

На правах рукописи



**Власова Алена Юрьевна**

**РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩАЯ ТЕХНОЛОГИЯ УТИЛИЗАЦИИ ВЫСОКО-  
МИНЕРАЛИЗОВАННЫХ КИСЛЫХ И ЖЕСТКИХ ОТХОДОВ ИОНИТНЫХ  
ВОДОПОДГОТОВИТЕЛЬНЫХ УСТАНОВОК ТЭС**

Специальность: 05.14.14 – Тепловые электрические станции,  
их энергетические системы и агрегаты

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Казань – 2018

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Казанский государственный энергетический университет», на кафедре «Химия»

**Научный  
руководитель:**

Доктор химических наук, профессор  
**Чичиров Андрей Александрович**

**Официальные  
оппоненты:**

**Веселовская Елена Вадимовна**, доктор технических наук, профессор кафедры «Тепловые электрические станции и теплотехника», ФГБОУ ВО «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова».

**Маврин Геннадий Витальевич**, кандидат химических наук, заведующий кафедрой «Химия и экология», директор центра «Высшая инженерная школа» Набережночелнинского института (филиал) ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет».

**Ведущая  
организация:**

ФГБОУ ВО Национальный исследовательский университет «МЭИ», г. Москва

Защита состоится «19» декабря 2018 г. в 11 час. 00 мин. на заседании диссертационного совета Д212.082.02 при ФГБОУ ВО «Казанский государственный энергетический университет» (420066, Казань, ул. Красносельская, д. 51, зал заседаний диссертационного совета Д-225)

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью организации, просим направлять по адресу: 420066, г. Казань, ул. Красносельская, 51, КГЭУ, Ученому секретарю диссертационного совета Д 212.082.02.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Казанский государственный энергетический университет» и на сайте <http://www.kgeu.ru/>.

Автореферат разослан «1» ноября 2018 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета Д 212.082.02,  
доктор технических наук

 Зверева Эльвира Рафиковна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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

Основными проблемами водопользования на тепловых электрических станциях являются:

- большой объем высокоминерализованных сточных вод (СВ) с водоподготовительных установок (ВПУ). В среднем их объем составляет до 25% от производства химически обессоленной воды (ХОВ);

- содержание сульфатов в СВ ВПУ на ТЭС РФ намного превышает существующий норматив 800 мг/л. За превышение сброса сульфатов со СВ станции выплачивают штрафы, размеры которых могут составлять десятки миллионов рублей в год;

- высокий удельный расход химических реагентов, в том числе серной кислоты, на регенерацию (110 г 100%  $H_2SO_4$ / моль экв. катионов и более);

- проблемы с очистными сооружениями и хранилищами отходов при увеличении производства ХОВ. Недостаток площадей и оборудования.

На многих ТЭС РФ налажен отдельный сбор кислых и щелочных жидких отходов ВПУ. Поскольку щелочные натриевые отходы пригодны для повторного использования в цикле станции, проблему составляет утилизация кислых сульфатных и жестких отходов. Они содержат малоценные компоненты, и их утилизация экономически малоцелесообразна и технологически сложна.

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

Для сокращения водопотребления и сброса СВ наиболее перспективны следующие направления:

- максимальное применение систем оборотного водопользования;
- повторно-последовательное использование воды в нескольких технологических циклах;

- применение методов обработки воды, в результате которых СВ не образуются вообще, либо могут быть использованы в других циклах непосредственно или после соответствующей обработки;

- выделение и использование ценных веществ, содержащихся в производственных СВ.

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

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации прикладных научных исследований и экспериментальных разработок в рамках реализации ФЦП "Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы". (Соглашение № 14.577.21.0238 от 03.10.2016 г. этап №3). Уникальный идентификатор ПНИЭР RFMEI57716X0238.

**Степень научной разработанности проблемы.** Утилизацией минерализованных сульфатных сточных вод занимаются ученые разных стран. В России данную проблему разрабатывали Седлов А.С., Шищенко В.В., Смирнов Ю.Ю., Вацурин А.В., Куценко С.А., Хрулева Ж.В., Назаров В.Д., Назаров М.В., Зайнуллин Х.Н., Галиакбаров М.Ф., Ягафарова Г.Г., Сирнова Г. Ф., из зарубежных наиболее известны разработки азербайджанской научной школы Фейзијева Г.К. За последнее десятилетие предложены технологии по утилизации многокомпонентных кислых, жестких сточных вод, но, несмотря на достигнутые значительные результаты, технологии нуждаются в модернизации и доработке. Ежегодно повышаются требования к энергоресурсам, а именно к компонентному и количественному составу сточных вод, поэтому необходимо продолжать работы в данном направлении.

**Целью работы** является определение физико-химических процессов, протекающих в высокоминерализованных многокомпонентных сульфатных растворах электролитов, и разработка ресурсосберегающей технологии утилизации сульфатных кислых и жестких отходов ионитных ВПУ ТЭС.

Для достижения поставленной цели в работе сформулированы следующие задачи.

**Задачи исследования:**

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

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

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

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

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

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

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

**Соответствие диссертации паспорту специальности 05.14.14.** «Тепловые электрические станции, их энергетические системы и агрегаты» по формуле специальности: исследования по проблемам водоподготовки. По областям исследований: п.1. разработка научных основ методов расчета, выбора и оптимизации параметров, показателей качества и режимов работы агрегатов, систем и тепловых электростанций в целом; п.2. Исследование и математическое моделирование процессов, протекающих в системах и общем цикле тепловых электростанций; п.3. Разработка, исследование, совершенствование действующих и освоение новых технологий ... водных и химических режимов, способов снижения влияния работы тепловых электростанций на окружающую среду.

**Научная новизна** работы состоит в следующем:

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

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

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

4. С использованием приемов системного анализа химико-технологической системы рассчитан водокомпонентный баланс действующей ТЭС, определены источники и трансформация загрязняющих веществ.

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

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

Предлагаемые технологические решения позволяют сократить высокоминерализованные стоки ТЭС и содержание в них нормированных загрязняющих ве-

ществ, использовать жидкие и твердые отходы производства, сократить расход реагентов, приблизиться к созданию безотходного или малоотходного производства.

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

**Автор защищает:**

1. Математическую модель расчета термодинамического состояния высокоминерализованных, многофазных, многокомпонентных сульфатсодержащих растворов электролитов в открытых и закрытых системах.

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

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

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

5. Технологическую схему и технико-экономическое обоснование разработанной технологии.

**Реализация результатов работы.**

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

**Личный вклад автора** заключается:

Под руководством д.х.н., проф. Чичирова А.А. автором лично проведены лабораторные исследования в лаборатории ФГБОУ ВО «КГЭУ», поставлены и отработаны методики физико-химического анализа многокомпонентных сульфатных растворов. Власова А.Ю. непосредственно участвовала в организации и проведении опытно-промышленных испытаний на НК ТЭЦ-1.

**Апробация работы.**

Основные положения и результаты были опубликованы и представлены на следующих конференциях: международная конференция «Национальный конгресс по энергетике», Казань, КГЭУ, 2014 г., Аспирантско-магистерский научный семинар, посвященный «Дню энергетика», Казань, КГЭУ, 2016 г. Школа-семинар молодых ученых и специалистов академика РАН В.Е. Алемасова «Проблемы тепломассообмена и гидродинамики в энергомашиностроении», Казань, 2016 г., X Междуна-

родный водно-химический форум, Минск, 2017 г., международная конференция "IX Семинар ВУЗов по теплофизике и энергетике", Казань, 2015 г.

### Публикации.

Основное содержание работы изложено в 12 публикациях, в том числе 3 статьи в журнале, индексируемом в международной базе данных Scopus, 4 статьи в журналах из перечня ВАК, 8 – в материалах всероссийских и международных конференций.

**Содержание и объем работы.** Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, списка использованной литературы, приложений, акта внедрения хозяйственных работ по данной тематике в филиале ОАО «ТКГ-16» «НК ТЭЦ-1 и справки об использовании результатов на Ново-Салаватской ТЭЦ. Работа изложена на 140 страницах машинописного текста, включая 38 рисунков, 28 таблиц. Список литературы содержит 165 наименований.

## КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснованы актуальность и практическая значимость, сформулированы цель и задачи исследования, изложены новизна полученных результатов, основные положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** приведен обзор литературы. Рассмотрен химизм высокоминерализованных карбонатно-сульфатных водных систем, а также методы и программы расчета термодинамического состояния. Из анализа генезиса СВ ТЭС показано, что основные проблемы связаны с утилизацией высокоминерализованных, многокомпонентных сульфатных и жестких стоков ВПУ. Рассмотрены известные способы утилизации высокоминерализованных стоков ВПУ ТЭС, отмечены недостатки и сформулирована цель работы.

**Вторая глава** посвящена описанию методических вопросов. Представлена математическая модель для термодинамического описания многокомпонентных, фазовонестабильных, жидких сульфатсодержащих растворов электролитов в закрытой и открытой на атмосферный воздух системах. Математическая модель включает определение базиса (вектора компонент базисных частиц,  $\mathbf{b}_j$ ), отвечающего реальному составу исследуемых систем, круга всех возможных равновесных форм и значимых химических реакций с участием частиц базиса, представляемых в матричной форме, константную базу и описание всех возможных реакций равновесий на основе законов химической термодинамики в виде системы нелинейных уравнений и нера-

венств: баланса масс (1); баланса зарядов (2); равновесий по закону действующих масс (3); ограничения по растворимости малорастворимых соединений (4); изоморфное соосаждение (5); растворимость газов в жидкой фазе (6); и ее зависимость от дав-

ления и температуры (7), где  $a$  – активности,  $K$  – константы равновесия,  $D$  – коэффициент распределения,  $B$  – константа Генри,  $s$  – растворимость,  $f$  – фугитивность,  $p$  – парциальное давление.

Описаны программы «Вода-10-Р» (КГЭУ) и Visual MINTEQ 3.0. (Швеция), по которым проводились теоретические расчеты термодинамического состояния систем. Представлены методика проведения опытно-промышленных испытаний на действующей ТЭС НК ТЭЦ-1, технологическая схема и оборудование установки утилизации сточных вод (УУСВ), расположенной в цехе установки регенерации извести (УРИ) станции.

**В третьей главе** представлены результаты расчетов по нейтрализации высокоминерализованных кислых сульфатных растворов кальцийсодержащими реагентами в закрытой и открытых системах с использованием программ термодинамического моделирования.

Определены области образования различных форм осадков малорастворимых соединений сульфата кальция и теоретические уровни остаточных концентраций сульфатов и кальция, в зависимости от состава растворов и температуры. Исследовалось влияние природы кальцийсодержащего реагента и типа термодинамической системы при нейтрализации кислых сульфатных растворов.

Из полученных результатов реакции нейтрализации карбонатом кальция (КК) в открытых и закрытых термодинамических системах можно сделать выводы:

- в открытой системе карбонат кальция реагирует только с кислотой с образованием нерастворимого сульфата кальция в форме гипса. При достижении нейтральной среды ( $pH \approx 6,5$ ) реакция прекращается, и взаимодействие КК с сульфат-ионом не происходит;
- в закрытой системе реакция нейтрализации протекает глубже за счет подкисления среды выделяющимся  $CO_2$ .

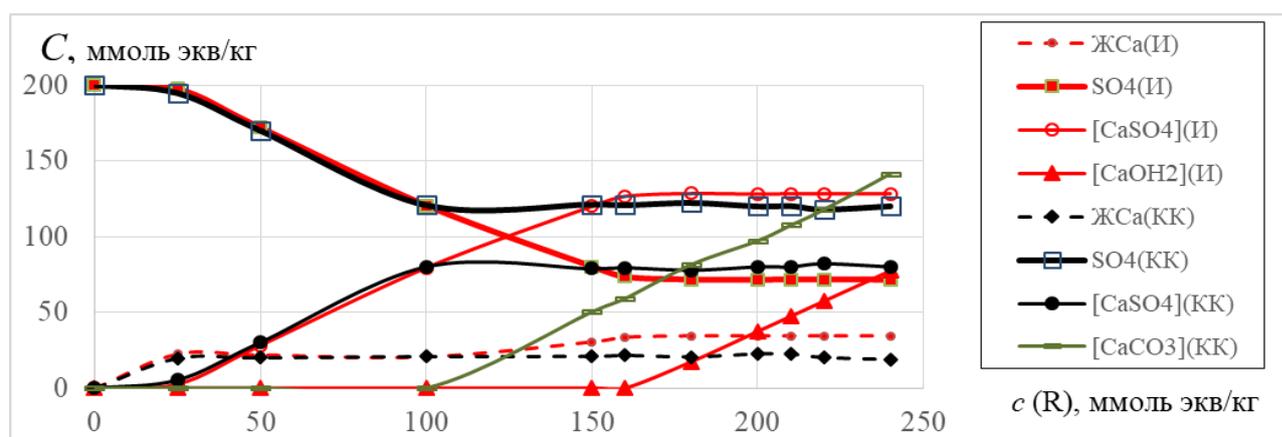


Рис. 1 – Действие разных кальцийсодержащих реагентов на модельные кислые сульфатные растворы (0,05 М  $H_2SO_4$  и 0,05 М  $Na_2SO_4$ ) в крайних термодинамических условиях.

R - реагенты: И- гашеная известь ( $Ca(OH)_2$ ), закрытая система; КК-карбонат кальция, открытая система.

На рисунке 1 приведены сравнительные характеристики действия И (известь) и КК (карбонат кальция) в крайних термодинамических условиях: известь в закрытой системе и карбонат кальция в открытой системе. При таких условиях наблюдаются максимальные различия в результатах обработки. При действии извести остаточное содержание сульфатов  $\approx 72$  ммоль-э/кг, при карбонате кальция -  $\approx 120$  ммоль-э/кг. Известь действует эффективнее. Но это крайние идеальные случаи. В промежуточных термодинамических условиях, которые следует ожидать в реальности, эффективность действия реагентов сближается. В любом случае из результатов расчетов следует, что более глубокое осаждение сульфатов будет в закрытой системе. Это означает, например, что перемешивание реакционной смеси барботажем воздуха нежелательно.

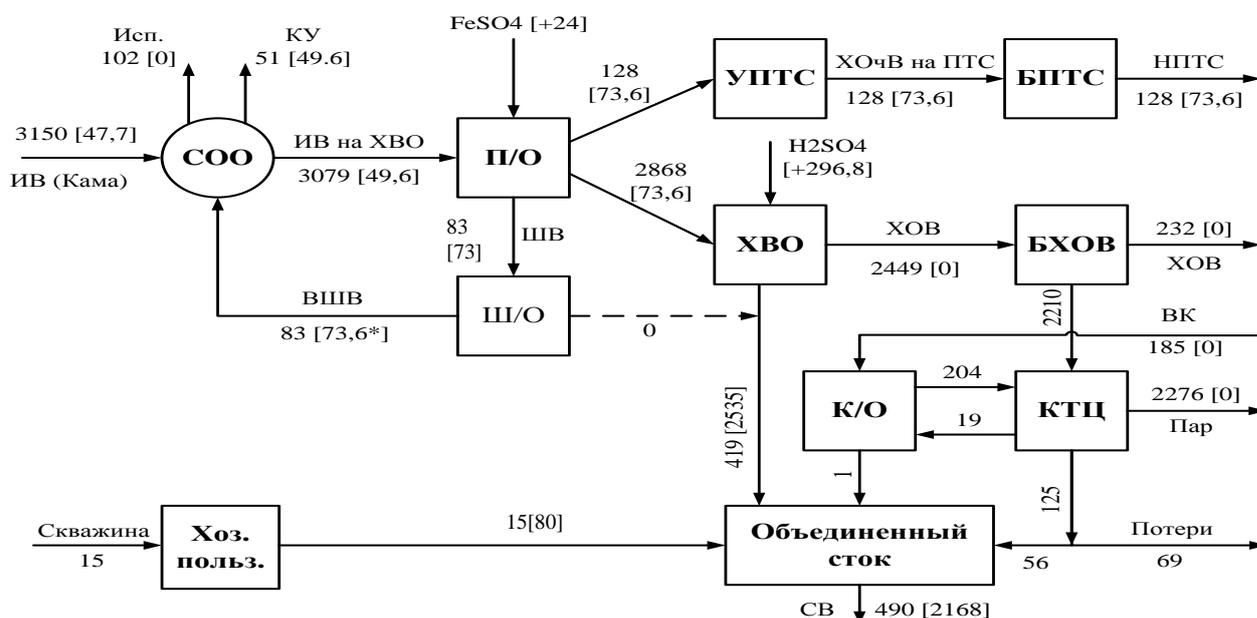


Рис. 2 – Водокомпонентный баланс водооборота НК ТЭС-1 (структурная схема II-го масштабного уровня: узлы и установки, структура связей)

[ ] – содержание сульфатов в потоке, мг/л.

СОО – система обратного охлаждения; п/о – предочистка; ш/о – шламоотвал; УПТС – установка подпитки теплосети; БПТС – бак подпитки теплосети; ХВО – химводоочистка; БХОВ – бак химически обессоленной воды; к/о – конденсатоочистка; КТЦ – котлотурбинный цех, ВК – возвратный конденсат; ВШВ – возврат шламовых вод

С использованием приемов системного анализа ХТС рассчитан водокомпонентный баланс действующей ТЭС, определены источники и трансформация загрязняющих веществ. Особое внимание уделено балансу сульфатов как наиболее нежелательной составляющей СВ НК ТЭС-1. При расчете водокомпонентного баланса были использованы многолетние данные, предоставленные ПТО ХВО-1 и ХВО-2 НК ТЭС-1. Способ расчета – по материальному балансу элементов ХТС (аппаратов) и узлов (установок) ХТС по принципу «черного ящика». Водокомпонентный баланс с потоками сульфатов представлен на рисунке 2. Показано, что основным источников сульфатов в СВ (на 85%) являются сульфатсодержащие реагенты, используемые для обработки воды, а именно,  $H_2SO_4$ ,

FeSO<sub>4</sub>. Выход сульфатов со станции на 99 % со СВ и 1% с капельным уносом в башенной градирни и с подпиткой теплосети. Образующегося на предочистке карбонатного шлама с избытком хватает на нейтрализацию кислых жидких отходов ВПУ ТЭС.

**В четвертой главе** представлены результаты лабораторных экспериментов по исследованию процессов, протекающих при нейтрализации (рисунок 3) на модельных кислых сульфатных растворах. В виде кальцийсодержащего реагента были использованы шламовые воды ТЭС. Кроме модельных растворов проведены исследования по нейтрализации высокоминерализованных сточных вод ХВО некоторых ТЭС Республики Татарстан (Казанская ТЭЦ-3) и Республики Башкортостан (Ново-Салаватская ТЭЦ).

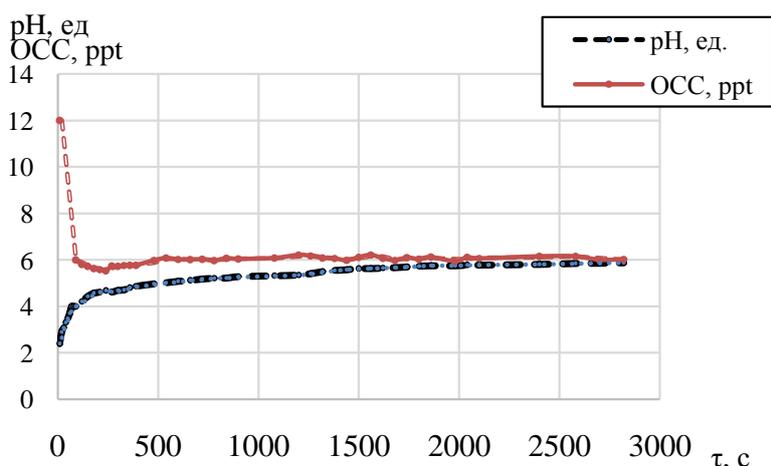


Рис.3 – Изменение водородного показателя и общего солесодержания при нейтрализации модельного раствора (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>- Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) карбонатным шламом предочистки.

Реакция протекает в два этапа – быстрый (до 2-х минут) – зародышеобразование сульфата кальция и – медленный (часы) - формирование кристаллической структуры осадка (рисунок 3).

В ходе реакции нейтрализации наблюдали следующие виды осадков – белого цвета (гипс) и коричневого цвета (непрореагировавший шлам). Остаточное содержание сульфатов определялось двумя способами. Первый метод основан на весовом определении сульфатов с помощью введения дополнительного осадителя (хлорида бария), а второй метод – определение сульфатов спектрофотометрическим способом.

На производственных образцах воды были проведены аналогичные исследования. Изначально был проведен физико-химический анализ исследуемой среды, который позволил определить агрессивность среды и сделать количественный анализ содержания сульфатов. Количество сульфатов различно в зависимости от станции и точки отбора материала. Изначально содержание сульфатов по Казанской ТЭЦ-3 составило 5,8 г/л, а по Ново-Салаватской ТЭЦ – 16,8 г/л. После проведения реакции нейтрализации остаточное содержание сульфатов составило не более 1 г/л.

**В пятой главе** приведено описание опытно промышленных испытаний на Нижнекамской ТЭЦ-1. В качестве рабочей площадки была выделена установка регенерации извести (УРИ). Ранее УРИ использовалась для вторичной переработки шламовых вод предочистки ХВО-2 НК ТЭЦ-1. Установка оснащена осветлителями, в одном из которых и проводился промышленный эксперимент.

В производственных условиях была проведена серия экспериментов. Суть экспериментов заключалась в смешении высокоминерализованных кислых сульфатных отработанных регенерационных растворов с Н-катионитовых фильтров и жестких отработанных регенерационных растворов Na- катионитовых фильтров:

- известковым молоком;
- шламовыми водами непрерывной продувки осветлителей;
- шламовыми водами с периодической продувки осветлителей;
- содовыми отходами Нижнекамскнефтехима;
- с/без добавления коагулянта ( $FeCl_3$ ) с дозой 25 мг/л.

Химический анализ отобранных проб за весь период проведения экспериментов выполнялся в химических лабораториях НК ТЭЦ-1 и независимой лаборатории (таблица 1).

Таблица 1 - Результаты химического анализа исходного кислого сульфатного стока и обработанных вод по данным СПЛ, ВХЛ и независимой лаборатории

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

где, СО – сухой остаток, УЭП – удельная электрическая проводимость, СПЛ – санитарно-промышленная лаборатория, ВХЛ – водно-химическая лаборатория, НЛ – независимая лаборатория.

В ходе эксперимента из БН №6 установки нейтрализации сточных вод (УНСВ) в бак шламовых вод (БШВ) УРИ были закачаны кислые отработанные регенерационные растворы (КОРР). Из БШВ в осветлитель ВТИ-63И №2 закачали КОРР в количестве 50 м<sup>3</sup>, что занимает 60-70% от всего объема осветлителя (Осв). Объем закачанных растворов был определен по производительности насоса и уровню бака БШВ.

Перед закачкой КОРР в Осв, рН закачанных КОРР был равен 3,1. Солевые отработанные регенерационные растворы (КОРР) с регенерации Na фильтров закачали в БШВ, с дальнейшей перекачкой в Осв. Количество и расход КОРР определялось по производительности насоса. Насос был отрегулирован на производи-

тельность 15 м<sup>3</sup>/ч. Отработанные солевые растворы подали в количестве 25 м<sup>3</sup>. Проба солевых отработанных растворов была отобрана в период закачки Осв ВТИ-63И №2. В Осв непрерывно подавался воздух для перемешивания. Одновременно с закачкой СОРР в Осв ВТИ-63И дозировалось известковое молоко (рисунок 4). Производительность дозатора составляла 400 л/ч. Известковое молоко было приготовлено заранее и привезено в цистерне. Концентрация известкового молока (ИМ) 1300 мг-экв/л (48 г/л). Количество ИМ, закаченного в осветлитель, составило 400 л. Первая проба была отобрана через час после смешения КОРР-СОРР-ИМ. Вторая проба была отобрана через два часа после смешения КОРР-СОРР-ИМ. После отбора второй пробы в Осв ВТИ-63И подали коагулянт в количестве 25 мг/л. Источник коагулянта - 40%-ый раствор FeCl<sub>3</sub>. Учитывая, что объем воды в осветлителе составил 76 м<sup>3</sup>, доза коагулянта рассчитывалась на это количество воды: 25мг/л или 25 г/т в перерасчете на 76 т - необходимо 1900 г коагулянта или 1,9 кг/76 т. Учитывая, что производственная форма коагулянта представляет собой 40%-ый раствор, в перерасчете на 100% необходимо взять 4,75 кг коагулянта. Для подачи в Осв был приготовлен 1-1,5%- ый раствор коагулянта.

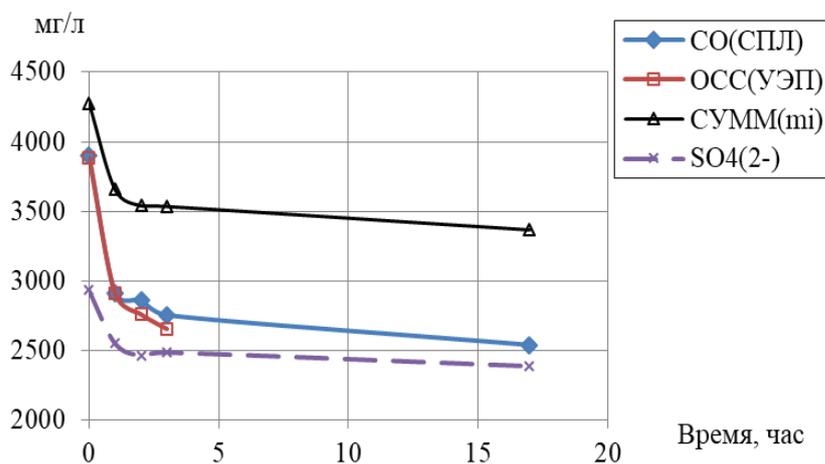


Рис.4 – Динамика изменения общего солесодержания (по сухому остатку, СО и удельной электрической проводимости, УЭП), суммы анионов (СУММ(m<sub>i</sub>) и растворимых сульфатов SO<sub>4</sub> с использованием в качестве реагента известкового молока.

В результате эксперимента показано закономерное снижение рН, СО, сульфатов, ЖО, удельной электрической проводимости. Это подтверждает наличие процесса образования гипса. Повышенное значение рН отработанной воды (рН=11,5–11,7) свидетельствует о наличии избытка извести, которая постепенно расходуется на реакцию с сульфатами. В то же время содержание хлоридов, силикатов и химическое потребление кислорода не имеет четкой тенденции к изменению. Содержание железа после резкого падения остается на низком уровне.

Разработаны технологическая схема установка утилизации кислых сульфатных и жестких сточных вод ВПУ (УУСВ) и режимная карта (рисунок 5).

Суть предлагаемой технологии и порядок работы УУСВ:

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

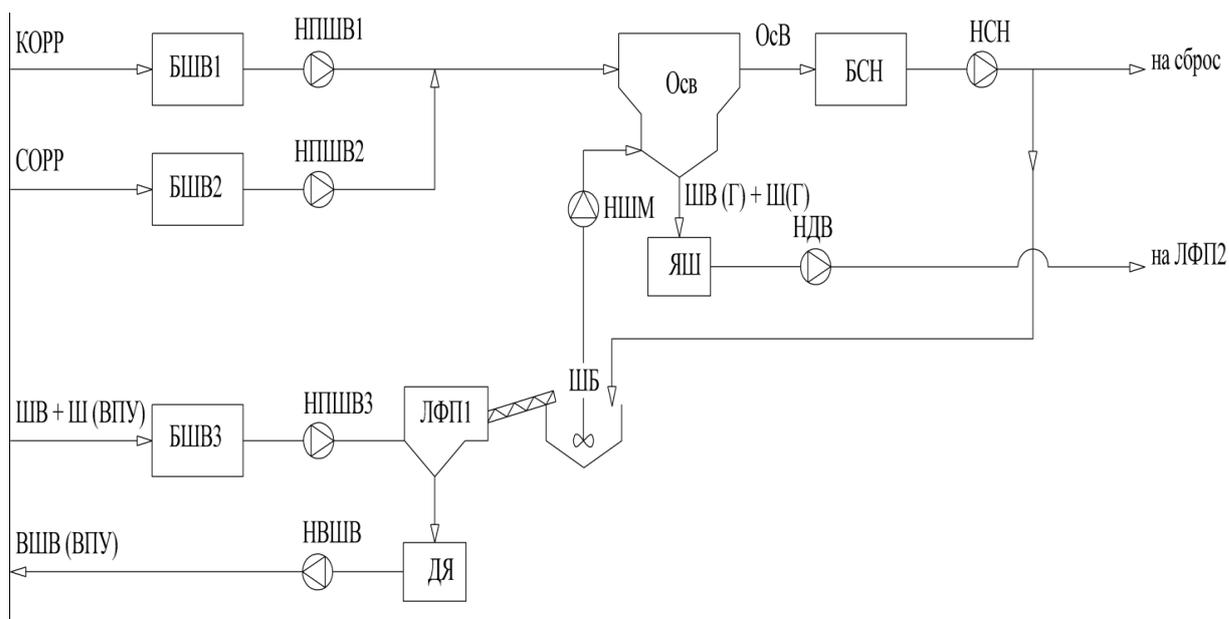


Рис. 5 Технологическая схема УУСВ ионитной ВПУ НК ТЭС-1 (проект): КОРР-кислые отработанные рег.растворы; СОРР- солевые отработанные рег.растворы; ШВ-Ш (ВПУ) –шламовая вода и шлам с ВПУ; ВШВ (ВПУ) –возврат шламовых вод; Осв – осветленная вода; ШВ(Г)-Ш(Г) – шламовая вода и шлам (гипс); БШВ – бак шламовых вод; НПШВ – насос подачи шламовых вод;ЛФП – ленточный фильтр-пресс; ДЯ – дренажная ячейка; НВШВ – насос возврата шламовых вод; ШБ- шламовый бассейн; НШМ – насос шламового молока; Осв – осветлитель; ЯШ – ячейка шлама; НДВ – насос дренажных вод; БСН – бак собственных нужд; НСН – насос собственных нужд.

2. Шламовые воды с предпочитки подаются на ленточный фильтр – пресс (ЛФП -1) и отжимаются. ШВ обратно возвращаются на ВПУ.

3. Готовят шламовое молоко на осветленной воде с осветлителя УУСВ и отжатом шламе предпочитки по п.2.

4. Шламовое молоко по п.3 подается в осветлитель УУСВ.

5. Гипсовые ШВ с осветлителя УУСВ отжимаются на ЛФП-2.

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

Образующийся в качестве единственного отхода гипсовый шлам возможно использовать, например, в строительстве.

Также в этой главе представлен технико-экономический расчет суммарной экономии денежных средств за счет введения данной технологии. Оценка годовой экономии от внедрения технологий модернизации на НК ТЭС-1 составляет:150,98 млн. рублей в год. Составляющие экономии: уменьшение расхода частично обессоленной воды на отмывку ионитных фильтров, снижение расхода реагентов (кислоты и щелочи), снижение расхода коагулянта и извести, минимизация штрафов за СВ и превышение нормативов в СВ по сульфатам.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. На основе химической термодинамики предложена математическая модель физико-химических процессов в высокоминерализованных, многокомпонент-

ных, многофазных сульфатных растворах электролитов, включающая вектор базисных компонент, круг значимых химических реакций и константную базу. Математическая модель адекватно отображает равновесную химическую структуру исследуемых систем.

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

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

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

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

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

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

Дальнейшее развитие работы связано с разработкой ресурсосберегающих технологий снижения объема и минерализации отходов ВПУ для ТЭС РФ с учетом специфики водоподготовки, водооборота и водокomпонентного баланса станций.

## ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

*Научные статьи, опубликованные в изданиях по списку ВАК:*

1. Чичиров А.А. Методы снижения бактериального загрязнения систем оборотного охлаждения ТЭЦ / Чичиров А.А., Власов С.М., Власова А.Ю. // **Теплоэнергетика**. 2015. №7. С. 62-67 (6 с./2 с.).

2. Власова А.Ю. Ресурсосберегающая технология нейтрализации и очистки кислых и жестких высокоминерализованных жидких отходов ионитной водоподготовительной установки ТЭС / Власова А.Ю., Чичирова Н.Д., Чичиров А.А., Филимонова

А.А., Власов С.М. // **Вода и экология: проблемы и решения**. 2017. № 2. С. 3-17 (15 с./5 с.).

3. Власов С. М. Разработка технологий стабилизационной обработки воды системы оборотного охлаждения ТЭС / Власов С. М., Чичирова Н. Д., Чичиров А. А., Власова А. Ю., Филимонова А. А., Просвирнина Д. В. // **Теплоэнергетика**. 2018. №2. С. 44-50 (7 с./1с.).

4. Власова А.Ю. Разработка метода снижения сульфатсодержащих компонентов в высокоминерализованных отработанных регенеративных растворов тепловых электрических станций / Власова А.Ю., Власов С.М., Виноградов А.С., Чичирова Н.Д., Чичиров А.А., Ляпин А.И., Печенкин А.В., Минибаев А.И. // **Труды Академэнерго**. 2017. № 4. С. 67-76 (10 с./1 с.).

5. Чичирова Н.Д. Прогноз состояния водного теплоносителя системы оборотного охлаждения ТЭС / Чичирова Н.Д., Чичиров А.А., Ляпин А.И., Минибаев А.И., Власов С.М., Власова А.Ю.// Национальный конгресс по энергетике. 2014. С. 106-112.

6. Власов С.М. Технологии стабилизационной обработки воды системы оборотного водоснабжения ТЭС / Власов С.М., Власова А.Ю., Волков М.А., Чичиров А.А., Минибаев А.И. // Международная конференция "IX Семинар ВУЗов по теплофизике и энергетике". 2015. С. 156-162.

7. Власова А.Ю. Исследование работы осветлителя ВТИ-63И установки регенерации извести по очистке минерализованных сточных вод химических цехов с использованием шлама химической водоочистки с другими реагентами на Нижнекамской ТЭЦ (ПТК-1) / Власова А.Ю., Мамлеева А.Р. // «XI Международная молодежная научная конференция», 2016 г., г. Казань, с. 77.

8. Власова А.Ю. Очистка сточных вод промышленных предприятий от сульфатсодержащих продуктов на ТЭС / Власова А.Ю., Власов С.М., Чичиров А.А., Чичирова Н.Д. // X Школа-семинар молодых ученых и специалистов академика РАН В.Е. Алемасова. 2016. С. 85-88.

9. Власова А.Ю. Разработка метода нейтрализации и очистки сульфатсодержащих компонентов в сточных водах Нижнекамской ТЭЦ-1 / Власова А.Ю., Мамлеева А.Р., Печенкин А.В., Чичиров А.А., Власов С.М. // XX Юбилейный аспирантско-магистерский научный семинар, посвященный Дню энергетика. 2016. С. 15-16.

10. Мамлеева А.Р. Анализ существующих методов очистки сульфатсодержащих компонентов в сточных водах ТЭС и промышленных предприятий / Мамлеева А.Р., Минибаев А.И., Власова А.Ю., Чичирова Н.Д., Власов С.М.// XX Юбилейный аспирантско-магистерский научный семинар, посвященный Дню энергетика. 2016. С. 27-28.

11. Печенкин А.В. Снижение сульфатсодержащих компонентов в сточных водах на Ново- Салаватской ТЭЦ / Печенкин А.В., Власова А.Ю., Мамлеева А.Р., Чичирова Н.Д., Власов С.М. // XX Юбилейный аспирантско-магистерский научный семинар, посвященный Дню энергетика. 2016. С. 33-34.

12. Власова А.Ю. Очистка высокоминерализованных сульфатсодержащих сточных вод ТЭС и промышленных предприятий / Власова А.Ю., Чичиров А. А., Чичирова Н. Д., Власов С. М. // X международный водно-химический. 2017. С. 56-57.

---

Подписано к печати  
Гарнитура «Times»  
Физ. печ. л. 1,0  
Тираж 100 экз.

16.10.2018 г.  
Вид печати РОМ  
Усл. печ. л. 0,93  
Заказ № 4971

Формат 60x84/16  
Бумага офсетная  
Уч.-изд. л. 1,0

---

Издательство Казанского государственного энергетического университета  
420066, Казань, Красносельская, 51