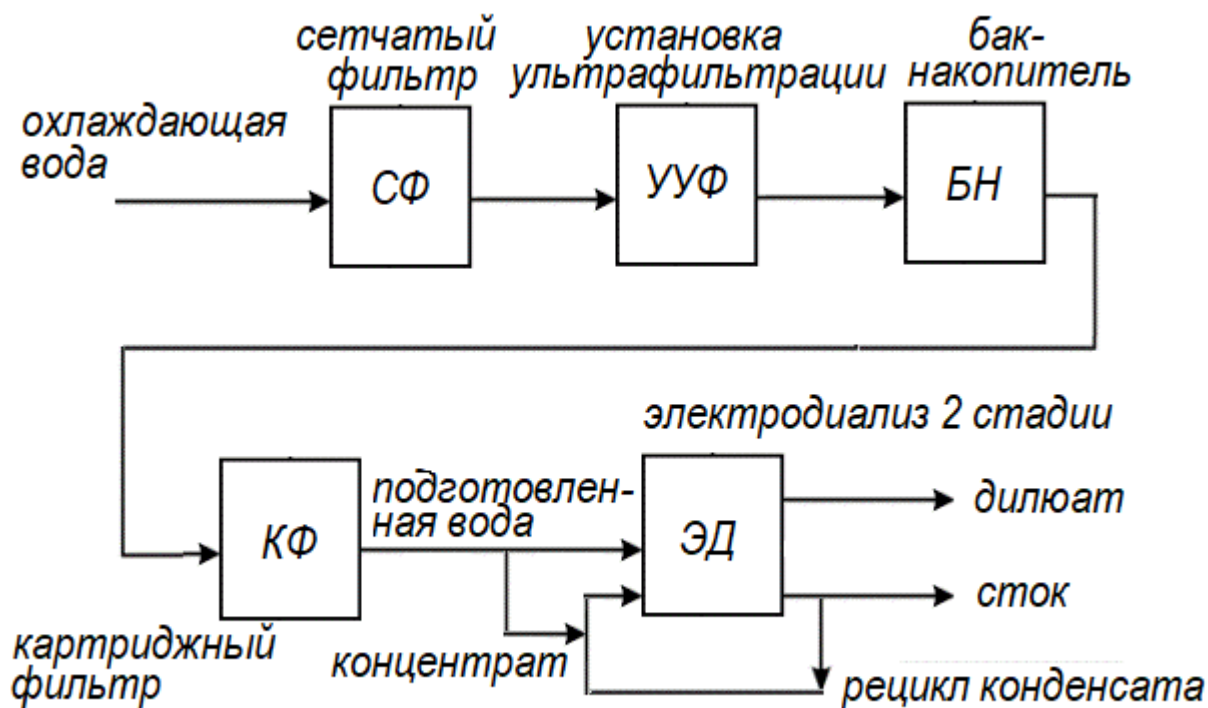


Рис. 1.9 Схема опытной электродезаляционной установки умягчения циркуляционной воды [160]

Исходя из срока эксплуатации мембранных модулей, можно сделать логичный вывод, что данные технологии не подходят для переработки больших объемов сильно загрязненных стоков. Гораздо эффективнее их применять для узконаправленных целей, например, по выделению ценных компонентов либо использовать в комбинации с другими методами очистки. Такие комбинации потенцируют взаимное действие, способствуя достижению максимального эффекта очистки, с наименьшими экологическими и материальными затратами, одновременно позволяя применять все положительные эффекты совокупности применяемых методов водообработки.

1.7. Выводы по главе 1

1. Энергосистема является основным водопользователем среди всех видов экономической деятельности Республики Татарстан: потребление «свежей» воды составляет 35,4%, сброс сточных вод – 39 %, загрязненных сточных вод - около 7%, что существенно влияет на экологию региона. В системе водопользования энергообъектов наибольший вклад в общий сток станции вносят отходы водоподготовительных установок и, в некоторых случаях, системы оборотного охлаждения.

2. Методы обращения с отходами объектов энергетики основываются на традиционном подходе, который заключается в их нейтрализации, обезвреживании и сбросе. Единственная отработанная технология минимизации стоков осуществляется упариванием с последующим складированием или захоронением сухих солей. Существующие разработки, основанные на «бессточном» технологиях, находятся на экспериментальном и опытно-промышленном уровне.

3. Традиционные способы обращения со стоками являются не ресурсосберегающими, а ресурсозатратными, так как фактически не снимают задачу переработки образующихся твердых отходов, а складированием и захоронением только лишь откладывает решение экологических проблем, связанных со сбросами объектов энергетики.

4. Зарекомендовавшим себя как наиболее эффективный и долговечный является индивидуальный подход к переработке отходов с каждого узла или блока энергопредприятия определенным методом в зависимости от состава и типа и желаемого эффекта от их переработки. Одна технология водообработки не способна решить проблемы утилизации всех стоков энергосистемы. Эффективным решением может быть только комплексный системный подход.

5. Наиболее перспективными для переработки сточных вод являются современные баро- и электромембранные методы, а также их комбинации.

2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1. Описание объектов исследования

Объектом исследований и полигоном для отработки технологий является индустриально-энергетический комплекс Республики Татарстан. Исследовательская работа проводилась на индустриально-энергетических комплексах Нижнекамском (Нижнекамская ТЭЦ-1 – ПАО «Нижнекамскнефтехим»), Казанском 1 (Казанская ТЭЦ-1 – потребители), Казанском 2 (Казанская ТЭЦ-2 – потребители), Казанском 3 (Казанская ТЭЦ-3 – ПАО «Казаньоргсинтез»), Набережночелнинском (Набережночелнинская ТЭЦ – потребители), Альметьевском (котельные Ашальчи – нефтедобыча ПАО «Татнефть»).

2.1.1. Описание основного оборудования, водоподготовительной установки, объема и вида сточных вод Нижнекамской ТЭЦ-1

Филиал ОАО «ТГК-16» - Нижнекамская ТЭЦ-1 является самой крупной промышленно-отопительной ТЭЦ в Республике Татарстан. Установленная электрическая мощность – 880 МВт, установленная тепловая мощность – 3 746 Гкал/ч. Обеспечивает электрической энергией и теплом г. Нижнекамск и регион, а также крупнейший в Европе комплекс химических и нефтехимических предприятий (ПАО «Нижнекамскнефтехим»). Нижнекамский индустриально-энергетический комплекс Нижнекамская ТЭЦ-1 – ПАО «Нижнекамскнефтехим» имеет множество связей по топливу, пару, электроэнергии, сточным водам. Так, кроме производства пара и электроэнергии, сточные воды с Нижнекамской ТЭЦ-1 направляются на очистные сооружения Нижнекамскнефтехим, в энергетических котлах Нижнекамской ТЭЦ-1 проводится сжигание топливного водородсодержащего газа, производимого на Нижнекамскнефтехим и др.

На Нижнекамской ТЭЦ-1 установлено следующее теплотехническое оборудование:

- 1 котлоагрегат типа ТГМ-84, Дп= 420 т/ч;

- 4 котлоагрегата типа ТГМ-84 «А», Дп= 420 т/ч;
- 6 котлоагрегатов типа ТГМ-84 «Б», Дп= 420 т/ч;
- 5 котлоагрегатов типа ТГМ-96 «Б», Дп = 480 т/ч;
- 3 турбоагрегата типа ПТ-60-130/13, N = 60 МВт;
- 2 турбоагрегата типа Т-100/120-130/2, N = 105 МВт;
- 1 турбоагрегат типа Т-100/120-130/3, N = 110 МВт;
- 5 турбоагрегатов типа Р-70/100-130/15, N = 100 МВт;
- 2 водогрейных котла типа ПТВМ-100, Q= 100 Гкал/ч;
- 3 водогрейных котла типа ПТВМ-180, Q = 180 Гкал/ч.

Водоподготовка, состоящая из двух цехов химводоочистки с суммарной проектной выработкой химобессоленной воды 3500 т/ч, делает Нижнекамскую ТЭЦ-1 уникальным объектом отечественной энергетики (рис. 2.1). Нижнекамская ТЭЦ-1 потребляет большое количество природной воды р. Кама 13 млн. т/год и сбрасывает 4,5 млн. т/год производственных засоленных сточных вод. Нижнекамская ТЭЦ-1 остро испытывает нехватку исходной природной воды, а огромный объем сточных вод оказывает ощутимую нагрузку на экологию региона.

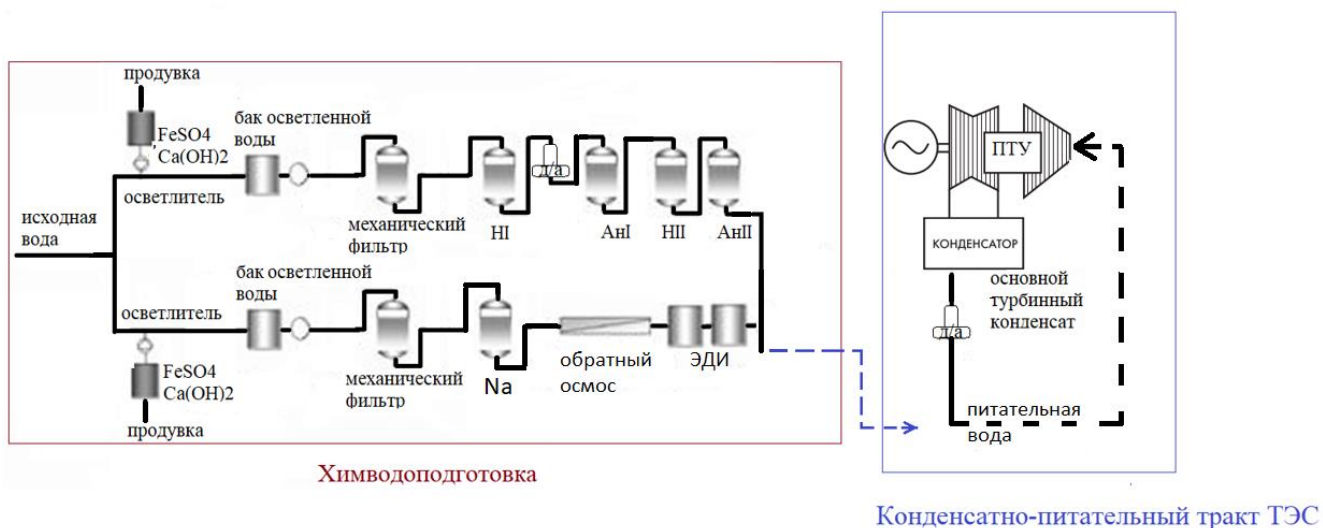


Рис. 2.1 Принципиальная схема ХВО Нижнекамской ТЭЦ-1

В настоящее время исходная вода на химводоочистке ХВО-1 и ХВО-2 забирается из системы оборотного охлаждения. Исходная вода подается на ХВО-

1 по трем трубопроводам. В осветлителях вода проходит известкование и коагуляцию сернокислым железом. Приготовление обессоленной воды осуществляется по схеме двухступенчатого обессоливания, которая предусматривает последовательную обработку воды на Н-катионитовых и ОН-анионитовых фильтрах. Производительность обессоливающей установки 1500 м³/час.

Исходной водой для ХВО-2 является циркуляционная вода (продувочная) из системы оборотного охлаждения турбин (СОО), и в небольшой степени возвращаемые воды с очистных сооружений. Исходная вода для ВПУ проходит предварительную очистку в осветлителях по методу известкования с коагуляцией.

Установка состоит из четырех самостоятельных блоков. В состав I блока входит 8 Н-прот. фильтра, 4 Ан полуцепочки, установка обратного осмоса УОО-166, установка непрерывной электродеионизации ЭДИ №1,2. Производительность I и II блоков составляет 900 т/час, III, IV блоков – 550 т/ч.

Химическое обессоливание воды производится следующим образом: Н-катионирование I ступени, декарбонизация, ОН-анионирование I ступени, Н-катионирование II ступени, ОН – анионирование II ступени. Так же, параллельно после осветления на механических фильтрах, часть воды поступает на натрий-катионитные фильтры, далее на установку обратного осмоса УОО-166 и на финишную доочистку на установку непрерывной электродеионизации ЭДИ №1,2.

При обработке воды в обессоливающей установке применяются следующие химреагенты: а) серная кислота для регенерации катионита в водород-катионитовых фильтрах; б) натриевая щелочь – для регенерации анионитов в анионитовых фильтрах; в) хлорид натрия – для регенерации катионита в фильтрах подпитки теплосети, для обработок высокоосновного анионита, для промывок модулей обратного осмоса и непрерывной электродеионизации.

Основные реагенты, используемые для обработки воды на станции – это сульфатсодержащие вещества – сульфат железа и серная кислота. При этом в сточных водах отмечается превышение ПДК по сульфатам (2100 мг/л при нормативе 500 мг/л для производственно-ливневой канализации). Поэтому балансу по сульфатам уделено особое внимание.

Сточные воды Нижнекамской ТЭЦ подаются на блочные очистные сооружения ОАО «Нижнекамскнефтехим», которые после очистки сбрасываются в природные водоемы.

2.1.2. Описание основного оборудования, водоподготовительной установки, объема и вида сточных вод Казанской ТЭЦ-1

Казанская ТЭЦ-1 является источником тепловой энергии для системы централизованного теплоснабжения города, а также источником пара для близлежащих промышленных предприятий. Установленная электрическая мощность — 385 МВт, тепловая — 542 Гкал/ч. В 2018 году на Казанской ТЭЦ-1 были внедрены блоки ПГУ суммарной номинальной мощностью 246 МВт. Основное оборудование ПГУ включает в себя: две газовые турбины PG6111FA производство General Electric мощностью 77 МВт каждая; две паровые турбины типа КТ-46-8,8 производства Уральского турбинного завода с охлаждением конденсатора циркуляционной водой оборотного контура градирни, номинальной мощностью 46 МВт каждая; котлы-утилизаторы типа Ед-160/14-9,0/0,7-552/210 производство ТКЗ. В настоящее время на электростанции установлены 3 турбоагрегата, 2 газотурбинные установки ГТУ, 6 котлоагрегатов производительностью 1635 тонн в час, 2 котла-утилизатора производительностью 2х35 тонн в час, 2 водогрейных котла производительностью 2х50 Гкал/час.

Казанская ТЭЦ-1 является уникальным объектом Российской энергетики, включающим паротурбинное, газотурбинное и парогазовое оборудование.

Таблица 2.1

Состав котельного оборудования Казанской ТЭЦ-1

Стационарный номер	Типоразмер	Производительность		Год ввода
		т/ч	Гкал/ч	
Котлы-утилизаторы				
КУ-1	К-35/30-284-461	26	26	2006
КУ-2	К-35/30-284-461	26	26	2006
КУ ПГУ-1	Ед-160/14-9,0/0,7-552/210	160/14	109/9	2018
КУ ПГУ-2	Ед-160/14-9,0/0,7-552/210	160/14	109/9	2018
Энергетические котлы				
9	ТГМ-84 "Б"	420	251,3	1975
10	ТГМ-84 "Б"	420	251,3	1976
11	ТГМ-84 "Б"	420	251,3	1977
Водогрейные котлы				
1	ПТВМ-50	-	50	1972
2	ПТВМ-50	-	50	1972

Таблица 2.2

Состав турбинного оборудования Казанской ТЭЦ-1

Ст. №	Тип	Электрическая мощность, МВт	Тепловая мощность, Гкал/ч				Год ввода в эксплуатацию
			Всего	Т-отбор	П-отбор	Противодавление	
1	ГТУ-20/ НК-37*	20	26	9	17	-	2006
2	ГТУ-20/ НК-37*	20	26	9	17	-	2006
5	ПТ-35,5-130/13**	35,5	79	19	60	-	1975
6	ПТ-43,5-130/13**	43,5	96	36	60	-	1976
7	Р-20-130/13***	20	106	-	-	106	1977
8	PG6111FA	77	-	-	-	-	2018
9	КТ-46-8,8	46	54,5	54,5	-	-	2018
10	PG6111FA	77	-	-	-	-	2018
11	КТ-46-8,8	46	54,5	54,5	-	-	2018
Всего		385	442	182	154	106	-

Водоподготовительная установка КТЭЦ-1 предназначена для восполнения потерь питательной воды котлов ТГМ-84Б, КУ ПГУ и системы оборотного охлаждения ПГУ. Исходная вода из реки Волга подается с БНС «Волга» по 1,2,3,4 водоводу Ду-500 мм. Подогрев воды до $35\pm 1^\circ\text{C}$ производится в КТЦ: в зимнее время в конденсаторе т/г №5, 6, а в летнее время во встроенном пучке и ПСВ. Подогретая вода из КТЦ по двум трубопроводам Ду-300 мм поступает в химический цех. В химцехе сырая вода поступает по двум трубопроводам Ду-250 мм на осветлители ОУ.

На предочистке обессоливающей установки установлено 4 осветлителя марки ВТИ 250И. В осветлителях вода подвергается известкованию и коагуляции. Для улучшения работы осветлителей со взвешенным осадком дополнительно к извести и коагулянту вводится флокулянт. Для приготовления и подачи раствора флокулянта используется оборудование ХВО ЧСД, выведенное в длительный резерв (мерники и насосы – дозаторы коагулянта).

Известково-коагулированная вода после осветлителей собирается в 2 баках известково-коагулированной воды объемом по 500 м³ каждый. Из баков известково-коагулированной воды насосами известково-коагулированной воды подается на механические фильтры, откуда на дальнейшую ионитную обработку для выработки обессоленной воды и на установку подпитки теплосети.

Химобессоливающая установка ТЭЦ-1 (рис. 2.2) предназначена для приготовления химобессоленной воды, идущей на восполнение потерь в технологическом цикле станции. Проектная производительность установки - 475 т/ч.

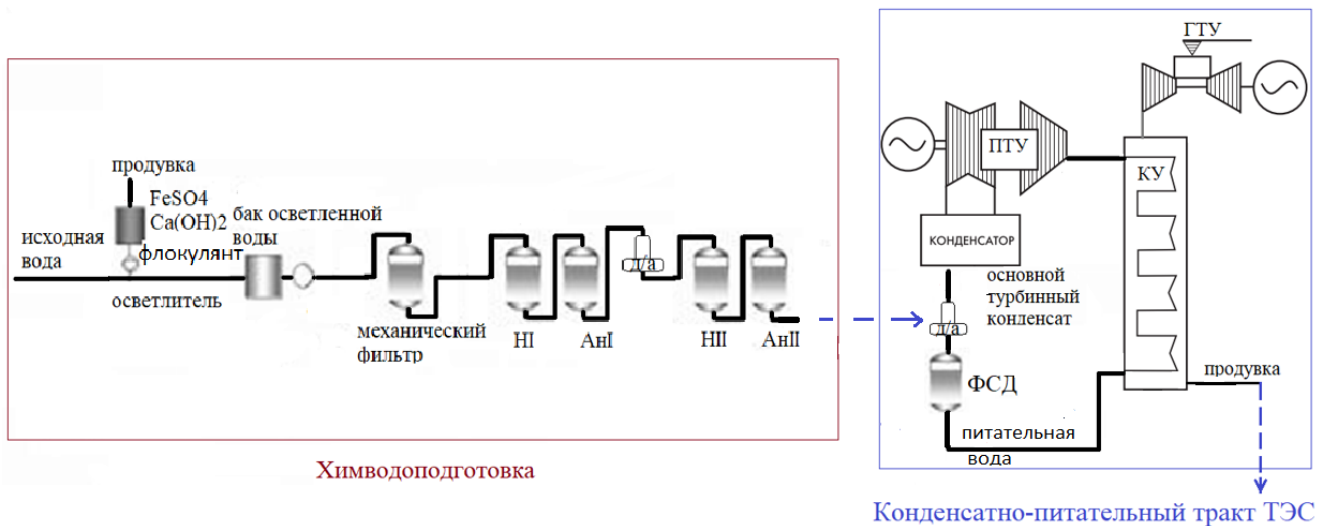


Рис. 2.2 Принципиальная схема ХВО Казанской ТЭЦ-1

Схема обессоливающей установки: волжская вода после известкования, коагуляции и ввода флокулянта в осветлителях, осветления на механических фильтрах поступает на Н- катионитные фильтры I-ст., затем на анионитные фильтры I ступени. После анионитных фильтров I ступени вода через

декарбонизаторы эжекторного типа поступает в баки частично-обессоленной воды. Частично-обессоленная вода из баков насосами частично-обессоленной воды подается на Н-катионитовые фильтры II ступени, затем на анионитовые фильтры II ступени. После анионитовых фильтров II ступени обессоленная вода поступает в баки обессоленной воды. Обессоленная вода из баков обессоленной воды насосами обессоленной воды подается в КТЦ на ДНД и на фильтры смешанного действия в количестве 3 шт. производительностью 56 т/ч каждый с последующей подачей на баки ГОВ ПГУ. С входного коллектора Н-катионитовых фильтров 2 ступени часть воды направляется на СОО ПГУ (систему оборотного охлаждения).

Таблица 2.3

Состав оборудования обессоливающей ВПУ Казанской ТЭЦ-1

Наименование оборудования	Тип, марка	Характеристика	Кол-во, шт.
Осветлитель	ВТИ-250И	$Q = 250\text{м}^3/\text{час}$	4
Бак известково-коагулированной воды		$V=500\text{ м}^3$	2
Насос известково-коагулированной воды	Д 500-65	$Q = 500\text{м}^3/\text{час}$ $H = 65\text{м.в.ст.}$	1
Насос известково-коагулированной воды	200Д-90	$Q = 720\text{м}^3/\text{час}$ $H = 90\text{м.в.ст.}$	1
Насос известково-коагулированной воды	SMA(C)250-200-500(492)/132-4	$Q = 500\text{м}^3/\text{час}$ $H = 65\text{м.в.ст.}$	1
Насос известково-коагулированной воды	SMA(C)250-200-500(520)/200-4	$Q = 800\text{м}^3/\text{час}$ $H = 65\text{м.в.ст.}$	1
Механический фильтр	ТКЗ	$Dy=3000\text{мм}$	14
Н-катионитовый фильтр I ст.	ФИПР 3,0-0,6	$\varnothing=3000\text{ мм}$	5
Анионитовый фильтр I ст.	ФИПР 3,0-0,6	$\varnothing =3000\text{ мм}$	7

Н-катионитовый фильтр Пст.	ФИПР 3,0-0,6	Ø =3000 мм	4
Анионитовый фильтр Пст.	ФИПР 3,0-0,6	Ø =3000 мм	6
Бак ЧОВ		V=300 м ³	2
Декарбонизатор эжекторного типа			2
Насос частично-обессоленной воды	1Д315-71	Q = 315м ³ /час H = 71м.в.ст.	1
Насос частично-обессоленной воды	NESO(H)200-150-400(409)/75-4	Q = 320м ³ /час H = 50м.в.ст.	2
Бак ОВ		V=400 м ³	2
Насос обессоленной воды	Д 500-65	Q = 500м ³ /час H = 65м.в.ст.	3
ФСД - фильтр смешанного действия		Ø=1500 мм	3

Установка подпитки теплосети (по схеме подкисления) служит для подготовки подпиточной воды теплосети. Производительность установки – 250 т/ч. Осветленная вода после механических фильтров обессоливающей установки поступает на входной коллектор Н-катионитовых фильтров 1 ступени. С этого коллектора часть воды поступает на входной коллектор Na-катионитовых фильтров ПТС № 1,2,3. На входной коллектор в осветленную воду насосами подкачки кислых вод (ПКВ) подается кислая вода из бака кислых вод (БКВ), при отсутствии воды в БКВ кислая вода подается из бака повторного использования кислых вод (БПИ КВ) слабого раствора с обессоливающей установки. Осветленная вода, смешанная с кислой водой, поступает на Na-катионитовые фильтры ПТС № 1, 2, 3.

После Na-катионитовых фильтров через декарбонизаторы эжекторного типа вода поступает в баки ХОВ ПТС № 1,2. Из баков, насосами ХОВ ПТС, химочищенная вода поступает в КТЦ, на деаэраторы подпитки теплосети, 1 или по резервной линии на деаэраторы ЧВД (часть высокого давления) и на деаэраторы ЧСД (часть среднего давления).

2.1.3. Описание основного оборудования, водоподготовительной установки, объема и вида сточных вод Казанской ТЭЦ-2

Казанская ТЭЦ-2 обеспечивает тепловой и электрической энергией промышленные предприятия и жилой сектор северного района г. Казани. Установленная электрическая мощность — 410 МВт, тепловая — 876 Гкал/ч. В 2014 году на Казанской ТЭЦ-2 были введены в эксплуатацию блоки ПГУ суммарной номинальной мощностью 220 МВт.

Основное оборудование ПГУ включает в себя:

- две газовые турбины PG6111FA, производство General Electric, мощностью 77 МВт каждая;
- две паровые турбины типа КТ-36/33-7,5/0,12 производства Калужского турбинного завода с охлаждением конденсатора циркуляционной водой оборотного контура градирен, номинальной мощностью 33 МВт каждая;
- котлы-утилизаторы типа Е-114/16-8,1/0,7-535/218-3,8вв, производство ОАО «ЭМАльянс».

Проектная (фактическая) производительность водоподготовительной установки Казанской ТЭЦ-2 по химобессоленной воде – 300 м³/ч, по химочищенной воде – 300 м³/ч (рис. 2.3).

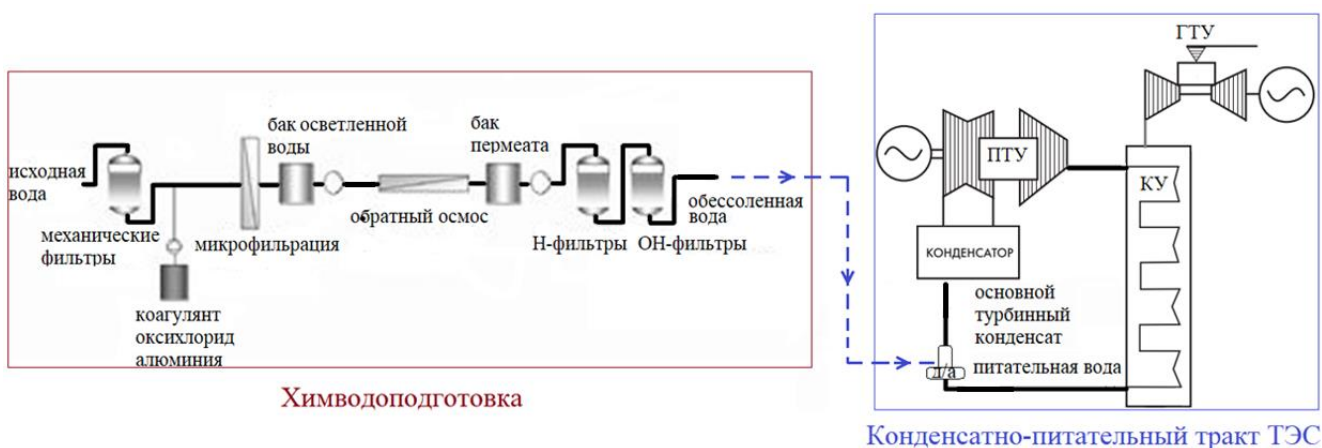


Рис. 2.3 Принципиальная схема ХВО Казанской ТЭЦ-2

Для Казанской ТЭЦ-2 принята следующая принципиальная технологическая схема обессоливания:

- очистка исходной воды от грубодисперсных примесей на сетчатых фильтрах с автоматической очисткой фильтра;
- коагуляция оксихлоридом алюминия;
- очистка на микрофильтрационной установке;
- частичное обессоливание на установке обратного осмоса;
- декарбонизация;
- глубокое обессоливание воды методом ионного обмена.

Подготовка воды для подпитки теплосети осуществляется по следующей схеме:

- очистка по схеме, аналогичной подготовке обессоленной воды до установок микрофильтрации;
- подкисление воды серной кислотой для перевода карбонатной жесткости в некарбонатную;
- декарбонизация;
- подщелачивание воды до норм ПТЭ.

Исходная вода с температурой 20-30°C подается на автоматические сетчатые фильтры. Они служат для защиты мембран от механических примесей. Внутри фильтра установлены фильтрующие сетчатые экраны из нержавеющей стали, толщина фильтрации 200 мкм. Процесс самоочистки начинается автоматически при достижении заданного перепада давления на сетке или по таймеру. Очистка осуществляется вакуумным сканером, который приводится в движение электродвигателем небольшой мощности.

Для повышения эффективности очистки в исходную воду перед микрофильтрацией после сетчатых фильтров дозируется раствор коагулянта оксихлорид алюминия. Доза коагулянта составляет от 10 до 24 мг $Al_2O_3/дм^3$. Так как гидролиз оксихлорида алюминия протекает в кислой среде, в исходную воду дозируется серная кислота. В настоящее время поставляемый коагулянт является кислым, поэтому необходимость подкисления исходной воды отсутствует.

Далее исходная вода подается на установку микрофильтрации. Установка микрофильтрации состоит из девяти модулей (БМФ). Производительность

каждого модуля 100 т/ч. В каждом модуле установлено вертикально 50 мембранных элементов. В зависимости от требуемого расхода в работе находится соответствующее количество модулей. В процессе фильтрации на поверхности мембран накапливаются отложения, вызывающие закупорку пор, что ведет к увеличению трансмембранного давления и снижению проницаемости мембран. Удаление отложений осуществляется периодической обратной промывкой фильтроэлементов.

Осветленная вода после БМФ направляется в баки осветленной воды (БОВ). С баков вода подается на установку обратного осмоса для получения частично-обессоленной воды (размер пор мембраны 0,0001 мкм). Она состоит из 6 параллельно включенных модулей "Шарья П-7000". Производительность одного модуля 60 м³/час. Фильтрующие модули работают в режиме тангенциальной фильтрации. Осветленная вода в блоке обратного осмоса под давлением разделяется на два потока: чистого пермеата (60 т/ч) и концентрата (20 т/ч). Для борьбы с отложением на мембранах обратного осмоса малорастворимых солей кальция, магния, органических веществ в исходную воду перед блоком вводятся специальные добавки - антискалянты. В качестве антискалянта используется ингибитор отложения солей «Акварезалт – 1030». Для защиты мембран перед каждым блоком обратного осмоса (БОО) установлены фильтры тонкой очистки (3 шт. перед каждым БОО), в каждом фильтре установлено 19 фильтрующих элементов. При увеличении рабочего давления на 10% от первоначального, вызванного отложением на поверхности обратноосмотических мембран малорастворимых солей, осуществляется химическая промывка слабыми растворами кислот, щелочей и моющих средств (типа Трилон Б).

После блоков обратного осмоса частично обессоленная вода направляется через декарбонизаторы в баки частично обессоленной воды. С баков частично обессоленная вода подается на установку ионного обмена. Установка ионного обмена представляет собой гребенку из четырех параллельно включенных противоточных Н- и четырех ОН-фильтров, узлов приготовления и подачи

регенерирующих растворов. При этом высокое качество очистки воды обеспечивается одной ступенью ионирования. Контроль качества воды после фильтров выполняется автоматически при помощи анализаторов ионов натрия, кремниевой кислоты и кондуктометров. После очистки на Н-ОН фильтрах обессоленная вода поступает в баки запаса конденсата (БЗК) и далее подается на деаэраторы турбинного цеха (ТЦ).

2.1.4. Описание основного оборудования, водоподготовительной установки, объема и вида сточных вод Казанской ТЭЦ-3

Казанская ТЭЦ-3 - крупнейшее энергетическое предприятие в Казани. Установленная электрическая мощность станции - 789,6 МВт, установленная тепловая мощность - 2390 Гкал/час. Обеспечивает электричеством и теплом предприятия и жителей города Казани. Самый большой потребитель - ПАО «Казаньоргсинтез». 17 июня 2017 года на станции был введен в эксплуатацию построенный в рамках комплексной модернизации новый блок на базе крупнейшей в России (405,6 МВт) газовой турбины 9НА.01 (General Electric) с котлом-утилизатором СМІ Energy производительностью 455 Гкал/час.

Станция работает по схеме с использованием подогретой в конденсаторе турбин из СОО природной воды в качестве исходной для водоподготовительной установки химического цеха. Основные аппараты СОО представлены тремя типовыми градирнями с площадью орошения 1600 м² и шестью КТ поверхностного охлаждения моделей 50 КСЦ-4, К2-3000-2, КГ-6200-1, К-2-6000-1. Общая масса воды в СОО при полной загрузке (M_0) примерно 18000 т, длина основного трубопровода (L) около 500 м. Добавочная вода СОО поступает из Куйбышевского водохранилища на реке Волга на расстоянии 10 км от ТЭЦ-3.

Для покрытия тепловых и электрических нагрузок потребителей на Казанской ТЭЦ-3 установлены:

- котлы паровые ТПЕ-84а (ст.№1, 2), $G=420$ т/ч, $T=5600$ С, $P=13,8$ МПа;
- котлы паровые ТПЕ-84б (ст.№3, 4), $G=420$ т/ч, $T=5600$ С, $P=13,8$ МПа;
- котел паровой ТПЕ-430 (ст.№5), $G=500$ т/ч, $T=5600$ С, $P=13,8$ МПа;

- котлы паровые ТПЕ-429 (ст.№6, 7) , G=400т/ч, T=5600С, P=13,8МПа;
- котел утилизатор HRSG 401/121 (ст.№8) , G=401/121 т/ч, T=571/3220С, P=17,3/6,15МПа;
- турбина паровая Т-27/33-1,28/0,12 (ст.№1), N=27МВт;
- турбина паровая Р-50-130/13 (ст.№2) , N=50МВт;
- турбина паровая Т-50-130 (ст.№3) , N=50МВт;
- турбина паровая Т-105/120-130-2 (ст.№4) , N=105МВт;
- турбина паровая Р-20/40-130/31 (ст.№5) , N=20МВт;
- турбина паровая ПТ-135/165-130 (ст.№6) , N=135МВт;
- турбина паровая 9 НА.01 (ст.№7) , N=405,6МВт;

Принципиальная схема водоподготовительной установки КТЭЦ-3 включает в себя известкование и коагуляцию в осветлителе (рис. 2.4). Осветление коагулированной воды на механически фильтрах, двухступенчатое обессоливание на блоке фильтров, включенных по схеме "цепочка". Установлено семь "цепочек", максимальная производительность по 150 т/ч скорость 16 м/ч каждая. Производительность обессоливающей установки "цепочки" 550 т/ч. Осветленная известково-коагулированная вода, подаваемая на цепочку, последовательно пропускается через предвключенный и основной Н-катионитовый фильтры I ступени, анионитовый фильтр I ступени, декарбонизатор, Н-катионитовый фильтры II ступени, анионитовый фильтр II ступени. Особенностью анионитовой части цепочек является технология регенерации анионитовых фильтров I ступени цепочек с повторным использованием отработанного раствора щелочи, а также применение двухпоточно-противоточной регенерации на анионитовых фильтрах II ступени.

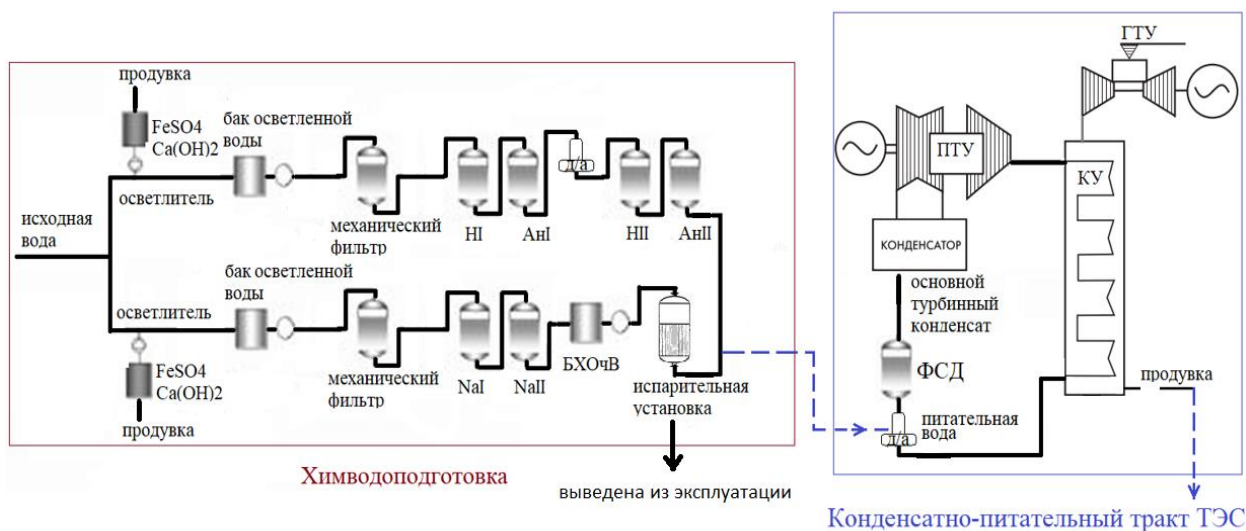


Рис. 2.4 Принципиальная схема ХВО Казанской ТЭС-3

Описание обессоливающих ВПУ «цепочек» № 5, 6, 7 Казанской ТЭС-3

Регенерации ионитных фильтров осуществляются по двухпоточно-противоточной схеме с повторным использованием отработанного раствора кислоты (ОРК) и щелочи (ОРЩ) (рис. 2.5). Для приготовления регенерационного раствора щелочи и для отмывки анионитных фильтров используется химобессоленная вода (ХОВ). Для приготовления регенерационного раствора кислоты и для отмывки Н-катионитных фильтров используется частично обессоленная вода (ЧОВ). Для повышения рабочей обменной емкости катионита и снижения удельного расхода кислоты на регенерацию в Н-фильтрах "цепочки" осуществляется умягчение известково-коагулированной воды (ИКВ) в предвключенном катионитном фильтре (Н_{пр}). Поэтому перед регенерацией Н₁-Н_{пр}- фильтров раствором кислоты через катионит в Н_{пр}- фильтре пропускается раствор хлорида натрия.

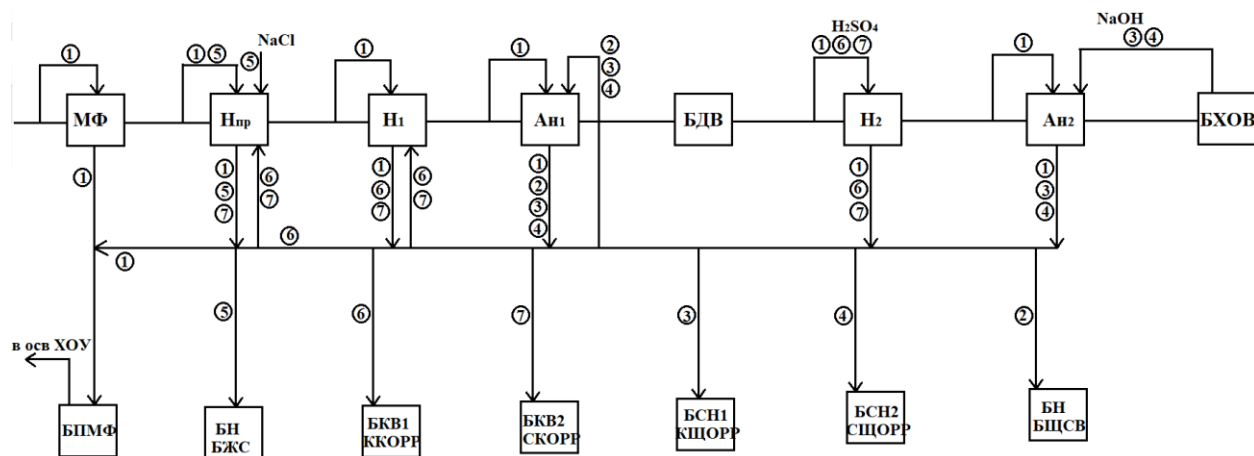


Рис. 2.5 Схема регенерации «цепочек» № 5, 6, 7. Объяснение по тексту

1. Взрыхление фильтров.

Взрыхление ионита в каждом фильтре (начиная с $Ан_{II}$) осуществляется водой из предыдущего фильтра. В $Н_{пр}$ -фильтр подается ИКВ. Слив в бак промывочных вод механических фильтров (БПМФ). Из него в осветлитель ХОУ.

2. Предрегенерация $Ан_1$ -фильтра.

Концентрированный щелочной отработанный регенерационный раствор (КЩОРР) из бака собственных нужд 1 (БСН1) подается на $Ан_1$. Слив на бак-нейтрализатор (БН). Процесс продолжается до выхода по щелочности 0,3-0,4%.

3. Регенерация $Ан_{II}$ - $Ан_1$ -фильтров.

4 % щелочной раствор готовится из концентрированного NaOH на ХОВ. ЩОРР пропускают последовательно через $Ан_{II} \rightarrow Ан_1$. Сливают КЩОРР с $Ан_1$ в БСН1. Расход щелочи для регенерации по расчетной таблице.

4. Отмыв $Ан_2$ - $Ан_1$.

Отмыв производится ХОВ в порядке $Ан_{II} \rightarrow Ан_1$. Слив отмывочных вод с щелочностью $< 0,3 \%$ в БСН2.

5. Пропуск NaCl через $Н_{пр}$.

Осуществляется предварительная регенерация катионита в $Н_{пр}$ -фильтре раствором соли. Рекомендуемая концентрация раствора соли 8-12%. Отмыв катионита проводится ИКВ и заканчивается при снижении жесткости до 500 мкмоль-экв/л. Слив на бак «жестких» стоков (БЖС).

6. Регенерация группы фильтров $H_{II} \rightarrow H_I \rightarrow H_{пр}$ кислотой.

Регенерация 4% H_2SO_4 , приготовленной на частично обессоленной воде (ЧОВ), снизу вверх. При этом в качестве блокирующего потока сверху подается ЧОВ. Слив на БКВ1. Количество кислоты определяется по расчетным таблицам.

7. Отмыв $H_{II} \rightarrow H_I \rightarrow H_{пр}$.

Отмыв катионитов в H_{II} - H_I - $H_{пр}$ -фильтрах ЧОВ заканчивается при снижении жесткости в $H_{пр}$ -фильтре до 500 мкмоль-экв/л. Далее осуществляется домывка ионитных фильтров I и II ступени рециркуляцией ЧОВ. Рециркуляция воды в I ступени осуществляется 1 ч. до снижения УЭП первой ступени до 3 мСм/м и ниже, щелочности и хлоридов в воде после AN_1 -фильтра, соответственно, меньше 50 мкмоль-экв/л и 3 мг/дм³. Процесс рециркуляции воды во II ступени заканчивается, когда качество воды после AN_2 -фильтра отвечает нормам качества обессоленной воды.

В таблицах 2.4 и 2.5 приведены характеристики оборудования цепочек КТЭЦ-3.

Таблица 2.4

Характеристика оборудования цепочки № 5

Наименование	Диаметр фильтра, мм	Проектная высота ф/м, м	Фактическая высота ф/м (м), марка
Н-катионитовый предвключенный фильтр, ф/м – катионит	3400	1,5	1,5 (КУ2-8)
Н-катионитовый фильтр 1 ступени, ф/м – катионит	3400	2,0	1,9 (КУ2-8)
Анионитовый фильтр 1 ступени, ф/м – среднеосновный анионит	3400	1,7	1,8 (Granion AWP-1)
Декарбонизатор эжектирующего типа, химпокрытие ХСЛ	-	-	-
Н-катионитовый фильтр 2 ступени, ф/м – катионит	3000	1,0	1,1 (КУ2-8)
Анионитовый фильтр 2 ступени, ф/м – высокоосновный анионит	3400	1,8	1,7 (АВ17-8)

Насос декарбонизации воды X 160/49			
Бак декарбонизованной воды	$V = 25 \text{ м}^3$		

Для удержания ионитной загрузки на дно фильтров засыпан антрацит до покрытия нижних лучей нижнего распределительного устройства (НРУ). Иониты засыпаются непосредственно на антрацит.

Таблица 2.5

Параметры ионитной загрузки фильтров «цепочек»

Характеристика	Обозначение и единицы измерения	Цепочка № 5	Цепочка № 5 после подсыпки катионита	Цепочка №7
Диаметр фильтра	$D(H_{\text{пр}})$, м	3,4	3,4	3,4
Площадь фильтрации	$S_{\text{ф}}(H_{\text{пр}})$, м ²	9,1	9,1	9,1
Высота ионитной загрузки	$h_{\text{загр}}(H_{\text{пр}})$, м	1,5	1,7	2
Объем ионитной загрузки	$V_{\text{загр}}(H_{\text{пр}})$, м ³	13,65	15,47	18,2
Диаметр ионитной загрузки	$D(H_{\text{осн}})$, м	3,4	3,4	3,4
Высота ионитной загрузки	$h_{\text{загр}}(H_{\text{осн}})$, м	1,9	1,9	1,85
Объем ионитной загрузки	$V_{\text{загр}}(H_{\text{осн}})$, м ³	17,29	17,29	16,83
Диаметр ионитной загрузки	$D(H_{\text{II}})$, м	3,0	3,0	3,0
Площадь фильтрации	$S_{\text{ф}}(H_{\text{II}})$, м ²	7,1	7,1	7,1
Высота ионитной загрузки	$h_{\text{загр}}(H_{\text{II}})$, м	1,1	1,1	1,0
Объем ионитной загрузки	$V_{\text{загр}}(H_{\text{II}})$, м ³	7,81	7,81	7,1
Суммарная высота загрузки катионита	$\sum h_{\text{кат}}$, м	4,5	4,7	4,85
Суммарный объем загрузки катионита	$\sum V_{\text{кат}}$, м ³	38,75	40,57	42,13
Диаметр ионитной загрузки	$D(A_{\text{II}})$, м	3,4	3,4	3,4
Площадь фильтрации	$S_{\text{ф}}(A_{\text{II}})$, м ²	9,1	9,1	9,1

Высота ионитной загрузки	$h_{\text{загр}}(An_I)$, м	1,8	1,8	2
Объем ионитной загрузки	$V_{\text{загр}}(An_I)$, м ³	16,38	16,38	18,2
Диаметр ионитной загрузки	$D(An_{II})$, м	3,4	3,4	3,4
Высота ионитной загрузки	$h_{\text{загр}}(An_{II})$, м	1,7	1,7	1,8
Объем ионитной загрузки	$V_{\text{загр}}(An_{II})$, м ³	15,47	15,47	16,38
Суммарная высота загрузки анионита	$\sum h_{\text{ан}}$, м	3,5	3,5	3,8
Суммарный объем загрузки анионита	$\sum V_{\text{ан}}$, м ³	31,85	31,85	34,58
Линейное отношение	$\sum h_{\text{кат}} / \sum h_{\text{ан}}$	1,29	1,34	1,28
Объемное отношение	$\sum V_{\text{кат}} / \sum V_{\text{ан}}$	1,22	1,27	1,22

2.1.5. Описание основного оборудования, водоподготовительной установки, объема и вида сточных вод Набережночелнинской ТЭЦ

Набережночелнинская ТЭЦ построена по проекту Львов ТЭП для электро- и теплоснабжения завода Камаз и города Набережные Челны, расположена в юго-восточной части промышленной зоны города Набережные Челны. Первая очередь ТЭЦ введена в эксплуатацию в период 1971-1979 гг. Вторая очередь ТЭЦ введена в эксплуатацию в период 1979-1989 гг.

Установленная электрическая мощность НЧТЭЦ 1180 МВт, номинальная тепловая мощность ТЭЦ - 4092 Гкал/ч, в том числе:

- тепловая мощность отборов турбин 2052 Гкал/ч;
- по водогрейным котлам - 2040 Гкал/час.

Для покрытия тепловых и электрических нагрузок на НЧТЭЦ установлено следующее основное оборудование (табл. 2.6, 2.7, 2.8):

Таблица 2.6

Состав турбинного оборудования Набережночелнинской ТЭЦ

Тип и стационарный	Год	Установленная мощность
--------------------	-----	------------------------

Номер турбоагрегата	Изготовления	Электрическая	Тепловая
		Мвт	Гкал / час
ПТ-60-130/13 ст.№1	1972	60	139
ПТ-60-130/13 ст.№2	1973	60	139
Т-100-130-2 ст.№3	1973	105	168
Т-100-130-2 ст.№4	1974	105	168
Т-100-130-3 ст.№5	1974	110	175
Т-100-130-3 ст.№6	1975	110	175
Т-100-130-3 ст.№7	1976	110	175
Т-100-130-3 ст.№8	1977	110	175
Р-50-130/13 ст.№9	1978	50	188
Т-175-130 ст.№10	1984	175	270
Т-185-130 ст.№11	1988	185	280

Таблица 2.7

Состав котельного оборудования Набержночелнинской ТЭЦ

Тип, система котлоагрегата	Год изготовления	Номинальная максимальная производительность, тн/час / Гкал/час	Проектное топливо
ТГМ-84Б	1971	420/251,2	мазут
ТГМ-84Б	1972	420/251,2	мазут
ТГМ-84Б	1973	420/251,2	мазут
ТГМ-84Б	1974	420/251,2	мазут
ТГМ-84Б	1974	420/251,2	мазут
ТГМ-84Б	1975	420/251,2	мазут
ТГМ-84Б	1975	420/251,2	мазут
ТГМ-84Б	1977	420/251,2	мазут
ТГМ-84Б	1977	420/251,2	мазут
ТГМ-84Б	1978	420/251,2	мазут
ТГМЕ-464	1982	500/297,9	газ

ТГМЕ-464	1984	500/297,9	газ
ТГМЕ-464	1986	500/297,9	газ
ТГМЕ-464	1986	500/297,9	газ

Таблица 2.8

Состав котельного (водогрейные) оборудования Набережночелнинской ТЭЦ

Тип, система котлоагрегата	Год изготовления	Номинальная максимальная производительность, н/час/Гкал/час	Проектное топливо
ПТВМ-100	1970	- / 100	мазут
ПТВМ-100	1970	- / 100	мазут
ПТВМ-100	1970	- / 100	мазут
ПТВМ-100	1971	- / 100	мазут
ПТВМ-100	1971	- / 100	мазут
ПТВМ-100	1972	- / 100	мазут
ПТВМ-180	1975	- / 180	мазут
ПТВМ-180	1975	- / 180	мазут
ПТВМ-180	1975	- / 180	мазут
ПТВМ-180	1975	- / 180	мазут
ПТВМ-180	1980	- / 180	газ
ПТВМ-180	1980	- / 180	газ
ПТВМ-180	1981	- / 180	газ
ПТВМ-180	1981	- / 180	газ

Работа СОО станции организована по замкнутой схеме с продувкой. СОО состоит из двух очередей, связанных коллектором технической воды. Основные аппараты I очереди СОО представлены пятью типовыми градирнями с площадью орошения 2600 м² и шестью КТ поверхностного охлаждения моделей 50 КСЦ-4, КГ-6200-2, Р-50-130 ЛМЗ-1984. Другое теплообменное оборудование

значительно меньше по размерам и расходам воды. Общая масса воды в СОО I очереди при полной загрузке (M_0) примерно 42500 т, длина самотечного канала (L) около 330 м. Добавочная вода СОО поступает из Камского водохранилища на реке Кама на расстоянии 10 км от НЧ ТЭЦ.

Стабилизационная обработки воды осуществляется путем дозирования многокомпонентной композиции Активфос 640 Т.

2.1.6. Описание основного оборудования, водоподготовительной установки, объема и вида сточных вод котельных ПАО «Татнефть»

Ашальчинская котельная расположена на Ашальчинском нефтяном месторождении в республике Татарстан. Основное оборудование котельной представлено пятью энергетическими котлами ДЕ-25-24 с общей производительностью 125 т/ч. Назначение котельной – производство пара давлением 4,0 МПа (40 кгс/см²) для парогравитационной добычи сверхвязкой нефти. Исходной водой для котельной является вода реки Кама. Схема работы водоподготовительной установки представлена на рис. 2.6.



Рис. 2.6. Принципиальная технологическая схема существующей водоподготовки на Ашальчинском поднятии

Исходная вода проходит следующие стадии обработки: коагуляция – ультрафильтрация – обратный осмос – Na-катионирование - обезвоживание осадка на ламелевых сгустителях и фильтр-прессе. Образующиеся стоки с

механических сетчатых фильтров, установки ультрафильтрации, установки обратного осмоса, Na-катионитного фильтра, а также после продувки котлов в настоящее время перерабатываются на установке переработки сточных вод (УПСВ). Установка производит 75 т/ч обессоленной воды для паровых котлов котельной «Ашальчи-2» Северо-Ашальчинского месторождения.

Для регенерации мембран и коррекции водно-химического режима водоподготовительных установок и установки переработки сточных вод котельных «Ашальчи» и «Ашальчи-2» используются три разных набора реагентов (табл. 2.9).

Таблица 2.9

Перечень химических реагентов и моющих средств, применяемых ВПУ
УПСВ котельных «Ашальчи» и «Ашальчи-2»

Реагент	ВПУ «Ашальчи»	ВПУ «Ашальчи-2»	УПСВ
Кислотное моющее средство	Аминат ДМ56; H ₂ SO ₄	ScaleMate MC5003; H ₂ SO ₄	Лимонная кислота; H ₂ SO ₄
Щелочное моющее средство	Аминат ДМ50; NaOH	ScaleMate MC5002; NaOH	NaOH
Окислитель/ биоцид	Аминат ДМ-50Б; NaClO	ScaleMate MC4001; NaClO	Акварезалт Б-2; Акварезалт Б-3; NaClO
Восстано- витель	Na ₂ S ₂ O ₅	Na ₂ S ₂ O ₅	-
Хелатирующий агент	-	-	Трилон Б
Коагулянт/ Флокулянт	Аква Аурат – 10 (Марка А)	ScaleMate MC8001	Товарный ОХА (17 % по Al ₃ O ₃); Акварезалт Бифлок
Антискалянт	Аминат К	ScaleMate MC 4002	Акварезалт 1030

2.2. Математический аппарат и компьютерные программы расчета равновесного состава технологических вод

Теоретические расчеты по равновесному составу исследуемых систем проводились по программам термодинамического моделирования «Вода 10-Р» КГЭУ и Visual MINTEQ [93, 316]. Программы позволяют сделать ряд следующих операций:

- рассчитать распределение неорганических и органических ионов и комплексов в растворах электролитов;
- рассчитать растворение или осаждение твердых фаз;
- исследовать равновесие окислительно-восстановительных реакций;
- имитировать изменение химического состава открытых и закрытых систем при титровании, реагентном воздействии, изменении внешних условий.

Программа Visual MINTEQ кроме того позволяет оценить связывание ионов с поверхностями оксидов и органическим веществом с использованием моделей комплексообразования. 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.

Реакции, протекающие на поверхности, рассматриваются так же, как и равновесия в растворах, но с учетом электростатического фактора. Возможно использование различных моделей двойного электрического слоя при анализе равновесий поверхностных реакций, 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.

Программа Visual MINTEQ имеет обширную термодинамическую базу данных, которая подходит для решения широкого круга проблем без применения

дополнительных пользовательских равновесных констант. Пользователь также может легко изменить стандартную базу данных.

Математическое моделирование и программы расчета термодинамического состояния многофазных многокомпонентных водных систем дают возможность расчета следующих параметров:

1. Растворение/осаждение и состав твердых фаз.
2. Равновесия ОВР.
3. Расчет изменения химического состава фаз при различных внешних воздействиях (температура, смешение, реагентная обработка).
4. Расчет систем, закрытых без массообмена с атмосферой и открытых (на атмосферу с массообменом).
5. Учет неидеальности газов и растворов электролитов.

Кроме того, в программе «Вода 10-Р» заложены дополнительные возможности:

1. Учет метастабильных равновесий.
2. Расчет технологических показателей конечных равновесных систем.
3. Расчет систем, исходя из экспериментально определяемых технологических показателей исходных систем.

Программа «Вода 10-Р» (КГЭУ) содержит в базе семь независимых компонент и 51 химическое равновесие. 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. Программа позволяет с достаточной точностью рассчитывать большую часть показателей предочищенной воды в зависимости от дозы вводимого реагента.

Программа «Вода10-Р» обеспечивает проведение расчетов как для открытых, так и для закрытых систем. Работа начинается с ввода данных по составу воды, условиям обработки, показателям качества используемых реагентов, производительности и др. Данные по составу воды водоисточников

России и Татарстана за прошлые года хранятся в базе данных, откуда могут непосредственно закладываться в программу. Новые данные можно вводить с клавиатуры либо копированием из файла. Концентрации компонентов допускается использовать в различных единицах (мг/кг или ммоль-экв/дм³), либо в виде показателей (щелочности, жесткости и т.д.). В блоке первичных данных введенные данные преобразуются в концентрации молярности, в единицах которых производится расчет.

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

Основываясь на приводимых в литературе методах классификации воды и рекомендуемых таблицах выбора типа реагентов и их дозы, определяется класс, группа, тип воды и выдаются рекомендации по обработке.

2.3. Расширенная методика расчета эффективности работы обессоливающей ионитной ВПУ

В связи с необходимостью учета максимально возможного числа параметров была дополнена методика расчета ионитных ВПУ.

1) Расход кислоты (на 100 %) на регенерацию на ТЭЦ определяется с учетом остаточного содержания кислоты в БКВ:

$$M_{H_2SO_4} = \sum V_{кат} * Y^0_{H_2SO_4}, \text{ кг} \quad (2.1)$$

где $\sum V_{кат}$ – суммарная загрузка кат. фильтров, м³,

$Y^0_{H_2SO_4}$ – удельный объемный расход H₂SO₄ на регенерацию, кг/м³ катионита,

$M_{H_2SO_4}$ – масса кислоты, г = $N_{H_2SO_4} * 49$ г/моль-экв,

$N_{H_2SO_4}$ – расход кислоты на регенерацию, моль-экв.

2). Расчет количества задержанных за ФЦ катионов можно провести двумя способами.

Первый способ расчета – по содержанию катионов, поступивших с осветленной водой. Считаем, что все поступившие с ОсВ катионы поглощаются на фильтрах ВПУ. Тогда количество катионов, задержанных за ФЦ составит (расчет по ОсВ):

$$N_{kat} = M_{ФЦ} * \bar{c}_{кат. ОсВ}, \text{ моль-экв}, \quad (2.2)$$

где $M_{ФЦ}$ – масса воды за фильтроцикл, т,

N_{kat} – количество эквивалентов катионов, моль-экв,

$\bar{c}_{кат. ОсВ}$ – среднее содержание катионов в ОсВ за ФЦ, моль-экв/т.

Содержание катионов в ОсВ определяется расчетным путем с учетом электронейтральности раствора (табл. 2.9).

Таблица 2.9

Пример расчета ионного состава воды по электронейтральности

	Катионы, мг-экв/л	Анионы, мг-экв/л
Ж _О	2,5	
Na ⁺	0,8*	
Cl ⁻		0,3
SO ₄ ²⁻		1,5
Щ _к		0,8
Щ _{гум}		0,7
Всего	3,3	3,3

Щ_к – щелочность карбонатная

Щ_{гум} – щелочность гуматная

*) определяется по разности суммарного содержания анионов и катионов по электронейтральности раствора

Второй способ расчета количества катионов, задержанных за ФЦ цепочкой, это – по продуктам обмена катионита Н-фильтров (по выходу ионов водорода) с учетом щелочности ОсВ и ДКВ. Основное уравнение:

$$N_{kat} = \sum K_{Носн} + \sum Щ_{ОсВ} + \sum K_{НИИ} + \sum Щ_{ДКВ(Ан)}, \text{ моль-экв}, \quad (2.3)$$

K – кислотность, $Щ$ – щелочность.

Фильтры Н_{пр} и Н_{осн} установлены последовательно один за другим. Поэтому делаем расчет пары Н-катионитовых фильтров как единого фильтра. Суммарный

выход кислоты с пары $H_{пр} - H_{осн}$ получаем интегрированием кривой $K_{Hосн} - M_{ФЦ}$. Интегрирование проводим численным методом – или методом трапеций или методом среднего:

$$\sum K_{Hосн} \equiv \int_0^{M(ФЦ)} K_{Hосн} * M_{H2O} \approx \bar{K}_{Hосн} * M_{ФЦ}, \text{ моль-экв}, \quad (2.4)$$

$\bar{K}_{Hосн}$ – средняя кислотность фильтрата $H_{осн}$ за ФЦ, моль-экв/т.

Вход щелочности с $OсВ$:

$$\sum \bar{Ш}_{OсВ} = \bar{Ш}_{OсВ} * M_{ФЦ}, \quad (2.5)$$

где $\bar{Ш}_{OсВ}$ – средняя щелочность $OсВ$ за ФЦ.

Выход кислоты с H_{II} :

$$\sum K_{HII} = \bar{K}_{HII} * M_{ФЦ}, \text{ моль-экв}, \quad (2.6)$$

где \bar{K}_{HII} – средняя кислотность фильтрата H_{II} за ФЦ.

Вход щелочности на H_{II} :

$$\sum \bar{Ш}_{ДКВ} = \bar{Ш}_{ДКВ} * M_{ФЦ} = \sum \bar{Ш}_{АнI}, \text{ моль-экв}. \quad (2.7)$$

Вместо $\bar{Ш}_{ДКВ}$ можно использовать $\bar{Ш}_{АнI}$. При расчете выхода щелочности с БДВ полагаем, что БДВ – это промежуточный бак, в котором не происходит химических реакций. Поэтому считаем, что выход щелочности с БДВ равен выходу щелочности с $АнI$.

3). Расчет количества задержанных за ФЦ анионов

Аналогично, как для катионов, можно предложить два способа.

По способу учета продуктов обмена анионитных фильтров количество задержанных за ФЦ анионов обоими фильтрами, $АнI$ и $АнII$ составит:

$$N_{an} = \sum K_{Hосн} + \sum \bar{Ш}_{АнI} + \sum K_{HII} + \sum \bar{Ш}_{АнII} \quad (2.8)$$

Принимаем в расчет, что продуктами обмена на анионы являются гидроксид-ионы. Последние нейтрализуют протоны и накапливаются. По ступеням обработки количества задержанных анионов можно рассчитать по формулам для первой ступени:

$$N_{an(I)} = \sum K_{Hосн} + \sum \bar{Ш}_{АнI}, \text{ моль-экв} \quad (2.9)$$

Для второй ступени:

$$N_{An(II)} = \sum K_{HII} + \sum \bar{Ш}_{АнII} \quad (2.10)$$

Разница между количеством задержанных катионов и анионов:

$$N_{kat} - N_{An} = \sum K_{HocH} + \sum \text{Щ}_{OсB} + \sum K_{HII} + \sum \text{Щ}_{AnI} - \sum K_{HocH} - \sum K_{HII} - \sum \text{Щ}_{AnI} - \sum \text{Щ}_{AnII} = \sum \text{Щ}_{OсB} - \sum \text{Щ}_{AnII} \quad (2.11)$$

Т.е., разница между количеством поглощенных катионов и анионов определяется в основном суммарной щелочностью $OсB$. А $\text{Щ}_{OсB}$ складывается в основном из гидратной и карбонатной.

4) Расчет баланса обмена по жесткости и ионам натрия

По определяемым величинам можно сделать дополнительные расчеты. Например, по разности между суммарной входящей и выходящей жесткостью рассчитать поглощение ионов жесткости на H_{np} -фильтре:

$$\Delta \mathcal{J}(H_{np}) = \sum \mathcal{J}(OсB) - \sum \mathcal{J}(H_{np}) \quad (2.12)$$

Вытеснение Na^+ ионами жесткости с H_{np} - фильтра $\Delta Na(H_{np})$:

$$\Delta N_{Na}(H_{np}) = \sum \mathcal{J}(OсB) - \sum \mathcal{J}(H_{np}) - \sum K_{Hnp} - \sum \text{Щ}_{OсB} \quad (2.13)$$

Уравнение выведено в предположении, что разница между поглощенной \mathcal{J}_O и вытесненным ионом водорода ($K_{вых} + \text{Щ}_{вых}$) – это вытесненные с H_{np} ионы Na^+ . На самом деле – это все остальные катионы, кроме \mathcal{J}_O и H^+ , то есть сумма Na^+ , K^+ и другие. Здесь не учитывается Na^+ , который входит с $OсB$ и его незадержанная часть, которая выходит с H_{np} .

5) Расчет баланса по соединениям кремния

Массу соединений кремния (в г), пропущенную с ВПУ в ХОВ, считаем интегрированием кривой $M_{ФЦ} - C(SiO_2)$ на выходе с $AnII$.

Поглощенные (задержанные) на ВПУ соединения кремния определяем по формуле:

$$M(SiO_2) = M_{ФЦ} * (C(SiO_2), OсB - C(SiO_2), вых. AnII), \text{ г} \quad (2.14)$$

6) Расчет рабочей обменной емкости ионитов

Исходя из доступных экспериментальных данных можно сделать расчет по количеству поглощенных за ФЦ ионов в пересчете на объемную единицу ионитной загрузки:

$$\Gamma v = N_{kat}(an) / V_{загр.kat}(an), \text{ моль-экв/м}^3, \quad (2.15)$$

где Γv – рабочая обменная емкость

Для расчета рабочей обменной емкости отдельных фильтров сделаем некоторые вероятные предположения:

- перед работой H_{np} находится частично в Н-форме и частично в Na-форме. За ФЦ H_{np} полностью переходит в Жо-форму, т.е. Жо полностью вытесняет H^+ и Na^+ . Тогда обменная емкость H_{np} определяется поглощенной Жо:

$$Gv(H_{np}) = Nжс(H_{np})/V_{загр.}(H_{np}), \quad (2.16)$$

- перед работой $H_{осн}$ находится в Н-форме. Поток Жо и Na^+ с H_{np} вытесняют H^+ полностью. Поскольку в конце ФЦ $H_{осн}$ еще выделяет кислоту, обменная емкость для двух фильтров будет:

$$Gv(H_{np}) + Gv(H_{осн}) = (\sum K_{Hосн} + \sum Щ_{ОсВ})/V(H_{np} + H_{осн}), \quad (2.17)$$

что совпадает с количеством поглощенных катионов ($N_{кат}$). Обменная емкость загрузки $H_{осн}$ -фильтра:

$$Gv(H_{осн}) = (\sum K_{Hосн} + \sum Щ_{ОсВ} - Nжс(H_{np}))/V(H_{осн}) \quad (2.18)$$

Для загрузки $Gv(H_{II})$ -фильтра так же по выходу кислотности:

$$Gv(H_{II}) = (\sum K_{HII} + \sum Щ_{АнII})/V_{загр.}H_{II} \quad (2.19)$$

Аналогичный расчет для анионитовых фильтров:

$$Gv(АнI) = (\sum K_{Hосн} + \sum Щ_{АнI})/V_{загр.}АнI \quad (2.20)$$

$$Gv(АнII) = (\sum K_{HII} + \sum Щ_{АнII})/V_{загр.}АнII \quad (2.21)$$

*чтобы перейти на массовую обменную емкость надо учесть насыпную массу сухого ионита.

2.4. Система критериальной оценки экологического и экономического совершенства производства

Как отмечает американский биолог и эколог Барри Коммонер: «...главным аспектом кризиса окружающей среды стала ошибочность технологии». В методологическом плане корни ошибок связаны с недостаточностью той системы критериев, на основе которой осуществляется отбор решений. Стало очевидным, что такие критерии, как экономическая эффективность (скорость окупаемости средств, затраченных на создание и эксплуатацию системы) и техническая результативность, включающая в себя параметры качества (степень

удовлетворения соответствующих требований) и надежности (функционирование системы без поломок и гарантия безопасного использования), является недостаточным для выбора технических решений. Применяемые технические решения должны обеспечивать устойчивость той природной системы, на основании которой они функционируют. Этот подход соответствует необходимости экологизации всего знания и природопользования.

В связи с вышесказанным очевидной становится необходимость формирования системы оценки совершенства энергопроизводства, включающей совокупность критериев ресурсосбережения, экологичности и экономичности. Экологичность водопользования энергопредприятий можно охарактеризовать с помощью критериев эмиссии загрязнений, загрязненности стоков и бессточности. Критериями ресурсосбережения являются удельные расходы реагентов и воды. Экономичность характеризует критерий экономичности, относящийся к продукту (химически обессоленной воде либо установленной мощности).

Водный баланс энергопредприятия представляет равенство потерь воды (невозврат и потери конденсата, испарение и капельный унос из градирен, потери из закрытой или расход открытой теплосети, расход на собственные нужды) и восполнения этих потерь подачей сырой воды, прошедшей соответствующую обработку. Под экологически чистым и бессточным объектом энергетики понимается энергопроизводство, в котором стоки по качеству не хуже исходной воды.

Критерий бессточности (K_{H_2O}) рассчитывается как отношение массы загрязненных стоков к массе исходной воды.

Критерий загрязненности (K_3) рассчитывается как:

$$K_3 = C_{i,cm} / C_{i,исх}, \text{ где}$$

C_i – концентрация вещества (иона) в сточных водах и исходной воде, соответственно.

Следующим важным показателем экологического совершенства процесса является выброс (эмиссия) загрязнений на тонну обессоленной воды.

Коэффициент эмиссии загрязнений ($K_{ЭЗ}$) рассчитывается как отношение количества веществ N (кг/т), сбрасываемых отдельной установкой (ТЭС), в малосточной технологии к количеству веществ (кг/т), сбрасываемых отдельной установкой (ТЭС), в существующей технологии.

Количество сбрасываемых веществ N при производстве 1 тонны химически обессоленной воды (ХОВ) методом ионного обмена рассчитывается следующим образом:

$$N = C_{ИВ} * (\alpha + 1) * (Y_R + 1), \text{ кг/т}$$

где $C_{ИВ}$ – концентрация веществ в исходной воде, г/л;

α – доля сточных вод при производстве 1 тонны ХОВ;

Y – удельный расход реагентов, моль-экв/моль-экв;

R – NaOH, H₂SO₄.

Формула учитывает, что кислота и щелочь, поступающие на регенерацию ионитных фильтров, вытесняют часть нейтральных солей, а избыток обоих реагентов используется для взаимной нейтрализации.

Для воды, очищенной на испарительных установках, после Na-катионирования:

$$N = C_{ИВ} * (\alpha + 1) * (\beta * Y_R + 1), \text{ кг/т}$$

где R – NaCl;

β – доля ионов жесткости.

Для воды, подготовленной баромембранными методами:

$$N = C_{ИВ} * (\alpha + 1) * (Y_R + 1), \text{ кг/т}$$

где R – антискалянт.

Для предочистки:

$$N = (C_{ИВ}) * (\alpha + 1) * (Y_R + 1), \text{ кг/т}$$

где R – FeSO₄, Ca(OH)₂;

$\alpha = 0$, если стоки сухие.

При использовании сбрасываемых кислот и щелочей $K_{ЭЗ}$ схемы ионного обмена уменьшается и составит:

$$N = C_{ИВ} * (\alpha + 1) * (Y_R / N_{(p)} + 1), \text{ кг/т}$$

где $N_{(p)}$ – количество сбрасываемых веществ при производстве реагента.

Количество солей, сбрасываемых с установки ионного обмена, кг/ч, рассчитывается из следующего выражения:

$$G = Q * C_{ИВ} * (\alpha + 1) * (Y_R + 1),$$

где Q – производительность обессоливающей установки, м³/ч.

Концентрация соли в сточных водах ионитной ВПУ находится из выражения:

$$C_{CB} = \frac{C_{ИВ} * (\alpha + 1) * (Y_R + 1)}{\alpha}, \text{ г/л}$$

Критерий экономичности (K_{Φ} , руб/т) рассчитывается как отношение суммарной финансовой экономии (затрат) от внедрения технологии к массе продукта (ХОВ или установленной мощности) в год.

2.5. Приборы и установки

2.5.1. Опытный лабораторный электромембранный аппарат

Для проведения исследований по электрохимическому разделению растворов лабораторного уровня был изготовлен электромембранная ячейка с количеством рабочих камер от 3 до 5, показанная на рис. 2.6 [15, 16].

Конструкция и схема расположения внутренних элементов электромембранной ячейки показана на рис. 2.7. В разобранном виде аппарат показан на рис. 2.8.



Рис. 2.6. Лабораторный электромембранный аппарат в сборе.

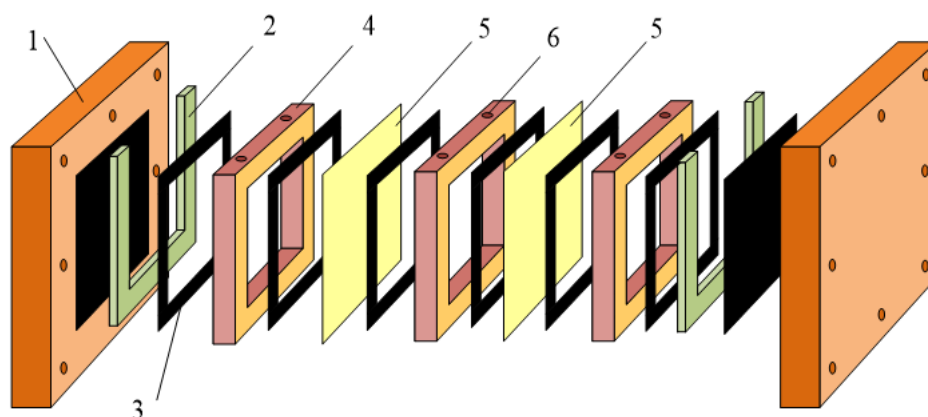


Рис. 2.7. Элементы электромембранного аппарата: 1 – прижимная плита; 2 – вставки, образующие приэлектродные камеры; 3 – резиновая прокладка; 4 – корпусные рамки; 5 – ионообменные мембраны; 6 – отверстия для ввода и вывода рабочих растворов.

Конструктивно электромембранный аппарат состоит из корпуса, образованного двумя прижимными плитами (1), выполненными из текстолита и соединенными между собой шпильками из нержавеющей стали.

В аппарате используются корпусные рамки-прокладки (4), образующие между мембранами рабочие камеры. Рамки выполнены из полимерного материала (ПВХ) с высокими диэлектрическими свойствами. В каждой из пластин корпуса имеется по два штуцера (6) для ввода и вывода рабочих растворов.

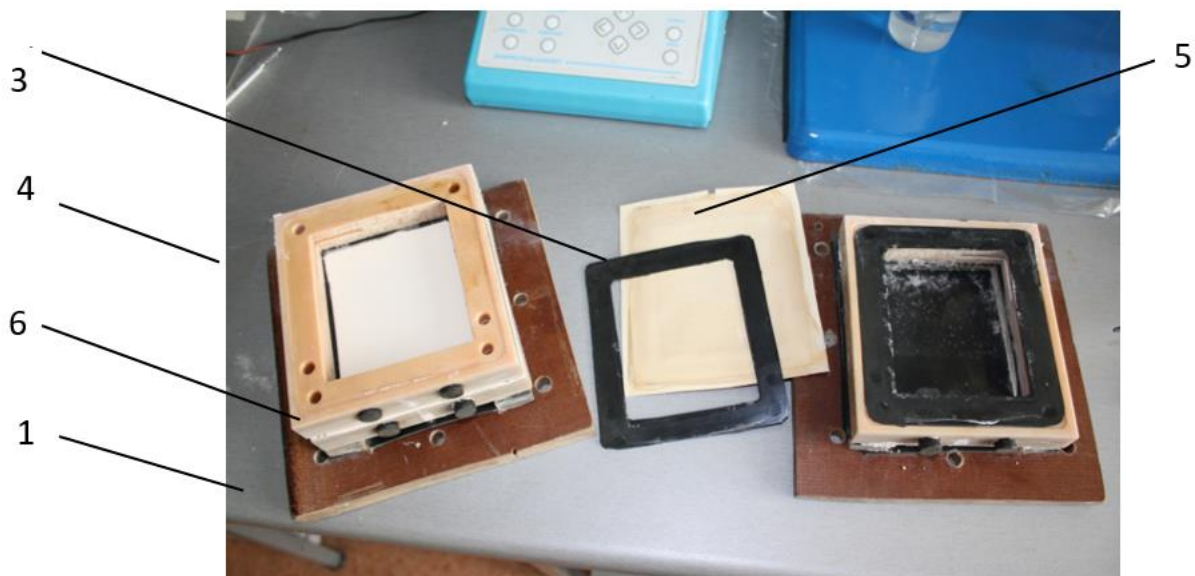


Рис. 2.8. Электромембранный аппарат в разобранном виде (обозначения как на предыдущем рисунке).

Между корпусом и центральной рамкой закреплены ионообменные мембраны (5) на резиновых прокладках (3).

В корпусе установлены П-образные вставки, образующие приэлектродные камеры. Электроды (рис. 2.9) изготовлены из электрографита.



Рис. 2.9. Электрографитовые электроды

Электрографит – материал относительно дешевый и удобный в конструктивном отношении. В то же время он обладает достаточной стойкостью почти во всех растворах, встречающихся в практике электродиализа.

2.5.2. Лабораторный электромембранный стенд

Для отработки технологий утилизации высокоминерализованных сточных вод ионитной ВПУ был собран лабораторный электромембранный стенд. Использовались мембраны двух типов разных производителей – химически стойкие катион- и анионообменные IONSEP-НС-С(А), IONSEP-МС-С(А) и RalexCM-PAD (AM-PAD), МК-40, МА-40, МК-41, МА-41, предназначенные для работы с высокоминерализованными растворами в режиме EDC (electrodialysis concentration).

Лабораторная электромембранная установка предназначена для:

- проведения исследований на модельных и реальных производственных растворах;

- физического моделирования процессов в разных камерах электромембранного аппарата;

- исследования физических и технологических характеристик мембран;

- исследования гидродинамических процессов в электромембранных аппаратах;

- исследования процессов в зависимости от типа наномембран и способов их укладки, количества трактов, способов промывки электродных камер.

Электромембранная установка в качестве основного элемента включает четырехтрактный электромембранный аппарат ЭМА-120/4 (рис. 2.10, 2.11). Аппарат ЭМА-120/4 представляет собой многокамерную однопакетную сборку, в которой особым способом соединены ионообменные мембраны и прокладки, образующие тракты для подачи обессоливаемых растворов. Материалы, контактирующие с растворами – химически коррозионностойкие. Кроме электромембранного аппарата, установка включает ёмкости для рабочих и промывочных растворов, насосы для циркуляции растворов, источник питания постоянного тока, приборы контроля, запорную арматуру.

Установка работает в циркуляционном режиме. Контролируется давление на входе и выходе из ЭМА, расход растворов по каждому тракту, напряжение и

сила тока в ЭМА. Для контроля за эффективностью и степенью завершенности процесса предусмотрен отбор проб растворов на химический анализ.

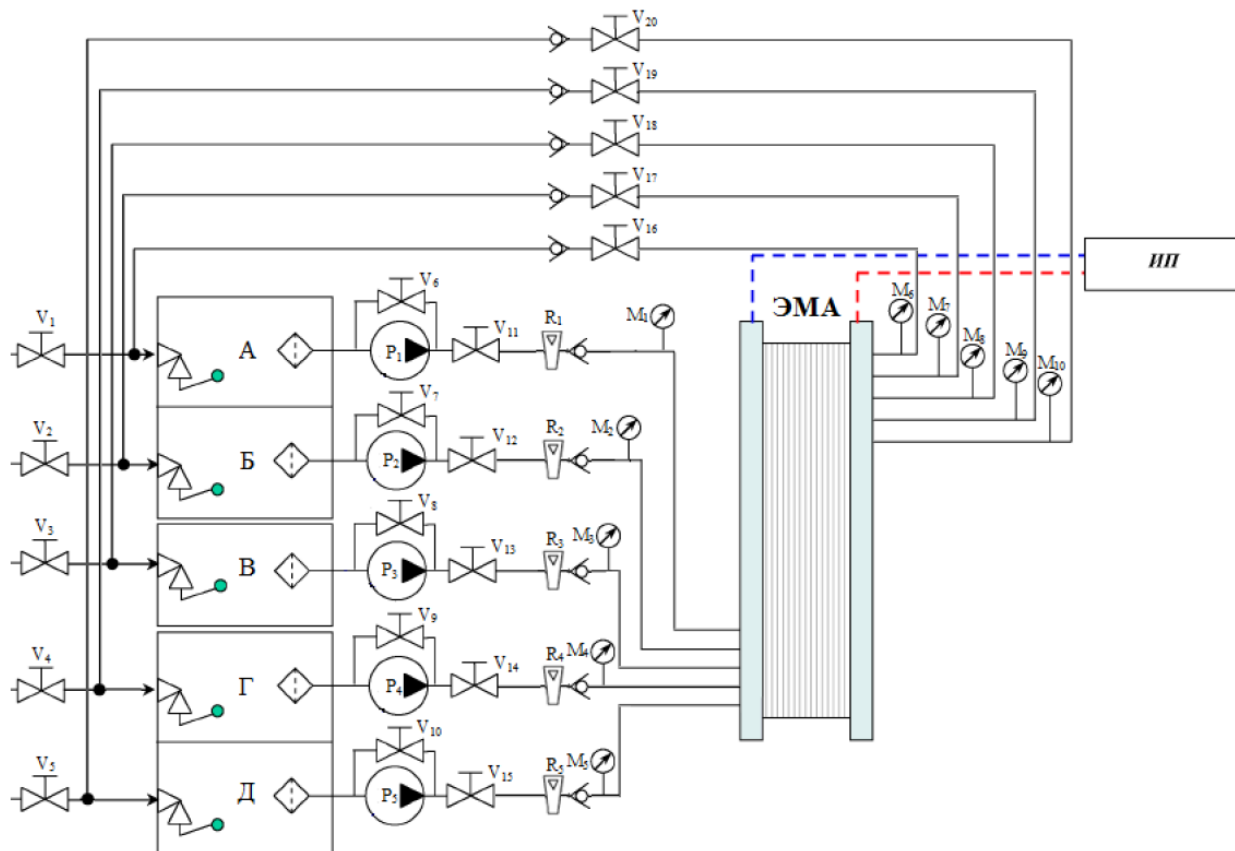
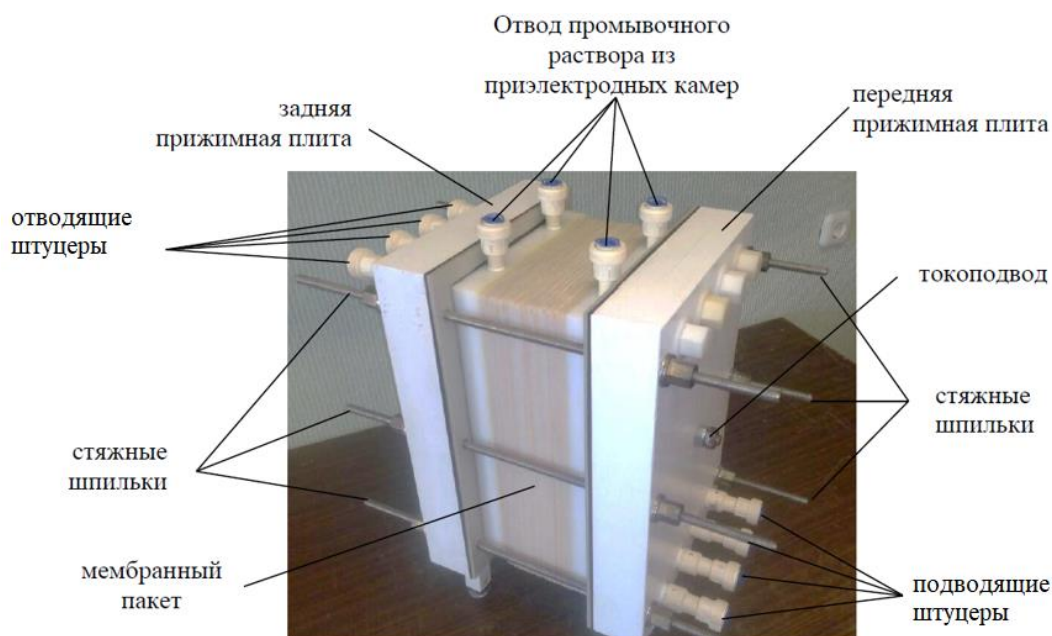


Рис. 2.10. Гидравлическая схема электромембранной установки.

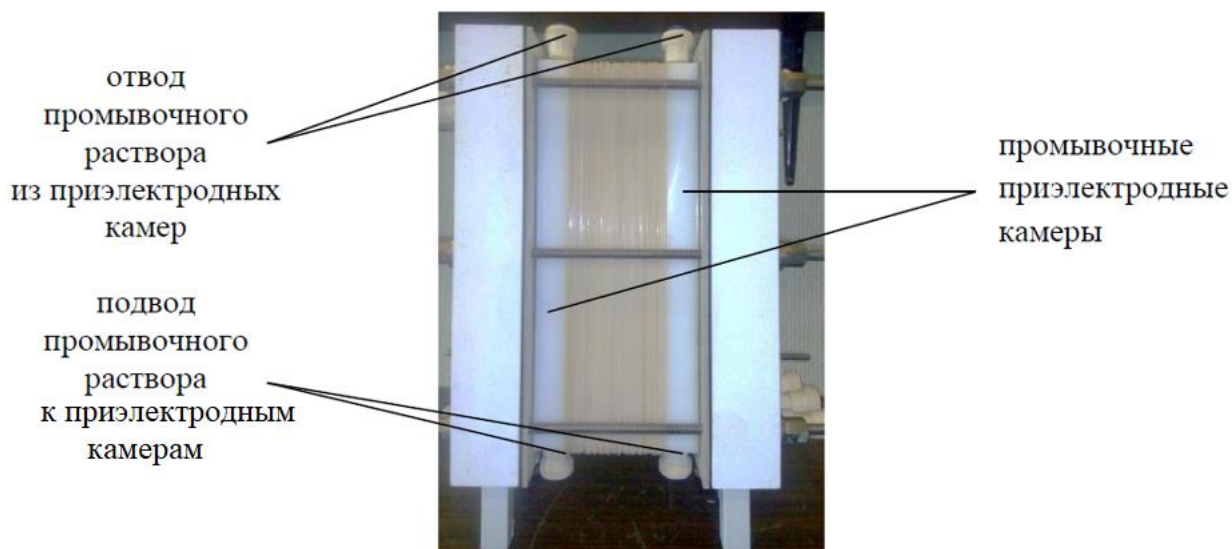
ЭМА – электромембранный аппарат; ИП – источник питания; А-Д – рабочие емкости для растворов перерабатываемого продукта и промывочного раствора; P1-P5 – насосы циркуляции рабочих растворов; V1-V5 – вентили для подачи растворов в рабочие емкости; V6-V10 – вентили байпасов насосов; V11-V15 – вентили регулировки подачи растворов на аппарат ЭМА; V16-V20 – выходные вентили после аппарата ЭМА; M1-M5 – манометры на входе в аппарат; M6-M10 – манометры на выходе из аппарата; R1-R5 – ротаметры (расходомеры).

Лабораторный электромембранный аппарат ЭМА-120/4 является специальным нестандартным изделием и позволяет осуществлять двух, трех и четырехтрактную сборку мембранного пакета с отдельной промывкой электродных камер или без нее.

Аппарат используется для физического моделирования процессов при различных способах очистки и обессоливания воды, переработки сточных вод, концентрирования водных растворов неорганических солей, разделения раствора солей на щелочной и солевой растворы.



а)



б)

Рисунок 2.11 а), б) Фотографии основных элементов аппарата ЭМА-120/4.

Конструктивно электромембранный аппарат представляет собой пакет с последовательным чередованием ионообменных мембран и межмембранных прокладок, заключенный между прижимными плитами с встроенными электродами и стянутыми с помощью шпилек (табл. 2.10).

Каждая межмембранная прокладка с двумя соседними - верхней и нижней - мембранами образует камеру, представляющую собой герметичный проточный канал, в полость которого помещены сепараторы-турбулизаторы, назначение которых создавать требуемую турбулентность потока раствора и предотвращать непосредственный контакт мембран между собой.

В межмембранных прокладках по коротким сторонам выполнены 4 отверстия, образующих при сборке по всей высоте пакетов вертикальные каналы (коллекторы- распределители) системы подвода и отвода растворов, подаваемых на переработку. У двух противоположных отверстий имеются питающие проточный канал щели.

В процессе работы растворы непрерывно протекают через соответствующие камеры аппарата. Выходящие потоки каждого тракта объединяются в сборных отводящих каналах.

Таблица 2.10

Технические характеристики электромембранного модуля для лабораторного электромембранного стенда

Характеристика электромембранного аппарата	Описание характеристики
Базовый тип электромембранного аппарата	ЭМА
Варианты сборки аппаратов: Двух-, трех- и четырехтрактный	ЭМА-120/2 ЭМА-120/3 ЭМА-120/4
Тип электромембранного аппарата	Многокамерный, однопакетный
Тип межмембранных прокладок	Проточный, с закладным сепаратором-турбулизатором
Материал прокладок и сепаратора-турбулизатора	Полиэтилен высокого давления

Тип мембран	Анионитовые – МА-40, МА-41, Ralex AM-PAD и IONSEP-НС-А; Катионитовые – МК-40, МК-41, Ralex CM-PAD и IONSEP-НС-С
Число рабочих мембран аппарата, шт.	до 120
Рабочий диапазон по производительности одного тракта (в среднем), л/час	100-800
Максимальная производительность по одному тракту, л/час	1000
Предел напряжения на электродах, В	0 – 145
Максимальный ток, А	8
Материал электродов: Катод Анод	Титан марки ВТ1 с вакуумным напылением платиной 7 мкм
Максимальная температура рабочих растворов на выходе из аппарата, град °С:	
в проточном режиме	49
в циркуляционном режиме	40
Количество емкостей, шт.	5
Манометры: количество, мм	1. АЕ 98 мм – 5 шт. 2. АЕ 60 мм – 5 шт.
диапазон измерений, МПа/бар	1. (0-0.4); 2. (0-1.0).
Тип расходомеров/ротаметров	прямоточные
Количество, шт.	5
Точность измерения, л	10.0
Трубопроводы, соединительная фурнитура, запорная арматура: материал максимальное давление, бар максимальная температура, град С	PVC, CPVC 10 82°
Насосы:	тип Grundfos UP 20-15N150, центробежные, нормально-всасывающие кислотостойкие, улучшенной стали
Фильтрующий блок: тип капсул материал	ВВ-021 10" 2 шт.; В-023 10" 1 шт. полипропилен
Количество, шт.	5
Подача раствора в аппарат	Насосами
Слив растворов из аппарата	Самотеком

2.5.3. Опытнo-промышленнaя электромембранная установка на Казанской ТЭЦ-3

Электромембранная установка включает два электромембранных аппарата ЭМА-1 и ЭМА-2 - в варианте двухтрактной сборки, насосную группу – гидравлический блок из трех насосов, фильтры тонкой очистки рециркулирующих растворов, контрольно-измерительные приборы (рис. 2.12). Оба аппарата с отдельной промывкой электродных камер.



Рис. 2.12 Блок электромембранных аппаратов.

Аппараты устанавливаются на жесткой раме-стойке, которая представляет собой сборно-разборную конструкцию для размещения гидравлического блока управления установкой, электромембранного аппарата, насосов и контрольно-измерительных приборов (табл. 2.11).

Таблица 2.11

Технические характеристики электромембранных аппаратов

Электромембранный аппарат ЭМА-1

Тип электромембранного аппарата		Многокамерный, однопакетный
Габаритные размеры аппарата в сборе	мм	850×550×400
Рабочий напор в линии исходного раствора на входе в аппарат	МПа	0,02-0,04
Максимальная температура рабочих растворов на выходе из аппарата	°С	49 - в проточном режиме
		40 - в циркуляционном режиме
Максимальная производительность по одному тракту	л/час	2500
Рабочий диапазон по производительности одного тракта	л/час	1500-2100
Мембраны		
Тип мембран		Анионитовые Ralex® AM-PAD
		Катионитовые Ralex® CM-PAD или МК-41
Размер мембран	мм	746×446×0,5-0,6
Площадь мембраны	дм ²	33,28
Число пар рабочих мембран аппарата	шт	120
Межмембранные прокладки		
Тип межмембранных прокладок		Проточный, с закладным сепаратором-турбулизатором
Материал прокладок и сепаратора-турбулизатора		Полиэтилен высокого давления
Размер межмембранных прокладок	мм	750×250×1
Электроды		
Число электродов	шт	2
Материал электродов		катод - нержавеющая сталь X18H10T
		анод - титан марки ВТ1 с вакуумным напылением платиной 7 мкм
Предел напряжения на электродах	В	0-140
Максимальный ток	А	64
Электромембранный аппарат ЭМА-2		

Тип электромембранного аппарата		Многокамерный, однопакетный
Габаритные размеры аппарата в сборе	мм	800×300×400
Максимальная температура рабочих растворов на выходе из аппарата	°С	49 - в проточном режиме
		45 - в циркуляционном режиме
Максимальная производительность по одному тракту	л/час	2200
Рабочий диапазон по производительности одного тракта	л/час	800-1900
Мембраны		
Тип мембран		Анионитовые Ralex® AM-PAD
		Катионитовые Ralex® CM-PAD
Размер мембран	мм	746×246×0,5-0,6
Площадь мембраны	дм ²	18,36
Число рабочих мембран аппарата	шт	120
Межмембранные прокладки		
Тип межмембранных прокладок		Проточный, с закладным сепаратором-турбулизатором
Материал прокладок и сепаратора-турбулизатора		Полиэтилен высокого давления
Размер межмембранных прокладок	мм	750×250×1
Электроды		
Число электродов	шт	2
Материал электродов		катод - нержавеющая сталь Х18Н10Т
		анод - титан марки ВТ1 с вакуумным напылением платиной 7 мкм
Предел напряжения на электродах	В	0-140
Максимальный ток	А	64

Установка работает в циркуляционном режиме. В передней части рамы-стойки смонтирован гидравлический пульт, оснащенный манометрами входного и выходного давления, регулировочными вентилями, расходомерами.

Для контроля за эффективностью и степенью завершенности процесса предусмотрен отбор проб растворов на химический анализ.

В нижней части рамы-стойки размещается блок с насосами для подачи рабочих растворов и промывочной воды на аппарат. Насосы оснащены байпасами, и вынесенным отдельно блоком управления насосами.

Многокамерные двухтрактные аппараты ЭМА-1 и ЭМА-2 имеют две изолированные друг от друга группы камер - тракт обессоливаемого раствора (диализатный) и тракт концентрирования (рассольный).

По тракту обессоливания аппарата ЭМА-1 подается в циклическом режиме предварительно очищенный через блок механической фильтрации рабочий раствор, содержащий в том числе щелочь, подлежащую выделению.

По тракту концентрирования - подается вода. В результате процесса при подборе определенных технологических режимов щелочь и частично другие солевые примеси удаляются из перерабатываемого рабочего раствора и переходят в тракт концентрирования. Полученный раствор после этого подвергается дополнительному концентрированию на аппарате ЭМА-2.

2.5.4. Экспериментальная опытно-промышленная электромембранная установка Нижнекамской ТЭЦ-1

Электромембранная установка ЭМУ-1 с промышленным электромембранным аппаратом ЭМА-200/2Т является специально сконструированным изделием, предназначенным для исследования процессов очистки и обессоливания воды и водных растворов, концентрирования растворов неорганических солей, корректирования рН, удаления нежелательных органических и неорганических примесей из технологических растворов, выделения щелочи из регенерационных стоков и других технологических растворов, в том числе органических, концентрирования кислот и щелочей и других промышленных целей.



Рис. 2.13 Электромембранная установка ЭМУ-1 с электромембранным аппаратом ЭМА-200/2Т в сборе

Аппарат разработан для проведения экспериментальных работ по изучению применимости процесса для различных способов очистки и обессоливания воды, переработки сточных вод, концентрирования водных растворов неорганических солей, разделения раствора солей на щелочной и солевой растворы. Возможен реверсивный электродиализ.

Аппарат представляет собой многокамерную однопакетную, двухтрактную сборку мембранного пакета, с отдельной промывкой электродных камер, в которой особым способом соединены ионообменные мембраны и прокладки проточного типа, образующие тракты для подачи рабочих растворов. Материалы, контактирующие с растворами – химически стойкие. Прокладки изготовлены из полипропилена высокого давления. Мембраны - гетерогенные ионообменные. Электроды – титан платинированный (табл. 2.12).

Технические характеристики аппарата ЭМА-200/2Т

Тип электромембранного аппарата	Многокамерный однопакетный двухтрактный с отдельной промывкой электродных камер
Размер межмембранных прокладок, мм	750×450×10
Тип межмембранных прокладок	Проточный с сепаратором
Материал рамок-прокладок	Полипропилен
Размер мембран, мм	746×446×(0,42-0,58)
Площадь мембраны	33,28 дм ²
Тип мембран	Анионитовые НС-А Катионитовые НС-С
Общее число рабочих камер, шт	200
Число рабочих камер по одному тракту, шт	100
Рабочий диапазон по производительности одного тракта в среднем, л/час	1000-2000
Максимальная производительность, л/час	3000
Длина пути в активной зоне, мм	705/795
Коэффициент использования мембран, %	71
Число электродов	4
Материал электродов	Титан с напылением платиной
Предел напряжения на электродах, В	0-300
Максимальный рабочий ток, А	30
Максимальная температура рабочих растворов на выходе из аппарата, °С	55
в проточном режиме	55
в циркуляционном режиме	45
Минимальная температура рабочего раствора при обессоливании вязких растворов на входе в аппарат, °С	35

2.6. Методы анализа многокомпонентных водных растворов и твердых материалов

Определение углерода, водорода и азота на элементном анализаторе EURO EA 3000

Элементный микроанализ на углерод, водород и азот проводился на элементном анализаторе EURO EA 3000, предназначенном для высокоточного микроопределения C, H, N, S в твердых и жидких образцах.

В основе действия прибора лежит принцип динамического сжигания во вспышке с последующим хроматографическим разделением образующихся газообразных продуктов сгорания.

Навеска вещества (1-2 мг) берется на микровесах Sartorius Mp2 в оловянную капсулу и автоматически вводится в реактор для сжигания. Синхронно с образцом подается кислород O₂. В результате экзотермического окисления оловянной капсулы достигается температура 1600-1800 °С. Разделение реакционных газов N₂, CO₂, H₂O, SO₂ происходит во встроенной газохроматографической системе, детектирование производится высокочувствительным детектором по теплопроводности. Газ-носитель – гелий. Расчет количественного содержания обеспечивается специальным программным пакетом Callidus.

Определение несгорающего остатка (зола)

Метод определения элементов, образующих золу, основан на сожжении веществ пиролизом в быстром токе кислорода при температурах порядка 1000 °С.

Анализ производится на установке для микроопределения углерода (C), водорода (H) и несгорающего остатка.

Навеску вещества (3-10 мг) сжигают в кварцевой пробирке, помещенной в трубку для сожжения, через которую проходит кислород O₂. Для сожжения используются высокотемпературные электропечи. Элементы, переходящие в

несгораемые соединения, остаются в виде золы в пробирке для разложения. Расчет количественного содержания золы ведется гравиметрическим методом.

Анализ образцов методом инфракрасной (ИК)-спектроскопии

ИК спектры всех образцов были зарегистрированы на приставке НПВО "Silver Gate" фирмы "Specac" на ИК Фурье спектрофотометре "Prestige 21" фирмы "Shimadzu". Из порошков были приготовлены эмульсии в вазелиновом масле (ВМ) и гексахлорбутадиене (ГХБД). Были зарегистрированы ИК спектры этих эмульсий.

Анализ образцов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ)

Анализ методом ВЭЖХ проводился на хроматографической системе Shimadzu LC-20 (Shimadzu, Япония) со спектрофотометрическим диодноматричным детектором. Колонка с фазой Pursuit C18 250x4,6 мм, 5 мкм (Agilent Technologies, Нидерланды). В качестве подвижной фазы использовался элюент состава вода:ацетонитрил = 85:15. Скорость потока составляла 1 мл/мин. Детектирование проводилось при длине волны 220 и 254 нм. Запись электронных спектров поглощения проводилась в режиме реального времени в момент прохождения элюента через ячейку детектора.

Пробоподготовка. К 100 мг образцов, взвешенных на электронных весах Sartorius, приливали по 1,0 мл ацетонитрила квалификации «ос. ч», взбалтывали полученную взвесь в течение 2 минут, затем переносили надосадочную жидкость в эппендорфы объемом 2 мл и центрифугировали со скоростью 13500 об/мин в течение 4 мин на микроцентрифуге «Eppendorf Mini». 50 мкл надосадочной жидкости вводили через инжектор в хроматографическую петлю объемом 20 мкл и записывали хроматограммы.

Анализ образцов методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР)

Спектры ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F , ^{31}P полученных растворов были зарегистрированы на ЯМР спектрометре Bruker Avance III 500 MHz с 5-мм, z-градиентным датчиком PABBO, при 28 °С. Химические сдвиги ^1H и ^{13}C представлены в миллионных долях от рабочей частоты прибора (м.д.) относительно сигнала тетраметилсилана (TMS) как внутреннего стандарта.

Анализ образцов методом хроматомасс-спектрометрии

Масс-спектры химической ионизации при атмосферном давлении (ХИАД) образцов были получены на квадрупольном жидкостном хроматомасс-спектрометре LCMS-2010 EV (Shimadzu) (шприцевой ввод образца, раствор в ацетонитриле, элюент – ацетонитрил/вода в соотношении 85/15, скорость потока 1,0 мл/мин, хроматографическая колонка 250x4,6 mm, 5 мкм, Pursuit C18, Agilent) в режиме регистрации положительных и отрицательных ионов при потенциале капилляра 4,5 и -3,5 кВ, соответственно. Температура капилляра интерфейса 300 °С, температура нагревателя 200 °С, температура испарителя 250 °С. Скорость потока небулизирующего (распыляющего) газа (азот) 2,5 л/мин.

2.7. Методики проведения лабораторных исследований

Химический анализ показателей качества воды проводился на основании следующих нормативно технических, регламентирующих документов:

1. "Воды производственные тепловых электростанций. Методы определения показателей качества. Методы определения щелочности, жесткости, фосфатов, окисляемости воды". РД 34-37.523.7-88, РД 34-37.523.8-88, РД 34-37.523.9-88, РД 34-37.523.10-88.

2. "Воды производственные тепловых электростанций. Методы определения показателей качества. Отбор проб, приготовление очищенной воды, определение гидразина, железа, меди, кремниевой кислоты". 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.

3. "Воды производственные тепловых электростанций. Методы определения показателей качества. Методы определения взвешенных веществ, сухого и прокаленного остатка, цинка, хлоридов, нитритов, нефтепродуктов". 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.

4. "Воды производственные тепловых электростанций. Методы определения показателей качества. Определение ЭДТА и ее солей, сульфатов, свободной угольной кислоты". ОСТ 34-70-953.19-91, ОСТ 34-70-953.20-91, ОСТ 34-70-953.21-91.

5. "Воды производственные тепловых электростанций. Методы определения показателей качества. Методы определения нитратов, кислорода, кислотности, кальция, магния". 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.

6. "Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации сульфат-иона в пробах природных и сточных вод турбидиметрическим методом". ПНД Ф 14.1:2.159-2.000.

7. "Методика выполнения измерений массовой концентрации растворенных и эмульгированных нефтепродуктов в технологических водных потоках ТЭЦ флуориметрическим методом". РД 34.37.310-97.

8. "Методика выполнения измерений содержания натрия в технологических водах ТЭЦ потенциометрическим методом с помощью лабораторных иономеров". РД 34.37.528-94.

9. "Методические указания по водно-химическому режиму оборотных систем охлаждения тепловых электростанций с градирнями". РД 34.22.103-94.

2.8. Выводы по главе 2

1. Сформирована критериальная система оценки совершенства энергопроизводства, включающая критерии экологичности, ресурсосбережения и экономичности водопользования на объектах энергетики.

2. Представлено основное оборудование, схемы и работа водоподготовительных установок, определены виды и объем сточных вод энергопредприятий, входящих в индустриально-энергетический комплекс РТ – Нижнекамской ТЭЦ-1, Казанских ТЭЦ-1, ТЭЦ-2, ТЭЦ-3, Набережночелнинской ТЭЦ, котельных ПАО «Татнефть».

3. Описаны использованные компьютерные программы для теоретических расчетов равновесного состав исследуемых систем, математического моделирования процессов, протекающих в водных системах объектов энергетики.

4. Описаны электромембранные аппараты и установки лабораторного, модельного (экспериментального), опытно-промышленного уровня инженерно-конструкторского воплощения, которые были спроектированы и сконструированы для проведения разработанных технологий.

5. Представлены методы химического анализа и приборы, с помощью которых изучался предмет исследования.

3. СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ ВОДОБОРОТА ЭНЕРГОТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМ

3.1. Системный анализ энерготехнологической системы

Энергопредприятие является производителем тепловой и электроэнергии, а также хлоробессоленной воды и пара, т.е. осуществляет энергетическое производство. Любое энергопроизводство представляет собой сложный объект, состоящий из множества аппаратов, связанных различными потоками (материальными, тепловыми, энергетическими и др.). Вместе они объединены в энерготехнологическую систему (ЭТС). Структура ЭТС включает подсистемы (отделения производства), установки, аппараты, технологические операторы (элементы), а также материальные, энергетические (тепловые), информационные и др. потоки (ЭТ связи). Для количественных расчетов проводится математическое описание элементов ЭТС с использованием систем уравнений.

Для научного описания системы применяется методический подход - системный анализ, с целью составления модели производства, отображающей его структуру и позволяющей предсказывать те или иные свойства и показатели. Построение полной модели всего производства является сложным и трудоемким процессом, поэтому в соответствии с целями и задачами настоящей работы была составлена модель части системы, включающая аппараты и связи (потоки), относящиеся к водообороту объекта энергетики.

Энерготехнологическая система (ЭТС) – совокупность аппаратов, машин и других устройств (элементов) и материальных, тепловых, энергетических и других потоков (связей) между ними, функционирующая как единое целое и предназначенная для переработки исходных веществ в продукты (тепло-, электроэнергию, пар, сточные воды и т.д.).

Элемент энерготехнологической системы может быть представлен отдельным аппаратом или их совокупностью. Энерготехнологическая система

представляет собой модель производства энергии, отображающую его структуру и позволяющую предсказывать те или иные свойства и показатели.

Этапы проведения системного анализа энерготехнологической системы:

1. Выделение элементов, определяющих свойства энерготехнологической системы, изучаемых на проводимом этапе исследования и разработки технологического процесса.

2. Установление зависимости выходных потоков от входных для каждого элемента, т.е. получение математической модели, и определение ее свойств и особенностей. Описание математической модели основывается на физико-химических и физических закономерностях, протекающих в них процессов.

3. Выделение связей между элементами, ответственных за проявление необходимых свойств энерготехнологической системы.

4. Исследование энерготехнологической системы – расчет показателей, определение свойств (особенностей), изучение развития, изменений для улучшения ее показателей и свойств.

В соответствии с законами сохранения массы и энергии для каждого элемента ЭТС в стационарном состоянии должны соблюдаться следующие соотношения:

Сохранения массы для потоков

$$\sum G_{j, \text{ВХ}} = \sum G_{l, \text{ВЫХ}} \quad (3.1)$$

Сохранение массы для каждого i -го компонента

$$\sum G_{ij, \text{ВХ}} + \sum G_{ik, \text{ИСТ}} = \sum G_{il, \text{ВЫХ}} \quad (3.2)$$

Сохранение энергии

$$\sum Q_{j, \text{ВХ}} + \sum Q_{k, \text{ИСТ}} = \sum Q_{l, \text{ВЫХ}}, \quad (3.3)$$

где $G_{j, \text{ВХ}}$, $G_{l, \text{ВЫХ}}$ – массы входящих и выходящих потоков;

$G_{ij, \text{ВХ}}$, $G_{il, \text{ВЫХ}}$ – массы i -го компонента во входящих и выходящих потоках;

$G_{ik,ист}$ - источники i – го вещества внутри системы в результате, в основном, химических превращений (для образующихся веществ $G_{ik,ист} > 0$, для расходуемых - $G_{ik,ист} < 0$, для нереагирующих - $G_{ik,ист} = 0$);

$Q_{j,вх}, Q_{l,вых}$ – теплота входящих и выходящих потоков;

$Q_{k,ист}$ – источники теплоты внутри системы, которыми могут быть химические реакции, фазовые превращения, изменения импульса потока (сжатие, расширение).

3.1.1. Иерархическая структура индустриально-энергетического комплекса региона РТ

Все производственные мощности региона в совокупности представляют собой индустриально-энергетический комплекс (ИЭК), который состоит из взаимосвязанно работающих промышленного сектора и энергосистемы (рис. 3.1).

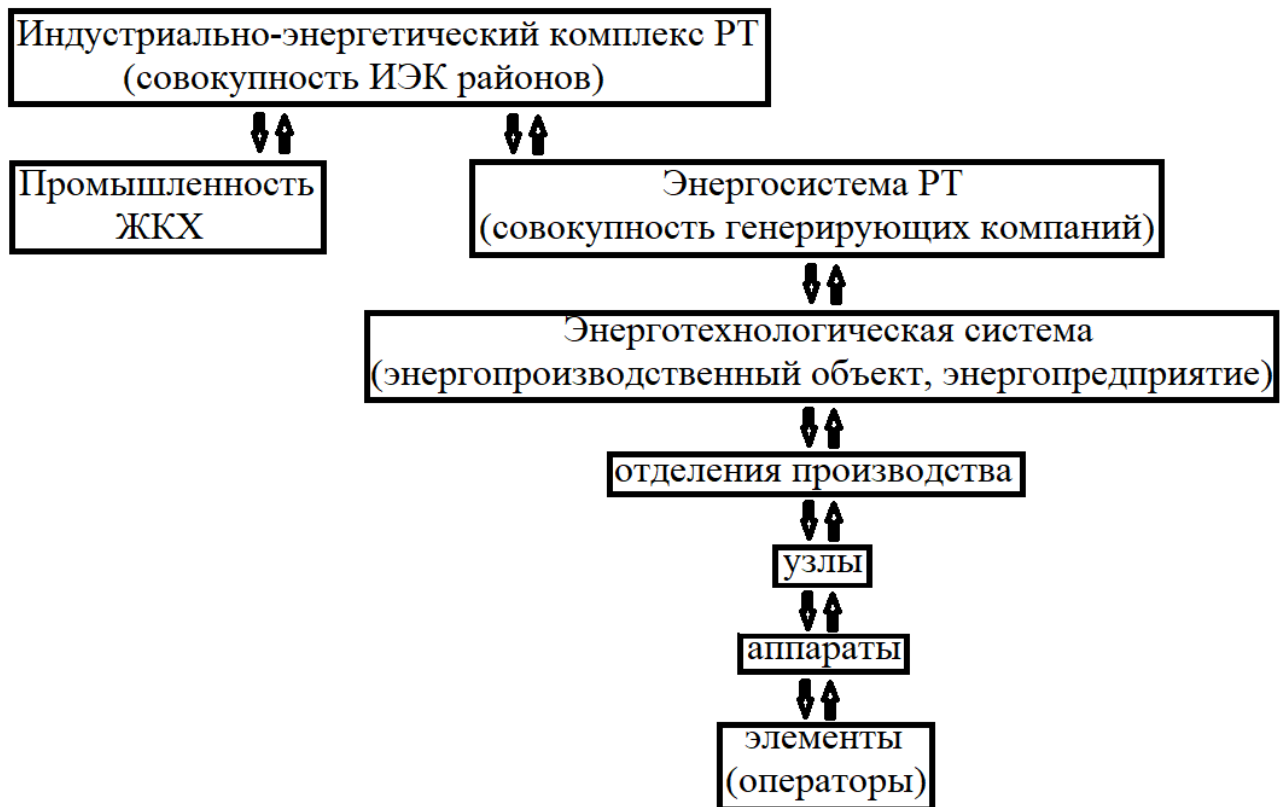


Рис. 3.1. Иерархическая структура индустриально-энергетического комплекса региона

Звеном энергосистемы является энергопредприятие или энергопроизводственный объект, который можно методологически охарактеризовать как энерготехнологическую систему (ЭТС), представляющую в совокупности все процессы, происходящие на энергопредприятии.

ЭТС состоит из отделений производства (подсистем), которые выполняют одну из основных технологических функций: система технического водоснабжения, водоподготовка, парогенерация, централизованное теплоснабжение.

Отделение производства (подсистема) подразделяется на узлы (установки, блоки). Узел выполняет конкретный процесс от начала до конца и имеет относительную независимость от других установок: система оборотного охлаждения, блок предварительной очистки, блок химобессоливания, термообессоливающий комплекс, конденсатоочистка, шламоотвал.

Узел представлен совокупностью аппаратов, каждый из которых обеспечивает один или несколько технологических процессов: осветлитель, башенная градирня, паровой котел, конденсатор турбины, механический фильтр, Н-катионитный фильтр, обратноосмотический аппарат, деаэратор и др.

Мельчайшая единица ЭТС - технологический оператор (элемент) - представляют определенную зону аппарата, выполняющую одну стандартную технологическую операцию или одну из функций аппарата: деление, смешение, накопление потоков, массообмен, теплообмен, химическая реакция, фазовое превращение.

3.1.2. Номенклатура элементов и потоков (связей) ЭТС

Поскольку технологические воды на объектах энергетики отличаются многообразием, а их обозначение на разных ТЭЦ, как правило, не совпадает, представляется актуальным ввести научно-обоснованную систему обозначений.

Последняя буква обозначает агрегатное (фазовое) состояние и происхождение потока

В – вода

П – пар

К – конденсат

Ш – шлам

Р – раствор

А – air (газ, воздух)

R – reagent

Вторая буква с конца означает местоположение, принадлежность к основному потоку, установке, подсистеме

И – исходная

Ц – циркуляционная

Тс – теплосетевая

О – обессоленная

У – умягченная

К – котловая

С – сточная

Р – регенерационный

П – производственный

Оч – очищенный

Ос – осветленный

Т – турбинный

ИК – известково-коагулированный

Дк – декарбонизованная

Третья буква с конца означает способ обработки, название входящих/выходящих потоков

П – подпиточная, питательная

Д – добавочная

Пр – продувочная

Р – рециркуляционная

Х – химически обработанная

Т – термически обработанная

ОО – обратноосмотически обработанная

Ос – осветленная

ИК - известково-коагулированная

О – охлаждающая

Ч – частично

Н₁ – Н₁-катионированная

Сокращенные названия потоков:

ИВ – исходная вода

ДВ – добавочная вода

ЦВ – циркуляционная вода

ЦВП – циркуляционной воды пар

КУЦВ – капельный унос циркуляционной воды

ПрЦВ – продувочная циркуляционная вода

ИКВ – известково-коагулированная вода

ОсВ – осветленная вода

ПрВ – продувочная вода

ШВ – шламовые воды

ВзВ – взрыхляющие воды

ДкВ – декарбонизованная вода

УВ – умягченная вода

ХОВ – химически обессоленная вода

ЧОВ – частично обессоленная вода

ТВ – техническая вода

ХочВ – химически очищенная вода

ВШВ – возврат шламовых вод

ВК – возвратный конденсат

ОчК – очищенный конденсат

ТК – турбинный конденсат

ВШ – влажный шлам

СШ – сухой шлам
ПШ – прокаленный шлам
ТсВ – теплосетевая вода
ПТсВ – подпиточная теплосетевая вод
ТОВ – термически обессоленная вода
АВ – атмосферная вода
РР – регенерационный раствор
ОРР – отработанный регенерационный раствор
ЖОРР – жесткий отработанный регенерационный раствор
КОРР – кислый отработанный регенерационный раствор
НОРР – нейтральный отработанный регенерационный раствор
ЩОРР – щелочной отработанный регенерационный раствор
ЗСВ – замазученные сточные воды
ПКВ – питательная котловая вода
ПрКВ – продувочная котловая вода
КООВ – концентрированная обратноосмотическая вода
ПООВ – пермеатная обратноосмотическая вода
КЭДВ – концентрированная электродиализная вода
ДЭДВ – дилуатная электродиализная вода

Сокращенные названия подсистем:

СТВ – система технического водоснабжения
ВП – водоподготовка
ТС – теплосеть
ПГ – парогенерация

Сокращенные названия установок (узлы, блоки):

СОО – система оборотного охлаждения КТ и др. оборудования
ПО (У₁, У₂, ..) – предварительная очистка для установок У₁, У₂, ...
БПО – блок предочистки

ШО – шламоотвал

ХОУ – химически обессоливающая установка

ТОК – термообессоливающий комплекс

ХПУ – химически подготовительная установка (для подпитки теплосети)

ООУ – обратноосмотическая установка

КОУ – конденсатоочистительная установка

Сокращенное название аппаратов:

Т – турбина

КТ – конденсатор турбин

Г – градирня

Осв – осветлитель

Б – бак

Ф – фильтр

МФ – механический фильтр

ЗФ – засыпной фильтр

ИФ – ионитный фильтр

НаФ – Na-катионитный фильтр

Н₁Ф – Н – катионитный фильтр I ступени

ДК – декарбонизатор

ДА – деаэратор

ВДА – воздушный деаэратор

Н – насос

ЦН – циркуляционный насос

К – котел

ПВК – пиковый водогрейный котел

ПК – паровой котел

БК – барабанный котел

Сокращенное название элементов:

ДП – делитель потока на аппараты

СП – смеситель потоков

НП – накопитель потока

МО – массообмен

ТО – теплообмен

ХП – химическое превращение

ФП – фазовое превращение

ОП – переменна объема

3.1.3. Математическая модель энерготехнологической системы

Математическая модель ЭТС описывается в виде системы уравнений:

1. Для элементов ЭТС (технологических операторов)

$$\vec{Y}_l = F_l(\vec{X}_l, \vec{U}_l), \quad (3.4)$$

где F_l – функциональная зависимость,

\vec{Y}_l – вектор выходных параметров,

\vec{X}_l – вектор входных параметров,

\vec{U}_l – вектор управляющих параметров,

l – принимающий элемент.

2. Для связей (или потоков) уравнения передачи потока

от k -го элемента l -ому элементу

$$\vec{X}_{kl} = ||\alpha_{kl}|| \vec{Y}_{kl}, \quad (3.5)$$

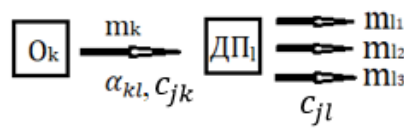
где \vec{Y}_{kl} – вектор выходных параметров с k -го (подающего) элемента,

\vec{X}_{kl} – вектор входных параметров на l -ый элемент,

$||\alpha_{kl}||$ – матрица коэффициентов передачи потока между элементами.

Уравнения для расчета потоков на технологические элементы:

1). Для элементов, подающих поток, на элемент деления потоков (ДП)



Массопоток m (т/ч) записывается как

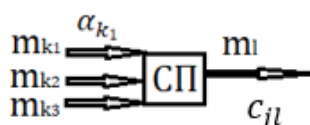
$$m_k = \alpha_{kl} \times \sum_n m_{l,n}, \quad (3.6)$$

где α_{kl} -коэффициент передачи потока с k -го на l -ый элемент.

$$c_{jk} = c_{jl} \quad (3.7)$$

Концентрации j компонента с k элемента при передаче на l элемент (ДП) не изменяются.

2). Для элементов смешения потоков (СП)



$$m_l = \sum_1^n m_{k,n} \quad (3.8)$$

$$m_{k,n} = \alpha_{k1} \times V_{k,n} \times m_l, \quad (3.9)$$

где $V_{k,n}$ - доля участия n -го потока в общем потоке.

$$c_{jl} = \frac{m_{k1} \times c_{jk1} + m_{k2} \times c_{jk2} + \dots}{\sum m_{kn}} = \frac{\sum m_{kn} \times c_{jkn}}{\sum m_{kn}} \quad (3.10)$$

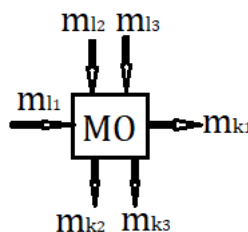
3). Для элемента химический реактор (ХР) массопоток и концентрация компонентов (с)

$$m_k = m_l \quad (3.11)$$

$$c_{jl} = c_{jk} \pm \Delta c_{jk}, \quad (3.12)$$

где Δc_{jk} - источник вещества.

4). Для элемента массообмена (МО)

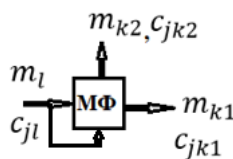


$$\sum_1^n m_l = \|\alpha_{kl}\| \sum_1^m m_k \quad (3.13)$$

$$\sum_1^n m_l \times c_{jl} = \|\alpha_{kl}\| \sum_1^m m_k \times c_{jk} \quad (3.14)$$

Здесь два или несколько независимых потоков, между которыми есть передача массы вещества или/и воды.

Например, расчет элемента массообмена (механического фильтра) при взрыхлении «прямой» водой осуществляется по соотношениям:



$$m_l = m_{k1} + m_{k2} \quad (3.15)$$

$$m_{k2} = m_l \times \beta \quad (3.16)$$

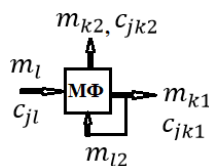
$$m_{k1} = m_l - m_{k2} \quad (3.17)$$

$$c_{jk1} = const \quad (3.18)$$

$$c_{jk2} = \frac{m_l \times c_{jl} - m_{k1} \times c_{jk1}}{m_{k2}} \quad (3.19)$$

$$\beta = \frac{m_{k2}}{m_l} \quad (3.20)$$

Расчет элемента массообмена при взрыхлении «обратной» водой, при известных m_{k1} , c_{jk1} , β (β - доля потока на рециркуляцию), осуществляется по соотношениям:



$$m_l = m_{k1} + m_{k2} \quad (3.21)$$

$$m_{k2} = m_{l2} \quad (3.22)$$

$$m_{k2} = m_{k1} \times \frac{\beta}{(1-\beta)} \quad (3.23)$$

5). Для элемента накопитель потока (НП)

$$M_k = m_l \times t \quad (3.24)$$

Если происходит отвод потоков, то

$$M_k = (m_l - m_k) \times t \quad (3.25)$$

$$c_{jk} = c_{jl} \quad (3.26)$$

Технологическая схема с рециркуляцией потоков и принцип расчета рециркуляции в матричной форме представлены на рис. 3.1, 3.2.

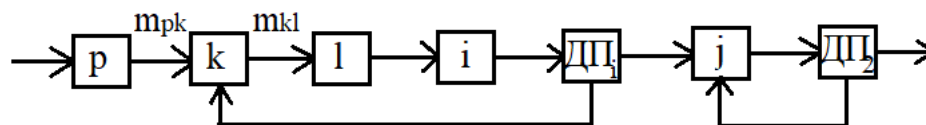


Рис. 3.1. Общий вид технологической схемы цепочки аппаратов с рециркуляцией потоков

Элемент (оператор ЭТС)	k	l	i	ДП ₁	j
p	1				
k		1			
l			1		
i				1	
ДП ₁	1				1
ДП ₂					1

Рис. 3.2. Матрица передачи потоков фрагмента технологической схемы с рециркуляцией

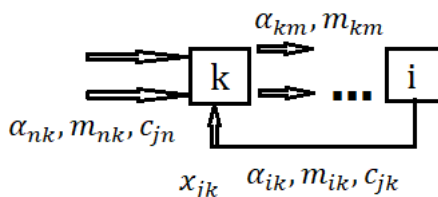
Уравнение для расчета массопотока в технологической схеме с рециркуляцией имеет вид:

$$\alpha_{kl} \times m_{kl} = \alpha_{pk} \times m_{pk} + \alpha_{ДП1k} \times m_{ДП1}, \quad (3.27)$$

где α_{pk} - коэффициент передачи потока от p -го элемента на k -тый.

Уравнения для расчета концентрации компонентов в элементах технологической схемы с рециркуляцией можно разделить на два варианта в зависимости от вида измеряемых показателей:

I вариант. Известна концентрация j -ой компоненты (c_j) на i -ом элементе, с которого начинаются реакции:



$$x_{jk} = \frac{\sum \alpha_{nk} \times m_{nk} \times c_{jn} + \alpha_{ik} \times m_{ik} \times c_{jk}}{\sum \alpha_{km} \times m_{km}}, \quad (3.28)$$

где x_{jk} - концентрация j -ой компоненты в k -ом элементе,

$\alpha_{nk}, m_{nk}, c_{jn}$ - характеристики входящих компонент,

$\alpha_{ik}, m_{ik}, c_{jk}$ - характеристики компонент с рециркулирующим потоком,

α_{km}, m_{km} - характеристики компонент выходящих потоков.

II вариант. Известна доля остатка j -ой компоненты на i -ой стадии (элементе) (β_{ji}):

$$x_{jk} = \frac{\sum \alpha_{nk} \times m_{nk} \times c_{jn}}{\sum \alpha_{km} \times m_{km} - \beta_{ji} \times m_{ik}} \quad (3.29)$$

Обозначения и функции технологических элементов представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1

Технологически элементы ЭТС

№	Обозначение	Название элемента
1		Делитель потока
2		Смеситель потока
3		Массообмен
4		Химическое превращение
5		Накопитель потока
6		Теплообмен
7		Фазовое превращение
8		Перемена объема

3.4. Системный анализ водооборота технологических вод Нижнекамской ТЭЦ-1

Сточные воды Нижнекамской ТЭЦ подаются на блочные очистные сооружения ОАО «Нижнекамскнефтехим», которые после очистки сбрасываются в природные водоемы. Очистка на блочных очистных сооружениях не обеспечивает сокращение высокой минерализации сточных вод, в которых отмечается превышение ПДК по некоторым химическим компонентам (табл. 3.2). Следствием является повышение минерализации природных водоисточников (р. Кама), за что Нижнекамская ТЭЦ-1 платит большие штрафы [131].

Таблица 3.2

Источники (составляющие) химически загрязненных сточных вод водоподготовки Нижнекамской ТЭЦ-1

Источник жидких отходов	Солесодержание отходов, г/л	Объем отходов, т/ч	% от стока
ОРР Na-катионитных фильтров	60	2,1	0,5
ОРР H-катионитных фильтров	35	26,3	6,3
ОРР An-фильтров	40	25	6,0
Отмывочные воды ионитных фильтров	менее 0,1	365,6	87,3
Суммарно:		419	100

3.2.1. Компонентный баланс технологических вод Нижнекамской ТЭЦ-1

Основные реагенты, используемые для обработки воды на станции – это сульфатсодержащие соединения – сульфат железа и серная кислота. Кроме того, сброс сульфатов со сточными водами представляет наибольшую проблему в связи со значительными штрафами, которые станция платит за превышение установленных нормативов предельно допустимых сбросов по отдельным

компонентам, включая характерные для сбросов сульфаты. Поэтому балансу по сульфатам уделено особое внимание (табл. 3.3).

Источники поступления сульфатов в воду НК ТЭЦ-1:

1) Содержание сульфатов в исходной воде, поступающей на предочистку составляет 49,6 мг/л.

2) С коагулянтом (FeSO_4) на предочистке при дозе коагулянта $D_K \approx 0,5$ ммоль-экв/л ($M_{\text{FeSO}_4^{2-}} = 48$ г/моль-экв), добавка сульфатов ($\Delta C_{\text{SO}_4^{2-}, k}$) составляет

$$M_{\text{FeSO}_4^{2-}} \cdot D_K = 24 \text{ г/м}^3 \quad (3.30)$$

Удельный расход серной кислоты на регенерацию ($Y_{\text{H}_2\text{SO}_4}$) по данным химического цеха составляет 2,29 моль-экв/моль-экв катионов. При содержании катионов (C_{cat}) в исходной воде 2,7 ммоль-экв/л добавка сульфатов при регенерации серной кислотой H_2SO_4 в расчете на 1 м³ осветленной воды составит

$$C_{\text{cat}} \cdot Y_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot M_{\text{FeSO}_4^{2-}} = 296,8 \text{ (мг/л)} \quad (3.31)$$

3) Итого, поступление сульфатов на ХОУ с осветленной водой с расходом $Q_{\text{осв}} = 2868$ т/ч с коагулянтом и серной кислотой (H_2SO_4) на регенерацию составляет (рис. 3.3):

$$m_{\text{SO}_4^{2-}} = (\Delta C_{\text{SO}_4^{2-}, k} + C_{\text{SO}_4^{2-}, \text{ИВ}} + \Delta C_{\text{SO}_4^{2-}, \text{pp}}) \cdot Q_{\text{осв}} = 1062,2 \text{ кг/ч} \quad (3.32)$$

Принимаем, что ХОВ сульфатов не содержит. Все сульфаты уходят с ХОУ со сточными водами. Объем сточных вод с ХОУ составляет 419 т/ч. Таким образом, содержание сульфатов в стоке ХОУ:

$$C_{\text{SO}_4^{2-}, \text{СВ}} = m_{\text{SO}_4^{2-}} / Q_{\text{осв}} = 1062 \text{ кг/ч} / 419 \text{ т/ч} = 2534 \text{ г/м}^3 \quad (3.33)$$

Таблица 3.3

Баланс сульфатов в водах ионитной химообессоливающей установки НК ТЭЦ-1

Наименование воды	Расход воды, т/ч	Содержание SO_4^{2-} , мг/л
ХОВ	2448	0
РР	25	296,8
ОсвВ	2868	73,6
СВ	419	2535

За счет разбавления другими стоками содержание сульфатов в общем стоке будет составлять:

$$2535 \cdot \frac{419 \text{ т/ч}}{490 \text{ т/ч}} = 2168 \frac{\text{мг}}{\text{л}} \quad (3.34)$$

Полученная цифра полностью совпадает с реальными цифрами содержания сульфатов в сточных водах НК ТЭЦ-1.

Данные по балансу сульфатов сведены в таблицу 3.4 и рис. 3.3.

Выход сульфатов со станции на 99 % происходит со сточными водами, на 1% с капельным уносом с башенной градирни и подпитки теплосети.

На рисунке 3.4 схема оборота технологических вод Нижнекамской ТЭЦ-1 представлена в виде совокупности элементов энерготехнологической системы.

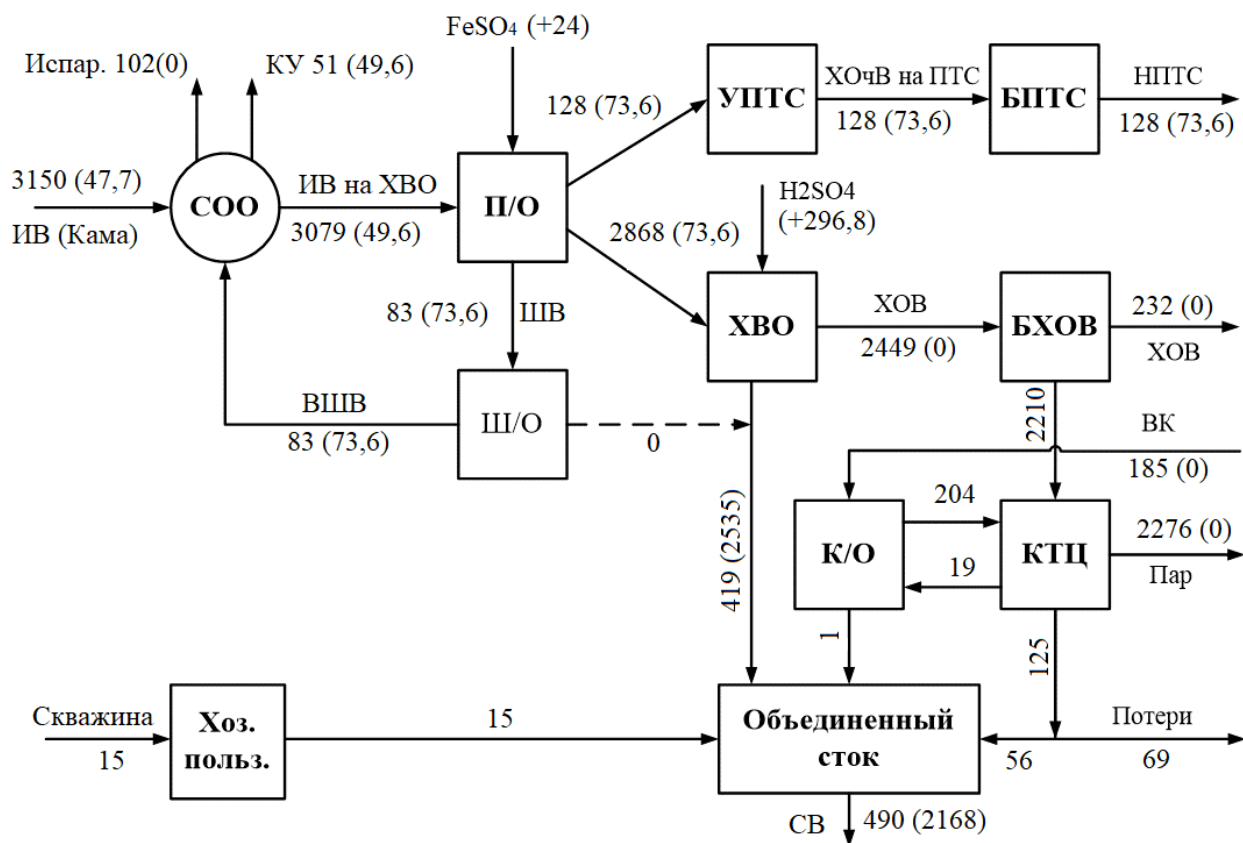


Рис. 3.3. Функциональная схема оборота технологических вод Нижнекамской ТЭЦ-1. Баланс воды указан в т, содержание сульфатов (г/м³) указано в круглых скобках

СОО – система обратного охлаждения

П/О – предочистка

Ш/О –шламоотвал

УПТС – установка подпитки теплосети

ХВО – химводоочистка

БХОВ – бак химически обессоленной воды

БПТС – бак подпиточной теплосетевой воды

К/О – конденсатоочистка

КТЦ – котло-турбинный цех

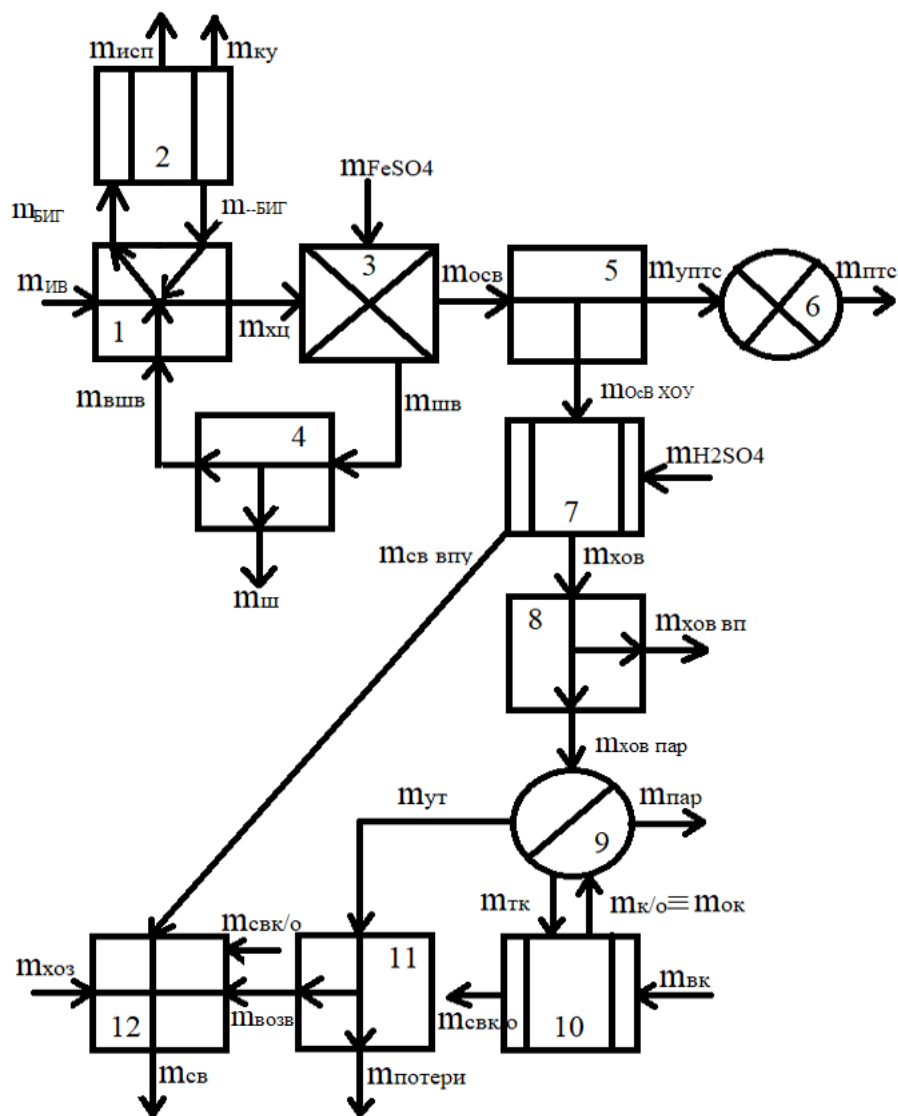


Рис. 3.4. Операторная схема оборота технологических вод НКТЭС-1

- 1 – система обратного охлаждения - элементы смешения и разделения
- 1 – башенная испарительная градирня – элементы массообмена и разделения
- 2 – осветлитель – элемент химического превращения
- 3 – шламоотвал – элемент разделения потоков
- 4 – элемент разделения потоков
- 5 – деаэратор и конденсатор турбин – элемент теплообмена
- 6 – ионитные фильтры химобессоливающей ВПУ - элемент массообмена
- 7 – элемент разделения
- 8 – парогенератор – элемент фазового превращения
- 9 – конденсатоочистка - элемент массообмена
- 10 – элемент разделения потоков

11 – элемент смешения потоков

ХОВ – химически обессоленная вода, ВП – внешний потребитель, исп – испарения, КУ – капельный унос, ИВ – исходная вода, ХЦ – химцех, ВШВ – возврат шламовых вод, Ш – шлам, ОсВ – осветленная вода, УПТС – установка подпитки теплосети, СВ – сточные воды, ут – утечки, ТК – турбинный конденсат, ОК – очищенный конденсат, к/о – конденсатоочистка, ВК – возвратный конденсат

Таблица 3.4

Расчетные значения водооборота Нижнекамской ТЭЦ-1 по сульфатам

Поток	Расход воды т/ч	Содержание SO_4^{2-} , г/т	Расход SO_4^{2-} , кг/ч	% от общего поступления/выхода
$m_{ИВ}$	3150	47,7	150,3	14
$m_{ВШВ}$	83	73,6	6,1	
$m_{Исп}$	102	0	0	0
$m_{КУ}$	51	49,6	2,5	0,23
$m_{ХЦ}$	3079	49,6	152,7	
m_{FeSO_4}	3079	24	74	6,8
$m_{ОсВ}$	2996	73,6	220,5	
$m_{ШВ}$	83	73,6	6,1	
$m_{УПТС}$	127	73,6	9,3	0,86
$m_{ОсВХОУ}$	2868	73,6	211	
$m_{H_2SO_4}$	2868	296,8	851	79,2
$m_{СВХОУ}$	419	2535	1062,2	98,8
$m_{ХОВ}$	232	0	0	0
$m_{СВ}$	490	2168	1062,3	98,8
$m_{поступление}$			1075	100
$m_{выход}$			1074,8	100

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 реагентов (H_2SO_4 , $FeSO_4$).

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 предочистки (ОсВ). Дополнительное поступление Na^+ со щелочью в расчете на 1 тонну осветленной воды на производство ХОВ проводится по данным химцеха (ХЦ) НК ТЭЦ-1 (удельный расход $NaOH$ на регенерацию 1,81). Весь Na^+ в виде концентрата солей образуется при регенерации $А_{Н1}$ и $А_{Н2}$, а также на первой ступени при регенерации $Н_1$.

Концентрат солей натрия предполагается использовать для предварительной регенерации H_1 .

Таблица 3.5

Баланс анионов в водах НК ТЭЦ-1

Квартал	SO_4^{2-} , ммоль/л (ммоль-экв/л)			Cl^- , ммоль/л			Σ анионов сильн. кислот (ΣAn), ммоль-экв/м ³
	р.Кама	ИБ в ХЦ	ОсвВ	р.Кама	ИБ в ХЦ	*ОсвВ	На 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

* Доза коагулянта (D_K) ($FeSO_4$) = 0,5 ммоль-экв / м³ соответствует 24 г SO_4^{2-} /м³
 $C_{SO_4^{2-}}(OсвВ) = C_{SO_4^{2-}}(ИБ) + D_K$

Таблица 3.6

Баланс катионов в водах НК ТЭЦ-1

Квартал	$Ж_0$, ммоль-экв / т			Na^+ , ммоль-экв / т			* Поступление Na^+ с $NaOH$, ммоль-экв / т	ΣNa^+ (ОсвВ+РР) ммоль-экв/т
	р.Кама	ИБ в ХЦ	ОсвВ	р.Кама	ИБ 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 $NaOH = \Sigma An (OсвВ) \cdot Y_{NaOH}$,

где Y_{NaOH} – удельный расход $NaOH$ на регенерацию, ммоль-экв/ммоль-экв;

$\Sigma An (OсвВ)$ – сумма анионов сильных кислот, ммоль-экв/т,

РР – регенерационный раствор.

По расчетным данным (табл. 3.6) ионов натрия в концентрате, образующемся при регенерации анионитных фильтров, с избытком хватает для вытеснения ионов жесткости с H_{II} , H_I и Na -фильтров, следовательно, необходимости в закупке $NaCl$ нет.

По результатам химического анализа и математического расчета водоконтактного баланса сточных вод установок и аппаратов

водоподготовительных узлов и водооборотных подсистем Нижнекамской ТЭЦ-1 сформулированы основные проблемы водопользования.

-Большой объем высокоминерализованных сточных вод с водоподготовительных установок ХВО-1 и 2 на Нижнекамской ТЭЦ-1. В среднем их объем составляет более 400 т/ч или до 25 % от производства химобессоленной воды ХОВ;

-Содержание сульфатов в сточных водах на Нижнекамской ТЭЦ-1 сильно завышено и составляет порядка 2200 мг/л. За превышение сброса сульфатов со сточными водами Нижнекамская ТЭЦ-1 выплачивает штрафы, составляющие более 100 млн. руб./год;

-Высокий удельный расход химических реагентов, в том числе серной кислоты, и натриевой щелочи на регенерацию;

- Необходимость увеличения производства ХОВ. При этом на станции существует недостаток площадей и оборудования;

- Большой объем щелочных жидких отходов, являющихся перспективными для электромембранной переработки.

3.2.2. Анализ состава фракций отработанных регенерационных растворов анионитных фильтров

Детальный анализ структуры водооборота ТЭЦ показывает, что классификация водных потоков, несмотря на их многочисленность (раздел 3.1.2), не полностью учитывает все многообразие. Основные потоки при их схожести могут иметь довольно различный фракционный состав. Рассмотрим на примере щелочных отработанных регенерационных растворов (ЩОРР) Ан-фильтров.

Для определения возможности выделения щелочного раствора и его повторного использования в цикле станции был проведен анализ технологии регенерации анионитных фильтров ВПУ, определение качественного и количественного состава ЩОРР.

По существующей технологии на химобессоливающей ВПУ [122] Нижнекамской ТЭЦ-1 регенерация анионитных фильтров проводится по блочной схеме 2-3 % щелочью последовательным пропусканием сначала через фильтр второй ступени ($А_{нII}$), а затем первой ступени ($А_{нI}$). $А_{нI}$ – прямоточный, диаметром 3,4 м загружен слабоосновным анионитом объемом загрузки 18,2 м³ и высотой – 2,0 м, $А_{нII}$ – противоточный диаметром 3,0 м загружен сильноосновным анионитом объемом 5,65 м³ с высотой 0,8 м. Совместную регенерацию фильтров $А_{нI}$ и $А_{нII}$ проводят 2-3 % раствором щелочи последовательным пропусканием по линии $А_{нII}$ - $А_{нI}$ -БН (БН – бак-нейтрализатор). Вытеснение щелочного отработанного раствора (ЩОРР) и отмывку фильтров проводят частично-обессоленной водой (ЧОВ) – полупродуктом обессоливающей ВПУ. Вся вода ЩОРР и большая часть отмывочных вод сбрасывается на нейтрализацию. Последнюю часть отмывочных вод (с щелочностью менее 200 мкмоль-экв/л) собирают в бак собственных нужд для повторного использования, например, взрыхления анионитных фильтров. Отмывка фильтров осуществляется декарбонизованной водой.

Анализ выходных концентрационных кривых (рис. 3.5) показывает, что вода в ходе регенерации анионитных фильтров выходит с $А_{нI}$ в виде практически равных по объему отдельных фракций с характерным химическим составом (табл. 3.7). Фракции образуются по принципу вытеснения.

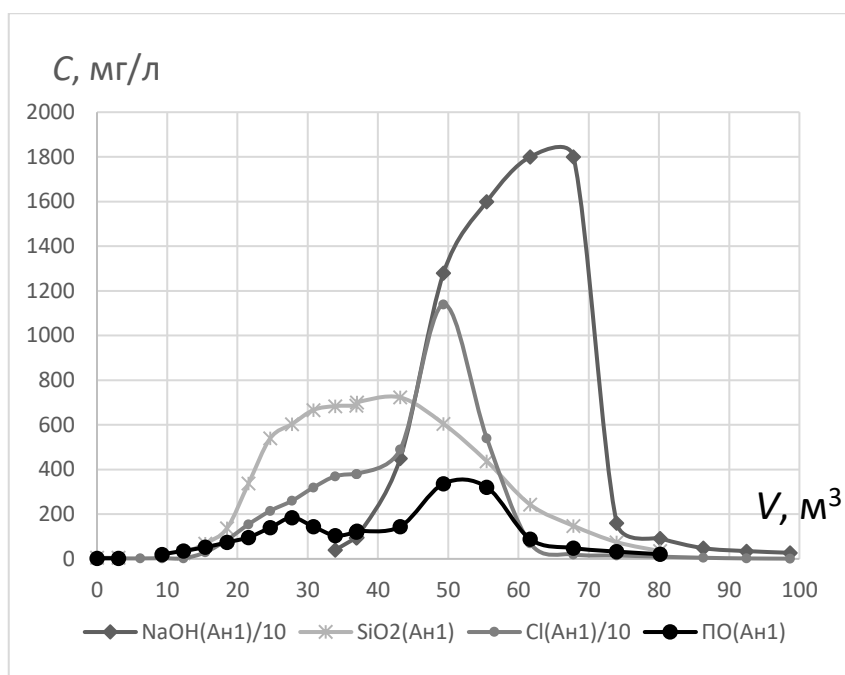


Рис. 3.5. Выходные кривые концентрации компонентов при совместной регенерации анионитовых фильтров по схеме РР- АнII-АнI блочной обессоливающей ВПУ Нижнекамской ТЭЦ.

Таблица 3.7

Характеристика фракций воды на выходе с АнI при совместной регенерации и отмывке анионитовых фильтров блочной обессоливающей ВПУ Нижнекамской ТЭЦ-1

фракции	объем	цвет	pH	Щ _{ф/ф} , моль-экв/л	УЭП, мСм/см	ПО, мгО ₂ /л	Cl, мг/л	SiO ₂ , мг/л
1	20 т	прозрачный	7,2	0	1	3	20	5
2	30-35 т	Светло-желтый	8	0,0004	39	128	2500	500
3	20 т	Черно-коричневый	12,82	0,4	120	384	5500	650
4	20 т	желтый	12,6	0,212	55,1	100	≈1000	150
5	20 т	Светло-желтый	12,34	0,02	5,2	5	10	20

Щ_{ф/ф} - щелочность по фенолфталеину, УЭП – удельная электропроводность, ПО – перманганатная окисляемость

При проведении регенерации первые 20 тонн вытесняется практически чистая, нейтральная вода (фракция 1, «чистая» вода). Это остатки отмывочных

вод, вытесняемых с фильтров. Далее, выходят 30 – 35 т нейтрального солевого раствора. Это в основном натриевые соли сильных кислот (серной и соляной) с примесями кремниевых кислот (фракция 2, нейтральный «мягкий» раствор). Далее на выходе определяется раствор черного цвета со щелочной рН, загрязненный «снятыми» с фильтров примесями – анионами сильных кислот и органическими веществами (фракция 3, «грязная щелочь»). После этого содержание примесей резко снижается, начинает выходить фракция «условно чистой» щелочи (фракция 4). Доля щелочи в фракции №4 составляет порядка 30 % от исходного количества щелочи, подаваемой на регенерацию, а концентрация в ней примесей составляет не более 5 масс. %. И последняя фракция №5 – щелочные отмывочные воды с низким содержанием и примесей и щелочи.

Анализ материального баланса регенерации показывает, что на регенерацию фильтров $A_{нI}$ расходуется 6 ± 3 % от исходного количества подаваемой на регенерацию щелочи. Основное количество подаваемой щелочи (до 50 %) расходуется на регенерацию фильтров $A_{нI}$. Таким образом, коэффициент использования щелочи непосредственно на регенерацию – чуть более 50 %. Соответственно, потери щелочи, отправляемые с ЩОРР и ЩОВ на нейтрализацию, составляют около 50 % от суммарного расхода ее на регенерацию (табл. 3.8) [192].

Таблица 3.8

Коэффициент использования сырья на НК ТЭЦ-1 (в % от теоретического)

Реагент	%
H_2SO_4	44
NaOH	60
Частично обессоленная вода на отмыв ионитов	14

Полученные данные показывают актуальность разработки технических решений по повышению коэффициента использования ресурсов.

3.2.3. Водокомпонентный баланс исходной и циркуляционной воды системы оборотного охлаждения

В настоящее время «сырая» (исходная для ХЦ) вода на ХВО-1 и ХВО-2 забирается из системы оборотного охлаждения (СОО) [19]. Вода в СОО подвергается негативному воздействию в башенной градирне (БГ), а именно:

(1) за счет испарения в БГ вода СОО частично концентрируется. Коэффициент упаривания (K_y) в среднем составляет 1,07 (табл. 3.9). Коэффициент концентрирования (K_k) по сульфатам 1,07, что полностью совпадает с значением коэффициента упаривания (таблица 3.8). Это означает, что солесодержание в циркуляционной воде СОО и, соответственно, сырой воде поступающей в ХЦ на 7% выше, чем в исходной речной воде. Соответственно, на установках обессоливания расход реагентов (H_2SO_4 и $NaOH$) на 7% выше, чем было бы при питании непосредственно водой р. Кама. 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 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 в виде гуматов и фульватов.

Таблица 3.9

Упаривание воды в СОО и концентрирование по компонентам на НК

ТЭЦ-1

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

Формулы для расчета коэффициента упаривания (K_y) и коэффициента концентрирования (K_k):

$$K_y = \frac{Q_{ИВ}}{Q_{ИВ} - Q_{ИСП}} \quad (3.35)$$

$$K_k = \frac{C_{ВХЦ}}{C_{ИВКама}} \quad (3.36)$$

где Q – объем воды, л; C_v – концентрация вещества г/л, $C_{ИВ}$ – концентрация всех веществ в исходной воде, г/л; ИВ – исходная вода, ИСП – испарения, ХЦ – химцех.

Расчет по данным ХЦ НК ТЭЦ-1 показывает, что объем отложений в СОО составляет десятки тонн в месяц. С большой долей вероятности можно предположить, что отложения происходят в основном на поверхности трубок конденсатора турбин (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.

Из представленных результатов следуют следующие выводы:

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

(2) Для предотвращения процессов образования отложений на КТ и БГ, и биообрастания в КТ необходимо использование приемов химической технологии либо стабилизационная обработка циркуляционной воды СОО.

3.3. Системный анализ водооборота технологических вод Казанской ТЭЦ-2

3.3.1 Системный анализ блока предварительной очистки воды

По иерархической последовательности блок предочистки является узлом энергетического производства III масштабного уровня. В свою очередь блок предочистки состоит из элементов II-го масштабного уровня – единичных аппаратов. Основными аппаратами блока являются:

осветлитель – реактор для гетерогенного процесса с твердой взвешенной фазой;

механические фильтры – аппараты разделения жидкой и твердой фаз;

вспомогательное оборудование – баки для хранения промежуточных растворов, баки приготовления реагентов, насосы.

Все аппараты блока предочистки связаны трубопроводами.

По структуре элементы блока связаны параллельно. При этом все аппараты одного типа включены параллельно (рис. 3.6).

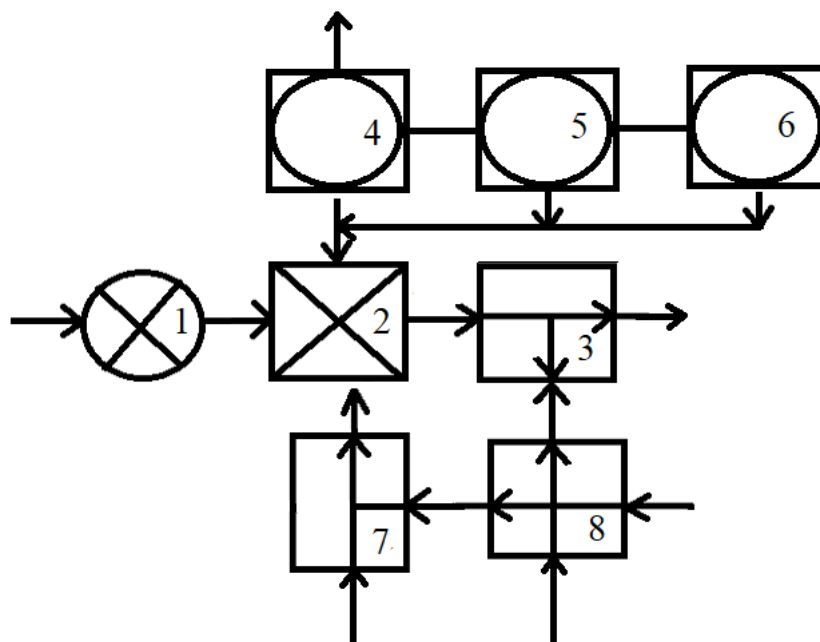


Рис. 3.6. Операторная схема узла предварительной очистки энерготехнологической системы Казанской ТЭЦ-2

- 1 – теплообменник - элемент теплообмена;
- 2 – осветлитель – элемент химического превращения;

- 3 – бак известково-коагулированной воды - элемент делитель потока;
- 4 – бак шламовых вод – элемент накопитель потока;
- 5 – бак промывочных вод - элемент накопитель потока;
- 6 – бак повторно используемой воды - элемент накопитель потока;
- 7 – мешалка извести – элемент смеситель потока;
- 8 – мешалка коагулянта – элемент смеситель потока.

Баланс системы предварительной очистки по массе воды запишется следующим образом:

$$\frac{dM}{dt} = \sum m_{\text{вх}} \cdot k_{\text{вх}} - \sum m_{\text{вых}} \cdot k_{\text{вых}}$$

Здесь $\frac{dM}{dt}$ изменение массы вещества в выделенном объеме, $\sum m_{\text{вх}} \cdot k_{\text{вх}}$ – сумма произведений материальных потоков, входящих в суммарный объем технологической схемы предварительной очистки и эмпирического коэффициента отражающего характер течения входных потоков в объеме, $\sum m_{\text{вых}} \cdot k_{\text{вых}}$ – сумма произведений материальных потоков, выходящих из суммарного объема технологической схемы предварительной очистки и эмпирического коэффициента отражающего характер течения выходных потоков в объеме. $k_{\text{вх}} = (D, k_{\text{шер}}, T, P)$ и $k_{\text{вых}} = (D, k_{\text{шер}}, k_{\text{арм}}, T, P)$, где D – диаметр трубопровода, $k_{\text{шер}}$ – коэффициент шероховатости, T – температура раствора, P – полное давление среды, $k_{\text{арм}}$ – коэффициент учитывающий степень открытия и потерь напора в арматуре технологической схемы.

Математическую модель процессов в аппаратах предочистки в общем виде можно представить следующими уравнениями:

Баланс по массе воды

$$\frac{dM_0}{dt} = \sum_l m_l^{\text{вх}} - \sum_k m_k^{\text{вых}} \quad (3.37)$$

Баланс по веществам

$$\sum_{i,\text{вх}} m_i c_{i0} - \sum_{i,\text{вых}} m_k c_{ik} + \frac{dN_i}{dt} = M_0(t) \frac{dc_{i,0}}{dt} \quad (3.38)$$

где $\frac{dN_i}{dt}$ - источник i -го вещества в результате химических превращений (и фазовых переходов)

$$\frac{dN_i}{dt} = M_0 \cdot w_i \quad (3.39)$$

w_i – скорость превращения i -го вещества, в результате химических реакций и физико-химических превращений

$$w_i = \sum_l v_{il} \cdot r_l \quad (3.40)$$

где r_l - скорость l -ой реакции, v_{il} - стехиометрический коэффициент i -го вещества в l -ой реакции.

Большинство реакций сложные по механизму, поэтому в общем случае $r_l = kf(c_i)$.

Все реакции и физико-химические процессы, протекающие в осветлителе, относятся к обратимым или их можно свести к обратимым, допуская метастабильное равновесие. В первом приближении допустим, что все реакции первого порядка по i -му веществу. Это вполне приемлемое допущение, так как многие реакции действительно первого порядка, а реакции второго порядка можно свести к первому порядку, если концентрации одного из реагентов существенно выше другого. Кроме того, если принять, что порядок реакции >1 , то полученные уравнения имеют очень громоздкий вид и будут сложны для понимания.

Для простой обратимой реакции.

$$r = r_1 - r_{-1} \quad (3.41)$$

где r_1 - скорость прямой реакции (1-го порядка), r_{-1} - скорость обратной реакции (1-го порядка).

$$r_1 = \pm \frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A \quad (3.42)$$

$$r_{-1} = \pm \frac{dc_B}{dt} = k_{-1} c_B \quad (3.43)$$

где A – индекс исходного вещества, B - индекс продукта.

Тогда, для реальных процессов

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = K \quad (3.44)$$

$$k_1 = k_{1,0} \cdot e^{-E_1/RT} \quad (3.45)$$

$$k_{-1} = k_{-1,0} \cdot e^{-E_2/RT} \quad (3.46)$$

$$K = K_{p_0,T}^0 \cdot e^{Q_p/RT} \quad (3.47)$$

$$Q_p = H_2 - H_1 \quad (3.48)$$

$$r = r_1 \left[1 - \frac{1}{K^0} \prod_i c_i^{v_i} \right] \quad (3.49)$$

Изменение c_i во времени может быть описано уравнением, полученным интегрировании уравнений (2.5 – 2.7).

$$x = x_\infty (1 - e^{-(k_1+k_{-1})t}) \quad (3.50)$$

где x – химически превратившаяся часть вещества, x_∞ – равновесное значение (при $t \rightarrow \infty$), или выражая через исходные константы:

$$x_\infty = \frac{K_p [A]_0 - [B]_0}{1 + K} \quad (3.51)$$

Относительно концентрации исходного вещества А:

$$[A]_\infty = \frac{[A]_0 + [B]_0}{1 + K_p} \quad (3.52)$$

$$[A] = [A]_\infty + ([A]_0 - [A]_\infty) \cdot e^{-(k_1+k_{-1})t} \quad (3.53)$$

$[A]_\infty$ – равновесное значение.

Аналогично для продукта реакции:

$$[B]_\infty = \frac{K}{1 + K} ([A]_0 + [B]_0) \quad (3.54)$$

$$[B] = [B]_\infty - ([B]_\infty - [B]_0) \cdot e^{-(k_1+k_{-1})t} \quad (3.55)$$

Можно оценить время, достаточное для протекания реакций:

$$\ln \frac{x_\infty}{x_\infty - x} = (k_1 + k_{-1})t \quad (3.56)$$

В случае если реакции протекают на 90% уравнение (2.20) будет иметь вид:

$$\frac{\ln 10}{t} = (k_1 + k_{-1})$$

тогда, $k_1 + k_{-1} = 1 \cdot 10^{-3}, 1/\text{с}$.

Все равновесные реакции, в осветлителе имеют значение констант больше или много больше полученной величины. Исключения составляют процессы «старения» и некоторых осадков. Эту сложность вполне можно учесть, если принять (допустить) для этих процессов метастабильное (заторможенное) равновесие и использовать для расчетов константы произведения растворимости (ПР) для свежесоздаваемых осадков. Гидроксид магния свежесоздаваемым имеет $\text{ПР}(25^\circ\text{C})=5,5 \cdot 10^{-12}$. Осадок $\text{Mg}(\text{OH})_2$ со временем (в течение недель) «старееет» и через несколько недель достигается состояние истинного равновесия. При этом надо иметь ввиду, что для метастабильных равновесий можно использовать константы только для прямой реакции.

Режимы работы отдельных аппаратов как подсистемы имеют сходство и некоторые различия. По способу организации процесса в целом осветлитель и механические фильтры работают в непрерывном, проточном режиме. Характер изменения параметров процесса – нестационарный, поскольку входящие и выходящие потоки, и их химический состав изменяются во времени. Тепловой режим работы – неадиабатический, с внешним теплообменом. Температурный режим для отдельных аппаратов, изотермический, по крайней мере, по нормам эксплуатации.

Принципиальное значение имеет гидродинамическая обстановка или макроструктура потока в реакционной зоне осветлителя. В целом осветлитель является типичным аппаратом смешения. Время нахождения обработанной воды (реакционной смеси) в зоне реакции осветлителя достаточно большое и составляет примерно 40 минут. До 2011 года коагуляция оксихлоридом алюминия проводилась проточным способом. Затем решено было подключить осветлитель со старой схемы, для увеличения времени на взаимодействие

реагентов и формирование хлопьевидного осадка. Однако, эта линия не предусматривает продувки осветлителя и удаление шлама. Тем не менее, после изменения таким образом схемы осветления было отмечено увеличение периода между регенерациями установки обратного осмоса с 1 недели до 1 месяца.

3.3.1. Материальный баланс баромембранной установки Казанской ТЭЦ-2

На рис. 3.7 и в табл. 3.10 представлена элементная схема ВПУ Казанской ТЭЦ-2 с указанием баланса водных потоков на все аппараты.

Таблица 3.10

Объемы водных потоков ВПУ Казанской ТЭЦ-2 в год

Поток	Объем потока, т/год	% от входа на элемент
ИВ	2527011	
Продувка осветлителя	126350	5
Осветленная вода	2400661	95
КМФ	252816	10,5
ХОчВ	767860	32
Исходная вода ОО	1379985	57
Концентрат ОО	342402	24,8
Пермеат ОО	1037583	75
КОРР	960	0,1
ЧОВ	1036623	99,9
ЩОРР	3960	0,4
ХОВ	1032663	99,5

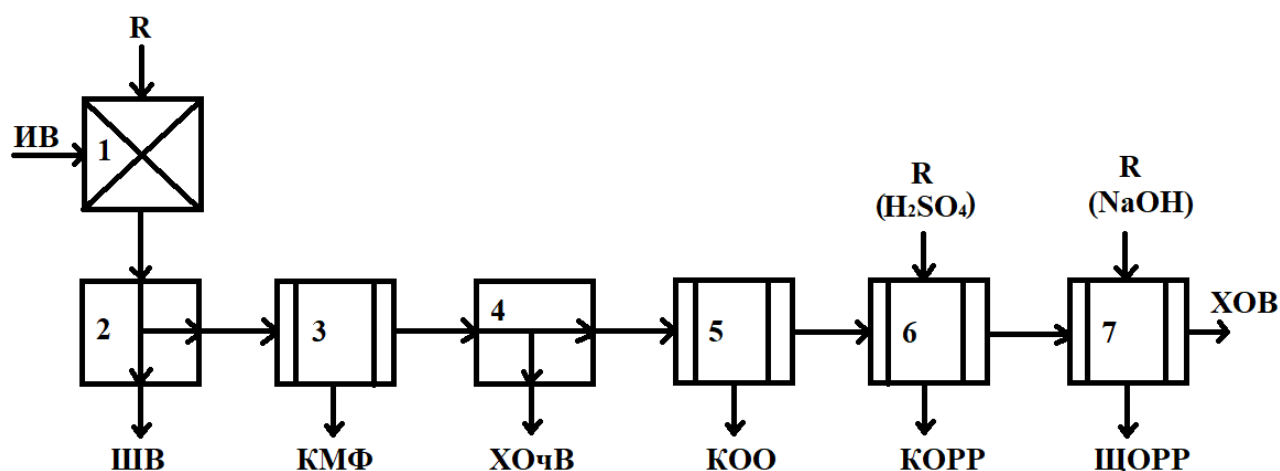


Рис. 3.7. Операторная схема водных потоков ВПУ КТЭЦ-2

1- Элемента химических превращений – осветлитель

- 2- Элемент делитель потока – шламонакопитель и осветлитель
 - 3- Элемент массообмена с делением потока – блок микрофльтрации
 - 4- Элемент делитель потока – деление потока на ХОЧВ и ИВ ООУ
 - 5- Элемент массообмена – блок обратного осмоса с делением потока на концентрат и пермеат
 - 6- Элемент массообмена – Н-катионитовый фильтр
 - 7- Элемент массообмена – ОН-анионитовый фильтр
- R – реагент, ШВ – шламовые воды, КМФ – концентрат микрофльтрации, ХОЧВ – химически очищенная вода, КОО – концентрат обратного осмоса, КОРР – кислые отработанные регенерационные растворы, ЩОРР – щелочные отработанные регенерационные растворы, ХОВ – химически обессоленная вода

Процент стока на блоке микрофльтрации составляет 10,5% от входного потока.

Процент стока на блоке обратного осмоса составляет 24,8% от входного потока.

Количество обессоленной воды (пермеата обратного осмоса) от входного потока на блок микрофльтрации составляет 43%.

Таким образом, основными проблемами, связанными с эксплуатацией ВПУ на КТЭЦ-2, являются высокий расход исходной воды при получении обессоленной, большой объем образующегося концентрата баромембранных модулей, ненадежность работы блока мембранной фльтрации, особенно в период паводка и высокое содержание алюминия в осветленных и обессоленных водах.

3.4. Системный анализ водооборота технологических вод Казанской ТЭЦ-3

3.4.1. Системный анализ СОО Казанской ТЭЦ-3

Системный анализ системы оборотного охлаждения (СОО) проведен на примере Казанской ТЭЦ-3.

В СОО два основных материальных входа – добавочная вода (из р. Волга, m_d , с j , д) и воздушные потоки в градирни (m_b , влажность) [36, 128]. Есть еще

небольшой по объему возврат шламовых вод с ВПУ, которым в первом приближении можно пренебречь, либо считать постоянным (примерно $2,2 \text{ м}^3/\text{ч}$). Выходные потоки представлены расходом воды в химический цех на ВПУ («сырая» вода, $m_{\text{хц}}, c_j, \text{ц}$), испарением воды в градирнях ($m_{\text{исп}}$), капельным уносом циркуляционной воды в градирнях ($m_{\text{ку}}, c_j, \text{ц}$) и уносом углекислоты с воздушным потоком ($\text{CO}_2 m$). Существует еще непостоянный во времени слив циркуляционной воды в промливневую канализацию (за счет перелива воды в градирнях и утечек с трубопроводов и оборудования ТЭЦ) и отбор циркуляционной (технической) воды на нужды цехов (ТВ).

По иерархической последовательности СОО Казанской ТЭЦ-3 является подсистемой, если рассматривать ТЭЦ как энерготехнологическую систему. В свою очередь СОО, как подсистема, состоит из элементов II-го масштабного уровня – узлов, объединяющих несколько однотипных аппаратов. Для СОО основными являются узлы теплообмена – конденсатор турбины (КТ), градирни и другое теплообменное оборудование, а также узел циркуляционных насосов (ЦН). При этом КТ представляют собой трубчатые (кожухотрубные) теплообменники, а градирни – колонны насадочного типа. Низший масштабный уровень (I-ый уровень) – это единичные аппараты. Все элементы СОО связаны трубопроводами. Таким образом, СОО образует полузамкнутую систему водооборота, открытую со стороны градирен. По структуре связей элементов СОО представляет собой полный простой рецикл (обратная связь). При этом все теплообменные аппараты включены параллельно (рис. 3.8). Некоторое усложнение может вносить наличие нескольких выходных потоков, расположенных на разных участках СОО. Режимы работы отдельных аппаратов и СОО КТЭЦ-3, как подсистемы, имеют сходство и некоторые различия. По способу организации процесса все аппараты и СОО в целом работают в непрерывном, проточном режиме.

изменение температуры циркуляционной воды на отдельных участках СОО незначительное и плавное. Поэтому в целом для СОО и для конкретного сезона года в первом приближении можно принимать температурный режим как изотермический.

В качестве модели для СОО подходит комбинированная модель, построенная как совокупность ячеек различного типа и разных размеров, соединенных последовательно и параллельно.

С термодинамической точки зрения СОО является открытой материальной системой, поскольку присутствует массо- и теплообмен с окружающей средой. В СОО протекают химические реакции и физико-химические процессы. Реакции протекают во всех фазах – в жидкой (равновесные химические реакции, окислительно-восстановительные, биохимические и др.), твердой (отложения малорастворимых веществ, внутренняя коррозия, растворение продуктов коррозии и отложений) и газовой (массообмен с воздухом летучими компонентами).

Принципиальное значение имеет гидродинамическая обстановка или макроструктура потока в реакционной зоне. Зону реакции полагаем часть СОО со стороны охлаждающей воды, ограниченной стенками аппаратов и трубопроводов и газовой фазой (воздух). Отдельные теплообменные аппараты по конструкции представляют собой реакторы вытеснения. К такому же типу можно отнести соединяющие трубопроводы. Однако, СОО в целом является типичной системой смешения с циркуляционным насосом. Из отмеченного следует, что по макроструктуре потока режим, вероятно, неидеален, так как существуют некоторые наблюдаемые отклонения от модели идеального смешения. По крайней мере на двух основных аппаратах СОО –градирнях и КТ – существует температурный градиент (6 – 10 °C).

Выбрав режим идеального смешения, можно обоснованно сделать следующие упрощения:

- концентрации всех веществ и температура в момент времени τ_i одинаковы во всех точках СОО;

- на выходе из СОО («сырая» вода на ВПУ, капельный унос, слив в ПЛК, технический отбор) концентрации и температура такие же, как в циркуляционной воде;

- время пребывания добавочной воды в СОО распределено неравномерно;

- СОО, как и любая ее часть, принципиально открыты. Замкнутых объемов нет.

Из последнего заключения следует, что в моменты после закрытия или открытия части СОО (например, пуск ли останов одной из градирен) структура потока идеального смешения нарушается.

В общем виде принципиальную схему и структуру потоков СОО КТЭЦ-3 для расчета материального баланса можно представить, как показано на рис. 3.9.

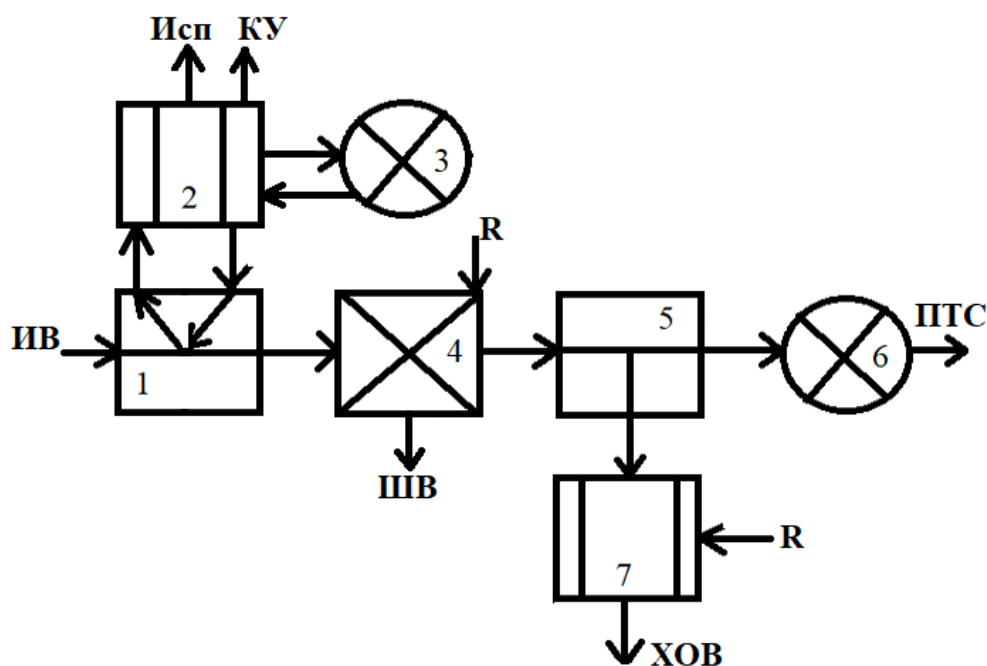


Рис. 3.9. Операторная схема оборота технологических вод СОО-ВПУ-теплосеть Казанской ТЭЦ-3

- 1 – система оборотного охлаждения - элементы смешения и разделения
- 2– башенная испарительная градирня – элементы массообмена и разделения
- 3– конденсатор турбины – элемент теплообмена
- 4 - осветлитель – элемент химического превращения
- 5– элемент разделения потоков
- 6– деаэратор и теплообменник – элемент теплообмена
- 7– ионитные фильтры химобессоливающей ВПУ - элемент массообмена

3.4.2. Системный анализ ионитной ВПУ Казанской ТЭЦ-3

По иерархической последовательности ионитная ВПУ является технологическим узлом.

Расчет внутренних объемов фильтров и скоростей фильтрования для «цепочек» № 5, 6, 7.

Структура внутреннего объема фильтра H_{II} :

$$D(H_{II}) = 3 \text{ м}, S_{\text{фильтр}} = 7,1 \text{ м}^2, h_{\text{внутр}} = 5 \text{ м}, h_{\text{загрузки}} = 1,1 \text{ м}, V_{\text{загрузки}} = 7,81 \text{ м}^3.$$

$$V_{\text{внутр. полный}} = 7,1 \text{ м}^2 * 5 \text{ м} * 0,9 \text{ (коэф., учитывающий закругленность)} = 32 \text{ м}^3$$

$$V_{\text{водяной (без загрузки)}} = 32 \text{ м}^3 - 7,81 \text{ м}^3 * 0,8 \text{ (коэф. заполнения тв. фазы)} = 25,7 \text{ м}^3, \text{ Объем, включающий загрузку антрацита} - 5 \text{ м}^3$$

Структура внутреннего объема фильтра $H_{пр}$:

$$D = 3,4 \text{ м}, S_{\text{фильтр}} = 9,1 \text{ м}^2, h_{\text{внутр}} = 5 \text{ м}, h_{\text{загрузки}} = 1,5 \text{ м}, V_{\text{загрузки}} = 13,65 \text{ м}^3.$$

$$V_{\text{внутрен.}} = 9,1 \text{ м}^2 * 5 \text{ м} * 0,9 \text{ (коэф. закругленности)} = 46,4 \text{ м}^3$$

$$V_{\text{водяной (без загрузки)}} = 46,4 \text{ м}^3 - 13,65 \text{ м}^3 * 0,8 \text{ (коэф. тв. фазы)} = 35,5 \text{ м}^3$$

$$\text{Объем, включающий загрузку антрацита} - 6,5 \text{ м}^3.$$

Структура объемов фильтра $H_{осн}$:

$$D = 3,4 \text{ м}, S_{\text{фильтр}} = 9,1 \text{ м}^2, h_{\text{внутр}} = 5 \text{ м}, h_{\text{загрузки}} = 1,9 \text{ м}, V_{\text{загрузки}} = 9,1 \text{ м}^3. V_{\text{внутрен.}}$$

$$= 9,1 \text{ м}^2 * 1,9 \text{ м} = 17,29 \text{ м}^3$$

$$V_{\text{водяной}} = 46,4 \text{ м}^3 - 17,29 \text{ м}^3 * 0,8 \text{ (коэф. тв. фазы)} = 32,6 \text{ м}^3$$

Движение рабочих растворов при регенерации фильтров «цепочек» представлено в табл. 3.11. Линейная скорость фильтрования рассчитывается по формуле:

$$v \text{ (м/ч)} = V(\text{м}^3/\text{ч}) / S \text{ (м}^2\text{)} \quad (3.57)$$

Таблица 3.11

Соотношение объемных и линейных скоростей при движении рабочих растворов при регенерации фильтров «цепочек»

$V, \text{ м}^3/\text{ч}$	$v, \text{ м/ч}$ (при $D_{\phi} = 3 \text{ м}$)	$v, \text{ м/ч}$ (при $D_{\phi} = 3,4 \text{ м}$)
50	7	5,5
75	10,5	8,2
100	14	11,0

Был проведен анализ качественного состава воды в промежуточных баках ионитных «цепочек» для определения качества работы ионитных фильтров (таблицы 3.12-3.17).

Таблица 3.12

Средний состав воды в баке концентрированных щелочных вод (БСН 1)

Показатель	С, г/л	Доля, масс, %	С, ммоль-экв/л	Доля компонента (i/OCC)
NaOH	25,4	53,6	634	
NaCl	2,82	5,95	49	
Na ₂ SO ₄	13,51	28,5	190	
Na ₂ CO ₃	5,5	11,6	104	
NaHum	0,4	-	4	
Cl ⁻	1,55		43,6	0,03
SO ₄ ²⁻	9,19		191,4	0,19
ПО	0,158	-	-	0,003
SiO ₂	0,434	-	14	0,009
OCC	47,4	100		

Таблица 3.13

Средний состав воды в баке слабых щелочных вод (БСН 2)

Показатель	С, г/л	Доля, масс, %	С, ммоль-экв/л	Доля компонента (i/OCC)
NaOH	4,44	50,2	111	
NaCl	0,5	5,7	8,5	
Na ₂ SO ₄	2,43	27,5	34,2	
Na ₂ CO ₃	1,17	13,2	22	
NaHum	0,06	-	0,6	
Cl ⁻	0,213		6	0,024
SO ₄ ²⁻	1,611		33,5	0,18
ПО	0,024	-	-	0,0027
SiO ₂	0,0025-0,028	-	0,08-0,9	0,0003-0,003
OCC	8,84	100		

Таблица 3.14

Средний состав воды в баке кислых вод (БКВ) зимой

Показатель	г/л	масс, %	ммоль-экв/л
K_k	0,65-0,8	0,065-0,08	13-16
$Ж_0$	0,08-0,09	0,008-0,009	3,9-4,5
Cl^-	0,05	0,005	1,78

Таблица 3.15

Средний состав воды в баке декарбонизованной воды (БДВ)

Показатель	С, мг/л	С, ммоль-экв/л	Доля компонента (i/ОСС)
Cl^-	10	0,28	0,25
Na^+	6,5	0,28	0,1
$Щ_0$		0,1-0,2	
ПО	1,6		0,04
SiO_2	4	0,13	0,1
ОСС	40		

Таблица 3.16

Средний состав известково-коагулированной воды (ИКВ) в феврале-марте

Показатель	С, мг/л	С, ммоль-экв/л	Доля компонента (i/ОСС)
Cl^-	13,9	0,39	0,06
SO_4^{2-}	84,24	1,75	0,39
ПО	4,39		0,02
SiO_2	4,5	0,15	0,02
$Ж_0$		2,4	0,01
Fe^{3+}	181	9,7	0,85
ОСС	211		

Таблица 3.17

Средний состав ИКВ в июне

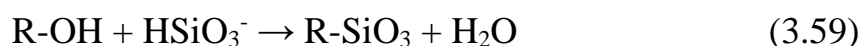
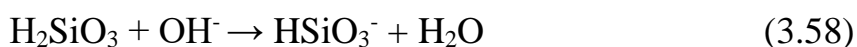
Показатель	С, мг/л	С, ммоль-экв/л	Доля компонента (i/ОСС)
------------	---------	----------------	-------------------------

Cl ⁻	9,4	0,26	0,04
SO ₄ ²⁻	72	1,5	0,35
ПО	8,26		0,04
SiO ₂	5,4	0,18	0,02
Ж _о		2,3	
Fe ³⁺	211	11,3	1,04
ОСС	203		

В декарбонизованной воде по сравнению с осветленной общее солесодержание (ОСС) снижается в 5 раз (табл. 3.15-3.17). Происходит снижение ионов жесткости, железа, органических веществ. Относительное содержание хлоридов и силикатов становится больше, чем в осветленной воде. Таким образом, А_{н1} задерживает органику, но не задерживает силикаты, что подтверждают и другие данные.

Относительное содержание хлоридов, сульфатов, органических веществ в баках собственных нужд (БСН) 1 и 2 соответствует их содержанию в известково-коагулированной воде (ИКВ), но силикатов в БСН2 значительно меньше (табл. 3.12-3.13).

Известен факт, что кремниевые кислоты практически нерастворимы в природной воде и образуют в ней коллоидные растворы. Истинное растворение или диссоциация кремниевых кислот происходит при значении pH > 8. То есть, чем более щелочная вода, тем эффективнее протекают реакция ионного обмена. H₂SiO₃ начинает диссоциировать и поглощается.



Таким образом в нейтральной, кислой и слабощелочной средах кремниевая кислота и ее производные не выходят и задерживаются ионообменными фильтрами.

При сравнении относительного содержания компонентов в ИКВ и в БСН 1, 2, хлоридов одинаковое количество, сульфатов в БСН меньше примерно в 2 раза, а органических веществ и соединений кремния в БСН меньше на порядок.

Возможно, происходит их осаждение в баках или задержка на фильтрах при регенерации и отмывке.

Если сравнить результаты таблиц 3.16, 3.17, то можно увидеть, что после паводка (июнь) относительное содержание органических веществ и соединений кремния в ИКВ существенно выросло, в 2 и 3 раза, соответственно. Это объясняет резкое ухудшение работы цепочек после паводка. После паводка цепочки начали чаще выходить на регенерацию по соединениям кремния.

По результатам проведенных химических анализов и расчетов было определено, что ионитные химобессоливающие водоподготовительные установки Казанской ТЭЦ-3 (ВПУ типа «цепочки» № 5, 6, 7) работают с повышенными удельными расходами щелочи и кислоты на регенерацию. Удельный расход щелочи – более 70 г/моль-экв анионов, кислоты – более 100 г/моль-экв катионов, соли (хлорида натрия) – 70 г/моль-экв катионов. При этом фильтроцикл в среднем составляет 6000 т, расход воды на собственные нужды (СН) – 21 % от производства химобессоленной воды. Периодически отмечается образование гипса при регенерации и забивка распределительного устройства противоточного Н-катионитового фильтра первой ступени. При эксплуатации ионитной химобессоливающей установки образуются высокоминерализованные кислые и жесткие жидкие отходы.

Состав жидких отходов ионитной ВПУ:

Ж_О – до 2 г/л;

Сульфаты – до 5 г/л;

Общее солесодержание – до 20 г/л;

Кислотность – до 0,3%.

Объем высокоминерализованных жидких отходов ВПУ – 20-30 м³/час.

На КТЭЦ-3 утилизация высокоминерализованных кислых и жестких жидких отходов осуществляется на установке утилизации сточных вод (УУСВ) (описание в главе 6). Работа установки характеризуется нестабильностью. Оборудование установки быстро выходит из строя из-за забивки отложениями и

коррозии. При этом в сточных водах установки утилизации отмечено высокое содержание сульфатов и хлоридов, превышающие ПДК.

Поскольку после вытеснения ОРР и отмывки фильтров отмывочная вода не выходит на установленный уровень в 2 мкСм/см(A_{HII}) (по новому нормативу после запуска ПГУ норматив по УЭП - 1 мкСм/см(A_{HII})) в химцехе станции добавлена операция внутренней рециркуляции по схеме бак декарбонизованной воды (БДВ) $\rightarrow H_{II} \rightarrow A_{HII} \rightarrow$ БДВ:

Время 300 минут (5 часов);

Расход 170 т/ч;

Объем 850 т;

Объем БДВ 25 т.

В БДВ высокое содержание SiO_2 - 4 мг/л и общее солесодержание (ОСС) – 40 мг/л. Таким образом, вода в баке по качественному составу значительно хуже чем вода, выходящая с A_{HII} . При проведении последовательного отмыва по схеме БДВ $\rightarrow H_{II} \rightarrow A_{HII} \rightarrow$ БДВ происходит поглощение H_{II} и A_{HII} ионов из декарбонизованной воды (ДКВ) и снижение их рабочей емкости, причем при расчете удельного расхода реагентов эти поглощенные ионы не учтены. Тем самым получен завышенный удельный расход. Кроме того, появляется риск невыхода цепочки в работу из-за проскока УЭП и SiO_2 , так как H_{II} и A_{HII} уже частично «забиты».

Цепочка всегда выходит на регенерацию по УЭП >1 мкСм/см.

Если смотреть на эту операцию с точки зрения материального баланса, то она лишена смысла, т.к. при рециркуляции происходит перераспределение ионов между $H_{пр} \rightarrow H_{осн} \rightarrow A_{HI} \rightarrow$ БДВ. Выделившиеся из ионитов ионы поглощаются самими же ионитами, т.е. остаются в системе, снижая обменную емкость ионитов. Кроме того, поглощенные ионы в балансе не учитываются, следовательно, ухудшаются показатели по удельным расходам реагентов. Однако, поскольку нет другого варианта доведения промывочной воды до нормы, операция рециркуляции остается.

Предлагается не доводить до «отравления» А_{иц} органическими веществами. «Отравление» А_{иц} становится заметно по резкому увеличению времени отмывки (рис. 3.10, 3.11). Для предупреждения этого необходимо останавливать работу цепочки после проскока органических веществ с А_{иц}. В настоящее время в условия остановки работы цепочки и вывода на регенерацию входит контроль по УЭП и содержанию SiO₂. К этим параметрам необходимо добавить предел по содержанию органических веществ, контроль за которыми возможно осуществлять на фотоэлектрокалориметре по разработанной экспресс-методике, изложенной в главе 5.

Важной проблемой является скорость и, соответственно, время отмывки ионитов от остатков реагентов и загрязняющих веществ. С ней напрямую связан вопрос расхода высокоочищенной воды. Опыт показывает, что особенно медленно отмываются анионитные фильтры, особенно фильтры последних ступеней, а именно А_{иц}. При обработке результатов по динамике отмывки было установлено, что зависимость скорости близка к таковой для химической реакции 1-го порядка.

$$\frac{dC}{d\tau} = k * C \quad (3.61)$$

Концентрация солей оценивалась по УЭП (ОСС) промывочного раствора. В этом случае получены зависимости, близкие к прямым в координатах $\tau - \lg(\text{УЭП})$. По показателям прямой $\lg(\text{УЭП}) = a\tau - \lg(\text{УЭП}_0)$ определяем кажущуюся константу скорости a . Зависимость скорости отмывки анионитных фильтров цепочки №5 ВПУ в течение года представлена на рис. 3.10.

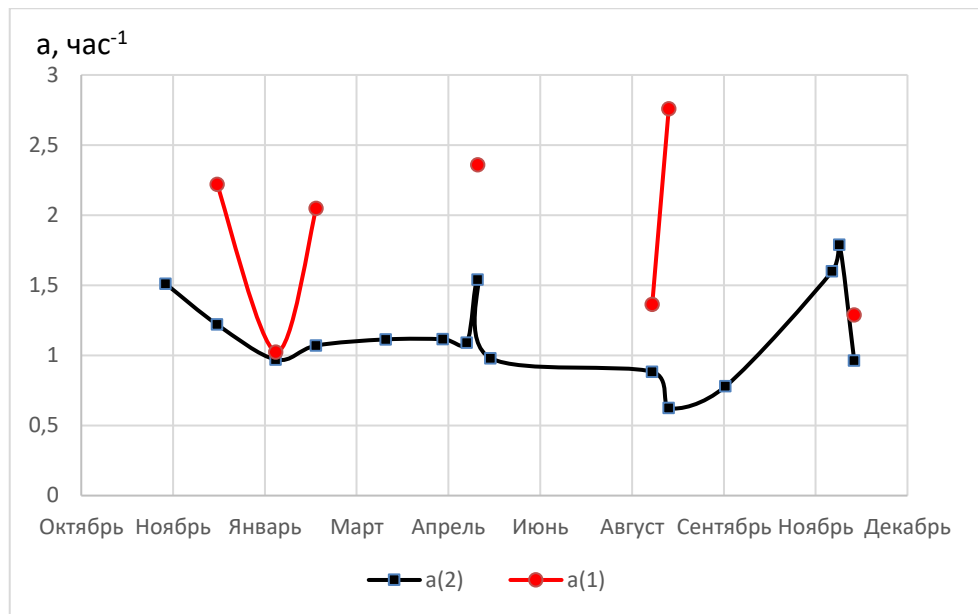


Рис. 3.10. Кажущаяся константа скорости «доотмывки» анионитов I (a1) и II (a2) ступеней «цепочки» № 5 при рециркуляции.

Еще один вариант сравнения скорости «доотмывки» загрузки фильтров II ступени при рециркуляции – по времени достижения требуемого уровня УЭП($A_{нII}$) в 1 мкСм/см. При расчете устанавливаем начальное значение УЭП(1ч) на уровне 30 мкСм/см.

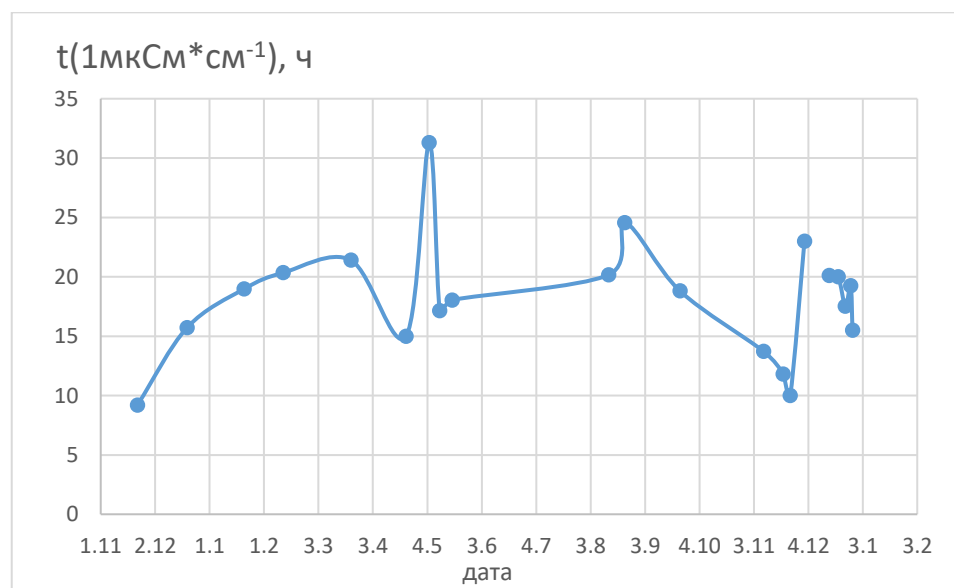


Рис. 3.11. Расчетное время «доотмывки» ионитной загрузки Ан-фильтров II ступени до уровня УЭП 1 мкСм/см при операции рециркуляции на цепочке № 5 КТЭЦ-3.

Из графика (рис. 3.11) видно, что время «доотмывки» составляет десятки часов. При этом, в Инструкции указано время 3 часа. Интересно отметить, что это время не постоянно и варьируется существенно (от 9 до 32 часов). Дополнительные исследования показали, что замедление процесса отмывки и, соответственно, увеличение времени отмыва связано с «отравлением» анионитов органическими веществами природного происхождения – гумусовыми веществами.

3.5. Системный анализ СОО Набережночелнинской ТЭЦ

В СОО два основных материальных входа – добавочная вода (из р. Кама) и воздушные потоки в градирни (рис. 3.12). Выходные потоки представлены испарением воды в градирнях, капельным уносом циркуляционной воды в градирнях, уносом углекислоты с воздушным потоком, продувкой циркуляционной воды. Выход продувочной воды осуществляется за конденсатором турбин (КТ). Существует еще непостоянные во времени слив циркуляционной воды в промливневую канализацию (за счет перелива воды в градирнях и утечек с трубопроводов и вспомогательного оборудования ТЭЦ) и отбор циркуляционной (технической) воды на нужды цехов. Вода в химический цех (ХЦ) на ВПУ отбирается из трубопровода добавочной воды до места ввода в СОО I очереди. Таким образом, расход воды в ХЦ в балансе воды СОО не участвует. СОО II очереди устроена аналогичным образом. Различие состоит в том, что продувка на II очереди осуществляется из чаши градирни № 6.

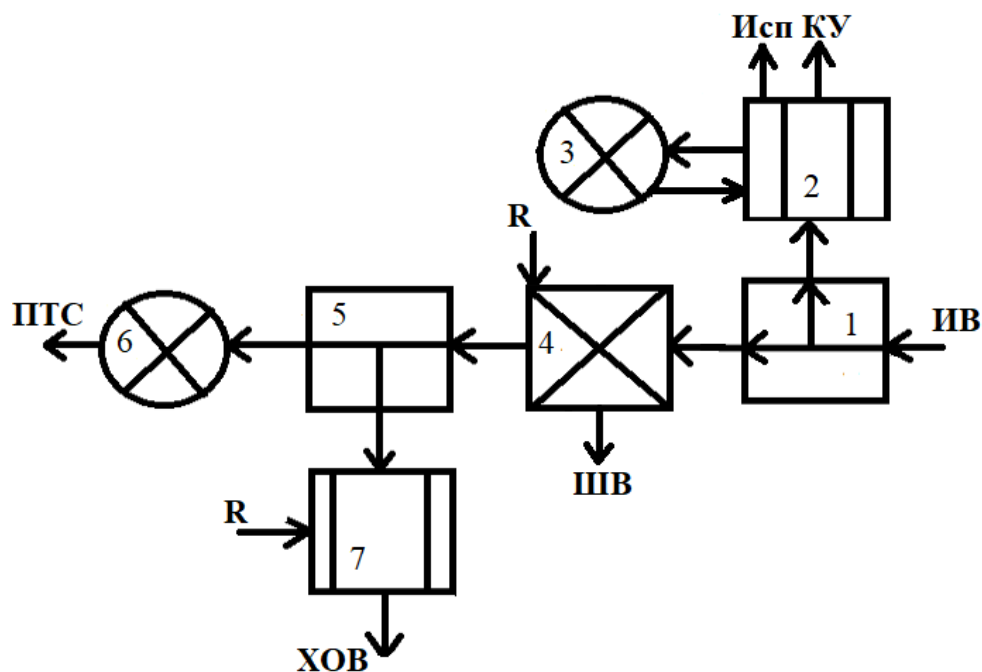


Рис. 3.12. Операторная схема СОО НЧ ТЭЦ

- 1 – система обратного охлаждения - элементы смешения и разделения
- 2– башенная испарительная градирня – элементы массообмена и разделения
- 3– конденсатор турбины – элемент теплообмена
- 4 - осветлитель – элемент химического превращения
- 5– элемент разделения потоков
- 6– деаэратор и теплообменник – элемент теплообмена
- 7– ионитные фильтры химобессоливающей ВПУ - элемент массообмена

По иерархической последовательности СОО НЧ ТЭЦ является подсистемой [174]. В свою очередь СОО, как подсистема, состоит из элементов II-го масштабного уровня – узлов, объединяющих несколько однотипных аппаратов. Для СОО основными являются узлы теплообмена – КТ, градирни и другое теплообменное оборудование, а также узел циркуляционных насосов (ЦН). При этом КТ представляют собой трубчатые теплообменники, а градирни – колонны насадочного типа. Низший масштабный уровень (I-ый уровень) – это единичные аппараты. Все элементы СОО связаны трубопроводами. Таким образом, СОО образует полузамкнутую систему водооборота, открытую со стороны градирен. По структуре связей элементов каждая очередь СОО представляет собой сложный рецикл (обратная связь), состоящий из двух рециклов. 1-ый рецикл - основной, включающий КТ и градирни, а 2-ой рецикл

включает насосы НГО и вспомогательное теплообменное оборудование. При этом все теплообменные аппараты одного типа включены параллельно (рис. 3.12). Имеет место сезонное переключение подачи добавочной воды: зимой – в аванкамеру циркуляционных насосов, летом – непосредственно во второй рецикл охлаждения вспомогательного оборудования.

Режимы работы отдельных аппаратов и СОО НЧ ТЭЦ как подсистемы имеют сходство и некоторые различия. По способу организации процесса все аппараты и СОО в целом работают в непрерывном, проточном режиме. Характер изменения параметров процесса – нестационарный, поскольку входящие и выходящие потоки, расход циркуляционной воды и ее химический состав изменяются во времени. Тепловой режим работы – неадиабатический, с внешним теплообменом. Температурный режим для отдельных аппаратов и в целом для СОО, строго говоря, неизотермический. На практике, однако, разность температур воды на входе и выходе из КТ и градирен составляет 2 – 3 °С для I очереди и 6 - 8°С для II очереди. Это приводит к тому, что в пределах сезона (зима, лето) изменение температуры циркуляционной воды на отдельных участках СОО незначительное и плавное. Поэтому в целом для СОО и для конкретного сезона года в первом приближении можно принимать температурный режим как изотермический.

Принципиальное значение имеет гидродинамическая обстановка или макроструктура потока в реакционной зоне. Зону реакции полагаем часть СОО со стороны охлаждающей воды, ограниченной стенками аппаратов и трубопроводов и газовой фазой (воздух). Отдельные теплообменные аппараты по конструкции представляют собой реакторы вытеснения. К такому же типу можно отнести соединяющие трубопроводы. Однако, СОО в целом является типичной системой смешения с циркуляционным насосом. Из отмеченного следует, что по макроструктуре потока режим, вероятно, неидеален. Логически в качестве модели для СОО подходит комбинированная модель, построенная как совокупность ячеек различного типа и разных размеров, соединенных последовательно и параллельно.

Химический (материальный) состав циркуляционной, добавочной, продувочной и других вод СОО будем выражать через независимые компоненты, т.е. минимальный набор веществ, удовлетворяющий условиям независимости и полноты, как это принято при математическом моделировании химической системы. В качестве таких веществ (независимых компонент) были выбраны – H^+ , Na^+ (вместе с K^+), Ca^{2+} , Mg^{2+} , $Fe(II)$, $Fe(III)$, Cu^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , CO_2 , SiO_2 [20].

По своему поведению в воде СОО независимые компоненты условно будем делить на:

(1) компоненты, не участвующие в химических (структурных) превращениях с изменением компоненты и межфазных реакциях, связанных с переносом компоненты из жидкой фазы («консервативные» компоненты). Сюда не включены химические равновесия, поскольку при этом структура независимой компоненты не изменяется.

(2) компоненты, участвующие либо в химических превращениях с изменением структуры компоненты или/и переходящие в другие фазы («активные» компоненты).

Это деление довольно условно. Например, сульфат-ионы в обычных условиях не переходят в твердую фазу (не образуют осадков), но при значительном концентрировании в присутствии ионов кальция могут образовать осадки.

С термодинамической точки зрения СОО является открытой материальной системой, поскольку присутствует массо- и теплообмен с окружающей средой. В СОО протекают химические реакции и физико-химические процессы. Реакции протекают во всех фазах – в жидкой (равновесные химические реакции, окислительно-восстановительные, биохимические и др.), в твердой (отложения малорастворимых веществ, внутренняя коррозия, растворение продуктов коррозии и отложений) и в газовой (массообмен с воздухом летучими компонентами).

3.5.1. Анализ работы системы оборотного охлаждения Набережночелнинской ТЭЦ

Были поведены расчеты работы СОО для условий, близких к условиям реальной СОО НЧ ТЭЦ. На рис. 3.13 представлены результаты расчета динамики концентрирования воды в СОО при резком увеличении испарения воды. Для ТЭЦ это типичная ситуация, которая случается, например, за счет роста температуры наружного воздуха или увеличения тепловой нагрузки на КТ при включении дополнительной мощности ТЭЦ. При этом также резко увеличивается коэффициент упаривания.

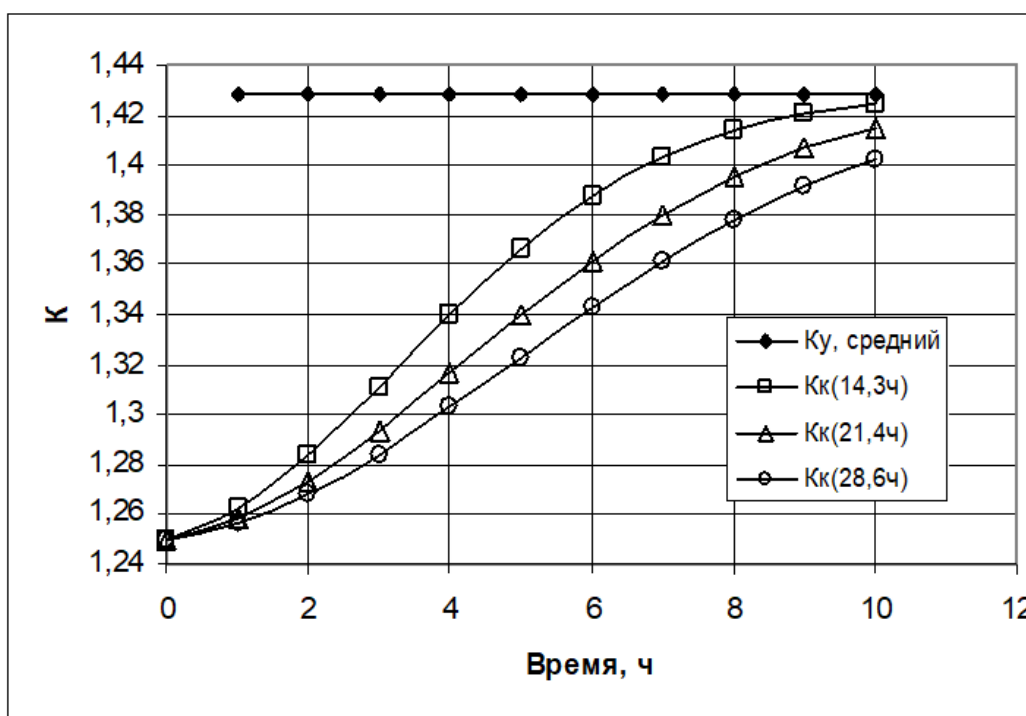


Рис. 3.13. Изменение коэффициента концентрирования (K_k) воды СОО при резком увеличении испарения воды для разного среднего времени пребывания добавочной воды в СОО (τ , ч). Постоянный параметр: $m_d=1000$ т/ч. Начальные значения изменяемых параметров: $m_{исп}=200$ т/ч, $m_y=800$ т/ч, $K_y = 1,25$. Конечные значения: $m_{исп}=300$ т/ч, $m_y=700$ т/ч, $K_y = 1,43$. Варьируемый параметр: $M_0 = 10000$ т ($\tau_{cp} = 14,3$ ч), 15000 т ($\tau_{cp} = 21,4$ ч), 20000 т ($\tau_{cp} = 28,6$ ч).

Из рис. 3.13 видно, что СОО реагирует с большим опозданием, что, очевидно, обусловлено большой инерционностью системы. Время, за которое степень концентрирования (K_k) воды СОО приближается к новому уровню K_y , составляет более 10 часов. Полное совпадение K_y и K_k в соответствии с условиями идеального смешения можно ожидать при $\tau \rightarrow \infty$. Для характеристики скорости сближения обоих параметров возможно использовать, например, время полуприближения, которое, как видно из приведенного примера, составляет 4 – 6 часов. Инерционность системы характеризует среднее время пребывания добавочной воды в СОО, которое, в свою очередь зависит как от массы воды в СОО, так и от скорости поступления добавочной воды.

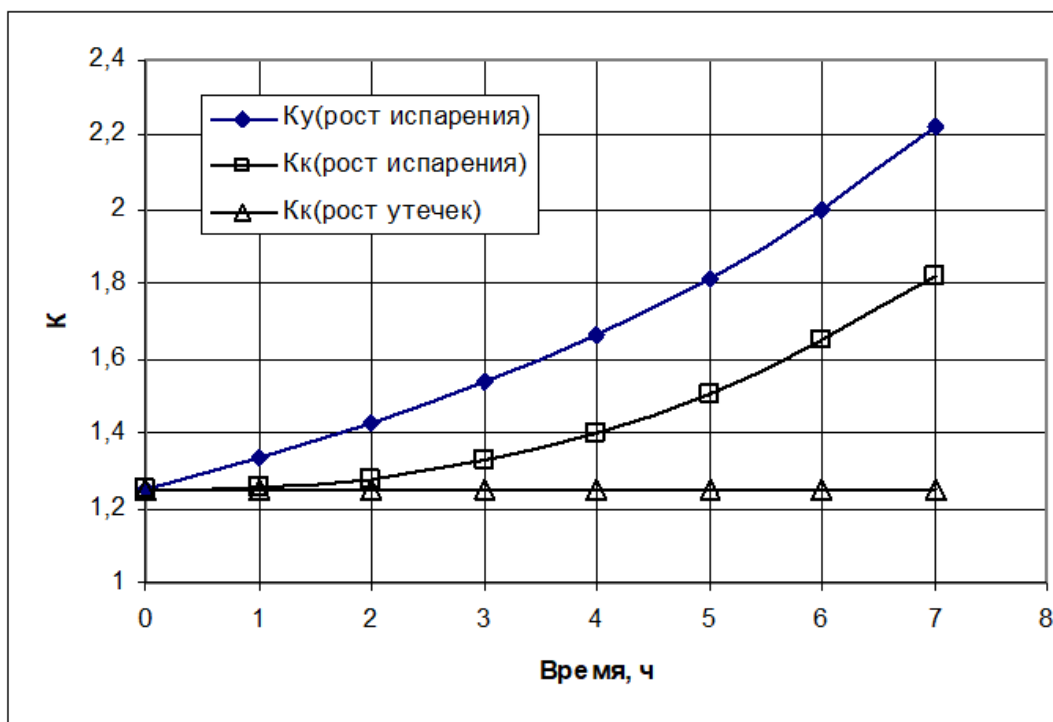


Рис. 3.14. Изменение среднечасового коэффициента концентрирования (K_k) и коэффициента упаривания (K_y) воды СОО при (1) непрерывном росте испарения со скоростью $\Delta m_{исп}/\Delta \tau = 50$ т/ч², или (2) непрерывном росте утечек со скоростью $\Delta m_y/\Delta \tau = 50$ т/ч². Постоянные параметры: $m_d = 1000$ т/ч. Начальные значения изменяемых параметров: $M_0 = 10000$ т; $m_{исп} = 200$ т/ч, $m_y = 800$ т/ч, $\Delta M_0/\Delta \tau = 0$.

Рисунок 3.14 иллюстрирует поведение СОО при изменении объема испарения, расхода добавочной воды, утечек и массы воды – процессов, обычных для СОО ТЭЦ. Рост испарения или уменьшение расхода добавочной воды приводит к росту коэффициентов упаривания и концентрирования. При этом рост коэффициента упаривания опережает рост коэффициента концентрирования. Изменение объема утечек, главной составляющей которых является продувка, само по себе не приводит к росту упаривания и концентрирования воды при условии неизменности испарения и расхода добавочной воды.

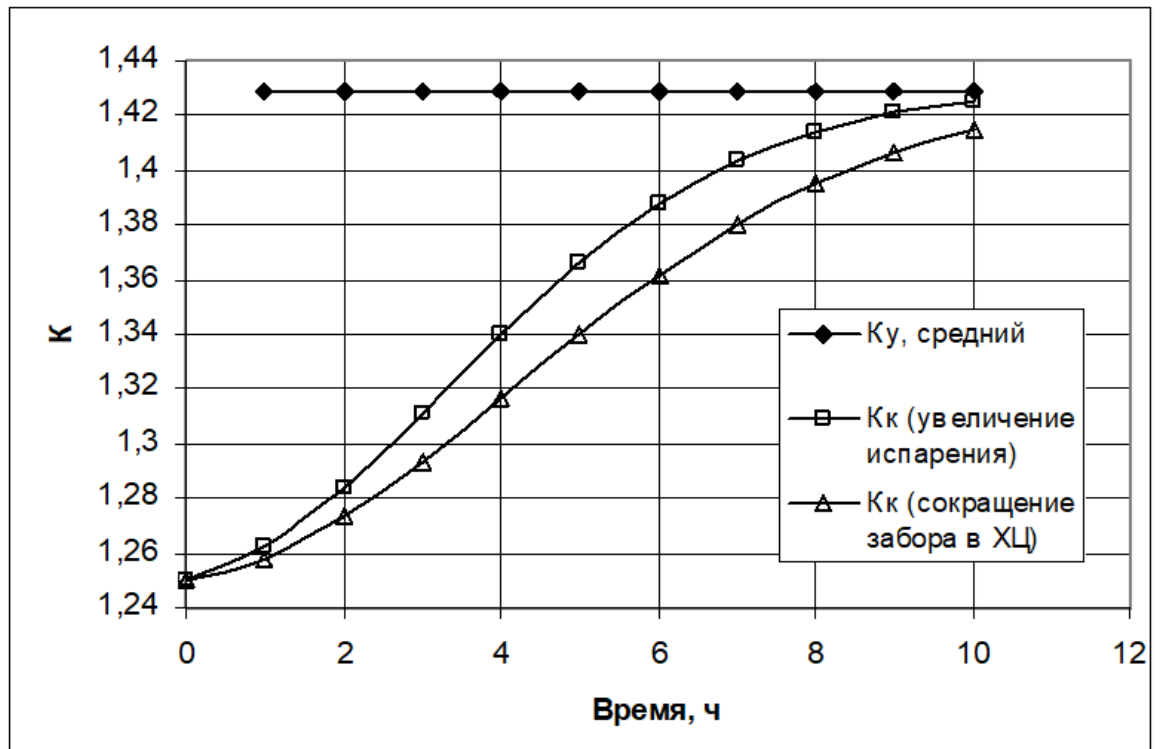


Рис. 3.15. Изменение коэффициента концентрирования (K_k) воды СОО при увеличении коэффициента упаривания (K_u) за счет (1) увеличения испарения или (2) сокращения продувки и добавочной воды в СОО.

Постоянные параметры для случаев (1) и (2): $M_0 = 10000$ т, $\Delta M_0/\Delta \tau = 0$.

Для случая (1): Начальные значения $m_{\text{исп}}=200$ т/ч, $m_y=800$ т/ч. Конечные значения: $m_{\text{исп}}=300$ т/ч, $m_y=700$ т/ч. Постоянные: $m_d=1000$ т/ч.

Для случая (2): Начальные значения: $m_d=1000$ т/ч, $m_y=800$ т/ч. Конечные значения: $m_d=667$ т/ч, $m_y=467$ т/ч. Постоянные: $m_{\text{исп}}=200$ т/ч.

На рис. 3.15 представлены результаты реакции воды СОО на две типичных для ТЭЦ ситуации: (1) увеличение испарения воды при постоянной подпитке и (2) снижение продувки при сохранении тепловой нагрузки на СОО (постоянное испарение). В обоих случаях коэффициент упаривания становится одинаковым, но инерционность системы разная.

В СОО НЧ ТЭЦ для обработки воды применяется метод корректирующих добавок. Система уравнений (математическая модель) ввода, распределения и вывода добавок с учетом особенностей СОО НЧ ТЭЦ имеет отличия от таковой для компонент добавочной воды. Поскольку добавкой, постоянно дозируемой в воду СОО, является фосфонат (актифос), система уравнений предназначена для расчета этого баланса. Однако, это не принципиально, вид уравнений будет аналогичным и для других добавок. Основное уравнение баланса фосфоната:

$$m_{\phi} \cdot d\tau - m_y c_{\phi, \text{ц}} \cdot d\tau = M_o(\tau) \cdot dc_{\phi, \text{ц}} + dN_{\phi}, \quad (3.62)$$

где скорость химических превращений и/или межфазных переходов фосфоната

$$\frac{dN_{\phi}}{d\tau} = M_o \cdot \frac{dc_{\phi, \text{ц}}}{d\tau} = K_p \cdot C_{\phi, \text{ц}}, \quad (3.63)$$

здесь $c_{\phi, \text{ц}}$ – концентрация фосфоната в циркуляционной воде, k_p – константа скорости реакции первого порядка химического превращения (или осаждения) фосфоната, N_{ϕ} – количество эквивалентов фосфоната.

Масса вводимого фосфоната (m_{ϕ}) определяется количеством вводимого рабочего раствора и концентрацией в нем фосфоната:

$$m_{\phi} = m_{\phi, \text{раб}} \cdot C_{\phi, \text{раб}} \quad (3.64)$$

Изменение концентрации фосфоната в воде СОО с учетом изменяющихся водных потоков:

$$C_{\phi, u2} = \frac{\bar{m}_{\phi}}{\bar{m}_{\text{пр}} + \bar{m}_y} \cdot \left(1 - e^{-\left(\frac{\bar{m}_{\text{пр}} + \bar{m}_y \cdot \Delta\tau}{M_0} \right)} \right) + C_{\phi, u1} \cdot e^{-\frac{\bar{m}_{\text{пр}} + \bar{m}_y}{M_0} \cdot \Delta\tau} \quad (3.65)$$

где $\bar{m}_{\text{пр}}$ – массопоток (т/ч) продувки, \bar{m}_y – массопоток (т/ч) утечек, M_0 – масса воды в система, т, 1 и 2 – индексы начала и конца временного периода $\Delta\tau$.

Количество фосфоната, покидающее зону реакции (вода СОО) за время $\Delta\tau$, можно определить сравнением его баланса с накоплением «консервативной» компоненты (компонента, которая не подвергается превращениям (Na^+ , Cl^-)) по формуле:

$$\Delta N_{\phi, p} = \left(\bar{m}_{\phi} - \bar{m}_d \cdot \frac{C_{\phi, u}}{K_{k(k)}} \right) \Delta\tau - M_0 \left(\frac{\Delta C_{\phi, u}}{C_{\phi, u}} - \frac{\Delta C_{k, u}}{C_{k, u}} \right) \cdot C_{\phi, u}, \quad (3.66)$$

где \bar{m}_d – массопоток (т/ч) добавочной воды, $K_{k(k)}$ – коэффициент концентрирования «консервативной» компоненты, C_k – концентрация «консервативной» компоненты.

При регулировке или поддержании заданного объема продувки можно ориентироваться на коэффициент концентрирования и накопление «консервативной» компоненты, определяемые в ходе текущего химического контроля, при условии $\Delta M_0 = 0$ (постоянные масса, уровень) и основных составляющих утечек воды

$$\bar{m}_y = \bar{m}_{\text{ку}} + \bar{m}_{\text{пр}} \quad (3.67)$$

$$\bar{m}_{\text{пр}} = \frac{\bar{m}_{\text{исп}}}{(K_{k(k)} - 1)} - \bar{m}_{\text{ку}} - \frac{M_0 \cdot \Delta C_{k, u}}{(K_{k(k)} - 1) \cdot \Delta\tau \cdot C_{k, d}}, \quad (3.68)$$

где $\bar{m}_{\text{ку}}$ – массопоток (т/ч) капельного уноса, $\bar{m}_{\text{исп}}$ – массопоток (т/ч) испарившейся воды в градирнях.

При достаточно большом периоде наблюдений (при $\Delta\tau \rightarrow \infty$; $K_{k(k)} = K_y$) средний объем продувки в зависимости от допустимого упаривания воды можно вычислить:

$$\bar{m}_{\text{пр}} = \frac{\bar{m}_{\text{исп}}}{(K_{y, \text{доп}} - 1)} - \bar{m}_{\text{ку}}, \quad (3.69)$$

где K_y – допустимый коэффициент упаривания.

По концентрированию «консервативных» компонент в воде СОО можно рассчитать объем утечек (продувки, капельного уноса):

$$\bar{m}_{\text{пр}} + \bar{m}_{\text{ку}} = \frac{m_{\text{д}}}{K_{\text{к}(k)}} - \frac{\Delta M_{\text{о}}}{\Delta \tau} \quad (3.70)$$

Представленные данные характеризуют режим водооборота в СОО Набережночелнинской ТЭЦ как преимущественно нестационарный, следствием чего является повышенный расход и потеря ресурсов – воды и стабилизирующего реагента и, соответственно, завышенный сток.

3.6. Общая характеристика водопользования энергосистемы региона РТ

Таким образом, по результатам проведенного системного анализа показано, что энергосистема РТ негативно влияет на состояние Волжско-Камского бассейна, поставляя в него наибольший из всех водопотребителей объем загрязненных стоков (рис. 3.16, табл. 3.18).

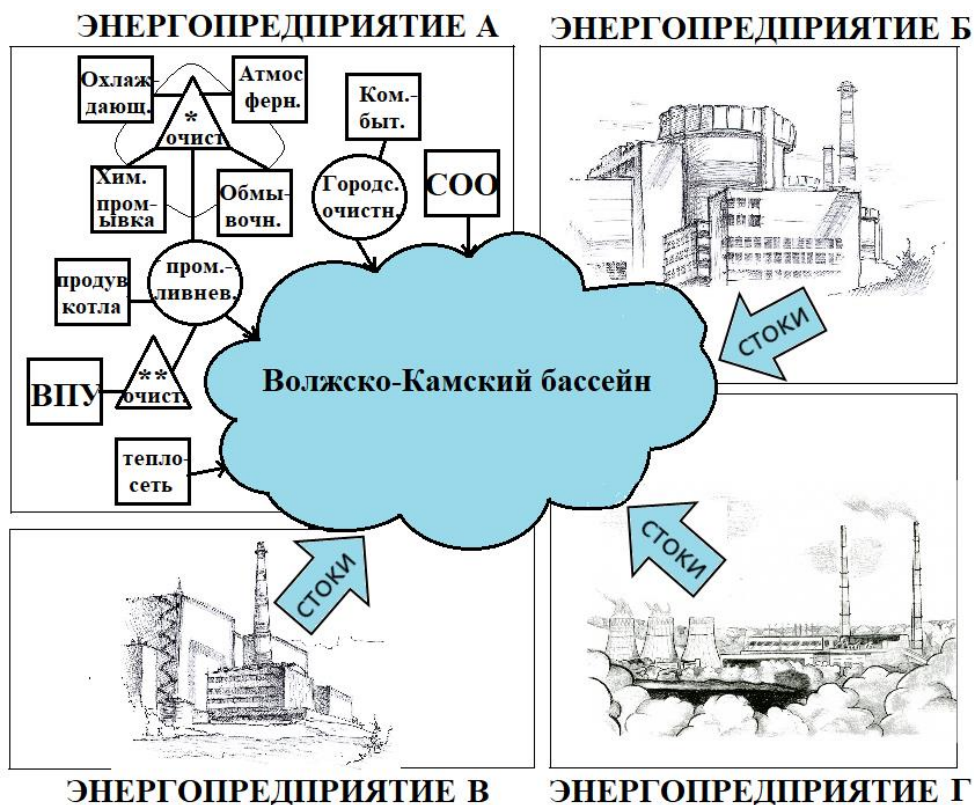


Рис. 3.16. Схематичный рисунок энергосистемы региона РТ

В настоящее время в энергетике нормированию подлежат сбросы загрязняющих веществ со сточными водами любых систем охлаждения, водоподготовительных установок, систем гидрозолоудаления (только для действующих электростанций), а также с дождевыми и талыми водами при их отведении в водоем через специальные выпуски. Другие технологические сточные воды (замасленные и замазученные воды, стоки химических очисток оборудования, обмылок регенеративных и конвективных поверхностей котлов и др.) следует использовать либо внутри энергопредприятия, либо отправлять для утилизации в другие организации [86]. Для эффективного поддержания состава стоков, согласно требуемым нормативам, необходимо грамотное усовершенствование многих существующих технико-экономических решений по обработке воды различного состава с моделированием влияния примесей технологических потоков и используемых реагентов и анализом конкретных экономических и экологических последствий полученных изменений.

Таблица 3.18

Виды, происхождение, состав, объем, экологическая опасность сточных вод объектов энергосистемы РТ

Источник стоков	% от общего стока	Нормируемые вещества	Обращение со стоками	Проблемы после обработки
Производственные:				
Водоподготовительные установки	80	Высокая концентрация минеральных, органических веществ	Нейтрализация, смешивание, производственно-ливневая канализация	Большой объем стоков, превышение ПДК по сульфатам, хлоридам
Система оборотного охлаждения	15-18	Антискалянты, ингибиторы отложений и коррозии, нефтепродукты, взвешенные вещества	Сброс в водоисточники или повторное использование	Большой объем теплых, загрязненных стоков
Продувка котлов	< 1	Котельный шлам, растворенные примеси	Производственно-ливневая канализация	Щелочные стоки
Потери теплосети	3	Железо, щелочность	Утечка в бытовую канализацию	Большие потери теплосети
Химические промывки, консервация теплосилового оборудования	< 1	Химические реагенты, нефтепродукты	Нейтрализация, обезвреживание хлором, нефтеловушки, производственно-ливневая канализация	Токсичные стоки
Обмывка оборудования	< 1	Нефтепродукты, цветные металлы	Нефтеловушки, производственно-ливневая канализация	Необходимо повторное использование

			канализация или повторное использование	
Ливневые:				
Атмосферные (дождевые, талые)		Нефтепродукты, ванадий, никель	Нефтеловушки, производственно-ливневая канализация или повторное использование	Необходимо повторное использование
Хозяйственные:				
Коммунально-бытовые		Минеральные, органические вещества, фосфаты, азотсодержащие соединения	Городские очистные сооружения	Большой объем стоков

В последние десятилетия в связи с произошедшей модернизацией на большинстве электростанций России и РТ водоподготовка в основном стала осуществляться ионитными и мембранными методами. Ионный обмен остался основной технологией, используемой на крупных энергопредприятиях, но тем не менее был значительно потеснен мембранными технологиями, преимущественно баромембранными, монтаж которых, как правило, сопровождается строительством парогазовых установок (ПГУ) [24, 28, 63]. А так как именно водоподготовительные установки поставляют самый большой процент сточных вод с объектов энергетики, то приоритетными для решения становятся вопросы по переработке высокоминерализованных стоков ионитных ВПУ и водоемких стоков баромембранных ВПУ. Следующей по количеству образующихся сточных вод стоит несопряженная система оборотного охлаждения с башенными градирнями, для которой также необходимы решения, направленные на повышение водооборота с одновременным недопущением повышения количества формирования отложений в системе [106]. Образующиеся в конечном итоге осадки следует доводить до максимально обезвоженного состояния, при этом неукоснительно придерживаясь концепции максимального разделения, то есть стараясь выделить из них воду. При этом, если необходимо использовать химические реагенты, приоритет должен отдаваться рекуперируемым продуктам и во вторую очередь - новым реагентам.

Кроме того, для эффективной организации обращения со стоками необходимо применение методов, основанных на химической технологии: рециркуляции, стабилизации потоков, байпасирования, разделении потоков и др. Эти методы, имея зачастую сложные технологические схемы, способны дополнять и мультиплицировать действие друг друга, давая в совокупности значительный эффект по снижению объема и минерализации стоков, расхода химических реагентов и потребляемой воды.

Причем в большинстве случаев эту переработку необходимо начинать уже непосредственно в узлах образования стоков, не позволяя дальнейшего их

смешения, нейтрализации и химических превращений, то есть тех процессов, которые усложнят разделение на отдельные продукты.

3.7. Выводы по главе 3:

1. Разработана методология и проведен системный анализ структуры водопользования индустриально-энергетического комплекса Республики Татарстан (РТ): определены источники, объем и состава жидких отходов узлов и установок технологического водооборота.

2. На основе положений системного анализа разработана математическая модель системы водооборота объекта энергетики. В данной модели энерготехнологическая система представляется как совокупность элементов (операторов), соединенных между собой связями или потоками, с физико-химическими процессами внутри аппаратов, которые описываются универсальными математическими функциями. Математическая модель позволяет рассчитывать водокомпонентный баланс в конкретной системе связей.

3. Энергопредприятие с одинаковыми подсистемами водоподготовки или схемами работы системы оборотного охлаждения имеют схожие проблемы по количеству и составу образующихся сточных вод, перерасходу реагентов, эффективности подготовки обессоленной, очищенной и охлаждающей вод. Поэтому разработанную малосточную модель на примере конкретного объекта энергетики возможно с определенными поправками применять для всех энергопредприятий с похожими характеристиками.

4. По результатам системного анализа структуры водооборота энерготехнологических систем республики Татарстан определены основные проблемы и необходимость создания и применения технических решений для водо- и ресурсосбережения.

4. РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИЕ СХЕМЫ ВОДООБОРОТА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ВОД ЭНЕРГОПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ОБЪЕКТОВ НА ОСНОВЕ ПОВТОРНОГО И ПОВТОРНО- ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РЕСУРСОВ

4.1 Повторно-последовательная регенерация ионитных фильтров химобессоливающих ВПУ («каскад»)

«Собственные нужды» химобессоливающей установки (ХОУ) представляют собой жидкие отходы регенерации ионитных фильтров и формируются из отработанных регенерационных растворов (ОРР) и отмывочных вод. Расчеты показывают, что доля отмывочных вод в стоках ХОУ, состоящих из ОРР и отмывки, составляет 82-92% в зависимости от вида фильтра и ступени обработки (табл. 3.1, раздел 3.2).

На ТЭЦ с ионитной химобессоливающей ВПУ предлагается замена существующих технологий регенерации ионитных фильтров на регенерацию по технологии «каскад». В ее основе заложены принципы противотока по аппаратам ВПУ, многократное повторное и повторно-последовательное использование воды разной степени чистоты с аппаратов предыдущих ступеней, переработка *in situ* («по месту»), т.е. в месте получения отходов до последующего смешивания с другими стоками, и принцип циркуляции воды, когда она находится в работе, а не накапливается в промежуточных баках.

Подобные технологии применяются на химических предприятиях, на энергопредприятиях РФ реализованы не системно, а в виде отдельных элементов. Технология предполагает отмыв «цепочки» ионитных фильтров, которые рассматриваются как каскад аппаратов идеального смешения с целью сокращения удельного расхода реагентов и воды на регенерацию фильтров.

«Каскадный» метод отмывки фильтров позволяет сократить удельный расход отмывочных вод примерно в 5 раз (исходя из анализа действующих схем).

4.1.1. Принцип технологии «каскад» на примере регенерации анионитных фильтров

Взрыхление, регенерации и отмыв фильтров производится в следующем порядке:

1. Взрыхление фильтра водой обратным током.
2. После взрыхления желательно (если это возможно) полностью слить из фильтра воду до заполнения регенерационным раствором. Эта операция позволит избежать разбавления и потери вод РР, а также концентрирования вод взрыхления.

3. Регенерация. На фильтр подается сначала отработанный, а затем свежий РР. Такая операция фактически превращает прямоточный фильтр в противоточный. Желательно выдерживание свежего РР в фильтре в течение некоторого времени (возможно с перемешиванием воздухом).

4. По окончании регенерации ОРР сливается в бак солевого раствора (БСР) и начинается «каскадная» отмывка по алгоритму, представленному на рис. 4.1.

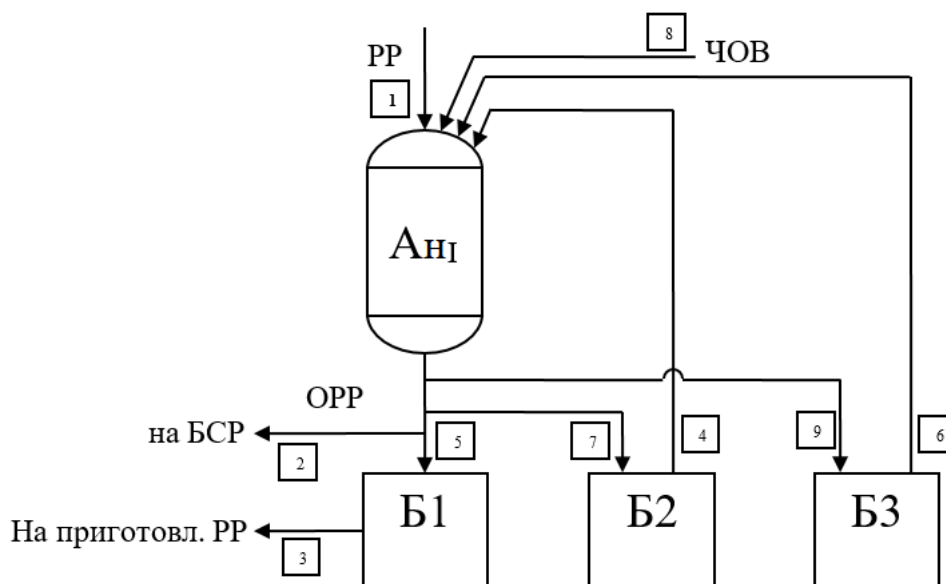


Рис. 4.1 Принципиальная схема каскадной регенерации и отмыва фильтров Ан или «цепочки» Ан_{II} – Ан_I. В ячейках указан номер операции.

Алгоритм «каскадной» отмывки состоит из следующих операций:

[1] Заполнение («пустого») фильтра РР, выдержка, перемешивание воздухом.

[2] Слив (отвод) первой фракции соле-щелочного ОРР в бак солевого раствора (БСР)

[3] Отвод (забор) избытка отмывочного раствора из Б1 на приготовление РР. РР готовится «укреплением» отмывочного раствора щелочью.

[4] Подача отмывочного раствора из Б2 на отмывку фильтра.

[5] Слив отмывки фильтра в Б1.

[6] Подача отмывочного раствора из Б3.

[7] Слив отмывки в Б2.

[8] Подача ЧОВ или ХОВ из питающей прямой линии.

[9] Слив отмывки в Б3.

Общий баланс A_{H_2} :

После взаимного сокращения входящих и выходящих объемов получаем:

Подача: 1 объем (РР) и 1 объем (ЧОВ)

Выход: 1 объем (ОРР) и 1 объем отработанных щелочных вод используется на приготовление РР

Таким образом, теоретически возможно получить коэффициент использования воды, равный 1.

Ниже представлено описание технологии в приложении к конкретным ВПУ разных ТЭЦ.

4.1.2. «Малосточная» технология эксплуатации ионитной водоподготовительной установки Нижнекамской ТЭЦ-1

С учетом определенных и представленных в главе 3 проблем ионитной водоподготовительной установки Нижнекамской ТЭЦ-1 была разработана схема «бессточной» технологии регенерации ионитных фильтров по типу «каскад». Алгоритм операций представлен на рис. 4.2.

1. Первая операция – взрыхление. Взрыхление проводят обратным током, т.е. водой с последующей ступени.

2. Вторая операция – регенерация.

2.1. На первой стадии регенерации предварительно переводят катионит первой ступени в Na-форму. Для этого последовательно на «полуцепочку» H_1 – $H_{пр}$ подают концентрированный «мягкий» солевой раствор из бака повторного использования солевого раствора (БПИСР). Первая порция солевого раствора разбавляется водой из бака повторного использования кислых вод (слабые БПИКВ) «кислого каскада» до концентрации солей 1,5-2,0 % для предотвращения выпадения гипса внутри фильтра.

Полученные ОРР, которые представляют, в основном, концентрированные растворы хлоридов и сульфатов кальция и магния, сливают в бак кислых сточных вод (БКСВ).

Далее на цепочки подают кислый отработанный раствор (КОРР) после последней ступени H-фильтров из бака повторного использования кислоты (крепкие БПИКВ).

Этот ОРР сливают в БКСВ и далее на сброс. Если этого количества КОРР недостаточно, то дополнительно регенерируют свежим кислым регенерационным раствором (КРР). Раствор готовится на отмывочном растворе из (слабые БПИКВ) «кислого каскада» и концентрированной H_2SO_4 , подаваемой через эжектор. По окончании регенерации ОРР полностью сливается с фильтра в БКСВ.

После достижения концентрации кислоты $> 0,5\%$ слив КОРР переводится в (крепкие БПИКВ).

2.2. Для анионитных фильтров цепочек $An_{1-пр}$ на цепочку сначала подают щелочной отработанный регенерационный раствор (ЩОРР) из бака повторного использования щелочных вод (крепкие БПИЩВ). ЩОРР сливают в бак повторного использования солевых растворов (БПИСР) до концентрации щелочи $Щ < 0,4\%$.

После достижения уровня $Щ > 0,4\%$ ОРР сливают в БПИЩВ. На этом последнем этапе желательно на время (40 мин) задерживать ЩРР в фильтре.

2.3. Регенерацию H_{II} проводят РР, приготовленным на промывочном растворе из (слабые БПИКВ) «кислого каскада».

2.4. Регенерация $А_{II}$ проводится ЩОРР приготовленным на щелочном промывочном растворе из (слабые БПИЩВ) «щелочного каскада». ЩОРР с содержанием $Щ > 0,4\%$ направляют в крепкие БПИЩВ.

3. Третья операция – отмывка. После регенерации с фильтра ОРР сливается полностью. Для ресурсосберегающей отмывки используется 2 каскада – «кислый» и «щелочной», в каждом из которых по 3 бака с насосами. Итого по 6 баков на каждую ХВО (ХВО-1, ХВО-2).

По представленной схеме все отмывочные воды не сливаются (не сбрасываются) вообще, а используются для приготовления РР или разбавления повторно используемых ОРР.

Для осуществления «каскадной» технологии регенерации ионитных фильтров необходимо следующее баковое хозяйство и их определенный режим работы:

1. Сбор промывочного раствора с фильтров в слабые БПИЩВ начинается при снижении концентрации щелочи до $0,4\%$ (100 ммоль-экв/л). Автоматический контроль – по УЭП и по рН пробы. Концентрация щелочи: $0 \div 0,5 \%$ (в среднем $0,1 \%$). Есть остатки солей натрия, жесткость практически отсутствует.

2. Отбор в крепкие БПИЩВ начинается с концентрации щелочи более 4 г/л или $0,4\%$. Контроль – по УЭП и рН. Цвет раствора в баке от желтого до винно-красного за счет присутствия органических веществ, концентрация щелочи 2% и более, концентрация солей натрия – до 2% , жесткость практически отсутствует.

3. В БПИСР собираются первые фракции щелочного отработанного регенерационного раствора с $А_{II}$ и $А_{I}$. Отбор начинается с концентрации солей в ЩОРР более 1 г/л ($0,1\%$) и заканчивается при достижении концентрации щелочи $0,4 \%$. Далее переключение на крепкие БПИЩВ. Контроль – по УЭП и рН. Цвет раствора в баке коричневого цвета, содержит загрязняющие органические вещества и соединения кремния, содержание солей натрия – 2% и

более, содержание щелочи $\sim 0,1-0,2\%$. Для дальнейшего использования желательна очистка коагуляцией солями железа и фильтрованием.

4. В слабые БПИКВ собираются отмывочные воды после регенерации H_I и H_{II} . Отбор начинается при снижении концентрации кислоты в КОРР до $0,5\%$ (100 моль-экв/т). Автоматический контроль – по УЭП и pH. Концентрация кислот в баке (суммарно H_2SO_4 , HCl и HNO_3) составляет $0,1\%$ или 1 г/л, остатки солей жесткости (Ca, Mg) и ионы Na по концентрации соответствуют сырой воде.

5. В крепкие БПИКВ собираются концентрированные кислые отработанные регенерационные растворы H_{II} и, возможно, H_I . Отбор начинается с концентрации кислоты $0,5\%$. Автоматический контроль – по УЭП и pH. Концентрация кислоты в баке 2% и более, концентрация солей Ca, Mg и Na около $0,5\%$, раствор может быть мутным.

6. В БВВ собираются воды взрыхления H- и OH-фильтров после I и II ступени, где происходит их взаимная нейтрализация. В воде присутствует Na_2SO_4 в концентрации 1 г/л и примеси других солей. Вода содержит взвешенные вещества – твердые продукты истирания (механического разрушения) ионитов.

Поскольку взвешенные воды имеют остаточное соле-, кислото- или щелочесодержание, и их качество хуже, чем качество СВ ХОУ, они должны направляться только в выделенный осветлитель УПТС, чтобы не выносить дополнительных солей на ХОУ.

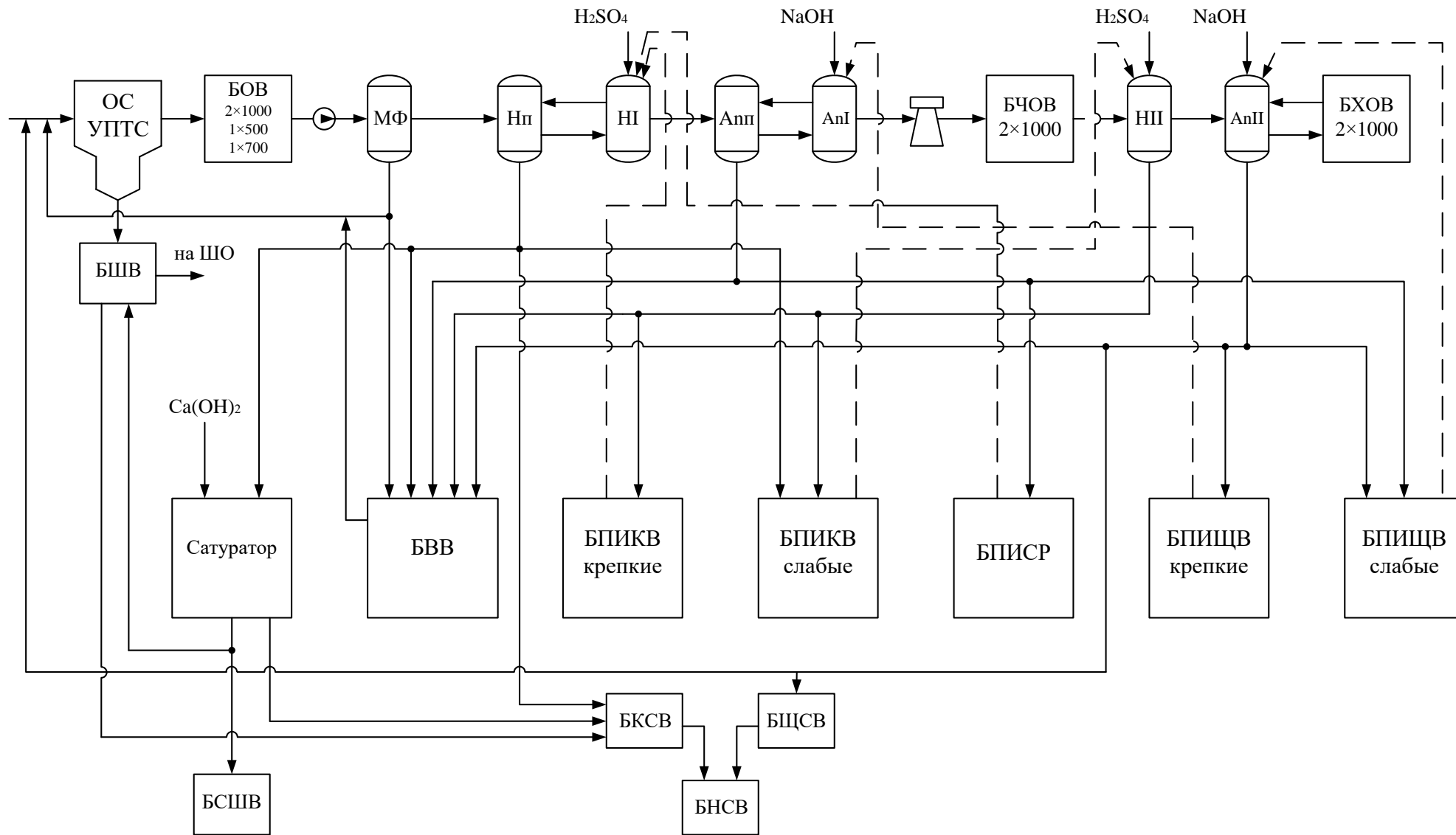


Рис. 4.2 Технологическая схема «каскадной» регенерации ионитной ВПУ XVO-1 Нижнекамской ТЭЦ-1

Обозначения для рис. 4.2.

ОС УПТС – осветлитель установки подпитки теплосети, БОВ – бак осветленной воды, МФ – механический фильтр, БЧОВ – бак частично обессоленной воды, БХОВ – бак химически обессоленной воды, БШВ – бак шламовых вод, ШО – шламоотвал, БВВ – бак вод взрыхления, БПИКВ – бак повторного использования кислых вод, БПИСР – бак повторного использования солевого раствора, БПИЩВ – бак повторного использования щелочных вод, БСШВ – бак сточных шламовых вод, БКСВ – бак кислых сточных вод, БНСВ – бак нейтральных сточных вод, БЩСВ – бак щелочных сточных вод

4.1.2.1. Принципиальные отличия предлагаемой «каскадной» технологии регенерации от существующей

Ниже представлены важные преимущества технологии «каскад», отличающие ее от существующей.

I. Взрыхление фильтров производится той же водой, которая осталась в трубопроводах и фильтре на момент останова. Взрыхление производится обратным током (поток) снизу – вверх. Подобным образом организована периодическая автоматическая промывка баромембранных аппаратов – микро- и ультрафильтрации.

Воды взрыхления со взвешенными веществами отправляют на баки взрыхляющих вод (БВВ). С БВВ взрыхляющие воды подаются далее в осветлитель УПТС и затем на механический фильтр (МФ).

Отправлять воды взрыхления в осветлитель ХОУ, как это делают на ХВО-1,2 нежелательно, т.к. они отрицательно влияют на эффективность предочистки, а именно:

- 1) Ухудшают эффективность работы осветлителя: разбавляют воду, снижают количество шлама и затрудняют его отделение;
- 2) Приводят к перерасходу реагентов (FeSO_4 и $\text{Ca}(\text{OH})_2$) за счет увеличения подачи воды;
- 3) В осветленную воду, подаваемую на ионитное обессоливание вносятся дополнительные соли (Na_2SO_4) за счет остатков реагентов в отмывочных водах ионитных фильтров. Это приводит к перерасходу реагентов (NaOH и H_2SO_4) для их удаления.

Преимущества предлагаемого порядка взрыхления:

- 1) Минимальный расход воды и электроэнергии на взрыхление – вода находится уже в фильтре. Необходимо только поменять направление потока;
- 2) В систему дополнительно не привносятся посторонние соли (как это происходит при взрыхлении отмывочными водами ионитных фильтров);
- 3) За счет разбавления известково-коагулированной воды после осветлителя уменьшается вероятность карбонатных отложений в выходном

трубопроводе и механическом фильтре. Возможно, отпадет необходимость в периодических промывках (кислотных, щелочных) механических фильтров;

4) Воды взрыхления полностью используются повторно, не сливаются.

II. Свежие рабочие регенерационные растворы готовятся на самой концентрированной фракции отмывочных вод «каскада». Если РР подается на регенерацию фильтра после полного слива с него взрыхляющих вод, не происходит разбавление отработанных регенерационных растворов и нет необходимости концентрировать воды взрыхления. РР желательно выдержать некоторое время в контакте с ионитом (только не в случае с H_{I-II}) для полноты реакции. При выдержке используется не первая, а вторая порция РР (свежий РР). Свежие рабочие растворы выдерживаются в фильтрах 0,5 часа. После регенерации ОРР желательно слить полностью, чтобы не допускать разбавления. При таком порядке приготовления РР кислота и щелочь, попадающая в отмывочные воды, используется повторно полностью.

III. Отмыв фильтров производить водой с последующих ступеней. Лучше из баков частично или химически обессоленной воды (БЧОВ, БХОВ). Это необходимо, чтобы не «портить» отрегенированный ионит. Промывка водой с предыдущих ступеней обработки (как это делается на ХВО-1,2) привносит ионы как раз поглощаемые этим промываемым ионитом. При повторном использовании данных промывочных вод происходит перерасход реагентов на регенерацию ионитов.

Таким образом, при совместной реализации технологий предварительной регенерации H_I -фильтра Na-солями и повторным использованием кислоты и щелочи с технологией ступенчатой (каскадной) отмывки ионитов, возможно:

1) Снижение удельного расхода серной кислоты почти до стехиометрического – 1,1 моль-экв/моль-экв. За счет этого количество сульфатов в стоках снижается в 2 раза (удельный расход с 2,2 до 1,1 моль-экв/моль-экв). Количество сульфатов в стоках сокращается от:

$$419 \text{ т/ч} \times 2,5 \text{ кг/т} = 1050 \text{ кг/ч}$$

$$\text{До } 1050 \text{ кг/ч} / 2 = 500 \text{ кг/ч}$$

Процент абсолютного снижения сульфатов составляет 50 %.

2) За счет технологии ступенчатой промывки фильтров объем отмывочных вод снижается. Максимальное снижение – в 9 раз, с 419 т/ч до 50 т/ч, т.е. сокращение стока на 370 т/ч и снижение расхода воды на СН – 80%. За счет этого возможно повышение производительности ХОУ ХВО-1,2 по ХОВ на 350 т/ч.

Из оборудования требуется дополнительное баковое и насосное хозяйство, проведение дополнительных трубопроводов. Необходимо дополнительно по 3 бака для ХВО-1 и ХВО-2.

4.1.3. «Малосточная» технология эксплуатации ионитной водоподготовительной установки Казанской ТЭЦ-3

С целью уменьшения расхода воды на собственные нужды, уменьшения образования высокоминерализованных сточных вод при восстановлении обменной емкости фильтрующего материала, снижения удельных расходов реагентов была разработана технология «каскадной» регенерации ионитных ВПУ типа «цепочек».

4.1.3.1. Схема эксплуатации «цепочки» №5 КТЭЦ-3 по технологии «каскад»

Блочные ВПУ (или «цепочки») – это основные ВПУ для производства ХОВ на КТЭЦ-3. Осветленная известково-коагулированная вода, подаваемая на цепочку, последовательно пропускается через предвключенный и основной Н-катионитовый фильтры I ступени, анионитовый фильтр I ступени, декарбонизатор, Н-катионитовый фильтры II ступени, анионитовый фильтр II ступени. Особенностью анионитовой части цепочек является технология регенерации анионитовых фильтров I ступени цепочек с повторным использованием отработанного раствора щелочи, а также применение двухпоточно-противоточной регенерации на анионитовых фильтрах II ступени (рис. 4.3, табл. 4.1).

Последовательность регенерации «цепочек» по технологии «каскад»:

1. Взрыхление фильтров осуществляется также, как в существующей технологии - «прямой» водой обратным (с предыдущего фильтра) током. Слив производят в бак промывочных вод механического фильтра (БПМФ), а из него в осветлитель (Осв) ХОУ.

2. Совместная регенерация группы фильтров $A_{H1} \rightarrow H_{np}$

Регенерация A_{H1} концентрированным щелочным отработанным регенерационным раствором (КЩОРР) из бака собственных нужд (БСН1). После A_{H1} образующийся нейтральный солевой отработанный регенерационный раствор (НСОРР) направляется в H_{np} и служит для перевода катионита в Na-форму. Эта операция заменяет процесс с использованием привозного NaCl. Вода на выходе с H_{np} (насыщенный раствор сульфатов, ионов жесткости) подается в бак с концентрированными нейтральными солями (КрН) для выделения гипса. Операцию останавливают, когда на выходе из A_{H1} появляется щелочь $> 0,3 - 0,4$ % ($3 - 4$ г/л NaOH, $pH \approx 13$). Далее следует операция 3.

Отличия от существующей технологии и достигаемый эффект:

- экономия воды и реагентов за счет исключения использования товарного NaCl, снижение объема стоков. Снижение содержания сульфатов в стоке за счет отделения гипса.

- НСОРР на H_1 подают одновременно на верхний и нижний распределительные устройства противоточного фильтра. После операции отмывать A_{H1} и H_{np} не требуется, что позволяет экономить воду и снижать стоки.

3. Совместная регенерация $A_{HII} \rightarrow A_{HI}$ или только A_{HI} свежей щелочью.

4 % щелочной раствор (ЩРР) готовится из концентрированного NaOH на слабощелочной промывочной воде из БСН2 в отличии от существующей технологии. ЩРР пропускают последовательно через $A_{HII} \rightarrow A_{HI}$. Далее выдерживают ЩРР в фильтре. Сливают концентрированный щелочной отработанный регенерационный раствор (КЩОРР) с A_{HI} в БСН1. Количество ЩРР определяют по расчету, так же как в существующей технологии. Также можно отдельно регенерировать A_{HI} .

4. Вытеснение ЩОРР из A_{HII} , A_{HI} .

В существующей технологии отдельно такой операции нет. Из БСН2 СЩОРР последовательно $A_{HII} \rightarrow A_{HI}$ с высокой скоростью сливают в БСН1 до $\text{Щ} > 0,3 - 0,4 \%$ ($\text{pH} > 13$).

5. Отмыв A_{HII} , A_{HI} от остатков щелочи.

Отмыв осуществляют химически обессоленной водой (ХОВ), либо частично обессоленной водой (ЧОВ) в порядке $A_{HII} \rightarrow A_{HI}$. Слив отмывочных вод с $\text{Щ} < 0,3 \%$ производят в БСН2. В отличие от существующей технологии отмыв прекращается по прохождению заданного объема воды.

6. Доотмывку фильтров рециркуляцией декарбонизованной воды (ДВ) проводят так же как в существующей технологии группами:

(1) $H_{\text{пр}} - H_I - A_{HI}$

(2) $H_{II} - H_I$.

7. Регенерация $H_{II} - H_I - H_{\text{пред}}$ ККОРР из БКВ 1 (бак кислых вод).

Из БКВ 1 концентрированные кислые отработанные регенерационные растворы (ККОРР) последовательно пропускают через $H_{II} - H_I - H_{\text{пр}}$. Из $H_{\text{пр}}$ слив осуществляют в КрН и процесс останавливают либо при снижении $\text{Ж}_O < 5-50 \frac{\text{ммоль-экв}}{\text{л}}$, либо при появлении кислотности ($K > 0,3 - 0,4 \%$ (3-4 г/л)).

8. Последовательная регенерация группы фильтров $H_{II} \rightarrow H_I \rightarrow H_{\text{пр}}$ «свежей» кислотой.

Регенерация «цепочки» осуществляют 4 % H_2SO_4 (КРР), приготовленной на слабых кислых отработанных регенерационных растворах (СКОРР) из БКВ2.

Количество кислоты определяется по расчету аналогично существующей технологии. Далее выдержка КРР в фильтрах.

В отличие от существующей технологии РР готовят на СКОРР из БКВ2, а слив вытесненного ККОРР проводят при $K > 0,3\%$ в БКВ1.

9. Вытеснение КОРР из фильтров $H_{II} - H_I - H_{\text{пред}}$.

В существующей технологии такой операции нет. Из БКВ2 СКОРР последовательно пропускают через «цепочку» $H_{II} \rightarrow H_I \rightarrow H_{\text{пред}}$ с высокой скоростью, слив осуществляют в БКВ1 при кислотности ($K > 0,3 - 0,4 \%$ после $H_{\text{пр}}$. При достижении $K < 0,3 - 0,4 \%$ операцию останавливают.

10. Отмыв Н-фильтров от остатков кислоты.

Отмыв проводят деаэрированной водой (ДВ) или ЧОВ со сливом в БКВ2 в отличие от существующей технологии. Операцию прекращают после прохождения расчетного объема ЧОВ или ДВ. Отмывочные воды не сливаются, а повторно используются для последующих регенераций. При применении технологии «каскад» достигается экономия щелочи и ХОВ за счет повышения коэффициента использования до 90%.

Ниже представлена схема (рис. 4.3) и режимная карта (табл. 4.1) регенерации «цепочки» (на примере «цепочки» №5) по технологии «каскад».

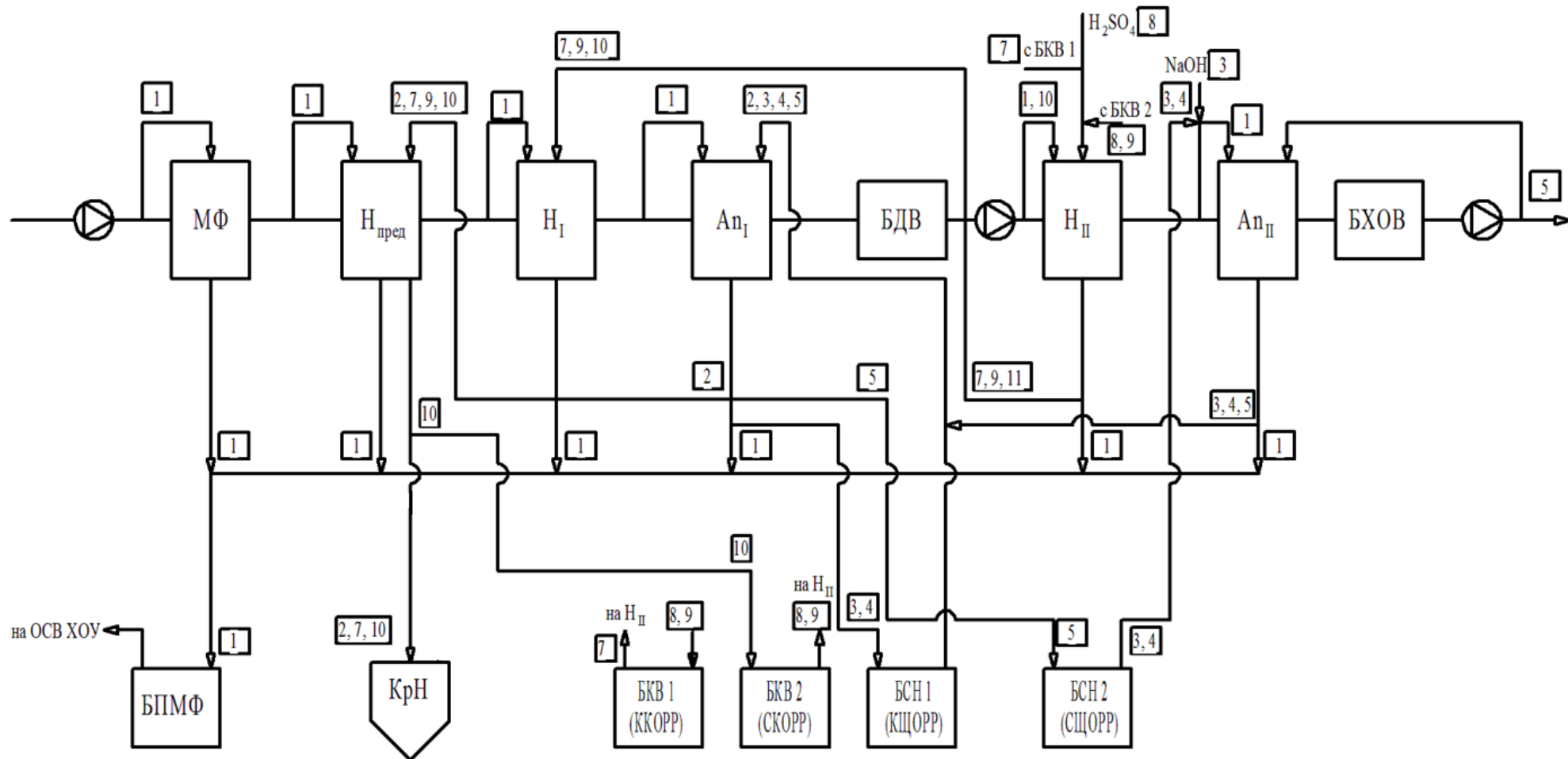


Рис. 4.3. Технологическая схема «каскада» на «цепочке» №5 КТЭЦ-3. В ячейках указаны порядковые номера операций.

МФ – механический фильтр, БДВ – бак деаэрированной воды, БХОВ – бак химически обессоленной воды, БПМФ – бак промывки механических фильтров, КрН – бак концентрированных нейтральных растворов, БКВ – бак кислых вод, БСН – бак собственных нужд, ККОРР – концентрированный кислый отработанный регенерационный раствор, СКОРР – слабый кислый отработанный регенерационный раствор.

Таблица 4.1

Режимная карта регенерации цепочки №5 по технологии (каскад)

№ п/п	№ операции	операция	Расход, м ³ /ч	Время, мин	Объем воды, м ³	Источник воды	Место сбора
1	1	Взрыхление А _И	105	20	35	Н _И	БПМФ
2	1	Взрыхление Н _И	105	20	35	А _И	БПМФ
3	1	Взрыхление А _И	50	20	17	Н _{осн.}	БПМФ
4	1	Взрыхление Н _{осн.}	145	20	48	Н _{пр}	БПМФ
5	1	Взрыхление Н _{пр}	145	20	48	ОсВ	БПМФ
6	2	Регенерация А _И КЦОРР	50	60	50	(КЦОРР) ОРЩ из БСН 1	Н _{пр}
7	2	Регенерация Н _{пр} НСОРР А _И	70	45	50	НСОРР А _И	КрН
8	3	Регенерация А _И –А _И свежей щелочью	50	80	67	NaOH и СЩОРР из БСН 2	БСН 1 (Щ > 0,3 %)
9	4	Отмыв А _И –А _И (вытеснение ОРР)	100	40	67	СЩОРР из БСН 2	БСН 1
10	5	Отмыв А _И –А _И	80	100	134	ХОВ	БСН 2
11	7	Регенерация Н _И –Н _{осн.} –Н _{пр} ККОРР			50	ККОРР из БКВ 1	КрН

12	8	Регенерация $H_{II}-H_{осн.}-H_{пр}$ свежей кислотой	50	60	53	СКОРР БКВ 2 и H_2SO_4	БКВ 1
13	9	Отмыв $H_{II}-H_{осн.}-H_{пр}$ (вытеснение ОРР)	100	30	53	СКОРР из БКВ 2	БКВ1
14	10	Отмыв $H_{II}-H_{осн.}-H_{пр}$	80	80	106	ЧОВ или ДВ	БКВ 2
15	6	Домывка $А_{II}-$ $А_{I.}$ (рециркуляция)	170			БДВ	БДВ
16	6	Домывка $H_{II}-$ $H_{I.}-A_{II}$ (рециркуляция)	170			БДВ	БДВ

Сброс вод не предусмотрен.

4.1.3.2. Анализ работы ВПУ типа «цепочка» при регенерации по технологии «каскад»

Среднемесячные расходы кислоты и щелочи на регенерацию «цепочек» после перевода на технологию «каскад» представлены на рис. 4.4 – 4.6. На представленных рисунках видно, что после перевода «цепочки» на технологию «каскад» (май) удельный расход реагентов неуклонно снижался. Для сравнения приведены данные на цепочках №6,7, где «каскад» был реализован частично.

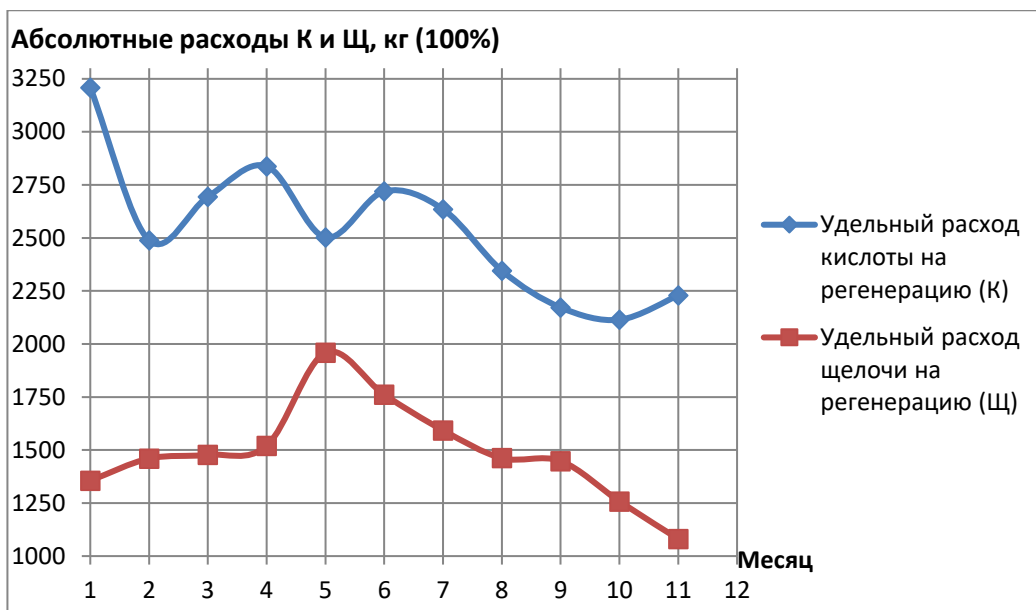


Рис. 4.4. Среднемесячные абсолютные расходы реагентов на регенерацию на цепочке №5

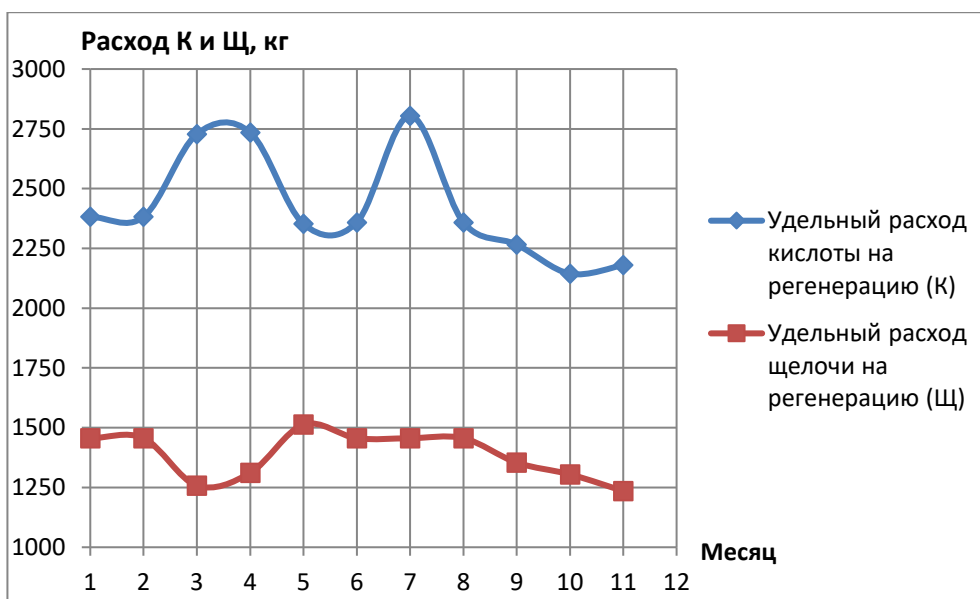


Рис. 4.5 Среднемесячные абсолютные расходы реагентов на регенерацию на цепочке №6.

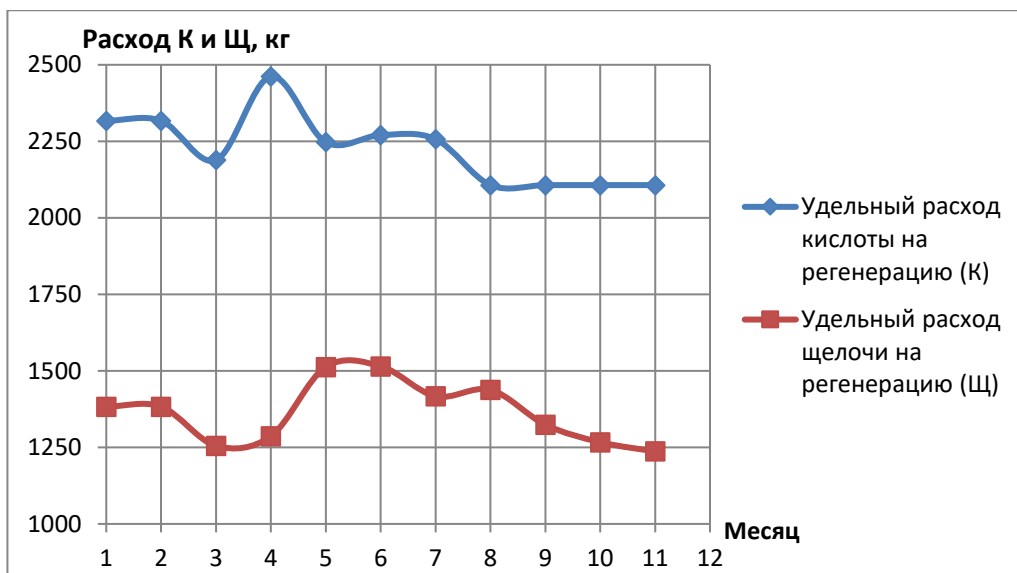


Рис. 4.6 Среднемесячные абсолютные расходы реагентов на регенерацию на цепочке №7

Фильтрующий материал $Ан_1$ цепочки №5 КТЭЦ-3 в наибольшей степени подвергается влиянию органических примесей, содержащихся в обрабатываемой воде, и несет на себе большую часть так называемой «органической» нагрузки. От работы фильтра $Ан_1$ в значительной степени зависит состояние высокоосновного анионита на заключительной ступени ионитного обессоливания и, следовательно, качества обрабатываемой воды. Исходя из выше изложенного, был проведен анализ перманганатной окисляемости на входе и выходе фильтров с последующим подсчетом индекса загрязнения обрабатываемой воды и величины допустимой «органической» нагрузки, которая складывается из двух составляющих – принимаемой в рабочем цикле и при регенерации.

«Органическая нагрузка» за рабочий цикл:

$$ОВ_{факт} = C_{ов} / \sum A * POE / 1000 = 3,44 / 2,6 * 1021 / 1000 = 1,35 \text{ гО}_2/\text{л смолы} \quad (4.1)$$

«Органическая нагрузка» при регенерации:

$$ОВ_{ощр} = C_{ощр} * V_{ощр} / v_{смолы} * 1 / 1000 = 0,82 \text{ гО}_2/\text{л смолы}, \quad (4.2)$$

где ОВ – органические вещества, ОЩР - отработанный щелочной раствор, А – анионы, РОЕ – рабочая обменная емкость

Суммарная органическая нагрузка 2,17 гО₂/л смолы, что не превышает максимально допустимый уровень 3,44 гО₂/л смолы, однако при возрастании перманганатной окисляемости в ОЦР могут создаваться условия для снижения срока эксплуатации смолы.

Далее был проведен анализ отработанных регенерационных растворов для проверки допустимости их повторного использования (табл. 4.2, 4.3).

Таблица 4.2

Качественный состав воды в баках отработанных концентрированных (БСН1) и слабых отработанных щелочных растворов (БСН2)

Показатели	БСН1(КОРРЦ)	БСН2 (СОРРЦ)
Щелочь (NaOH)	0,3-0,4%	<0,3%
Кремнекислота, мг/дм ³	460	70
Сульфаты, мг/дм ³	6750	3368
Хлориды, мг/дм ³	1500	640
Окисляемость, мгО ₂ /дм ³	131	14

Таблица 4.3

Качество известково-коагулированной (ИКВ), Н-катионированной вод и фильтрата анионитовых фильтров А_{нI}, ХОВ при работе по технологии «каскад»

Показатели	ИКВ	Выход Н _I	Выход А _{нI}	Выход А _{нII}
Щелочность, ммоль-экв/дм ³	0,49		0,033	следы
Кислотность, ммоль-экв/дм ³	0,74	2,2	0,082	0,026
Хлориды, мг/дм ³	14	13	отс	отс
ПО, мгО ₂ /дм ³	6,72	3,36	0,76	0,56
Железо, мкг/дм ³	111	148	48,5	39,7
Кремнекислота, мг/дм ³	4,49	4,2	3,83	0,0645
Свободная углекислота, мг/дм ³	-	11	0,396	-

Из приведенных данных следует, что низкоосновный анионит «снимает» 80% от поступающей на него «органики» и более 65 % соединений железа. Кремниевая кислота на А_{нI} не поглощается. Углекислота в начале фильтроцикла присутствует в фильтрате в связанном виде (карбонаты и гидрокарбонаты).

Затем начинается «проскок» свободной углекислоты и на протяжении всего фильтроцикла она присутствует в фильтрате.

Из рисунков 4.7, 4.8 видно, что при повышении концентрации регенерационного раствора снижается скорость пропуска раствора, что приводит к гипсованию катионита и, как следствие, к ухудшению технологических показателей работы цепочки.

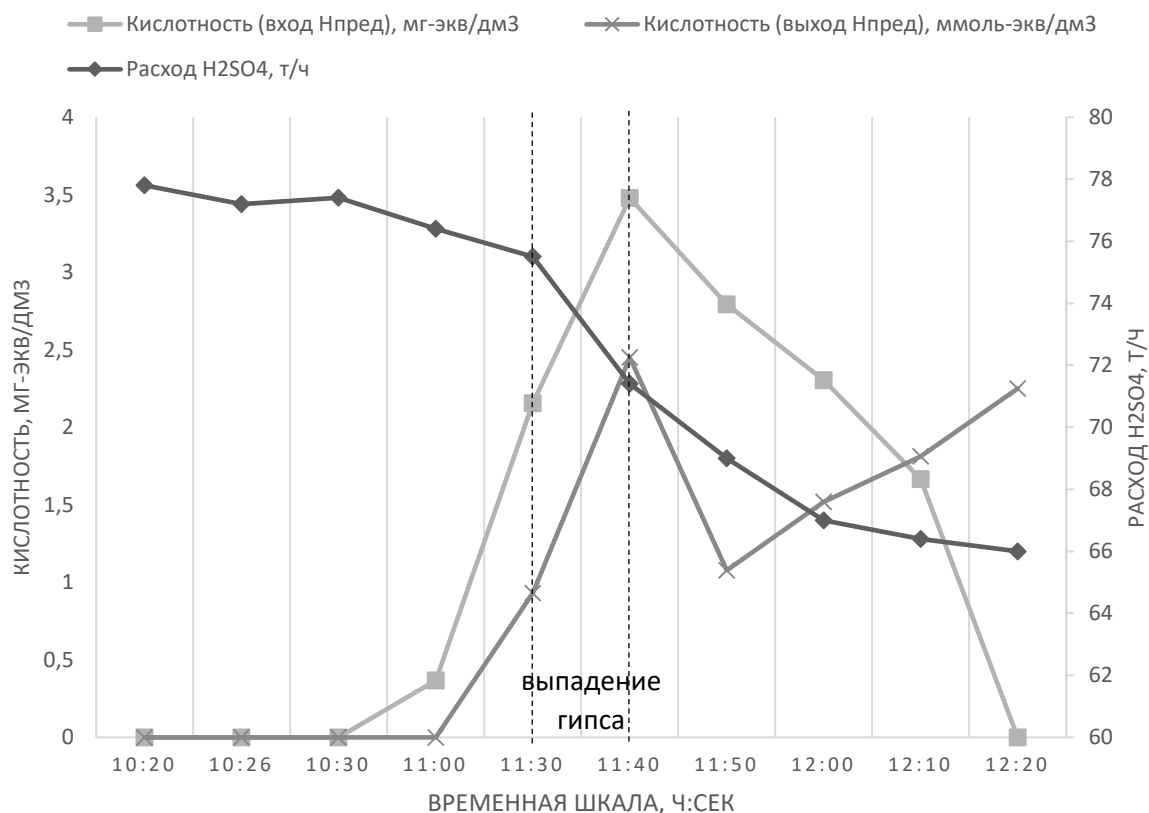


Рис. 4.7. Изменение кислотности при регенерации Н_{пр} фильтра

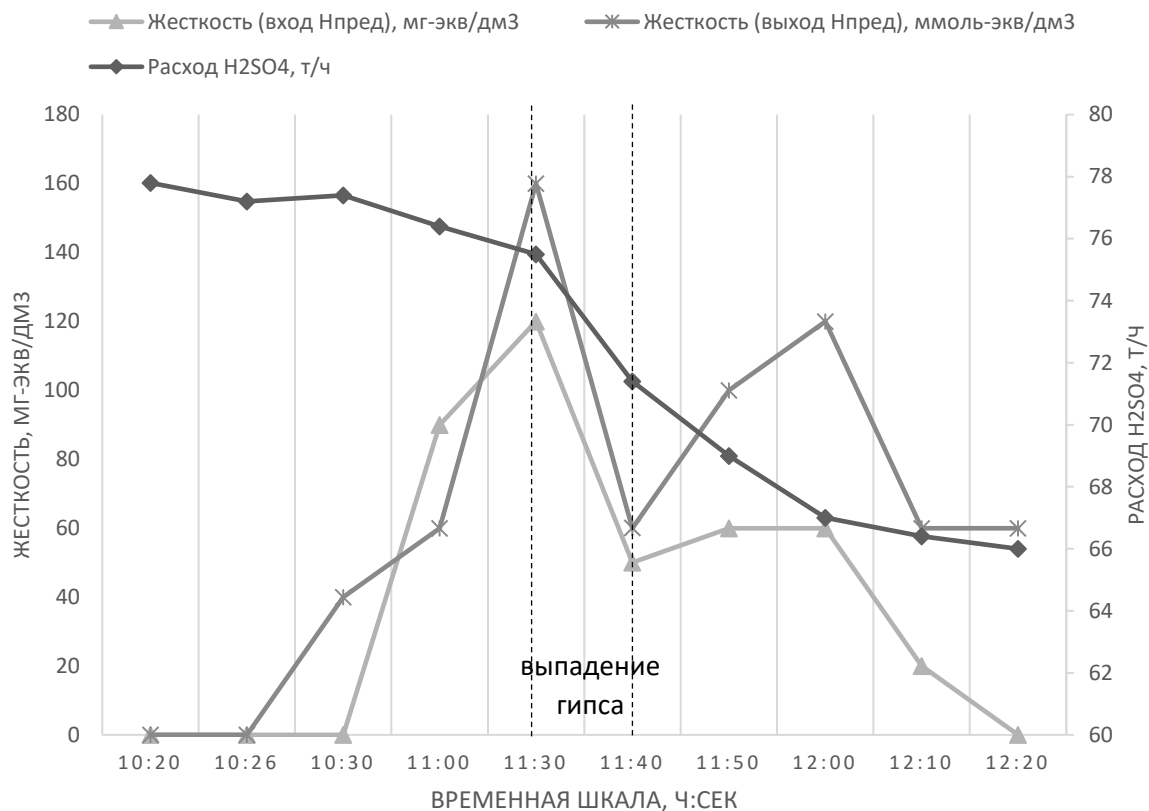


Рис. 4.8. Изменение жесткости при регенерации Н_{пр} фильтра

Для исключения «загипсовки» фильтрующего материала необходимо увеличить скорость пропуска регенерационного раствора кислоты, увеличить объем крепкого отработанного раствора кислоты с БКВ2 путем переврезки трубопровода подачи крепкого отработанного раствора кислоты с фильтра Н_п на фильтр Н₁, Н_{пр} цепочки №5. Это позволит дополнительно снизить расход кислоты на регенерацию, расход воды на разбавление крепкой кислоты.

По разработанной методике (глава 2) из проб химически обессоленной воды (ХОВ) были экстрагированы в сухом виде органические вещества. Экстракты взвешивали и рассчитывали содержание общего органического углерода. Содержание общего органического углерода составило 42,45 мкг/дм³, что более чем удовлетворяет нормам по содержанию ООУ в питательной воде котлов-утилизаторов – 100 мкг/дм³.

Для определения состава компонентов были зарегистрированы спектры методом ядерно-магнитного резонанса на ядрах ¹H и ¹³C, а также двумерные гомо-

(COSY, NOESY) и гетероядерные (HSQC, HMBC) корреляционные спектры. Исследуемый экстракт из образца ХОВ по результатам анализа методом ЯМР спектроскопии ^{13}C (рис. 4.9) представляет собой раствор в CDCl_3 , содержащий n-алканы C12-C18, PEG-400 и кремнийорганику (силаны) в небольшом количестве.

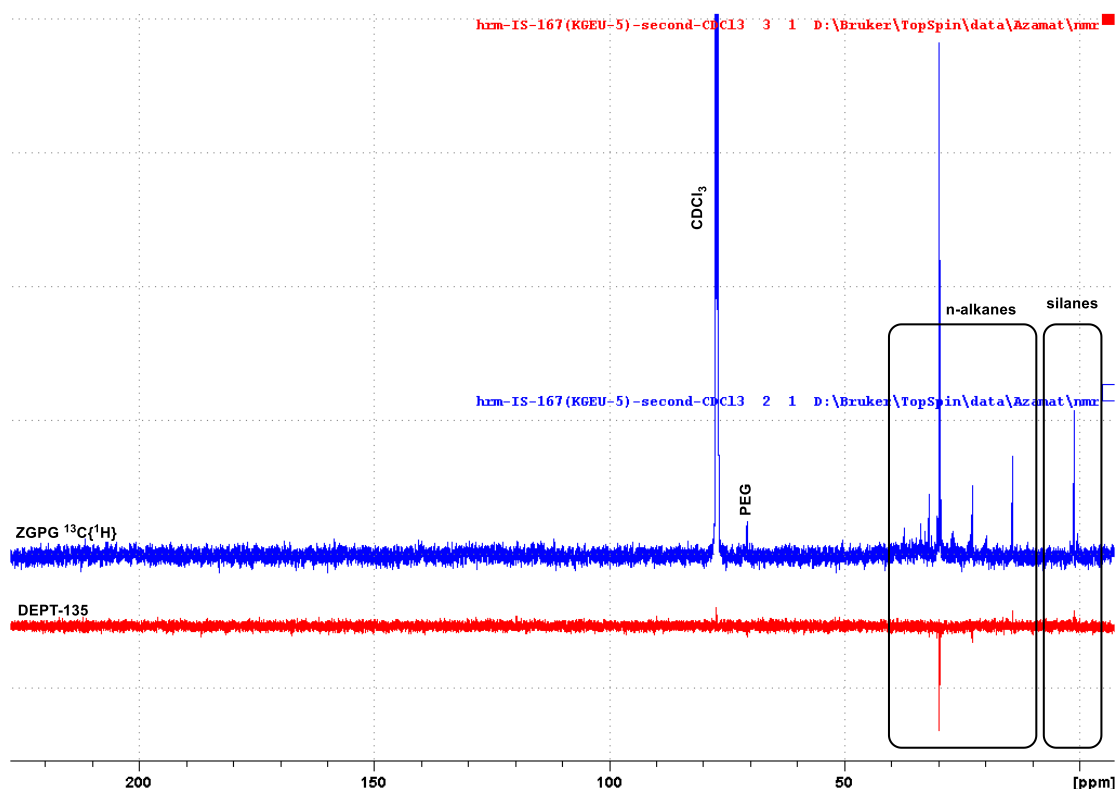


Рис. 4.9. Спектр ЯМР ^{13}C образца ХОВ (в режиме редактирования DEPT-135) в растворе CDCl_3 , 500MHz

В результате хроматомасс-спектрометрического анализа образца экстракта ХОВ каких-либо значимых сигналов получить не удалось, что подтверждает незначительное содержание органических веществ в экстракте.

Интенсивность пиков на хроматограммах химически обессоленной воды очень низкая, что свидетельствует о небольшой концентрации поглощающих при этих условиях органических веществ. На ВЭЖХ-спектрах (рис. 4.10, 4.11) имеются пики с временем выхода 3–7 и 23–25 мин, характерные для гуминовых кислот [121]. Вещества пиков с временем выхода 3–7 мин – гидрофильные, так

как элюируются с колонки водой и имеют низкое время удержания. Вещества с временем выхода 25 мин – гидрофобные, в случае гуминовых кислот имеют ароматическую природу, элюируются с колонки ацетонитрилом. По соотношению площади под пиками можно говорить о преимущественном содержании водорастворимой фракции гумусовых веществ. Также во всех пробах присутствует вещество со временем выхода 1.5 мин, в спектре поглощения которого имеется максимум в области 232 нм. Этот максимум может быть характерен для соединений, имеющих в своем составе связи С–О, которые характерны для карбокислот, спиртов и эфиров, что является необходимым атрибутом гумусовых веществ [121].

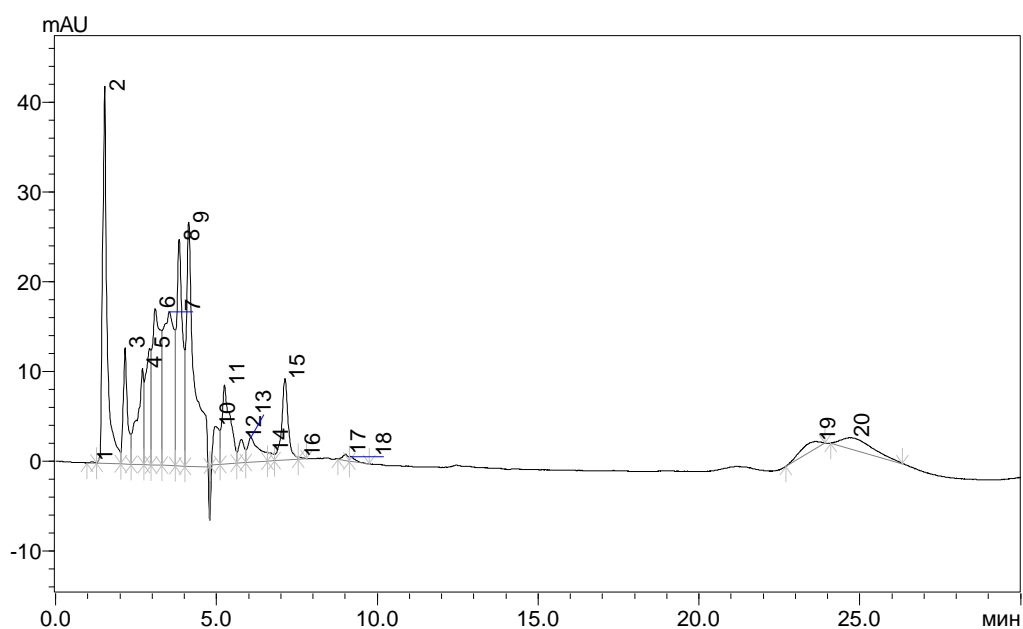


Рис. 4.10. Хроматограмма экстракта ХОВ при 220 нм

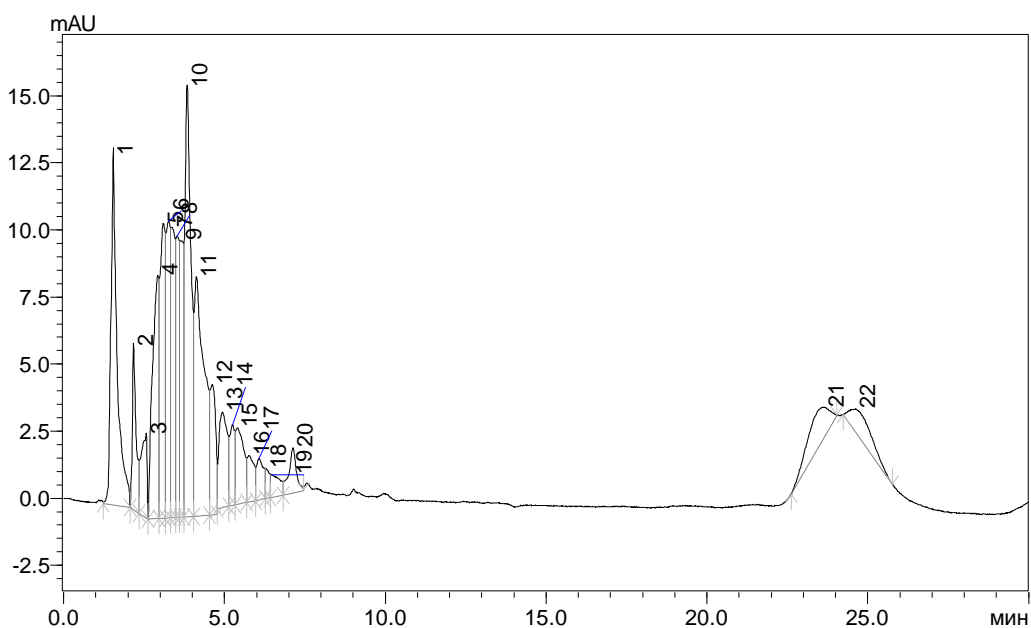


Рис. 4.11. Хроматограмма экстракта ХОВ при 254 нм

При анализе всех образцов экстракта ХОВ различными методами физико-химического анализа установлено низкое содержание органических соединений в предоставленных пробах.

В табл. 4.4 представлены расход реагентов, обессоленной воды, объем образующихся сточных вод, время, затраченное на регенерацию для водо-, ресурсосберегающей каскадной технологии и традиционной технологии регенерации ионитной ВПУ.

Таблица 4.4

Сравнительный анализ показателей технологии «каскад» с существующей технологией на единичную регенерацию «цепочки»

Показатели	Существующая	Технология «каскад»
Расход осветленной воды	58 т	Нет
Расход частично-обессоленной воды	160 т	143 т
Расход химобессоленной воды	267 т	113 т
Сброс воды на нейтрализатор	454 т	263 т
Расход соли	696 кг	нет

СН и стоки	7%	3%
Время регенерации	8 часов	6,5 часов
Израсходовано извести на регенерацию	0,175 т	0,092 т
Израсходовано коагулянта	0,039 т	0,021 т
Израсходовано кислоты в пересчете на 100% на приготовление ЧОВ, ХОВ	0,175 т	0,105 т
Израсходовано щелочи в пересчете на 10% на приготовление ЧОВ, ХОВ	0,094 т	0,057 т

Таким образом, при проведении регенерации по технологии «каскад» происходит достоверное снижение расхода воды на собственные нужды, уменьшению удельных расходов реагентов (кислоты, щелочи, коагулянта, извести), увеличение фильтроцикла, снижение вероятности гипсования Н-катионитовых фильтров, уменьшение высокоминерализованных сульфатсодержащих сточных вод.

4.2. Ресурсосберегающая технология получения обессоленной воды на баромембранной ВПУ

В период с 2010 по 2011 гг на Казанской ТЭЦ-2 был реализован проект по реконструкции химводоочистки с переводом на новые мембранные технологии с целью снижения стоимости обессоленной и химочищенной воды, уменьшения потребления химических реагентов (серной кислоты и натриевой щелочи), исключения извести и железного купороса (рис. 4.12, 4.13).



Рис. 4.12 Блоки мембранной фильтрации ВПУ Казанской ТЭЦ-2



Рис. 4.13 Блоки обратного осмоса ВПУ Казанской ТЭЦ-2

Однако, после модернизации ВПУ – перехода от ионитной на баромембранную технологию – появились проблемы другого плана, характерные для установок обратного осмоса. Общий объем сточных вод водоподготовки, работающей по схеме предочистка-микрофильтрация-обратный осмос-Н-ОН-ионирование по III ступени, стал достигать 60% от производительности.

Была проведена разработка технических решений по ресурсосбережению и сокращению стоков. Теоретически число возможных сочетаний технических решений по этапам водообработки на ВПУ равно факториалу ($n!$), где n – варианты технических решений по ступеням обработки. Для ВПУ Казанской ТЭЦ-2 это число составляет 120. Если учесть, что некоторые из теоретически возможных схем технически трудноосуществимы, оставшееся число возможных схем приближается к 100. Число вариантов можно сократить с учетом ограничений. Так схемы должны удовлетворять следующим условиям:

(1) возможно более полное удаление ионов жесткости, силикатов и органических веществ на стадии предочистки, т.е., тех примесей, которые создают наибольшие проблемы на последующих стадиях обработки воды;

(2) максимальное снижение накипеобразующей (и др.) активности воды, поступающей на баромембранную обработку;

(3) ведение предочистки в режиме, исключаящем «проскок» растворимых форм алюминия;

(4) по возможности минимальные изменения установленного оборудования УПТС;

(5) экономичность;

(6) нетоксичность отходов;

(7) минимизация стоков и отходов.

В связи с большим числом возможных схем организации водооборота при разработке ресурсосберегающей «бессточной» или малосточной малоотходной технологии была использована разработанная ранее компьютерная программа (глава 3).

На первой ступени водоподготовки – предочистке – решено было заменить оксихлорид алюминия в качестве коагулянта, т.к. его использование не позволяет удалять жесткость и щелочность из воды. Кроме того, при уровне рН = 8 и выше использование алюминиевого коагулянта не обеспечивает стабильный качественный режим предочистки – происходит проскок растворимых форм алюминия на мембраны микрофильтрационной установки, вследствие чего наблюдаются загрязнение, «отравление» и нарушение структуры мембран. Соли железа (сульфат и хлорид) при рН = 6,0–10,2 не обладают повышенной растворимостью, в отличие от оксихлорида алюминия. Поэтому в предлагаемых бессточных схемах водоподготовки для Казанской ТЭЦ-2 на стадии предварительной очистки предпочтительна коагуляция хлоридом железа в связи с удобством дозирования.

Для более полного удаления ионов жесткости предлагается на стадии предочистки проводить содоизвесткование и, при необходимости, Na-катионирование. Содоизвесткование в моноварианте предпочтительнее ввиду достижения эффекта глубокого умягчения и обескремнивания воды без образования дополнительного количества минерализованных сточных вод.

В качестве примера рационального использования водных ресурсов предложено несколько схем замкнутой системы водоподготовки Казанской ТЭЦ-2.

Схема №1.

Известкование–коагуляция FeSO_4 в осветлителе – фильтрация через насыпной механический фильтр – Na-катионирование – подкисление H_2SO_4 – микрофильтрация – обратный осмос – H-OH-ионирование по III-ей ступени. В теплосеть подается осветленная вода после микрофильтрации, умягченный обратноосмотический концентрат и отработанные регенерационные растворы H-OH(III). В осветлитель подаются все сточные воды и воды взрыхления механических фильтров, отработанные регенерационные растворы Na-катионитных фильтров и нейтральные воды обратных промывок микрофильтрации и обратноосмотической установок. Для связывания

некарбонатной жесткости зимой возможно дозирование в осветлитель соды кальцинированной.

Структурная схема представлена на рис. 4.14.

Схема характеризуется следующими особенностями: (1) Удаление из системы практически всей жесткости, щелочности, большей части органических соединений, кремния и др. примесей происходит в осветлителе в виде карбонатного шлама, (2) на баромембранные установки (БМФ, УОО) подается умягченная и осветленная вода, следовательно, исключается вероятность зашламливания мембран и выпадения на них малорастворимых солей жесткости, отпадает необходимость дозирования в УОО антискалянта и кислоты, сокращаются реагентные промывки, (3) на установку подпитки теплосети (УПТС) подается умягченная вода. Поскольку вода умягченная, нет необходимости дозирования антискалянта (Акварезалта) в воду теплосети, (4) сброс алюминия и синтетических реагентов исключен, в шламовых водах – только природные компоненты, поступающие с исходной водой, (5) используется только оборудование УПТС и «старая» отлаженная технология предочистки. Используются доступные дешевые реагенты.

Недостатком схемы является повышенное солесодержание теплосетевой воды за счет натриевых солей, образующихся при взаимной нейтрализации отработанных регенерационных растворов Н-ОН (III) фильтров. Однако, этот показатель не нормируется по «Правилам технической эксплуатации электрических станций и сетей Российской Федерации».

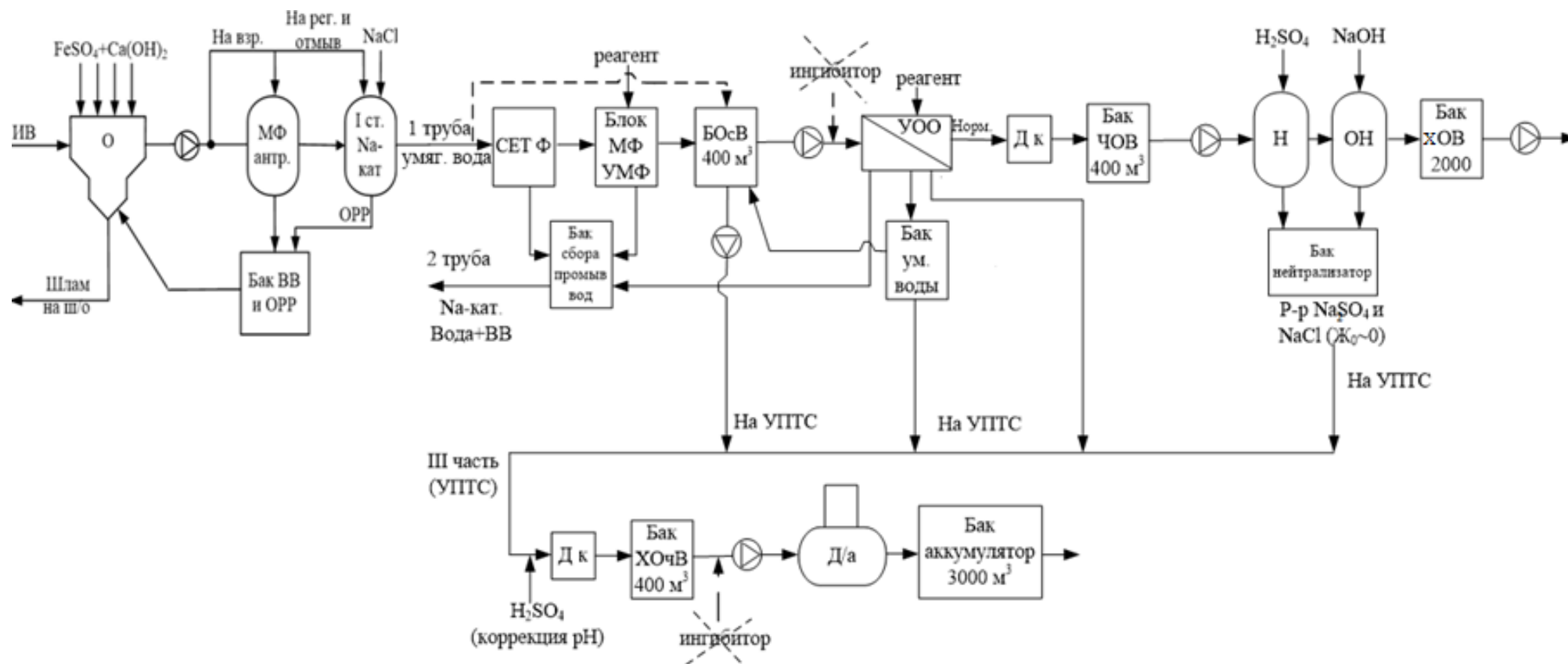


Рис. 4.14. Технологическая схема №1 «бессточной» баромембранной ВПУ КТЭЦ-2

ИВ – исходная вода, МФ – механический фильтр, МФ, УФ, УОО – микрофльтрация, ультрафльтрация, обратный осмос, БОсВ – бак осветленной воды, Дк – декарбонизованная вода, ЧОВ – частично обессоленная вода, ХОВ- химически обессоленная вода, ХОчВ – химически очищенная вода, УПТС – установка подпитки теплосети, ВВ – воды взрыхления, ОРР – отработанный регенерационный раствор

Также просчитаны модификации схемы №1. В модификации с наличием делителя потока между механическими и Na-катионитными фильтрами осветленная вода непосредственно подается на УПТС, а умягченная вода только на баромембранные установки. Этим достигается примерно двукратная экономия реагентов (хлорида натрия и соды). Однако вследствие попадания ионов жесткости в воду теплосети остается необходимость дозирования ингибитора на УПТС.

В другой модификации операцию подкисления умягченной воды можно заменить на H-катионирование в ионитном фильтре по схеме с установкой H-катионирования за Na-катионированием. Эта замена помогает более плавно регулировать pH.

Схема №2. Содо-известкование–коагуляция FeSO_4 в осветлителе при повышенной температуре (до 70-80°C) – фильтрование через насыпной механический фильтр – подкисление H_2SO_4 – микрофльтрация – обратный осмос – H-OH-ионирование по III-ей ступени. На УПТС подается осветленная вода после микрофльтрации, концентрат обратного осмоса (ОО) и отработанный регенерационный раствор (ОРР) H-OH(III). В осветлитель подаются сточные воды (СВ), воды взрыхления (ВВ) механических фильтров и нейтральные воды обратных промывок микрофльтрации и УОО.

До начала 30-х годов содо-известковое умягчение было основным методом подготовки добавочной воды котлов. Жесткость воды при известковании снижается лишь на величину ее карбонатной составляющей, поскольку перевод в осадок Ca^{2+} -ионов происходит лишь в той мере, в какой образуются ионы CO_3^{2-} в результате разрушения HCO_3^- ионов. Для более глубокого умягчения необходимо ввести извне ионы CO_3^{2-} , а также увеличить дозировку OH^- - ионов, чтобы перевести в осадок по возможности все Mg^{2+} - ионы [110]. Это достигается содоизвестковым умягчением, при котором наряду с известью дозируют также кальцинированную соду Na_2CO_3 .

Избытки реагентов ограничивают, исходя из величины допустимой щелочности воды, а также по соображениям экономии реагентов. Обычно,

стремясь достигнуть возможно более глубокого умягчения, принимают избыток извести 0,2-0,35 и соды до 1 ммоль-экв/л. Жесткость при таких избытках реагентов снижается до 0,3-0,4 ммоль-экв/л в случае подогрева воды до 70-80° С; при температуре воды 90-100 °С остаточная жесткость составляет 0,1-0,2 ммоль-экв/л.

Достоинством схемы является глубокое умягчение и обескремнивание воды в осветлителе. При этом отпадает необходимость дополнительного Na-катионирования воды, подаваемой на теплосеть и установку обратного осмоса. Хотя Na-катионирование - наиболее надёжный способ предотвращения образования отложений соединений катионов жесткости на поверхности мембраны у него имеется ряд недостатков, основным из которых является превращение карбонатной жесткости воды в гидрокарбонат натрия, обуславливающий высокую гидрокарбонатную щелочность сетевой воды. Другим недостатком натрий-катионирования воды теплосети является образование минерализованных сточных вод в процессе регенерации фильтров. Помимо хлоридов кальция и магния эти сточные воды содержат значительное количество хлорида натрия, т.к. регенерация фильтров осуществляется солями натрия с избытком в 2-3 раза по сравнению со стехиометрией [54]. Таким образом появляется дополнительный вопрос утилизации регенерационных сточных вод. Дополнительным преимуществом схемы является сокращение затрат пара на подогрев воды УПТС, поступающей на декарбонизацию и деаэрацию.

К недостаткам схемы можно отнести подачу подогретой воды на УОО. Требуются дополнительные исследования по влиянию температуры воды на стойкость мембран УОО. Проблема, впрочем, может быть решена частичным охлаждением воды и рециркуляцией концентрата (рис. 4.15).

Схема №3. Щелочение - коагуляция FeSO_4 в осветлителе – фильтрование через насыпной механический фильтр – подкисление H_2SO_4 - микрофильтрация – обратный осмос – Н-ОН-ионирование по III-ей ступени. На УПТС подается осветленная вода после микрофильтрации, концентрат ОО и ОРР Н-ОН(III). В осветлитель подается СВ, ВВ механических фильтров и нейтральные воды обратных промывок микрофильтрации и УОО.

Гидроксид ионы могут быть введены в обрабатываемую воду не только с известью, но также со щелочью NaOH . Преимущества этого реагента перед известью в хорошей растворимости в воде, что упрощает его подготовку для дозирования; все те ионы CO_3^{2-} , которые образуются при связывании свободного CO_2 и разрушении ионов HCO_3^- , в этом случае могут быть использованы на осаждение ионов Ca^{2+} , содержащихся в умягчаемой воде.

В случае, если ионов CO_3^{2-} образуется больше, чем это необходимо для осаждения $[\text{Ca}]_{\text{исх}}$, т. е.

$$[\text{CO}_2]_{\text{исх}} + 2 [\text{HCO}_3]_{\text{исх}} > [\text{Ca}]_{\text{исх}} + \text{И}_и ,$$

необходимо дозирование извести, как в нашем случае.

Доза извести рассчитывается как:

$$D_{\text{и}} = [\text{CO}_2]_{\text{исх}} + 2 [\text{HCO}_3]_{\text{исх}} - [\text{Ca}]_{\text{исх}} - \text{И}_с , \text{ ммоль} - \text{ экв/л.}$$

Доза гидроксида натрия в этом случае:

$$D_{\text{NaOH}} = \text{Ж}_{\text{исх}} - |\text{HCO}_3|_{\text{исх}} + D_{\text{к}} + \text{И}_и + \text{И}_с , \text{ ммоль} - \text{ экв/л.}$$

Методы умягчения со щелочью применяют редко из-за значительно более высокой в сравнении с известью и содой стоимости реагента. Применение NaOH взамен извести может все же в отдельных, хотя и редких, случаях оказаться целесообразным, например, при необходимости введения на уже действующей установке устройств для снижения щелочности перед натрий-катионированием, причем местные условия исключают возможность установки значительно более громоздких аппаратов, для гашения извести и подготовки ее дозирования.

Достоинством схемы является отсутствие ступени Na -катионирования. При стехиометрическом соотношении реагентов в осветлителе остаточная жесткость осветленной воды не превышает 1 ммоль-экв/л. Жесткость воды

УПТС при этом составит примерно 4 – 4,5 ммоль-экв/л зимой и 1,5 ммоль-экв/л – летом.

Недостатками схемы являются сохранение необходимости дозирования антискалянта в осветленную воду перед УОО и воду УПТС.

Более предпочтительным вариантом схемы №3 является щелочение- (коррекция содой)–коагуляция FeSO_4 в осветлителе – фильтрование через насыпной механический фильтр – Na-катионирование – подкисление H_2SO_4 - микрофльтрация – обратный осмос – Н-ОН-ионирование по III-ей ступени. На УПТС подается осветленная вода после микрофльтрации, концентрат ОО и ОРР Н-ОН(III). В осветлитель подается СВ, ВВ механических фильтров, ОРР Na-катионитных фильтров и нейтральные воды обратных промывок СФ, БМФ и УОО (рис. 4.16).

В данном варианте за счет возврата в осветлитель ОРР Na-катионитных фильтров, содержащих в основном хлорид кальция, происходит «автоматическая» коррекция отношения кальциевой жесткости и щелочности, что позволяет достичь их стехиометрического соотношения без дозирования извести в осветлитель. Для коррекции соотношения жесткости и щелочности предусматривается подача кальцинированной соды.

Недостатками схемы являются – возможные технические трудности, связанные с равномерной подачей в осветлитель ОРР Na-катионитных фильтров.

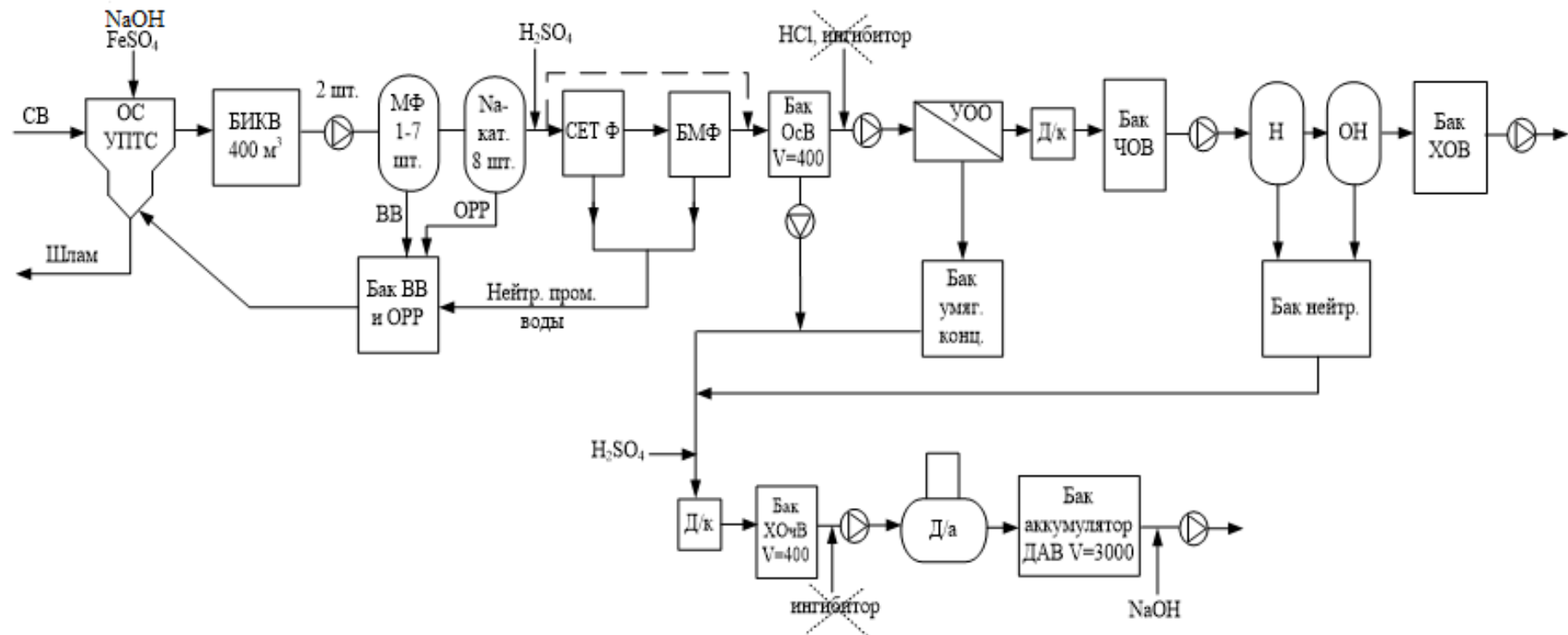


Рис. 4.16. Технологическая схема №3 «бессточной» баромембранной ВПУ КТЭЦ-2

БИКВ – бак известково-коагулированной воды, МФ – механический фильтр, МФ, УФ, УОО – микрофльтрация, ультрафльтрация, обратный осмос, БОсВ – бак осветленной воды, Дк – декарбонизованная вода, ЧОВ – частично обессоленная вода, ХОВ- химически обессоленная вода, ХОЧВ – химически очищенная вода, УПТС – установка подпитки теплосети, ВВ – воды взрыхления, ОРР – оработанный регенерационный раствор

Расчетные сравнительные данные по существующей схеме и «бессточным» схемам представлены в табл. 4.5-4.6.

Таблица 4.5

Сравнительный анализ качества воды УПТС по различным схемам (зима/лето)

Показатель	Схема хим. цеха	Схема №1	Схема №2	Схема №3
Ж _о , моль-экв/т	2,53/1,41	5,5/1,65	0,9/0,44	1,5/0,65
Na ⁺ , г/т	193/45	111/38	365/131	243/87
SO ₄ ²⁻ , г/т	200/70	210/80	750/273	500/182
Cl ⁻ , г/т	275/64	152/53	25/20	25/20
ОСС, г/т	820/480	600/300	1200/580	900/420

Таблица 4.6

Сравнительный анализ технологических схем ВПУ Казанской ТЭЦ-2

Показатель	Схема хим. цеха	Схема №1	Схема №2	Схема №3
Расход воды на СН ХВО (% от ХОВ)	30%	2,5%	2,5%	2,5%
Соединения Al в стоках (мг/т)	300-400	как в исх. воде	как в исх. воде	как в исх. воде
Синтетические реагенты в стоках	да	нет	нет	нет
Отложение на мембранах отн. ед.	1	0,33	нет	нет
Расходы на модернизацию ХВО (оценка тыс. руб.)	5888	4500	3500	3500

Из представленных данных следует, что все отобранные «бессточные» схемы отличаются низким расходом воды на собственные нужды (2,5%), более высоким качеством воды на УПТС, уменьшенным расходом реагентов, при сохранении безопасной работы баромембранных установок и нетоксичностью отходов (не содержат соединений алюминия). Предлагаемые схемы позволяют

повысить срок службы установок микрофльтрации и обратного осмоса и надежность их работы, снизить осадкообразование на мембранах.

Наиболее предпочтительной представляется схема №2, так как она позволяет получить малосточную ВПУ с минимальным изменением обвязки технологического оборудования и умеренным расходом доступных реагентов. Возможные варианты утилизации шлама.

Показатели качества воды по ступеням обработки по схеме представлены в таблице 4.7. Нормируемые показатели (взвешенные вещества, карбонатный индекс, рН и др.) не превышают пределов, установленных «Правилами технической эксплуатации электрических станций и сетей Российской Федерации» для воды закрытой теплосети.

Таблица 4.7

Состав воды по ступеням обработки в технологической схеме предочистка-содоизвесткование-коагуляция FeSO_4 , без Na- катионирования с использованием оборудования УПТС на КТЭЦ-2

	Q, т/ч	Ж ₀ /Ж _{Ca}	Na ⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Щ _{гOH}	SiO ₂	Ок	ВВ	СС	рН
Исходная вода в Осв	225	4,43/4,0	0,35	2,53	1,77	0,34	0,002	9,79	8,83	1,82	336,4	8,16
Осветленная вода после микрофильтр	235	0,4/0,2	4,38	1	1,77	0,64	0,27	5,4	4	0,1	280	10,3
Пермеат ОО	124,2	0,004/0,003	0,22	0,2	0,02	0,2	0,01	0,1	0,4	0	16	8,9
Концентрат	41,1	1,6/1,1	17,1	7,6	7	1,5	0,01	22	16,0	0	1240	9,1
ХОЧВ	96,6	0,8/0,5	8,6	0,11	3,5	0,9	0,02	11	8,0	0	610	9,2
ХОВ	122,4	0	0,00025	0	0	0,0001	0	0,0001	0	0	0,001	7

Осв – осветлитель, ХОЧВ – химически очищенная вода, ХОВ – химически обессоленная вода, ОО – обратный осмос,

Ок – окисляемость, ВВ – взвешенные вещества, СС - солесодержание

Таким образом, «малосточная» технологическая схема №2 позволяет получить:

1. Снижение сброса шламовых вод, расход на собственные нужды и технический расход в отопительный период до 1-2 %, летом – до 3-5%.
2. Нетоксичность отходов (шлам)
 - стоки без алюминиевого коагулянта и синтетических добавок, только природные компоненты;
 - возможность утилизации шлама.
3. Соответствие нормируемых показателей нормативным требованиям для подпиточной воды теплосети.
4. Использование имеющегося оборудования и отработанных технологий.
5. Упрощение и повышение надежности работы ХВО
 - Рациональная компоновка оборудования с минимумом трубопроводов;
 - Снижение нагрузки на сетчатый фильтр и блок микрофльтрации.
6. Долговечность мембран
 - отложений меньше на 70 %;
 - исключение вероятности аварийной забивки мембран.
7. Экономия реагентов
 - полное исключение «Акварезалта», алюминиевого коагулянта, флокулянта;
 - сокращение расхода NaCl, HCl в несколько раз (3-4 раза).
8. Повышение качества обработанной воды
 - снижение карбонатного индекса подпиточной воды теплосети;
9. Снижение себестоимости обессоленной и химически очищенной воды за счет сокращения реагентов, воды на собственные нужды ХВО, штрафов.
 - Снижение расходов на модернизацию ХВО за счет станции дозирования «Акварезалта» на УПТС.

4.3. Выводы по главе 4:

1. Для двух наиболее распространенных на объектах энергетики РФ технологий водоподготовки (ионитной и баромембранной) разработаны ресурсосберегающие технологии водооборота, основанные на принципах повторного и повторно-последовательного использования воды и реагентов в цикле энергопредприятия.

2. Технология отмыва ионитных фильтров по принципу «каскада» прошла промышленные испытания на Нижнекамской ТЭЦ-1 и Казанской ТЭЦ-

3. Достоверно подтверждается снижению сточных вод с ВПУ, расхода реагентов (кислоты, щелочи, соли), потребления исходной и химически обессоленной воды, затрат времени на проведение регенерации.

3. Ресурсосберегающая технология использования баромембранной водоподготовительной установки прошла испытания и принята к внедрению на Казанской ТЭЦ-2. Технология обеспечивает снижение объема сточных вод с ВПУ, ограничение или полное исключение расхода реагентов («Акварезалт», алюминиевый коагулянт, флокулянт, кислота, соль), уменьшение отложений на мембранах за счет повышения качества обработанной воды, соответствие нормативам состава подпиточной воды для теплосети.

5. ТЕХНОЛОГИИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КОНЦЕВЫХ УСТАНОВОК ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ ЖИДКИХ ВЫСОКОМИНЕРАЛИЗОВАННЫХ ОТХОДОВ ЭНЕРГОПРЕДПРИЯТИЯ

Отработавшие в водном цикле энергопредприятия растворы содержат ценные компоненты и/или являются потенциальным источником чистой воды, но в большинстве случаев повторный ввод в оборот уже однократно использованных растворов осложняется их значительной загрязненностью. Необходима предварительная коррекция их состава для возможности повторного включения в водооборотный цикл энергопроизводства. Поскольку в задачи данной работы входит принципиальное положение по разработке ресурсосберегающих технологий, то выбор методов и установок для реализации этой задачи ограничен.

Электродиализ (ЭД) и его разновидности имеют огромный потенциал для очистки, переработки и утилизации технологических вод ТЭЦ с получением обессоленной воды и ценных компонентов, выделением ионов жесткости, тяжелых металлов, кислот и оснований, органических соединений, которые возможно возвращать в производственный цикл либо повторно использовать для других целей [139]. Именно по этим причинам во всем мире в настоящее время активно развиваются электродиализные проекты по утилизации отходов в рамках создания бессточных или малосточных предприятий [136-138]. Электромембранные установки принимают участие в этих схемах в разных вариантах исполнения, удачно вписываясь в концепцию концевых перерабатывающих установок в связи с многофункциональностью и разнонаправленностью происходящих в них процессов.

Для энергопредприятий наибольший потенциал с экономической точки зрения имеют жидкие щелочные отходы в связи с рядом причин: высокой ценой на щелочь, большими объемами концентрированных щелочных стоков с разных

узлов и аппаратов, возможностью выделения отдельно натриевой щелочи, а не щелочной смеси, как в случае с разделением кислот.

Основным источником жидких высокоминерализованных щелочных отходов являются ионитные водоподготовительные установки (ВПУ), испарительные и обратноосмотические ВПУ. Жидкие щелочные отходы, образующиеся в результате непрерывных и периодических продувок, также характерны для всех ТЭЦ, использующих барабанные котлы [118, 120].

По результатам анализа различных типов щелочных отходов, образующихся при работе ТЭЦ (табл. 5.1) наиболее перспективными для утилизации являются отработанные регенерационные растворы OH^- фильтров и продувочные воды испарительных установок.

Таблица 5.1

Объём и солесодержание жидких щелочных отходов при производительности ВПУ 100 т/ч

Вид высокоминерализованного жидкого отхода	Доля жидких щелочных отходов от производительности установки, % масс.	Общее солесодержание, г/кг	Концентрация щелочи, г/кг
ЩОРР химобессоливающих ВПУ	10	10-50	до 20
Жидкие отходы испарительной ВПУ	2	30-50	до 10
Щелочной концентрат УОО	20	2-4	до 0,4
Продувочные воды котлов	1,5	1	до 0,4

5.1. Электромембранная утилизация отходов термообессоливающего комплекса Казанской ТЭЦ-3

На Казанской ТЭЦ-3 была разработана уникальная технология и с 2011 года успешно функционировала опытно-промышленная установка по безотходной электромембранной переработке продувочной воды испарительной

ВПУ с получением щелочного и умягченного солевых растворов [67, 71]. В настоящее время процесс остановлен в связи с выводом из эксплуатации испарительной ВПУ.

При работе испарительной ВПУ образуются продувочные воды, составляющие в среднем 2% от производительности ВПУ или 0,8-1 м³/ч. Продувочная вода представляет собой высокоминерализованный раствор, содержащий в основном натриевые соли (хлориды, сульфаты), щелочь и большое количество малорастворимых примесей – соединений железа, меди, кремния (табл. 5.2). Кроме того, присутствуют природные высокомолекулярные органические соединения (гумусовые вещества). Эти примеси находятся большей частью в коллоидном состоянии, либо переходят в коллоидное состояние в процессе обработки воды (рис. 5.1) [183, 235, 284].

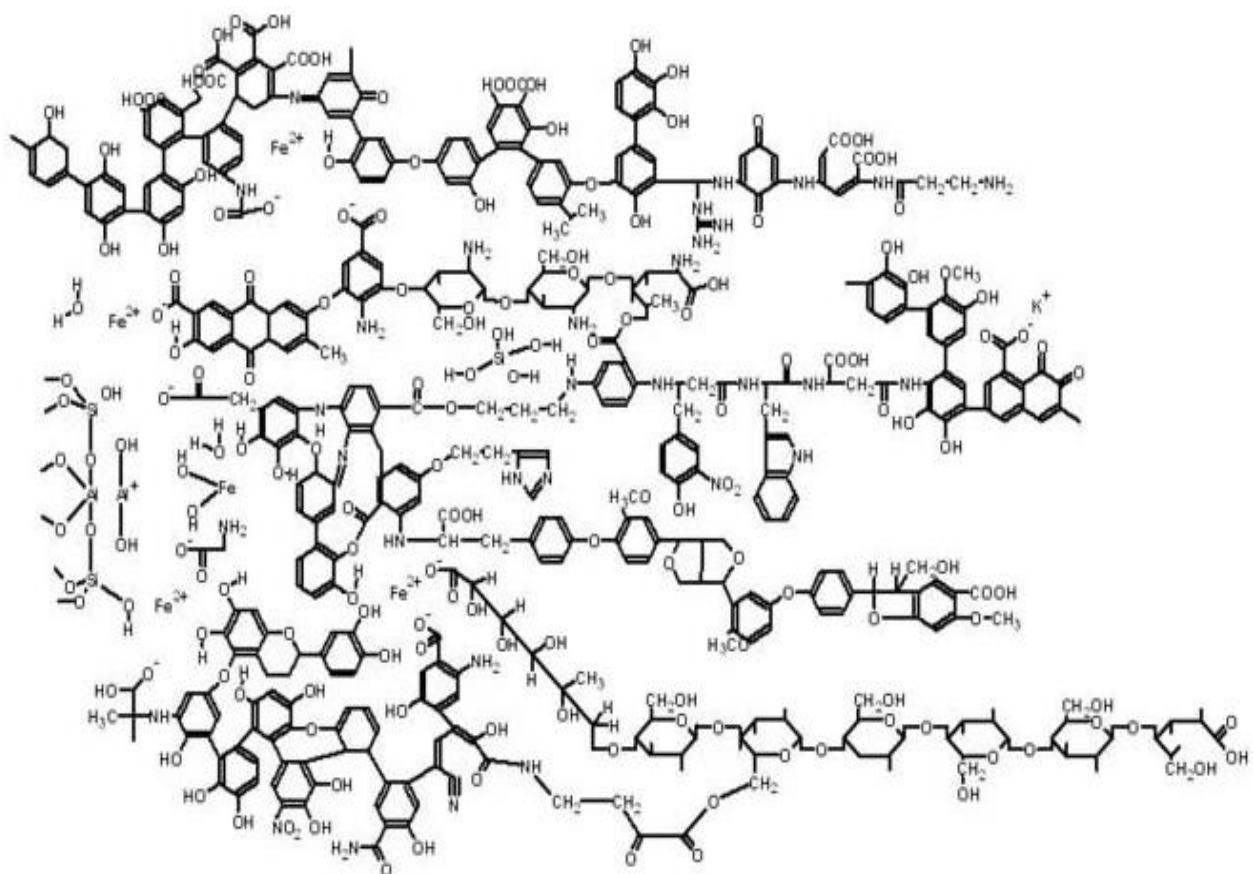


Рис. 5.1 Структурный фрагмент гумусового вещества

Концентрация щелочи составляет 4 – 8 г/л, что позволяет рассматривать продувочную воду испарителей в качестве перспективного объекта для электромембранной переработки [194].

Таблица 5.2

Средние данные по составу продувочной воды испарительных водоподготовительных установок [96].

Показатель	Результаты измерений
pH	13,2-13,7
Щелочность	95-100 ммоль-экв/дм ³
Жесткость общая	0,45-0,85 ммоль-экв/дм ³
Жесткость карбонатная	0,25-0,54 ммоль-экв/дм ³
Общее солесодержание	10 – 45 г/л
Na ⁺	19-41 г/дм ³
SO ₄ ²⁻	9900-20009 мг/дм ³
Cl ⁻	2150-4500 мг/дм ³
Cu ²⁺	0,25-1,15 мг/дм ³
SiO ₂	280-440 мг/дм ³
Fe ⁿ⁺	0,8-1,7 мг/дм ³
Гумусовые вещества	96-147 мг/дм ³
Температура воды	20 – 40 °С

Образцы отложений с испарительной установки были проанализированы на элементный состав и методом инфракрасной спектроскопии. По данным элементного анализа образцы являются преимущественно неорганическими соединениями с содержанием углерода – 9%, а золы, характеризующей неорганические вещества – 60 %.

В ИК-спектрах (рис. 5.2) образцов кроме полос поглощения (ПП), характерных для воды и кальцита имеется довольно сильная ПП при 1000 см⁻¹ с хорошо выраженным плечом в области ~1070 см⁻¹. Эта полоса лежит в области валентных колебаний связей Si-O. Имеются также хорошо выраженные полосы в низкочастотной области при 628, 563 и 458 см⁻¹. Кроме того, в высокочастотной области наряду с широкой полосой при 3420 см⁻¹ имеются две узкие слабые полосы при 3690 и 3650 см⁻¹, которые относятся к валентным колебаниям связей O-H гидроксильных групп. Подобная совокупность полос характерна для

минералов группы серпентина (тальк, хризолит, антигорит и т.д.). Таким образом, образцы отложений испарительной установки представляют собой смесь кальцита, минералов группы серпентина и небольшого количества органических примесей, что согласуется с результатами анализов продувочной воды испарителей.

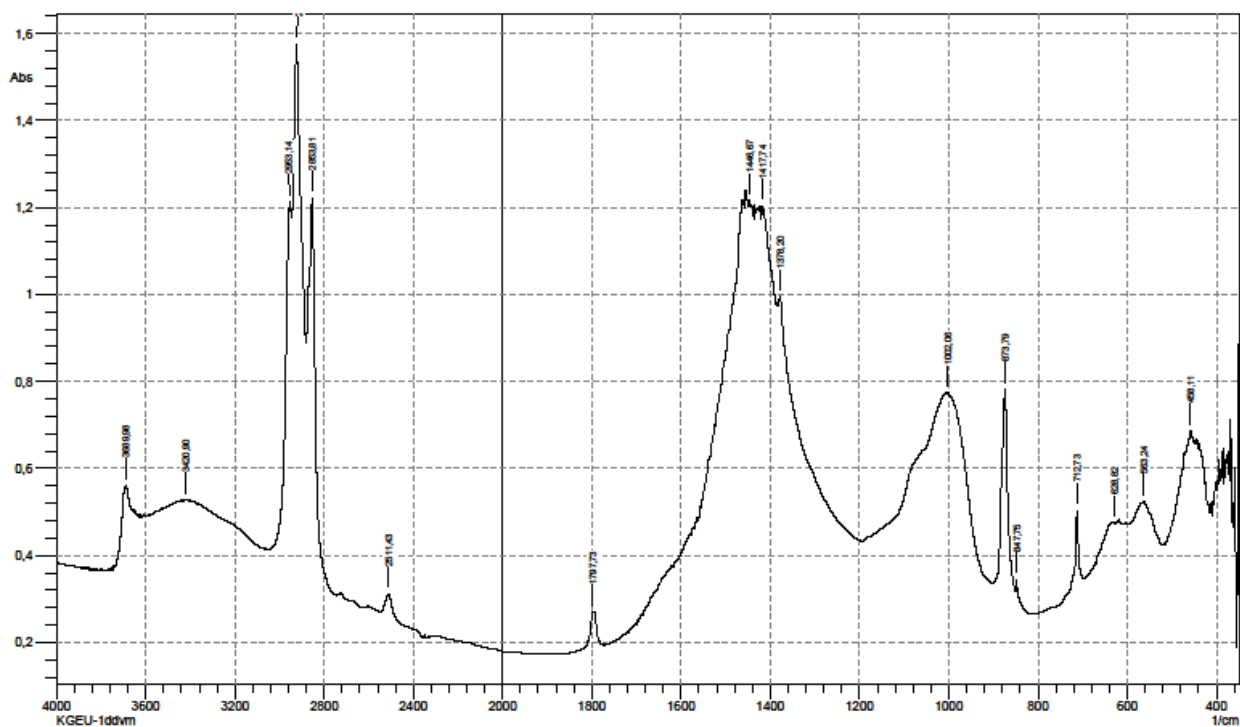


Рис. 5.2. ИК спектр образца отложений испарительной ВПУ (эмульсия в вазелиновом масле)

Для утилизации продувочных вод испарительного термообессоливающего комплекса (ТОК) на Казанской ТЭЦ-3 был разработан метод, технологическая схема и создана опытно-промышленная электромембранная установка (ЭМУ), включающая:

- Блок предварительной очистки и накопления продувочной воды;
- Блок рециркуляции рабочих растворов;
- Блок электромембранных аппаратов;
- Блок насосной группы перекачки готовых продуктов (рис. 5.3, 5.4).

Предварительная очистка заключается в фильтровании через двухслойный фильтр. Последующая электромембранная переработка включала аппарат

отделения щелочи от исходного раствора и аппарат концентрирования щелочного раствора (рис. 5.4). Оба аппарата работают одновременно в проточном режиме.



Рис. 5.3. Общий вид электромембранной установки утилизации продувочных вод ТЭК Казанской ТЭЦ-3.

На установку подаются продувочные воды ТЭК и обессоленная вода. Отводятся умягченный солевой раствор и концентрированный щелочной раствор.

Первый аппарат - диффузионно-диализный экстрактор DDE (электродиализатор с одноименными катионообменными мембранами) (ЭМА-120/2) содержит 118 рабочих камер и 2 приэлектродные камеры. Второй — электродиализный концентратор EDC (электродиализатор с чередующимися анионообменными и катионообменными мембранами) (ЭМАК-120) содержит 118 рабочих камер и 2 приэлектродные камеры.

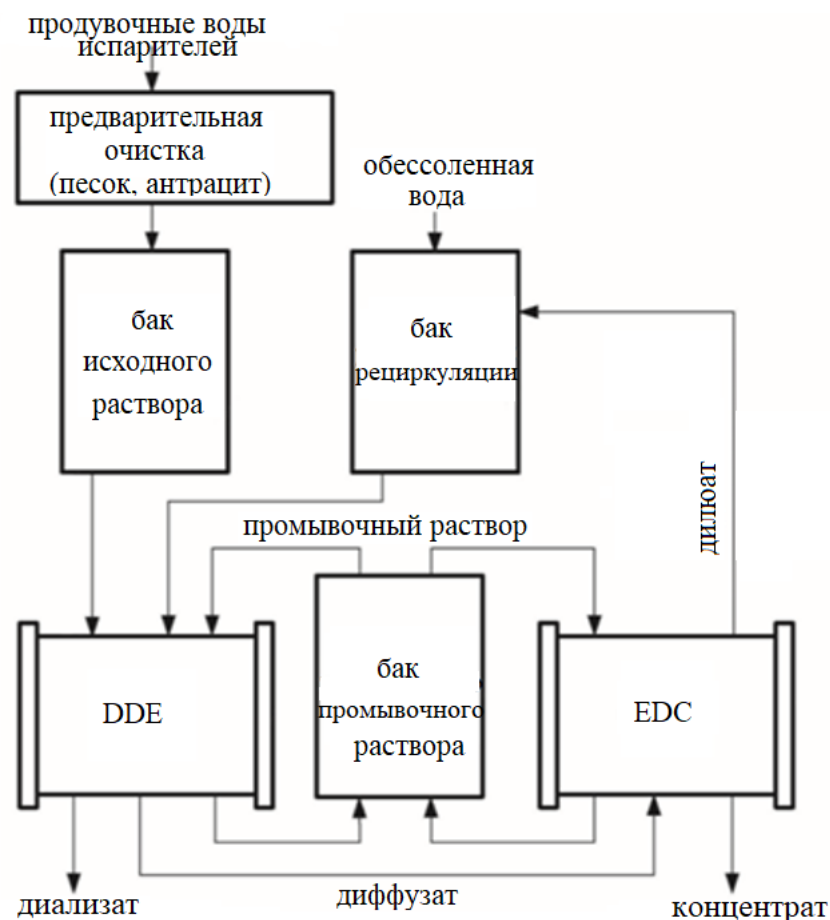


Рис. 5.4. Технологическая схема утилизации продувки испарительной установки Казанской ТЭЦ-3 с получением концентрированной щелочи и нейтрального солевого раствора по двухступенчатой технологии DD(E)-EDC

[171]

Назначение аппарата диффузионного диализа состоит в эффективном разделении исходного раствора на щелочной экстракт (диффузат) и частично обессоленную воду (диализат). Причем степень разделения была выше без наложения электрического поля. Скорость процесса возрастает при подаче напряжения на аппараты.

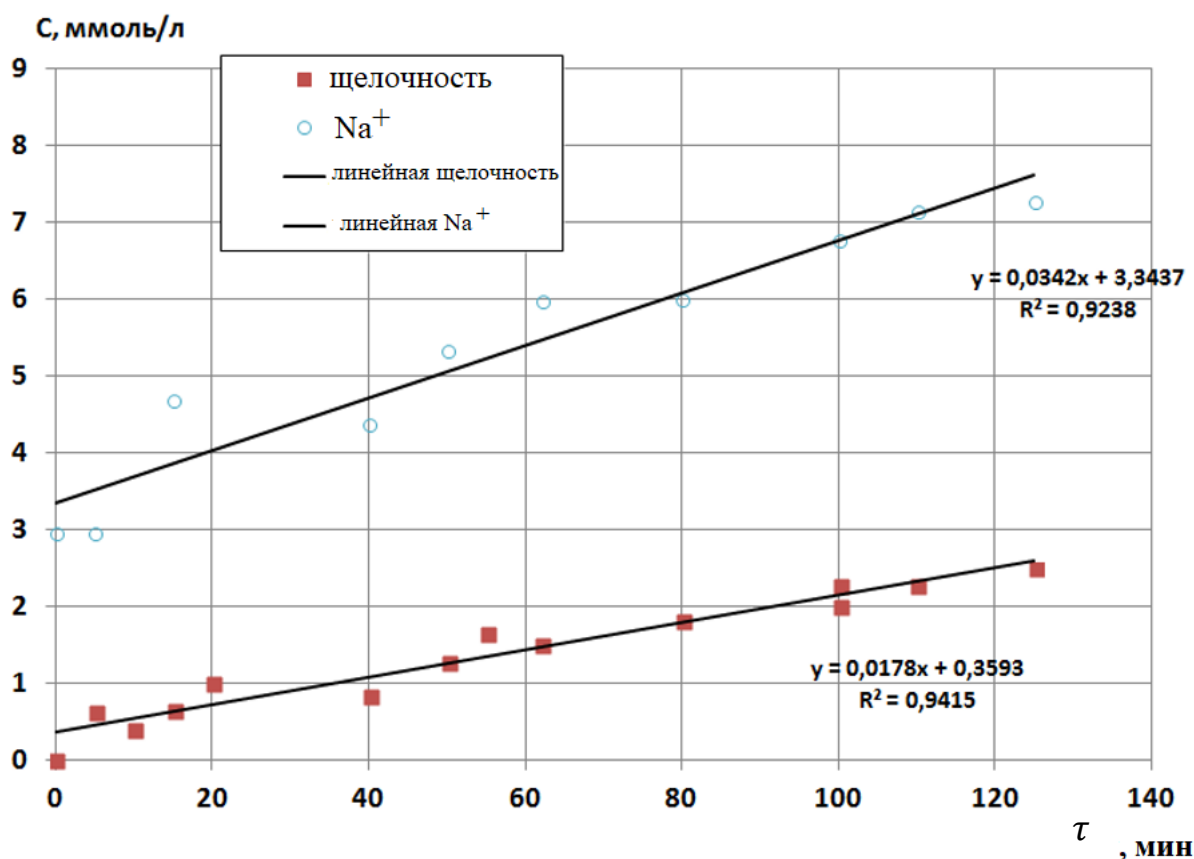


Рис. 5.5. Динамика переноса соединений натрия (щелочи и солей) в тракт диффузата на аппарате I ступени ЭМА-120/2

Полученные результаты показали, что при переработке продувочной воды испарителей на аппарате ЭМА-120/2 в диффузат преимущественно переходит щелочь, количество которой составляет до 60 % содержания в исходном растворе, в отличие от других соединений натрия (солей), которые переходят медленнее щелочи. Селективность разделения щелочи и солей возрастает в зависимости от времени работы аппарата (рис. 5.5).

Наличие электродиализного концентратора (II ступень) в технологической схеме обусловлено необходимостью получения частично обессоленной воды (дилуат) и щелочного концентрата, пригодных для использования в технологическом цикле ТЭЦ (рис. 5.6).

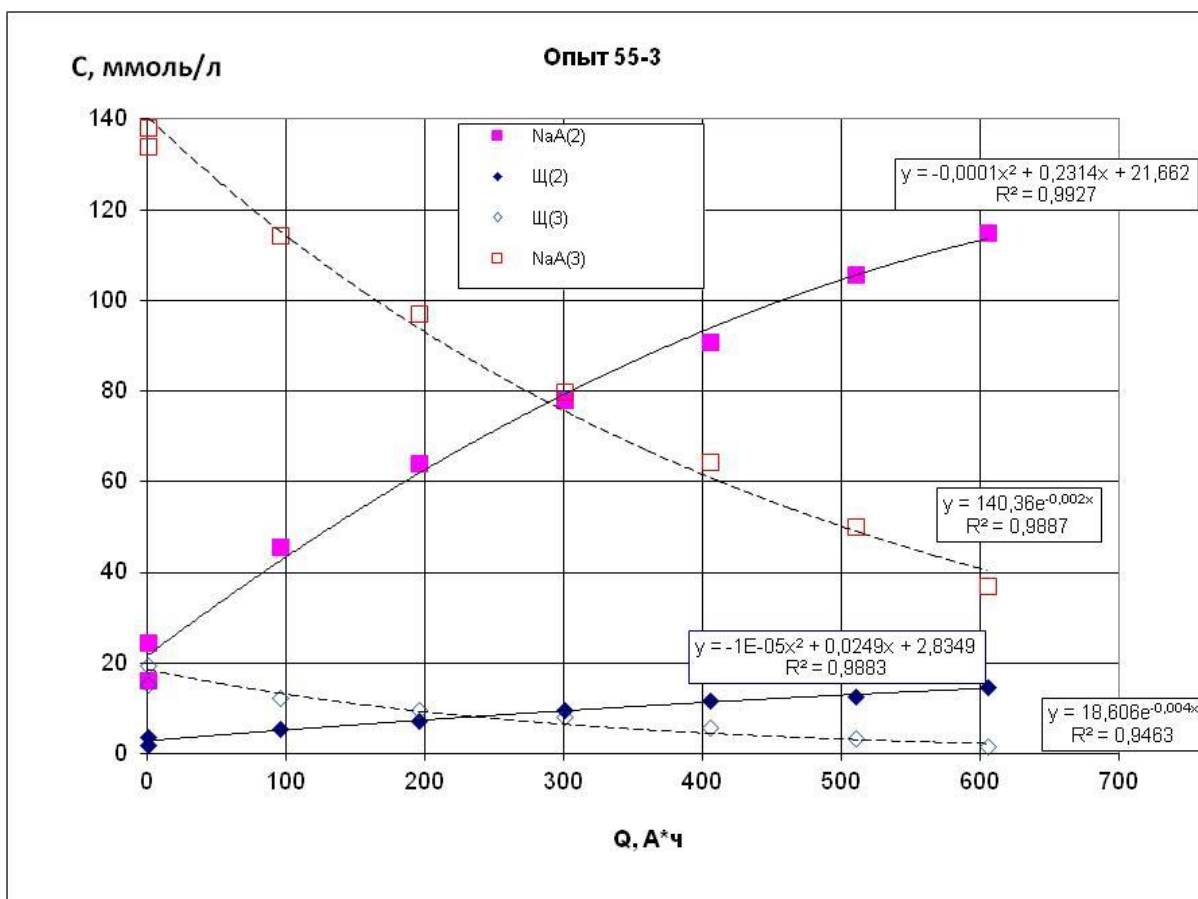


Рис. 5.6. Динамика процессов в концентраторе (ЭМАК-120). Щ (2), Щ(3) – содержание щелочи в линиях концентрата (2) и диллюата (3); NaA(2), NaA(3) – содержание натриевых солей в линиях концентрата (2) и диллюата (3)

Движущая сила процесса – более высокая подвижность гидроксид-иона в сравнении с сульфат- и хлорид-ионами. Поскольку электродиализный концентратор имеет невысокую селективность, получаемый щелочной раствор на второй стадии содержит некоторое количество солей исходного раствора.

Динамика типичного процесса по непрерывной схеме представлена на рис. 5.7, иллюстрирует переход щелочи первой линии (линии продувки) в третью линию (линию щелочного раствора). При непрерывной схеме совместной работы аппаратов скорость суммарного процесса повышается примерно в 10 раз по сравнению с периодическим режимом. Селективность и скорость суммарного процесса возрастает во времени, что связано с заменой в мембранах противоионов второго порядка на OH^- ионы.

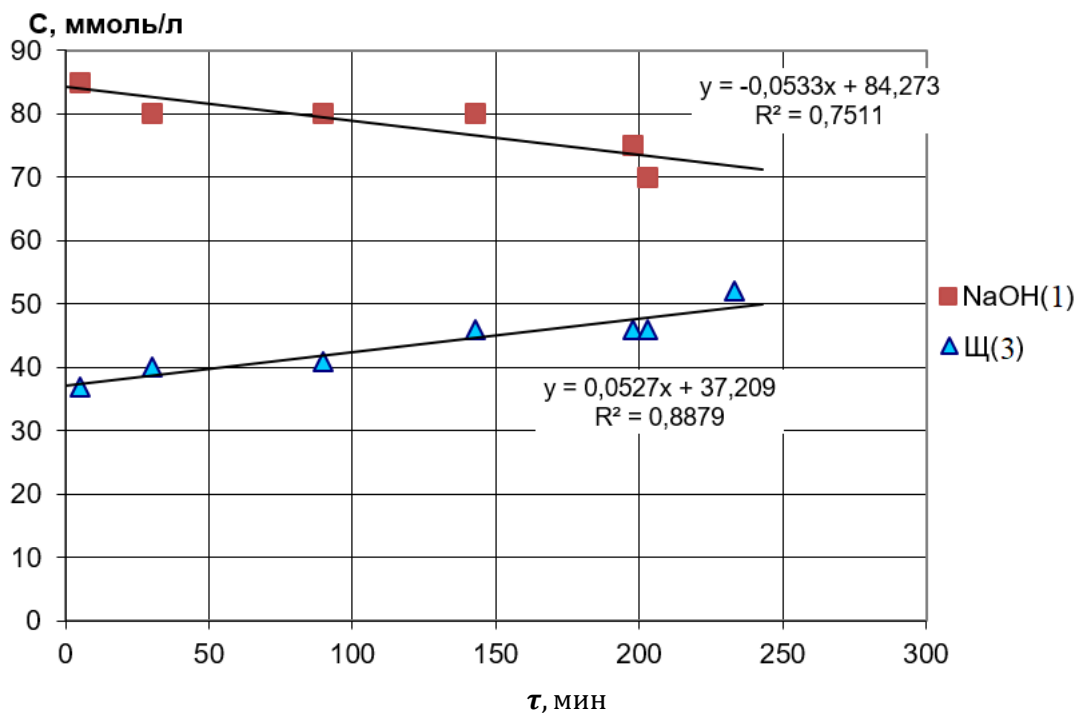


Рис. 5.7. Изменение концентрации NaOH и щелочности по фенолфталеину во времени при последовательной схеме сборки аппаратов: NaOH(1) – концентрация NaOH в первой линии (исходный раствор продувки), Щ(3) – щелочность по фенолфталеину в третьей линии (щелочной концентрат)

В табл. 5.3 представлены данные по составу диализата и диффузата на аппарате диффузионного диализа при массовом соотношении дилуат/диффузат, равном 4:1 по достижению равновесного состояния и результаты по электродиализному концентрированию при массовом соотношении диффузат/концентрат 9:1.

Таблица 5.3

Результаты диффузионно-диализного разделения и электродиализного концентрирования продувочных вод испарительной установки КТЭЦ-3

Показатель	Исходный раствор	Диффузионный диализ		Электродиализное концентрирование	
		Диффузат	Диализат	Концентрат	Дилуат
SO ₄ ²⁻ , г/л	24,9	5,1	23,6	39,7	2,5

Cl ⁻ , г/л	3	1,2	2,7	13,2	0,6
NaOH, г/л	3,13	2,37	2,5	27,3	1,17
NO ₃ ⁻ , г/л	0,2	0,1	0,08	1,2	0,05
CO ₃ ²⁻ , г/л	0,7	0,4	0,6	2,6	0,2
SiO ₂ , г/л	0,36	0,03	0,32	0,04	0,01
Na ⁺ , г/л	16,9	4,8	15,7	44,4	2,3
Ca ²⁺ , мг/л	0,56	0,06	0,5	0,4	0,03
Fe ³⁺ , мг/л	14	1	14	3	0,5
ПО, мг/л O ₂	480	2,6	472	3,2	1,3
pH	13,5	13,2	13,3	13,86	12,5

В результате работы ЭМУ в непрерывном режиме с циркуляцией с последовательным переключением аппаратов по гидравлической схеме диффузионный диализ - электродиализное концентрирование образуется прозрачный щелочной раствор с pH 13,86 и концентрацией OH⁻ ионов 2,7% (до 4%), в 10 раз превосходящей содержание их в исходном растворе. В полученном концентрате в допустимых пределах присутствуют нежелательные примеси (органические вещества, железо). Содержание солевых компонентов в концентрате составляет 2% по массе.

Полученный концентрированный щелочной раствор имел достаточно высокую чистоту и использовался в цикле станции для регенерации анионитных фильтров I ступени. Умягченный солевой раствор подавался на подпитку теплосети.

Электромембранная установка перерабатывает 0,5 тонны в час щелочных сточных вод испарительной ВПУ с получением 0,05 тонны щелочного концентрата и 0,45 тонны умягченного солевого раствора. Удельный расход электроэнергии составляет 6 кВт·ч на 1 тонну продувочной воды. Соотношение образующихся концентрированного щелочного раствора к умягченному солевому раствору – 1:9. Работа ЭМУ характеризуется полным отсутствием отходов и безреагентным процессом утилизации продувочных вод.

5.2. Электромембранная утилизация щелочных отработанных растворов ионитной химобессоливающей ВПУ Нижнекамской ТЭЦ-1

Щелочные отработанные регенерационные растворы (ЩОРР) и отмывочные воды после регенерации анионитных фильтров ВПУ также являются перспективными для электромембранной утилизации в связи с высоким содержанием щелочи и отсутствием ионов жесткости. Был разработан метод электромембранной утилизации ЩОРР по технологии электродиализации, разработана технологическая схема и сконструирована экспериментальная опытно-промышленная установка (ЭМУ). В химическом цехе №2 Нижнекамской ТЭЦ-1 (ПТК-1) была смонтирована экспериментальная опытно-промышленная установка с аппаратом ЭМА 200/2Т, с количеством камер 200, с чередованием катион-, анионообменных мембран для переработки щелочных отработанных регенерационных растворов (рис. 5.8, 5.9). Мембраны использовались химически стойкие катионообменные с сильнокислотным катионитом и анионообменные с сильноосновным анионитом. Производительность ЭМУ – до 1,5 м³/час.



Рис. 5.8. Электродиализный аппарат экспериментальной опытно-промышленной электромембранной установки



Рис. 5.9 Общий вид электромембранной установки в цехе ХВО-2
Нижнекамской ТЭЦ-1

5.2.1. Качественный и количественный анализ щелочных отработанных регенерационных растворов и промывочных вод после анионитных фильтров ВПУ Нижнекамской ТЭЦ-1

Для определения возможности использования электромембранной переработки и утилизации щелочных отработанных регенерационных растворов (ЩОРР) и промывочных вод был проведен предварительный анализ их качественного и количественного состава. Поскольку теоретически предсказать результат трудно из-за недостаточности изученности вопроса, были выполнены прямые эксперименты. В ходе ряда регенераций на трех различных «цепочках» были проведены замеры химического состава на входе/выходе анионитовых фильтров. Регенерация анионитных фильтров осуществляется совместно по схеме ЩРР- $А_{II}$ - $А_{I}$ -бак нейтрализатор.

Типичные входные/выходные концентрации щелочи при регенерации выглядят так (рис. 5.10). На рисунке - прямоугольник – вход щелочного РР с постоянной концентрацией щелочи 2,4 масс.%. На выходе с $А_{II}$

концентрационная кривая деформируется. Размытые края входного прямоугольника, а также появление щелочи на выходе $А_{II}$ сразу после начала регенерации свидетельствуют о смешанном гидродинамическом режиме внутри фильтров – среднем между режимами идеального вытеснения и идеального смешения. Точное количественное описание режимов требует специального исследования.

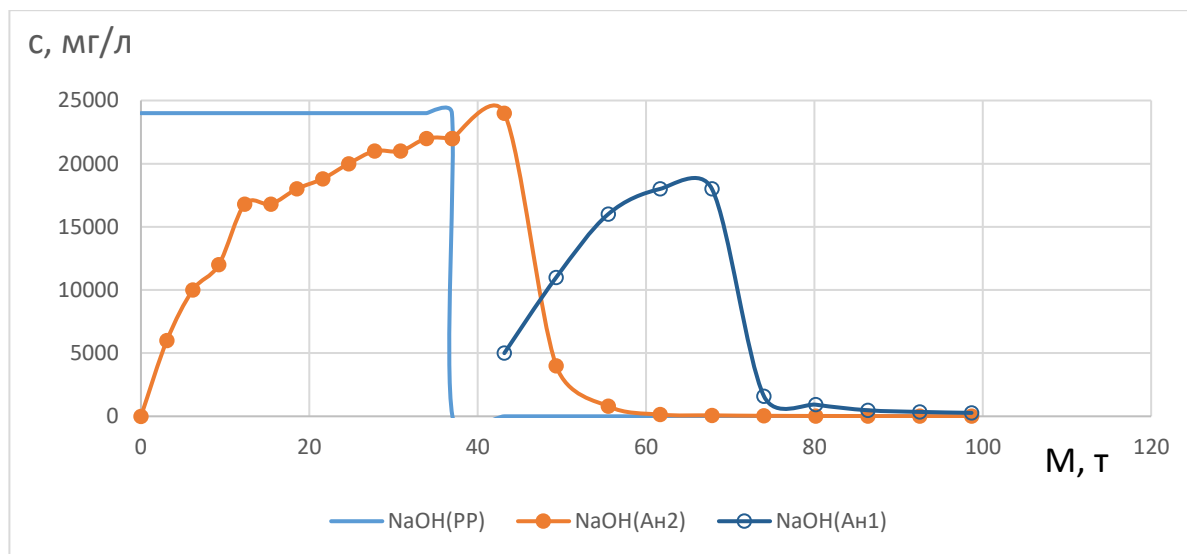


Рис. 5.10 Входные/выходные концентрационные кривые щелочи при регенерации «полуцепочки» анионитных фильтров № 8. Расход ЩРР и ЧОВ на отмывку – через $А_{II}$ с постоянным расходом 37 т/ч. М – общий расход растворов через цепочку $А_{II}$ - $А_{I}$, т

На рис. 5.11 представлена еще одна концентрационная зависимость, на которой выходная концентрационная кривая с $А_{II}$ почти классическая для смешанного режима с равными долями режимов идеального вытеснения и идеального смешения. Сравнивая кривые (рис. 5.10 и 5.11), можно отметить, что увеличение скорости потока сдвигает режим в сторону режима идеального вытеснения, что согласуется с теорией. Сравнивая формы выходных кривых с фильтров $А_{II}$ и $А_{I}$, заметим, что в $А_{I}$ гидродинамический режим ближе к режиму идеального вытеснения, чем в $А_{II}$.

Интегрированием выходных концентрационных кривых рассчитаны доли расхода щелочи при регенерации – (1) на восстановление фильтров $Ан_{II}$ и $Ан_{I}$, (2) нейтрализацию отмывочной воды (ЧОВ), избытка щелочи, отправляемой на БН и щелочь, отправляемую на повторное использование в БСН. Полученные данные по всем четырем регенерациям приведены в таблице 5.4.

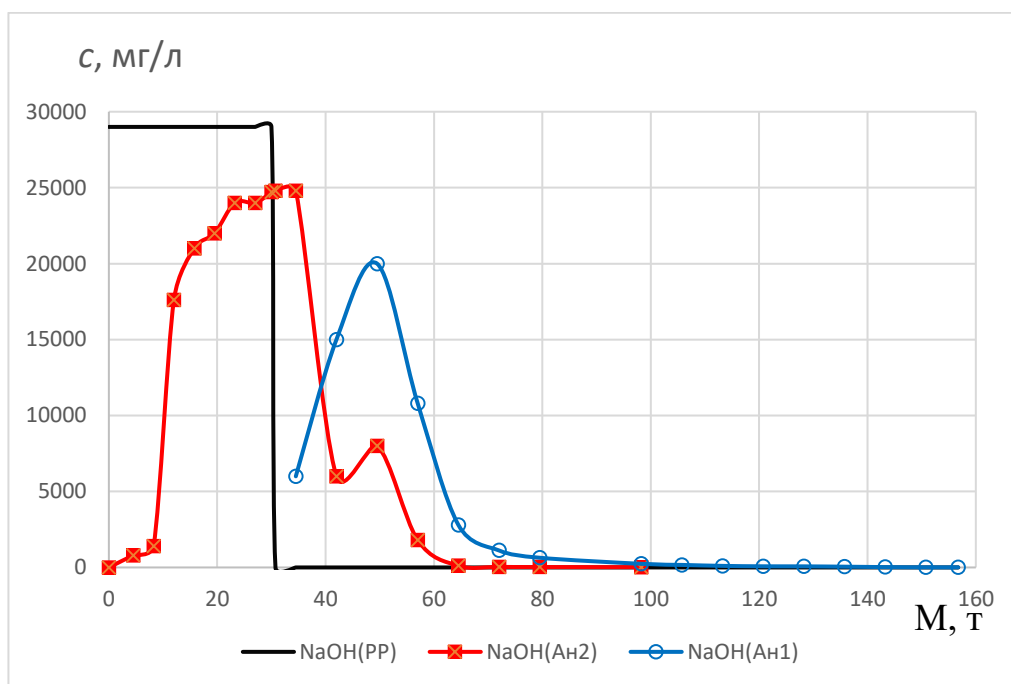


Рис. 5.11 Входные/выходные концентрационные кривые щелочи при регенерации «полуцепочки» анионитных фильтров № 8. Расход ЩРР и ЧОВ на отмывку 45 т/ч

По проведенным расчетам на регенерацию фильтров $Ан_{II}$ расходуется $6 \pm 3\%$ от исходного количества подаваемой на регенерацию щелочи. Основное количество подаваемой щелочи (до 50 %) расходуется на регенерацию фильтров $Ан_{I}$. Коэффициент использования щелочи непосредственно на регенерацию – чуть более 50 %, удельный расход щелочи – около 80 г/моль-эквивалент анионов или 2 моль-экв/моль-экв). Потери щелочи, отправляемой на нейтрализацию, составляют около 50 % от суммарного расхода на регенерацию. Учитывая большой годовой расход щелочи на всю станцию, а это в денежном выражении

более 200 млн. рублей, борьба за экономию щелочи экономически целесообразна.

Таблица 5.4

Баланс расхода щелочи при регенерации анионитовых фильтров «полуцепочек»

ВПУ НК ТЭЦ-1

№	№«полу- цепоч- ки»	Конц-я щелочи в ЩОРР, масс. %	Расход ЩОРР, т/ч	Расход щелочи на регенерацию Ан _{II} , % от исх	Расход щелочи на регенерацию Ан _I , % от исх	Избыток щелочи на БН, % от исх
1	18	2,9	45	11,6	39,8	48,5
2	18	2,4	37	5,0	45,4	49,6
3	14	2,2	37	8,6	53,6	37,7
4	13	3,6 - 0,8	47	-1,5	52,1	49,3
	среднее			6,0	47,8	46,3

Следующая группа вопросов связана с химическим составом избыточных щелочных растворов, их чистотой, наличием примесей, возможностью очистки (если необходимо) и перспективам повторного использования в цикле станции. Ниже представлены результаты по входным/выходным концентрациям примесей в ЩОРР и отмывочных водах «полуцепочек» при регенерации и их анализ. Поскольку избыток щелочи на сброс (нейтрализацию) отправляется после Ан_I будем считать состав на выходе с Ан_I соответствующим входному составу на БН. На рис. 5.12 приведены типичные выходные концентрационные кривые с Ан_I при регенерации. Кривые нормированы для лучшего восприятия - концентрации щелочи и хлоридов уменьшены в 10 раз.

Видно, что вода с Ан_I выходит с переменным составом (по фракциям). Сначала – до 20 т (или 30 – 35 мин.) выходит практически чистая, нейтральная вода (фракция 1, «чистая» вода). Это остатки ЧОВ, вытесняемых с фильтров. Далее, выходят 30 – 35 т (или следующие 50 мин.) нейтрального солевого раствора. Это в основном натриевые соли анионов сильных кислот (серной и соляной) с примесями в основном «кремневки» (фракция 2, нейтральный «мягкий» раствор). Далее на выходе появляется щелочь в объеме примерно 20 т

(или 30 мин. прохода фракции) так называемой «грязной» щелочи. Это щелочной раствор черного цвета, сильно загрязненный «снятыми» с фильтров примесями – анионами сильных кислот и органическими веществами (фракция 3, «грязная» щелочь). После этого содержание примесей резко снижается, а концентрация щелочи возрастает. Начинает выходить фракция «условно чистой» щелочи примерно 20 т (по времени минут 30). Это фракция 4, «чистая» щелочь.

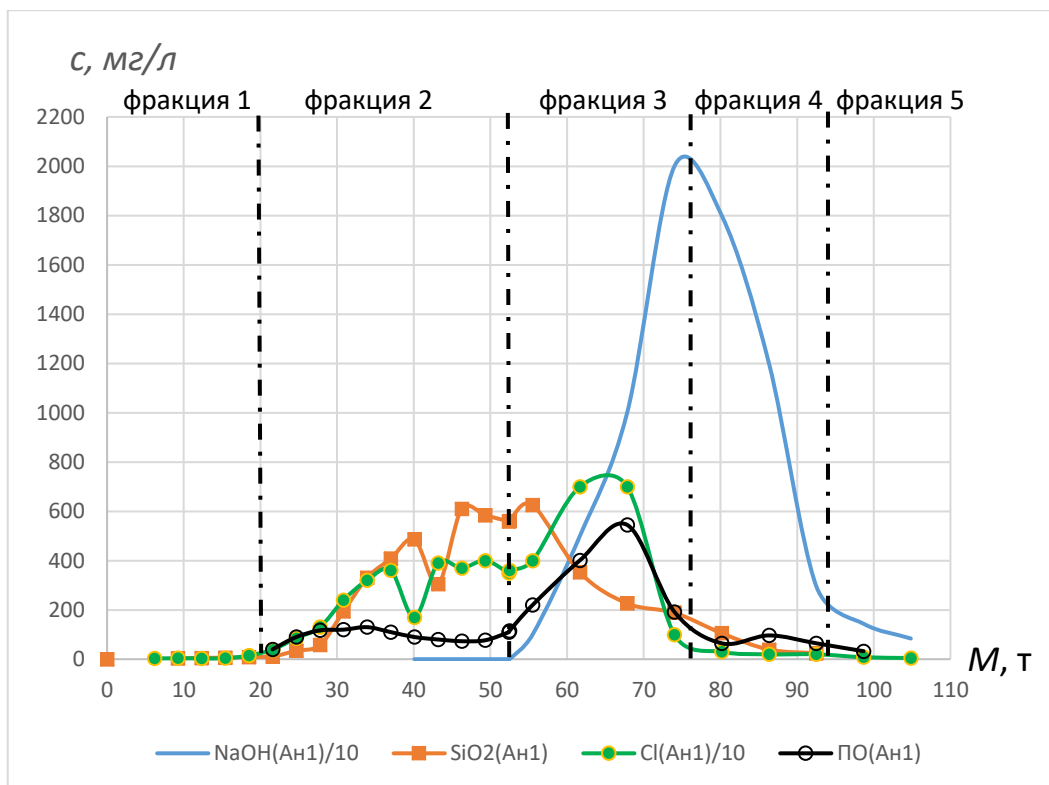


Рис. 5.12 Выходные концентрационные кривые с $Ан_1$ при регенерации «полуцепочки» № 14 ВПУ НК ТЭЦ-1

И последняя фракция (фракция 5, ЩОВ) – щелочные отмывочные воды с низким содержанием и примесей и щелочи. Относительное содержание примесей (относительно щелочи) в последних трех фракциях в зависимости от массы прошедшей через фильтр воды приведено на рис. 5.13.

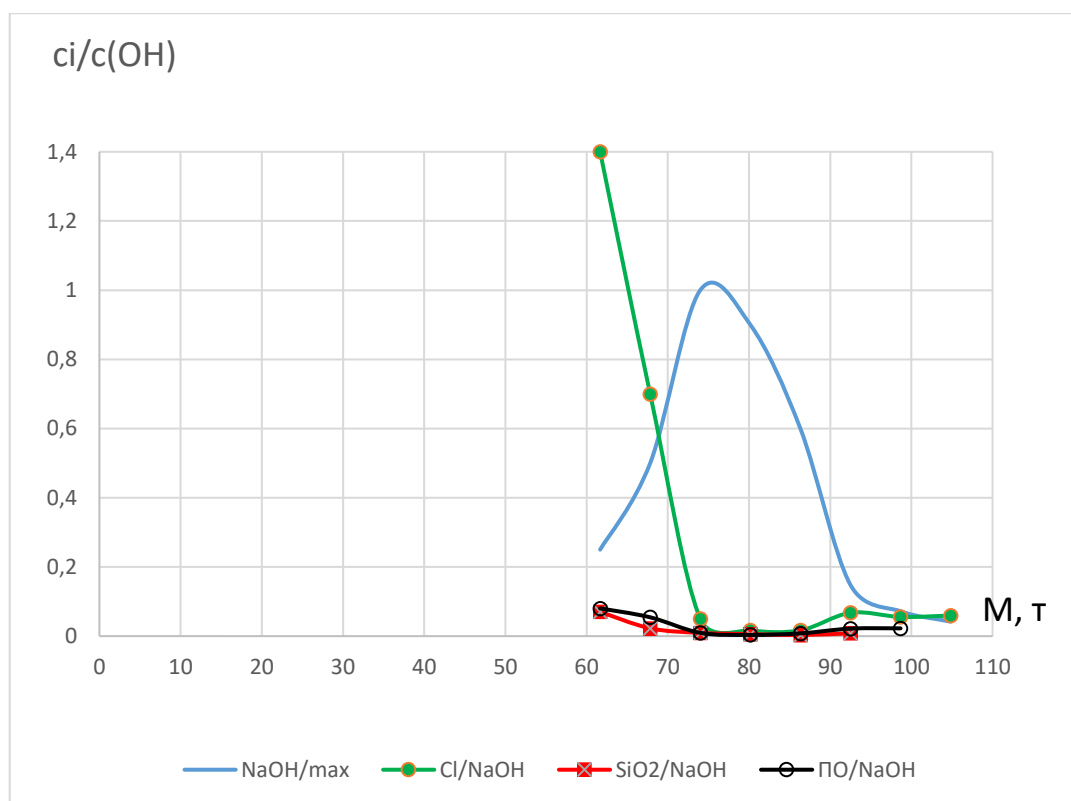


Рис. 5.13 Содержание примесей относительно концентрации щелочи на выходе с $Ан_1$ фильтра при регенерации «получепочки» № 14 ВПУ НК ТЭЦ-1

Доля щелочи в 4-ой фракции («чистая» щелочь) составляет порядка 30 % от исходного количества щелочи, подаваемой на регенерацию, а концентрация в ней примесей составляет не более 5 масс. %. Также интересно отметить, что относительная чистота щелочи в щелочных отмывочных водах (фракция 5) получилась меньше, чем в «чистой» щелочи (фракция 4). Этот факт находит подтверждение и в других случаях регенерации (рис. 5.14).

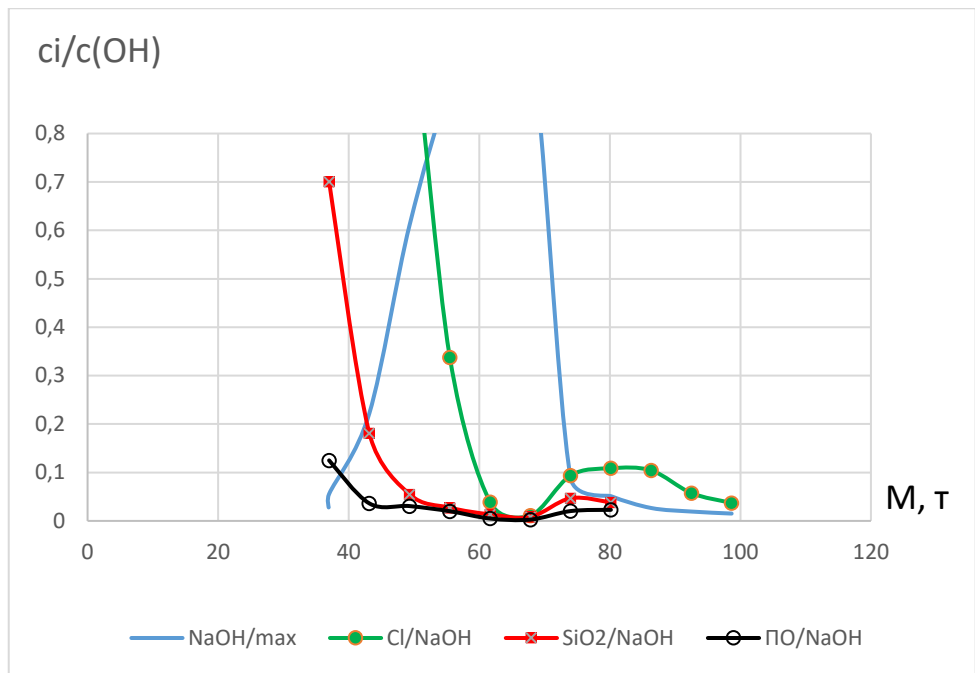


Рис. 5.14 Содержание примесей относительно концентрации щелочи на выходе с A_{II} фильтра при регенерации «полуцепочки» № 8 ВПУ НК ТЭЦ-1

Следующий вопрос касается того, откуда попадают примеси в отработанный щелочной раствор и их поведение на фильтрах.

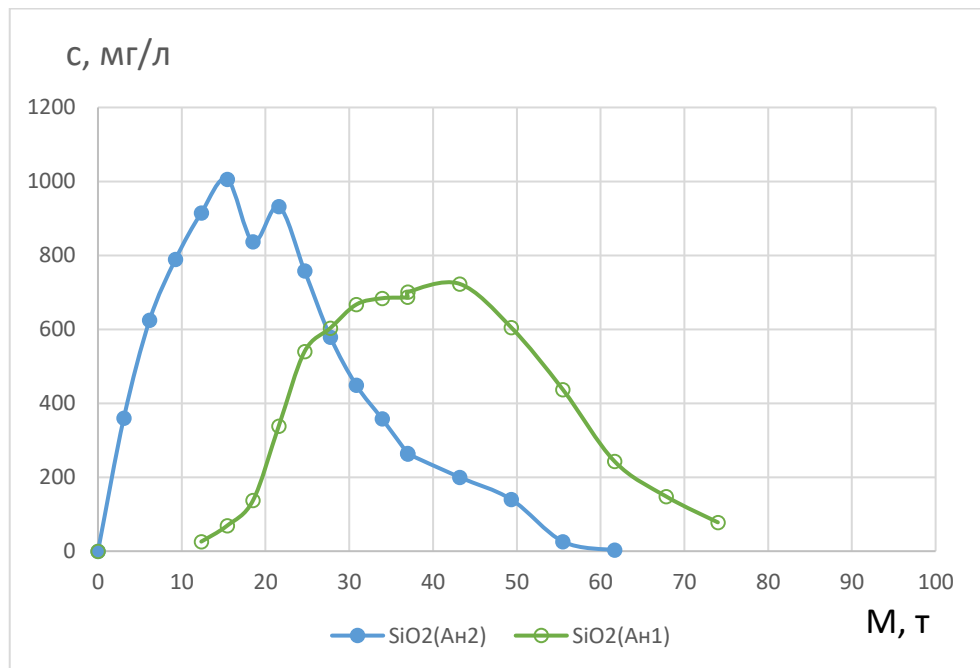


Рис. 5.15 Выходные кривые соединений кремния с A_{II} и A_{I} фильтров при регенерации «полуцепочки» № 14 ВПУ НК ТЭЦ-1

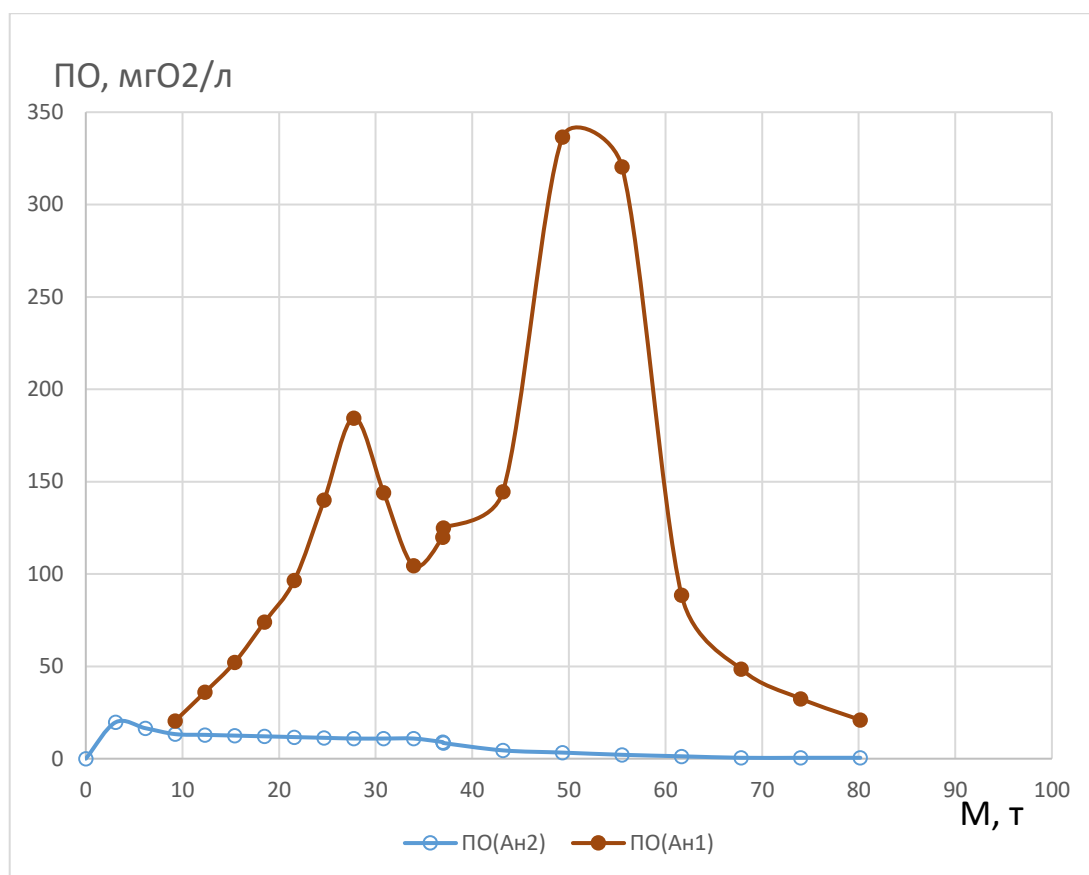


Рис. 5.16 Выходные кривые перманганатной окисляемости с А_{нII} и А_{нI} фильтров при регенерации «полупечочки» № 14 ВПУ НК ТЭЦ-1

На рис. 5.15-5.16 приведены типичные выходные кривые соединений кремния и перманганатной окисляемости воды после А_{нII} и А_{нI} фильтров, а в таблице 5.5 суммированы данные по поведению примесей для всей серии регенераций.

Таблица 5.5

Баланс силикатов и перманганатной окисляемости при регенерации анионитовых фильтров «полупечочек» ВПУ НК ТЭЦ-1 Количество, вышедшее со ЩОРР из фильтра

№ «полу- цепочки»	Масса силикатов с А _{нII} , кг	Масса силикатов с А _{нI} , кг	Суммарная окисляемость с А _{нII} , кг О ₂	Суммарная окисляемость с А _{нI} , кг О ₂
18	26,2	28,3	0,7	20,6
18	27,0	26,4	0,6	9,3
14	23,3	19,8	0,7	12,8
13		17,6	0,3	16,4

Среднее (% от max)	25,5 (100 %)	24,8 (97,4 %)	0,58 (3,8 %)	14,8 (96,2 %)
-----------------------	-----------------	------------------	-----------------	------------------

Из анализа данных, представленных на рис. 5.15-5.16 и в таблице 5.5 можно сделать следующие заключения: соединения кремния из обессоливаемой воды в рабочем цикле поглощаются исключительно на фильтре $А_{II}$. В ходе регенерации эти соли кремниевых кислот снимаются «свежей» щелочью и далее прогоняется через $А_{I}$ со ЩОРР. Возможно, небольшое количество соединений кремния (порядка 2%) задерживается на $А_{I}$. Механизм этого процесса неизвестен, но наиболее вероятно осаждение силикатов на зернах анионита фильтра $А_{I}$ за счет снижения концентрации щелочи.

Что касается органических соединений (косвенно судим по величине ПО), основная их масса в рабочем цикле задерживается на $А_{I}$ слабоосновным анионитом. Небольшое количество «органики» (не более 4 %) проскакивает $А_{I}$ и задерживается на $А_{II}$ сильноосновным анионитом. Следует отметить, что «органика» по поведению похожа на сильную кислоту, а «кремневка» - на слабую кислоту.

Анионы сильных кислот (серной, соляной, азотной) задерживаются на $А_{I}$ фильтре и при регенерации легко снимаются щелочью. Что касается карбонатов, то анализ ЩОРР и отмывочных вод на щелочность (по метилоранжу и фенолфталеину) показывает практически полное их отсутствие. Это связано с тем, что на НК ТЭЦ-1 декарбонизатор на ВПУ установлен правильно, а именно, после основного Н-катионитного фильтра. И удаление CO_2 из кислой Н-катионированной воды в декарбонизаторе происходит наиболее полно.

Таким образом, вода после (в ходе) регенерации анионитовых «полуцепочек» выходит с $А_{I}$ в виде примерно равных по объему отдельных фракций с характерным химическим составом:

- 1 – «чистая» вода
- 2 – нейтральный солевой («мягкий») раствор
- 3 – «грязный» щелочной раствор

4 – «чистая» щелочь

5 – щелочные отмывочные воды (табл. 3.6, глава 3).

Учитывая химический состав, все фракции после блочной регенерации анионитовых фильтров имеют перспективы для повторного использования. Первую фракцию (ЧОВ) возможно вернуть в «голову» обессоливающей ВПУ, например, в бак осветленной воды после осветлителя. Фракция №2 (нейтральные «мягкие» соленые воды) можно использовать в процессе предрегенерации предвключенного Н-катионитного фильтра обессоливающей ВПУ для перевода катионита в Na-форму или для регенерации Na-катионитовых фильтров установки умягчения воды при ее наличии на ТЭЦ. Фракцию №3 («грязная» щелочь) на ТЭЦ, как правило, сбрасывают. Но возможно повторное использование при условии очистки от вредных примесей, прежде всего органических. Фракция №4 и 5 (соответственно, крепкие и слабые щелочные воды) на некоторых ТЭЦ собирают отдельно и используют повторно только для предрегенерации An_1 , несмотря на присутствие некоторого количества загрязнений. Основная проблема с утилизацией и повторным использованием ЩОРР и ЩОВ связана с наличием загрязнений, среди которых наиболее опасные для материала анионита – органические, кремний- и железосодержащие.

Доля щелочи в 4-ой фракции («чистая» щелочь) составляет порядка 30 % от исходного количества щелочи, подаваемой на регенерацию, а концентрация в ней примесей не более 5 масс. %

По результатам проведенных анализов фракций ЩОРР электромембранному разделению подвергали наиболее концентрированные щелочные фракции (№3, 4, 5), содержащие до 20 г/л щелочи.

5.2.2. Электродиализное разделение концентрированных щелочных фракций отработанных регенерационных растворов анионитных фильтров

На рисунках 5.17-5.18 представлены данные по электродиализной обработке щелочных отмывочных вод (ЩОВ) в первом тестовом испытании.

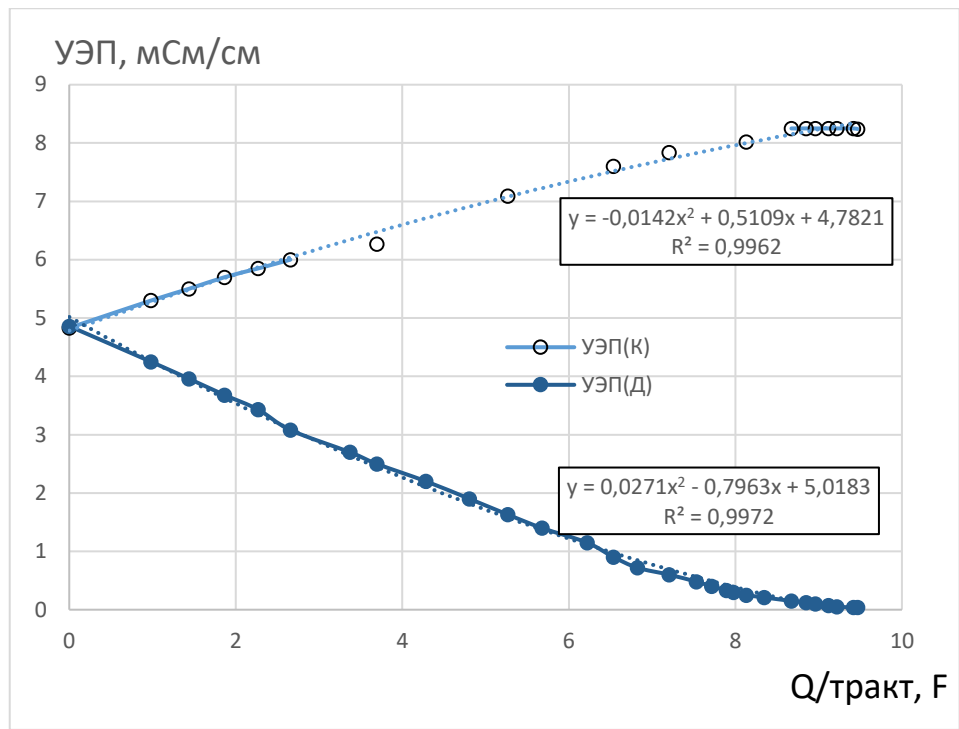


Рис. 5.17. Динамика изменения удельной электропроводности концентрата и диализата в тестовом опыте № 1. Исходные объемы концентрата и диализата – по 300 л. Q – количество электричества, УЭП – удельная электропроводность.

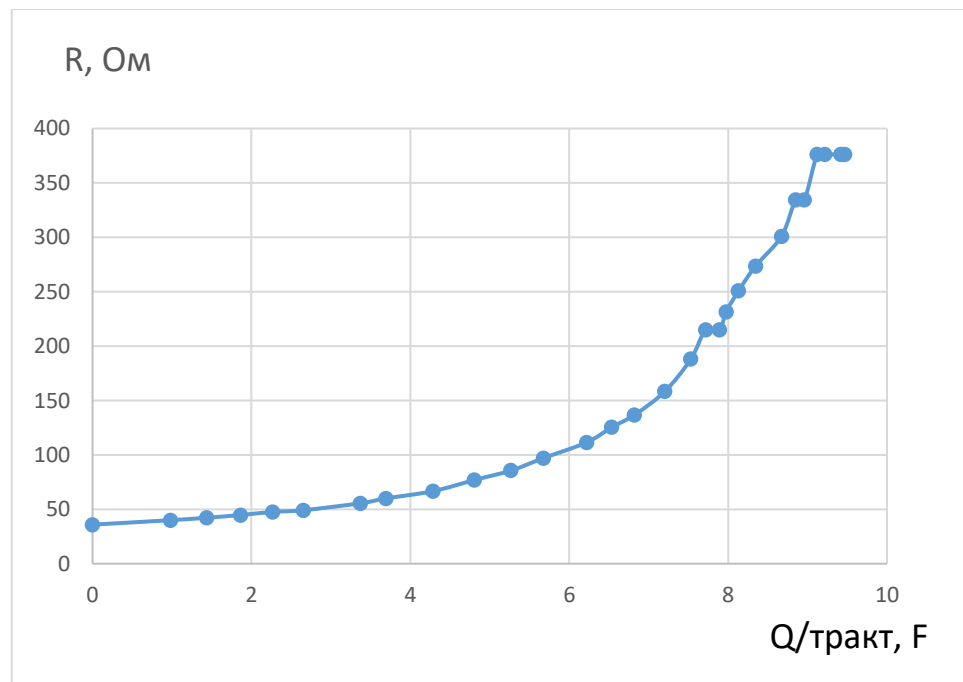


Рис. 5.18. Динамика изменения электрического сопротивления ЭМА в ходе первого тестового испытания по электродиализной обработке

Как ожидалось, заряженные частицы переходят из линии диализата в линию концентрата (рис. 5.17). При обессоливании диализата закономерно возрастает напряжение и падает ток, электросопротивление растет (рис. 5.18). Рост напряжения и, соответственно, электросопротивления и мощности прекращается при достижении $U = 300$ В (ограничено источником питания).

При максимальной силе тока – 28,3 А и расходе рабочих растворов 1500 дм³/ч за один проход общее солесодержание (ОСС) в концентрате поднимается примерно на 4 г/л. Установлены экономически- и технологически обоснованные пределы обессоливания диализата и концентрирования концентрата. Падение эффективности процесса электродиализа начинается при солесодержании диализата менее 0,2 г/л и резко снижается при солесодержании менее 0,1 г/л (рис. 5.19). Концентрирование щелочного концентрата ограничено 40 г/л, что соответствует концентрации 4% щелочи, которую можно повторно использовать для регенерации анионитных фильтров. Таким образом, целесообразный предел обессоливания диализата – 0,2 г/л, концентрирование концентрата – 40 г/л по ОСС. Расход электроэнергии в среднем 1,0 кВт*ч/кг соли (4 кВт*ч на 1 тонну обрабатываемой воды).

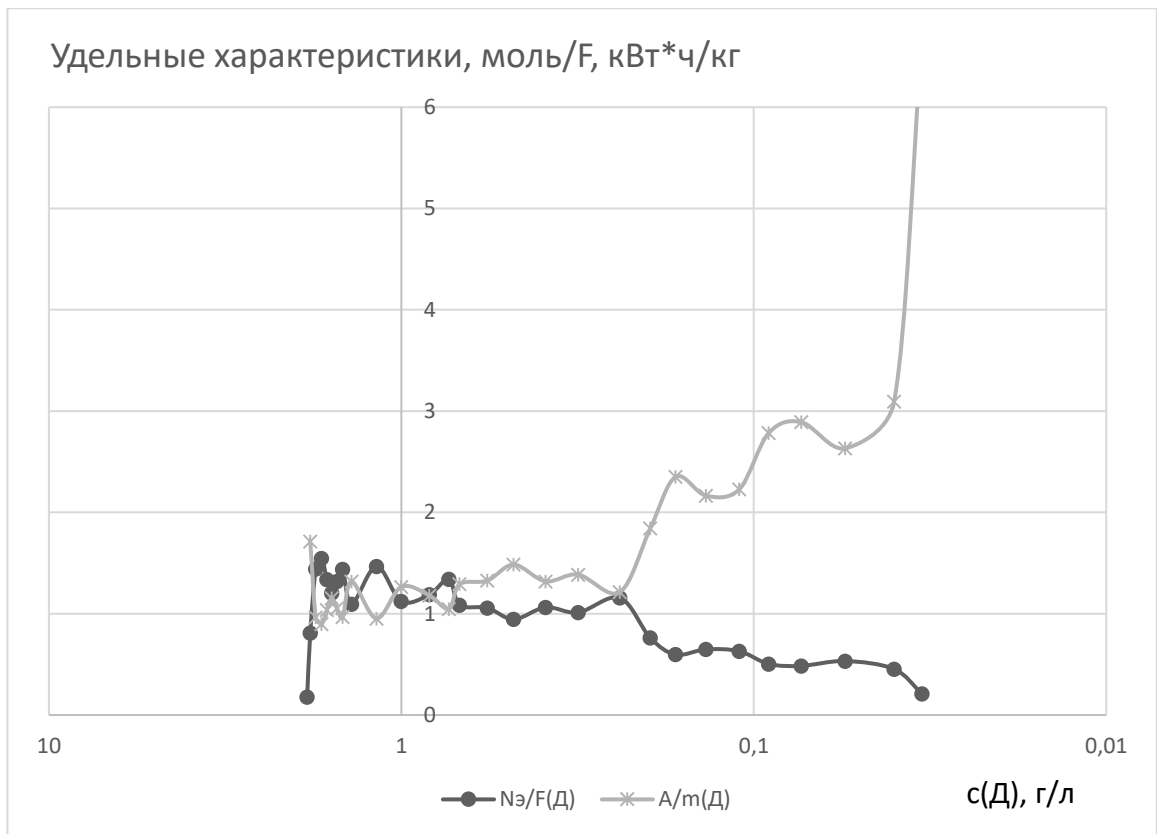


Рис. 5.19. Изменение удельных характеристик процесса электродиализного разделения производственного раствора (фракции № 5 - ЩОВ). $Nэ/Ф(Д)$ – удельный перенос вещества электролита из линии диализата в линию концентрата, моль экв/Фарадей, $A/m(Д)$ – удельный расход электроэнергии на перенос 1 кг вещества электролита из диализата в концентрат, кВт*ч/кг.

Для определения селективности и скорости диализа компонентов был рассчитан полный материальный баланс для линий диализата и концентрата. Кратность разделения определяет пропорции компонентов электролита в концентрате. Кратность концентрирования показывает соотношение накопления компонентов электролита в концентрате относительно друг друга за единицу времени. По кратности снижения можно установить скорость перехода компонентов электролита из линии диализата. Удельная энергоёмкость диализа характеризует количество энергии, необходимое на перенос вещества электролита из линии диализата в линию концентрата за единицу времени в единицу объема.

Таблица 5.6

Расчетные данные по кратности разделения и селективности переноса компонентов производственных вод (фракция № 4) через мембранную пару в ЭМА. C_k – концентрация анализируемого компонента в концентрате, C_d – концентрация анализируемого компонента в диализате, $C_{дисх}$ – исходная концентрация анализируемого компонента в диализате

Показатель	Кратности			Удельная энергоемкость диализа (моль-экв/Ф за 1 час)
	Разделения, $K_p = C_k/C_d$ через 1,5 часа	Концентрирования, $K_k = C_k/C_{дисх}$ через 1,5 часа	Снижения, $K_c = C_{дисх}/C_d$ через 1,5 часа	
ОСС	10,4	3,09	3,38	
Na ⁺	9,4	2,87	3,27	0,76
Щф/ф	8,5	2,85	3	0,76
Cl ⁻	3,45	1,5	2,28	0,23
SO ₄ ²⁻	1,65	1,3	1,25	0,012
SiO ₃ ²⁻	1,25	0,62	2,02	0,004
ОВ	0,59	0,47	1,24	0,0012
Fe ²⁺	0,6	0,52	1,15	0,0006

По результатам проведенного электродиализа щелочных фракций регенерационных растворов анионитных фильтров выявлены существенные различия в скорости или селективности перехода из линии диализата в линию концентрата через мембраны различных компонентов электролита (табл. 5.7). По селективности переноса через мембранные пары из диализата относительно общего содержания (ОСС), основные компоненты располагаются в ряд:



Таблица 5.7

Селективность (S_0) переноса ионов через мембранную пару из диализата в концентрат при электродиализе. $S_0 = \text{компонент}/OCC$

КОМПОНЕНТ	S_0
-----------	-------

OCC	1
Cl ⁻	1,5±0,2
Na ⁺	1±0,1
OH ⁻	1±0,1
SO ₄ ²⁻	0,3±0,05
CO ₃ ²⁻	0,25±0,05
SiO ₃ ²⁻	0,25±0,05
Орг. в-ва	0,2±0,05
Fe ⁿ⁺	0,15±0,03

Селективность переноса однозарядных ионов превышает такую для двухзарядных и существенно превышает селективность переноса основных загрязняющих компонентов – органических, кремне- и железосодержащих соединений. Поэтому при электродиализе относительное содержание загрязняющих веществ в концентрате падает, а в диализате растет. В результате получаемый щелочной концентрат оказывается чище, примерно, в 10 раз, чем исходные щелочесодержащие фракции отработанных и отмывочных вод.

Согласно результатам химического анализа, концентрат электромембранного аппарата – это концентрированный щелочной раствор с концентрацией щелочи 3,1 масс. %, а дилуат – это умягченный частично обессоленный раствор. При этом массовое соотношение получаемых продуктов (концентрированный щелочной раствор: умягченный частично обессоленный раствор) – 1:4 (табл. 5.8).

Таблица 5.8

Результаты электродиализного концентрирования отработанного регенерационного раствора анионитных фильтров

Показатель	ОРР	Концентрат	Дилуат
Щ _{м/о} , ммоль-экв/л	227	872	3
Щ _{ф/ф} , ммоль-экв/л	207	826	0
Cl ⁻ , мг/л	1220	6800	50
ПО, мг/л	118,5	321	74,4
Ж ₀ , ммоль-экв/л	0	0	0
Fe, мг/л	2,0	4,63	1,54
РН, ед	12,87	14	11,16
УЭП, мСм/см	35	111,8	1,6
Компонентный состав, г/л			

NaOH	5,4	31,2	0,04
NaCl	2,02	11,2	0,0824
Na ₂ CO ₃	1,61	3,82	0,159
NaHum	0,292	0,764	0,183
OCC	22,7	72,2	1,08

В результате электромембранной обработки получается два продукта – раствор щелочи (концентрат) и «мягкий» солевой раствор (дилуат). Раствор щелочи может содержать от 20 до 60 г/л NaOH и примеси исходных солей – до 10 % от содержания основного вещества. Дилуат состоит из раствора исходных солей и остатков щелочи. В этом случае степень отделения щелочи составляет примерно 90 %.

Электромембранная установка перерабатывает 1,5 тонны в час щелочных сточных вод ионообменной ВПУ. Производительность установки составляет 4 кг 100% щелочи/час, что соответствует 0,1 тонне 4% щелочного раствора. Удельный расход электроэнергии ЭМУ - 4 кВт·ч на 1 тонну сточных вод, соотношение образующихся концентрированного щелочного раствора к умягченному солевому раствору – 1:4, полное отсутствие отходов, безреагентный процесс утилизации сточных вод.

5.2.3. Экспресс-метод определения содержания органических веществ в производственных водах

При проведении испытаний по электрохимическому разделению щелочного отработанного регенерационного раствора (ЩОРР) анионитных фильтров Нижнекамской ТЭЦ-1 мы столкнулись с негативным воздействием органических веществ на материал анионитных фильтров и мембран. При работе экспериментальной электромембранной установки в качестве побочного эффекта был установлен факт переноса органических веществ из сильно загрязненного диализата в щелочной концентрат. Кроме того, отмечено вредное влияние органических веществ на электропроводимость мембран при длительном воздействии.

Ранее было показано [191], что органические вещества в щелочном отработанном регенерационном растворе представлены практически исключительно гумусовыми веществами – полимерными веществами сложного состава природного происхождения. Установление полной структурной формулы гумусовых веществ даже с применением самых современных приборов физико-химического контроля в настоящее время не проводится [193]. Возможно лишь определение фрагментов структуры гумусовых веществ и последующий пересчет их содержания на общий органический углерод.

О содержании органических веществ в производственных водах на предприятиях энергетики судят по результатам косвенных методов анализа. На ТЭЦ используется штатный метод определения перманганатной окисляемости (ПО) воды. Кроме того, что метод косвенный, он длительный и трудоемкий. Для анализа глубоко очищенной воды по органическому компоненту используются анализаторы общего органического углерода. Анализ общего органического углерода основан на деструкции различными способами всех органических веществ в исследуемом растворе с последующей детекцией количества выделившегося оксида углерода. Этот метод на сегодняшний день считается наиболее точным и совершенным, но и самым дорогим [193].

Кроме того, в работах, выполненных в лабораторных условиях и на действующих ТЭЦ, контроль содержания органических примесей проводится по результатам кондуктометрических и оптических измерений. Так, ряд авторов предлагают оценивать содержание органических веществ по величине удельной электропроводности (χ) в различных типах глубоко очищенной воды, либо по величине водородного показателя (рН). Нужно отметить, что присутствующие в воде примеси оказывают многофакторное влияние на χ и рН, поэтому такие методы оценки являются малоинформативными. В работе [193] показана обратно пропорциональная зависимость между содержанием общего органического углерода и величиной светопропускания при $\lambda=210-254$ нм для необработанной воды. При этом корреляции с ПО выявлено не было, что, по мнению авторов,

связано с неспособностью метода ПО адекватно оценивать содержание органических примесей в обессоленной воде.

Гумусовые вещества (ГВ) в воде дают окраску от бледно-желтого до винно-красного цвета в зависимости от вида, происхождения и концентрации. На этом основан полуколичественный метод определения их содержания. Поскольку цветность очень сильно зависит от вида и происхождения ГВ, использование немногочисленных литературных данных затруднительно. Мы провели собственные исследования органической фракции, которая присутствует в щелочных отработанных регенерационных растворах (ЩОРР) анионитных фильтров водоподготовительной установки Нижнекамской ТЭЦ-1. Исследования включали выделение органических веществ из производственных вод, приготовление модельных растворов, запись электронных спектров в видимой области, построение калибровочных кривых. По результатам исследований определялась оптимальная длина волны, при которой проводили сравнение оптической плотности и ПО.

Электронные спектры ЩОРР в ходе регенерации анионитовых фильтров имеют вид, как на рис. 5.20. Здесь A – оптическая плотность, ед., λ – длина волны, нм. Кювета сравнения заполняется бидистиллятом. Спектры имеют вид ниспадающей кривой с максимумом. Поскольку максимум приходится на пограничную УФ-видимую область (340 нм), данные при длинах волн менее 340 нм не учитываются.

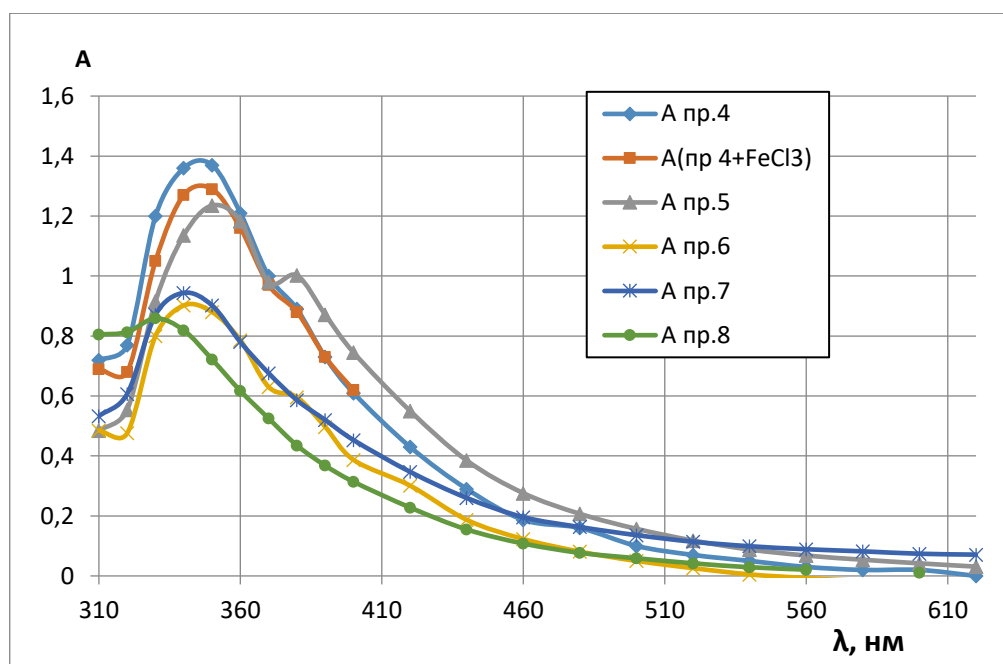


Рис. 5.20. Электронные спектры поглощения различных фракций ЩОРР при регенерации анионитовых фильтров ВПУ НК ТЭЦ-1. Толщина кюветы – 10 мм

На рис. 5.21 представлены зависимости оптической плотности при разных длинах волн от массовой концентрации ГВ в модельных водных растворах. Можно отметить линейную зависимость в диапазоне 350 – 400 нм. Следовательно, можно выбирать любую длину волны в данном диапазоне. Это зависит от конкретных условий в химической лаборатории предприятия, например, от наличия кювет с различной толщиной.

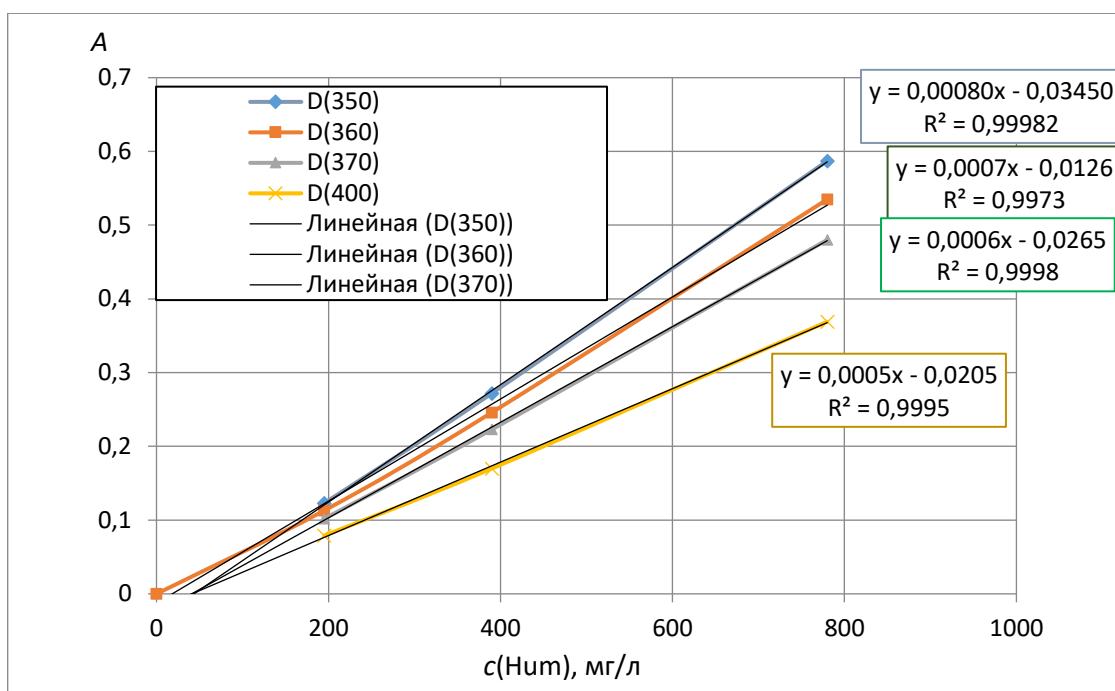


Рис. 5.21. Зависимость оптической плотности (A) от концентрации гумусовых веществ в водных растворах. Толщина кюветы – 10 мм

На щелочных отработанных регенерационных растворах анионитных фильтров водоподготовительной установки Нижнекамской ТЭЦ-1 были параллельно проведены измерения величин оптической плотности и перманганатной окисляемости (ПО). При высоких значениях A растворы разбавлялись дистиллированной водой, чтобы оставаться в пределах A не более 1,5. По полученным данным построены калибровочные кривые при $\lambda = 350$ нм и 400 нм (рис. 5.22-5.23).

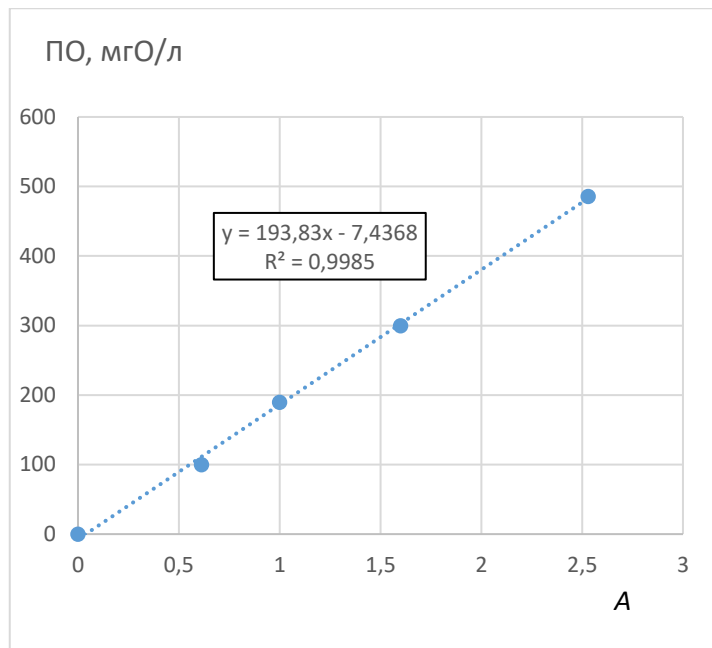


Рис. 5.22. Калибровочная кривая определения ПО по оптической плотности при $\lambda = 400$ нм в ЩОРР водоподготовительной установки Нижнекамской ТЭЦ-1. Толщина кюветы – 50 мм

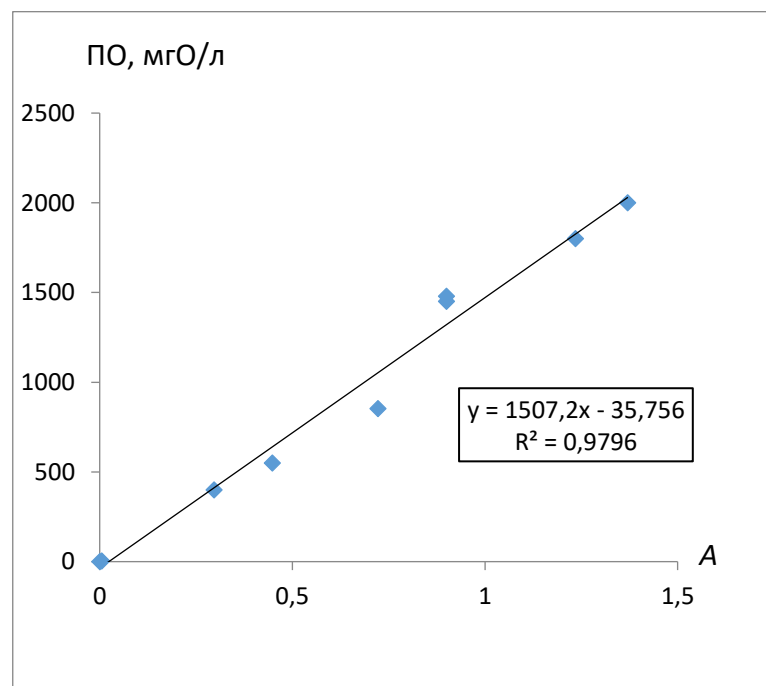


Рис. 5.23. Калибровочная кривая определения ПО по оптической плотности при $\lambda = 350$ нм в ЩОРР водоподготовительной установки Нижнекамской ТЭЦ-1. Толщина кюветы – 10 мм

Таки образом, была разработана методика экспресс-анализа щелочных отмывочных вод после регенерации анионитных фильтров водоподготовительной установки Нижнекамской ТЭЦ-1 на содержание органических веществ типа гумусовых. Методика основана на измерении оптической плотности растворов в видимой части спектра в диапазоне длин волн 350 – 400 нм. Отмечается высокая степень корреляции между оптической плотностью и перманганатной окисляемостью воды ($R^2 > 0,998$), что показывает согласие с законом Бугера-Ламберта-Бера. В качестве базовой выбрана длина волны 400 нм, как дающая наиболее воспроизводимые результаты. По экспериментальным данным были построены калибровочные кривые, показывающие линейность в области 0-5000 мгО₂/л

Методика позволяет быстро оценивать перманганатную окисляемость в диапазоне 0-2500 мгО₂/л. Время на проведение оптического измерения не превышает 5 мин., что позволяет отнести его к экспресс-методу. Для анализа можно использовать простой и доступный прибор типа колориметра. Точность анализа ± 2 отн. % по ПО. Наиболее высокая корреляция получена при длине волны 400 нм.

5.3. Выводы по главе 5:

1. Для реализации принципа ресурсосбережения при создании малоотходных ЭТС применены концевые установки на циклах водооборота энергопредприятия. В качестве концевых установок использованы электромембранные в различных вариантах электродиализа.

2. Для утилизации продувочных вод испарительного термообессоливающего комплекса разработана безотходная электромембранная технология по схеме последовательного соединения аппаратов диффузионного диализа и электродиализа для эффективного извлечения и концентрирования щелочного раствора. Полученные продукты электромембранной переработки – щелочной концентрат и умягченный солевой раствор повторно используются в цикле станции.

3. Для утилизации щелочных отработанных и отмывочных вод ионитной ВПУ разработана электромембранная технология в варианте простого электродиализа, которая позволяет извлекать, концентрировать щелочь из жидких отходов аппаратов. Результатом электродиализной обработки является получение двух продуктов – щелочного концентрата и частично обессоленной воды, которые могут быть повторно использованы в технологическом цикле объекта энергетики.

6. РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИЕ ТЕХНОЛОГИИ СНИЖЕНИЯ СТОКОВ И ТВЕРДЫХ ОТХОДОВ, ВКЛЮЧАЮЩИЕ ЛОКАЛЬНЫЕ ЗАМКНУТЫЕ ЦИКЛЫ, СИНХРОНИЗАЦИЮ ПОТОКОВ, ВЗАИМНУЮ КОНВЕРСИЮ ОТХОДОВ

6.1. Создание локальных замкнутых циклов водооборота, включающих подсистемы энерготехнологической системы: оборотного охлаждения, водоподготовки, теплоснабжения

Предлагаемые технологии разработаны с целью уменьшения объема жидких отходов водооборота технологических вод энергопредприятия при снижении ресурсопотребления. Включают взаимное частичное заикливание потоков различных подсистем – ВПУ, СОО, централизованного теплоснабжения, синхронизацию потоков, а также технические решения по конверсии твердых и жидких отходов водоподготовительной установки с максимальным использованием оборотных технологических вод, установленного оборудования и исключение дополнительного расхода реагентов. Технологии конкретизируются в соответствии с особенностями водооборота станции.

6.1.1. Ресурсосберегающая технология системы оборотного охлаждения Нижнекамской ТЭЦ-1

При системном анализе (3.2.3) ВПУ Нижнекамской ТЭЦ-1 было показано, что одной из причин повышенного расхода реагентов при получении химически обессоленной воды (ХОВ) является питание водоподготовительной установки (ВПУ) циркуляционной водой системы оборотного охлаждения (СОО). Простой способ снижения расхода реагентов на обработку – забор воды на ВПУ непосредственно с водоисточника, минуя СОО, т.к. солесодержание в циркуляционной воде заметно выше чем в исходной. В то же время питание установки подпитки теплосети (УПТС) можно осуществлять продувочной водой СОО, так как при получении химически очищенной воды (ХОЧВ) для подпитки

теплосети не требуется полного удаления солей и не применяются реагенты (H_2SO_4 и $NaOH$).

В основе предлагаемых технических решений лежит принцип отдельного питания химобесоливающей ВПУ и УПТС. В варианте №1 после предочистки вода подкисляется до требуемых значений pH (рис. 6.1). По качеству обработанная вода будет соответствовать ХОЧВ для теплосети. Далее вода подается в СОО на охлаждение конденсатора турбины (КТ). В СОО вода концентрируется. Соответственно возрастает коэффициент упаривания K_u . Чтобы поддерживать K_u на заданном уровне организуется рециркуляция с возвратом части воды из СОО в начало предочистки.

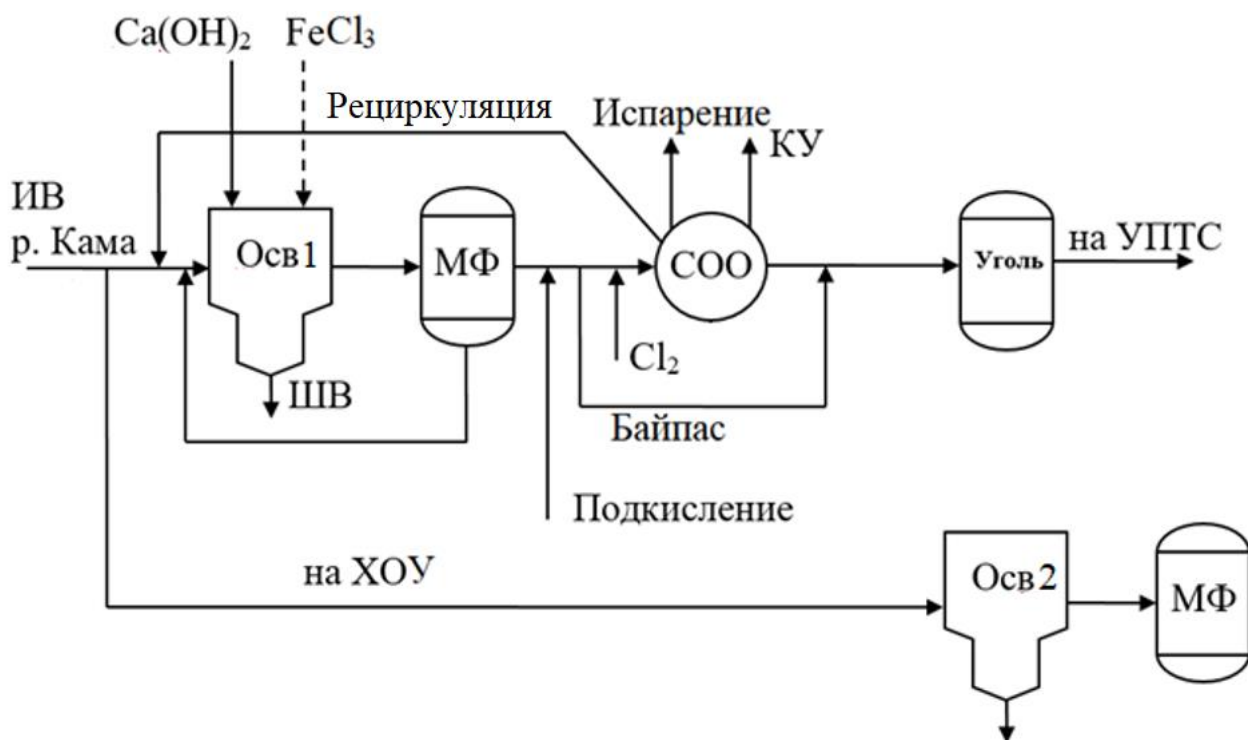


Рис. 6.1. Технологическая схема водооборота Нижнекамской ТЭЦ-1 с отдельным питанием ВПУ и УПТС и переносом предочистки до СОО по варианту №1

Объем возврата (рециркуляции) определяется производительностью осветлителя и равен:

$$Q_{PC} = W_{Ocv} - Q_{IB}, \quad (6.1)$$

где Q_{PC} – объем рециркуляции воды по линии СОО – выделенный осветлитель, т/ч; W_{Ocv} – производительность выделенного осветлителя, т/ч; Q_{IB} – подача исходной (камской) воды на обеспечение работы СОО и ПТС, т/ч.

Для Нижнекамской ТЭЦ-1 объем рециркуляции составляет 150 т/час.

Часть воды после предочистки байпасом проходит на УПТС, что способствует разбавлению воды с СОО осветленной и снижению общей жесткости (табл. 6.1).

В варианте №2, отбор воды на производство ХОЧВ осуществляется после осветлителя и механических фильтров (рис. 6.2).

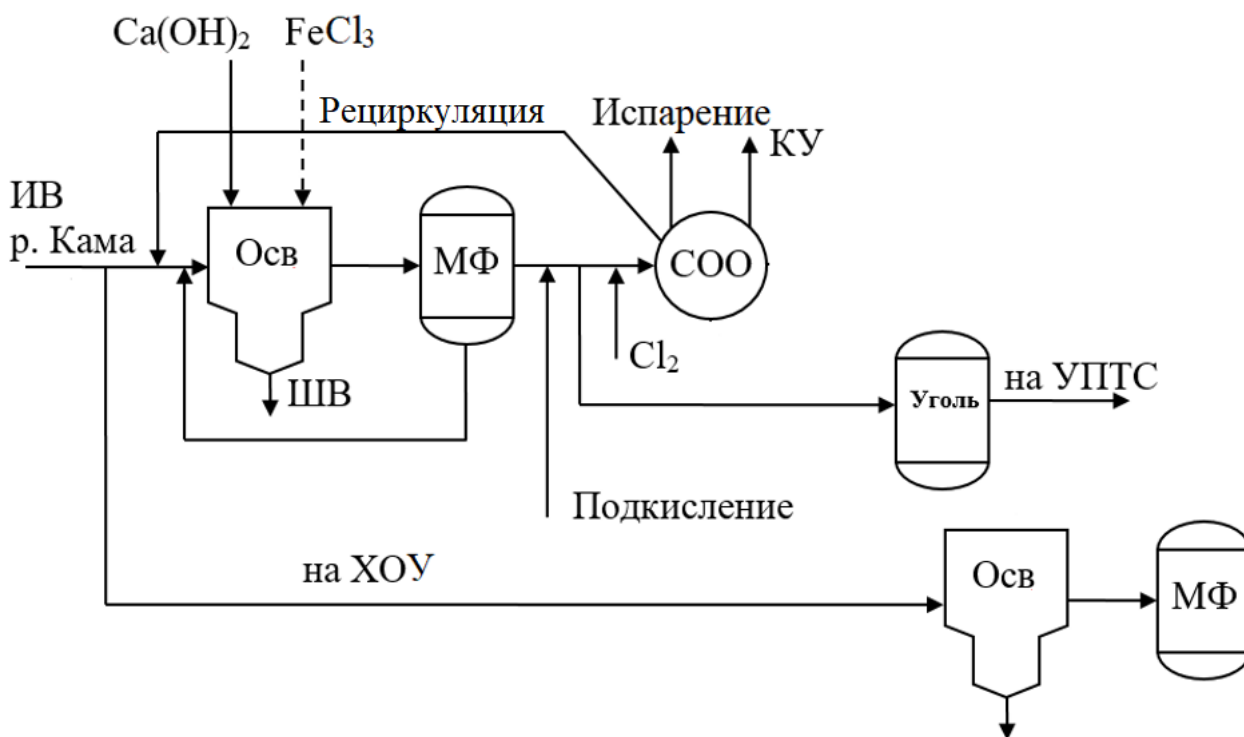


Рис. 6.2. Технологическая схема водооборота с отдельным питанием ХОУ и УПТС и переносом предочистки до СОО по варианту №2

Вариант №2 кажется предпочтительнее, поскольку вода на производство ХОЧВ идет сразу же после предочистки без прохождения СОО, такого же качества, как по существующей схеме. Общая жесткость воды, подаваемой в теплотель, по варианту №2 ниже и составляет 2,2 ммоль-экв/л в сравнении с 2,5 ммоль-экв/л по варианту №1 (табл. 6.1). В связи с тем, что рециркуляция с СОО

проходит осветлитель и механический фильтр, то взвешенных веществ в воде, подаваемой на установку подпитки теплосети (УПТС) не остается. После УПТС карбонатная щелочность в воде, подаваемой на теплосеть, снижается, и карбонатный индекс соответствует нормативным значениям по «Правилам технической эксплуатации электрических станций и сетей Российской Федерации».

Таблица 6.1

Показатели качества воды (ммоль-экв/л) в предлагаемых схемах технического водооборота Нижнекамской ТЭЦ-1

	Вариант №1				Вариант №2			
	Ж _о	Ж _{Ca}	Щ _о	pH	Ж _о	Ж _{Ca}	Щ _о	pH
Исходная вода	3,0	2,4	3,37	7,9	3,0	2,4	3,3	7,9
Исходная вода с рециркуляцией на осветлитель	2,95	2,3	3,0	8,2	3,14	2,5	3,3	8,2
Рециркуляция с СОО	2,88	2,2	1,0	9,0	3,32	2,8	2,1	9,0
Осветленная вода	2,2	1,8	0,8	10,3	2,2	1,8	0,8	10,3
Вода после СОО на УПТС	2,88	2,2	1,0	9,0				
Осветленная вода на УПТС					2,2	1,8	0,8	9,2

Для борьбы с биообрастаниями КТ предусмотрена периодическая залповая обработка цирк. воды СОО препаратами активного хлора (гипохлорит натрия, хлорная известь и др.). В случае необходимости очистки ХОЧВ от органических веществ можно поставить фильтр, загруженный активированным углем.

Таким образом, при внедрении данной технологии происходит:

1)Снижение расхода реагентов (H_2SO_4 , NaOH) на производство ХОВ на 7 %.

2)Снижение себестоимости ХОВ на 6%.

3)С учетом того, что в стоках 80% сульфатов поступили с реагентами (H_2SO_4), снижение содержание сульфатов в стоках на 6 %.

4)Снижение расхода коагулянта ($FeSO_4$) на производство ХОЧВ на 100 %.

5) Снижение отложений на КТ и БГ. За счет этого повышение термического к.п.д. ТЭЦ и снижения «пережога» топлива. Повышение надежности работы КТ.

6) Стоки с СОО отсутствуют. Вся продувочная вода идет на подпитку теплосети. На УПТС карбонатный индекс доводится до нормативных значений.

6.1.2. Ресурсосберегающие технологии снижения стоков и отходов системы оборотного охлаждения Казанской ТЭЦ-1

Для обеспечения работы ПГУ-230 (при сохранении существующих мощностей оборудования КТЭЦ-1) предложена схема организации СОО с питанием водой р. Волга (рис. 6.3).

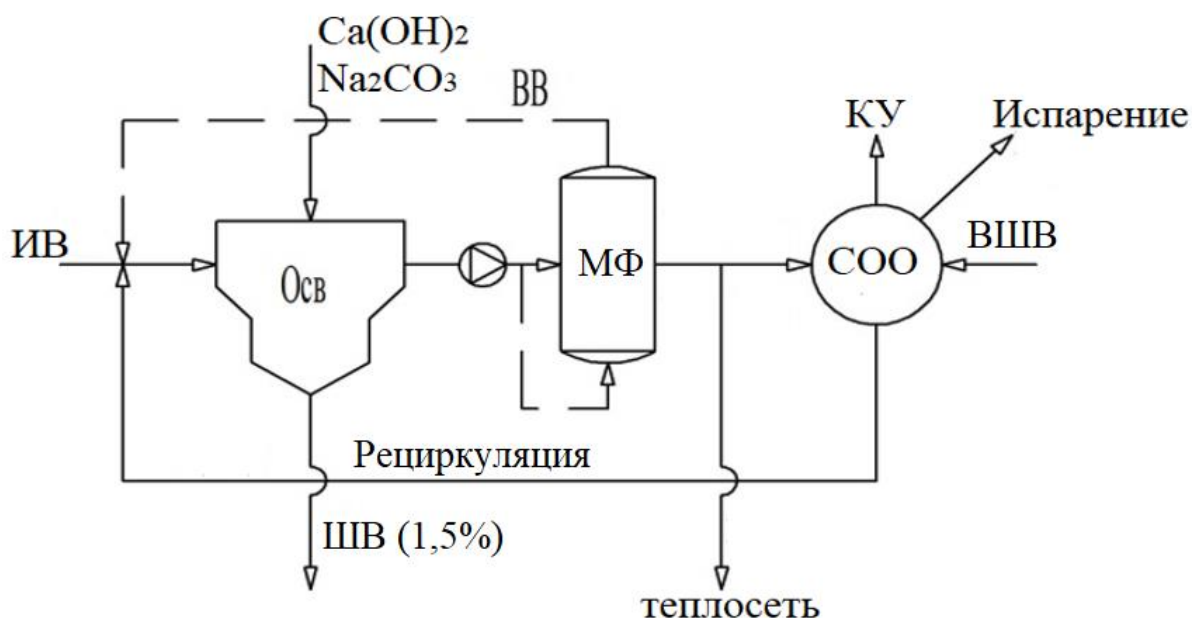


Рис. 6.3. Технологическая схема бессточной СОО с предпочисткой исходной и рециркуляцией циркуляционной воды, отбором осветленной воды на установку ПТС на КТЭЦ-1 для зимнего периода. ШВ – шламовые воды, ВШВ – взвешенные шламовые воды, КУ – капельный унос, ИВ – исходная вода, Осв – осветленная вода, МФ – механический фильтр

Исходная речная вода проходит содоизвесткование в осветлителе, что позволит исключить стадию Na-катионирования для подготовки теплосетевой

воды, которое увеличивает минерализацию стока с превышением ПДК по хлоридам. После механического фильтра осуществляется отбор осветленной воды для теплосети. Продувочная вода СОО рециркулируется в «голову» системы для повторной очистки на осветлителе. Рециркуляция составляет 100 т/час. Вода, подаваемая на теплосеть, подогревается на встроенных пучках конденсаторов турбин и сетевых подогревателей до температуры 120/80 °С. Расчет по схеме представлен в таблице 6.2.

Таблица 6.2

Расчет по схеме для зимнего периода

	Q, т/ч	Ж ₀ , моль- экв/м ³	Ж _{Ca} , моль- экв/м ³	Щ ₀ , моль- экв/м ³	SO ₄ , г/м ³	Cl, г/м ³	НП, мг/дм ³	ВВ, мг/дм ³	рН
ИВ р. Волга	280	4,6	3,4	3,0	90	14	0,37	1,7	7,7
ЦВ СОО	17500	2,04	1,43	2,1	291	35,6	0,2	0,7	9,0
ОсВ на УПТС	105	1,0	0,7	0,8	142,6	17,5	0,1	0,46	10,4

ИВ – исходная вода, ЦВ – циркуляционная вода, ОсВ – осветленная вода, ПТС – подпитка теплосети, Q – расход воды, НП – нефтепродукты, ВВ – взвешенные вещества

Качество осветленной воды удовлетворяет требованиям к теплосетевой воде (карбонатный индекс 0,56 моль-экв/м³, взвешенные вещества 0,46 мг/дм³, нефтепродукты 0,1 мг/дм³). Данная схема планируется для работы в зимний период времени. Летом для обработки добавочной и циркуляционной воды СОО необходимо 2 осветлителя. Рециркуляция составит 200 т/ч. Работа СОО будет происходить по схеме на рис. 6.4. Расчет по схеме представлен в таблице 6.3.

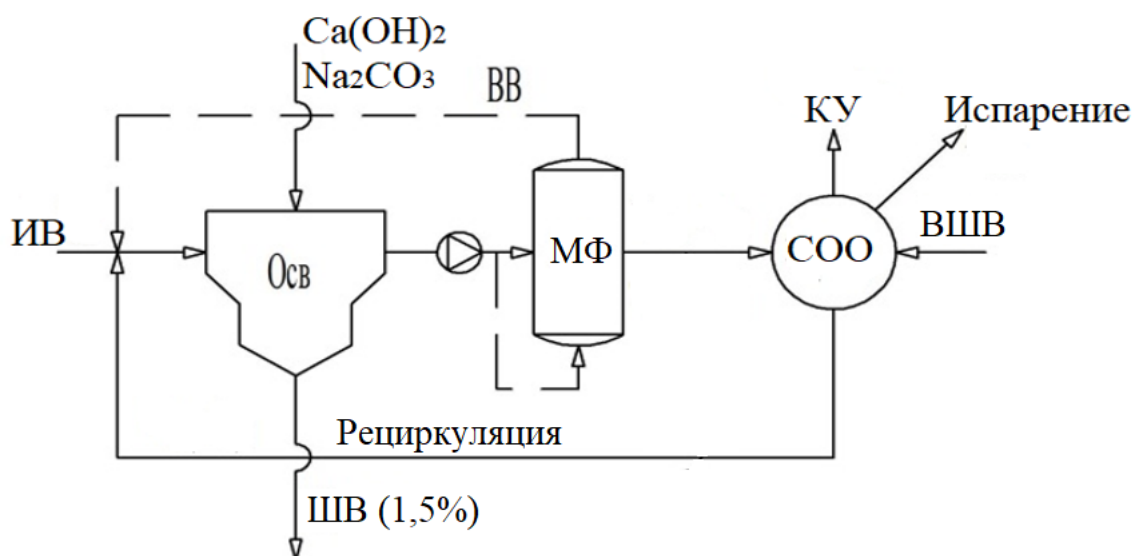


Рис. 6.4 Технологическая схема бессточной СОО с предочисткой исходной и рециркуляцией циркуляционной воды, без отбора осветленной воды на установку ПТС на КТЭЦ-1 для летнего периода.

Таблица 6.3

Расчет по схеме для летнего периода

	Q, т/ч	Ж ₀ , моль-экв/т	Ж _{Ca} , моль-экв/т	Щ ₀ , моль-экв/м ³	SO ₄ , г/т	Cl, г/т	НП, мг/дм ³	ВВ, мг/дм ³	pH
ИВ р. Волга	305	4,4	3,2	3,2	90	11	0,15	4,81	7,7
ЦВ СОО	17500	2,15	1,5	2,1	784	95,7	0,15	2,0	9,0
ОсВ	505	1,0	0,7	0,8	364,8	44,5	0,1	0,31	10,4

$m_{исп} = 280$ т/ч, $m_{ку} = 35$ т/ч, рециркуляция – 200 т/ч

Из-за отсутствия подачи воды на установку ПТС циркуляционная вода становится более минерализованной. Однако, предела растворимости по карбонату и сульфату кальция не достигается. Поэтому образования отложений в СОО не происходит. Качество осветленной воды удовлетворяет требованиям к теплосетевой воде (карбонатный индекс 0,56 моль-экв/м³, взвешенные вещества 0,31 мг/дм³, нефтепродукты 0,1 мг/дм³).

6.1.3. Технология снижения нестабильности циркуляционной воды сопряженной системы оборотного охлаждения Казанской ТЭЦ-3

На Казанской ТЭЦ-3 функционирует сопряженная система оборотного охлаждения (СОО), в которой отмечается повышенное накипеобразование. В основе предлагаемой схемы снижения или прекращения накипеобразования лежит идея разбавления циркуляционной охлаждающей воды более чистой водой. Тогда, исходя из формулы произведения растворимости, малорастворимые соединения, выпадающие в осадок при повышении их концентрации, не будут достигать своего предела растворимости и, следовательно, не будут образовывать отложения в СОО. Разбавление можно осуществлять водой с какой-либо промежуточной стадии ВПУ, т.е. организацией внутренней рециркуляции. Поскольку частично обработанная на ВПУ вода содержит меньше ионов жесткости, кремниевой кислоты, органических соединений, железа, взвешенных веществ и др., будет происходить снижение концентрации этих компонентов в циркуляционной воде (ЦВ) СОО. Дополнительная подача воды на ВПУ компенсируется снижением концентрации примесей в ЦВ, т.е. суммарное количество примесей, поступающих на ВПУ, не увеличится.

Очевидно, что организация таких схем будет индивидуальной для каждой станции из-за различий в структуре водооборота, оборудовании, особенностях водоподготовки и т.д. Для Казанской ТЭЦ-3 были проведены расчеты объема рециркуляции, подбор оптимальной точки отбора частично обессоленной воды, с учетом расхода реагентов, изменения химического состава воды СОО, осаждения малорастворимых компонентов.

Технологическая схема узла СОО с рециркуляцией частично обессоленной воды представлена на рис. 6.5.

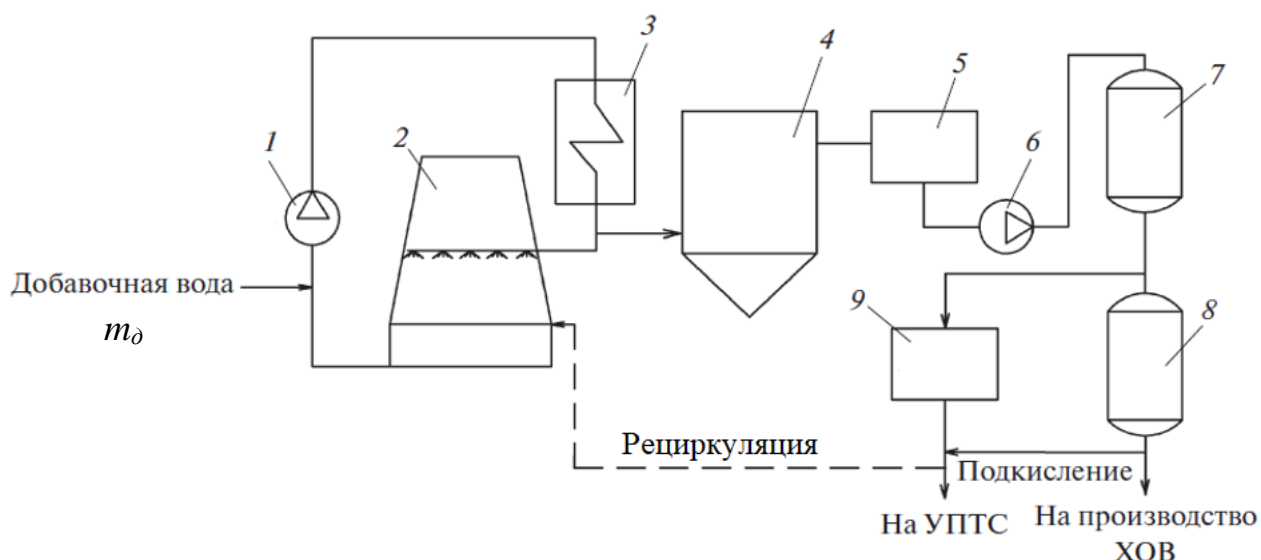


Рис. 6.5 Технологическая схема организации рециркуляции на Казанской ТЭС-3

1 – циркуляционный насос; 2 – башенная градирня; 3 – конденсатор турбины; 4 – осветлитель; 5 – бак известкованной и коагулированной воды; 6 – насос осветленной воды; 7 – механический фильтр; 8 – Н-катионитный фильтр; 9 – бак химически очищенной воды

Объем возврата воды в СОО будет зависеть от степени концентрирования воды СОО, от степени нестационарности работы СОО и от качества возвращаемой воды. В таблице 6.4 представлены расчетные данные по изменению состава воды СОО в зависимости от доли возврата, подаваемого в химцех. На рис. 6.6 показаны расчетные зависимости снижения осаждаемых компонент в воде СОО и повышение расхода реагентов в зависимости от объема возврата воды после механического фильтра. В расчетах заложен средний для лета состав добавочной речной воды и стационарный режим работы с параметрами: (1) постоянный объем испарения – 100 т/ч, (2) расход воды на нужды химцеха – 500 т/ч. При расчете осветлителя принимали:

$$D_k = 0,07 \cdot O_{K_u} \quad (6.2)$$

$$D_{изв} = \text{Щ}_{o,u} + D_k + 0,1 \quad (6.3)$$

где D_k – доза коагулянта, $D_{изв}$ – доза извести, $O_{кц}$ – окисляемость, $Щ_{о,ц}$ – щелочность. Коэффициент снижения общей жесткости на осветлителе – 1,75, окисляемости – 2,5.

Таблица 6.4

Изменение состава воды СОО в зависимости от доли рециркуляции осветленной воды

% возврата от расхода в ХЦ	Возврат воды с МФ, т/ч	$Ж_{Са,ц}$, ммоль-экв/кг	$Щ_{о,ц}$, ммоль-экв/кг	% уменьшения $I_{к,ц}$	% увеличения сульфатов
0	0	4,38	3,13	0	0
11,11	50	4,15	2,87	12,9	9,7
20,0	100	3,95	2,66	23,1	18,3
27,27	150	3,77	2,49	31,3	25,7

Расчет для коэффициента упаривания $K_y=1,25$, масса испарившейся воды $m_{исп}=100$ т/ч, масса добавочной воды $m_d = 500$ т/ч. Карбонатный индекс $I_{к,ц} = Ж_{Са,ц} \cdot Щ_{о,ц}$

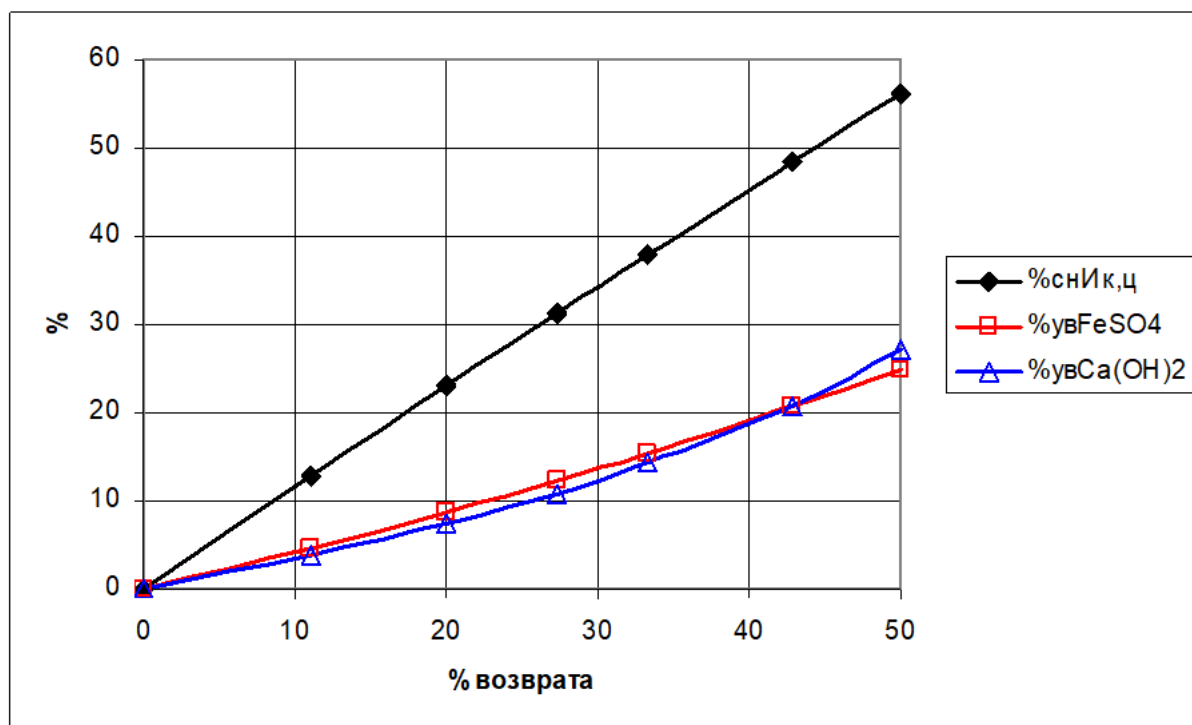


Рис. 6.6 Относительное снижение карбонатного индекса циркуляционной воды и относительное увеличение расхода реагентов на стадии предочистки в

зависимости от доли возврата воды в СОО. Расчет для условий $m_{исп}=100$ т/ч, $m_0=500$ т/ч.

Из приведенных данных видно, что существенное улучшение качества воды СОО происходит уже при возврате всего 20-30% воды, подаваемой в химцех. В то же время, несколько увеличивается содержание сульфатов в воде СОО и расход реагентов (коагулянт, известь). Одновременно увеличивается количество осадка (шлама) в осветлителе. Сопоставление эквивалентного количества образующегося дополнительного шлама (в моль-экв) с эквивалентным количеством дополнительного расхода реагентов (в моль-экв) показывает их близкое соответствие. Таким образом, реагенты расходуются на дополнительную очистку как воды СОО, так и осветленной воды. При этом удельного перерасхода реагентов нет. Кроме снижения карбонатообразующих компонентов происходит снижение кремниевых, органических и взвешенных веществ в СОО и осветленной воде. Причем, чем больше упаривается и концентрируется вода в СОО, тем значительнее эффект возврата воды и ниже удельные расходы реагентов.

Такой же эффект наблюдается при возврате Н-катионированной воды или подпиточной воды теплосети (ПВ), только в этом случае достаточно 15-20% доли возврата. Меньшая расчетная доля возврата для ПВ достигается за счет эффекта подкисления осветленной воды Н-катионированной водой.

На рис. 6.7 представлены данные по расчету необходимого возврата воды для обеспечения безнакипного режима работы СОО (преимущественно конденсатор турбины и чаша градирни). При расчете полагали, что отложения карбоната кальция находятся на приемлемом уровне, если концентрирование по кальцию не превышает 1,25. Расчет сделан для условий близких к условиям летнего периода для Казанской ТЭЦ-3. Видно, что при кратностях упаривания 1,3 - 1,6, характерных для летних месяцев, объем возврата воды в СОО составит от 40 до 100 т/ч или от 10 до 35 % от расхода в ХЦ. В среднем, около 20 %. При

возврате воды сверх необходимого объема помимо прекращения отложений, возможно их растворение.

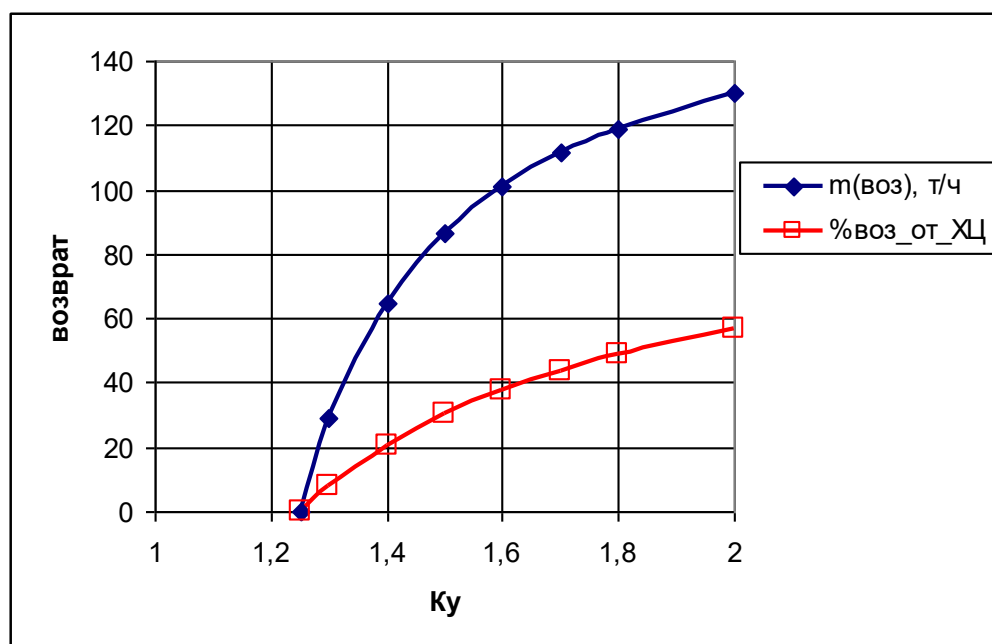


Рис. 6.7 Расчет необходимого возврата химочищенной воды в СОО в зависимости от начальной кратности упаривания воды СОО. Расчет сделан для условий: $K_k = 1,25$, $m_{исп} = 100$ т/ч, $Ж_{Ca,д} = 2,6$ ммоль-экв/кг, $m_{Ca,ПВ} = 1,1$ ммоль-экв/кг.

По результатам проведенного промышленного эксперимента на Казанской ТЭЦ-3 было отмечено, что организация рециркуляции частично обессоленной водой вызывает прекращение отложений ионов жесткости, и при рециркуляции воды на уровне 100 т/ч отмечен факт растворения карбонатных отложений. Также было отмечено уменьшение коррозии металлоконструкций в СОО при рециркуляции ХОВ.

В ХОВ, в свою очередь, наблюдается наибольшее снижение концентрации кремниевой кислоты и соединений железа - тех примесей, удаление которых представляет наибольшую сложность. Повышается качество теплосетевой воды.

В то же время повышаются содержание сульфатов в ЦВ в результате обработки коагулянтом (сульфат железа) дополнительного объема воды (но не сверх нормативного уровня). Одновременно увеличивается количество осадка

(шлама) в осветлителе. Таким образом, при зацикливании части потока образование осадков (отложений) из СОО переносится в осветлитель, и вода СОО очищается от взвешенных и малорастворимых веществ и микроорганизмов.

6.1.4. Технология синхронизации водных потоков и реагентов системы оборотного охлаждения ТЭЦ

При системном анализе структуры водооборота ТЭЦ было установлено, что в водооборотных циклах, таких как СОО, отсутствует согласованность входящих и выходящих потоков, следствием чего является нестабильность состояния водного теплоносителя, повышенные расходы ресурсов (вода, реагенты) и сточных (продувочных) вод. На примере Набережночелнинской ТЭЦ и Казанской ТЭЦ-3 разработана и внедрена технология синхронизации потоков системы оборотного охлаждения. Известные проблемы СОО – расход реагентов, большой объем сточных вод, отложения – предлагается решать с помощью разработанных автоматизированного комплекса мониторинга и режимной схемы синхронизации (согласования входящих и выходящих потоков) продувки, добавочной воды, рабочего раствора фосфонатов в зависимости от измеренных и рассчитанных показателей.

Для несопряженной СОО (Набережночелнинская ТЭЦ) особенно актуальна борьба за снижение количества стоков и обоснованное дозирование стабилизирующих реагентов. Установлена связь с объемом стоков и потерей реагента с продувкой. На НчТЭЦ реализуется периодический режим. Периодически включается продувка, добавочная вода и подача раствора реагента. Причем, расходы продувочной и добавочной воды между собой не согласованы, а продувка и дозирование реагентов находятся в противофазе. Следствием этого являются значительные колебания массы воды в СОО (M), степени ее концентрирования (K_k) и концентрации реагентов. Колебания наблюдаются постоянно и достигают 40 отн. %. Особенно сильные колебания наблюдаются после интенсивных продувок. Такой нестационарный режим приводит к необоснованному расходу реагентов, которые удаляются с

продувкой, пониженной стабильности воды в системе и повышению накипеобразования.

Для выбора оптимальных значений концентрирования воды СОО, необходимого и достаточного объема продувки были проведены расчеты на примере СОО Набережночелнинской ТЭЦ 2-ой очереди.

Анализ работы СОО НЧ ТЭЦ показал, что концентрирование более четырехкратного ($K_k > 4$) приводит к образованию отложений даже при соблюдении оптимального по инструкции содержания фосфонатов (актифоса) в воде.

С другой стороны, при повышении концентрирования воды СОО снижается удельный расход реагентов (фосфонат и др.) и уменьшаются стоки загрязненной воды (рис. 6.8).

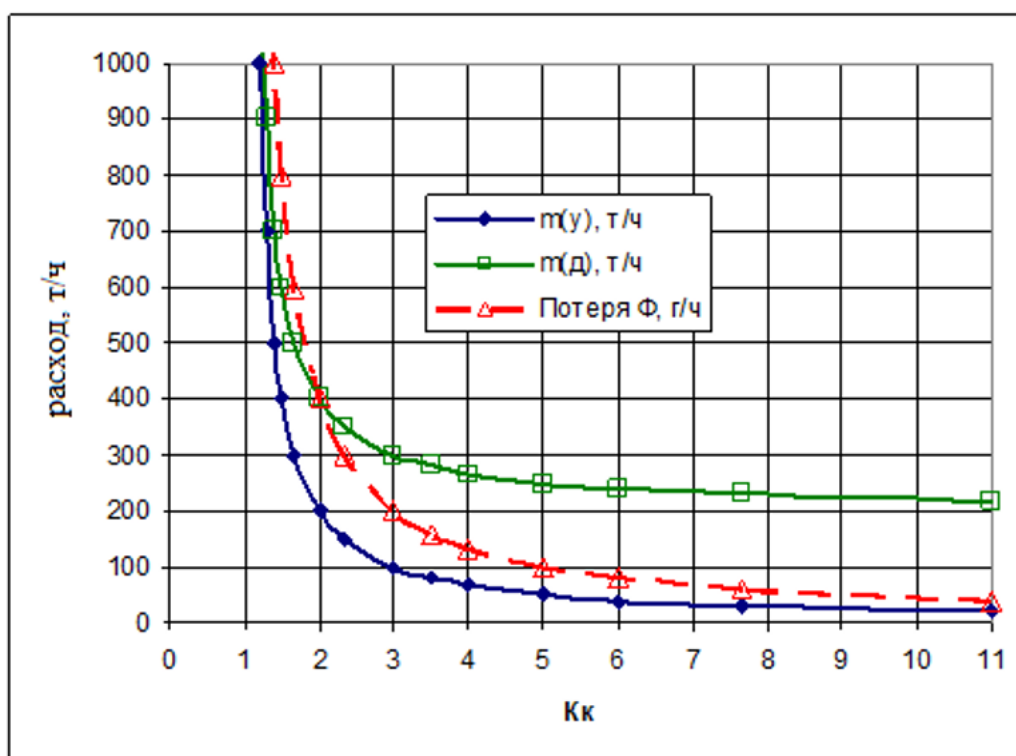


Рис. 6.8 Утечки циркуляционной воды ($m(y)$), потери стабилизирующего реагента (фосфоната) и расход добавочной воды ($m(d)$) в зависимости от концентрирования воды в СОО (K_k). Расчет сделан при условиях постоянной

массы воды в СОО, равной 10000 т, и постоянного испарения ($m(\text{исп})$) – 200 т/ч. Концентрация фосфоната в воде ($c_{\text{ф}}$) принята равной 2 г/т.

Теоретически максимальная экономия достигается при максимально допустимой степени концентрирования. Из Инструкции по использованию активоса рекомендуемый коэффициент упаривания 3,0 – 3,5. Таким образом, можно принять для условий НЧ ТЭЦ оптимальную степень концентрирования воды на уровне 3,5. Поддержание этого коэффициента концентрирования должно определяться размером продувки.

Необходимый объем продувки определяется объемом испарения воды в градирнях. При условии стационарного режима ($M_0 = \text{const}$, $\Delta C_{j,\text{д}} = 0$, $K_y = K_k$) получаем:

$$m_{\text{исп}}/m_y = K_k - 1, \quad (6.4)$$

где M_0 – масса воды в СОО, $\Delta C_{j,\text{д}}$ – изменение концентрации j компоненты в СОО, K_y – коэффициент упаривания, K_k – коэффициент концентрирования.

Зависимость концентрирования от испарения линейна и обратно пропорциональна утечкам воды (рис. 6.8, 6.9).

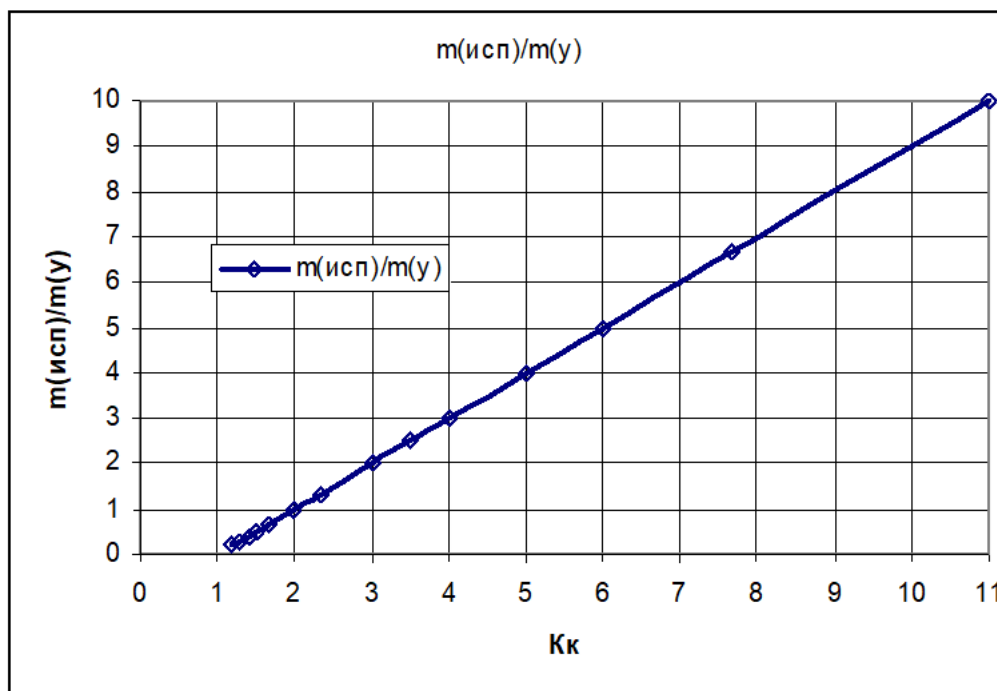


Рис. 6.9 Диаграмма расчета количества удаляемой из СОО воды для поддержания коэффициента концентрирования в зависимости от объема испарения

В свою очередь объем испарения определяется тепловой нагрузкой на СОО (конденсаторы и вспомогательное оборудование), а также погодными условиями (температурой наружного воздуха, влажностью, ветром), т.е., параметрами, не поддающимися регулировке. Однако, испарение можно рассчитать и, следовательно, определить оптимальный размер продувки. В основе расчета лежат зависимости тепло-массообмена в градирнях. Расчет величины необходимой продувки проводится по формуле:

$$\bar{m}_{пр} = \bar{m}_{ц} * (K * \Delta\bar{t} / 2,5 - \bar{p}_{кУ} / 100), \quad (6.5)$$

где K – коэффициент, учитывающий долю передачи теплоты испарением (зимой можно принять 0,001, летом – 0,00145); $\Delta\bar{t}$ - средневзвешенный перепад температур в градирнях; $p_{кУ}$ – капельный унос воды в градирнях (в % от расхода циркуляционной воды, $m_{ц}$); $\Delta\bar{t}$ – среднее значение параметра за период времени $\Delta\tau$.

Дозирования реагента (актифоса) для поддержания рекомендуемой концентрации в воде СОО рассчитывается по формуле

$$m_{ф} = m_{у} * C_{ф,ц} / 1000, \text{ кг/ч}, \quad (6.6)$$

где $m_{ф}$ – дозирование реагента (фосфоната) в пересчете на чистое вещество, кг/т; $C_{ф,ц}$ - концентрация фосфоната в циркуляционной воде, г/т.

Объемный расход рабочего раствора фосфоната ($v_{ф,р}$, л/ч) находим по формуле

$$v_{ф,р} = m_{ф} / C_{ф,р}, \quad (6.7)$$

где $C_{ф,р}$ – массовая концентрация фосфоната в рабочем растворе.

Расчет средних значений испарения ($\bar{m}_{исп}$), капельного уноса ($\bar{m}_{КУ}$), продувки ($\bar{m}_{пр}$), расхода добавочной воды ($\bar{m}_д$), дозирования активфоса ($\bar{m}_{АФ}$, кг/ч) производится по следующим формулам:

$$\bar{m}_{исп} = \bar{m}_ц * K * \Delta \bar{t} \quad (6.8)$$

$$\bar{m}_{КУ} = \bar{m}_ц * 0,001 \quad (6.9)$$

$$\bar{m}_{пр} = \bar{m}_{исп} / 2,5 - \bar{m}_{КУ} \quad (6.10)$$

$$\bar{m}_д = \bar{m}_{пр} + \bar{m}_{исп} + \bar{m}_{КУ} \quad (6.11)$$

$$m_{АФ,р} = \bar{m}_{пр} C_{АФ,ц} / (1000 * C_{АФ,р}), \quad (6.12)$$

где $C_{АФ,ц}$ - концентрация активфоса в цирк. воде, мг/кг;

$C_{АФ,р}$ - концентрация активфоса в рабочем растворе (бочке), мг/кг.

Средние значения влияющих параметров определяются за последние двое суток: температура наружного воздуха ($t_{нв}$), °С, перепад температур на градирне ($\Delta \bar{t}_{гр}$), °С, расход цирк. воды через градирню ($m_ц$), т/ч.

Таблица 6.5.

Зависимость коэффициента (K) от температуры наружного воздуха

$t_{нв}$ °С	-20	-10	0	10	20	30	40
K	0,00044	0,0007	0,001	0,0012	0,0014	0,0015	0,0016

Расчет показателей режима работы СОО производится с использованием значений контролируемых параметров по схеме:

- (1) показатель концентрирования воды $П_K = K_к(Ст) / K_{к,макс} = K_к(Ст) / 3,5$
- (2) показатель осаждения кальция $П_{Са} = K_к(Ж_о) / K_к(Ст)$
- (3) показатель осаждения анионов слабых кислот $П_{Щ} = K_к(Щ_{обш}) / K_к(Ст)$
- (4) Показатель концентрации активфоса $П_{АФ} = C_{АФ,ц} / 10$
- (5) Показатель уровня воды в СОО $П_h = 100 / h_{АК(аванкамера)}$,

где коэффициент концентрирования воды, $K_{к,макс} = 3,5$;

Концентрация активфоса в цирк. воде, $C_{АФ} = 10,0$ мг/кг;

Масса воды в СОО, $M_0 = 10000 \pm 500$ т;

Уровень воды в аванкамере, $h = 100$ см от пола;

В норме все показатели должны иметь значение $1,0 \pm 0,05$.

Для управления СОО реализован автоматизированный комплекс мониторинга, включающий систему регистрирующих приборов и датчиков контроля основных показателей работы СОО (рис. 6.10, табл. 6.6), с последующим расчетом и корректировкой режимных параметров путем управления продувкой, расходом добавочной воды и дозированием рабочего раствора фосфоната.

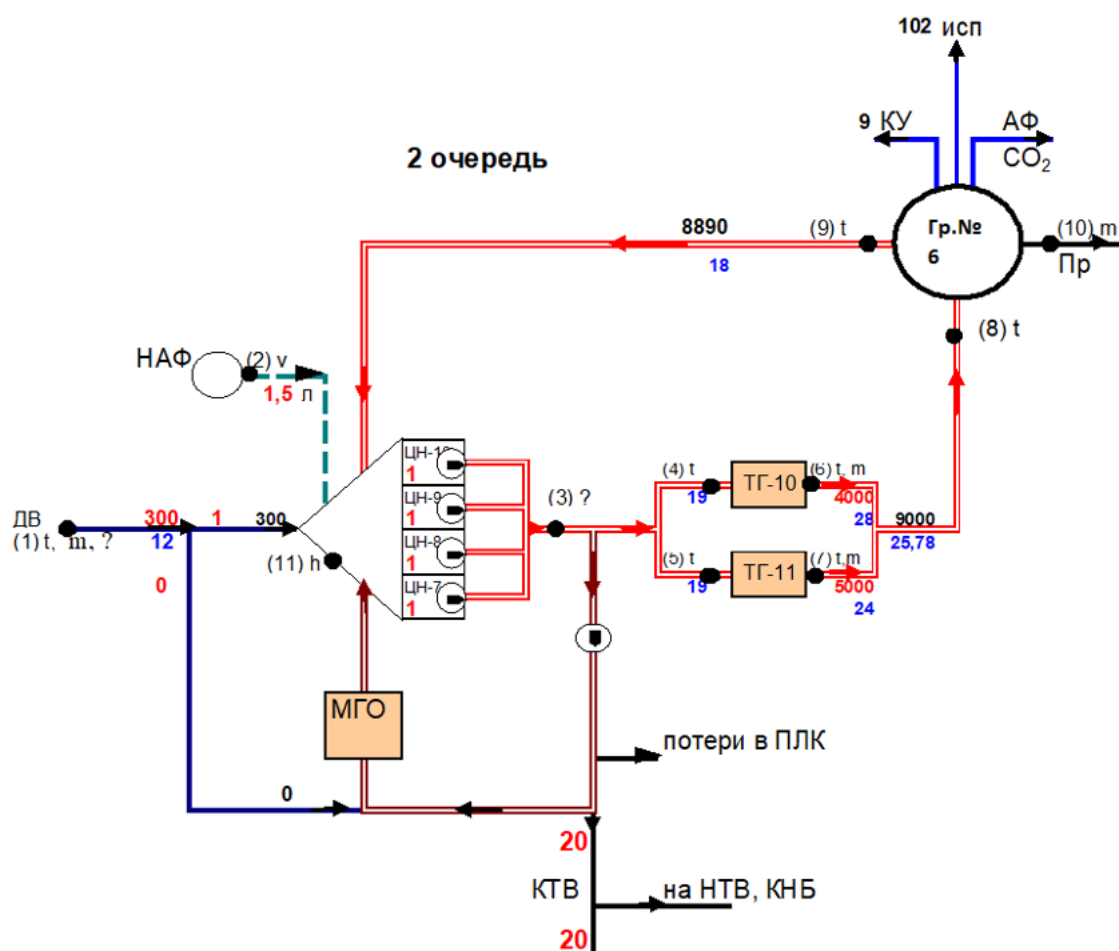


Рис. 6.10. Схема установки датчиков и приборов контроля основных показателей работы СОО. Точкой указаны места расположения приборов и датчиков контроля и измеряемые с их помощью показатели. ДВ – добавочная вода; НАФ – дозаторный насос рабочего раствора активфоса; ЦН – циркуляционный насос; МГО – маслогазоохладители и другое вспомогательное оборудование; Пр – продувка; КТВ – контур технической воды; КУ – капельный

унос; исп – испарение; ПЛК – промливневая канализация; ТГ – конденсаторы от соответствующих турбин.

Таблица 6.6

Точки контроля и контролируемые показатели работы СОО 2 очереди

Набережночелнинской ТЭЦ

№	Место контроля	Контролируемый показатель	Обозначение	Прибор контроля	Еоличество
1	Трубопровод добавочной воды	Расход добавоч. воды, т/ч	m	«Взлет»	1
		Температура, С	t	МАРК 602	1
		Солесодержание	ж	МАРК 602	1
2	Насос рабочего раствора фосфоната	Расход рабочего р-ра, %	v	По производит-ти насоса	1
3	Напорный трубопровод ЦН	Солесодержание	ж	МАРК 602	1
4	На входе КТ-10 (2 потока)	Температура	t	Установлен	2
5	На входе КТ-11 (2 потока)	Температура	t	Установлен	2
6	На выходе КТ-10 (2 потока)	Температура	t	Установлен	2
		Расход воды	m	Установлен прибор «Взлет»	2
7	На выходе КТ-11 (2 потока)	Температура	t		2
		Расход воды	m	Установлен прибор «Взлет»	2
8	Сливные трубопроводы на градирню (2 потока)	Температура, С	t	Метран 203	2
9	Самотечный канал слива циркуляционной воды с градирни	Температура, С	t	Метран 203	1
10	Трубопровод продувочной воды с градирни	Расход воды, т/ч	m	ВЗЛЕТ ЭМ (ПРОФИ-xxx)	1
11	Аванкамера ЦН	Уровень	h	Уровнемер ИСУ100И	1

12	Наружный воздух	Температура	t	Установлен	1
		Относительная влажность, %		Установлен	1

Если с момента последней установки (корректировки) режима функционирования СОО на ТЭЦ не было резкого изменения погоды, либо изменений в работе основного оборудования, а именно, 1 – пуск или останов турбин и конденсатора турбины; 2 – пуск или останов градирен, 3 – пуск или останов циркуляционного насоса, тогда коррекция установленного режима производится согласно табл. 6.7. В противоположном случае необходимо произвести пересчет показателей режима работы СОО.

Таблица 6.7

Карта корректировки режимных параметров СОО 2 очереди НЧ ТЭЦ

Показатели режима работы СОО за последние сутки					Рекомендации по изменению режима		
ПК	PCa	ПЩ	ПАФ	Пн	Продувка	Добавочная вода	Дозирование активфоса
< 0,95	1	1	1	1	Уменьшить на 20 т/ч	Уменьшить на 20 т/ч	Уменьшить на 2 л/ч
> 1,05	< 0,95	< 0,95	1	1	Увеличить на 20 т/ч	Увеличить на 20 т/ч	Увеличить на 2 л/ч
1	1	1	< 0,95	1	Не менять	Не менять	Увеличить на 2 л/ч
1	1	1	> 1,05	1	Не менять	Не менять	Уменьшить на 2 л/ч
1	1	1	1	< 0,95	Увеличить на 20 т/ч	Уменьшить на 10 л/т/ч	Увеличить на 1 л/ч
1	1	1	1	> 1,05	Уменьшить на 20 /ч	Увеличить на 10 т/ч	Уменьшить на 1 л/ч

Периодичность корректировки режимных параметров СОО – 2 раза в сутки.

Предлагаемый режим работы обеспечивает поддержание оптимальное функционирование СОО 2 очереди, обеспечивающее максимально возможную производительность СОО по снятию тепловой нагрузки, снижение

накипеобразования в КТ, уменьшение расходов добавочной воды и реагентов (корректирующих добавок), минимальное количество сточных вод и повышение надежности работы СОО и всей ТЭЦ.

6.2. Универсальный водно-химический режим для группы баромембранных водоподготовительных установок

В связи с применением большого количества разнообразных корректирующих и отмывочных композиций систем водоподготовки котельных «Ашальчи» и «Ашальчи-2» и установки подготовки сточных вод (УПСВ) котельной «Ашальчи» ПАО «Татнефть» необходимо минимизировать расход реагентов, разработать единый корректировочно-отмывочный набор с учетом доступности реагентов, их безопасности при условии обеспечения надежной работы оборудования.

Для ультрафильтрационной и обратноосмотических установок (ООУ) котельных «Ашальчи», «Ашальчи-2» и УПСВ был проведен анализ входящих и выходящих потоков воды на мутность, цветность, рН, окисляемость, сухой остаток, минерализацию, железо, жесткость карбонатную, жесткость некарбонатную, кальций, магний, сульфаты, щелочность, хлориды, нитриты, нитраты, карбонаты, перманганатную окисляемость, кремневую кислоту, нефтепродукты, УФ-спектроскопический анализ, а также физико-химический анализ состава отложений на мембранах (электронная микроскопия, УФ-спектроскопия, ИК-спектроскопия).

По результатам физико-химического анализа экстракта органической фракции, выделенного из исходной воды, пермеата ООУ, концентрата ООУ и концентрат-концентрата дожимной ООУ, обнаружено, что все виды вод содержат гумусовые вещества в различной концентрации. Гумусовые вещества – это основной компонент органической фракции природной воды поверхностного водоисточника, к которым относится и вода реки Кама. Таким образом, гумусовые вещества полностью не удаляются на предочистке и поступают с исходной водой на ООУ. Основное их количество остается в

концентрате, но часть проникает через мембраны и переходит в пермеат. Гумусовые вещества переносят с собой различные примеси (кремневые и железосодержащие соединения), обладают ограниченной растворимостью в воде и легко образуют отложения в том числе на поверхностях мембран и на элементах поверхностей нагрева в котлах.

По результатам аналитического и спектрального исследований образцов отложений на поверхности мембран обнаружены:

1. Органические вещества – не менее 10 масс. %. Это микроорганизмы, планктон, продукты биораспада растительного и животного происхождения, полисахариды, липопротеины, лигнины, танины и др.

2. Синтетические вещества – до 5 масс. %. Это реагенты, используемые для стабилизационной обработки воды.

3. Нефтепродукты.

4. Минеральные вещества – до 30 масс. %. В состав входят малорастворимые карбонаты, сульфаты, фториды, фосфаты кальция, бария, стронция.

5. Гидратированные оксиды железа, алюминия и марганца – до 10 масс. %

6. Коллоидные соединения кремния, включающие глинистые вещества, содержащие магний, железо и кальций – не менее 10 масс. %.

7. Илистые отложения

8. Ферро-и алюмосиликаты.

Учитывая сложный состав загрязнений, необходима комплексная химическая обработка (отмывка) мембран, включающая реагенты различного действия.

Таким образом, по результатам физико-химического анализа и анализа работы ООУ для функционирования систем химической водоподготовки «Ашальчи», «Ашальчи-2» и УПСВ необходим унифицированный набор реагентов:

1. Препарат активного хлора;

2. Алюминий содержащий коагулянт;

3. Техническая серная кислота;
4. Техническая щелочь;
5. Восстановитель хлора;
6. Антискалянт;
7. Активный компонент щелочного моющего раствора – ЭДТА;
8. Активный компонент кислого моющего раствора;
10. Дезинфицирующий реагент.

Поскольку водозабор для химводоподготовки (ХВП) и УПСВ котельных «Ашальчи» и «Ашальчи-2» осуществляется из общего водоисточника – реки Кама, было предложено сократить перечень используемых коммерческих смесей (АМИНАТ^{ТМ}, SCALEMATE^{ТМ} и АКВАРЕЗАЛТ^{ТМ}) до одной, самой распространенной и доступной. Данная смесь стала компонентом унифицированного коррекционно-отмывочного набора химических реагентов, разработанного для группы баромембранных ВПУ котельных «Ашальчи» и «Ашальчи-2», работающих по схожей технологии, и включает:

- Гипохлорит натрия (50% раствор) по ГОСТ 11086-76;
- Коагулянт Аква Аурат – 10 (Марка А) по ТУ 2163-069-00205067-2007);
- Кислота серная (92% раствор) по ГОСТ 2184-2013;
- Щелочь натриевая (42% раствор) по ГОСТ Р 55064-2012;
- Бисульфит натрия (10% раствор) по ГОСТ 902-76;
- Антискалянт «Аминат К» (10% раствор) по ТУ 2439-136-17965829-2012;
- Щелочное моющее средство «Аминат ДМ50» по ТУ 2439-064-17965829-2012;
- Кислотное моющее средство «Аминат ДМ56» ТУ 2439-058-17965829-2012;
- Дезинфицирующий раствор «Аминат ДМ-50Б» ТУ 2439-064-17965829-2012;
- Лимонная кислота техническая по ГОСТ 908-2014.

Для удобства использования при химических обработках ООУ были выбраны готовые моющие растворы, что дает возможность осуществлять их непосредственное использование. Это позволит избежать возможных ошибок при приготовлении растворов на месте и упрощает ведение ВХР. Причем цена уже готовых моющих растворов ненамного превышает цену компонентов их составляющих. В целях унификации выбраны реагенты одного производителя, что позволит сэкономить при оптовой закупке.

На основании проведенных исследований, опыта работы баромембранных установок на предприятиях большой энергетики, а также с учетом условия максимальной унификации реагентов и технологии предложена единая методика ведения ВХР для всех установок подстанций «Ашальчи».

Этапы обработки и особенности методики:

1. Коагуляция исходной воды алюминий содержащим коагулянтом. Единый коагулянт – ПОХА, марки Аква Аураг– 10. Марка А, ТУ 2163-069-00205067-2007. Особенности ведения процесса является: а) строгое поддержание рН раствора ($pH=6,8\pm 0,2$). При выходе за указанный предел в обрабатываемой воде увеличивается содержание растворенных форм алюминия, что приводит к перерасходу коагулянта и ухудшению качества обрабатываемой воды. б) Отказ от непрерывного дозирования препарата активного хлора в исходную воду. С учетом опыта эксплуатации ООУ на предприятиях энергетики эту операцию можно исключить. При этом дезинфекция УФ мембран осуществляется за счет периодических обратных химических промывок мембран «сильными» моющими растворами. Это позволит сократить неэффективное потребление реагентов – хлорсодержащего реагента ($NaClO$) и восстановительного реагента ($Na_2S_2O_5$) в несколько раз и упростить ВХР ВПУ «Ашальчи» без снижения эффективности работы мембран.

2. Этап механической фильтрации остается без изменений.

3.- 4. Ультрафильтрация включает автоматическую обратную промывку водой и химические обратные промывки. При наличии компрессора может быть добавлена водо-воздушная обратная промывка.

5. Реагентная обработка воды перед ООУ. Для всех трех установок «Ашальчи» используется унифицированный реагент - «Аминат К». При отказе от непрерывного дозирования препарата активного хлора в исходную воду на этапе исключается дозирование восстанавливающего реагента – метабисульфита натрия. В случае если непрерывное дозирование препарата активного хлора сохраняется, предлагается установить на входе в ООУ предвключенные угольные фильтры, которые не входят в стандартную комплектацию. Угольные фильтры позволяют исключить дозирование восстанавливающего реагента.

6. Режим работы ООУ не изменяется. Изменения касаются режима процедуры промывки мембран и моющих растворов.

7. Этап Na-катионирования воды остается без изменений.

Химические промывки системы ультрафильтрации:

I. Периодические профилактические химические промывки УФ-установок.

1. Щелочная промывка осуществляется с целью очистки мембран от органических и силикатных отложений и дезинфекция мембран. Состав моющего раствора: NaOCl (100 мг/л по активному хлору) и NaOH до pH=12,0 ед. Периодичность промывки 4 раза в неделю. Возможно добавление препарата активного хлора только каждый четвертый раз.

2. Кислотная промывка осуществляется с целью очистки мембран от минеральных отложений, ионов железа и марганца. Состав моющего раствора: раствор лимонной кислоты (500 мг/л) и H₂SO₄ до pH=2,0 ед. Периодичность промывки – 1 раз в неделю.

II. Усиленные восстановительные промывки УФ-установок проводятся не чаще 4 раза в год, т.е. один раз квартал.

1. Щелочная промывка. Состав моющего раствора: NaOCl (1000 мг/л по активному хлору) и NaOH до pH=12,0 ед.

2. Кислотная промывка. Состав моющего раствора: кислотное моющее средство Аминат ДМ 56, или раствор лимонной кислоты (1000 мг/л) и H₂SO₄ до pH=2,0 ед.

Химические промывки систем обратного осмоса:

Химические промывки ООУ модулей проводят с периодичностью 4 раза в год, 1 раз в 3 месяца.

1. Щелочная промывка щелочным моющим средством «Аминат ДМ50» при температуре 30–40°C.

2. Отмыв от щелочного раствора.

3. Кислотная промывка кислотным моющим средством «Аминат ДМ56» при температуре 30–40°C.

4. Отмыв от кислотного раствора

5. Дезинфицирующая промывка раствором «АминатДМ-50Б» при температуре 25 - 35°C.

Таким образом, исходя из поставленной цели и проведенного комплексного анализа работы был подобран минимальный унифицированный набор эффективных и доступных реагентов отечественного производства для обеспечения работы группы баромембранных водоподготовительных установок.

6.3. Взаимная конверсия твердых и жидких отходов ионитной водоподготовительной установки

На ТЭЦ с ионитной водоподготовительной установкой существует проблема образования большого объема кислых сточных вод с превышением ПДК сульфатов. С целью снижения образования подобных стоков в 2018 г. на Нижнекамской ТЭЦ-1 и в 2019 г. на Казанской ТЭЦ-3 была разработана технология, спроектированы и смонтированы установки по комплексной очистке жидких высокоминерализованных сульфатсодержащих отходов и твердых отходов предочистки водоподготовительной установки с обезвоживанием осадка.

В основе разработанной технологии заложен принцип работы установок и аппаратов, участвующих в цикле обращения воды на ТЭЦ, в результате которого образуются стоки постоянного состава с преобладанием отдельных химических компонентов в зависимости от реагентов, использующихся на этом узле водоподготовки.

На предочистке ВПУ, которую проводят методом известкования, коагуляции солями железа, в качестве твердых отходов образуется карбонатный шлам. Его состав определяется компонентным составом исходной природной воды и имеет схожий состав для ТЭЦ средней полосы РФ (табл. 6.8).

Таблица 6.8

Состав шлама предочистки в пересчете на сухие вещества

Компонент шлама	Процентное содержание в пересчете на сухие вещества (масс. %)
CaCO_3	80%
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	15%
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	2%
SiO_2 , органические вещества, другое	3%

Образцы шлама предочистки были проанализированы методом элементного микроанализа и инфракрасной спектроскопии (рис. 6.11, 6.12). По результатам микроанализа содержание углерода в образцах составляет 6 %.

В ИК-спектре образцов широкая сильная полоса поглощения (ПП) при 3324 см^{-1} относится к валентным колебаниям связей О-Н ($\nu(\text{OH})$) в молекулах воды, а средняя по силе ПП при 1636 см^{-1} обусловлена деформационными колебаниями связей Н-О-Н ($\delta(\text{НОН})$) в молекулах воды. Полосы при 1399, 871 и 710 см^{-1} обусловлены колебаниями CO_3^{2-} -группы кальцита. Широкая сильная ПП в области 1399 относится к антисимметричным валентным колебаниям связей $\text{C}=\text{O}$ ($\nu_{\text{ас}}(\text{C}-\text{O})$) в анионе CO_3^{2-} , средняя по силе ПП при 871 см^{-1} обусловлена неплоскими деформационными колебаниями $\text{C}-\text{O}$ в анионе CO_3^{2-} ($\delta_{\text{непл}}(\text{CO}_3)$). Слабая ПП при 710 см^{-1} относится к плоскостным деформационным колебаниям фрагментов OCO карбонат-иона ($\delta_{\text{пл}}(\text{OCO})$). Слабая ПП при 1077 см^{-1} относится к симметричным валентным колебаниям кальцита ($\nu_{\text{с}}(\text{C}-\text{O})$). Полосы при 2511 и 1798 см^{-1} также относятся к кальциту. Слабые ПП при 2874 и 2985 см^{-1} относятся к валентным колебаниям связей $\text{C}-\text{H}$ в алкильных группах органических соединений. Слабые полосы при 1157, 585 и в области 1050 - 950 см^{-1} относятся к минорным примесям SiO_2 , $\text{C}-\text{OH}$.

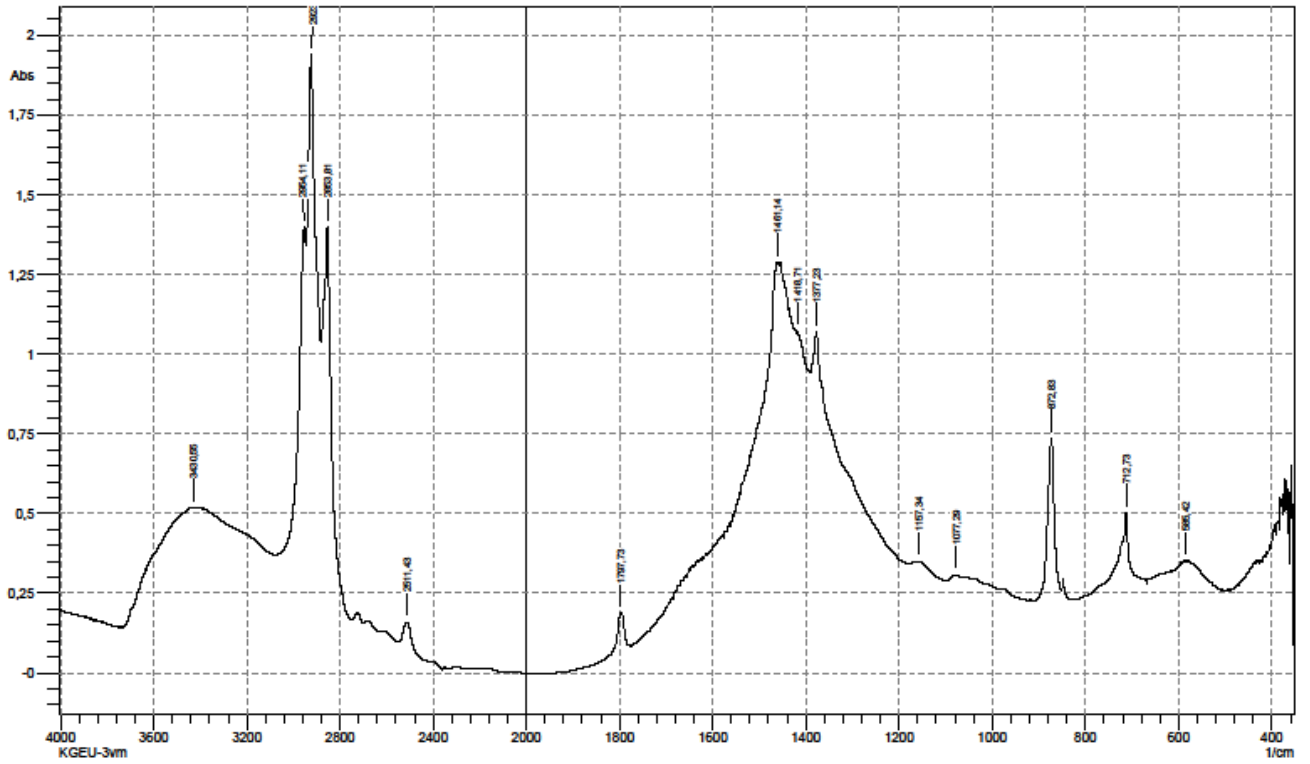


Рис. 6.11. ИК спектр образца шлама предочистки (эмульсия в вазелиновом масле)

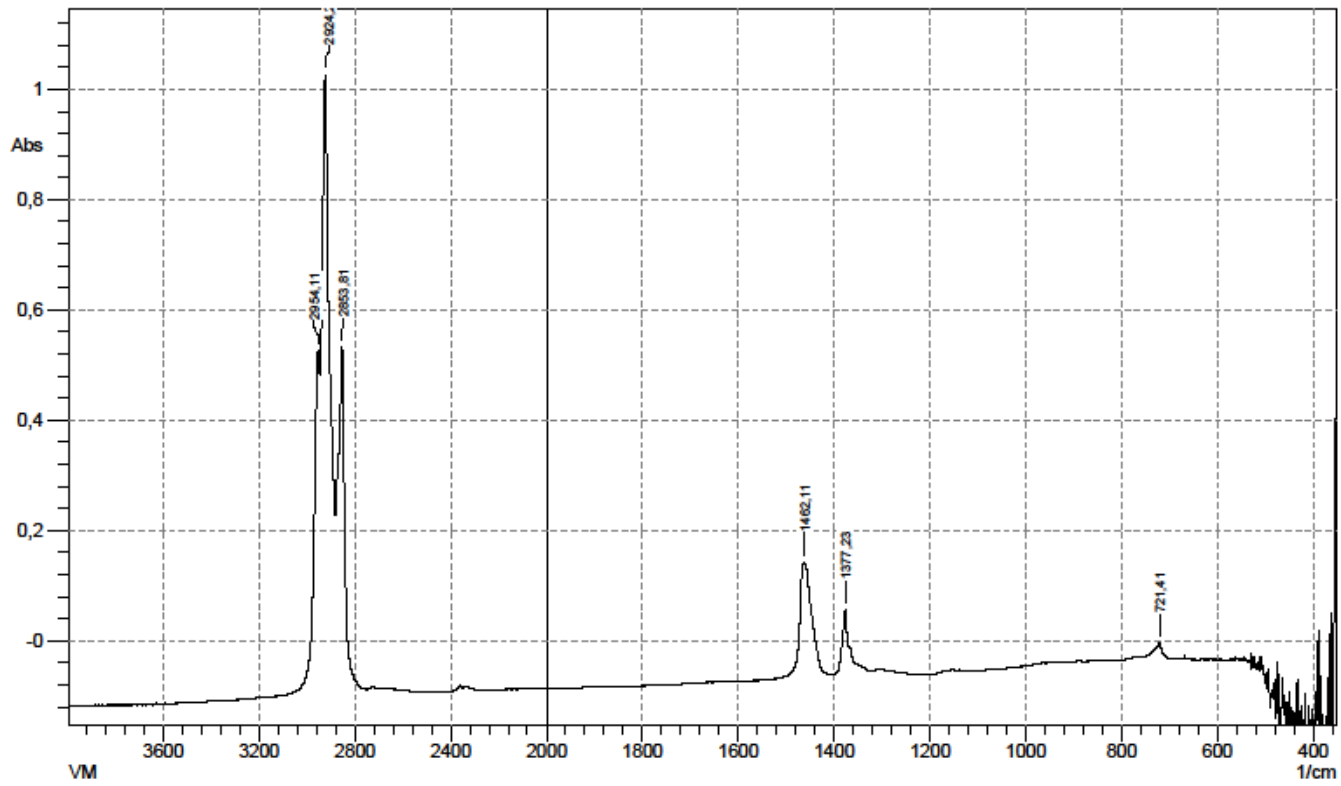
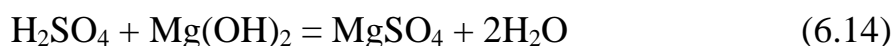
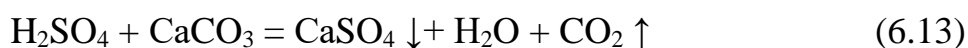


Рис. 6.12. ИК спектр вазелинового масла (VM)

В целом, шлам ВПУ представляет собой щелочной кальций содержащий реагент. Его химическое действие подобно действию извести.

Кислые отработанные регенерационные растворы содержат серную кислоту, поэтому реакции, протекающие при нейтрализации кислых стоков шламом водоподготовки выглядят следующим образом:



$\text{Fe}(\text{OH})_3$ остается в нерастворимом состоянии.

В результате нейтрализации получается насыщенный раствор гипса (CaSO_4), дополнительно содержащий соли магния.

Для определения времени воздействия, необходимого для полного прохождения реакции нейтрализации, проводили смешение кислых стоков и шлама предочистки в соотношении 1:1 и 1:2, соответственно (рис. 6.13).

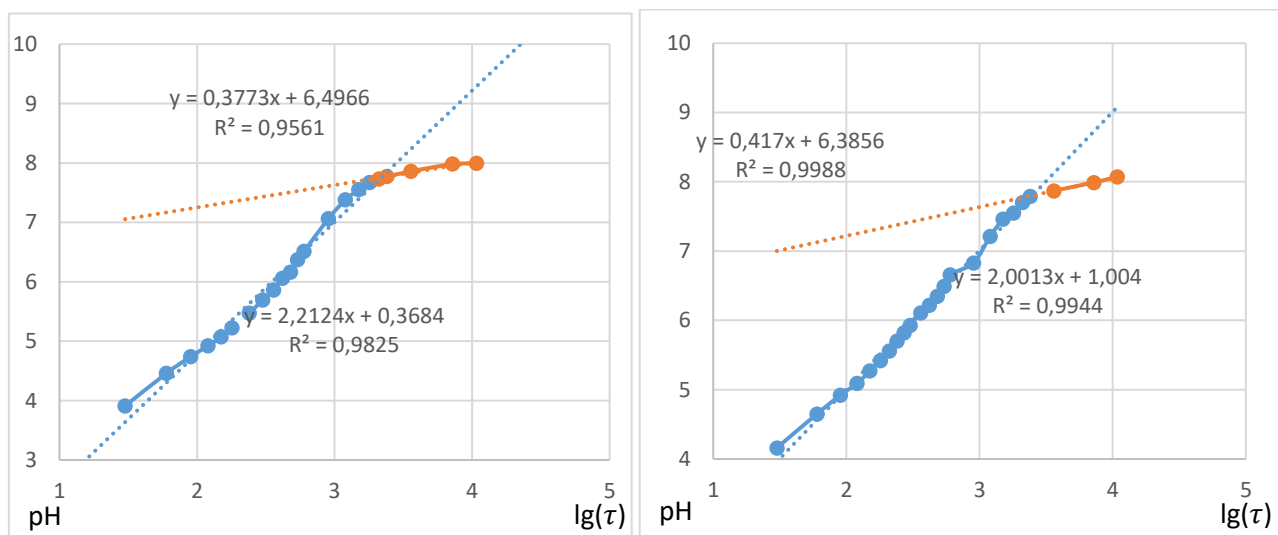


Рис. 6.13. Зависимость изменения рН от времени при нейтрализации кислых стоков ВПУ шламом предочистки. Состав кислых стоков: кислотность=76 моль-экв/л, SO_4^{2-} =6594 мг/л; Содержание шлама = 2,25 масс. %
 а) Соотношение КСВ:ШВ=1:1; б) Соотношение КСВ:ШВ=1:2

По графикам видно, что реакция протекает примерно в течение 10 минут до рН близкого к 8 и далее останавливается. Так как среднее время нахождения воды в осветлителе составляет 40 минут, реакция нейтрализации происходит в полном объеме. При этом показатель рН, контролируемый для сбрасываемых стоков, находится в нейтральном диапазоне.

По стехиометрии реакции взаимодействия шлама предочистки с кислыми ОРР происходит осаждение сульфатов. Далее реакция не идет, так как сульфаты в нейтральной форме (в основном Na_2SO_4), не взаимодействуют с карбонатным шламом. Для полного осаждения сульфатов требуется дополнительная обработка растворимым кальций содержащим реагентом. На ТЭЦ он присутствует в виде отходов – отработанного регенерационного раствора Na-катионитных фильтров.

При регенерации Na-катионитного фильтра хлоридом натрия, отработанный регенерационный раствор содержит в основном ионы Ca^{2+} , Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} и OH^- . При этом ионы Mg практически отсутствуют ввиду высокой остаточной гидратной щелочности раствора [55].

Первая, наиболее концентрированная фракция отработанного регенерационного раствора Na-катионитного фильтра состоит, главным образом, из хорошо растворимого хлорида кальция (CaCl_2). В нейтральных сульфатсодержащих жидких отходах будет происходить реакция:



Это приводит к образованию малорастворимого сульфата кальция и снижению содержания сульфатов в стоках.

Еще один источник нейтральных солей кальция – высокоминерализованные фракции ОРР после перевода $\text{H}_{\text{предвкл}}$ фильтра в Na-форму с использованием нейтральной фракции An-фильтров. Этот процесс включен в схему регенерации ионитных фильтров по технологии «каскад»

(раздел 4.1.2). В этом случае утилизируются все без исключения отходы ТЭЦ, и создаются наиболее благоприятные условия для удаления сульфатов из стоков.

На Нижнекамской ТЭЦ-1 в ходе промышленного эксперимента проводили обработку высокоминерализованных отработанных регенерационных растворов с Н-катионитовых фильтров и Na-катионитовых фильтров шламовыми водами (продувка осветлителей) ХВО-2 в количестве, соответствующем двух-трехкратному избытку щелочного реагента относительно стехиометрического. Так как для нейтрализации стоков на Нижнекамской ТЭЦ-1 использовали известь (ХВО-1) или содосодержащие жидкие отходы ПАО «Нижнекамскнефтехим» (ХВО-2), то дополнительно приведены результаты химического состава стоков после обработки $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (табл. 6.9).

При образовании твердой фазы (CaSO_4) закономерно отмечалось снижение общей жесткости, сульфатов и сухого остатка (рис. 6.14). рН воды находится в слабощелочной области (рН=7,5-8), (табл. 6.9).

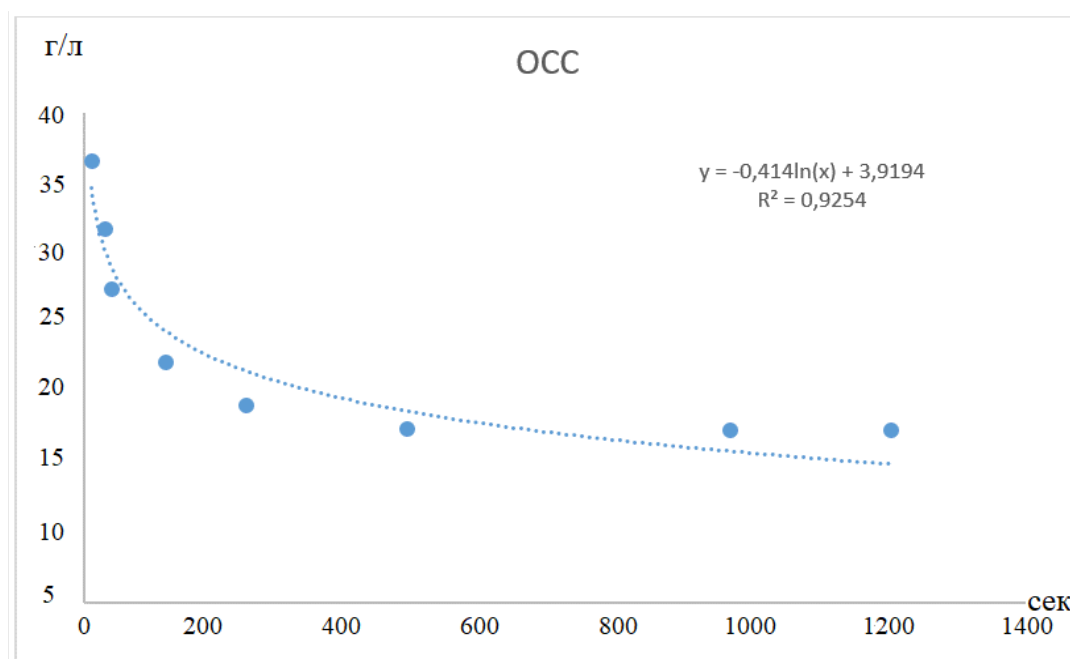


Рис. 6.14. Изменение общего солевого содержания (ОСС) по времени при обработке КОРР шламовыми водами на установке утилизации сточных вод НкТЭЦ-1

В ходе отладки технологии на установке проводились сравнительные испытания с использованием в качестве нейтрализующих агентов шламовых вод, товарной извести и коагулянта FeSO_4 (табл. 6.9).

Таблица 6.9

Результаты химического анализа исходных сульфатсодержащих сточных вод НКТЭЦ и обработанных сточных вод

Лабораторный показатель	Кислый отработанный регенерационный раствор	После обработки $\text{Ca}(\text{OH})_2$	После обработки шламовыми водами
рН	1,7-2,2	11,5	8,47
ОСС, г/л	37,6	15,4	17,6
УЭП, мСм/см	57,8	23,7	27
Сульфаты, мг/л	3021	976	1068
Силикаты, мг/л	12-40	11	7,5
Жо, ммоль/л	40	36	35

ОСС – общее солесодержание, УЭП – удельная электропроводность

Результаты в целом похожи, но при использовании шлама отмечалось снижение содержания силикатов (рис. 6.15). Одновременно, происходило снижение перманганатной окисляемости. Это можно объяснить наличием в карбонатном шламе предпочистки коагулянта и соединений магния, которые активны по отношению к силикатам и органическим веществам.

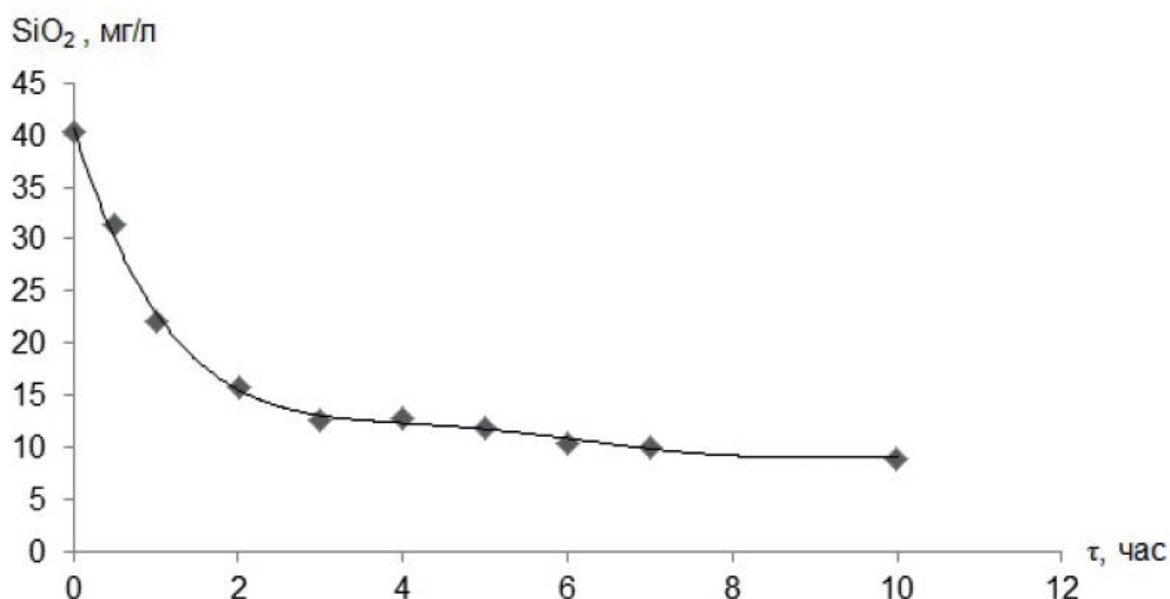


Рис. 6.15. Изменение содержания соединений кремния (в пересчете на SiO₂) в ходе промышленных испытаний с нейтрализацией кислых сульфатсодержащих отходов шламовыми водами на установке утилизации сточных вод НкТЭЦ-1

Также нужно отметить, что при нейтрализации сточных вод известью получается сильнощелочной раствор (pH~11), который сбрасывать запрещено. На его нейтрализацию потребуются кислота, что приведет к повторному повышению содержания сульфатов. Действие шламовых вод более мягкое, т. к. в результате получается практически нейтральная вода (pH~8), которую можно сбрасывать на очистные сооружения. Поскольку при добавлении шламовых вод и «шламового молока» повышение pH сверх нейтральных значений (pH>8,5) не происходит, их можно дозировать с большим избытком, например, двух- или трехкратным.

После обработки шламом предочистки к полученному раствору добавляли первую, наиболее концентрированную фракцию отработанного регенерационного раствора Na-катионитного фильтра в соотношении 1:2. Содержание сульфатов после каждой стадии обработки представлено в таблице 6.10.

Таблица 6.10

Результаты обработки КОРР Н₁-фильтра Нижнекамской ТЭЦ-1

Виды и источник сульфатсодержащих стоков	Содержание сульфатов, г/л
КОРР	3,02
Фильтрат -1 (после введения шлама предочистки)	1,1
Фильтрат -2 (после введения ОРР Na-фильтров)	0,47

Полученный после проведения химических реакций раствор гипса подается на ленточный фильтр-пресс для отделения обезвоженного гипса и воды (рис. 6.16).



Рис. 6.16. Фотография фильтр-пресса обезвоживания гипсового шлама установки утилизации отходов на Казанской ТЭЦ-3

Схема узла установки утилизации стоков, обезвоживания и отделения шлама представлена на рис. 6.17. Вышеперечисленные процессы проводятся следующим образом:

В аппарат 1 для предочистки воды подают жидкие кислые (КОРР) и «жесткие» отходы (СОРР) с аппаратов ВПУ после регенерации Н-катионитовых и Na-катионитовых фильтров. В тот же аппарат 1 подают предварительно приготовленное «шламовое молоко» (ШМ) в аппарате 3. В аппарате 1 по мере движения суммарного потока вверх происходит реакция образования гипса. В верхней части аппарата 1 сформировавшийся осадок гипса отделяют в виде гипсовых шламовых вод (ГШВ) от основной массы воды. На выходе из аппарата 1 очищенную воду (ОчВ) разделяют на два потока: основной поток на сброс и часть потока на аппарат 3 для подготовки ШМ. ГШВ с содержанием твердой фазы 2-5% из аппарата 1 подают на аппарат 4 (ленточный фильтр пресс №2) для отделения твердого осадка от жидкости, где твердая часть (гипсовый шлам (ГШ)) отделяется от гипсовых шламовых вод. ГШ подают на сброс (на

дальнейшую утилизацию), оставшуюся воду в виде возвратных гипсовых шламовых вод (ВГШВ) отправляют на аппарат 1.

ШМ на основе карбонатного шлама ВПУ готовят следующим образом: карбонатные шламовые воды (КШВ) ВПУ подают на аппарат 2 (ленточный фильтр пресс №1) для разделения твердого осадка и жидкости, где твердую часть (карбонатный шлам (КШ)) отделяют и подают на аппарат 3 для подготовки ШМ очищенной водой из аппарата 1. Возвратные карбонатные шламовые воды (ВКШВ) отправляют на предпочистку ВПУ. Полученное на аппарате 3 ШМ подают на аппарат 1.

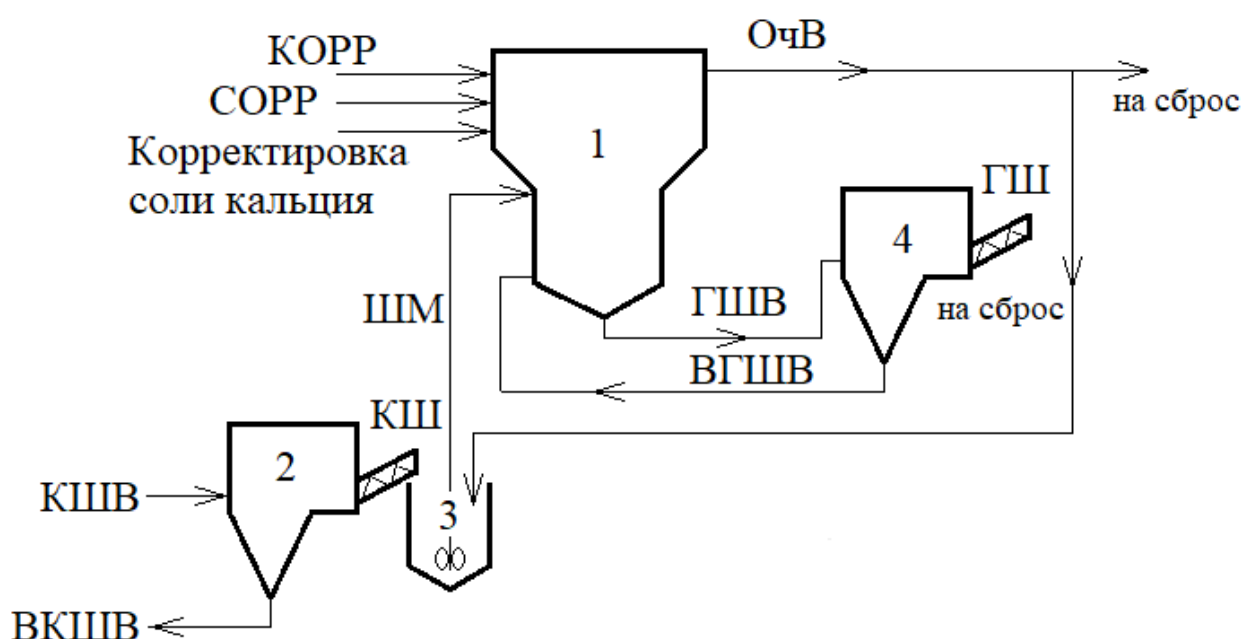


Рис. 6.17. Узел утилизации стоков, обезвоживания и отделения шлама.

- 1 - осветлитель установки утилизации сточных вод;
- 2 - ленточный фильтр пресс №1;
- 3 - мешалка для приготовления шламового «молока» (ШМ);
- 4 - ленточный фильтр пресс №2.

КОРР- кислый отработанный регенерационный раствор, СОРР – жесткий отработанный регенерационный раствор, ГШВ- гипсовые шламовые воды, ВГШВ – возвратные гипсовые шламовые воды, ОчВ – очищенная вода, КШВ – карбонатные шламовые воды

Гипсовый шлам был проанализирован методом элементного микроанализа и инфракрасной спектроскопии (рис. 6.18). По данным элементного анализа углерода в образцах, т.е. органических веществ обнаружено не было.

Приведем соотношение основных полос поглощения (ПП) полученного спектра гипсового шлама (рис. 6.18) с ИК-спектром чистого гипса. ПП при 3538 и 3400 см^{-1} относятся к валентным колебаниям связей О-Н ($\nu(\text{OH})$) в молекулах воды. ПП при 1682 и 1620 см^{-1} относятся к деформационным колебаниям $\delta(\text{НОН})$ в молекулах воды. Сильная ПП при 1112 см^{-1} обусловлена антисимметричными валентными колебаниями связей S=O ($\nu_{\text{as}}(\text{S-O})$) в анионе SO_4^{2-} . Средние по интенсивности ПП при 670 и 600 см^{-1} относятся к асимметричным деформационным колебаниям $\delta_{\text{as}}(\text{OSO})$ в анионе SO_4^{2-} . Слабая ПП при 1004 см^{-1} связана с симметричными валентными колебаниями связей S-O ($\nu_{\text{s}}(\text{S-O})$) в анионе SO_4^{2-} . Таким образом, ИК-спектр гипсового шлама (рис. 6.18) практически полностью совпадает со спектром чистого гипса ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

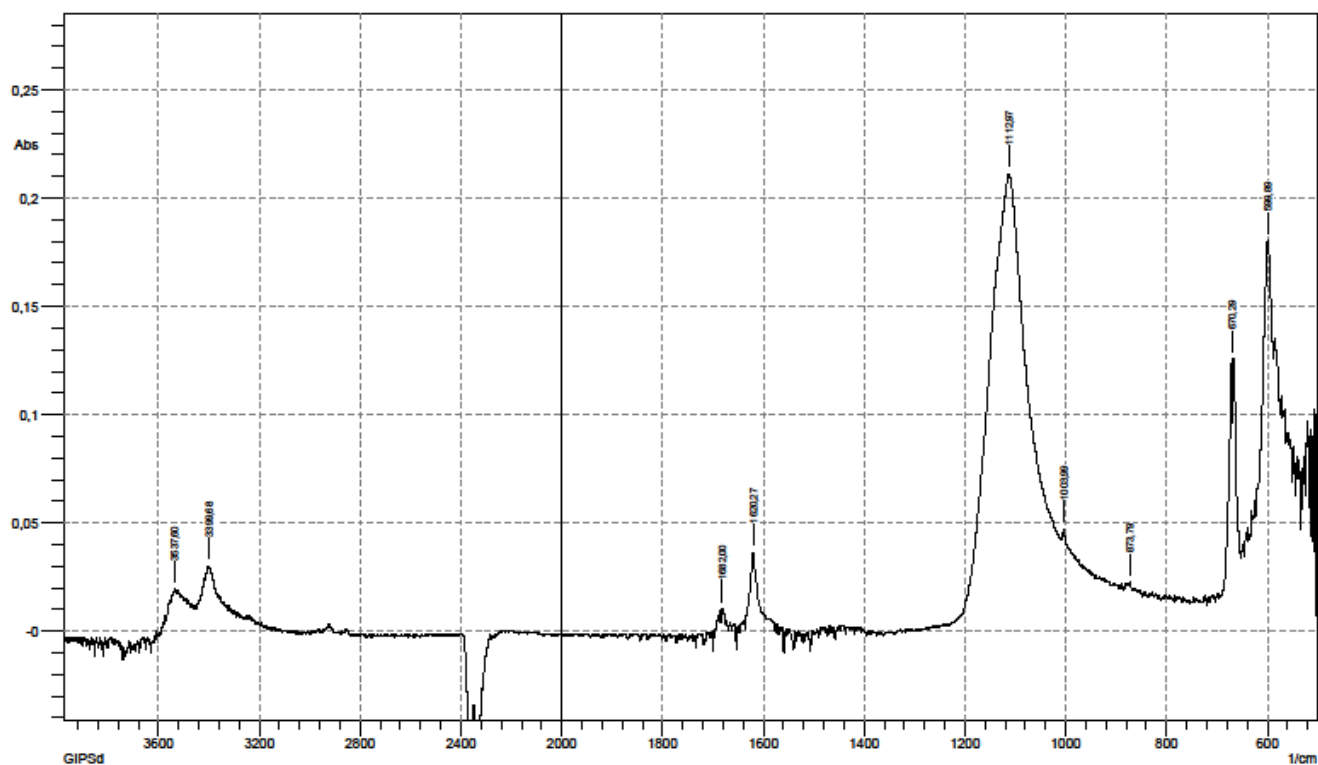


Рис. 6.18. ИК-спектр гипсового шлама

Таким образом, в результате реализации представленной технологии осуществляется взаимная конверсия всех высокоминерализованных жидких отходов без использования дополнительных химических реагентов. В растворе после прохождения реакций происходит снижение общего солесодержания, жесткости, сульфатов, силикатов, окисляемости, рН соответствует нейтральному значению. На выходе с фильтр-пресса получается обезвоженный осадок с преимущественным содержанием гипса и фильтрат, который можно использовать для технических нужд.

6.4. Выводы по главе 6:

1. Разработаны ресурсосберегающие технологии снижения стоков и отходов в циклах водооборота энергопроизводственного объекта. Предлагаемые технологии направлены на решение проблем СОО – накипеобразования и большого объема засоленных сточных вод. Эффективность ресурсосберегающих технологий подтверждена расчетами, промышленными экспериментами и результатами внедрения на энергопредприятиях. При использовании представленных технологий достигается снижение объема высокоминерализованных сточных вод на 10-20%, реагентов на 7%.

2. Разработаны технологии организации локальных замкнутых циклов при функционировании подсистем водооборота, включающие взаимное частичное зацикливание потоков ВПУ, СОО, централизованного теплоснабжения, с максимальным использованием оборотных технологических вод, установленного оборудования и исключением дополнительного расхода реагентов.

3. Для снижения накипеобразования и расхода реагентов в сопряженной СОО предложены:

- бессточная схема СОО с рециркуляцией промежуточных вод ВПУ;
- бессточная схема СОО, сопряженная с теплосетью.

4. Разработана технология и автоматизированная система стабилизации и синхронизации потоков в системе СОО-ВПУ, позволяющая снизить удельные расходы воды и реагентов и риск образования накипи на поверхностях теплообмена и повысить надежности работы СОО и всей объекта энергетики.

5. Разработана рецептура унифицированных корректирующих и отмывочных композиций и методика ведения водно-химического режима систем баромембранной водоподготовки котельных «Ашальчи», «Ашальчи-2» и установки подготовки сточных вод котельной «Ашальчи» ПАО «Татнефть», позволяющие отказаться от неэффективного потребления реагентов, продлить срок службы мембранных модулей, упростить и удешевить реагентное обеспечение водоподготовки котельных.

6. Представлены технические решения по взаимной конверсии жидких и твердых отходов предочистки, высокоминерализованных отработанных регенерационных растворов и с аппаратов водоподготовительной установки. Технология позволяет без использования химических реагентов нейтрализовать все высокоминерализованные стоки с достижением удовлетворительных показателей по сбрасываемым веществам с получением обезвоженного осадка гипса и очищенной воды для технических нужд. Снижение сброса сульфатов составляет 85%.

Глава 7. Влияние предлагаемых технологий для объектов энергетики региона РТ на финансово-экономические и инвестиционные показатели, региональную экономику и экологию

7.1. Техничко-экономический и экологический расчет при внедрении технологии «каскад» на ВПУ Нижнекамской ТЭЦ-1

Снижение объема сточных вод (СВ) по технологии «каскад» составляет 80% от объема отмывочных регенерационных растворов. Соответственно этому объему, на отмыв фильтров расходуется химически обессоленная вода (ХОВ) и осветленная вода (Осв), примерно, в равных количествах.

В технологии «каскад» снижение расхода серной кислоты на регенерацию составляет 60%, снижение расхода щелочи - 20%.

Таким образом, основная экономия при реализации технологии «каскад» связана с экономией воды и затратами реагентов на ее очистку.

Таблица 7.1

Расчет экономического эффекта от внедрения технологии «каскад» на ВПУ Нижнекамской ТЭЦ-1

Нижнекамская ТЭЦ-1						
Технология «Каскад»						
Показатель, настоящий расход	ХОВ, 2449 т/ч	Осв, 2868 т/ч	СВ ВПУ, 419 т/ч	H ₂ SO ₄ (96%), 5163 т/год	NaOH (40%), 3323 т/год	NaCl, 2,5 моль-экв/моль-экв (уд.)
Снижение расхода	146,5 т/ч	146,5 т/ч	293 т/ч	60%	20%	100%
Стоимость, руб/ед.	68 руб/т	25 руб/т	10,34 руб/т	3500 руб/т	16760 руб/т	3400 руб/т
Формула расчета	146,5 т/ч × 24 ч/сутки × 365 сутки/г	146,5 т/ч × 24 ч/сутки × 365 сутки/год × 25 руб/т	293 т/ч × 24 ч/сутки × 365 сутки/год × 10,34 руб/т	3098 т/год × 3500 руб/год	664,6 т/год × 16760 руб/т	1040 т/год × 3200 руб/т

	од × 68 руб/т					
Экономия ресурса, т/год	1 283 340	1 283 340	2 566 680	3098	664,6	1 040
Экономия финансов, руб/год	87 267 120	32 083 500	25 666 800	10 843 000	11 138 696	3 328 000

* Цены указаны на 1.01. 2020.

Суммарная финансовая экономия в масштабе станции составляет 170 327 116 руб/год.

Таблица 7.2

Критерии оценки технологии ионного обмена Нижнекамской ТЭЦ-1

Технология	K_3	$K_{SO_4^{2-}}$	K_{H_2O}	$K_{ЭЗ}$	U_p	U_{H_2O}	α	$K_{ФI}$	$K_{ФII}$
настоящая	79	7	0,15	7,9/15	0,5	0,85	0,17		
предлагаемая	31	3,3	0,05	=0,53	0,19	0,85	0,05	8,4	193
относительное изменение, %	60	52	66	47	62	0	70		

K_3 - критерий загрязненности

$K_{SO_4^{2-}}$ - критерий загрязненности по сульфатам

K_{H_2O} - критерий бессточности = СВ/ИВ

$K_{ЭЗ}$ - коэффициент эмиссии загрязнений

U_p – удельный расход реагентов кг на 1 м³ ИВ

U_{H_2O} - удельный расход воды при производстве 1 тонны ХОВ; = ХОВ/ИВ

α - доля сточных вод при производстве 1 тонны ХОВ = СВ/ХОВ

$C_{СВ}$ - концентрация сточных вод установки

$K_{ФI}$ - критерий экономичности, руб/т ХОВ; $K_{ФII}$ - критерий экономичности, руб/кВт установленной мощности.

7.2. Техничко-экономический и экологический расчет при внедрении технологии «каскад» на Казанской ТЭЦ-3

Таблица 7.3

Расчет экономического эффекта от внедрения технологии «каскад» на ВПУ Казанской ТЭЦ-3

Казанская ТЭЦ-3						
Технология «Каскад»						
Показатель, настоящий расход	ХОВ, 550 т/ч	Осв, 647 т/ч	СВ ВПУ, 40 т/ч	H ₂ SO ₄ (96%), 591 т/год	NaOH (40%), 342 т/год	NaCl, 2,5 моль-экв/моль-экв (уд.)
Снижение расхода	14 т/ч	14 т/ч	28 т/ч	60%	20%	100%
Стоимость, руб/ед.	68 руб/т	19 руб/т	10 руб/т	3600 руб/т	35220 руб/т	3400 руб/т
Формула расчета	14 т/ч × 24 ч/сутки × 365 сутки/год × 68 руб/т	14 т/ч × 24 ч/сутки × 365 сутки/год × 19 руб/т	28 т/ч × 24 ч/сутки × 365 сутки/год × 10 руб/т	354 т/год × 3600 руб/год	68,4 т/год × 35200 руб/т	420 т/год × 3400 руб/т
Экономия ресурса, т/год	122 640	122 640	245 280	354	68,4	420
Экономия финансов, руб/год	8 339 520	2 330 160	2 452 800	1 274 400	2 407 680	1 428 000

* Цены указаны на 1.01. 2020.

Суммарная финансовая экономия в масштабе станции составляет 18 232 560 руб/год.

Капитальные затраты на модернизацию блочных ВПУ типа «цепочка» на КТЭЦ-3 составили:

- 1) Строительные, монтажные работы, материалы и 2 насоса – 2 млн. 766 тыс. руб.
- 2) Запорно-регулирующая арматура, приборы КИП – 1,2 млн. рублей.

ИТОГО: $2,77 + 1,2 = 3,97$ млн. руб

Таблица 7.4

Критерии оценки технологии ионного обмена Казанской ТЭЦ-3

Технология	K_3	$K_{SO_4^{2-}}$	K_{H_2O}	$K_{ЭЗ}$	$У_p$	$У_{H_2O}$	α	$K_{ФI}$	$K_{ФII}$
настоящая	112	0,7	0,07	0,98/1,57	0,3	0,93	0,07		
предлагаемая	70	0,3	0,03	= 0,6	0,09	0,97	0,03	3,9	23
относительное изменение, %	37	57	57	37	70	+4	57		

7.3. Технико-экономический и экологический расчет «бессточной» технологической схемы баромембранной ВПУ Казанской ТЭЦ-2

Предлагаемая технология водокомпонентооборота для баромембранной ВПУ позволяет сократить объем сточных вод на 27,5 %, снизить расходы реагентов (антискалянт, флокулянт, HCl), заменить алюминиевый коагулянт на железный.

Таблица 7.5

Расчет экономического эффекта от внедрения технологии по схеме содоизвесткование-коагуляция $FeSO_4$ – микрофльтрация - обратный осмос – Н-ОН-ионирование

Казанская ТЭЦ-2								
Технология баромембранной ВПУ по схеме №2								
Показатель, настоящий расход	СВ ВПУ, 72650 т/год	ИВ, 252701 т/год	Замена ОХА (50 т/год) на ЖК 73,2 т/год	HCl, 70 т/год	H_2SO_4 (96%), 103 т/год	Сода, 0	Известь, 0	Антискалянт (6,41), флокулянт (0,63)
Снижение расхода	663324 т/год	663324 т/год	+23,2 т/год	65 т/год	+27 т/год	+180 т/год	+129 т/год	6,41 и 0,63 т/год
Стоимость, руб/ед.	18,72	4,45	ОХА 8250 ЖК 8140	9785	10400	12 000	4057	410 000 и 236 000

Экономия финансов, руб/год	12 417 439	2 951 791	183 348	636 025	- 280 800	- 2 160 000	- 523 353	2 776 780
----------------------------	------------	-----------	---------	---------	-----------	-------------	-----------	-----------

* Цены указаны на 1.01. 2020.

Суммарная финансовая экономия в масштабе станции составляет 17 657 932 руб/год.

ОХА – оксихлорид алюминия

ЖК – железосодержащий коагулянт

Расход на модернизацию составит 3 500 000 рублей.

Таблица 7.6

Критерии оценки обратного осмоса Казанской ТЭЦ-2

Технология	К _з	К _{Н₂О}	К _{Эз}	У _р	У _{Н₂О}	α
настоящая	5,3	0,25	0,37/0,38 = 0,97	0,01	0,75	0,33
предлагаемая	4	0,03		0	0,97	0,03
относительное изменение, %	24	88	2	1	+29	90

Таблица 7.7

Критерии оценки ВПУ Казанской ТЭЦ-2 (предочистка – обратный осмос - ионный обмен)

Технология	К _з	К _{Н₂О}	К _{Эз}	У _р	У _{Н₂О}	α	К _{Ф_И}	К _{Ф_П}
Настоящая предочистка	8,5	0,15	0,7/0,5 = 1,4	0,6	0,85	0,175		
Предлагаемая предочистка	9	0		1	0,85	0		
относительное изменение, %	+5	15	+28	+40	0	17		
Отдельно ионный обмен	804	0,005	0,06	0,02	0,99	0,005		
Суммарно имеющаяся	6,2	0,29	1,07/1,1 = 0,97	0,63	0,65	0,7		
Суммарно предлагаемая	3,2	0,02		1,02	0,97	0,03	17	43
относительное изменение, %	48	93	3	+38	+33	95		

7.4. Технико-экономический и экологический расчет эффективности электромембранной утилизации высокоминерализованных щелочных отходов испарительной ВПУ Казанской ТЭЦ-3

В результате обработки 1 тонны продувочной воды с общим содержанием 30 кг/т, образуется 0,1 тонны щелочного раствора и 0,9 тонн чистого солевого раствора. Для реализации процесса используется 0,1 тонны частично обессоленной воды. Расход электроэнергии 6 кВт/ч.

Экономический эффект при сокращении сброса промышленных стоков будет увеличиваться пропорционально росту ставок платы за негативное воздействие на окружающую среду.

Таблица 7.8

Расчет экономического эффекта от внедрения технологии электромембранной утилизации продувочных вод испарительной ВПУ

Казанская ТЭЦ-3				
Технология электромембранной утилизации продувочных вод испарительной ВПУ				
Показатель	Значение	Стоимость	Количество в год	Цена в год
Продувочная вода		10 руб/т	8760 т/год	87 600 руб/год
Электромембранное разделение 1 тонны продувки: -получение щелочи	0,05 т	3522 руб/т	438 т/год	1 542 636 руб/год
-получение солевого раствора	1,05 т	10 руб/т	9198 т/год	91 980 руб/год
Расход электроэнергии	13 кВт/ч	1,3 руб/кВт·ч	113 880 кВт/год	148 044 руб/год
Расход частично обессоленной воды на 1 тонну продувки	0,1 т	45 руб/т	876 т/год	39 420 руб/год
Исходная вода		7 руб/т	8760 т/год	61 320 руб/год

* Цены указаны на 1.01. 2020.

Суммарная финансовая экономия в масштабе станции составляет 1 596 072 руб в год.

Проект и монтаж электромембранной установки утилизации продувочных вод испарительной ВПУ составляет 3 500 000 рублей.

Таблица 7.8

Критерии оценки испарительной ВПУ Казанской ТЭЦ-3

Технология	K _з	K _{H₂O}	N	У _р	У _{H₂O}	α	K _{ФI}	K _{ФII}
Na-катионирование	11	0,09	0,4	0	0,89	0,1		
испарители	1	0,02	0,36		0,89	0,02		
Na катионирование и испарители	12	0,1	0,76	0	0,89	0,12		
Э/м переработка стоков	0	0	0	0	0	0	0,3	2

N – количество сбрасываемых веществ кг/т ХОВ

7.5. Техничко-экономический и экологический расчет эффективности электромембранной утилизации высокоминерализованных щелочных отходов ионитной ВПУ Нижнекамской ТЭЦ-1

Таблица 7.9

Расчет экономического эффекта от внедрения технологии электромембранной утилизации щелочных отработанных регенерационных растворов ионитной ВПУ

Нижнекамская ТЭЦ-1				
Технология электромембранной утилизации щелочных отработанных регенерационных растворов ионитной ВПУ				
Показатель	Значение	Стоимость	Количество в год	Цена в год
Производительность ЭМУ по ЩОРР	1,5 т/ч	10 руб/т	13 140 т/год	131 400 руб/год
Электромембранное разделение 1.5 тонны ЩОРР: -получение щелочи	0,225 т	3522 руб/т	1971 т/год	6 941 862 руб/год

-получение солевого раствора	1,425 т	10 руб/т	12483 т/год	124 830 руб/год
Расход электроэнергии	6 кВт/ч	1,3 руб/кВт·ч	52 560 кВт/год	68 328 руб/год
Расход частично обессоленной воды на 1 тонну продувки	0,15 т	19 руб/т	1314 т/год	24 966 руб/год
Исходная вода		3,78 руб/т	13 140 т/год	49 669 руб/год

Суммарная финансовая экономия в масштабе станции составляет 7 154 467 руб в год.

Проект и монтаж электромембранной установки утилизации щелочных отработанных регенерационных растворов ионитной ВПУ составляет 5 500 000 рублей.

Таблица 7.10

Критерии оценки технологии электромембранной переработки стоков

Нижекамской ТЭЦ-1

Технология	$K_{Э}$	K_{H_2O}	$K_{ЭЗ}$	$У_p$	$У_{H_2O}$	α	$K_{ФI}$	$K_{ФII}$
настоящая	79	0,15	14/15 =	0,5	0,85	0,17		
настоящая с э/м переработкой	60	0,14	0,93	0,4	0,85	0,16	0,3	8
относительное изменение, %	24	6,6	6,6	20	0	5,8		
«Каскад» с э/м переработкой	26	0,14	3,2/15 = 0,21	0,1	0,85	0,05	8,8	8
относительное изменение, %	67	6,6	78	80	0	70		

7.6. Технико-экономический и экологический расчет технологии снижения стоков и их засоленности системы оборотного охлаждения Нижекамской ТЭЦ-1

За счет отделения СОО от ВПУ происходит снижение расхода реагентов (H_2SO_4 , NaOH) на производство ХОВ на 7 %. Себестоимость ХОВ снижается на 6%, а коагулянт на производство ХОЧВ не требуется. С учетом того, что в СВ

80% сульфатов поступили с реагентами (H_2SO_4) снижение содержание сульфатов в стоках ожидается на 6 %.

Также происходит снижение отложений в конденсаторе турбин и башенной градирне, повышение термического КПД ТЭЦ и снижения «пережога» топлива, повышение надежности работы конденсатора турбины.

Таблица 7.11

Расчет экономического эффекта от внедрения технологии снижения стоков и отходов СОО

Нижекамская ТЭЦ-1			
Локальный замкнутый цикл			
Показатель, настоящий расход	H_2SO_4 (96%), 5163 т/год	$NaOH$ (40%), 3323 т/год	СВ (сульфаты), 490 т/ч (2168 г/т)
Снижение расхода	7%	7%	6%
Стоимость, руб/ед.	3500 руб/т	16760 руб/т	10 руб/т
Формула расчета	361,4 т/год × 3500 руб/год	232,6 т/год × 16760 руб/т	490 т/ч × 24 ч/сутки × 365 сутки/год × 0,06 × 2168 г/т
Экономия ресурса, т/год	361,4	232,6	622 т/год сульфатов
Экономия финансов, руб/год	1 264 900	3 898 376	2 575 440

Суммарная финансовая экономия в масштабе станции составляет 7 738 716 руб в год.

Критерии оценки СОО Нижекамской ТЭЦ-1

Снижение $K_{ЭЗ}$ и $K_З$ на 10% при использовании предлагаемой технологии СОО. $K_{SO_4^{2-}} = 6,5$. Снижение удельного расхода кислоты и щелочи на 7%. $K_{ФI} = 0,4$; $K_{ФII} = 8,8$.

7.7. Технико-экономический и экологический расчет технологии снижения стоков и их засоленности системы оборотного охлаждения Казанской ТЭЦ-1

Предлагаемая технология для СОО Казанской ТЭЦ-1 позволяет снизить потребление волжской исходной воды на 100 т/ч, а также производить химически очищенную воду из продувки СОО.

Расход воды на подпитку теплосети составляет в среднем за зиму (8 месяцев) – 105 т/ч, в среднем за лето (4 месяца) – 0 т/ч. Среднегодовой расход теплосетевой воды составляет 70 т/ч.

Таблица 7.12

Расчет экономического эффекта от внедрения технологии снижения стоков и отходов СОО

Казанская ТЭЦ-1			
Локальный замкнутый цикл			
Показатель	ИВ, т/ч	ХОЧВ, т/ч	СВ, т/ч
Снижение расхода	100 т/ч	70 т/ч	70 т/ч
Стоимость, руб/ед.	6,79 руб/т	52,54 руб/т	10 руб/т
Формула расчета	100 т/ч × 24 ч/сутки × 365 сутки/год × 6,79 руб/т	70 т/ч × 24 ч/сутки × 365 сутки/год × 52,54 руб/т	70 т/ч × 24 ч/сутки × 365 сутки/год × 10 руб/т
Экономия ресурса, т/год	876 000	613 200	613 200
Экономия финансов, руб/год	5 948 040	32 217 528	6 132 000

Суммарная финансовая экономия в масштабе станции составляет 44 297 568 руб в год.

Таблица 7.13

Критерии оценки СОО Казанской ТЭЦ-1

Технология	К _з	К _{Н₂О}	К _{Эз}	У _р	У _{Н₂О}	α	К _{Фг}	К _{Фп}
настоящая	3,5	0	1,65/3,3	0,24	0,99	0,005		
предлагаемая	1,7	0	= 0,5	0,24	1	0	10,6	115

относительное изменение, %	51	0	50	0	+10	0,5		
----------------------------	----	---	----	---	-----	-----	--	--

7.8. Расчет технико-экономического и экологического эффектов внедрения технологии снижения нестабильности циркуляционной воды сопряженной системы оборотного охлаждения Казанская ТЭЦ-3

По данным Всероссийского Теплотехнического Института 1 мм отложений в конденсаторе приводит к пережогу 7% топлива.

Стоимость перерасхода газа на 1% год составляет 46,63 млн. рублей из расчета стоимости газа 4663 рублей за 1000 н.м³ газа и расхода потребления природного газа на ТЭЦ в год равного 1 млрд. н.м³.

Затраты, связанные с переоборудованием имеющейся схемы на новую, включают:

- увеличение расхода реагентов (коагулянт) на 5-10%;
- увеличение расхода электроэнергии на перекачку воды из-за рециркуляция на 70 кВт·ч;
- монтаж узла рециркуляция.

Таблица 7.14

Расчет экономического эффекта от внедрения технологии снижения стоков и отходов СОО

Казанская ТЭЦ-3				
Технология стабилизации СОО				
Показатель	Коагулянт	Топливо	Э/э	Монтаж узла
Расход	Увеличение на 10%	Снижение на каждый 1%	70 кВт·ч	
Стоимость, руб/ед.	8140 руб/т	4663 рублей за 1000 н.м ³ газа	1,3 руб/кв·ч	
Формула расчета	146 т × 8140 руб/т	1 млрд. н.м ³ × 4663 рублей за 1000 н.м ³ газа	70 кВт·ч × 24 часа × 365 дней	
Финансы, руб/год	Затраты 1 188 440	Экономия за каждый 1% 46 630 000	Затраты 797 160	Затраты 1 000 000

Суммарная финансовая экономия в масштабе станции при пережоге 1% газа 43 644 400 руб в год.

7.9. Технико-экономический и экологический расчет от организации оптимального режима функционирования несопряженной СОО

Предлагаемая технология управления несопряженной системой оборотного охлаждения Набережночелнинской ТЭЦ позволяет снизить затраты на фосфонаты на 10%, уменьшить расход добавочной воды и снизить стоки СОО.

В случае «сбоев» в работе СОО Набережночелнинской ТЭЦ происходит активное осадкообразование, что приводит к необходимости останова оборудования для очистки конденсаторов. Во время «сбоев» среднее превышение температурного напора от нормативного составляет примерно $\delta t=7$ °С. Величина температурного напора определяется как:

$$\delta t = \delta t_s - t_{ц.в.ых.},$$

где $t_{ц.в.ых.}$ - температура циркуляционной воды на выходе с конденсатора;

δt_s - температура конденсации (насыщения) пара.

Согласно данным ПТО Набережночелнинской ТЭЦ превышения температурного напора от нормативного значения в течение одного месяца на 1 °С приводит к пережогу 46,2 тыс. м³ газа. Тогда, экономия топлива от исключения «сбоев» и не превышения температурных напоров нормативных значений составит:

$$Э_{топ} = 7 \times 46,2 = 323,4 \text{ тыс. м}^3 \text{ газа}$$

Также за счет корректного ведения режима увеличивается срок службы и отпадает необходимость очередных очисток конденсаторов турбин. Стоимость таких чисток составляет порядка 500000 рублей.

Следует также отметить, что подобные «сбои» в работе системы могут происходить достаточно часто, до 2-х - 3-х раз в год, в основном при резких изменениях режимов работы СОО. Использование автоматизированного программного комплекса позволит не допустить подобные опасные режимы и вовремя исправить ситуацию энергичной продувкой.

Среднее превышения температурного напора δt в течение года из-за образования отложений на трубках конденсатора составляет порядка $\delta t = 1-2$ °С, а пережог условного топлива из-за превышения температурного напора на 1 °С в течение года - 554,4 тыс. м³ газа.

Тогда экономия топлива из-за превышения температурного напора на 1 °С в течение 1 года составит:

$$\mathcal{E}_T = 1 \times 554,4 \text{ тыс.} = 554,4 \text{ м}^3 \text{ газа/год}$$

Таблица 7.15

Расчет экономического эффекта от внедрения технологии снижения стоков и отходов СОО

Набережночелнинская ТЭЦ					
Технология СОО					
Показатель, расход	Фосфонат, 21,6 т/год	ИВ на СОО, 960 000 т/год	СВ СОО	Топливо	Очистка конденсатора
Снижение расхода	10%	10%		исключение «сбоев» и отложений	
Стоимость, руб/ед.	335 258 руб/т	12,05 руб/м ³	10,65 руб/м ³	4663 рублей за 1000 м ³ газа	500 000 рублей
Формула расчета	21,6 т/год × 0,1 × 335 258 руб	960 000 т/год × 0,1 × 12,05 руб		(554,4 + 323,4) тыс. м ³ × 4663 руб	
Экономия ресурса, т/год	2, 16	96 000	96 000	877,8 тыс. м ³	
Экономия финансов, руб/год	724 157	1 156 800	1 022 400	4 093 181	500 000

Суммарная финансовая экономия в масштабе станции составляет 7 496 538 руб в год.

Затраты на организацию системы автоматического контроля СОО II очереди НчТЭЦ составили 3,5 млн. руб.

Таблица 7.16

Критерии оценки СОО Набережночелнинской ТЭЦ

Технология	К _з	К _{Н₂О}	К _{эз}	У _р	У _{Н₂О}	α	К _{Ф_I}	К _{Ф_{II}}
настоящая	3,5	0	5,5/5,5	0,01	0,99	0,005		
предлагаемая	3,5	0	= 1	0,009	0,99	-10%	1,36	6,3
относительное изменение, %	0	0	0	10	0	10		

7.10. Технико-экономический и экологический эффекты от перевода баромембранных установок котельных ПАО «Татнефть» на новый водно химический режим с использованием унифицированного коррекционно-отмывочного состава

Таблица 7.17

Расчет экономического эффекта от использования нового унифицированного коррекционно-отмывочного состава

Реагент	Настоящий расход, кг/год	Новый расход, кг/год	Цена, руб./кг
Аминат ДМ-56	600	2170	137,09
Аминат ДМ50	1200	1680	163,39
Аминат ДМ-50Б	200	360	232,27
Аминат К	7400	17020	233,27
Аква Аурат – 10	56060	43981	22,0
Лимонная кислота	11400	11400	72,5
H ₂ SO ₄	62392	77800	12,6
NaOH	22000	22000	44,55
NaHSO ₄	15460	2728	23,66
NaClO	63300	9014	18,4
PuroTech-215/ ScaleMate MC5001	660		354,66
PuroTech-260/ ScaleMate MC5003	1130		249,04
ScaleMate MC4001	160		284,43
PuroTech-82/ ScaleMate MC4002	11260		496,53
Аква Аурат-18	46560		41,1
Na ₂ S ₂ O ₅	3700		57,0
Трилон Б	1560		185,1
Акварезалт Б-2	1350		543,0
Акварезалт Б-3	1350		772,0
Акварезалт 1030	7000		434,0

Акварезалт Бифлок	3600		687,5
ОХА	110000		13,6
Итого	24 746 008 руб	6 767 643 руб	

Суммарная финансовая экономия в масштабе станции составляет 17 751 160 рублей в год.

Критерии оценки баромембранной водоподготовки котельных ПАО
«Татнефть»

K_3 при использовании новой композиции снижается в 2,5 раза (0,24 → 0,1).
 $K_{\Phi I} = 3,8$.

7.11. Технико-экономический и экологический эффекты от реализации проекта взаимной конверсии жидких и твердых отходов ионитной водоподготовительной установки

Из данных, приведенных в 3.2.1.1, 3.2.1.2

- удельный расход серной кислоты на регенерацию составляет 2,29 моль-экв H_2SO_4 / моль-экв катионов, содержание катионов 2,7 ммоль-экв/л;

-удельный расход натриевой щелочи на регенерацию составляет 1,81 моль-экв $NaOH$ / моль-экв анионов, содержание анионов 2,81 ммоль-экв/л.

Избыток H_2SO_4 в ОРР:

$$(2,29 - 1) \cdot 2,7 \text{ моль-экв/т} = 3,483 \text{ моль-экв/т}$$

Избыток $NaOH$ в ОРР:

$$(1,81 - 1) \cdot 2,81 \text{ моль-экв/т} = 2,276 \text{ моль-экв/т}$$

Количество избыточной кислоты в общем стоке с ХОУ (419 т/ч):

$$(3,483 - 2,276 \text{ моль-экв/т}) \cdot 419 \text{ т/ч} = 505,7 \text{ моль-экв/ч } H_2SO_4$$

В настоящее время для нейтрализации стоков используется известь (ХВО-1) или содосодержащие жидкие отходы ПАО «Нижнекамскнефтехим».

Количество извести, необходимое для нейтрализации кислоты в стоках (считаем, что доля активной извести в товарном продукте – 60%)

$$505,7 \text{ моль-экв/ч } Ca(OH)_2 \cdot (37 \text{ г/моль-экв} / 0,6 \cdot 1000 \text{ г/кг}) = 31,2 \text{ кг/ч}$$

После нейтрализации известью, содержания сульфатов в стоках снижается примерно в 3 раза, поэтому количество 5% содового раствора, необходимого для нейтрализации кислоты:

$$505,7/3 \text{ моль-экв/ч} \cdot (41,5 \text{ г/моль-экв} / 0,05 \cdot 1000 \text{ г/кг}) = 139,9 \text{ л/ч}$$

Нейтрализация кислых сточных вод содовыми растворами нежелательна. В этом случае из-за недостатка кальция в сточных водах образование гипса будет затруднено и содержание сульфатов будет каким угодно высоким. Это зависит от степени разбавления сточных вод.

Расчет количества шлама предочистки ВПУ Нижнекамской ТЭЦ-1, необходимого для нейтрализации кислых сточных вод:

На осветлители ХВО-1,2 подается сырая вода в объеме 3079 т/ч. Кальциевая жесткость в сырой воде составляет 2,14 моль-экв/т. Доза извести, добавляемая на предочистке 3,0 моль-экв/т. Кальциевая жесткость в осветленной воде составляет 1,5 моль-экв/т.

Количество CaCO_3 , переходящее в шлам:

$$(2,14 \text{ моль-экв /т} + 3,0 \text{ моль-экв /т} - 1,5 \text{ моль-экв /т}) \times 3079 \text{ т/ч} = 11208,6 \text{ моль-экв /ч}$$

Количество $\text{Mg}(\text{OH})_2$, переходящее в шлам:

$$11208,6 \times 2,62/17,3 = 1700 \text{ моль-экв /ч,}$$

для нейтрализации избытка кислоты необходимо 505,7 моль-экв/ч.

Таким образом, шлама с предочистки ВПУ вполне достаточно для нейтрализации кислых сточных вод.

Производительность фильтр-пресса составляет не более 10 т/ч, а процент осушения 60-80%.

Таблица 7.18

Расчет экономического эффекта от внедрения технологии взаимной конверсии жидких и твердых отходов ионитной ВПУ

Нижнекамская ТЭЦ-1			
Технология взаимной конверсии жидких и твердых отходов ионитной ВПУ			
Показатель	Известь	Сода	СВ ВПУ
Снижение расхода	31,2 кг/ч	139,9 л/ч	7 т/ч

Стоимость, руб/ед.	4057 руб/т	10 руб/т	10 руб/т
Формула расчета	$0,0312 \text{ т/ч} \times 24 \text{ ч/сутки} \times 365 \text{ сутки/год} \times 4057 \text{ руб/т}$	$0,1399 \text{ л/ч} \times 24 \text{ ч/сутки} \times 365 \text{ сутки/год} \times 10 \text{ руб/т}$	$7 \text{ т/ч} \times 24 \text{ ч/сутки} \times 365 \text{ сутки/год} \times 10 \text{ руб/т}$
Экономия ресурса, т/год	273	1 225	61 320
Экономия финансов, руб/год	1 108 826	12 255	613 200

Суммарная финансовая экономия в масштабе станции составляет 1 734 281 руб в год.

Общая стоимость строительства установки по переработке шламовых вод с монтажом фильтр-пресса с насосами 6 000 000 руб.

Таблица 7.19

Критерии оценки предпочитки Нижнекамской ТЭЦ-1

Технология	K_3	$K_{\text{SO}_4^{2-}}$	$K_{\text{H}_2\text{O}}$	N	Y_p	$Y_{\text{H}_2\text{O}}$	α	$K_{\text{ФI}}$	$K_{\text{ФII}}$
настоящая	103	7	0,03	6,2	0,15	0,97	0,03		
Предлагаемая при использовании шлама	0	4,4	0,03	0	0,15	0,97	0,03	0,08	1,9
относительное изменение, %		37	0		0	0	0		

Таблица 7.20

Критерии оценки предпочитки Казанской ТЭЦ-3

Технология	K_3	$K_{\text{SO}_4^{2-}}$	$K_{\text{H}_2\text{O}}$	N	Y_p	$Y_{\text{H}_2\text{O}}$	α	$K_{\text{ФI}}$	$K_{\text{ФII}}$
настоящая	39,6	0,7	0,03	0,3	0,15	0,97	0,03		
предлагаемая	0	0,4	0,03	0	0,15	0,97	0,03	0,15	0,9
относительное изменение, %		43	0		0	0	0		

При условии, что все отходы предпочитки в предлагаемой технологии будут расходоваться на нейтрализацию кислых стоков ионного обмена.

7.12. Расчет влияния предлагаемых технологий в совокупности на экологию и экономику региона РТ

Суммарная финансовая экономия для республики Татарстан при внедрении ресурсосберегающих технологий на индустриально-энергетическом комплексе региона составит 330 млн. рублей ежегодно.

Влияние на экологию региона при внедрении предлагаемых ресурсосберегающих технологий будет складываться из следующих составляющих:

- уменьшение забора исходной воды из рек Волга и Кама на 6,9 млн. тонн в год, что составляет 3% от водозабора в регионе на нужды энергосистемы;

- снижение сброса высокоминерализованных сточных вод на территории Волжско-Камского бассейна на 5 млн. тонн в год, что составляет 24% от сброса загрязненных сточных вод энергосистемой в регионе;

- уменьшение засоленности рек и почвы положительно влияет на урожайность и качество питьевой воды;

- минимизация или полный отказ от использования токсичных химических реактивов с заменой их на нейтральные, содержащиеся в природе вещества;

- возврат в производственный цикл или уменьшение расхода химических реагентов, составляющее в среднем 20% от настоящего использования.

ВЫВОДЫ

1. Предложена критериальная система совершенства энергопроизводства, включающая 6 критериев оценки экологичности, экономичности, ресурсосбережения структуры водопользования.

2. Применен комплексный системный подход к решению проблемы ресурсосбережения при создании малосточной системы водопользования индустриально-энергетического комплекса Республики Татарстан. На основе системного анализа энергопроизводства разработана математическая модель для анализа и расчета структуры водопотребления объектов энергетики и перспективных технологических схемных решений по организации малосточных энергопредприятий. Проведен системный анализ структуры водопользования индустриально-энергетического комплекса Республики Татарстан.

3. Разработаны теоретические положения и новые научно-обоснованные технические, технологические решения по ресурсосбережению при реализации малосточных технологий, внедрение которых вносит значительный вклад в развитие энергетической отрасли:

□ Ресурсосберегающая технология «каскадной» регенерации ионитных фильтров химобессоливающей водоподготовительной установки позволяет снизить расход воды на собственные нужды в 2 раза, уменьшить удельный расход реагентов (кислоту, щелочь, коагулянт) на 40 % и сократить объем высокоминерализованных сточных вод от ВПУ на 80 %.

□ Безреагентные электромембранные технологии переработки жидких высокоминерализованных отходов испарительной и химобессоливающей ионитной водоподготовительных установок с использованием концевых электромембранных аппаратов. Двухступенчатая электромембранная установка переработки продувочных вод термообессоливающего комплекса позволяет полностью перерабатывать стоки с получением двух продуктов - щелочного концентрата и умягченного солевого раствора в соотношении 1:9, с удельным

расходом электроэнергии 6 кВт*ч/т. Электродиализная переработка отходов ионитной водоподготовительной установки позволяет получить щелочной концентрат и умягченный солевой раствор в соотношении 1:4, с удельным расходом электроэнергии - 4 кВт*ч на 1 тонну сточных вод. Электромембранная переработка дает возможность практически полностью исключить потери ценных компонентов - щелочи и воды, и многократно снизить объем высокоминерализованных стоков.

□ Технологии стабилизации сопряженной системы оборотного охлаждения, включающие перманентную очистку засоленной циркуляционной воды за счет рециркуляции рассчитанного объема потоков с промежуточных этапов водоподготовки. При снижении нестабильности циркуляционной воды происходит достоверное уменьшение накипеобразования, перерасхода топлива и при определенных условиях, растворение отложений.

□ Автоматизированная система синхронизации потоков в системе оборотного охлаждения, позволяющая снизить удельные расходы воды и реагентов и риск образования накипи на поверхностях теплообмена и повысить надежность работы системы оборотного охлаждения и всего энергопредприятия.

□ Для группы котельных ПАО «Татнефть» разработан эффективный способ ведения водно-химического режима баромембранных водоподготовительных установок и унифицированный коррекционно-отмывочный состав мембранных модулей, позволяющий продлить срок службы мембранных модулей, снизить расходы реагентов и стоимость обслуживания баромембранной водоподготовки.

□ Технология и установка взаимной конверсии жидких и твердых отходов с различных ступеней ионитной химобессоливающей водоподготовки позволяет без использования химических реагентов нейтрализовать все высокоминерализованные стоки с достижением удовлетворительных показателей по сбрасываемым веществам с получением обезвоженного осадка гипса и очищенной воды для технических нужд. Снижение сброса сульфатов составляет 85%.

□ Ресурсосберегающие технологии баромембранной водоподготовительной установки, основанные на повторном использовании отработанных водных растворов, рециркуляции водных растворов, пригодных для совместной очистки с исходной водой, и взвешенном анализе применения химических реагентов. Суммарным эффектом является снижение объемов образующегося концентрата баромембранной водоподготовительной установки с 40% и, в ряде случаев, 60% до 2-5%, ограничение или полное исключение расхода некоторых химических реагентов, уменьшение отложений на мембранах за счет повышения качества обработанной воды.

□ Технологии организации локальных замкнутых циклов при функционировании подсистем водооборота, включающие взаимное частичное зацикливание потоков водоподготовительной установки, системы оборотного охлаждения, централизованного теплоснабжения, с максимальным задействованием оборотных технологических вод, установленного оборудования и исключением дополнительного расхода реагентов. При использовании представленных технологий достигается снижения расхода реагентов (кислоты, щелочи) на 7%, снижение сульфатов в стоках на 6%, снижения забора исходной и сброса сточных вод до 20%.

4. Разработанные технологические решения по созданию малосточных ресурсосберегающих систем водопользования прошли стадии испытаний от лабораторного до опытно-промышленного уровня и полностью или частично реализованы на энергопредприятиях АО «Татэнерго», АО «ТГК-16», ПАО «Татнефть». Практическая реализация результатов работы подтверждена актами о внедрении и справками об использовании результатов научных исследований.

5. Проведена оценка влияния разработанных ресурсосберегающих малосточных технологий на региональную экономику и экологию природопользования Республики Татарстан:

- уменьшение забора исходной воды из рек Волга и Кама на 6,9 млн. тонн в год, что составляет 3% от водозабора в регионе на нужды энергосистемы;

- снижение сброса высокоминерализованных сточных вод на территории Волжско-Камского бассейна на 5 млн. тонн в год, что составляет 24% от сброса загрязненных сточных вод энергосистемой в регионе;

- уменьшение засоленности рек и почвы;

- минимизация или полный отказ от использования токсичных химических реактивов с заменой их на нейтральные, природные вещества;

- возврат в производственный цикл или уменьшение расхода химических реагентов, составляющее в среднем 20% от настоящего использования.

РЕКОМЕНДАЦИИ, ПЕРСПЕКТИВЫ ДАЛЬНЕЙШЕЙ РАЗРАБОТКИ ТЕМЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

Можно выделить два направления развития – экстенсивное и интенсивное.

- Экстенсивное развитие предполагает расширение технологий на другие индустриально-энергетические комплексы за пределами Республики Татарстан.

- Интенсивное развитие связано с постоянным усложнением и технологическим совершенствованием энергосистемы. В этой связи очевидна необходимость развития исследований, апробация и коррекция разработанных водо-, ресурсосберегающих технологий в соответствии с новыми тенденциями.

Рекомендуется проводить системный анализ систем водопользования объектов энергетики.

В соответствии с действующими системами водоподготовки, водопользования, водооборота на энергопредприятиях и выявленными в них проблемами осуществлять подбор оптимальных технологий водо-, ресурсосбережения.

Осуществлять предварительный расчет функционирования систем, подсистем, установок при условии внедрения новых технологий, проводить экспериментальные исследования и апробацию предлагаемых решений с последующим анализом, коррекцией и внедрением оптимизированных под конкретные условия ресурсосберегающих малосточных технологий водопользования энерготехнологических систем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абрамов, И.А. Повышение экологической безопасности тепловых электростанций: учеб. пособие / И.А. Абрамов, Д.П. Елизаров, А.Н. Ремезов. - М.: МЭИ, 2001. - 378 с.
2. Авторское свидетельство SU 850599 A1. Способ регенерации анионитных и катио-нитных фильтров обессоливающей установки / Г.К. Фейзиев, М.Ф. Джалилов, А.М. Кулиев, И.Г. Исмаилов // Изобретения. Полезные модели. - 1981. - №28.
3. Адамович, Д.В. Разработка мембранных и сорбционных технологий и создание комплексных схем переработки жидких радиоактивных отходов: автореф. дис. ... канд. тех. наук: 05.17.02 / Адамович Дмитрий Викторович. - М., 2009. - 24 с.
4. Алиев, А.Ф. Предотвращение накипеобразования в оборотных системах технического водоснабжения при использовании вод повышенной минерализации / А.Ф. Алиев // Теплоэнергетика. - 2006. - № 8. - С. 55-58.
5. Антонов, А.А. Очистка промышленных стоков методом электромембранного умягчения / Антонов А.А., Михайленко В.Г. // В сборнике: Экология и рациональное природопользование агропромышленных регионов. Сборник докладов III Международной молодежной научной конференции. - Белгород, 2015. - С. 17-19.
6. Бесков, В.С. Общая химическая технология: учебник для вузов / В.С. Бесков. - М.: ИКЦ «Академкнига», 2006. - 452 с.
7. Богачев, А.Ф. О технологии подготовки воды и водно-химических режимах ТЭЦ / А.Ф. Богачев, Б.С. Федосеев, Б.Н. Ходырев // Теплоэнергетика. - 1996. - №7. - С. 62-68.
8. Бойко, Н.И. Основные направления безотходных и малоотходных технологий / Н.И. Бойко, В.А. Одарюк, А.В. Сафонов // Технологии гражданской безопасности. - 2015. - Т.12. - № 1 (43). - С. 68-72.

9. Бондарь, Ю.Ф. Оптимизация водно-химического режима оборотных систем охлаждения с градирнями / Ю.Ф. Бондарь // Энергосбережение и водоподготовка. - 2008. - №3. - С. 8-10.
10. Бондарь, Ю.Ф. Оптимизация водно-химического режима оборотных систем техводоснабжения с градирнями паротурбинных ТЭЦ / Ю.Ф. Бондарь // Электрические станции. - 1991. - №11. - С. 29-32.
11. Бочкарев, Г.Р. Электрохимическая технология водоподготовки для водогрейных котельных / Г.Р. Бочкарев, А.А. Величко // Энергосбережение и водоподготовка. – 2007. - №3. - С. 23-25.
12. Бушуев Е.Н. Технологическое и экологическое совершенствование водоподготовительных установок на ТЭЦ: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.14.14 / Бушуев Евгений Николаевич. - Иваново, 2000. - 20 с.
13. Бушуев, Е.Н. Анализ основных направлений ресурсосбережения на установках обратного осмоса при обессоливании воды на ТЭЦ / Е.Н. Бушуев, А.В. Пекунова, Н.В. Бушуева // В сборнике: Состояние и перспективы развития электро- и теплотехнологии (Бенардосовские чтения) материалы международной (XX Всероссийской) научно-технической конференции. - Иваново, 2019. - С. 162-165.
14. Васина Л.Г. Предотвращение накипеобразования с помощью антинакипинов / Л.Г. Васина, О.В. Гусева // Теплоэнергетика. - 1999. - №7. - С. 35-38.
15. Вафин, Т.Ф. Разработка электромембранных методов утилизации высокоминерализованных жидких щелочных отходов ТЭЦ: автореферат дис. ... канд. техн. наук: 05.14.14 / Вафин Тимур Филаритович. - Казань, 2013. - 16 с.
16. Вафин, Т.Ф. Технологические схемы утилизации стоков водоподготовительных испарительных установок с использованием электромембранных аппаратов / Т.Ф. Вафин, Н.Д. Чичирова, А.А. Чичиров, И.А. Закиров // Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики. - 2012. - №1-2. - С. 182-186.

17. Веселовская, Е.В. Современные проблемы реконструкции водоподготовительных установок теплоэнергетических предприятий / Е.В. Веселовская, О.В. Луконина, А.Г. Шишло // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия: Технические науки. - 2012. - №2 (166). - С. 63-66.

18. Веселовская, Е.В. Экономические аспекты модернизации водоподготовительных установок блочных тепловых электрических станций / Е.В. Веселовская, С.Е. Лысенко // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия: Технические науки. - 2018. - № 4 (200). - С. 45-50.

19. Власов, С.М. Разработка технологий стабилизационной обработки воды системы оборотного охлаждения ТЭЦ / С.М. Власов, Н.Д. Чичирова, А.А. Чичиров, А.Ю. Власова, А.А. Филимонова, Д.В. Просвирнина // Теплоэнергетика. - 2018. - №2. - С. 44-49.

20. Власов, С.М. Технологии стабилизационной обработки воды системы оборотного водоснабжения ТЭЦ: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.14.14 / Власов Сергей Михайлович. - Казань, 2015. - 16 с.

21. Власова, А.Ю. Ресурсосберегающая технология нейтрализации и очистки кислых и жестких высокоминерализованных жидких отходов ионитной водоподготовительной установки ТЭЦ / А.Ю. Власова, Н.Д. Чичирова, А.А. Чичиров, А.А. Филимонова, С.М. Власов // Вода и экология: проблемы и решения. - 2017. - №2 (20). - С. 3-17.

22. Власова, А.Ю. Ресурсосберегающая технология утилизации высокоминерализованных кислых и жестких отходов ионитных водоподготовительных установок ТЭЦ: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.14.14 / Власова Алена Юрьевна. - Казань, 2018. - 15 с.

23. Володин, Д.Н. Применение электромембранных технологий в очистке сточных вод / Д.Н. Володин, Н.В. Магомедова, А.Н. Воропаев // Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение. - 2015. - №8 (92). - С. 32-36.

24. Гавриленко, С.С. Исследование и разработка подходов к проектированию водоподготовительных установок для парогазовых ТЭЦ:

автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.1.4.14 / Гавриленко Сергей Сергеевич. - Москва, 2014. - 20 с.

25. Гирфанов А.А. Баромембранные технологии водоподготовки в системе ТЭЦтеплосеть / А.А. Гирфанов, А.А. Филимонов, А.А. Чичиров, Н.Д. Чичирова // Энергосбережение и водоподготовка. – 2012. – №5(79). – С. 11-15.

26. Гирфанов, А.А. Анализ эффективности предочистки воды при баромембранной технологии получения обессоленной и химически очищенной воды на ТЭЦ / А.А. Гирфанов, А.Г. Филимонов, А.А. Чичиров, Н.Д. Чичирова, Л.И. Гайнутдинова // Труды Академэнерго. - 2013. - №3. - С. 52-60.

27. Громов, С.Л. Водоподготовка в энергетике: учеб. пособие / С.Л. Громов, Е.К. Долгов, К.А. Орлов, В.Ф. Очков. – М.: МЭИ, 2021. - 430 с.

28. Громов, С.Л. Запуск системы водоподготовки Путиловской ТЭЦ на базе интегрированных мембранных технологий / С.Л. Громов, Д.В. Тропина, О.В. Архипова // Теплоэнергетика. - 2011. - №7. - С. 48-49.

29. Гусинская, Н.В. Тепловая эффективность испарительных градирен башенного типа / Н.В. Гусинская, Р.Н. Нигматуллин // Теплоэнергетика. - 2001. - №8. - С. 68-71.

30. Долматов, И.А. Обоснование уровня ставок платы за пользование водными объектами, находящимися в федеральной собственности, для ТЭЦ, использующих прямоточные системы технического водоснабжения: отчет о НИИР / И.А. Долматов. – Москва: Высшая школа экономики, 2018. – 112 с.

31. Дыскин, Л.М. Установка для утилизации энергии продувочной воды паровых энергетических котлов / Л.М. Дыскин, А.Е. Мотыгулин // Промышленная энергетика. - 2011. - №9. - С. 2-5.

32. Евгеньев, И.В. Роль водного баланса ТЭЦ в разработке бессточных технологий на примере Казанской ТЭЦ-3 / И.В. Евгеньев, Н.Д. Чичирова // Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики. - 2001. - №9–10. - С. 96.

33. Жадан, А.В. Анализ современных технологий водоподготовки на ТЭЦ / А.В. Жадан, Е.Н. Бушуев, Н.А. Еремина // Новости теплоснабжения. - 2013. - №7. - С. 35-40.
34. Заболоцкий, В.И. Безреагентный электромембранный процесс декарбонизации природных вод / В.И. Заболоцкий, А.Н. Коржов, А.Ю. Бут, С.С. Мельников // Мембраны и мембранные технологии. - 2019. -Т.9. - №6. - С. 399-405.
35. Загретдинов, И.Ш. Ресурсосберегающие и энергоэффективные схемы в промышленной водоподготовке / И.Ш. Загретдинов, В.В. Тропин, О.В. Симорова, А.Н. Самодуров, А.В. Жадан, А.А. Пантелеев, О.Г. Салашенко // Новое в российской электроэнергетике. - 2009. - №10. - С. 27-39.
36. Закиров, И.А. Ресурсосберегающие технологии при создании замкнутых систем водопользования на ТЭЦ / И.А. Закиров, А.Г. Королев, Н.Д. Чичирова, А.А. Чичиров, С.М. Власов, С.С. Паймин // Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики. - 2013. - №11–12. - С. 55–60.
37. Запольский А.Л. Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды: Свойства. Получение. Применение: учебник / А.Л. Запольский, А.А. Баран. – Л.: Химия, 1987. – 208 с.
38. Иванов, Е.Н. Сокращение водопотребления и повторное использование сточных вод - перспективная задача теплоэнергетики / Е.Н. Иванов, Е.В. Макарова, Н.Н. Крючкова, Н.К. Пильцова, Б.А. Сорокина // Теплоэнергетика. - 2011. - №6. - С. 47-52.
39. Иванов, Е.Н. Управление водно-химическим режимом оборотных систем охлаждения / Е.Н. Иванов, А.М. Рубашов, Н.Г. Фокина, А.А. Крючков // Энергетик. - 2008. - №6. - С. 24-27.
40. Кишневский, В.А. Отложение накипеобразователей в оборотных системах охлаждения / В.А. Кишневский, В.И. Ковальчук, А.В. Наумов // Труды Одесского политехнического университета. - 2006. - №1. - С. 69-71.
41. Ковзель В.М. Технологии и оборудование для переработки промышленных сточных вод, обеспечивающие замкнутый водооборот / В.М.

Ковзель, А.Б. Малышев, И.В. Родина, Л.В. Молостова, В.Ю.Шабуров, О.Д. Линников // Водочистка. Водоподготовка. Водоснабжение. - 2013. - №1 (61). - С. 28-33.

42. Колотыркин, Я.М. Металл и коррозия: учебник / Я.М. Колотыркин. - М.: Металлургия, 1985. - 88 с.

43. Копылов, А.С. Водоподготовка в энергетике: учеб. пособие / А.С. Копылов, В.М. Лавыгин, В.Ф. Очков. - М.: МЭИ, 2003. - 310 с.

44. Кучерик, Г.В. Разработка экологически безопасных методов утилизации сульфат и хлорсодержащих регенерационных растворов / Г.В. Кучерик, Ю.А. Омельчук, Е.В. Заблоцкая // Энергетические установки и технологии. - 2015. - №1. - С. 51-60.

45. Ларин, А.Б. Утилизация регенерационных вод установки химического обессоливания добавочной воды на ТЭЦ / А.Б. Ларин, А.Я. Сорокина // Энергосбережение и водоподготовка. - 2014. - №5 (91). - С. 8-12.

46. Ларин, Б.М. Совершенствование водоподготовки на ТЭЦ / Б.М. Ларин, Е.Н. Бушуев, А.Б. Ларин, Е.А. Карпычев, А.В. Жадан // Теплоэнергетика. - 2015. - №4. - С. 58-64.

47. Локшин, А.А. Установки электродиализа для повышения эффективности систем оборотного водоснабжения промышленных предприятий / А.А. Локшин, Д.Н. Володин, А.А. Локшина // Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья. - 2014. - №3. - С. 33-36.

48. Малахов, Г.И. Схемы подготовки воды для котлов высокого и среднего давлений с утилизацией минерализованных стоков / Г.И. Малахов, И.И. Боровкова // Энергосбережение и водоподготовка. - 2007. - №6 (50). - С. 2-5.

49. Малахов, И.А. Утилизация кислотно-щелочных сточных вод установок химобессоливания на ТЭЦ / И.А. Малахов, В.Е. Космодамианский, А.М. Храмчихин, Г.И. Малахов // Теплоэнергетика. - 2000. - №7. - С. 15-19.

50. Мамет, А.П. Принципы создания малоотходных водоподготовительных установок / А.П. Мамет, В.А. Таратута, Е.Б. Юрчевский // Теплоэнергетика. - 1992. - №7. - С. 2-5.

51. Методические указания по технологическому проектированию тепловых электростанций. - М.: Минэнерго России, 2019. – 45 с.
52. Михайленко, В.Г. Возможность проведения на ТЭЦ электромембранной обработки сетевой воды для ее умягчения / В.Г. Михайленко, А.В. Антонов, О.И. Лукьянова, Т.А. Березка // Теплоэнергетика. 2018. - №12. - С. 78-83.
53. Нездойминов, В.И. Повторное использование сточных вод в системах оборотного водоснабжения / В.И. Нездойминов, В.С. Рожков // Современное промышленное и гражданское строительство. - 2006. - №3. - Т.2. - С. 146-153.
54. Нестерова, Е.Л. Применение Н-На-катионирования при подготовке сетевой воды для систем теплоснабжения / Е.Л. Нестерова, В.В. Белоцерковская // Инновационная наука. - 2015. - Т.1. - № 3. - С. 164-167.
55. Николаев, А.В. Исследование химических равновесий. Методы расчета, алгоритмы и программы: учебник / А.В. Николаев, В.Н. Кумок. – Новосибирск: Наука, 1974. – 312 с.
56. Николаева, О. С. Учет конденсации паров воды и особенностей воздушных течений при численном моделировании тепломассообмена в градирнях: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.23.16 / Николаева Ольга Сергеевна. - Санкт-Петербург, 2007. - 19 с.
57. Носенко, В.А. Безреагентная обработка оборотной воды в системах охлаждения / В.А. Носенко // Водоочистка. - 2013. - №4. - С. 57-60.
58. Организация объединенных наций. Цели в области устойчивого развития [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <https://www.un.org/sustainabledevelopment/ru/sustainable-development-goals/>
59. Очков, В.Ф. Обработка охлаждающей воды для предотвращения карбонатных и сульфатных отложений в оборотных системах охлаждения / В.Ф. Очков, Ю.В. Чудова // Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение. - 2010. - №1 (25). - С. 30-33.

60. Очков, В.Ф. Расчет и визуальное отображение водно-химического режима систем оборотного охлаждения на ТЭЦ / В.Ф. Очков, К.А. Орлов, Е.Н. Иванов, А.А. Макушин // Теплоэнергетика. - 2013. - №7. - С. 10-16.

61. Пантелеев, А.А. Выбор технологии химической очистки обратноосмотических установок на промышленных предприятиях / А.А. Пантелеев, В.В. Бобинкин, С.Ю. Ларионов, Б.Е. Рябчиков, В.Б. Смирнов, Д.А. Шаповалов // Новое в российской электроэнергетике. - 2016. - №4. - С. 22-31.

62. Пантелеев, А.А. Проектные решения водоподготовительных установок на основе мембранных технологий / А.А. Пантелеев, Б.Е. Рябчиков, А.В. Жадан, О.В. Хоружий // Теплоэнергетика. - 2012. - №7. - С. 30-36.

63. Пантелеев, А.А. Пуск системы водоподготовки ПГУ-410 на Краснодарской ТЭЦ / А.А. Пантелеев, А.В. Жадан, С.Л. Громов, Д.В. Тропина, О.В. Архипова // Теплоэнергетика. - 2012. - №7. - С. 37-39.

64. Пантелеев, А.А. Технологические решения современных водоподготовительных систем / А.А. Пантелеев, Б.Е. Рябчиков, О.В. Хоружий, Э.Р. Календарев // Новое в российской электроэнергетике. - 2013. - №1. - С. 18-39.

65. Парыкин, В.С. Перспективы применения электродиализа в технологии водоподготовки и переработки стоков тепловых электростанций / В.С. Парыкин, С.А. Власова, С.Б. Попов, С.Д. Пронько // Электрические станции. - 1987. - №1. - С.51-55.

66. Парыкин, В.С. Эффективность восстановления кислоты и щелочи из стоков в электродиализаторах с биполярными мембранами / В.С. Парыкин, С.А. Власова // Теплоэнергетика. - 1988. - №2. - С. 46-49.

67. Патент 121500 РФ. Установка для переработки промышленных сточных вод и получения концентрированного щелочного раствора и умягченного солевого раствора / Т.Ф. Вафин, А.А. Чичиров // Изобретения. Полезные модели. - 2012. - №30.

68. Патент 1330078 А1. Способ очистки сульфат-содержащих сточных вод / Ю.К. Шамраева, Л.Д. Павлухина, В.М. Юркова, Е.М. Павлова // Изобретения. Полезные модели. - 1987. - №30.

69. Патент 133122 U1 РФ. Водоподготовительная установка тепловой электроцентрали / Н.Д. Чичирова, А.А. Чичиров, С.М. Власов // Изобретения. Полезные модели. - 2013. - №28.

70. Патент 133526 U1 РФ. Водоподготовительная установка тепловой электроцентрали / Н.Д. Чичирова, А.А. Чичиров, С.М. Власов // Изобретения. Полезные модели. - 2013. - №29.

71. Патент 189378 U1 РФ. Установка утилизации щелочных сточных вод ионитной обессоливающей водоподготовительной установки / А.А. Чичиров, Н.Д. Чичирова, А.И. Минибаев, А.А. Филимонова // Изобретения. Полезные модели. - 2019. - №15.

72. Патент 2010013 С1 РФ. Способ очистки кислых сточных вод от ионов тяжелых металлов / В.П. Попик, В.Я. Заманский, Ю.В. Павилайнен, М.Б. Трубицын, А.К. Федотов, А.Е. Богданов, А.П. Сидоров // Изобретения. Полезные модели. – 1994.

73. Патент 2355647 РФ. Способ нейтрализации кислых сульфатсодержащих сточных вод / В.Д. Назаров, Ю.Ю. Смирнов, М.В. Назаров // Изобретения. Полезные модели. - 2009. - №14.

74. Патент 2448054 РФ на изобретение. Способ очистки кислых сточных вод от сульфатов тяжелых металлов / С.А. Куценко, Ж.В. Хрулева // Изобретения. Полезные модели. - 2012. - №11.

75. Патент 2551499 РФ. Водоподготовительная установка тепловой электроцентрали / А.А. Чичиров, Н.Д. Чичирова, А.А. Гирфанов., А.Г. Филимонов, С.Р. Сайтов // Изобретения. Полезные модели. - 2015. № 15.

76. Патент 2666425 С2 РФ. Способ снижения карбонатной жесткости воды и устройство для этого / А.М. Фридкин, Н.Р. Гребенщиков, А.В. Пименов, В.М. Сафин, М.М. Бубнов, М.И. Серушкин // Изобретения. Полезные модели. - 2018. - №25.

77. Патент 2691052 С1 РФ. Способ очистки высокоминерализованных кислых сточных вод водоподготовительной установки от сульфатов / Н.Д. Чичирова, А.А. Чичиров, С.М. Власов, А.Ю. Власова, А.И. Минибаев, А.А. Филимонова // Изобретения. Полезные модели. - 2019. - №16.

78. Патент SU1 703 622 A1. Способ химического обессоливания воды / Б.Н. Ходырев, Б.С. Федосеев, А.А. Пшеменский, И.А. Крутицкая // Изобретения. Полезные модели. - 1992. - №1.

79. Петин, В.С. Пути повышения эффективности технологии водоподготовки на ТЭЦ ОАО «Татэнерго» / В.С. Петин, И.Ш. Фардиев, О.Г. Салашенко и др. // Энергосбережение и водоподготовка. - 2003. - №1. - С. 29-32.

80. Печников, А.Ф. Образование и утилизация токсичных отходов тепловых электростанций / А.Ф. Печников, А.И. Шупарский // Электрические станции. - 2001. - №4. - С. 19-20.

81. Подберезный, В.Л. О прогнозе экономической эффективности реализации бессточной схемы Волжской ТЭЦ-2 ООО "ЛУКОЙЛ-ВОЛГОГРАДЭНЕРГО" / В.Л. Подберезный, В.С. Кузеванов, Л.В. Мелинова, В.О. Яровой // Новое в российской электроэнергетике. - 2012. - №11. - С. 41-47.

82. Потапкина, Е.Н. Анализ опыта реализации технологий водопользования на ТЭЦ / Е.Н. Потапкина // Электронный научный журнал. - 2019. - №8 (28). - С. 17-22.

83. Путилов, В.Я. Современные природоохранные технологии в электроэнергетике: информационный сборник / В.Я. Путилов - М.: МЭИ. - 2007. - 388 с.

84. Раузен, Ф.В. Использование ионитовых мембран для получения кислоты и щелочи из засоленных сточных вод / Ф.В. Раузен, С.С. Дудник // Водоснабжение и санитарная техника. - 1974. - №8. - С.12-15.

85. Раузен, Ф.Р. Применение электродиализа с ионообменными мембранами для обессоливания и очистки малоактивных сбросных вод / Ф.Р. Раузен, С.С. Дудник, Э.И. Гутин // Атомная энергия. - 1967. - №5. - С. 393-396.

86. РД 153-34.0-02.405-99. Методические указания по нормированию сбросов загрязняющих веществ со сточными водами тепловых электростанций. – Москва: ОАО «ВТИ», 2000. – 27 с.

87. РД 34.37.307-87. Методические указания по прогнозированию химического состава и накипеобразующих свойств охлаждающей воды электростанции. - М.: СПО Союзтехэнерго, 1989. – 41 с.

88. Риккер, Ю.О. Потенциал использования щелочной продувочной воды котлов в десульфуризации дымовых газов / Ю.О. Риккер, А.Г. Батухтин, М.В. Кобылкин // Велес. - 2018. - № 5-1 (59). - С. 75-79.

89. Росводресурсы [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <https://voda.gov.ru/>

90. Рыженков, В.А. О повышении эффективности эксплуатации и надежности конденсаторов паровых турбин / В.А. Рыженков, А.В. Куршаков, И.П. Анахов, Е.В. Свиридова // Энергосбережение и водоподготовка. - 2008. - №2 (52). - С. 29-34.

91. Рябчиков, Б.Е. Современная водоподготовка: учебник / Б.Е. Рябчиков. – М.: ДеЛи плюс, 2013. – 680 с.

92. Ряжечкин, В.Я. Испытание электродиализной установки АЭ-25 в промышленных условиях / В.Я. Ряжечкин, Н.А. Привалов // Энергетик. - 1982. - №1. - С. 30-31.

93. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ №2008615841. Анализ структуры и классификации воды / Н.Д. Чичирова, А.А. Чичириков, С.Л. Сергеев. - 2008.

94. Седлов, А.С. Выбор оптимального метода водоподготовки для тепловых электростанций / А.С. Седлов и др. // Теплоэнергетика. - 2005. - №4. - С. 54-60.

95. Седлов, А.С. Исследование выноса органических веществ в дистиллят испарительной установки / А.С. Седлов, Б.М. Ларин, И.П. Ильина // Теплоэнергетика. – 1999. - №7. – С.16-19

96. Седлов, А.С. Исследование и обработка процесса использования продувочной воды многоступенчатой испарительной установки в цикле водоподготовки / А.С. Седлов и др. // Теплоэнергетика. - 1991. - №7. - С. 22-26.
97. Седлов, А.С. Повышение экологической безопасности тепловых электростанций: учебник / А.С. Седлов. - М.: МЭИ, 2001. - 378 с.
98. Седлов, А.С. Промышленное освоение и унификация малоотходной технологии термохимического умягчения и обессоливания воды / А.С. Седлов, В.В. Шищенко, И.П. Ильина и др. // Теплоэнергетика. - 2001. - №8. - С. 28-33.
99. Седлов, А.С. Современные технологии водоподготовки на ТЭЦ и их экологическая оценка / А.С. Седлов, Б.С. Федосеев, В.В. Шищенко // В сборнике: Современные природоохранные технологии в электроэнергетике. - Москва, 2007. - С. 126-148.
100. Седлов, А.С. Технологии обессоливания воды на ТЭЦ / А.С. Седлов, Е.Н. Потапкина, А.А. Гражданов, А.А. Гордеев, М.С. Томашевская // В сборнике: Состояние и перспективы развития электро- и теплотехнологии XVIII Бенардосовские чтения: материалы международной научно-технической конференции. - Иваново, 2015. - С. 75-78.
101. Седнева, Т.А. Сравнение электромембранных технологий утилизации промышленных растворов сложного состава / Т.А. Седнева, М.Л. Беликов, В.И. Иваненко // VI Международная научная конференция. Тезисы докладов. - Тиват, Черногория, 2018. - С. 164-167.
102. Семушкин, А.М. Регенерация серной кислоты методом ионного обмена / В кн.: Иониты и ионный обмен // Под ред. Г.В. Самсонова. - Л.: Наука, 1975. – 230 с.
103. Серебряников, Н.И. Стратегия защиты водоемов от сброса сточных вод ОАО «Мосэнерго» / Н.И. Серебряников, Г.В. Преснов, А.М. Храмчихин и др. // Теплоэнергетика. - 1998. - №7. - С. 6-9.
104. СО 153-34.20.501-2003 Правила технической эксплуатации электрических станций и сетей Российской Федерации. – Москва: ЗАО "Энергосервис, 2003. – 245 с.

105. СО 34.37.536-2004. Методические рекомендации по применению антинакипинов и ингибиторов коррозии ОЭДФК, АФОН 200-60А, АФОН 230-23А, ПАФ-13А, ИОМС-1 и их аналогов, проверенных и сертифицированных в РАО «ЕЭС России», на энергопредприятиях. - М.: КЦ ОАО РАО «ЕЭС России», 2004. – 68 с.
106. Солодянников, В.В. Контур многоразового использования растворов как способ сокращения сбросов химводоочисток / В.В. Солодянников // Материалы Междунар. науч.-практ. конф. «Экология энергетики — 2000». - М.: МЭИ, 2000. - С. 37-44.
107. СТО 70238424.27.100.013-2009. Водоподготовительные установки и водно-химический режим ТЭЦ. Условия создания. Нормы и требования. - М.: ВТИ, 2009. – 86 с.
108. СТО 70238424.27.100.027-2009 Водоподготовительные установки и водно-химический режим ТЭЦ. Организация эксплуатации и технического обслуживания. Нормы и требования. – Москва: ОАО «ВТИ», 2009. – 151 с.
109. Таймаров, М.А. Использование тепла продувочной воды котлов в тепловых насосах / М.А. Таймаров, А.Л. Осипов // Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики. - 2003. - № 1-2.- С. 145-147.
110. Третьяков, Ю.Д. Неорганическая химия в 3 т.: учебник / Третьяков. - М.: Академия, 2007. - 400 с.
111. Угрехелидзе, Г.П. Опыт применения ОЭДФК для ослабления накипеобразования на поверхностях конденсаторов турбин / Г.П. Угрехелидзе, В.А. Николаев, В.Д. Юсуfoва и др. // Электрические станции. – 1990. - №11. – С. 42-45.
112. Фардиев, И.Ш. Опыт создания комплексной малоотходной системы водопользования на казанской ТЭЦ-3 / И.Ш. Фардиев, И.А. Закиров, И.Ю. Силов, И.И. Галиев, А.Г. Королев, В.В. Шищенко, А.С. Седлов, И.П. Ильина, С.В. Сидорова, Ф.Р. Хазиахметова // Новое в российской электроэнергетике. - 2009. - №3. - С. 30-37.

113. Фейзиев, Г.К. Умягчение воды с утилизацией стоков Н-катионитных фильтров ВПУ / Г.К. Фейзиев, М.Ф. Джалилов, Б.С. Федосеев // Теплоэнергетика. - 1989. - №12. - С. 57-59.
114. Филимонов, А.Г. Внедрение элементов цифровой экономики в электроэнергетике / А.Г. Филимонов, Н.Д. Чичирова, А.А. Чичиров, А.А. Филимонова // Надежность и безопасность энергетики. - 2018. - Т.11. - №2. - С. 94-102.
115. Филимонов, А.Г. Внедрение элементов цифровой экономики при производстве электрической и тепловой энергии. Новые технологии, материалы и оборудование в энергетике. В 3 т.: монография / под общ. ред. Э.Ю. Абдуллазянова, Э.В. Шамсутдинова. – Казань: КГЭУ, 2018. - Т.1. - С. 6-24.
116. Филимонов, А.Г. Модернизация тепловой генерации России / А.Г. Филимонов, А.А. Филимонова, Н.Д. Чичирова // Труды Академэнерго. - 2020. - №1. - С. 62-72.
117. Филимонова, А.А. Недостатки баромембранных методов водоподготовки и способы их устранения в мировой практике / А.А. Филимонова, Э.К. Аракелян, Н.Д. Чичирова, А.А. Чичиров, С.Р. Сайтов, Р.В. Бускин // Вестник МЭИ. - 2020. - №4. - С. 98-112.
118. Филимонова, А.А. Перспективы использования электромембранных технологий в энергетике / А.А. Филимонова, Н.Д. Чичирова, А.А. Чичиров, А.И. Минибаев // Труды Академэнерго. - 2020. - №2. - С. 55-76.
119. Филимонова, А.А. Современные возможности подготовки ультрачистой воды для питания высокопроизводительных котельных установок / А.А. Филимонова, Н.Д. Чичирова, А.А. Чичиров, А.А. Баталова, А.Г. Филимонов // Труды академэнерго. – 2020. - №3. - С. 56-66.
120. Филимонова, А.А. Сферы применения электромембранных технологий в создании малосточных ТЭЦ / А.А. Филимонова // Мембраны и мембранные технологии. - 2020. - №4. - С. 237-248.
121. Филимонова, А.А. Физико-химический анализ органических примесей в питательных и других производственных водах ТЭЦ с ПГУ / А.А.

Филимонова, Э.К. Аракелян, А.А. Чичиров, Н.Д. Чичирова, А.А. Баталова // Теплоэнергетика. – 2020. - №5. - С. 81–86

122. Филимонова, А.А. Электродиализная утилизация щелочных отработанных и отмывочных вод анионитовых фильтров блочной обессоливающей водоподготовительной установки ТЭЦ / А.А. Филимонова, Э.К. Аракелян, А.А. Чичиров, Н.Д. Чичирова, А.И. Минибаев // Новости электроэнергетики. - 2020. - №3. - С. 29-36.

123. Ходырев, Б.Н. Проблема удаления природных и техногенных органических веществ из воды на установках обратного осмоса / Б.Н. Ходырев, Б.С. Федосеев, М.Ю. Щукина, Ф.Ф. Ямгуров // Теплоэнергетика. - 2001. - № 6. - С. 71-76

124. Храмчихин, А.М. Технологическое и экологическое совершенствование водоподготовительных установок на ТЭЦ АО Мосэнерго: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.14.14 / АО Мосэнерго. - Москва, 2000. - 23 с.

125. Чиченин, В.В. Исследование интенсивности коррозии и накопления отложений при упаривании циркуляционной воды в промышленных оборотных системах охлаждения / В.В. Чиченин, В.А. Кишневский, А.С. Грицаенко, С.Л. Савич, И.Д. Шуляк // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. - 2015. - Т.6. - №8 (78). - С. 34-40.

126. Чичиров, А.А. Исследование состава и структуры отложений в системе оборотного охлаждения ТЭЦ / А.А. Чичиров, Н.Д. Чичирова, И.И. Галиев, Л.И. Гайнутдинова, А.Ю. Смирнов // Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики. - 2009. - №7-8. - С. 37-45.

127. Чичиров, А.А. Качественный и количественный анализ органических примесей в питательной воде котла-утилизатора / А.А. Чичиров, Н.Д. Чичирова, А.А. Филимонова, А.А. Гафиатуллина // Теплоэнергетика. - 2018. - №3. - С. 51-58.

128. Чичиров, А.А. Комплексная реагентная обработка воды системы технического водоснабжения с градирнями на ТЭЦ // А.А. Чичиров, Н.Д.

Чичирова, М.А. Волков, С.М. Власов, И.А. Закиров // Труды Академэнерго. - 2012. - №1. - С. 90-100.

129. Чичиров, А.А. Лабораторные исследования электромембранной переработки щелочных высокоминерализованных растворов / А.А. Чичиров, Н.Д. Чичирова, А.А. Филимонова, А.И. Минибаев, Р.В. Бускин // Теплоэнергетика. – 2019. - №7. - С. 84-90.

130. Чичиров, А.А. Разработка методов снижения нестабильности циркуляционной воды сопряженной системы оборотного охлаждения ТЭЦ / А.А. Чичиров, Н.Д. Чичирова, С.М. Власов, А.И. Ляпин, Р.Ш. Мисбахов, И.Ю. Силов, А.И. Муртазин // Теплоэнергетика. - 2016. - №10. - С. 73– 80.

131. Чичиров, А.А. Разработка энергоэффективных ресурсосберегающих систем водопользования на объектах большой энергетики / А.А. Чичиров, Н.Д. Чичирова, А.А. Филимонова, А.И. Минибаев, А.Г. Филимонов // Строительство и техногенная безопасность. – 2018. - №12(64). С. 71-80

132. Чичирова Н.Д. Повышение экологических и экономических характеристик водоподготовительных установок ТЭЦ на основе баромембранных технологий / Н.Д. Чичирова, А.А. Чичиров, А.А. Филимонова, С.Р. Сайтов // Теплоэнергетика. - 2017. - №12. - С. 67-77.

133. Чичирова, Н.Д. Анализ опыта внедрения баромембранных технологий на ТЭЦ РФ / Н.Д. Чичирова, А.А. Чичиров, Т.Ф. Вафин, А.И. Ляпин, А.Г. Филимонов // Труды Академэнерго. - 2013. - №4. - С. 70-82.

134. Чичирова, Н.Д. Баромембранные технологии в энергетике: монография / Н.Д. Чичирова, С.М. Власов. – Казань: КГЭУ, 2011. - 272 с.

135. Чичирова, Н.Д. Исследование структуры отложений в системах оборотного охлаждения паровых турбин ТЭЦ / Н. Д. Чичирова, С. М. Власов, А. А. Чичиров, А. А. Филимонова, А. Ю. Власова // Теплоэнергетика. - 2018. - №9. - С. 94-102.

136. Чичирова, Н.Д. Технико-экономическая оценка эффективности использования электромембранных технологий на отечественных ТЭЦ / Н.Д.

Чичирова, А.А. Чичиров, Т.Ф. Вафин, А.И. Ляпин, А.Г. Филимонов // Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики. - 2012. - №11-12. - С. 14-26.

137. Чичирова, Н.Д. Экологически безопасные ТЭЦ / Н.Д. Чичирова, А.А. Чичиров, Ю.Я. Петрушенко, И.Х. Гайфуллин, И.Ю. Силов // Экологические системы: электронный журнал энергосервисной компании «ЭСКО». - 2010. - №7.

138. Чичирова, Н.Д. Электромембранные технологии в энергетике: монография / Н.Д. Чичирова, А.А. Чичиров, Т.Ф. Вафин. – Казань: КГЭУ, 2012. – 260 с.

139. Шапошник, В.А. История мембранной электрохимии / В.А. Шапошник // Электрохимия. - 2002. - Т.38. - № 8. - С. 900-905.

140. Шарифуллин, В.Н. Диагностика отложений и коррозии теплообменных аппаратов паротурбинных установок в режиме эксплуатации / В.Н. Шарифуллин, А.В. Шарифуллин // Энергетик. - 2013. - №7. - С. 39-42.

141. Шищенко, В.В. Опыт создания малоотходных систем водопользования / В.В. Шищенко, Б.С. Федосеев // Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение. - 2009. - №10 (22). - С. 40-51.

142. Шищенко, В.В. Опыт создания малоотходных систем водопользования на ТЭЦ / В.В. Шищенко, А.С. Седлов, И.П. Ильина и др. // Теплоэнергетика. - 2005. - №4. - С. 35-38.

143. Шищенко, В.В. Пути сокращения водопотребления и водоотведения на ТЭЦ / В.В. Шищенко, Ф.Р. Хазиахметова // Энергосбережение и водоподготовка. - 2010. - № 2. - С. 14-17.

144. Юрчевский, Е.Б. Расчетно-экспериментальное обоснование схем утилизации концентрата, образующегося в цикле обратноосмотических обессоливающих установок / Е.Б. Юрчевский, В.В. Солодянников // Теплоэнергетика. - 2018. - №7. - С. 92-98.

145. Юрчевский, Е.Б. Сточные воды мембранных обессоливающих установок и их утилизация. Ультрафильтрация / Е.Б. Юрчевский, В.В. Солодянников // Энергосбережение и водоподготовка. - 2017. - №2 (106). - С. 3-13.

146. Юрчевский, Е.Б. Изучение процесса формирования осадков взвешенных, коллоидных, органических и кристаллических веществ на поверхности мембран и пути увеличения срока работы мембранных систем до химической промывки / Е.Б. Юрчевский, А.Г. Первов, А.П. Андрианов // Энергосбережение и водоподготовка. - 2006. - №3 (41). - С. 3-8.
147. Юрчевский, Е.Б. Разработка, исследование и внедрение водоподготовительного оборудования для ТЭЦ с улучшенными экологическими характеристиками: автореф. дис. ... доктора техн. наук: 05.14.14 / Юрчевский Евгений Борисович. - Иваново, 2004. - 34 с.
148. Acevedo-Morantes, M. Electrolytic removal of nitrate and potassium from wheat leachate using a four compartment electrolytic cell / M. Acevedo-Morantes, G. Colón, A. Realpe // Desalination. - 2011. - № 1–3. (278). - P. 354-364.
149. Al-Amshawee, S. Electrodialysis desalination for water and wastewater: A review / S. Al-Amshawee, M. Yunusa, A. Azoddeina, D. Hassell et al. // Chemical Engineering Journal. - 2020. - №380. - P. 1-19.
150. Ali, A. Membrane technology in renewable-energy-driven desalination / A. Ali, R. Tufa, F. Macedonio, E. Curcio, E. Drioli // Renewable and Sustainable Energy Reviews. - 2018. - №81. - P. 1–21.
151. Alvarado, L. Cr(VI) removal by continuous electrodeionization: study of its basic technologies / L. Alvarado, A. Ramírez, I. Rodríguez-Torres // Desalination. - 2009. - №249. - P. 423–428.
152. Ang, W.S. Chemical and physical aspects of cleaning of organic-fouled reverse osmosis membranes / W.S. Ang, S. Lee, M. Elimelech // Journal of Membrane Science. - 2006. - №272. - P.198–210.
153. Arar, Ö. Various applications of electrodeionization (EDI) method for water treatment—A short review / Ö. Arar, Ü. Yüksel // Desalination. – 2014. - №342. - P. 16-22.
154. AWWA Membrane technology research committee, committee report: recent advances and research needs in membrane fouling / American water works association journal. - 2005. - №97(8). - P.79–89.

155. Badruzzaman, M. Innovative beneficial reuse of reverse osmosis concentrate using bipolar membrane electro dialysis and electro chlorination processes / M. Badruzzaman, J. Oppenheimer, S. Adham, M. Kumar // *J. Membr. Sci.* - 2009. - №326. - P. 392–399.
156. Bae, H. Changes in the relative abundance of biofilm forming bacteria by conventional sand-filtration and microfiltration as pretreatments for seawater reverse osmosis desalination / H. Bae, H. Kim, S. Jeong, S. Lee // *Desalination.* - 2011. - №273. - P.258–266.
157. Bejanidze, I. Correction of the chemical composition of the washing waters received as a result of H- cation exchange of ion-exchange resin / I. Bejanidze, V. Pohrebennyk, T. Kharebava, L. Koncelidze, S. Jun // *International Multidisciplinary Scientific GeoConference, SGEM, Sofia.* - 2019. - №19. - P. 133-140.
158. Bellona, C. Factors affecting the rejection of organic solutes during NF/RO treatment-a literature review / C. Bellona // *Water Res.* - 2004. - №38. - P. 2795-2809.
159. Bevacqua, M. Reverse electro dialysis with NH_4HCO_3 -water systems for heat-to-power conversion / M. Bevacqua, A. Tamburini, M. Papapetrou, A. Cipollina, G. Micale, A. Piacentino // *Energy.* - 2017. - №137. - P. 1293–1307.
160. Bisselink, R. Mild desalination demo pilot: new normalization approach to effectively evaluate electro dialysis reversal technology / R. Bisselink, W. de Schepper, J. Trampe, W. van den Broek, I. Pinel, A. Krutko // *Water Resour. Ind.* - 2015. - №14. - P. 18-25.
161. Borges, F.J. Investigation of the mass transfer processes during the desalination of water containing phenol and sodium chloride by electro dialysis / F.J. Borges, H. Roux-de Balman, R. Guardani // *J. Memb. Sci.* - 2008. - № 325 (1). - P. 130-138.
162. Bostjancic, J. Getting to zero discharge: how to recycle that last bit of really bad wastewater / J. Bostjancic, R. Ludlum // *GE 's Water & Process Technologies.* - 2013. - P. 1-7.

163. Bostjancic, J. Getting to zero discharge: how to recycle that last bit of really bad wastewater / J. Bostjancic, R. Ludlum // Proceedings of the International Water Conference. Engineers Society of Western Pennsylvania. - 1996. – P. 290–295.
164. Breytus, A. Ion exchange membrane adsorption in Donnan dialysis / A. Breytus, D. Hasson, R. Semiat, H. Shemer // Separation and Purification Technology. - 2019. - №226. - P. 252–258.
165. Burbano, A. Demonstration of membrane zero liquid discharge for drinking water systems: a literature review. WERF 5T10 / A. Burbano, P. Brandhuber // Water Environment Research Foundation. - Alexandria, VA, 2012.
166. Camacho, L.M. Optimization of electrodialysis metathesis (EDM) desalination using factorial design methodology / L.M. Camacho, J.A. Fox, J.O. Ajedegba // Desalination. - 2017. - №403. - P. 136–143.
167. Campinas M. Assessing PAC contribution to the NOM fouling control in PAC/UF systems / M. Campinas, M.J. Rosa // Water Res. - 2010. - №44. - P. 1636-1644.
168. Campione, A. Electrodialysis for water desalination: a critical assessment of recent developments on process fundamentals, models and applications / A. Campione, L. Gurreri, M. Ciofalo, G. Micale, A. Tamburini, A. Cipollina // Desalination. 2018. - №434. - P. 121–160.
169. Charcosset, C. A review of membrane processes and renewable energies for desalination / C. Charcosset // Desalination. - 2009. - №245. - P. 214–231.
170. Chatkaew, T. Adsorption combined with ultrafiltration to remove organic matter from seawater / T. Chatkaew, L. Stephanie, C. Corinne // Water Res. 2011. - №45. - P. 6362–6370.
171. Chichirov, A.A. Electrodialysis concentration of highly mineralized wastes of water treatment plants modeling / A.A. Chichirov, N.D. Chichirova, A.A. Filimonova, A.I. Minibaev, L.I. Tolmachev // International Scientific and Practical Conference: Water Power Energy Forum 2018 IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science. – 2019. №288. - P. 1-6

172. Chichirov, A.A. Mathematical modeling and improvement of ion exchange water treatment energy-saving technologies in power engineering / A.A. Chichirov, N.D. Chichirova, A.A. Filimonova, O.E. Babikov // *Journal of Physics: Conference Series*. - 2020. - №1652 012027. - P. 1-5.

173. Chichirov, A.A. Potentiometric analysis of metastable carbonate water coolants of thermal power plants and heat supply systems. / A.A. Chichirov, A.A. Filimonova, B.A. Gilfanov, A.A. Gafiatullina, N.D. Chichirova // *International Scientific and Practical Conference: Water Power Energy Forum 2018 IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science*. – 2019. №288. - P. 1-5.

174. Chichirova, N.D. Analysis and design of technical water supply operation with cooling tower at the Naberezhnochelninsky power station / N.D. Chichirova, A.A. Chichirov, S.M. Vlasov // *Transaction of Academenergo*. - 2012. - №2. - P. 66-75.

175. Chichirova, N.D. Electromembrane recycling of highly mineralized alkaline blowdown water from evaporative water treatment plants at thermal power stations / N.D. Chichirova, A.A. Chichirov, A.I. Lyapin, A.I. Minibaev, Yu I. Silov, L.I. Tolmachev // *Thermal Engineering*. – 2016. - Vol. 63. - №14. P. 1046–1050.

176. Chichirova, N.D. Prospects of environmentally friendly thermal power plant development / N.D. Chichirova, A.A. Chichirov, I.H. Gaifullin, A.I. Lyapin, A.G. Korolev // *Transactions of Academenergo*. - 2010. - №4. - P. 33-53.

177. Chong, T.H. Implications of critical flux and cake enhanced osmotic pressure (CEOP) on colloidal fouling in reverse osmosis: experimental observations / T.H. Chong, F.S. Wong, A.G. Fane // *Journal of Membrane Science*. - 2008. - №314. - P. 101–111.

178. Choo K.-H. Iron and manganese removal and membrane fouling during UF in conjunction with prechlorination for drinking water treatment / K.-H. Choo, H. Lee, S.-J. Choi // *J. Membr. Sci.* - 2005. - №267. - P. 18-26.

179. Daniilidis, A. Experimentally obtainable energy from mixing river water, seawater or brines with reverse electrodialysis / A. Daniilidis, D.A. Vermaas, R. Herber, K. Nijmeijer // *Renew. Energy*. - 2014. - №64. - P. 123–131.

180. Davis, J.R. Production of acids and bases for ion exchange regeneration from dilute salt solutions using bipolar membrane electrodialysis / J.R. Davis, Y. Chen, J.C. Baygents, J. Farrell // *ACS Sustainable Chem. Eng.* - 2015. - №3 (9). - P. 2337–2342.
181. Deng, D. Water purification by shock electrodialysis: deionization, filtration, separation, and disinfection / D. Deng, W. Aouad, W.A. Braff, S. Schlumpberger, M.E. Suss, M.Z. Bazant // *Desalination.* - 2015. - №357. - P. 77–83.
182. Dong, B. Pretreatment and membrane hydrophilic modification to reduce membrane fouling / B. Dong // *Membranes.* - 2013. - №3. - P. 226-241.
183. Drewes, J.E. Fate of natural organic matter (NOM) during ground water recharge using reclaimed water / J.E. Drewes, P. Fox // *Water Science and Technology.* - 1999. - №40 (9). - P.241– 248.
184. Durham, B. Water reuse and zero liquid discharge: A sustainable water resource solution / B. Durham, M. Mierzelewski // *Water Sci. Technol.* – 2003. - №3 (4). - P. 97–103.
185. Elleucha, M.B.C. Phosphoric acid purification by a membrane process: electrodeionization on ion-exchange textiles / M.B.C. Elleucha, M.B. Amor, G. Pourcelly // *Sep. Purif. Technol.* - 2006. - №51. – P. 285–290.
186. Fan, L. Influence of the characteristics of natural organic matter on the fouling of microfiltration membranes / L. Fan, J.L. Harris, F.A. Roddick, N.A. Booker // *Water Research.* - 2001. - №35. - P. 4455–4463.
187. Farahbakhsh, K. A review of the impact of chemical pretreatment on lowpressure water treatment membranes / K. Farahbakhsh, C. Svrcek, R.K. Guest, D.W. Smith // *J. Environ. Eng. Sci.* - 2004. - №3. - P. 237-253.
188. Fernandez-Gonzalez, C. Electrodialysis with bipolar membranes for valorization of brines / C. Fernandez-Gonzalez, A. Dominguez-Ramos, R. Ibañez, A. Irabien // *Sep. Purif. Rev.* - 2016. - №45. - P. 275–287.
189. Fernandez-Gonzalez, C. Valorization of desalination brines by electrodialysis with bipolar membranes using nanocomposite anion exchange

membranes / C. Fernandez-Gonzalez, A. Dominguez-Ramos, R. Ibañez, Y. Chen, A. Irabien // *Desalination*. - 2017. - №406. - P. 16–24.

190. Fidaleo, M. Optimal strategy to model the electro dialytic recovery of a strong electrolyte / M. Fidaleo, M. Moresi // *J. Memb. Sci.* - 2005. - № 260 (1-2). - P. 90-111.

191. Filimonova, A.A. Express method for determining of organic substances matter in the production water of energy-technological complexes of thermal power plant – petrochemical enterprise / A.A. Filimonova, N.D. Chichirova, A.A. Chichirov, A.A. Batalova // *E3S Web of Conferences. SES-2019*. - 2019. - №124 (01018). - P. 1-4.

192. Filimonova, A.A. Industrial experiment on electro dialized separation of highly concentrated multicomponent technological solutions at thermal power plants / A.A. Filimonova, N.D. Chichirova, A.A. Chichirov, A.I. Minibaev // *E3S Web of Conferences. SES-2019*. - 2019. - №124 (01029). - P. 1-4.

193. Filimonova, A.A. Physical and chemical methods of organic impurities control in the feed water of the thermal power plants waste heat boilers / A.A. Filimonova, N.D. Chichirova, A.A. Chichirov, A.A. Batalova // *J. Phys. Conf. Ser.* – 2020. - № 1565 012028. - P.1-6.

194. Filimonova, A.A. Processing of alkaline wastewater of TPP evaporative water treatment plant with electromembrane methods / A.A. Filimonova, N.D. Chichirova, A.A. Chichirov, A.I. Minibaev, R.V. Buskin // *IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science*. – 2019. -№288. P. 1-5.

195. Filimonova, A.A. Study of methods and skill experience of diagnostics of the main heating network state diagnostics using a robotized diagnostic complex / A.A. Filimonova, A.G. Filimonov, N.D. Chichirova // *V International conference on information technologies in engineering education (Inforino)*. - Moscow, 2020. - P. 1-4.

196. Filimonova, A.A. Technologies of monitoring and cleaning of return manufacturing condensate in the energy-technological complex of thermal power

station – petrochemical facility / A.A. Filimonova, N.D. Chichirova, A.A. Chichirov, A.G. Filimonov // J. Phys. Conf. Ser. – 2020. - №1565 012027. - P.1-6.

197. Flemming, H.C. Antifouling strategies in technical systems – a short review / H.C. Flemming // Water Sci Technol. - 1996. - №34 (5–6). - P. 517-524.

198. Flemming, H.C. Biofouling – the Achilles heel of membrane processes / H.C. Flemming // Desalination. - 1997. - №113. - P. 215-225.

199. Flemming, H.C. Relevance of microbial extracellular polymeric substances (EPSs) – Part I: Structural and ecological aspects / H.C. Flemming, J. Wingender // Water Science and Technology. - 2001. - №43 (6). - P. 1–8.

200. Fritzmann, C. State-of the-art of reverse osmosis desalination / C. Fritzmann, J. Lowenberg, T. Wintgens, T. Melin // Desalination. – 2007. - №216 (1–3). – P. 1–76.

201. Gally, C.R. Electrodialysis for the tertiary treatment of municipal wastewater: Efficiency of ion removal and ageing of ion exchange membranes / C.R. Gally, T. Benvenuti, C.D.M. Da Trindade, M.A.S. Rodrigues, J. Zoppas-Ferreira, V. Pérez-Herranz, A.M. Bernardes // J. Environ. Chem. Eng. - 2018. - №6. – P. 5855–5869.

202. Galvanin, F. Chemical engineering research and design optimal design of experiments for parameter identification in electrodialysis models / F. Galvanin, R. Marchesini, M. Barolo, F. Bezzo, M. Fidaleo // Chem. Eng. Res. Design. - 2015. - №5. - P. 107–119.

203. Gao, W. Membrane fouling control in ultrafiltration technology for drinking water production: A review / W. Gao // Desalination. - 2011. - №272. - P. 1-8.

204. Ghaffour, N. Technical review and evaluation of the economics of water desalination: Current and future challenges for better water supply sustainability / N. Ghaffour, T.M. Missimer, G.L. Amy // Desalination. – 2013. - №. 309. – P. 197–207.

205. Gingerich, D. Fundamental challenges and engineering opportunities in flue gas desulfurization wastewater treatment at coal fired power plants / D. Gingerich, E.J. Grol, M.S. Mauter // Environ. Sci-Wat. Res. - 2018. - №4. - P. 909–915.

206. Gioli, P. High quality water from refinery waste / P. Gioli, G.E. Silingardi, G. Ghiglio // *Desalination*. - 1987. - №67. - P. 271-282.
207. Gong, Y. Process simulation of desalination by electrodialysis of an aqueous solution containing a neutral solute / Y. Gong, X.L. Wang, L.X. Yu // *Desalination*. - 2005. - №172 (2). - P. 157-172.
208. Grant, S.B. Taking the "waste" out of "wastewater" for human water security and ecosystem sustainability / S.B. Grant, J.D. Saphores, D.L. Feldman // *Science*. – 2012. - №337 (6095). – P. 681–686.
209. Greenlee, L.F. Reverse osmosis desalination: Water sources, technology, and today's challenges / L.F. Greenlee, D.F. Lawler, B.D. Freeman, B. Marrot, P. Moulin // *Water Res.* – 2009. - №43 (9). – P. 2317–2348.
210. Grobmyer, W.P. Reusing cooling water in an electric power plant / W.P. Grobmyer, M.J. Wilson, J.F. Hancock, M.L. Kurtz // *American water works association journal*. - 1983. - №3. - P. 119-123.
211. Guoa, W. A mini-review on membrane fouling / W. Guoa, H.-H. Ngoa, J. Lib // *Bioresource Technology*. - 2012. - №122. - P. 27–34.
212. Gurreri, L. Electrodialysis for wastewater treatment—Part II: Industrial effluents. Current Trends and Future Developments on (Bio-) Membranes Membrane Technology for Water and Wastewater Treatment - Advances and Emerging Processes / L. Gurreri, A. Cipollina, A. Tamburini. - Oxford, UK: Elsevier BV, 2020. – P. 195-241.
213. Handojo, L. Electro-membrane processes for organic acid recovery / L. Handojo, A.K. Wardani // *RSC Adv.* - 2019. - № 9. - P. 7854 –7869.
214. Hasson, D. Potential of Donnan dialysis water purification processes / D. Hasson, R. Semiat, H. Shemer // *Desalination and Water Treatment*. – 2017. - №69. – P. 12–17.
215. Havelka, J. Electrodialysis-based zero liquid discharge in industrial wastewater treatment / J. Havelka, H. Fárová, T. Jiříček, T. Kotala, J. Kroupa // *Water Sci. Technol.* - 2019. - №79 (8). - P. 1580–1586.

216. Hoek, E.M.V. Cake-enhanced concentration polarization: a new fouling mechanism for salt-rejecting membranes / E.M.V. Hoek, M. Elimelech // *Environmental science and technology*. - 2003. - №37 (24). - P. 5581–5588.
217. Hoekstra, A.Y. Water scarcity challenges to business. / A.Y. Hoekstra // *Nat. Clim. Change*. – 2014. - №4 (5). – P. 318–320.
218. Hong, J.G. Advanced nanomaterials for membrane synthesis and its applications: book / J.G. Hong, H. Gao, L. Gan, X. Tong, C. Xiao, S. Liu, B. Zhang, Y. Chen. - London: Elsevier Inc., 2019. - P. 295-316.
219. Howe, K.J. Fouling of microfiltration and ultrafiltration membranes by natural waters / K.J. Howe, M.M. Clark // *Environmental Science & Technology*. - 2002. - №36 (16). - P. 3571–3576.
220. Hughes, M. Electrodialysis reversal at Tutuka power station, RSA seven years design and operating experience / M. Hughes, A.E. Raubenheimer, A.J. Viljoen // *Water Sci. Technol.* - 1992. - №25. - P. 277-289.
221. Ibañez, R. Acid and base recovery from softened reverse osmosis (RO) brines. Experimental assessment using model concentrates / R. Ibañez, A. Pérez-González, P. Gómez, A.M. Urriaga, I. Ortiz // *Desalination*. - 2013. - № 309. - P. 165–170.
222. Jegatheesan, V. Effects of natural organic compounds on the removal of organic carbon in coagulation and flocculation processes / V. Jegatheesan // *Water sci. technol. water supply*. - 2002. - № 2(5–6). - P. 473-479.
223. Jiang, C. Complexation electrodialysis as a general method to simultaneously treat wastewaters with metal and organic matter / C. Jiang, H. Chen // *Chemical Engineering Journal*. - 2018. - №348. - P. 952-959.
224. Jiang, S. A review of reverse osmosis membrane fouling and control strategies / S. Jiang, Y. Lib, B.P. Ladewig // *Science of the total environment*. - 2017. - №595. - P.567–583.
225. Jiang, Y.L. Urban water resources quota management: The core strategy for water demand management in China / Y.L. Jiang, Y.S. Chen, T. Younos, H.Q. Huang, J.P. He // *Ambio*. – 2010. - №39 (7). – P. 467–475.

226. Johannsen, P. High pressure reverse osmosis for wastewater minimization and zero liquid discharge applications / P. Johannsen, R. Karlapudi, G. Reinhold // *Desalination*. - 2006. - №199. - P. 84 – 85.
227. Joo, S.H. Review Novel technologies for reverse osmosis concentrate treatment / S.H. Joo, B. Tansel // *Journal of environmental management*. - 2015. - №150. - P. 322-335.
228. Kabay, N. Separation of monovalent and divalent ions from ternary mixtures by electrodialysis / N. Kabay, H. Kahveci, Ö. Ipek, M. Yüksel // *Desalination*. - 2006. - №198. - P. 74-83.
229. Katsoyiannis, A. Production of demineralized water for use in thermal power stations by advanced treatment of secondary wastewater effluent / A. Katsoyiannis, P. Gkotsis, M. Castellana // *Journal of environmental management*. – 2017. - V. 190. - P. 132-139.
230. Kennedy, M. Effects of coagulation on filtration mechanisms in dead-end ultrafiltration / M. Kennedy, L. Zhizhong, E. Febrina, S. van Hoof, J. Shippers // *Water Science and Technology. Water Supply*. - 2003. - №3 (5). - P. 109–116.
231. Keramati, N. Effect of operating parameters on NaOH recovery from waste stream of Merox tower using membrane systems: electrodialysis and electrodeionization processes / N. Keramati, A. Moheb, M.R. Ehsani // *Desalination*. – 2010. - №259. – P. 97–102.
232. Kim, D.H. A review of desalting process techniques and economic analysis of the recovery of salts from retentates / D.H. Kim // *Desalination*. - 2011. - №270. P. 1–8.
233. Kim, J. Effect of ozone dosage and hydrodynamic conditions on the permeate flux in a hybrid ozonation–ceramic ultrafiltration system treating natural waters / J. Kim, S.H.R. Davies, M.J. Baumann, V.V. Tarabara, S.J. Masten // *J. Membr. Sci.* - 2008. - №311.- P. 165-172.
234. Kim, J.O. Development of novel wastewater reclamation system using microfiltration with advanced new membrane material and electrodialysis / J.O. Kim,

J.T. Jeong, S.K. Kim, R.H. Kim, Y.J. Lee // Mater Sci. Forum. - 2006. - № 510–511. - P. 586–589.

235. Kipton, H. Solubility and fractionation of humic acids effect of pH and ionic medium / H. Kipton, J. Powell, R.M. Town // Analytica chimica acta. - 1992. - №267. - P.47–54.

236. Koprivnjak, J.F. Coupling reverse osmosis with electro dialysis to isolate natural organic matter from fresh waters / J.F. Koprivnjak, E.M. Perdue, P.H. Pfromm // Water Res. - 2006. - №4. - P.3385–3392.

237. Korngold, E. Electro dialysis of brine solutions discharged from an RO plant / E. Korngold, L. Aronov, N. Daltrophe // Desalination. - 2009. – №242. – P. 215–227.

238. Koter, S. A new model for characterization of bipolar membrane electro dialysis of brine / Koter S., Warszawski A. // Desalination. - 2006. - №198. - P. 111–123.

239. Koter, S. Electric transport of sulfuric acid through anion-exchange membranes in aqueous solutions / S. Koter, M. Kultys // J. Memb. Sci. - 2008. - № 318 (1-2). - P. 467-476.

240. Koter, S. Electromembrane processes in environment protection / Koter S., Warszawski A. // Polish journal of environmental studies. - 2000. - №1 (9). - P. 45-56.

241. Koter, S. Transport of simple electrolyte solutions through ion-exchange membranes – the capillary model / S. Koter // J. Memb. Sci. - 2002. - № 206 (1-2). - P. 201-215.

242. Kraaijeveld, G. Modelling electro dialysis using the Maxwell-Stefan description / G. Kraaijeveld, V. Sumberova, S. Kuindersma, H. Wesselingh // Chem. Eng. J. Biochem. Eng. J. - 1995. - №57 (2). - P. 163-176.

243. Kwon, K. Parametric study of reverse electro dialysis using ammonium bicarbonate solution for low-grade waste heat recovery / K. Kwon, B.H. Park, D.H. Kim, D. Kim // Energy Convers. Manag. - 2015. - №103. - P. 104–110.

244. Lay, W.C.L. Impacts of salinity on the performance of high retention membrane bioreactors for water reclamation: a review / W.C.L. Lay, Y. Liu, A.G. Fane // *Water Research*. - 2010. - №44. - P. 21–40.
245. Le Gouellec, Y.D.S. Calcium sulfate (gypsum) scaling in nanofiltration of agricultural drainage water / Y.D.S. Le Gouellec, M. Elimelech // *J Membr Sci*. - 2002. - №205. - P. 279.
246. Lee, S. Influence of colloidal fouling and feed water recovery on salt rejection of RO and NF membranes / S. Lee, J. Cho, M. Elimelech // *Desalination*. - 2004. - №160 (1). – P. 1–12.
247. Levine, A.D. Size distributions of particulate contaminants in wastewater and their impact on treatability / A.D. Levine, G. Tchobanoglous, T. Asano // *Water Res*. - 1991. - №25. - P. 911-922.
248. Li, Q. Organic fouling and chemical cleaning of nanofiltration membranes: measurements and mechanisms / Q. Li, M. Elimelech // *Environmental Science and Technology*. - 2004. - №38 (17). - P.4683–4693.
249. Li, Y.-S. Cleaning effects of oxalic acid under ultrasound to the used reverse osmosis membranes with an online cleaning and monitoring system / Y.-S. Li, L.-C. Shi, X. Gao, J.-G. Huang // *Desalination*. - 2016. - №390. - P. 62–71.
250. Liang, H. Cleaning of fouled ultrafiltration (UF) membrane by algae during reservoir water treatment / H. Liang, W. Gong, J. Chen, G. Li // *Desalination*. - 2008. - №220. - P. 267–272.
251. Logan, B.E. Membrane-based processes for sustainable power generation using water / B.E. Logan, M. Elimelech // *Nature*. - 2012. - №488. - P. 313–319.
252. Luo, J. Diffusion dialysis-concept, principle and applications / J. Luo, C. Wu, T. Xu, Y. Wu // *Journal of Membrane Science*. – 2011. - №366. - P. 1-16.
253. Mahmoud, A. An evaluation of a hybrid ion exchange electro dialysis process in the recovery of heavy metals from simulated dilute industrial wastewater / A. Mahmoud, A.F.A. Hoadley // *Water Res*. - 2012. - №46 (10). - P. 3364 - 3376.

254. Marder, L. Removal of cadmium and cyanide from aqueous solutions through electro dialysis / L. Marder, G.O. Sulzbach, A.M. Bernardes, J. Zoppas Ferreira // *J. Braz. Chem. Soc.* - 2003. - №14 (4). - P. 610-615.

255. Mavrov, V. Desalination of surface water to industrial water with lower impact on the environment part 4: treatment of effluents from water desalination stages for reuse and balance of the new technological concept for water desalination / V. Mavrov, H. Chmiel, B. Heitele, F. Rögener // *Desalination.* - 1999. - №124. - P. 205–216.

256. McGovern, R.K. Hybrid electro dialysis reverse osmosis system design and its optimization for treatment of highly saline brines / R.K. McGovern, S.M. Zubair, J.H. Lienhard // *IDA Journal of Desalination and Water Reuse.* - 2014. - №1. - P. 15–23.

257. Mei, Y. Recent developments and future perspectives of reverse electro dialysis technology: A review / Y. Mei, C.Y. Tang // *Desalination.* - 2018. - №425. - P. 156–174.

258. Merkel, A. The use of electro dialysis for recovery of sodium hydroxide from the high alkaline solution as a model of mercerization wastewater / A. Merkel, A.M. Ashrafia, M. Ondrušek // *Journal of water process engineering.* - 2017. - № 20. - P. 123–129.

259. Nataraj, S.K. Potential application of an electro dialysis pilot plant containing ion-exchange membranes in chromium removal / S.K. Nataraj, K.M. Hosamani, T.M. Aminabhavi // *Desalination.* - 2007. - №1–3. (217). - P. 181–190.

260. Neilly, A. Evaluating the potential for zero discharge from reverse osmosis desalination using integrated processes - A review / A. Neilly, V. Jegatheesan, L. Shu // *Desalin. Water Treat.* – 2009. - №11 (1–3). – P. 58–65.

261. Ortiz, J.M. Brackish water desalination by electro dialysis: batch recirculation operation modeling / J.M. Ortiz, J.A. Sotoca, E. Expósito, F. Gallud, V. García-García, V. Montiel, A. Aldaz // *J. Memb. Sci.* - 2005. - № 252. - P. 65–75.

262. Pandey, S.R. Fouling in reverse osmosis (RO) membrane in water recovery from secondary effluent: a review / S.R. Pandey // *Rev Environ Sci Biotechnol.* - 2012. - №11. - P. 125-145.

263. Pedersen-Bjergaard, S. Electromembrane extraction—Recent trends and where to go / S. Pedersen-Bjergaard, C. Huanga, A. Gjelstada // *Journal of pharmaceutical analysis.* - 2017. - №7. - P. 141–147.

264. Qiao, X. Coagulation pretreatment for a large-scale ultrafiltration process treating water from the Taihu River / X. Qiao, Z. Zhang, W. Nongcun, V. Wee, M. Low, C.S. Loh, Ng. T. Hing // *Desalination.* - 2008. - №230. - P. 305-313.

265. Qin, J.J. Development of novel backwash cleaning technique for reverse osmosis in reclamation of secondary effluent / J.J. Qin, M.H. Oo, K.A. Kekre, B. Liberman // *J. Membr. Sci.* - 2010. - №346. - P. 8–14.

266. Quagraine, E.K. Two decades constructed wetland experience in treating municipal effluent for power plant cooling at the shand power station, saskpower part IV: The effect of seasonal changes in temperature, rainfall, plant growth and influent concentration on ammonia and nitrate removal / E.K. Quagraine, B. Duncan // *Journal of water sustainability.* – 2017. - №7. - P. 139-182.

267. Reig, M. Integration of nanofiltration and bipolar electro dialysis for valorization of seawater desalination brines: production of drinking and waste water treatment chemicals / M. Reig, S. Casas, O. Gibert, C. Valderrama, J.L. Cortina // *Desalination.* - 2016. - №382. - P. 13–20.

268. Reig, M. Selectrodialysis and bipolar membrane electro dialysis combination for industrial process brines treatment: monovalent-divalent ions separation and acid and base production / M. Reig, C. Valderrama, O. Gibert, J.L. Cortina // *Desalination.* - 2016. - №399. - P. 88–95.

269. Ridgway, H.F. Membrane biofouling in water treatment / H.F. Ridgway // *Membrane processes.* - NY: McGraw Hill, 1996.

270. Rijnaarts, T. Divalent cation removal by Donnan dialysis for improved reverse electro dialysis / T. Rijnaarts, N.T. Shenkute, J.A. Wood, W.M. de Vos, K. Nijmeijer // *ACS Sustain. Chem. Eng.* - 2018. - №6. - P. 7035–7041.

271. Rijnaarts, T. Role of anion exchange membrane fouling in reverse electro dialysis using natural feed waters / T. Rijnaarts, J. Moreno, M. Saakes, W.M. deVos, K. Nijmeijer // *Colloids and Surfaces A*. - 2019. - № 560. - P. 198–204.
272. Rosenberger, S. Filterability of activated sludge in membrane bioreactors / S. Rosenberger, M. Kraume // *Desalination*. - 2002. - №146. - P.373–379.
273. Salgot, M. Wastewater treatment and water reuse / M. Salgot, M. Folch, S.S. Unit / *Curr. Opin. Environ. Sci. Heal.* - 2018. - №2. – P. 64–74.
274. Sata, T. Ion exchange membranes preparation, characterization, modification, application / T. Sata. - Cambridge, UK: Royal society of chemistry, 2002. - P. 314.
275. Scarazzato, T. Treatment of wastewaters from cyanide-free plating process by electro dialysis / T. Scarazzato, D. Cardoso, D. Croce, R. Espinosa // *J. Cleaner Prod.* - 2015. - №91. - P. 241-250.
276. Scarazzato, T. Water reclamation and chemicals recovery from a novel cyanide-free copper plating bath using electro dialysis membrane process / T. Scarazzato, Z. Panossian, J.A.S.S. Tenório, V. Pérez-herranz, D.C.R.R. Espinosa // *Desalination*.- 2018. - №436. - P. 114–124.
277. Schäfer, A.I. Nano-filtration – principle and applications / A.I. Schäfer // Elsevier Advanced Technology. - 2005. - P. 1-543.
278. Schlumpberger, S. Scalable and continuous water deionization by shock electro dialysis / S. Schlumpberger, N.B. Lu, M.E. Suss, M.Z. Bazant // *Environ. Sci. Technol. Lett.* - 2015. - №2. - P. 367–372.
279. Schneider, R.P. Analysis of foulant layer in all elements of an RO train / R.P. Schneider // *J. Membr Sci.* - 2005. - №261. - P. 152-162.
280. Schwarzenbach, R.P. Global water pollution and human health / R.P. Schwarzenbach, T. Egli, T.B. Hofstetter // *Annu. Rev. Env Resour.* – 2010. - №35. - P. 109–136.
281. Seigworth, A. Case study: Integrating membrane processes with evaporation to achieve economical zero liquid discharge at the Doswell Combined

Cycle Facility / A. Seigworth, R. Ludlum, E. Reahl // *Desalination*. – 1995. - V. 102, №1–3. - P. 81-86.

282. She, Q. Membrane fouling in osmotically driven membrane processes: a review / Q. She, R. Wang, A.G. Fane, C.Y. Tang // *J. Membr. Sci.* - 2016. - №499. - P. 201–233.

283. Shirazi, S. Inorganic fouling of pressure-driven membrane processes – a critical review / S. Shirazi, C.J. Lin, D. Chen // *Desalination*. - 2010. - №250. - P.236–248.

284. Shon, H.K. Effluent organic matter (EfOM) in wastewater: constituents, effects, and treatment / H.K. Shon // *Critical reviews in environmental science and technology*. - 2006. - №36(4). - P. 327–374.

285. Shon, H.K. Membrane technology for organic removal in wastewater: Water and wastewater treatment technologies, in encyclopedia of life support systems (EOLSS) / H.K. Shon, S. Vigneswaran, J. Kandasamy, J. Cho. – Oxford, UK: Eolss Publishers, 2009.

286. Slesarenko, V.V. Electrodialysis and reverse osmosis membrane plants at power stations / V.V. Slesarenko // *Desalination*. – 2003. - №158. – P. 303-311.

287. Sohrabi, M.R. Chemical cleaning of reverse osmosis and nanofiltration membranes fouled by licorice aqueous solutions / M.R. Sohrabi, S.S. Madaeni, M. Khosravi, A.M. Ghaedi // *Desalination*. - 2011. - №267. - P. 93–100.

288. Strathmann, H. Electrodialysis, a mature technology with a multitude of new applications / H. Strathmann // *Desalination*. - 2010. - №264. - P. 268–288.

289. Strathmann, H. Ion-exchange membrane separation processes / H. Strathmann. - Oxford, UK: Elsevier BV, 2004. - P. 360.

290. Strauss, S.D. Zero discharge firmly entrenched as a power plant design strategy / S.D. Strauss // *Power*. - 1994. - №10. - P. 41-48.

291. Subramani, A. Emerging desalination technologies for water treatment: a critical review / A. Subramani, J.G. Jacangelo / *Water Res.* - 2015. - №75. – P. 164–187.

292. Sweity, A. The influence of antiscalants on biofouling of RO membranes in seawater desalination / A. Sweity, Y. Oren, Z. Ronen, M. Herzberg // *Water Res.* - 2013. - №47. - P. 3389–3398.
293. Tado, K. An analysis on ion transport process in electrodialysis desalination / K. Tado, F. Sakai, Y. Sano, A. Nakayama // *Desalination.* - 2016. - №378. - P. 60–66.
294. Tamburini, A. Reverse electrodialysis heat engine for sustainable power production / A. Tamburini, M. Tedesco, A. Cipollina, G. Micale, M. Ciofalo, M. Papapetrou, W. Van Baak, A. Piacentino // *Appl. Energy.* - 2017. - №206. - P. 1334–1353.
295. Tamburini, A. Salinity gradient engines / A. Tamburini, A. Cipollina, M. Papapetrou, A. Piacentino, G. Micale // *Sustain. Energy From Salin. Gradients.* - 2016. - P. 219–256.
296. Tamminen, A. Application of a three-dimensional ion-exchange electrolyte in the deoxygenation of low-conductivity water / A. Tamminen, K. Vuorilehto // *J. Appl. Electrochem.* - 1997. - №27. - P. 1095-1099.
297. Tanaka, Y. Ion exchange membranes: fundamentals and applications / Y. Tanaka. - Oxford, UK: Elsevier BV, 2007. - P. 522.
298. Tanaka, Y. Ion exchange membranes: fundamentals and applications / Y. Tanaka. - Oxford, UK: Elsevier BV, 2015. - P. 522.
299. Tang, S. Role of dissolved organic matters (DOM) in membrane fouling of membrane bioreactors for municipal wastewater treatment / S. Tang, Z. Wang, Z. Wu, Q. Zhou // *Journal of Hazardous Materials.* - 2010. - №178. - P.377–384.
300. Tedesco, M. Reverse electrodialysis with saline waters and concentrated brines: a laboratory investigation towards technology scale-up / M. Tedesco, E. Brauns, A. Cipollina, G. Micale, P. Modica, G. Russo, J. Helsen // *J. Membr. Sci.* - 2015. - № 492. - P. 9–20.
301. Thompson, B.E. A mechanistic model for electrochemical nutrient recovery systems / B.E. Thompson, C.M. Mehta, J. Radjenovic, D.J. Batstone // *Water Res.* - 2016. - №94. - P. 176-186.

302. Tian, W. Optimal treatment of hypersaline industrial wastewater via bipolar membrane electrodialysis / W. Tian, X. Wang, C. Fan, Z. Cui // ACS Sustainable Chem. Eng. - 2019. - №7. - P. 12358–12368.
303. Tong, T. The global rise of zero liquid discharge for wastewater management: drivers, technologies, and future directions / T. Tong, M. Elimelech // Environ. Sci. Technol. - 2016. - №50. - P. 6846–6855.
304. Tran, A.T.K. Phosphate pre-concentrate from wastewater for phosphate recovery by selectrodialysis / A.T.K. Tran // 3rd International conference on green technology and sustainable development. - 2016. - P. 55–58.
305. Tufa, R. Integrated membrane distillation-reverse electrodialysis system for energy efficient sea water desalination / R. Tufa, Y. Noviello // Applied Energy. - 2019. - № 253. - P. 1-13.
306. Turek, M. Energy consumption and gypsum scaling assessment in a hybrid nanofiltration-reverse osmosis-electrodialysis system / M. Turek, K. Mitko, E. Laskowska // Chemical Engineering & Technology. - 2018. - №2. – P. 392-400.
307. Van der Bruggen, B. Electrodialysis and nanofiltration of surface water for subsequent use as infiltration water / B. Van der Bruggen, R. Milis, C. Vandecasteele, P. Bielen, E. van San, K. Huysman // Water Res. - 2003. - №37. - P. 3867–3874.
308. van Egmond, W.J. Performance of an environmentally benign acid base flow battery at high energy density / W.J. van Egmond, M. Saakes, I. Noor, S. Porada, C.J.N. Buisman, H.V.M. Hamelers // Int. J. Energy Res. - 2018. - №42. - P. 1524-1535.
309. van Egmond, W.J. The concentration gradient flow battery as electricity storage system: technology potential and energy dissipation / W.J. van Egmond, M. Saakes, S. Porada, T. Meuwissen, C.J.N. Buisman, H.V.M. Hamelers // J. Power Sources. - 2016. - № 325. - P. 129–139.
310. Van Hoof, S.C.J.M. Performing a membrane autopsy / S.C.J.M. Van Hoof, J.G. Minnery, B. Mack // The international desalination and water reuse. - 2002. - №11 (4). - P.40–46.

311. Vanoppen, M. Increasing RO efficiency by chemical-free ion-exchange and Donnan dialysis: principles and practical implications / M. Vanoppen, G. Stoffels, C. Demuytere, W. Bleyaert, A.R.D. Verliefde // *Water Res.* - 2015. - № 80. - P. 59–70.
312. Veerman, J. Reverse electro dialysis: performance of a stack with 50 cells on the mixing of sea and river water / J. Veerman, M. Saakes, S.J. Metz, G.J. Harmsen // *J. Membr. Sci.* - 2009. - №327. - P. 136–144.
313. Venzke, C.D. Increasing water recovery rate of membrane hybrid process on the petrochemical wastewater treatment / C.D. Venzke, A. Giacobbo, J.Z. Ferreira // *Process. Saf. Environ. Prot.* – 2018. - №117. – P. 152-158.
314. Venzke, C.D. Integrated membrane processes (EDR-RO) for water reuse in the petrochemical industry / C.D. Venzke, A. Giacobbo, C.R. Klauck // *J. Membr. Sci. Res.* – 2018. - №4. – P. 218-226.
315. Vermaas, D.A. Doubled power density from salinity gradients at reduced intermembrane distance / D.A. Vermaas, M. Saakes, K. Nijmeijer // *Environ. Sci. Technol.* - 2011. - №45. - P. 7089–7095.
316. Visual MINTEQ [Электронный ресурс]: A free equilibrium speciation model. - Режим доступа: <http://www2.lwr.kth.se/English/OurSoftware/vminteq>
317. Vlasov, S.M. Physical modeling of stabilization water processes of reverse cooling system the thermal power plant / S.M. Vlasov, A.A. Chichirov, N.D. Chichirova, A.A. Filimonova, A.S. Vinogradov // *Journal of Physics: Conference Series.* - 2017. - №891. - C. 1-5.
318. Volgin, V.M. Ionic transport through ion-exchange and bipolar membranes / V.M. Volgin, A.D. Davydov // *J. Memb. Sci.* - 2005. - №259 (1-2). - P. 110-121.
319. Vorosmarty, C.J. Global threats to human water security and river biodiversity / C.J. Vorosmarty, P.B. McIntyre, M.O. Gessner // *Nature.* – 2010. - №467 (7315). - P. 555–561.
320. Vrouwenvelder, J.S. Diagnosis of fouling problems of NF and RO membrane installations by a quick scan / J.S. Vrouwenvelder, D. van der Kooij // *Desalination.* - 2003. - №153. - P. 121– 124.

321. Vrouwenvelder, J.S. Phosphate limitation to control biofouling / J.S. Vrouwenvelder, F. Beyer, K. Dahmani, N. Hasan, G. Galjaard, J.C. Kruithof, M.C.M. Van Loosdrecht // *Water Research*. - 2010. - № 44. - P. 3454–3466.
322. Walker, S. Treatment of model inland brackish groundwater reverse osmosis concentrate with electrodialysis-Part I: Sensitivity to superficial velocity / S. Walker, Y. Kim, D.F. Lawler // *Desalination*. - 2014. - №344. - P. 152–162.
323. Wang, M. A zero-liquid-discharge scheme for vanadium extraction process by electrodialysis-based technology / M. Wang, H. Xing, Y. Jia, Q. Ren / *J. Hazard. Mater.* - 2015. - №300. – P. 322–328.
324. Wang, M. The reclamation of brine generated from desalination process by bipolar membrane electrodialysis / M. Wang, K. Kai Wang, Y.-X. Jia, Q. Chun Ren // *J. Membr. Sci.* - 2014. - № 452. - P. 54–61.
325. Wang, X. Ozonation pretreatment for ultrafiltration of the secondary effluent / X. Wang, L. Wang, Y. Liu, W. Duan // *J. Membr. Sci.* - 2007. - №287. - P. 187-191.
326. Ward, A.J. Nutrient recovery from wastewater through pilot scale electrodialysis / A.J. Ward, K. Arola, E. Thompson, C.M. Mehta, D.J. Batstone // *Water Res.* - 2018. - №135. - P. 57–65.
327. Wei, C. Recovery of H₂SO₄ from an acid leach solution by diffusion dialysis / C. Wei, X. Li, Z. Deng, G. Fan, M. Li, C. Li // *Journal of Hazardous Materials*. - 2010. - №176. - P. 226–223.
328. Xevgenos, D. An overview on desalination & sustainability: renewable energy-driven desalination and brine management / D. Xevgenos, K. Moustakas, D. Malamis, M. Loizidou // *Desalin. Water Treat.* - 2016. - №57. – P. 2304–2314.
329. Xie, R.J. Fouling assessment in a municipal water reclamation reverse osmosis system as related to concentration factor / R.J. Xie, M.J. Gomez, Y.J. Xing, P.S. Klose // *Journal of environmental engineering and science*. - 2004. - №3 (1). - P. 61–72.
330. Xu, P. Fouling of nanofiltration and reverse osmosis membranes during municipal wastewater reclamation: membrane autopsy results from pilot-scale

investigations / P. Xu, C. Bellona, J.E. Drewes // J Membr Sci. - 2010. - №353(1–2). P. - 111-121.

331. Xu, T. Electrodialysis-based separation technologies: a critical review / P. Xu, C. Bellona, J.E. Drewes // AIChE Journal. - 2008. - №1 (54). - P. 3147-3159.

332. XZERO, 2019. Everything to zero. [WWW Document]. URL. <https://www.xzero.se/en/the-xzero-system/>, 2019.

333. Yan, Z.-Q. Selective separation of chloride and sulfate by nanofiltration for high saline wastewater recycling / Z.-Q. Yan, L.-M. Zeng, Q. Li, T.-Y. Liu, H. Matsuyama, X.-L. Wang // Sep. Purif. Technol. - 2016. - №166. – P. 135–141.

334. Yang, H.L. Characteristics of RO foulants in a brackish water desalination plant / H.L. Yang, C. Huang, J.R. Pan // Desalination. - 2008. - №220. - P.353-358.

335. Yang, L. Desalination of concentrated wastewater from reverse osmosis by bipolar membrane electrodialysis / L. Yang, J. Yao, J. Wang // Desalin. Water treat. - 2017. - №98. - P. 108–114.

336. Yang, Y. An innovative beneficial reuse of seawater concentrate using bipolar membrane electrodialysis / Y. Yang, X. Gao, A. Fan, L. Fu, C. Gao // J. Membr. Sci. - 2014. - №449. - P. 119–126.

337. Yaqub, M. Zero-liquid discharge (ZLD) technology for resource recovery from wastewater: A review / M. Yaqub, W. Lee // Science of the total environment. - 2019. - №681. - P. 551 –563.

338. Ye, W. Environmental evaluation of bipolar membrane electrodialysis for NaOH production from wastewater: Conditioning NaOH as a CO₂ absorbent / W. Ye, J. Huang, J. Lin // Separation and Purification Technology. – 2015. - №144. – P. 206–214.

339. Yiantsios, S.G. The effect of colloid stability on membrane fouling / S.G. Yiantsios, A.J. Karabelas // Desalination. - 1998. - №118. - P.143–152.

340. You, S.H. Effect and mechanism of ultrafiltration membrane fouling removal by ozonation / S.H. You // Desalination. - 2007. - №202. - P. 224-230.

341. YoungHong, L.I. Effects of coagulation on submerged ultrafiltration membrane fouling caused by particles and natural organic matter (NOM) / L.I.

YoungHong, J. Wang, W. Zhang, X.J. Zhang, C. Chen // Environ. Eng. - 2011. - №56. - P.584–590.

342. Younos, T. Environmental issues of desalination / T. Younos // J. Contemp. Water Res. Educ. - 2005. - №132. – P. 11–18.

343. Yuan, W. Humic acid fouling during microfiltration / W. Yuan, A.L. Zydney // Journal of Membrane Science. - 1999. - №157. - P.1–12.

344. Zhang, C. Revealing water stress by the thermal power industry in China based on a high spatial resolution water withdrawal and consumption inventory / C. Zhang, L. Zhong, X. Fu, J. Wang, Z. Wu // Environ. Sci. Technol. – 2016. - №50 (4). – P. 1642–1652.

345. Zhang, J. An economical process to recover sulfuric acid and tetrabutylammonium ions from acidic saline wastewater with organics / J. Zhang, D. Niu, X. Zhang, S. Hu // Desalin. Water Treat. - 2018. - №129. - P. 149–159.

346. Zhang, M.M. Fouling and natural organic matter removal in adsorbent/membrane systems for drinking water treatment / M.M. Zhang, C. Li, M.M. Benjamin, Y.J. Chang // Environmental science and technology. - 2003. - №37 (8). - P.1663–1669.

347. Zhang, Y. Current trends and future developments on (bio-) membranes / Y. Zhang, T. Rottier, B. Meesschaert - Oxford, UK: Elsevier, 2019. - P. 1-19.

348. Zhang, Y. Phosphate separation and recovery from wastewater by novel electro dialysis / Y. Zhang, E. Desmidt, A. Van Looveren, L. Pinoy, B. Meesschaert, B. Van Der Bruggen // Environ. Sci. Technol. - 2013. - №47 (11). - P. 5888-5895.

349. Zhang, Y. RO concentrate minimization by electro dialysis: techno-economic analysis and environmental concerns / Y. Zhang, K. Ghyselbrecht, R. Vanherpe, B. Meesschaert, L. Pinoy, B. Van der Bruggen // J. Environ. Manag. - 2012. - №107. P. - 28–36.

350. Zhang, Y. Selectrodialysis: fractionation of divalent ions from monovalent ions in a novel electro dialysis stack / Y. Zhang, S. Paepen, L. Pinoy, B. Meesschaert, B. Van Der Bruggen // Sep. Purif. Technol. - 2012. - №88. - P. 191–201.

351. Zhang, Y.F. Fracsis: ion fractionation and metathesis by a NF-ED integrated system to improve water recovery / Y.F. Zhang, L. Liu, J. Du, R. Fu, B. Van der Bruggen, Y. Zhang // *J. Membr. Sci.* - 2017. - №523. - P. 385–393.

352. Zhou, H. Advanced technologies in water and wastewater treatment / H. Zhou, D.W. Smith // *Journal of Environmental Engineering and Science.* - 2002. - №1. - P.247–264.

353. Zolotarev, P.P. Treatment of waste water for removing heavy metals by membrane distillation / P.P. Zolotarev, V.V. Ugrozov, I.B. Volkina, V.M. Nikulin // *J. Hazard. Mater.* - 1994. - №37. – P. 77–82.

354. Zourmand, Z. Mass transfer modeling of desalination through an electro dialysis cell / Z. Zourmand, F. Faridirad, N. Kasiri, T. Mohammadi // *Desalination.* - 2015. - №359. - P. 41–51.

АО «ТАТЭНЕРГО»

ЗАМЕСТИТЕЛЬ
ГЕНЕРАЛЬНОГО ДИРЕКТОРА -
ТЕХНИЧЕСКИЙ ДИРЕКТОР

Республика Татарстан, 420021
Казань, ул. М.Салимжанова, 1
Телефон (843) 291-86-59

№ _____

На № _____ от _____

Акт внедрения результатов

Акт внедрения в АО «Татэнерго»

результатов диссертационной работы
Филимоновой Антонины Андреевны
«Концепция создания ресурсосберегающих малосточных малоотходных технологий водопользования энерготехнологических систем на газомазутном топливе»

В АО «Татэнерго» (филиалы АО «Татэнерго» Казанская ТЭЦ-1, Казанская ТЭЦ-2, Набережночелнинская ТЭЦ) приняты к использованию следующие результаты диссертационной работы Филимоновой Антонины Андреевны «Научно-технологическое обеспечение ресурсосбережения системы водопользования индустриально-энергетического комплекса республики Татарстан», представляемой на соискания ученой степени доктора технических наук по специальности 05.14.01 «Энергетические системы и комплексы»:

- результаты системного анализа водооборота отдельных электростанций (Казанской ТЭЦ-1, Казанской ТЭЦ-2, Набережночелнинской ТЭЦ), имеющих принципиальные отличия по основному и вспомогательному оборудованию, схемам и оборудованию водоподготовительной установки, объемам водопотребления и водоотведения;
- ресурсосберегающая технология повторного использования воды с аппаратов предыдущих стадий баромембранной водоподготовительной установки Казанской ТЭЦ-2, обеспечивающая снижение объема сточных вод до 1,5%, расхода воды на собственные нужды до 2,5%, более высокое качество воды для подпитки теплосети, уменьшенный расход реагентов при сохранении безопасной работы баромембранных установок и нетоксичности отходов. Разработанная технология позволяет

повысить срок службы элементов установок микрофльтрации и обратного осмоса, а также надежность их работы за счет снижения осадкообразование на мембранах;

- технологическая схема бессточной системы оборотного охлаждения с предварительной очисткой исходной воды и рециклом циркуляционной воды, отбором осветленной воды на установку подпитки воды тепловых сетей на Казанской ТЭЦ-1. Технология включает взаимное частичное зацикливание потоков различных подсистем – водоподготовительной установки, системы оборотного охлаждения, централизованного теплоснабжения, с максимальным использованием оборотных технологических вод, установленного оборудования и исключения дополнительного расхода реагентов;
- технология управления несопряженной системой оборотного охлаждения Набережночелнинской ТЭЦ. Разработана режимная схема оптимального изменения величины продувки, корректировки расхода добавочной воды и дозирования рабочего раствора фосфонатов, а также карты корректировки режимных параметров несопряженной системы оборотного охлаждения второй очереди Набережночелнинской ТЭЦ.



И.Х. Гайфуллин



Заключение

О возможности использования результатов диссертационной работы Филимоновой А.А. "Научно-технологическое обеспечение ресурсосбережения системы водопользования индустриально-энергетического комплекса Республики Татарстан" в филиалах АО ТГК-16 Казанской ТЭЦ-3, Нижнекамской ТЭЦ (ПТК-1).

На Нижнекамской ТЭЦ (ПТК-1) использовались следующие результаты диссертационной работы:

1. Результаты системного анализа водооборота ТЭЦ с разделением основных потоков водного теплоносителя на отдельные составляющие фракции с проведением качественного и количественного анализа состава сточных вод анионитных фильтров водоподготовительной установки.

2. Принципиальная технологическая схема каскадной регенерации и отмывки ионитных фильтров, ведущая к сокращению удельного расхода реагентов и воды на регенерацию фильтров.

3. Электромембранная технология утилизации жидких высокоминерализованных отходов, заключающаяся в переработке щелочных отработанных регенерационных растворов анионитных фильтров на электромембранном аппарате. В результате электромембранного разделения получается раствор щелочи с содержанием от 20 до 60 г/л NaOH (концентрат) и солевой раствор, состоящий из раствора исходных солей и остатков щелочи.

4. Технология непрерывной коррекции состава оборотных вод ТЭЦ для сопряженной системы оборотного охлаждения и технологические схемы с общей предочисткой системы оборотного охлаждения и установки подпитки теплосети, рециклом продувочной воды системы оборотного охлаждения.

5. Технические решения химической нейтрализации стоков и шлама с различных стадий водоподготовки с получением ресурсов в виде обезвоженного гипса и воды, пригодной для повторного использования.

На Казанской ТЭЦ-3 использовались следующие результаты диссертационной работы:

1. Техническая схема снижения нестабильности циркуляционной воды в сопряженной системе оборотного охлаждения путем организации рецикла.

2. Технология комплексной очистки высокоминерализованных сульфатсодержащих отходов предочистки водоподготовительной установки с обезвоживанием осадка.

3. Технологическая схема утилизации продувочной воды термообессоливающего комплекса Казанской ТЭЦ-3 с получением концентрированной щелочи и нейтрального солевого раствора на двухступенчатом электромембранном аппарате, включающем диффузионно-диализный экстрактор для отделения щелочи от исходного раствора и электродиализный концентратор для концентрирования щелочного раствора.

4. Технология каскадной регенерации ионитных фильтров химобессоливающей водоподготовительной установки типа «цепочка».

Начальник Управления по энергетике АО "ТАИФ"

Сергеев С.Л.



«ИСПОЛНИТЕЛЬ»

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский государственный энергетический университет» (ФГБОУ ВО «КГЭУ»)

Юридический адрес: 420066, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Красносельская, д.51 тел./факс: (843)5194372

Почтовый адрес: 420066, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Красносельская, д.51
Банковские реквизиты: УФК по РТ (ФГБОУ ВО «КГЭУ» л/сч. 20116Х79020), ИНН 1656019286/165601001, р/сч 40501810292052000002 БИК 049205001 в отделение НБ Республика Татарстан

«ЗАКАЗЧИК»

ООО «Тепло-ЭнергоСервис»

Юридический адрес: 423450, Российская Федерация, Республика Татарстан,

г. Альметьевск, Агророселок нп

Тел. 8(8553)37-49-36

ОГРН 1041608022224

ИНН 1644032236

КПП 164401001

Банковские реквизиты:

р/с 40702810100090001475 в

Филиал Банковский центр

ТАТАРСТАН

ПАО Банк ЗЕНИТ

к/с 30101810200000000702

БИК 049205702

АКТ

сдачи-приемки работ

по договору № 4 от «02» мая 2017 г.

по теме: **«Разработка рецептуры унифицированных корректирующих и отмывочных композиций и водно-химического режима системхимводоподготовки котельных «Ашальчи» и «Ашальчи-2» и установки подготовки сточных вод (УПСВ) котельной «Ашальчи» ПАО «Татнефть»» (Этап 1)**

г. Казань

«04» июля 2017 г.

Мы, нижеподписавшиеся, Заказчик ООО «Тепло-ЭнергоСервис» в лице первого заместителя директора по производству-главного инженера ООО «ТаграС-ЭнергоСервис» Гордеева В.Ю., действующего на основании договора № 4 о передаче полномочий единоличного исполнительного органа от 31.03.2009 г. и доверенности №66/2 от 09.04.2015 г. и Исполнитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский государственный энергетический университет», в лице проректора по научной работе Шамсутдинова Э.В., действующего на основании доверенности от 06.06.2017 года № 45-д, с другой стороны, составили настоящий акт о том, что Исполнитель сдал, а Заказчик принял выполненные в соответствии с этапом 1 календарного плана договора №4 от 02 мая 2017 года следующие работы:

1. Проведение патентных исследований по ГОСТ по ГОСТ Р 15.011-96.
 2. Проведение анализа по рынку производителей отмывочных композиций для ультрафильтрационной, обратноосмотической установок «Ашальчи», «Ашальчи-2» и УПСВ.
 3. Отбор проб на станциях водоподготовки и в трубопроводных распределительных системах) ГОСТ: 13.060.50.
 4. ИК-спектроскопический анализ отложений с мембран ультрафильтрационной, обратноосмотической установок «Ашальчи», «Ашальчи-2» и УПСВ по ГОСТ Р 51797-01.
- Срок выполнения этапа: 15 мая 2017 г. - 30 июня 2017 г.

Стоимость работ по этапу 1 составляет **855 453,25 (Восемьсот пятьдесят пять тысяч четыреста пятьдесят три)** рубля двадцать пять копеек. НДС не облагается в соответствии с ч. II глава 21 статьи 149 п.3 п.п.16 Налогового кодекса Российской Федерации.

Следует к перечислению: **855 453,25 (Восемьсот пятьдесят пять тысяч четыреста пятьдесят три)** рубля двадцать пять копеек. НДС не облагается в соответствии с ч. II глава 21 статьи 149 п.3 п.п.16 Налогового кодекса Российской Федерации.

Работу сдал:

Проректор по НР ФГБОУ ВО «КГЭУ»



Д.В. Шамсутдинов

2017 г.

Работу принял:

Первый заместитель директора по
производству-главный инженер ООО
«ТеплоС-ЭнергоСервис»



В.Ю. Гордеев

2017 г.

«ИСПОЛНИТЕЛЬ»

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский государственный энергетический университет» (ФГБОУ ВО «КГЭУ»)

Юридический адрес: 420066, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Красносельская, д.51 тел./факс: (843)5194372

Почтовый адрес: 420066, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Красносельская, д.51
Банковские реквизиты: УФК по РТ (ФГБОУ ВО «КГЭУ» л/сч. 20116Х79020),

ИНН 1656019286/165601001, р/сч 40501810292052000002 БИК 049205001 в отделение НБ Республика Татарстан

«ЗАКАЗЧИК»

ООО «Тепло-ЭнергоСервис»

Юридический адрес: 423450, Российская Федерация, Республика Татарстан, г. Альметьевск, Агрпоселок нп
Тел. 8(8553)37-49-36

ОГРН 1041608022224

ИНН 1644032236

КПП 164401001

Банковские реквизиты:

р/с 40702810100090001475 в

Филиал Банковский центр

ТАТАРСТАН

ПАО Банк ЗЕНИТ

к/с 30101810200000000702

БИК 049205702

АКТ

сдачи-приемки работ

по договору № 4 от «02» мая 2017 г.

по теме: **«Разработка рецептуры унифицированных корректирующих и отмывочных композиций и водно-химического режима систем химводоподготовки котельных «Ашальчи» и «Ашальчи-2» и установки подготовки сточных вод (УПСВ) котельной «Ашальчи» ПАО «Татнефть»» (Этап 2)**

г. Казань

«4» сентября 2017 г.

Мы, нижеподписавшиеся, Заказчик ООО «Тепло-ЭнергоСервис» в лице первого заместителя директора по производству-главного инженера ООО «ТаграС-ЭнергоСервис» Гордеева В.Ю., действующего на основании договора №4 о передаче полномочий единоличного исполнительного органа от 31.03.2009 и доверенности №66/2 от 09.04.2015 и Исполнитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский государственный энергетический университет», в лице проректора по научной работе Шамсутдинова Э.В., действующего на основании доверенности от 06.06.2017 года №45-д, с другой стороны, составили настоящий акт о том, что Исполнитель сдал, а Заказчик принял выполненные в соответствии с этапом 2 календарного плана договора №4 от 02 мая 2017 года следующие работы:

1. Подбор унифицированных корректирующих и отмывочных композиций для ультрафильтрационной, обратноосмотической установок «Ашальчи», «Ашальчи-2» и УПСВ по СТО 70238424.27.100.013-2009 с учетом снижения удельных норм потребления воды.

2. Разработка рецептур унифицированных корректирующих и отмывочных композиций для ультрафильтрационной, обратноосмотической установок «Ашальчи», «Ашальчи-2» и УПСВ по СТО 70238424.27.100.013-2009.1.3.8.

3. Проведение лабораторных исследований по унифицированным корректирующим и отмывочным композициям на пилотных ультрафильтрационной, обратноосмотической установок «Ашальчи», «Ашальчи-2» и УПСВ.

Срок выполнения этапа: 03 июля 2017 г. - 01 сентября 2017 г.

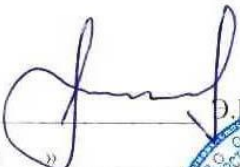

Перечисленные работы выполнены согласно утвержденному техническому заданию и календарному плану в полном объеме и в установленные сроки.

Стоимость работ по этапу 2 составляет **229 990 (Двести двадцать девять тысяч девятьсот девяносто)** рублей 83 копейки, НДС не облагается в соответствии с ч. II глава 21 статьи 149 п.3 п.п.16 Налогового кодекса Российской Федерации.

Следует к перечислению: **229 990 (Двести двадцать девять тысяч девятьсот девяносто)** рублей 83 копейки, НДС не облагается в соответствии с ч. II глава 21 статьи 149 п.3 п.п.16 Налогового кодекса Российской Федерации.

Работу сдал:

Проректор по НР ФГБОУ ВО «КГЭУ»


Д.В. Никитин
« _____ » _____ 2017 г.
М.П. 

Работу принял:

Первый заместитель директора по
производству-главный инженер
ООО «ТаграСервис»


В.Ю. Гордеев
« _____ » _____ 2017 г.



«ИСПОЛНИТЕЛЬ»

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский государственный энергетический университет» (ФГБОУ ВО «КГЭУ»)
Юридический адрес: 420066, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Красносельская, д.51
тел./факс: (843)5194372
Почтовый адрес: 420066, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Красносельская, д.51
Банковские реквизиты: УФК по РТ (ФГБОУ ВО «КГЭУ» л/сч. 20116Х79020),
ИНН 1656019286/165601001, р/сч 40501810292052000002 БИК 049205001 в отделение НБ Республика Татарстан

«ЗАКАЗЧИК»

ООО «Тепло-ЭнергоСервис»
Юридический адрес: 423450, Республика Татарстан, район Альметьевский, город Альметьевск, улица Сургутская, дом 17, строение 3, этаж 3
ИНН 1644032236
КПП 164401001
Банковские реквизиты:
р/с 407 028 101 000 9000 1475 в Филиал «Приволжский» ПАО Банк ЗЕНИТ
к/с 30101810200000000702
БИК 049205702

АКТ

сдачи-приемки работ

по договору № 4 от «02» мая 2017 г.

по теме: **«Разработка рецептуры унифицированных корректирующих и отмывочных композиций и водно-химического режима системхимводоподготовки котельных «Ашальчи» и «Ашальчи-2» и установки подготовки сточных вод (УПСВ) котельной «Ашальчи» ПАО «Татнефть»» (Этап 3)**

г. Казань

01.10.2018 год соиск
«30» июня 2018 г.

Мы, нижеподписавшиеся, Общество с ограниченной ответственностью ООО «Тепло-ЭнергоСервис» в лице исполнительного директора Зарипова Ф.А., действующего на основании доверенности № 18 от 16.03.2018 г., именуемое в дальнейшем «Заказчик», с одной стороны, и Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский государственный энергетический университет», в лице проректора по научной работе Шамсутдинова Э.В., действующего на основании доверенности от 09.01.2018 года № 9-д, именуемое в дальнейшем «Исполнитель», с другой стороны, составили настоящий акт о том, что Исполнитель сдал, а Заказчик принял выполненные в соответствии с этапом 3 календарного плана договора №4 от 02 мая 2017 года следующие работы:

1. Разработка методики ведения водно-химического режима для ультрафильтрационной, обратноосмотической установок «Ашальчи», «Ашальчи-2» и УПСВ по РД 10-179-98.
2. Разработка инструкций и режимных карт по эксплуатации установок докотловой обработки воды и ведению водно-химического режима с учетом разработанных рецептур унифицированных корректирующих и отмывочных композиций для ультрафильтрационной, обратноосмотической установок «Ашальчи», «Ашальчи-2» и УПСВ по РД 10-179-98.
3. Разработка методики и режима биоцидной обработки мембран при повышенных температурах (+25 °С) исходной воды установки химводоподготовки котельных «Ашальчи» и «Ашальчи-2».

4. Определение патентоспособных составляющих проекта. Подготовка заявок на изобретения (полезная модель или на регистрацию ЭВМ). Передача пакета документов в ФИПС.

Срок выполнения этапа: 01.01.2018-01.10.2018 г.г.

Перечисленные работы выполнены согласно утвержденным техническому заданию и календарному плану в полном объеме и в установленные сроки.

Стоимость работ по этапу 3 составляет **233 199 (Двести тридцать три тысячи сто девяносто тысяч)** рублей 92 коп., НДС не облагается в соответствии с ч.II глава 21 статьи 149 п.3 п.п.16 Налогового кодекса Российской Федерации.

Следует к перечислению: **233 199 (Двести тридцать три тысячи сто девяносто тысяч)** рублей 92 коп., НДС не облагается в соответствии с ч.II глава 21 статьи 149 п.3 п.п.16 Налогового кодекса Российской Федерации.

Работу сдал:

Проректор по НР ФГБОУ ВО «КГЭУ»


« »
М.П.  **Э.В. Шамсутдинов**
2018 г.

Работу принял:

Исполнительный директор

ООО «Тепло-ЭнергоСервис»


« »
Ф.А. Зарипов
2018 г.


«ИСПОЛНИТЕЛЬ»
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский государственный энергетический университет» (ФГБОУ ВО «КГЭУ»)
Юридический адрес: 420066, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Красносельская, д.51 тел./факс: (843)5194372
Почтовый адрес: 420066, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Красносельская, д.51
Банковские реквизиты: УФК по РТ (ФГБОУ ВО «КГЭУ» л/сч. 20116Х79020), ИНН 1656019286/165601001, р/сч 40501810292052000002 БИК 049205001 в отделение НБ Республика Татарстан

«ЗАКАЗЧИК»
ООО «Тепло-ЭнергоСервис»
Юридический адрес: 423450, Республика Татарстан, район Альметьевский, город Альметьевск, улица Сургутская, дом 17, строение 3, этаж 1
ИНН 1644032236
КПП 164401001
Банковские реквизиты:
р/с 40702810100090001475 в Филиал «Приволжский» ПАО Банк ЗЕНИТ
к/с30101810200000000702
БИК 049205702

АКТ

сдачи-приемки работ

по договору № 4 от «02» мая 2017 г.

по теме: **«Разработка рецептуры унифицированных корректирующих и отмывочных композиций и водно-химического режима системхимводоподготовки котельных «Ашальчи» и «Ашальчи-2» и установки подготовки сточных вод (УПСВ) котельной «Ашальчи» ПАО «Татнефть»» (Этап 4)**

г. Казань

«10» декабря 2018 г.

Мы, нижеподписавшиеся, Общество с ограниченной ответственностью ООО «Тепло-ЭнергоСервис СВН» в лице исполнительного директора Зарипова Ф.А., действующего на основании доверенности № 20 от 16.03.2018 г., именуемое в дальнейшем «Заказчик», с одной стороны, и Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский государственный энергетический университет», в лице проректора по научной работе Шамсутдинова Э.В., действующего на основании доверенности от 09.01.2018 года № 9-д, именуемое в дальнейшем «Исполнитель», с другой стороны, составили настоящий акт о том, что Исполнитель сдал, а Заказчик принял выполненные в соответствии с этапом 4 календарного плана дополнительного соглашения №1 от 27 мая 2018 года следующие работы:

- Определение патентоспособных составляющих проекта.
 - Подготовка заявки на изобретения (полезная модель или на регистрацию ЭВМ).
 - Передача пакета документов в ФИПС.
 - Получение уведомления о регистрации заявки № 2018128853 от 06.08.2018 г.
- Срок выполнения этапа: 01.01.2018-31.12.2018 г.г.

Перечисленные работы выполнены согласно утвержденным техническому заданию и календарному плану в полном объеме и в установленные сроки.

Стоимость работ по этапу 4 составляет **800 000 (Восемьсот тысяч)** рублей 00 коп., НДС не облагается в соответствии с ч.II глава 21 статьи 149 п.3 п.п.16 Налогового кодекса Российской Федерации.

