

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

На правах рукописи



Сайтов Станислав Радикович

**ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ТЕХНОЛОГИИ
БАРОМЕМБРАННОГО ОБЕССОЛИВАНИЯ ВОДЫ
НА ТЕПЛОВЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СТАНЦИЯХ**

05.14.14 – Тепловые электрические станции, их энергетические системы и
агрегаты

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

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

Казань – 2021

ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ СОКРАЩЕНИЙ	5
ВВЕДЕНИЕ	8
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	14
1.1. Анализ опыта внедрения баромембранных технологий на ТЭС Российской Федерации	14
1.2. Мембранные загрязнения, классификация, механизмы образования	21
1.2.1. Органическое загрязнение	23
1.2.2. Неорганическое загрязнение	26
1.2.3. Коллоидное загрязнение	27
1.2.4. Биологическое загрязнение	28
1.3. Методы определения мембранного загрязнения	30
1.4. Способы предотвращения мембранного загрязнения	31
1.4.1. Предварительная обработка воды методом коагуляции	31
1.4.2. Предварительная обработка воды методом адсорбции	35
1.4.3. Предварительная обработка воды методом окисления	37
1.4.4. Прочие способы предварительной обработки	39
1.5. Способы борьбы с мембранными загрязнениями	41
1.5.1. Физические способы очистки	41
1.5.2. Химический способ очистки. Моющие средства и отмывочные композиции	42
1.6. Выводы по главе и постановка задач исследования	44
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	49
2.1. Схема водоподготовки и переработки стоков котельной Ашальчи	49
2.1.1. Описание объекта исследования	55
2.1.2. Подготовка мембранных образцов	56
2.1.3. Приборы и методы	57
2.2. Схема водоподготовки и переработки стоков Уфимской ТЭЦ-1	60
2.2.1. Описание объекта исследования	60

2.2.2. Метод построения математической модели	64
2.3. Выводы по главе	66
ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И НАТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ	68
3.1. Исследование отложений на мембранах обратного осмоса	68
3.1.1. Сканирующая электронная микроскопия (SEM)	68
3.1.2. Атомно-силовая микроскопия (AFM)	69
3.1.3. ИК-спектроскопия (ATR FTIR)	71
3.1.4. Энергодисперсионная спектроскопия (EDS)	71
3.1.5. Обсуждение результатов и выводы	75
3.2. Анализ натуральных данных суточного контроля рабочих параметров водоподготовительной установки	78
3.2.1. Определение граничных условий математической модели	78
3.2.2. Расчет констант селективности мембранных модулей	80
3.3. Выводы по главе	81
ГЛАВА 4. РАЗРАБОТКА УНИВЕРСАЛЬНОГО ВОДНО- ХИМИЧЕСКОГО РЕЖИМА ДЛЯ ГРУППЫ БАРОМЕМБРАННЫХ ВОДОПОДГОТОВИТЕЛЬНЫХ УСТАНОВОК	83
4.1. Формулировка задачи термодинамического расчета равновесного состава многокомпонентной водной системы	85
4.2. Обсуждение результатов расчета. Выработка рекомендаций по ведению водно-химического режима баромембранных установок	94
4.3. Подбор компонентов унифицированного коррекционно- отмывочного состава	100
4.4. Разработка схем химических промывок с использованием унифицированного коррекционно-отмывочного состава	102
4.4.1. Химические промывки систем ультрафильтрации	104
4.4.2. Химические промывки систем обратного осмоса	105
4.4.3. Переработка сточных вод установки обратного осмоса	105
4.5. Выводы по главе	106

ГЛАВА 5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ РЕЖИМОВ РАБОТЫ БАРОМЕМБРАННЫХ МОДУЛЕЙ ВОДОПОДГОТОВИТЕЛЬНЫХ УСТАНОВОК ТЭС	109
5.1. Алгоритм распределения исходной воды между обратноосмотическими блоками системы	109
5.2. Расчет параметров воды в узлах схемы	111
5.3. Критерии оптимизации режимов работы баромембранной водоподготовительной установки	116
5.4. Программа расчета физико-химических процессов в схемах водоподготовки ТЭС с обратноосмотическими модулями	120
5.4.1. Архитектура программы. Объектная модель	121
5.4.2. Пример работы программы	122
5.4.3. Верификация программы	125
5.5. Выводы по главе	125
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ	127
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	129
ПРИЛОЖЕНИЯ	157

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ СОКРАЩЕНИЙ

- AFM – атомно-силовая микроскопия;
- BSA – бычий сывороточный альбумин;
- BW – солоноватые воды;
- COD – перманганатная окисляемость;
- CIP – Clean in place;
- DOC – растворенные органические вещества размером менее 0,45 мкм;
- EC – электропроводность;
- EDS – энергодисперсионная рентгенофлуоресцентная спектроскопия;
- EPC – ёмкость разрыва струи с дегазатором;
- EPS – внеклеточные полимерные вещества;
- FTIR – инфракрасная спектроскопия;
- GAC – фильтр гранулированного активированного угля;
- MBR – мембранный биореактор;
- MFI – модифицированный индекс загрязнения;
- MIEX – magnetic ion exchange;
- MW – молекулярный вес;
- NOM – природные органические вещества;
- PA – полиамид;
- PAC – фильтр порошкового активированного угля;
- PAN – полиакрилонитрил;
- PE – полиэтилен;
- PES – полиэфирсульфон;
- pH – водородный показатель;
- POC – органические частицы размером свыше 0,45 мкм;
- PPA – полифталамид;
- PS – полисульфон;
- PVDF – поливинилиденфторид;
- SE – вторичные сточные воды;

SEM – сканирующая электронная микроскопия;
SDI – индекс плотности ила;
SP – солепроницаемость;
SS – взвешенные частицы;
TDS – общее количество растворенных твердых веществ;
TMP – трансмембранное давление;
TOC – общее содержание органики;
VBA – Visual Basic for Applications;
WPC – концентрат сывороточного белка;
АСУ – автоматизированная система управления;
ББ – буферный бак;
БВД – блок высокого давления;
БВМФ – бак взрыхления механических фильтров;
БК – бак концентрата;
БМ – баромембранные;
БМТ – баромембранные технологии;
БОВ – бак осветленной воды;
БОО – блок обратного осмоса;
БСД – блок среднего давления;
БХОВ – бак химически очищенной воды;
ВД – высокое давление;
ВПУ – водоподготовительная установка;
ВХР – водно-химический режим;
ГРЭС – государственная районная электростанция;
ГТУ – газотурбинная установка;
Д – декарбонизатор;
ДБ – «дожимной» блок;
ДВ – вакуумный деаэратор;
ИК – инфракрасный;
МФ – микрофльтрация;

Н – насос;
НФ – нанофильтрация;
О – осветлитель;
ОО – обратный осмос;
ПОХА – полиоксихлорид алюминия;
ПГУ – парогазовая установка;
ПР – производство растворимости малорастворимого вещества;
ПФ – песчаный фильтр;
РФЭ – рулонный фильтрующий элемент;
СВН – сверхвязкая нефть;
СЛАУ – система линейных алгебраических уравнений;
СНУ – система нелинейных уравнений;
СФ – сетчатый фильтр;
ТСФ – фильтры тонкой очистки;
ТЦ – турбинный цех;
ТЭС – тепловая электрическая станция;
ТЭЦ – теплоэлектроцентраль;
УМФ – установка микрофильтрации;
УОО – установка обратного осмоса;
УОССВ – установка очистки стационарных сточных вод;
УПСВ – установка переработки сточных вод;
УУФ – установка ультрафильтрации;
УУФО – установка ультрафиолетового обеззараживания;
УФ – ультрафильтрация;
ФАУ – фильтр активированного угля;
ФСД – фильтры смешанного действия;
ХВП – химическая водоподготовка;
ХОВ – химически обессоленная вода;
ЦКП – центр коллективного пользования;
ЭДУ – электродиализная установка.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Подготовка воды на тепловых электрических станциях (ТЭС) является важной задачей. Традиционно эта задача решается химическими и термическими методами обессоливания. В последние два десятилетия наблюдается рост популярности современных баромембранных (БМ) технологий подготовки воды. На сегодняшний день на отечественных электростанциях и в котельных работают десятки баромембранных водоподготовительных установок (ВПУ). Только за прошедший год баромембранные технологии были реализованы сразу на семи электростанциях: Сургутской ГРЭС-1, Затонской, Талаховской, Маяковской, Севастопольской и Симферопольской ПГУ-ТЭС.

Растущий интерес к использованию установок обратного осмоса, микро- и ультрафильтрации вызван тем, что благодаря своей компактности они удачно комплектуются в состав современных блоков ПГУ и модульных котельных, при этом высокая автоматизация таких установок позволяет снизить трудозатраты в процессе водоподготовки, сократить численность персонала в химцехе и повысить культуру производства. Вместе с этим, в ходе непродолжительной эксплуатации данных установок, были обнаружены их серьёзные недостатки: большой объем сточных вод; проблемы реагентного обеспечения; необходимость глубокой предварительной очистки исходной воды; небольшой срок службы мембран вследствие осадкообразования в порах и на их поверхности; чувствительность мембран к сезонным изменениям качества воды. Поэтому исследования с применением математических моделей, а также научно-технические решения по повышению эффективности технологии обессоливания воды на баромембранных установках, являются актуальными для современных ПГУ-ТЭС и котельных.

Несмотря на большой интерес ученых к данной тематике, задачи повышения эффективности работы установок обратного осмоса и ультрафильтрации являются недостаточно разработанными.

Степень научной разработанности проблемы.

Совершенствованием технологии получения обессоленной воды методом обратного осмоса в России занимались и занимаются: Пантелеев А.А., Рябчиков Б.Е., Хоружий О.В., Громов С.Л., Очков В.Ф., Углов С.А., Орлов Н.С., Черкасов С.В., Малахов И.А., Аскерния А.А., Федоренко В.И., Первов А.Г., Андрианов А.П., Юрчевский Е.Б., Ларин А.Б., Кремневская Е.А. и др.

Среди зарубежных ученых можно выделить: Hans-Curt Flemming (Германия), Christopher Wend (США), Kwang-Ho Choo (Южная Корея), Andrea Iris Schäfer (Австралия), Ramila Peiris (Канада), Maria Joao Rosa (Португалия), Cheng-Fang Lin (Тайвань), Bingzhi Dong (Китай), Juan López-Ramírez (Испания), Markus Maurer (Швейцария), Andreas Weis (Великобритания), Małgorzata Kabsch-Korbutowicz (Польша), Darren Sun (Сингапур), Kouji Kimura (Япония), Johannes Simon Vrouwenveldera (Нидерланды), Toraj Mohammadi (Иран), и др.

В течение последних десятилетий проводились масштабные исследования мембранных загрязнений, с целью предотвращения их возникновения. Однако в научных трудах до сих пор отсутствует комплексная методика определения состава отложений, применимая для всех типов мембранных загрязнений; не представлены математические модели и программы расчета оптимальных режимов функционирования БМ ВПУ.

Цель работы: повышение эффективности работы баромембранных установок подготовки котловой воды за счет оптимизации водно-химических и технологических режимов путём математического моделирования и физико-химического исследования процессов, протекающих на аппаратах предочистки и внутри мембранных модулей.

Объект исследования: технологические схемы БМ ВПУ.

Задачи исследования:

1. Разработать методику определения физико-химического состава и характера распределения отложений по мембранному пакету и апробировать на реальном объекте энергетики.

2. Выполнить термодинамическое моделирование химических и физико-химических равновесных процессов, протекающих при реагентной предочистке питательной воды БМ ВПУ с целью оптимизации режимов предочистки.

3. Разработать эффективный ВХР для группы БМ ВПУ на основе унифицированного набора химических реагентов.

4. Разработать математическую модель расчета технологических схем ВПУ с БМ модулями и апробировать на реальном объекте энергетики.

5. Разработать компьютерную программу на основе математической модели и выполнить расчет оптимальных технологических режимов БМ ВПУ ТЭС.

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 агрегатах, системах и общем цикле тепловых электростанций; п.3. разработка, исследование, совершенствование действующих и освоение новых технологий производства электрической энергии и тепла, использования топлива, водных и химических режимов, способов снижения влияния работы тепловых электростанций на окружающую среду; п.5. повышение надежности и рабочего ресурса агрегатов, систем и тепловых электростанций в целом; п.6. разработка вопросов эксплуатации систем и оборудования тепловых электростанций.

Научная новизна работы состоит в следующем:

1. Научно обоснована методика определения состава, структуры и характера распределения отложений на мембранах, включающая современные методы физико-химического анализа – сканирующую электронную и атомно-силовую микроскопию, энергодисперсионную рентгенофлуоресцентную и инфракрасную спектроскопию.

2. Из полученного массива экспериментальных данных на основе разработанной методики определена закономерность распределения отложений и их физико-химическая структура в объемно-пористой матрице рулонного фильтрующего элемента (РФЭ).

3. Разработаны математические модели физико-химических процессов, протекающих на стадии предочистки и в БМ аппаратах при фильтрации воды из тангенциального потока, отличающиеся структурой базиса.

4. Разработаны математическая модель функционирования технологических схем ВПУ с БМ модулями, алгоритм и метод оптимизации режимов работы БМ модулей при номинальных и частичных нагрузках.

Теоретическая и практическая значимость полученных результатов.

Полученные модель и метод расчета технологических схем ВПУ с БМ модулями могут быть использованы для определения оптимальных режимов работы БМ установок при их номинальных и частичных нагрузках. На основании полученных методов разработана компьютерная программа, которая может быть использована для управления процесса обработки воды в составе АСУ. Программа может быть адаптирована под конкретную ТЭС, независимо от сложности конфигурации её системы водоподготовки.

Предложенные способ ведения водно-химического режима баромембранных водоподготовительных установок и унифицированный коррекционно-отмывочный состав могут применяться на ПГУ-ТЭС и в котельных и приняты к внедрению.

Достоверность и обоснованность полученных результатов подтверждается использованием апробированных методов математического моделирования химических равновесий в многокомпонентных средах; согласованием результатов расчета по разработанной математической модели с данными суточного контроля рабочих параметров водоподготовительной установки действующей станции.

Автор защищает:

1. Методику определения и результаты экспериментального исследования структуры и характера распределения отложений в модулях БМ ВПУ.

2. Математическую модель, методику и результаты расчета физико-химических процессов, протекающих при реагентной предочистке питательной воды БМ ВПУ ТЭС.

3. Универсальный способ ведения водно-химического режима БМ ВПУ и унифицированный коррекционно-отмывочный набор химических реагентов.

4. Математическую модель, методику и программу расчета технологических схем БМ ВПУ ТЭС.

5. Результаты расчета оптимальных технологических режимов БМ ВПУ ТЭС, полученные на основе разработанной математической модели.

Реализация результатов работы.

Универсальный способ ведения водно-химического режима баромембранных установок и унифицированная коррекционно-отмывочная композиция используются в филиалах ООО «Тепло-ЭнергоСервис» котельные «Ашальчи» и «Ашальчи-2».

Компьютерная программа расчета физико-химических процессов в схемах водоподготовки ТЭС с баромембранными модулями рекомендована для внедрения в составе АСУ Уфимской ТЭЦ-1.

Личное участие автора. Основные результаты получены автором лично под руководством доктора химических наук, профессора Чичирова А.А.

Апробация работы. Основные результаты опубликованы и обсуждались на 16 конференциях: XVII-XXI аспирантско-магистерских научных семинарах, посвященных Дню энергетика (г. Казань, 2013-2017 гг); IX-XIII Международной молодежной научной конференции «Тинчуринские чтения» (г. Казань, 2014-2018 гг); Ярославском энергетическом форуме «Молодежные идеи и проекты, направленные на повышение энергоэффективности и энергосбережения» (г. Ярославль, 2014 г.); Национальном конгрессе по энергетике (г. Казань, 2014 г.); IX и X школе-семинаре молодых ученых и

специалистов академика РАН В.Е. Алемасова «Проблемы тепломассообмена и гидродинамики в энергомашиностроении» (г. Казань, 2014 и 2016 гг.); VII Межвузовской научно-методической конференции «Актуальные вопросы инженерного образования: содержание, технологии, качество», посв. 70-летию Ю.Г. Назмеева (г. Казань, 2016 г.); XIII МНТК «Совершенствование энергетических систем и теплоэнергетических комплексов» (г. Саратов, 2016 г.); XXIII и XXIV МНТК студентов и аспирантов «Радиоэлектроника, электротехника и энергетика» (г. Москва, 2017 и 2018 гг.); X и XI Международном водно-химическом форуме (г. Москва, 2017 г.; г. Казань, 2018 г.); VII МНТК «ЭНЕРГОСБЕРЕЖЕНИЕ в городском хозяйстве, энергетике, промышленности (г. Ульяновск, 2017 г.); XII МНТК студентов, аспирантов и молодых ученых «Энергия-2017», (г. Иваново, 2017 г.); Международном форуме «ТИМ БИРЮСА-2017» (г. Красноярск, 2017 г.); III Молодежной научно-практической конференции «Повышение надежности и эффективности эксплуатации электрических станций и сетей» (г. Казань, 2018 г.); VIII Всероссийской научно-методической конференции (г. Казань, 2018 г.); IX МНТК «Электроэнергетика глазами молодежи» (г. Казань, 2018 г.).

Публикации. Основное содержание диссертации изложено в 33 работах, из которых: 3 опубликованы в научных журналах из перечня ВАК Минобрнауки России, 4 в международных базах цитирования Scopus и Web of Science, 1 патент на изобретение, 1 патент на полезную модель, 2 свидетельства о регистрации программы ЭВМ, 22 тезиса и материала докладов на научных конференциях.

Содержание и объем работ. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, списка использованных источников из 243 наименований и приложений. Работа изложена на 205 страницах машинописного текста и включает 45 рисунков, 18 таблиц.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Анализ опыта внедрения баромембранных технологий на ТЭС Российской Федерации

В последние два десятилетия наблюдается рост популярности современных баромембранных технологий подготовки воды (рис. 1.1) [1].

В таблице 1.1 собрана информация обо всех ТЭС Российской Федерации, где были реализованы баромембранные технологии (БМТ). Анализ представленной информации показал, что интеграция БМТ в отечественную энергетику осуществлялась либо в ходе строительства новых блоков ПГУ, либо в процессе модернизации действующих ТЭС. Также, помимо информации о составе и производительности БМ водоподготовительных установок (ВПУ), в таблице 1.1 представлены характеристики основного оборудования (котлов-утилизаторов, парогенераторов), для которого эти установки внедрялись.



Рис. 1.1. Рост числа ТЭС РФ, внедривших баромембранные технологии [2]

Электростанции и котельные, год внедрения и характеристики баромембранных ВПУ [2]

№ п/п	Название станции (мощность)	Год внедрения БМ ВПУ	Производительность установки, м ³ /ч	Тип оборудования (цель обессоливания)	Ссылка на источник
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
1	Зуевская ГРЭС (1245 МВт)	1989	50	Энергетические котлы на 24,3 МПа	[3], [4]
2	ТЭЦ-23, Мосэнерго (1420 МВт)	1997	50 200	Котлы на давление 14,2 и 24,3 МПа	[3], [4], [5]
3	Нижекамская ТЭЦ-1 (880 МВт)	1999	166	Котлы на давление 14,2 МПа	[3], [4], [5], [6]
4	Воронежская ТЭЦ-1 (168 МВт)	1999, 2006	50	Котлы на давление 9,8 МПа	[3], [5], [7], [8]
5	Ростовская ТЭЦ-2 (160 МВт)	2000, 2008	150 (УУФ) 120 (УОО)	Котлы на давление 14,2 МПа	[3], [4], [9]
6	Уфимская ТЭЦ-1 (77,74 МВт)	2001, 2012	50 (1 блок) 90 (2 и 3 блоки) УМФ, УОО, ДБ	Котлы на давление 9,8 МПа ГТУ-1 – ГТЭС-25П	[3], [5], [7], [8], [10], [11]
7	Рязанская котельная	2002	2 × 50	Питание котлов среднего давления	[12]
8	Новомосковская ГРЭС (261 МВт)	2002, 2005	2 × 50	Котлы на давление 9,8 МПа	[3], [5], [13]
9	Новосибирская ТЭЦ-2 (345 МВт)	2003, 2014	2 × 50 (УОО) 140 (УУФ)	Котлоагрегаты 9,8 и 14,2 МПа	[3], [5], [14]
10	Сочинская ТЭС (158 МВт)	2004	2 × 7	Для котлов (П-103) утилизаторов блоков ПГУ-39	[3], [4], [12], [13]
11	Новочеркасская ГРЭС (2112 МВт)	2004, 2011	450 (УОО) 215 (ЭДУ)	Энергетические котлы на 24,3 МПа	[4], [5], [7], [10], [15]
12	Курская ТЭЦ-1 (175 МВт)	2005	250	ПГУ-115 МВт	[3], [5], [8]
13	Калининградская ТЭЦ-2 (900 МВт)	2005	2 × 30 (УОО)	2 × ПГУ-450 МВт	-
14	Заинская ГРЭС (2400 МВт)	2005, 2007	3 × 90 (УУФ) 3 × 70 (УОО)	Энергетические котлы ПК-47 на 14,2 МПа.	[3], [4], [6], [7], [10], [16-18]

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
15	Хабаровская ТЭЦ-1 (435 МВт)	2006	200	Котлоагрегаты 9,8 и 14,2 МПа	[3], [12], [19]
16	Уральская ТЭЦ (59 МВт)	2006	90 (УОО) 20 (ДБ)	Котлы среднего давления (4 МПа) ГТУ Hitachi H-25	-
17	ТЭС ММДЦ «Москва-Сити-2» (236 МВт)	2007, 2009	15,5 (УОО-1) 5,5 (УОО-2)	Siemens SGT-800 MP-16 DH (2 × ПГУ-120)	[13]
18	ТЭЦ-16, Мосэнерго (360 МВт)	2007	195 (УУФ) 140 и 30 (УОО) 15 (ЭДУ)	Котлы на давление 9,8 и 14,2 МПа	[3], [9], [15], [20], [21]
19	ТЭЦ-9, Мосэнерго (275 МВт)	2007	140 (УУФ), 120 (УОО), 40 (ДБ)	ГТЭ-65	[22]
20	ТЭЦ-5 Иркутскэнерго (18 МВт)	2007	40 (120)	7 котлов: БКЗ-75-39 ФБ	[3], [23]
21	Новокуйбышевская ТЭЦ-2 (620 МВт)	2007	5 (УУФ)	Опытно-экспериментальная установка	[3], [24]
22	Орловская ТЭЦ (330 МВт)	2007	150 (УУФ), 100 (УОО)	Котлы на 14,2 МПа	[8], [10], [25]
23	Норильская ТЭЦ-1 (370 МВт)	2007 2016, 2017	УОО 700 (УУФ)	Котлы на давление 9,8 и 14,2 МПа	[26]
24	РТС «Строгино» (260 МВт)	2008	70 (УОО)	2 × ПГУ-130	[3], [27], [28]
25	ГРЭС Северная (2400 МВт)	2008	50 (УОО)	ПГУ-400	[29]
26	ОАО Ивановские ПГУ (650 МВт)	2008	2 × 34 (УОО)	2 × ПГУ-325	[3], [10], [13], [30-32],
27	Калининградская ТЭЦ-1 (247 Гкал/ч)	2009	2 × 10	Котлы среднего давления (4,0 МПа)	[3]
28	Невинномысская ГРЭС (1530 МВт)	2009	4 × 100 (УУФ) 5 × 50 (УОО) 2 × 25 (ДБ)	Котлы на давление 9,8 и 14,2 МПа, ПГУ-170	[3], [9], [33]

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
29	ТЭЦ Череповецкого ОАО «Аммофос» (102 МВт)	2009	400	Турбоустановки: ПТ-12, ПТ-27, Р-12	[8]
30	ТЭЦ-21 (Мосэнерго) 1800 МВт	2009	400 (УУФ) 300 (УОО)	Турбины: Т-100/120-130-5 ПГУ-450Т	[3], [9], [34]
31	ТЭЦ-22 (Мосэнерго) 1310 МВт	2009, 2016	450 (УОО)	Котлы и турбины давлением 14,2 и 24,3 МПа	[3], [9], [35]
32	Волгоградская ТЭЦ-2 (300 МВт)	2009, 2016	500 (УМФ, УОО) + 150 (УОО)	Котлы на давление 14,2 МПа	[15], [36-38]
33	Иркутская ТЭЦ-11 (350,3 МВт)	2009	900 (УУФ, ИО)	Котлоагрегаты с рабочим давлением 9,8 и 14,2 МПа	[15], [28]
34	Сургутская ГРЭС-2 (5657,1 МВт)	2009	46 (УУФ, УОО)	2 × ПГУ-400	[39]
35	Ноябрьская ПГЭ (122,6 МВт)	2010	40 (УУФ), 30 (УОО, ЭДУ)	Котлы утилизаторы 2 × П-131	[3], [34], [40]
36	Казанская ТЭЦ-2 (190 МВт)	2010	9 × 100 (УМФ) 6 × 60 (УОО)	Котлы на 14,2 МПа	[3], [3], [4], [6], [41-43]
37	Шатурская ГРЭС (1500 МВт)	2010	90 × 4 (УУФ) 5 × 50 (УОО)	Котлы и турбины на давление 14,2 МПа, ПГУ-400	[15], [25], [28], [44],
38	Первомайская ТЭЦ (ТЭЦ-14) ТГК-1 (524 МВт)	2010	3 × 36 (УУФ) 3 × 22 (УОО) 40 (ЭДУ)	2 × ПГУ-180	[15]
39	Путиловская ТЭЦ (324 МВт)	2010	60 (УУФ), 40 (УОО) 40 (ЭДУ)	ПГУ-180	[15], [45]
40	Самарская ГРЭС (61 МВт)	2010	2 × 12,5 (УОО)	Котлы среднего давления (4 МПа)	[25], [46]
41	Ставропольская ГРЭС ОГК-2 (2400 МВт)	2011, 2012	300 (УУФ) 340 (УОО) 210 (ЭДУ)	Котельные агрегаты 8 × ТГМП-314А	[3], [9], [47]

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
42	Яйвинская ГРЭС (1048 МВт)	2011	100 (УУФ, УОО, ЭДУ)	ПГУ-420	[48]
43	«ГСР Энерго» ТЭЦ г. Колпино (110 МВт)	2012	140 (УУФ, УОО, ЭДУ)	ПГУ-110	[49]
44	Сызранская ТЭЦ (372,4)	2012	125 (УУФ, УОО)	ПГУ-225	[25]
45	Краснодарская ТЭЦ (1013 МВт)	2012, 2015, 2016	72 (УУФ), 40 и 35 (УОО), 33 (ЭДУ)	ПГУ-410	[3], [50], [51]
46	Адлерская ТЭС (360 МВт)	2013	80 (УУФ) 50 и 17 (УОО) 15 (ЭДУ)	ПГУ-180	[15], [52]
47	Котельная «Центральная», г. Астрахань (235 МВт)	2013	350 (УУФ) 210 и 45 (УОО) 40 (ЭДУ)	ПГУ-235	[53]
48	Вологодская ТЭЦ (132,1 МВт)	2013	40 (УУФ, УОО, ЭДУ)	ПГУ-110	[54]
49	Джубгинская ГТУ-ТЭС (198 МВт)	2013	0,5 (УОО)	2 × LMS100PB	-
50	Курганская ТЭЦ-2 (222 МВт)	2013	170 (УУФ, УОО)	2 × ПГУ-111	[55]
51	Няганская ГРЭС (1302,04 МВт)	2014	200	ПГУ-418	[15]
52	Владимирская ТЭЦ-2 (596 МВт)	2014	2 × 14 (УУФ) 2 × 13 (ЭДУ)	ПГУ-230	[56]
53	Новосибирская ТЭЦ-4 (384 МВт)	2014	180 (УУФ)	Котлы на давление 9,8 и 14,2 МПа	-
54	Челябинская ТЭЦ-1 (133,8 МВт)	2014	185 (УУФ) 115 (УОО) 110 (ЭДУ)	2 × PG-6581B	-
55	Новосибирская ТЭЦ-3 (496,5 МВт)	2015	110 (УУФ)	Котлы на 14,2 МПа	-

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
56	Серовская ГРЭС (808 МВт)	2015	15	ПГУ-420	[15], [57]
57	Буденновская ТЭС (135 МВт)	2015	165 (УУФ, УОО, ЭДУ)	ПГУ-135	[25], [58]
58	Челябинская ГРЭС (742 МВт)	2015	1930 (УУФ, УОО, ЭДУ)	3 × ПГУ-247,5	[59]
59	Котельная «Гражданская» Санкт-Петербург (449 Гкал/ч)	2015	60 (УУФ) 2 × 45 (УОО)	ПТВМ-60Э	-
60	Котельная «Ашальчи»	2015	100 (УУФ, УОО)	Котлы среднего давления (4 МПа)	[60-62]
61	Котельная «Ашальчи-2»	2016	100 (УУФ, УОО)	Котлы среднего давления (4 МПа)	[60-62]
62	ТЭЦ-12, Мосэнерго (612 МВт)	2016	376 (УУФ) 282 (УОО) 15 (ЭДУ)	Основное оборудование на 14,2 МПа	[10], [15]
63	ТЭЦ-20, Мосэнерго (1150 МВт)	2016	120 (УОО) 20 (ЭДУ)	ПГУ-420	[28]
64	ТЭЦ «Академическая» г. Екатеринбург (228,4 МВт)	2016	11 (УУФ, 2-х ст. УОО, ЭДУ)	ПГУ-230	-
65	ТЭЦ Центральная ТГК-1 (100 МВт)	2016	20 (УУФ, УОО)	2 × SGT-800 с котлами утилизаторами	[63]
66	Череповецкая ГРЭС (1050 МВт)	2017	32 (УУФ) 20 (УОО) 16 (ЭДУ)	ПГУ-420	[15]
67	ГТУ-ТЭЦ «Север» п. Ярега (75 МВт, 132 т/ч)	2017	62 × 4 (УУФ)	3 × ГТЭС-25ПА	[64]
68	Черепетская ГРЭС (450 МВт)	2017	3 × 37 (УУФ) 3 × 26 (УОО)	Энергоблоки 2 × К-225-12,8-4р	[65]
69	Талаховская ТЭС (156 МВт)	2018	10,8 (УОО, ФСД)	2 × ГТУ-78	[66]

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
70	Маяковская ТЭС (156 МВт)	2018	10,8 (УОО, ФСД)	ГТУ-78	[67]
71	Симферополь- ская ПГУ-ТЭС (470 МВт)	2018	100 (УУФ, УОО)	ПГУ-235	-
72	Севастопольская ПГУ-ТЭС (470 МВт)	2018	100 (УУФ, УОО)	ПГУ-235	-
73	Алексинская ТЭЦ (177 МВт)	2018	- (УМФ, УОО, ЭДУ)	ПГУ-155	-
74	Сургутская ГРЭС-1 (3268 МВт)	2018	65 (УМФ, УОО)	Котлы под давлением 14,2 МПа	[68]
75	Затонская ТЭЦ (Уфимская ТЭЦ-5) (440 МВт)	2018, 2019	3 × 7 (УОО) 2 × 5 (ЭДУ)	2 × ПГУ-220	[69]

Растущий интерес к использованию мембранных фильтров вызван тем, что благодаря своей компактности они прекрасно комплектуются в состав современных блоков ПГУ и модульных котельных, при этом высокая автоматизация установок на основе этих фильтров позволяет снизить трудозатраты в процессе водоподготовки, сократить численность персонала в химцехе и повысить культуру производства.

Вместе с тем, в ходе непродолжительной эксплуатации данных установок, были обнаружены достаточно серьезные проблемы: большой объем сточных вод; дороговизна реагентного обеспечения; необходимость глубокой предварительной очистки; небольшой срок службы мембран вследствие осадкообразования в порах и на их поверхности; чувствительность мембран к сезонным изменениям качества воды [2, 3].

Для уменьшения объема потребления исходной воды на собственные нужды, на станциях и в цехах водоподготовки осуществляется переработка вторичных сточных вод (secondary effluent – SE). В схемах баромембранных

ВПУ основными источниками сточных вод выступают установки ультрафильтрации (УУФ) и обратного осмоса (УОО) работающие в режиме тангенциального потока (crossflow mode).

Сегодня проблему утилизации концентрата (concentrate) УУФ и/или УОО решают следующими способами:

- рециркуляция концентрата второй ступени двухступенчатой УОО внутри схемы ВПУ (Ростовская ТЭЦ-2, ТЭЦ «Академическая», ТЭС ММДЦ «Москва-Сити-2» и др.) [9, 70-76];

- переработка концентрата на "дожимном блоке" (ДБ) обратного осмоса (Уфимская ТЭЦ-1, Уральская ТЭЦ, Невинномысская ГРЭС, ТЭЦ-9 и ТЭЦ-16 Мосэнерго, Ставропольская ГРЭС, ГРЭС Северная и др.) [9, 70, 76-80];

- концентрирование стоков в установке переработки сточных вод (УПСВ): испарительной установке [76, 81-84], баромембранной установке (котельные «Ашальчи», «Ашальчи-2») [76, 80, 85], электромембранном концентраторе (Новочеркасская ГРЭС, Ноябрьская ПГЭ, Первомайская ТЭЦ, Путиловская ТЭЦ, Яйвинская ГРЭС, Адлерская ТЭС, Вологодская ТЭЦ, Челябинская ТЭЦ-1, Затонская ТЭЦ и др.) [41, 76, 84, 87], мембранном контакторе [76, 77, 84, 86, 88, 89] и т.д.);

- разбавление концентрата УОО умягченной водой для подпитки теплосети (ТЭЦ-21 и ТЭЦ-22 Мосэнерго) [90-93].

При работе мембранной установки на сточных водах, а также в случае рециркуляции концентрата внутри схемы или просто при неудовлетворительной предочистке сырой исходной воды, внутри фильтрационных модулей неизбежно образуются мембранные загрязнения.

1.2. Мембранные загрязнения, классификация, механизмы образования

В зарубежной литературе существует несколько определений понятия мембранное загрязнение.

Традиционно, мембранное загрязнение определяется как снижение потока пермеата (permeate) из-за накопления нерастворимых отделенных (rejection) веществ (retentate) на поверхности мембраны [94, 95]. Оно может возникать из-за:

- биологического загрязнения, которое представляет собой рост биологических частиц на поверхности мембраны;
- коллоидного загрязнения (частицы в диапазоне от 1 нм до 1 мкм);
- органического загрязнения вследствие осаждения органических веществ;
- накипи, которая определяется как образование минеральных отложений.

Eric M.V. Ноек и соавторы из Калифорнийского университета в Лос-Анджелесе [96] предложили новое определение, согласно которому мембранное загрязнение разделяется на внутреннее и внешнее.

Внешнее или "поверхностное" загрязнение (surface fouling) включает три различных механизма:

1. образование накипи (scaling) – гетерогенная кристаллизация минеральных солей на мембране;
2. образование осадка (cake) – накопление отфильтрованных твердых частиц на мембране; и
3. формирование биопленки (biofilm) – колонизация мембранного модуля жизнеспособными микроорганизмами.

Эти механизмы поверхностного загрязнения могут возникать как обособленно, так и одновременно, создавая синергетический или антагонистический эффект.

Все три формы поверхностного загрязнения зависят от свойств мембраны, химического состава и температуры раствора, режима работы и геометрии модуля, в то время как биообрастание дополнительно определяется потенциалом биологического роста питательной воды [97].

Внутреннее загрязнение представляет собой изменение структуры мембраны из-за её физического уплотнения или химической деградации. Оно влияет на транспорт растворенного вещества и растворителя, и, вследствие

разложения хлора и физического уплотнения, в значительной степени необратимо.

В дополнение к внутреннему и внешнему загрязнению, концентрационная поляризация также ограничивает производительность обратного осмоса. Помимо увеличения трансмембранного осмотического давления и проскока соли, концентрационная поляризация усугубляет загрязнение поверхности, повышая концентрацию загрязняющих веществ на границе раздела мембрана-раствор [98].

Согласно изданию Metcalf & Eddy (издательство McGraw Hill, Нью-Йорк) [99], мембранное загрязнение – это накопление посторонних материалов из питательной воды на активной (рабочей) поверхности мембраны и/или в межмембранном пространстве (feed space), приводящее к проблемам в работе водоподготовительной установки. При этом загрязнение мембраны обратного осмоса может протекать в трех основных формах:

1. накопление компонентов питательной воды на поверхности мембраны;
2. образование осадков из-за химических процессов в питательной воде;
3. повреждение мембраны из-за наличия в питательной воде химических веществ, реагирующих с мембраной, или биологических частиц, способных колонизировать мембрану.

Все вышесказанные определения сводятся к тому, что мембранное загрязнение можно классифицировать по четырем категориям: (а) органическое загрязнение, (б) неорганическое загрязнение/накипь, (в) загрязнение частицами/коллоидами и (г) микробное/биологическое загрязнение. Рассмотрим эти категории более подробно.

1.2.1. Органическое загрязнение

Органическое загрязнение возникает вследствие проникновения природных органических веществ (natural organic matter – NOM) с исходной водой в мембранный фильтр. Эти вещества содержат органические соединения

широкого диапазона молекулярных масс, которые могут быть как гидрофобными, так и гидрофильными [98].

Veeriah Jegatheesan и соавторы из университета Джеймса Кука в Таунсвилле в своей работе [100] показали, что NOM состоят из неоднородных органических соединений, таких как гуминовые вещества, аминокислоты, сахара, алифатические и ароматические кислоты и другие синтетические органические вещества. Эти соединения были разделены на четыре подгруппы: гуминовые вещества, микробные экссудаты, растворенные органические вещества из тканей растений и отходы животного происхождения.

Но Kyong Shon и соавторы Технологического университета Сиднея [101] классифицировали NOM по двум основным размерным группам: органические частицы (particulate organic carbon – POC) размером свыше 0,45 мкм и растворенные органические вещества (dissolved organic carbon – DOC) размером менее 0,45 мкм.

POC включает зоопланктон, водоросли, бактерии и органический мусор из почвы и растений, и влияет на такие показатели качества воды как мутность (turbidity) и концентрация взвешенных частиц (suspended solids – SS). POC легко удаляется путем сепарации жидкости от твердых веществ, например, картриджными фильтрами.

Главную опасность для стабильной работы мембранных систем представляет DOC, поскольку он оказывает большое влияние на качество воды и вызывает загрязнения мембран, и поэтому уже много лет является центральным объектом исследования российских и зарубежных ученых. Косвенно оценить содержание DOC в питательной воде можно с помощью таких показателей как электропроводность (electrical conductivity – EC), общее количество растворенных твердых веществ (total dissolved solids – TDS), распределение молекулярной массы (molecular weight – MW).

Процесс и скорость образования органического загрязнения зависит от таких параметров, как: характеристики мембраны (Vander Bruggen and Vandecasteele 2002, [102]; Mänttärä et al. 2000, [103]); структура и химические

свойства поверхности мембраны (Dong et al. 2013, [1]); химический состав исходного раствора, включая ионную силу (Elimelech et al. 1997, [104]; Ghose and Schnitzer 1980, [105]), pH (Mänttari et al. 2000, [103]; Schafer et al. 2004, [106]) и концентрацию одно- и двухвалентных ионов (Schafer et al. 2004, [106]; Yuan and Zydney 1999, [107]); свойства органического вещества, включая молекулярную массу и полярность (Vander Bruggen and Vandecasteele 2002 [102]; Bellona et al. 2004, [108]); гидродинамика и рабочие условия на поверхности мембраны, включая поток пермеата (Vander Bruggen and Vandecasteele 2002, [102]; Wiesner and Chellan 1999, [109]), давление (Roudman and DiGiano 2000, [110]; Le Roux et al. 2005, [111]), концентрационную поляризацию (Schäfer et al. 1998, [112]) и массовые свойства жидкостного пограничного слоя (Pandey et al. 2012, [98]).

Согласно зарубежной и отечественной литературе, природные органические вещества (NOM) являются первопричиной не только органического, но и других видов загрязнений.

Peter Schneider и соавторы из университета Сан-Паулу в своей статье [113] показали, что NOM накапливаются на поверхности мембраны образуя липкий слой, который может захватывать частицы из питательной воды и/или выступать в качестве центров зародышеобразования кристаллов труднорастворимых солей.

Согласно статье Hans-Curt Flemming и его соавторов из Университета Дуйсбург-Эссена [114], образующийся в процессе НФ/ОО слой биоразлагаемых растворенных или коллоидных органических веществ не только повышает трансмембральное давление, но и служит субстратом для роста прикрепленных бактерий, усиливая тем самым процессы биообрастания мембранных модулей.

Кроме того, некоторые органические соединения, такие как гуминовые и фульвокислоты, могут вступать в химическую реакцию с ионами металлов (Al^{3+} , Fe^{3+}), образуя растворимые комплексы, которые в дальнейшем выпадают в виде рыхлых (cake layer) или гелеобразных (gel layer) отложений на поверхности мембраны [115].

1.2.2. Неорганическое загрязнение

Неорганическое загрязнение возникает вследствие накопления или выпадения на поверхности или в порах мембраны труднорастворимых солей, таких как карбонаты и сульфаты кальция, бария и стронция, гидроксиды железа и/или алюминия, фосфат кальция и диоксид кремния [98].

Даже если осадок отсутствует в исходном растворе, он может образоваться в момент движения воды вдоль мембранного модуля [116]. По мере прохождения пермеата через мембрану, концентрация растворенных в потоке неорганических веществ увеличивается. В зависимости от состава, ионной силы, температуры и pH питательной воды концентрация одного или нескольких растворенных веществ может превысить предел растворимости, в результате чего образуется осадок, который называется накипью (scales).

Этот вид загрязнения является проблемой преимущественно мембран обратного осмоса (ОО) и нанофильтрации (НФ), поскольку они способны отторгать неорганические элементы. Эти элементы образуют концентрированный слой вблизи поверхности раздела мембрана-жидкость – явление, называемое «концентрационная поляризация».

Мембраны микро- и ультрафильтрации практически не подвержены воздействию концентрационной поляризации, однако неорганическое загрязнение на них может возникать посредством химической связи между ионами и органическими полимерами [98, 115].

Mark Wiesner и Shankararaman Chellan из Университета Дьюка (Северная Каролина, США), в своей статье [116] отметили, что если процессы предварительной обработки, такие как коагуляция и окисление, не спроектированы или не работают должным образом, то возможно выпадение гидроксидов металлов на поверхности или в порах мембраны.

Накипь обычно относят к отложению солей с обратной растворимостью, таких как CaCO_3 , $\text{CaSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$, SiO_2 и $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Фосфор является распространенным в природе элементом и содержится во многих минералах. В

природной и сточных водах соединения фосфора существуют в следующих формах: фосфат в виде частиц, ортофосфаты (H_3PO_4 , $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$ и PO_4^{3-} в зависимости от pH раствора), полифосфаты (важные соединения в текстиле, стиральных порошках и других моющих средствах) и органический фосфор (основной элемент для живого организма). Загрязнение фосфатом кальция не было распространено до тех пор, пока технология обратного осмоса не стала применяться для переработки сточных вод (Markus Maurer и соавт. [118], Швейцарский федеральный институт водных наук и технологий (EAWAG). C.R. Bartels и соавторы, в лице сотрудников компании Hydranautics, США, отмечают, что при высоких степенях извлечения (recoveries) пермеата фосфат кальция обычно приводит к закупориванию мембранных пор и более резкому снижению потока, чем при коллоидном или органическом загрязнении [119].

Andrea Iris Schäfer и соавторы из Университета Вуллонгонг, Австралия, в своём произведении [120] утверждают, что образование накипи повышает вероятность физического повреждения мембраны ОО. Так же увеличиваются затраты химреагентов на УОО, но при этом восстановление характеристик мембраны до первоначального состояния невозможно из-за сложности удаления отложений и необратимого закупоривания пор.

Косвенным показателем концентрации растворенных неорганических веществ является электропроводимость (ЕС). Для конкретного состава воды может быть установлена стабильная связь между ЕС и TDS [98].

1.2.3. Коллоидное загрязнение

Частицы и коллоиды это неорганические по своей природе, биологически инертные компоненты, возникшие в результате выветривания горных пород. Содержащиеся в природных и сточных водах частицы охватывают широкий диапазон размеров и разделяются на: осаждаемые частицы (>100 мкм), суперколлоиды (1-100 мкм) и коллоиды (0,001-1 мкм) [121]. Хотя бактерии,

водоросли и некоторые природные органические вещества попадают в этот диапазон размеров, они не являются инертными частицами и коллоидами.

В большинстве случаев частицы и коллоиды вызывают обратимое загрязнение, поскольку их накопление на поверхности мембраны может быть легко удалено с помощью гидравлических (прямая и/или обратная промывка) или пневматических способов очистки [122, 137]. Но если размеры коллоидов окажутся меньше размера пор мембран, то возможно возникновение необратимых загрязнений, поскольку такие частицы способны проникать и удерживаться в структуре самой мембраны, и их практически невозможно извлечь путем гидравлической промывки [122].

Tory Champlin в своей статье [123] показал, что высокие концентрации ионов вблизи поверхности мембраны приводят к агрегации растворенных веществ в частицы коллоидного размера. Кроме того, концентрационная поляризация и силы электростатического взаимодействия между частицами и мембраной способствуют коллоидному загрязнению. Такой вид загрязнения может серьезно ухудшить эффективность работы мембранных модулей, снизив их производительность. Увеличение перепада давления в установке является ранним признаком коллоидного загрязнения.

Источниками ила (silt) и коллоидов в питательной воде могут быть бактерии, глина, коллоидный кремнезем и продукты коррозии железа.

Существует несколько методов и индексов для прогнозирования (оценки) коллоидного загрязнения воды, включая мутность, индекс плотности ила (silt density index – SDI) и модифицированный индекс загрязнения (modified fouling index – MFI). SDI является наиболее распространенным показателем этого загрязнения [98].

1.2.4. Биологическое загрязнение

Биологическое загрязнение вызывается биологически активными бактериями, грибами и другими эукариотными микроорганизмами [94]. Это

динамический процесс микробной колонизации и роста, который приводит к образованию микробных биоплёнок.

Биозагрязнение – это самая большая проблема в мембранной фильтрации. Даже после самых высокоэффективных процессов предварительной обработки (МФ и УФ), способных удалить 99,9% всех микроорганизмов, остаётся достаточно клеток, способных колонизировать мембранный модуль и образовать биоплёнку, вызывая при этом снижение потока и необратимое загрязнение. Прикрепившись к поверхности мембраны, бактерии начинают размножаться и выделять внеклеточные полимерные вещества (extracellular polymeric substances – EPS), образуя вязкий слизистый гидратированный гель. EPS обычно состоит из гетерополисахаридов и имеет высокую плотность отрицательного заряда. Эта гелевая структура защищает бактериальные клетки от гидравлического сдвига и химических воздействий биоцидов, таких как хлор. Формирование биоплёнки на поверхности мембраны – это многоступенчатый процесс, который запускается в момент воздействия на чистую поверхность мембраны водного раствора, содержащего микроорганизмы, растворенные органические и неорганические загрязнения (López-Ramírez et al. 2006, [124]).

Juan López-Ramírez и соавторы Кадисского университета (Испания) утверждают, что биоплёнки играют важную роль в технологиях регенерации сточных вод, осуществляя биодеградацию органических загрязнителей в воде или превращая нежелательные неорганические вещества в безвредные соединения. Однако, отсутствие контроля за ростом биоплёнки может привести к биообрастанию модулей, инаktivации каталитических поверхностей и нарушению надлежащего функционирования мембранной системы [124]. Контролировать рост биоплёнки возможно путём добавления достаточного количества хлораминов (Xu et al. 2010, [125]; Yang et al. 2008, [126]).

Склонность к биологическому обрастанию в значительной степени связана с характеристиками питательной воды. Параметры качества воды, указывающие на вероятность микробного загрязнения, разделяются на три

категории: (а) параметры, указывающие на численность микробов; (б) параметры, указывающие на наличие питательных веществ; и (в) параметры, указывающие на условия окружающей среды для роста микробов.

Данный тип мембранного загрязнения доминирует над остальными и появляется позже других: сначала возникает органическое загрязнение, затем неорганическое, после которого следует загрязнение частицами и, наконец, биологическое загрязнение (Shon et al. 2009, [127]).

Pei Xu вместе с соавторами из Центра передовых водных технологий AQWATEC в своей статье [125] показали, что биозагрязнение неизменно сосредотачивается в хвостовой части элемента независимо от качества питательной воды, в то время как другие авторы (Yang et al. 2008, [126]; Speth et al. 1998, [128]) сообщали о большем биологическом загрязнении на входе в мембранный модуль. После вскрытия двухступенчатой установки обратного осмоса, используемой для очистки солоноватых подземных вод, Hui Ling Yang и соавторы из Национального университета Чао Тун (Тайвань) обнаружили на всех мембранных модулях первой ступени биологическое обрастание, в то время как на мембранных модулях второй ступени преобладала накипь карбоната кальция [126].

1.3. Методы определения мембранного загрязнения

Чтобы эффективно предупреждать и бороться с мембранными загрязнениями, необходимо знать их тип (органическое, неорганическое, коллоидное, биологическое, смешанное) и состав.

Определить тип и состав мембранного загрязнения для конкретной установки возможно путём аутопсии её фильтрационных модулей [125]. Мембраны, извлеченные из модуля, анализируются на предмет отложений. За рубежом для анализа поверхности мембран активно применяются: сканирующая электронная (scanning electron microscopy – SEM) и атомно-силовая (atomic force microscopy – AFM) микроскопия [80, 113, 129-135],

энергодисперсионная рентгенофлуоресцентная (energy-dispersive spectroscopy – EDS) и инфракрасная (Fourier-transform infrared spectroscopy – FTIR) спектроскопия [133-136].

1.4. Способы предотвращения мембранного загрязнения

Снизить скорость и величину мембранного загрязнения возможно путём организации эффективной предварительной обработки исходной воды [137]. В настоящее время существует несколько различных способов предварительной обработки [1]: коагуляция, адсорбция, окисление, ионный обмен МІЕХ смолами, биологическая очистка и некоторые комплексные решения.

Эффективность предварительной обработки тесно связана с типом агентов (коагулянт, адсорбент, окислитель и т. д.), дозировкой, режимами дозирования (периодический или непрерывный), точкой дозирования, способами смешивания, температурой, свойствами (гидрофобность, плотность заряда, молекулярная масса и размер молекулы) водных примесей (коллоидных или растворенных, органических или неорганических), средой раствора (рН и ионная сила) и характеристикой мембраны (заряд мембраны, гидрофобность и морфология поверхности).

1.4.1. Предварительная обработка воды методом коагуляции

Коагуляция, как физико-химический процесс предварительной обработки воды, получила наиболее широкое распространение благодаря своей относительно низкой стоимости и простоте реализации [138].

Коагуляция в сочетании с ультрафильтрацией является перспективным процессом, обеспечивающим высокую производительность мембранных элементов [139].

Предварительную коагуляцию в основном разделяют на обычную (контактную, standard) и проточную (в потоке, in-line) в зависимости от наличия или отсутствия процесса седиментации (sedimentation) [138].

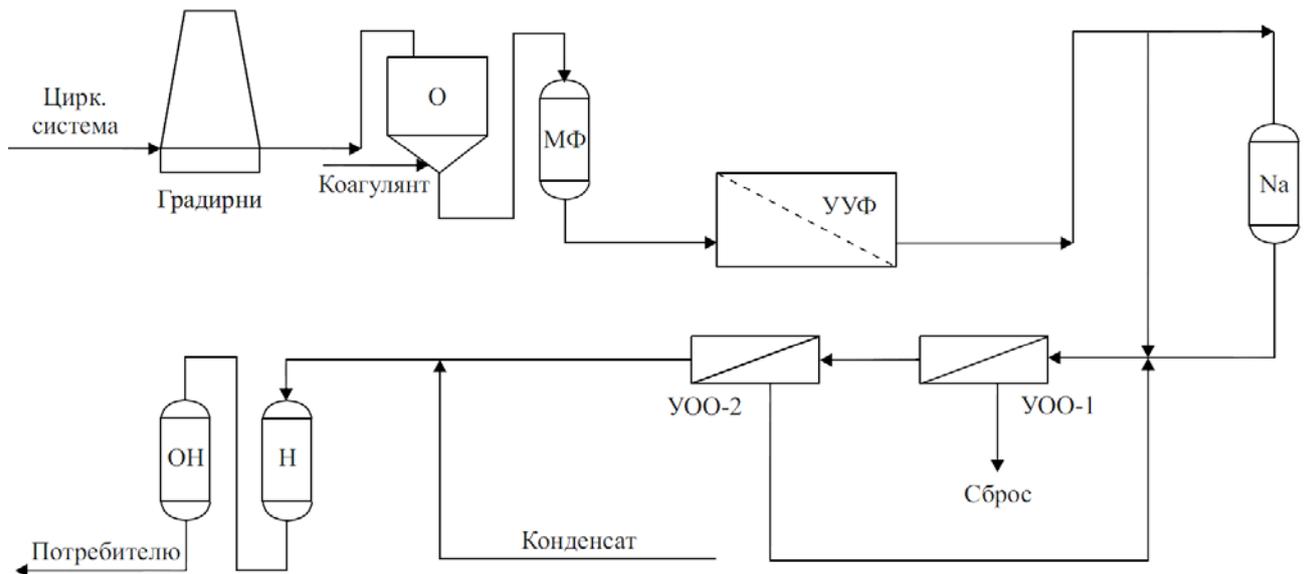


Рис. 1.2. Принципиальная схема подготовки воды Ростовской ТЭЦ-2 [142]

В процессе обычной коагуляции, коагулянт вместе с исходной водой подаются в осветлитель (О), в котором протекают процессы коагуляции, после чего коагулированная вода отправляется на механические фильтры (МФ), а затем на установку ультраfiltrации (рис. 1.2).

Коагуляция с осветлением предназначена для удаления мутности, обладает высокой эффективностью удаления макромолекул гидрофобных органических веществ, но при этом малоэффективна при удалении органических веществ, обладающих малой молекулярной массой и высокой растворимостью [1].

В процессе проточной коагуляции коагулянты дозируются перед ультраfiltrацией без этапа седиментации и filtration после коагуляции (рис. 1.3) [1].

В работе Heng Liang и соавторов из Харбинского политехнического университета (Китай), осуществлялось сравнение обычной и проточной коагуляции, применяемой при производстве питьевой воды из богатых водорослями пластовых вод путем ультраfiltrации, в ходе которого было показано, что обычная коагуляция более эффективна [140].

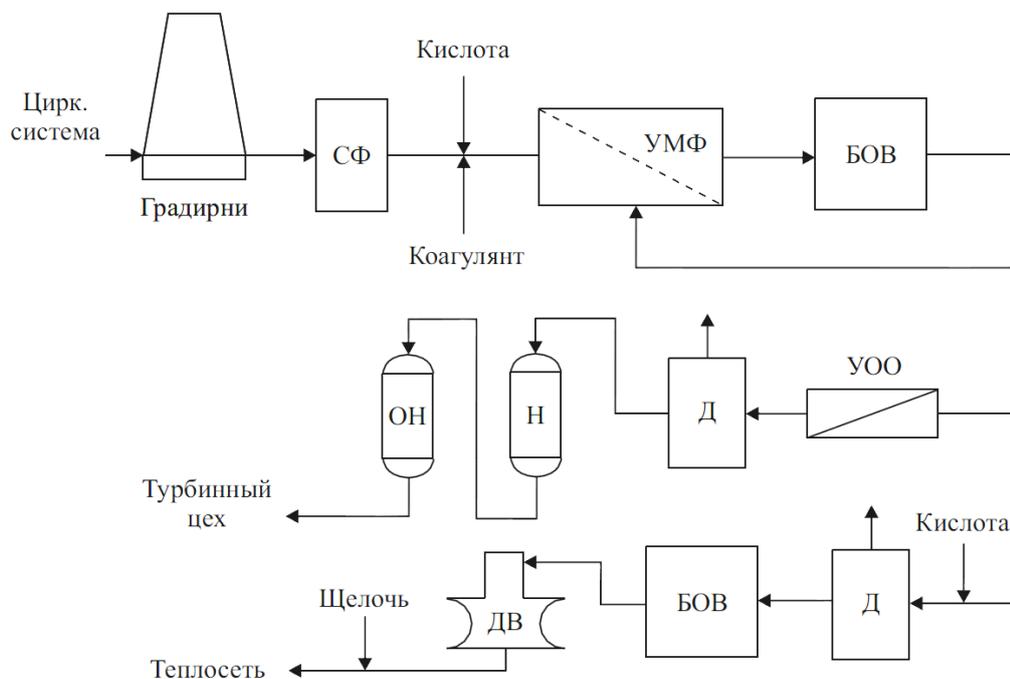


Рис. 1.3. Принципиальная схема подготовки воды Казанской ТЭЦ-2 [42]

БОВ – бак осветленной воды; ДВ – вакуумный деаэратор

Дело в том что процесс коагуляции (от начала коагуляции до полного осветления) должен протекать при надлежащем интервале времени для формирования особых хлопьев – флокул. Фильтрация воды при устойчивом размере флокул позволяет минимизировать загрязнения УУФ [138]. Добиться требуемой выдержки времени возможно только с помощью осветлителя в процессе *контактной* коагуляции.

При проточной коагуляции времени контакта коагулянта с примесями недостаточно для формирования хлопьев критического размера. Этим объясняется малая продолжительность межрегенерационного периода УУФ при коагуляции в потоке [137].

Примечательно, что после перевода ВПУ Казанской ТЭЦ-2 в 2011 году с проточной коагуляции на контактную, путём включения в схему осветлителей старой части ХВО, межрегенерационный период УОО увеличился с 1 недели до 1 месяца.

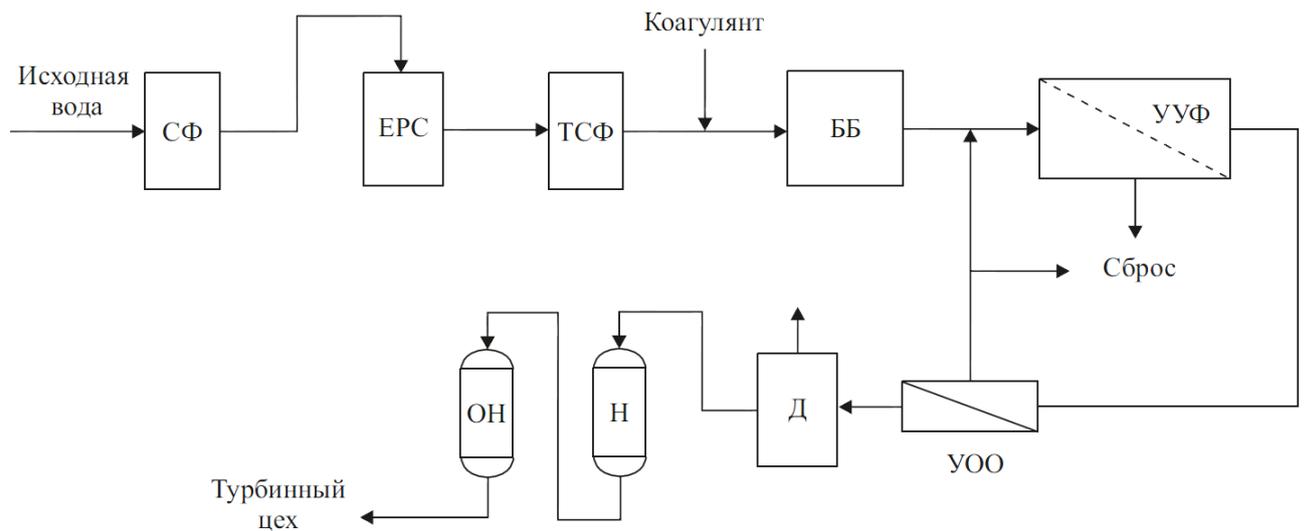


Рис. 1.4. Принципиальная схема подготовки воды Шатурской ГРЭС [142]

ЕРС – ёмкость разрыва струи с дегазатором; ТСФ – фильтры тонкой очистки;

ББ – буферный бак

Для увеличения времени контакта коагулянта с исходной водой иногда используют промежуточную (буферную) ёмкость (рис. 1.4), устанавливаемую до УУФ (Невинномысская ГРЭС, Шатурская ГРЭС, Симферопольская и Севастопольская ПГУ-ТЭС и т.д.).

Традиционно на отечественных и зарубежных ТЭС предочистка коагуляцией осуществляется тремя способами:

– *Проточная коагуляция солями алюминия* ($Al_2SO_4)_3$, $Al_2(OH)_nCl_{6-n}$).

Реализовано: Казанская ТЭЦ-2 (до 2011 г., рис. 1.3.) [41-43], Заинская ГРЭС [16], ТЭЦ-12 [15], ТЭЦ-16 [21] и ТЭЦ-21 [34] Мосэнерго, Ноябрьская ПГЭ [40], Ставропольская ГРЭС [47], котельные «Ашальчи», «Ашальчи-2» [60-62] и т.д.

– *Контактная коагуляция солями алюминия* ($Al_2SO_4)_3$, $Al_2(OH)_nCl_{6-n}$).

Реализовано: Казанская ТЭЦ-2 (после 2011 г.), ТЭЦ-23 Мосэнерго [5], Калининградская ТЭЦ-2, Невинномысская ГРЭС [33], Шатурская ГРЭС [44], Череповецкая ГРЭС [65], Севастопольская и Симферопольская ПГУ-ТЭС и т.д.

– *Известкование с коагуляцией солями железа* ($FeSO_4$, $FeCl_3$).

Реализовано: Нижнекамская ТЭЦ-1 [6], Ростовская ТЭЦ-2 [9], Уфимская ТЭЦ-1 [11], Новомосковская ГРЭС [13], Новосибирская ТЭЦ-2 [14], Новочеркасская ГРЭС [15], ОАО «Ивановские ПГУ» [31], ТЭЦ-22 Мосэнерго [35],

Волгоградская ТЭЦ-2 [38], Самарская ГРЭС [46], Затонская ТЭЦ [69], Красноярская ГРЭС-2 [141], и т.д.

На сегодняшний день в нашей стране самый распространенный способ предочистки – контактная коагуляция с полиоксихлоридом алюминия [143].

1.4.2. Предварительная обработка воды методом адсорбции

Адсорбция позволяет удалить из исходной воды вредоносную для низконапорных мембранных аппаратов органику. Адсорбенты обладают большими удельными площадями адсорбционной поверхности, обусловленными высокой дисперсностью и/или пористостью.

В отличие от коагулянтов, адсорбенты способны задерживать не только макромолекулярные органические вещества, но и низкомолекулярные растворимые соединения [144].

Порошковый активированный уголь (powder activated carbon – PAC) является наиболее популярным адсорбентом благодаря своей развитой поверхности и коммерческой доступности.

Комбинированная предочистка порошковым активированным углём и ультра- или микрофильтрацией считается «кристальной технологией» в мембранной водоподготовке [1].

Существует два режима дозированной подачи PAC – ступенчатый ввод (дозирование с постоянной скоростью) и импульсный ввод (дозирование всего объема перед началом цикла фильтрации). Согласно исследованию Wei Gao и его соавторов из Харбинского политехнического университета (Китай), различия в способах дозирования оказывают незначительное влияние на процессы загрязнения [138].

Авторы научных трудов, посвященных исследованию предочистки порошковым активированным углём в комбинации с ультрафильтрацией, делают противоречивые выводы относительно эффективности такой системы.

В работе Margarida Campinas и Maria Joao Rosa (Университет Алгарве, Португалия) показано, что PAC способен не только снижать содержание органических веществ в исходной воде, но и предупреждать загрязнение мембран [144]. Darren Sun и соавторами из Наньянского технологического университета (Сингапур) было обнаружено, что угольный сорбционный фильтр, используемый для предварительной обработки воды перед УФ, способен эффективно адсорбировать растворимые загрязняющие вещества, увеличивая тем самым межрегенерационный период мембранных элементов [145]. Bingzhi Dong и соавторы из Университета Тунцзи (Китай) предположили, что при надлежащих скорости и pH воды PAC формирует проницаемый фильтрационный слой, который сохраняет поверхностную матрицу мембраны и препятствует отложению некоторых загрязнений [146].

Тем не менее, возможности PAC предупреждать мембранные загрязнения ограничены, поскольку он способен адсорбировать лишь часть органических веществ с малой молекулярной массой, в то время как адсорбция макромолекулярных органических соединений, существенно влияющих на скорость загрязнения, достаточно низкая (Gao et al. 2011, [138], Dong et al. 2007, [147]).

Несмотря на то, что PAC удаляет большое количество примесей из исходной воды, сравнение работы УУФ с предочисткой PAC и без неё показало, что PAC не оказывает никакого влияния на увеличение или уменьшение мембранного загрязнения (Sylwia Mozia and Maria Tomaszewska 2004, [148]; Sheng-ji Xia et al. 2007, [149]).

Cheng-Fang Lin и соавторы из Национального университета Тайваня утверждают, что предварительная обработка PAC не улучшает фильтрующую способность мембран, и даже напротив – способствует загрязнению мембран гуминовыми кислотами [150]. Такие же результаты были получены в работе Kwang-Ho Choo (Кёнбукский национальный университет, Южная Корея) [151].

Противоречивость результатов можно объяснить тем, что в рассмотренных экспериментах применялись различные типы PAC с разными свойствами и дозами. Адсорбат, адсорбированный некоторыми видами PAC,

способен проникать в поры мембраны или через её поверхность. Как сообщается в статье [152] Ramila Peiris и соавторов университета Уотерлу (Канада), адсорбат является более серьезной причиной загрязнения мембран, нежели природная органика (NOM).

Отсюда можно сделать вывод, что эффективность подобной предочистки во многом зависит от совместимости адсорбента с составом исходной воды и/или типом мембран УУФ. Отчего данный метод предварительной обработки нельзя считать универсальным.

В нашей стране предварительная обработка адсорбцией в сочетании с ультрафильтрацией реализована на Маяковской ТЭС в г. Гусев [67].

1.4.3. Предварительная обработка воды методом окисления

Окислители способны изменять структуру и свойства природных органических веществ. В процессе предварительного окисления макромолекулярные органические соединения окисляются в небольшие молекулы, а небольшие молекулы окисляются в неорганические вещества, что приводит к снижению концентрации органики в исходной воде и резкому сокращению мембранного загрязнения [1]. Кроме этого окислители также способны подавлять рост микроорганизмов и дезинфицировать воду [138].

В качестве окислителей при предварительной обработке воды обычно используют озон, перманганат и хлор.

1.4.3.1. Озон

Озон является сильнейшим окислителем, который окисляет преимущественно богатые электронами частицы, содержащие двойные углеродные связи и ароматические спирты, влияя тем самым на молекулярно-массовое распределение органических веществ в исходной воде [153].

Из-за своей агрессивности озон не совместим с большинством имеющихся в продаже полимерных УФ-мембран [154]. Поэтому предочистку с озоном проводят только для керамических низконапорных мембран.

Предочистка озоном предупреждает мембранное обрастание и повышает производительность мембранных модулей [1, 155]. Согласно исследованию [156] Jeonghwan Kim и соавторов из Университета Штата Мичиган (США), повышение скорости поперечного потока при постоянном дозировании озона приводит к снижению перепада давления (trans membrane pressure – TMP) и уменьшению загрязнения на мембранах, а увеличение дозы озона – к более глубокому удалению общей органики (total organic carbon – TOC).

Существенный недостаток озона – образование броматов в процессе озонирования. Из-за ужесточения мировых стандартов по содержанию броматов в воде и критического влияния броматов на проницаемость мембран, предочистка озоном не получила распространения в мембранной водоподготовке.

1.4.3.2. Перманганат и хлор

Предварительное окисление перманганатом и/или хлором в сочетании с ультрафильтрацией широко распространено в развивающихся странах, например в Китае [138].

В работе [157] Kwang-Но Choo и соавторов из Кёнбукского национального университета (Южная Корея) сообщается, что хлор способен окислять неорганические ионы, такие как марганец, а также замедлять обрастание УФ-мембран за счет уменьшения размеров твердых частиц [158]. Heng Liang и соавторы Харбинского политехнического университета (Китай) исследовали влияние предварительного окисления и коагуляции на эффективность работы УУФ, и обнаружили, что 1 мг/л хлора и 0,5 мг/л перманганата могут значительно уменьшить загрязнение УФ мембран [159]. Тем не менее, в открытых литературных источниках отсутствует информация о механизме предупреждения загрязнений перманганатом и хлором.

Предварительная обработка хлором применяется в системе водоподготовки котельных «Ашальчи» и «Ашальчи-2» [60-62].

1.4.4. Прочие способы предварительной обработки

Существуют и другие варианты предварительной обработки, такие как ионный обмен MIEX (Magnetic Ion EXchange) смолами, биологическая обработка и комплексная очистка.

1.4.4.1. MIEX

MIEX смолы обладают трехмерной структурой с полимерными цепями, содержащими электрически заряженные функциональные группы. Противоионы, присоединенные к функциональным группам посредством электростатических сил, способны обменивать слабые ионы органических кислот с рН около 7,0 [160].

В отличие от коагуляции, предочистка MIEX смолой эффективно удаляет растворимые органические вещества (dissolved organic carbon – DOC) [161], являющиеся основными загрязнителями УФ-мембран [162].

Тем не менее, в открытых литературных источниках отсутствует информация о промышленном применении ионного обмена MIEX смолой в качестве предварительной очистки для ультрафильтрации. Кроме того, из-за относительно высокой стоимости предочистки MIEX-смолы стали популярными только в развитых странах. В Российской Федерации данный способ предочистки распространения так и не получил.

1.4.4.2. Биологическая обработка

Биологическая обработка применяется в основном при работе со сточными водами [138].

Данный способ предочистки малопригоден при производстве питьевой воды, поскольку в исходной воде отсутствует среда, благоприятная развитию микроорганизмов. Однако постепенное загрязнение поверхностных вод делает данный процесс предочистки все более актуальным [1].

Исследование влияния биологической обработки на эффективность работы УУФ при очистке воды, обогащенной гуминовыми кислотами,

показало, что комбинация с биофильтром позволяет снизить скорость мембранного загрязнения (Mosqueda-Jimenez et al. 2008, [163]).

Peter Huck и соавторы университета Уотерлу (Канада) утверждают, что биофильтр, при продолжительном времени контакта, способен уменьшить как обратимые так и необратимые загрязнения [164].

Иногда биологическую обработку совмещают с другими способами предочистки, например с коагуляцией или адсорбцией [165, 166].

Биологическая обработка является наилучшим методом предварительной очистки при производстве питьевой воды мембранными биореакторами (membrane bioreactor – MBR) [138]. Однако в открытых литературных источниках отсутствует информация о совместимости биологической обработки с крупнотоннажными УУФ, участвующих в производстве обессоленной воды для технологических нужд, в том числе для ТЭС.

1.4.4.3. Комплексная предочистка

В теории, комплексная (*интегрированная*) предочистка позволяет объединить преимущества всех рассмотренных методов, попутно восполнив недостатки каждого отдельно взятого процесса.

Но на практике интегрированная предочистка не всегда благоприятно воздействует на мембраны. В работе Ronan Treguer и соавторов из Университета Западной Бретани (Франция) показано, что обычная ультрафильтрация без предварительной обработки более эффективна чем интегрированная система, включающая в себя озонирование, адсорбцию и ультрафильтрацию: повышение дозы PAC при обработке воды, содержащей гуминовые кислоты и фенол, приводило к ускорению загрязнения ацетатцеллюлозной УФ-мембраны [167].

Следовательно, при разработке комплексной системы очистки, необходимо учитывать возможные негативные последствия от взаимовлияния различных процессов предварительной обработки.

Комплексная предочистка в виде совокупности адсорбции и коагуляции реализована в системе водоподготовки Уфимской ТЭЦ-1 (рис. 2.5).

1.5. Способы борьбы с мембранными загрязнениями

Существует два способа борьбы с мембранными загрязнениями: физический (гидравлическая и пневматическая очистки) и химический.

Следует отметить, что ни один из способов очистки не способен устранить необратимые загрязнения и полностью восстановить первоначальные характеристики мембраны [138].

1.5.1. Физические способы очистки

1.5.1.1. Гидравлическая очистка (прямая и/или обратная промывка)

Гидравлическая очистка представляет собой прямую и/или обратную промывки, которые обычно проводятся последовательно друг за другом. Периодическая промывка за счет высокого давления обратного потока и/или высокой скорости прямого потока предотвращает скопление или уплотнение частиц на поверхности мембраны и способствует уменьшению концентрационной поляризации [138].

В работе Heng Liang и соавторов из Харбинского технологического института (Китай) показано, что из четырех вариантов гидравлической очистки: прямая промывка; обратная промывка; прямая промывка с последующей обратной промывкой; обратная промывка с последующей прямой промывкой; последний наиболее эффективный [168].

1.5.1.2. Пневматическая очистка (продувка, аэрация)

При пневматической очистке борьба с уплотнениями частиц на поверхности мембраны осуществляется путём воздушного барботажа [169]. Продувка часто сочетается с промывкой и может использоваться как периодически, так и непрерывно. В открытых литературных источниках отсутствует информация о механизме очистки или подробное описание процесса реакции (вероятнее всего из-за сложности контроля за процессом).

1.5.2. Химический способ очистки.

Моющие средства и отмывочные композиции

Химическая очистка является разновидностью гидравлической промывки, в которой используются химические моющие средства. Это самый распространенный и эффективный способ борьбы с мембранными загрязнениями. Процедуры химической очистки часто основаны на эмпирических наблюдениях и, как правило, консервативны [98].

Моющие средства – это химические вещества, используемые для эффективного удаления загрязнений с поверхности мембран. Всего можно выделить шесть основных категорий этих веществ (табл. 1.2). Биоциды (моющие средства, используемые для очистки микробного загрязнения) в данной таблице представлены категорией «Окислитель/дезинфектор».

Эффективность химической очистки зависит от расхода, температуры и концентрации моющего раствора. В большинстве случаев один вид реагента не может удовлетворить потребность в химической очистке, поэтому помимо основных (товарных, commodity) моющих средств, применяются также различные коммерческие композиции. Патентный обзор коммерческих композиций приведен в приложении А.

Товарные реагенты (такие как гидроксид натрия или соляная кислота), как правило дешевле коммерческих смесей, однако смеси можно дозировать в более низких концентрациях.

Andreas Weis и соавторы из Университета Бата (Великобритания) утверждают, что моющее средство может воздействовать на мембранное загрязнение тремя способами [170]:

- 1) путём удаления его с поверхности мембраны;
- 2) изменением морфологии (набухание или уплотнение);
- 3) изменением заряда или гидрофобности его поверхности.

Моющие средства могут химически или физически реагировать с загрязнением, ослабляя силы взаимодействия между его компонентами и

Таблица 1.2.

Категории и примеры основных моющих средств

Щелочь	Кислота	Пассиватор (sequestering)/ хелатирующий агент	Поверхностно-активное вещество (ПАВ)	Ферментатив (Enzymatic)	Окислитель/ дезинфектор	Композиция (Blend)
NaOH	HCl	ЭДТК (EDTA)	Алкилсульфат (FAS)	Альфа-химотрипсин (α -СТ)	NaClO	4Aquaclean™ (Aquacare™)
KOH	HNO ₃	–	Лаурилсульфат натрия (SDS)	Карнитин пальмитоил- трансфераза (СР-Т)	H ₂ O ₂	Divos™ (JohnsonDiversey™)
NH ₄ OH	H ₂ SO ₄	–	Цетилтриметил- аммоний бромид (СТАВ)	Пероксидаз (Peroxidase)	KMnO ₄	TriClean™ (Triton™)
–	H ₃ PO ₄	–	–	–	–	Ultrasil™ (Ecolab™)
–	Щавелевая	–	–	–	–	PuroTech™ (ЗАО "Техноэнергохим")
–	Цитрусовая	–	–	–	–	Rutrol™/ Ameroyal™ (АкваКомпозит™)
–	–	–	–	–	–	ScaleMate™ (ООО "ВХК")
–	–	–	–	–	–	TetraM™ ("НПО Акватех")
–	–	–	–	–	–	HydroChem™ (АкваСоль™)
–	–	–	–	–	–	Аминат™ (Траверс™)
–	–	–	–	–	–	Акварезалт™ (ООО "ВТЛ")

Таблица 1.3.

Возможные реакции между моющими средствами и загрязнениями

	Щелочь	Кислота	Пассиватор	Окислитель/ Дезинфектор	ПАВ	Ферментатив
Органика	Гидролиз	Гидролиз/омыление	Рассеивание	Окисление	Хелатирование	Пептизация
Минералы	Растворение / хелатирование	Растворение/ хелатирование	Рассеивание	Окисление	Хелатирование	–
Микробы	–	–	–	Дезинфекция	–	Пептизация

адгезию с поверхностью мембраны. Возможные реакции между моющими средствами и загрязнениями представлены в таблице 1.3.

В таблице 1.4 приведен литературный обзор по химическим отмыткам мембранных загрязнений. Почти во всех исследованиях сообщалось об органическом загрязнении. Большинство авторов отметило, что процедуры щелочной отмытки оказывают наиболее благоприятный эффект.

Edwin Zondervan (Университет Гронингена, Нидерланды) в ходе эксперимента [171] выяснил, что комбинация щелочного (NaOH) и окислительного (NaClO) средства показывает наилучший результат при очистке мембран, загрязненных поверхностными водами с высоким содержанием органических веществ. К аналогичному результату пришли Heng Liang и соавторы из Харбинского технологического института (Китай) [168].

Помимо положительного эффекта, при неправильном выборе моющего средства могут возникать негативные последствия, приводящие к ухудшению работы мембранных модулей. В таблице 1.5 представлена информация об эффективности применения того или иного моющего средства в борьбе с различными видами загрязнений.

По мнению Тогај Mohammadi (Иранский Университет науки и технологий) лучший выбор моющего средства основан на знании состава исходной воды и в большинстве случаев определяется методом проб и ошибок. Другие критерии принятия решения основаны на безопасности, стабильности, цене, влиянии моющего средства на мембрану и окружающую среду [172].

1.6. Выводы по главе и постановка задач исследования

Литобзор зарубежных источников показал, что выбор варианта предварительной обработки для баромембранных систем водоочистки должен сопровождаться тщательным анализом исходной воды.

Обзор исследований в области загрязнений и химических очисток мембран

Исследователи и ссылка на источник	Назначение	Тип мембран	Органич. загрязн.	Неорганич. загрязн.	Биологич. загрязн.	Кислотная промывка	Щелочная промывка	Промывка моющим средством	Секвестрирование	Промывка окислителем	Ферментативная очистка	Очистка композицией
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)	(13)
Liang et al. [168]	Пластовые воды	УФ/PS	+	-	+	-	0	-	-	0	-	-
Zondervan and Roffel [171]	Поверхностные воды	УФ/PA	+	-	-	+	0	+	+	0	-	+
Li et al. [173]	Ферментированный бульон глутаминовой кислоты	УФ/PS	+	-	+	+	0	0	-	+	+	+
Madaeni and Mansourpanah [174]	Котловая вода	ОО/PA	-	+	-	+	0	0	0	+	-	+
Maarlens et al. [175]	Целлюлозные стоки	УФ/PES	+	-	-	-	+	+	-	+	+	0
Mohammadi et al. [176]	Сточные воды	ОО/PA	-	-	-	-	0	0	0	-	-	-
Lee et al. [177]	Поверхностные воды	УФ/ PES	+	-	-	+	0	+	-	-	-	-
Liikanen et al. [178]	Поверхностные воды	НФ/PPA	+	+	+	+	0	+	0	+	-	+
Mohammadi [172]	Сточные воды	УФ/ PS	+	+	-	+	0	0	+	+	-	-
Madaeni et al. [179]	WPC	ОО/PA	+	+	+	0	-	+	+	+	+	+
Zhu and Nystrom [180]	BSA/Лизоцим	УФ/ PES	+	-	-	+	0	+	-	+	-	-
Munoz et al. [181]	BSA / WPC	УФ/ PS	+	-	-	-	0	+	-	-	0	-
Bartlett [182]	WPC	МФ/ Керамика	+	-	-	0	-	-	-	-	-	+
Pavlova [183]	Сточные воды	УФ/PAN	+	+	+	-	0	-	-	0	-	-
Sungpet et al. [184]	Текстильные стоки	НФ/*	-	+	-	0	+	-	-	-	-	-

Окончание таблицы 1.4.

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)	(13)
Mo and Huanga [185]	Сырая* вода	МФ/PE	+	+	+	0	0	-	-	-	-	-
Veza and Rodriguez-Gonzalez [186]	Сточные воды	ОО/*	-	+	-	-	0	-	-	0	-	-
Chen et al. [187]	Сточные воды	УФ/PES	-	-	-	+	+	-	-	-	-	0
Gwon et al. [188]	Грунтовые воды	УФ/РА	+	+	-	0	0	-	-	-	-	-
Weis et al. [170]	Сульфитный раствор	УФ/PES	+	+	-	-	0	-	-	-	-	+
Lim and Bai [189]	Сточные воды	МФ/PVDF	+	+	+	0	0	-	-	0	-	-

(+) протестировано; (-) не протестировано; (0) лучший результат; (*) нет информации.

РА – полиамид

PE – полиэтилен

PS – полисульфон

PAN – полиакрилонитрил

PES – полиэфир сульфон

PPA – полифталамид

PVDF – поливинилиденфторид

BSA – бычий сывороточный альбумин

WPC – концентрат сывороточного белка

Таблица 1.5.

Эффективность моющих средств в борьбе с различными видами загрязнений

	Белки	Глюканы	Пигменты	Минералы	Гидрофобные вещества	Крахмал	Танины	Пектин	Жиры
Щелочи	0	–	–	–	–	0	0	0	0
Кислоты	0	–	0	+	–	–	–	–	–
ПАВ	0	0	+	–	+	0	–	0	+
Диспергаторы	0	0	+	0	0	0	0	0	0
Хелатирующие агенты	0	0	+	+	0	0	0	0	0
Ферменты	+	+	–	–	–	+	–	+	+
Окислители	+	+	–	–	0	+	+	+	0

(+) положительный эффект; (–) отрицательный эффект; (0) ни положительного, ни отрицательного эффекта

Источник: конгресс “Ecolab” по вопросам очистки мембран, Дюссельдорф, 2005 г.

В работах таких зарубежных учёных, как Hans-Curt Flemming (Германия), Christopher Wend (США), Kwang-Ho Choo (Южная Корея), Andrea Iris Schäfer (Австралия), Ramila Peiris (Канада), Cheng-Fang Lin (Тайвань), Bingzhi Dong (Китай), Maria Joao Rosa (Португалия), Juan López-Ramírez (Испания), Markus Maurer (Швейцария), Andreas Weis (Великобритания), Małgorzata Kabsch-Korbutowicz (Польша), Johannes Simon Vrouwenveldera (Нидерланды), Toraj Mohammadi (Иран), Kouji Kimura (Япония), Darren Sun (Сингапур) и многих других, внимательным образом рассматриваются химические и физические процессы, протекающие при тех или иных способах предочистки. Тогда как в работах российских авторов подобные исследования отсутствуют.

В настоящее время в химцехах российских ТЭС эксплуатируются десятки баромембранных ВПУ (рис. 1.1, табл. 1.1), предочистка и ВХР которых часто не соответствует составу и свойствам исходной воды.

Дело в том, что поставка мембранного оборудования на отечественные станции и котельные осуществлялась и осуществляется, как правило, без предварительного анализа местных условий в комплектации, рекомендованной зарубежными производителями.

Таким образом, задача настоящего исследования – повысить эффективность работы БМ установок подготовки котловой воды на российских ТЭС за счет организации оптимальных водно-химических и технологических режимов путём математического моделирования и физико-химического исследования процессов, протекающих при реагентной предочистке и в самих мембранных модулях.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Схема водоподготовки и переработки стоков котельной Ашальчи

Ашальчинская котельная расположена на Ашальчинском нефтяном месторождении в республике Татарстан. Основное оборудование котельной ограничено 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 (СВН) [61].

Исходной водой для котельной является камская вода, к которой, в случае нехватки, может подмешиваться шешминская вода с Кувакского водозабора (соотношение камская:шешминская изменяется от 100:0 до 70:30). Параметры исходной воды представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1.

Химические свойства технической воды реки Кама (на 17.05.2017)

Наименование показателя	Единица измерения	Ср. значение	Макс. значение
Мутность	мг/дм ³	1,5	9,9
рН	ед.	7,6	8,2
Алюминий (Al ³⁺)	мг/дм ³	0,19	0,5
Щелочность общая	мг-экв/дм ³	1,62	3,0
Жесткость общая	мг-экв/дм ³	5,1	6,9
Нитраты (NO ₃ ⁻)	мг/дм ³	3,88	4,8
Хлориды (Cl ⁻)	мг/дм ³	46,6	66,9
Сульфаты (SO ₄ ²⁻)	мг/дм ³	66,8	128
Кальций (Ca ²⁺)	мг/дм ³	52,2	68,1
Магний (Mg ²⁺)	мг/дм ³	–	42,6
Натрий (Na ⁺) + Калий (K ⁺)	мг/дм ³	–	18,0
Железо общее	мг/дм ³	0,14	–
Общее солесодержание	мг/дм ³	251,9	512
Нефтепродукты	мг/дм ³	<0,005	0,01
Перм. окисляемость	мг O ₂ /дм ³	3,53	6,6
Кремнекислота (SiO ₂)	мг/дм ³	11,2	–
Сухой остаток	мг/дм ³	250,8	–

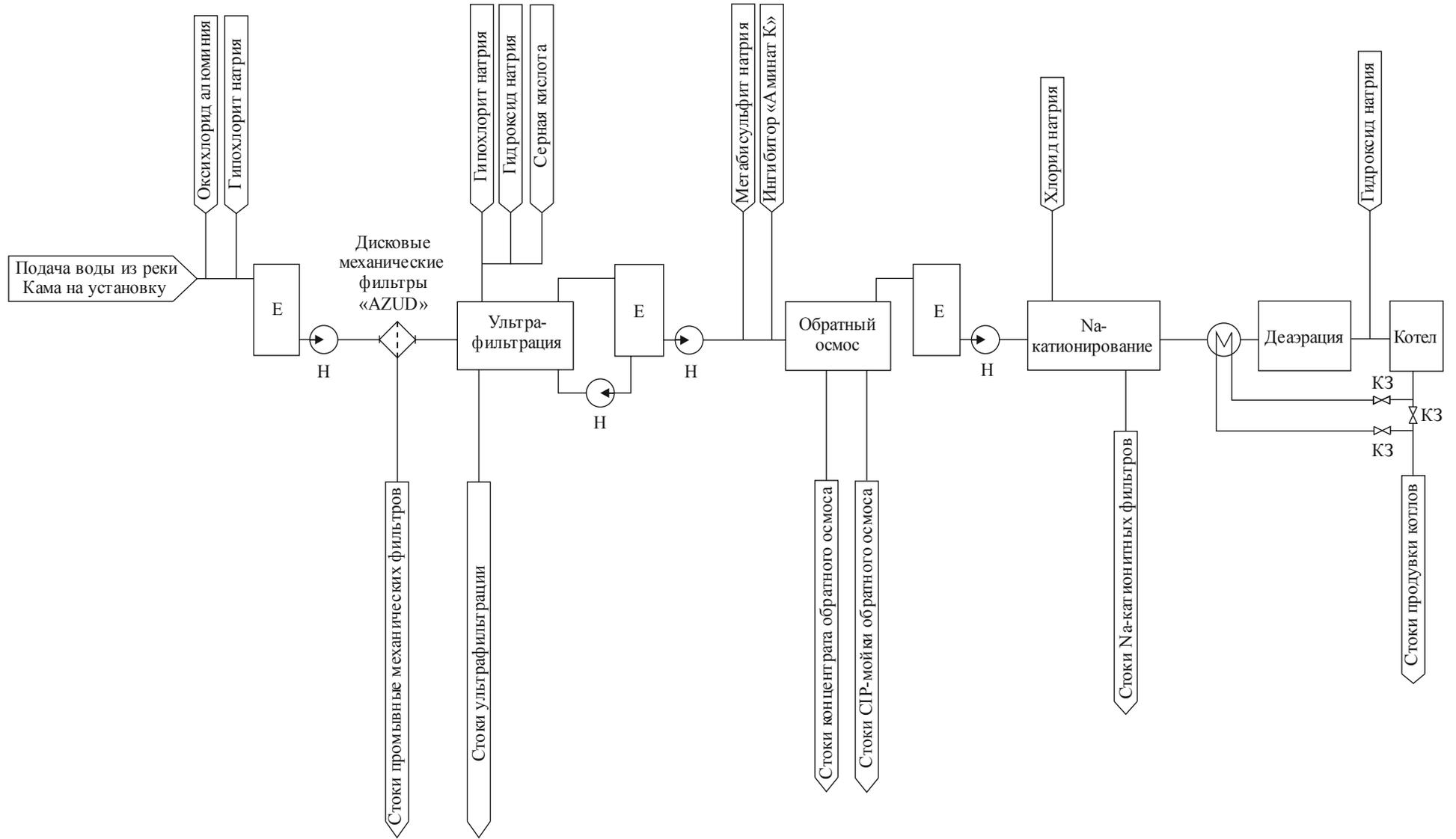


Рис. 2.1. Принципиальная технологическая схема существующей ХВП на Ашалчинском поднятии [61]

По мере прохождения исходной воды через химическую водоподготовку (ХВП) котельной образуются стоки с механических сетчатых фильтров, узла ультрафильтрации, узла обратного осмоса, узла Na-катионирования, а также после продувки котлов (рис. 2.1). Объем стоков котельной к концу 2014 года составил $2600 \text{ м}^3/\text{сутки}$ [62], утилизация которых осуществлялась в близлежащие законтурные скважины.

Для ослабления экологической напряженности в данном регионе, а также решения вопроса дефицита исходной воды для Северо-Ашальчинского поднятия, руководством ПАО «Татнефть» в 2015 году было принято решение о строительстве установки переработки сточных вод (УПСВ).

Принципиальная технологическая схема ХВП УПСВ приведена на рис. 2.2. Исходной водой для установки являются усредненные стоки ХВП котельной «Ашальчи». Максимальный объем усредненных стоков – $110 \text{ м}^3/\text{ч}$, при необходимости недостаток восполняется водой реки Кама.

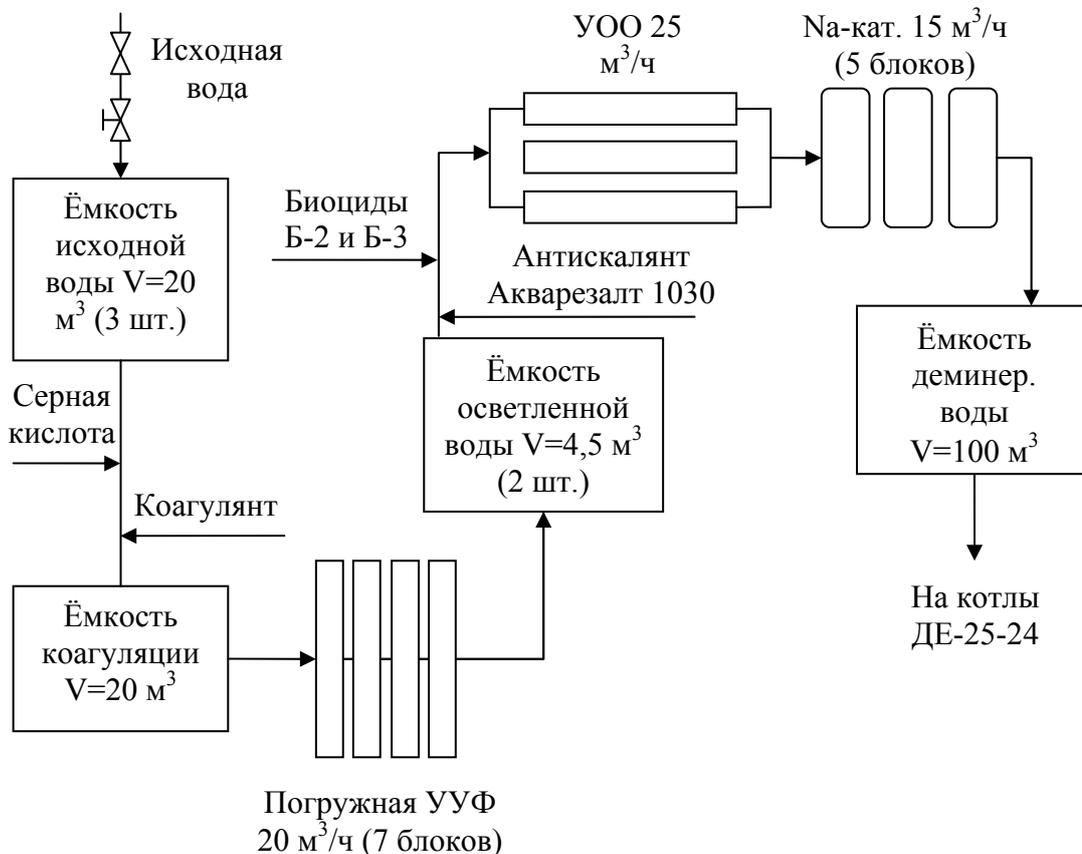


Рис. 2.2. Принципиальная технологическая схема ХВП УПСВ

Стоки, согласно СНиП 2.04.02-84, являются маломутными (количество взвешенных веществ до 50 мг/дм^3), средней цветности ($35-120^\circ$) и имеют высокую жесткость и повышенное содержание растворенных солей (табл. 2.2).

Назначение УПСВ – производство обессоленной воды объемом 75 т/ч для паровых котлов ДЕ-25-24 котельной «Ашальчи-2» Северо-Ашальчинского месторождения. Для этого предусмотрены следующие этапы обработки исходной воды:

- коагуляция с фильтрацией исходной воды на установке погружной ультрафильтрации;
- частичное обессоливание воды на обратноосмотической установке;

Таблица 2.2.

Химические свойства усредненных стоков котельной «Ашальчи» [62]

Наименование показателя	Единица измерения	Значение, не более
Цветность	градус	73,84
Мутность	мг/дм^3	30,04
pH	ед.	8,35
Общая жесткость	мг-экв/дм^3	15,7
Кальций (Ca^{2+})	мг/дм^3	154,54
Магний (Mg^{2+})	мг/дм^3	96,67
Натрий (Na^+) + Калий (K^+)	мг/дм^3	45,34
Железо общее	мг/дм^3	0,14
Щелочность	мг-экв/дм^3	7,16
Гидрокарбонаты (HCO_3^-)	мг/дм^3	436,78
Хлориды (Cl^-)	мг/дм^3	153,35
Сульфаты (SO_4^{2-})	мг/дм^3	293,46
Нитраты (NO_3^-)	мг/дм^3	10,94
Фториды (F^-)	мг/дм^3	0,68
Оксид кремния (SiO_2)	мг/дм^3	25,59
Общее солесодержание	мг/дм^3	1192
Перманганатная окисляемость	$\text{мг O}_2/\text{дм}^3$	14,98
Гидроокись алюминия	мг/дм^3	7,07
Углекислота	мг/дм^3	2,56
Аминат	мг/дм^3	4,03

- умягчение на Na-катионитных фильтрах;
- обезвоживание осадка на ламелевых сгустителях и фильтр-прессе.

УПСВ работает следующим образом. Усредненные стоки направляются в три резервуара сбора исходной воды объемом 20 м³ каждый. Так же в эти резервуары поступает осветленная вода после ламелевых сгустителей и вода от взрыхляющих промывок Na-катионитных фильтров. В резервуарах сбора предусмотрена аэрация для перемешивания поступающих потоков и предотвращения выпадения в осадок взвешенных веществ.

Из резервуаров сточные воды насосами подаются в камеру коагуляции, в которой осуществляется дозирование коагулянта Аква Аурат (ОХА) пропорционально расходу стоков. Так как гидролиз оксихлорида алюминия протекает в кислой среде, в исходную воду при необходимости дозируется серная кислота.

Далее коагулированная вода направляется в узел погружной ультрафильтрации, состоящий из 7 модулей (6 рабочих, 1 резервный). Каждый модуль включает 2 фильтрационные кассеты с полуволоконными мембранами. В узле ультрафильтрации осуществляется очистка потоков от взвешенных и коллоидных веществ, снижается их цветность и окисляемость.

Осветленная вода после УУФ поступает в два резервуара осветленной воды объемом 4,5 м³ каждый. Из резервуаров вода с помощью насосов подается в узел обратного осмоса. В узле обратного осмоса проходит контрольная очистка воды от механических примесей и её частичное обессоливание.

Очистка от примесей осуществляется в 5 мкм картриджных фильтрах, замена которых производится по достижению ими перепада давления 0,15 МПа (~ 1 раз в 2-3 месяца).

Частичное обессоливание воды осуществляется в блоке обратного осмоса (БОО). БОО состоит из четырех установок обратного осмоса (УОО) «Шарья МП-25-ОО» три из которых рабочие, одна – резервная. Каждая УОО включает в себя 6 напорных корпусов, собранных по двухрядной схеме: 4 корпуса в

первом ряду и 2 корпуса во втором. В каждом корпусе установлено 6 рулонных фильтрационных элементов (РФЭ) NanoRO K 8040-C.

Производительность каждой установки по пермеату 25 м³/ч. Расчетный расход по исходной воде – 38,5 м³/ч. Расход пермеата на выходе из каждой УОО поддерживается автоматически за счет изменения производительности насосов высокого давления, а его качество оценивается по удельной электропроводности с помощью кондуктометров, установленных на соответствующих линиях. Показатели качества пермеата и концентрата узла обратного осмоса представлены в табл. 2.3.

Для предотвращения биологического роста в каналах мембранных элементов в общий коллектор перед установками обратного осмоса вводятся биоциды. Дозирование биоцидов «Акварезалт Б-2» (1,5 мг/дм³) и «Акварезалт Б-3» (1,5 мг/дм³) осуществляется поочередно. Так же во входной поток дозируется антискалянт «Акварезалт 1030» (3-5 мг/дм³) для предотвращения отложения солей жёсткости на поверхности мембраны.

Таблица 2.3.

Показатели качества воды после узла обратного осмоса УПСВ

Наименование	Единицы измерения	Значения при +11°С		Значения при +25°С	
		концентрата	пермеата	концентрата	пермеата
Натрий, Na ⁺	мг/дм ³	318,06	0,73	316,05	1,27
Магний, Mg ²⁺	мг/дм ³	322,46	0,10	321,54	0,17
Кальций, Ca ²⁺	мг/дм ³	514,78	0,47	512,83	0,78
Карбонаты, CO ₃ ²⁻	мг/дм ³	7,92	0,00	20,77	0,00
Гидрокарбонаты, HCO ₃ ⁻	мг/дм ³	1442,04	3,04	1406,21	4,85
Хлориды, Cl ⁻	мг/дм ³	747,28	0,35	744,92	0,60
Сульфаты, SO ₄ ²⁻	мг/дм ³	979,00	0,26	976,26	0,43
Кремнекислота растворенная, SiO ₂	мг/дм ³	73,80	0,15	82,28	0,42
Свободная углекислота, CO ₂	мг/дм ³	25,89	23,71	10,37	7,04
Солесодержание, TDS	мг/дм ³	4453,32	5,30	4419,49	8,68
pH	–	7,90	5,42	8,18	6,04

Для снижения жёсткости питательной воды до требуемого уровня (5-10 мкг-экв/дм³), пермеат направляют на четыре Na-катионитных фильтра «Шарья ФИП-0,9-0,6» (пятый фильтр в режиме ожидания). Полученная умягченная вода поступает в ёмкость деминерализованной воды, откуда направляется в контур питания котлов ДЕ-25-24. Концентрат с установок обратного осмоса одним потоком отправляется в дренажный приямок.

Работы по проектированию и монтажу УПСВ выполнялись в 2015 году ЗАО НПП «БИОТЕХ-ПРОГРЕСС». Установка была введена в эксплуатацию в мае 2016 года. Летом 2017 года была произведена преждевременная замена рулонных ОО элементов. Один из таких элементов был использован нами для проведения экспериментальных исследований по выявлению типа и состава мембранных загрязнений.

2.1.1. Описание объекта исследования

Поскольку усредненные стоки Ашальчинской котельной имеют высокую жесткость, БОО УПСВ укомплектован специальными фильтрационными модулями NanoRO K 8040-C, предназначенными для обессоливания солоноватых вод (brackish water – BW).

Обратноосмотические рулонные фильтрующие элементы (рис 2.3) серии NanoRO представляют собой цилиндр, полученный путем навивки на перфорированную трубку мембранных пакетов с сеткой-турбулизатором внутри и заключенным между ними дренажным материалом, который служит для отвода фильтрата (пермеата). Мембранный пакет с трех сторон герметизирован путем склейки клеевой композицией, четвертая сторона дренажного канала открыта к фильтратоотводящей трубке. Композитная мембрана выполняет роль полупроницаемой фильтрующей перегородки.

Фильтрация воды осуществляется проточным методом (crossflow mode). При этом движение исходного раствора над мембраной осуществляется параллельно оси фильтратоотводящей трубки, концентрат отводится с

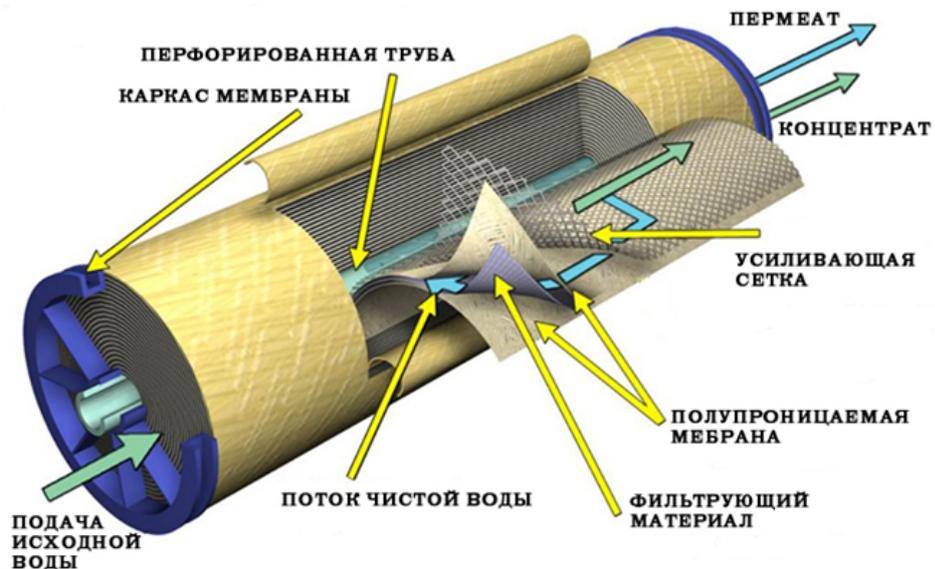


Рис. 2.3. Схема обратноосмотического рулонного фильтрующего элемента

противоположной стороны фильтрующего элемента, а отвод фильтрата (пермеата) – по спиральному дренажному каналу в фильтроотводящую трубку.

Параметры элемента NanoRO К 8040-С:

- тип мембраны: композитная на основе полиамида (РА);
- селективность элементов: 99,2-99,5% (по NaCl);
- обмотка элемента: стекловолокно;
- диаметр: 200,1 мм;
- длина: 1016 мм;
- толщина турбулизатора: 0,71 мм;
- толщина трубки: 28,6 мм;
- вес нетто/брутто: 16,5 / 14,8 кг.

2.1.2. Подготовка мембранных образцов

Заготовка мембранных образцов осуществлялась следующим образом. С помощью угловой шлифовальной машины и алмазного диска спиливались торцевые части элемента, образующие жесткий каркас патрона. Далее

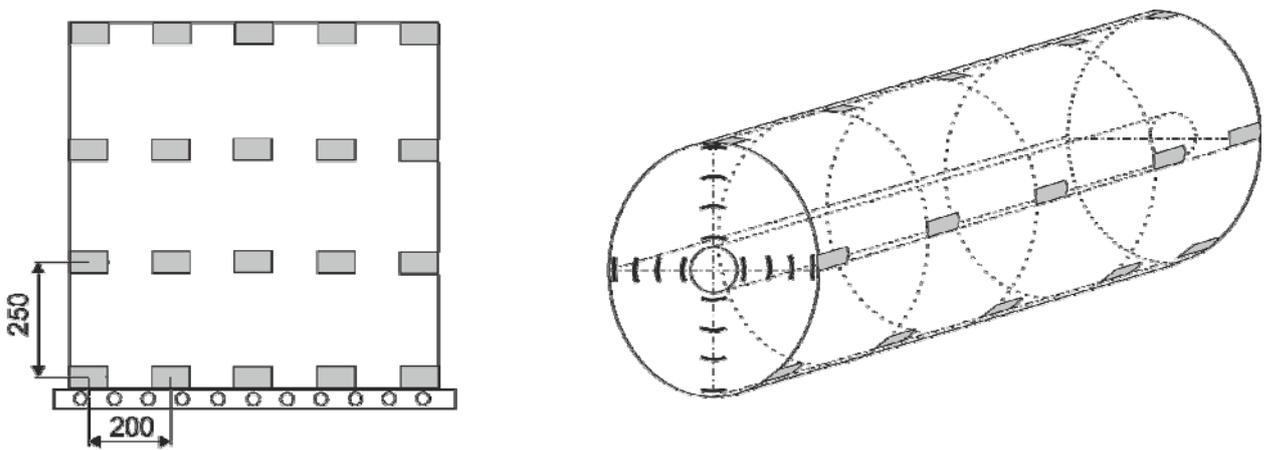


Рис. 2.4. Места изъятий проб материала

разрезался по длине стекловолоконный корпус элемента. Из корпуса был извлечен рулон, состоящий из 21 полиамидной мембраны и перфорированной трубы. Образцы выбирались из 5-и точек по длине и 4-х точек по ширине 1, 8, 15 и 21 мембранного слоя. Всего 80 образцов (рис. 2.4). Размеры образцов – 30×40 мм. Далее осуществлялась подготовка образцов:

- 2 образца (на входе и на выходе из мембранного блока, 21 слой) были замочены в дистилляте – для последующего исследования на сканирующем электронном микроскопе;

- 5 образцов (по длине фильтра, 15 слой) были замочены в 4% растворе лимонной кислоты и 1% растворе уксусной кислоты на 15 часов для получения кислотных вытяжек;

- 5 образцов (по длине фильтра, 15 слой) были замочены в 1% растворе хлорида натрия на 15 часов для получения солевых вытяжек.

Остальные образцы исследовались в сухом виде.

2.1.3. Приборы и методы

Исследование образцов осуществлялось методами сканирующей электронной (SEM) и атомно-силовой (AFM) микроскопии, энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной (EDS) и инфракрасной спектроскопии (FTIR) на приборах центра коллективного пользования (ЦКП)

Южно-Российского государственного политехнического университета (НПИ) им. М.И. Платова в г. Новочеркасске.

Сканирование поверхности мембран выполнялось растровым микроскопом Quanta200. Параметры прибора:

- разрешающая способность: 3,5 нм;
- ускоряющее напряжение: 0,2-30 кВ;
- увеличение (кратность): 50-100000 крат;
- диапазон измерений: 0,01-1000 мкм;
- предел допускаемой погрешности позиционирования объекта: $\pm 0,1$ мкм.

Атомно-силовая микроскопия осуществлялась на сканирующем зондовом микроскопе Solver HV. Параметры устройства приведены в табл. 2.4. Всего было просканировано 5 сухих образцов (по длине фильтра, 21-й слой).

Таблица 2.4.

Технические характеристики сканирующего зондового микроскопа Solver HV

Параметр	Величина
Диапазон измерений линейных размеров в плоскости XY не менее, мкм	0-90
Диапазон измерений линейных размеров по оси Z не менее, мкм	0-10
Предел допускаемой относительной погрешности измерений линейных размеров в плоскости XY не более, %	± 1
Предел допускаемой относительной погрешности измерений линейных размеров по оси Z не более, %	± 5
Угол между осями сканирования X и Y, градус	$90,0 \pm 1,5$
Угол между осью Z и нормалью к плоскости XY не более, градус	5
Нелинейность сканирования в плоскости XY не более, %	0,5
Неплоскостность сканирования в плоскости XY не более, нм	100
Разрешение в плоскости XY не более, нм	0,15
Разрешение по оси Z не более, нм	0,1
Дрейф в плоскости XY не более, нм/с	0,2
Дрейф по оси Z не более, нм/с	0,15
Максимальное число точек сканирования по X и Y	4000×4000
Размеры исследуемых образцов (диаметр × толщина) не более, мм	6×6×2
Разрешение по оси Z не более, нм	0,1
Дрейф в плоскости XY не более, нм/с	0,2
Дрейф по оси Z не более, нм/с	0,15
Максимальное число точек сканирования по X и Y	4000×4000
Размеры исследуемых образцов (диаметр × толщина) не более, мм	6×6×2

ИК-спектроскопия проводилась на ИК-Фурье спектрометре ALPHA (модуль ALPHA-E) фирмы Bruker Optics (Германия) методом нарушенного полного внутреннего отражения (attenuated total reflection - ATR). Для исследований были использованы два сухих образца: на входе и выходе из фильтра, 8 мембранный слой. Инфракрасные спектры снимались в среднем инфракрасном диапазоне с использованием программного обеспечения OPUS. Естественная поверхность образцов исследовалась на кристалле ZnSe. Площадь контакта образца с кристаллом – 19,6 мм².

Режим измерений:

Разрешение – 2 см⁻¹.

Время сканирования образца – 50 сканов.

Время сканирования фона – 50 сканов.

Диапазон измерений – 500...4000 см⁻¹.

Для энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии (ЭДРФС) были отобраны 3 образца: 1, 3 и 5 по длине фильтра, 1 слой. ЭДРФС выполнялась на сухих образцах с помощью спектрометра ARL QUANT'X компании Thermo Scientific с использованием программного обеспечения UniQuant. Параметры устройства:

- мощность излучения: максимум 50 Вт;
- напряжение: 4-50 кВ с шагом 1 кВ;
- тип детектора: Si (Li);
- избирательность: 7 фильтров + прямое возбуждение;
- максимальная скорость счета: 100000 имп/с;
- оптимальная скорость счета: 50000 имп/с;
- чувствительность: в диапазоне от 0,0001 до 100%;
- стабильность излучения: 0,25% в течение 8 часов;
- энергетическое разрешение (на линии 5,9 КэВ при скорости счета 1500 имп/с), от 149 до 260 эВ.

Протокол и результаты измерений приведены в приложениях Б и В.

Анализ поверхности проводился с внешней, гладкой стороны мембраны.

2.2. Схема водоподготовки и переработки стоков Уфимской ТЭЦ-1

Перечисленные в первой главе современные способы утилизации сточных вод БМ аппаратов (испарительная дистилляция, электродиализ, переработка в "дожимном блоке" и т.д.) заметно повышают экономичность ВПУ ТЭС за счет снижения расхода воды на собственные нужды (с 40-60 до 5-15%). Однако большинство таких способов требует существенных капитальных затрат на свою реализацию.

Малозатратное, на первый взгляд, решение – рециркуляция потоков концентрата внутри схемы – может привести к интенсификации процесса мембранного загрязнения, а вместе с ним, и к повышению эксплуатационных затрат на ВПУ (преждевременная замена модулей, частые химические отмывки). Такой вариант, как разбавление концентрата УОО умягченной водой для подпитки теплосети, даёт положительный эффект лишь в период отопительного сезона, и не может быть применим для ряда объектов (ГРЭС, промышленные котельные и некоторые блоки ПГУ).

Сократить объем стоков без использования существенных капитальных и дополнительных эксплуатационных затрат возможно, путём выявления скрытых внутренних резервов самих схем ВПУ. Выявить такие резервы возможно с помощью моделирования протекающих в них физико-химических процессов.

Рассмотрим процесс построения математической модели схемы водоподготовки с баромембранными модулями на примере ВПУ Уфимской ТЭЦ-1.

2.2.1. Описание объекта исследования

Баромембранные технологии были реализованы в системе водоподготовки Уфимской ТЭЦ-1 в 2002 году (табл. 1.1), [79]. В тот год был смонтирован и запущен первый блок обратного осмоса (УОО 1)

производительностью 50 т/ч. Позже, в 2012 году схема ВПУ была расширена ещё двумя блоками – УОО 2 и УОО 3.

Работа блоков ОО реализована по трехступенчатой схеме: последовательно по концентрату и параллельно по пермеату. Первая ступень УОО 1 содержит в себе 9 модулей, вторая – 6, третья – 5. Блок УОО 2 включает в себя установки УОО 2.1 и УОО 2.2, производительностью 20-32,5 т/ч каждая. Установки 2.1, 2.2 и 3 содержат одинаково по 3 модуля в первой ступени, 2 во второй и 1 в третьей (рис. 2.5).

Исходной водой для УОО 1 и УОО 2 является умягченная вода, подготовленная по схеме: известкование и коагуляция (Осв); механическая фильтрация (МФ); адсорбция на угольных фильтрах (ФАУ); противоточное Натрионирование; фильтрация на песчаных фильтрах (ПФ); микрофильтрация на 20 и 5 мкм картриджных фильтрах (УМФ); УФ-обеззараживание (УУФО).

В процессе работы УОО 1 и УОО 2 образуется два потока – фильтрат (обессоленная вода) и первичный концентрат. Фильтрат УОО подаётся в баки химически обессоленной воды (БХОВ) блока высокого давления (БВД) № 1,2,3 и далее с помощью насосов НХОВ № 1,2,6 по 1 и 2 линии ХОВ ВД отправляется в турбинный цех (ТЦ) для подпитки котлов 9,8 МПа. Существует резервная схема сбора фильтрата в БХОВ БСД № 1,2 для использования его в качестве питательной воды для котлов среднего давления (3,9 МПа) – рис. 2.6.

В схеме также предусмотрена утилизация стоков УОО 1 и УОО 2 на дожимном блоке (ДБ) УОО 3, производительностью 20-25 т/ч. Первичный концентрат собирается в баке концентрата (БК), откуда насосами отправляется сначала на УМФ, а затем на УОО 3. В процессе работы УОО 3 образуется 2 потока – фильтрат и вторичный концентрат. Вторичный концентрат высокой минерализации поступает в бак взрыхления механических фильтров (БВМФ) для последующего использования в собственных нуждах ВПУ. Фильтрат, в зависимости от качества, направляется либо в бак осветленной воды (БОВ) № 1 БВД, либо по 1 линии ХОВ БСД в БХОВ № 1,2 БСД.

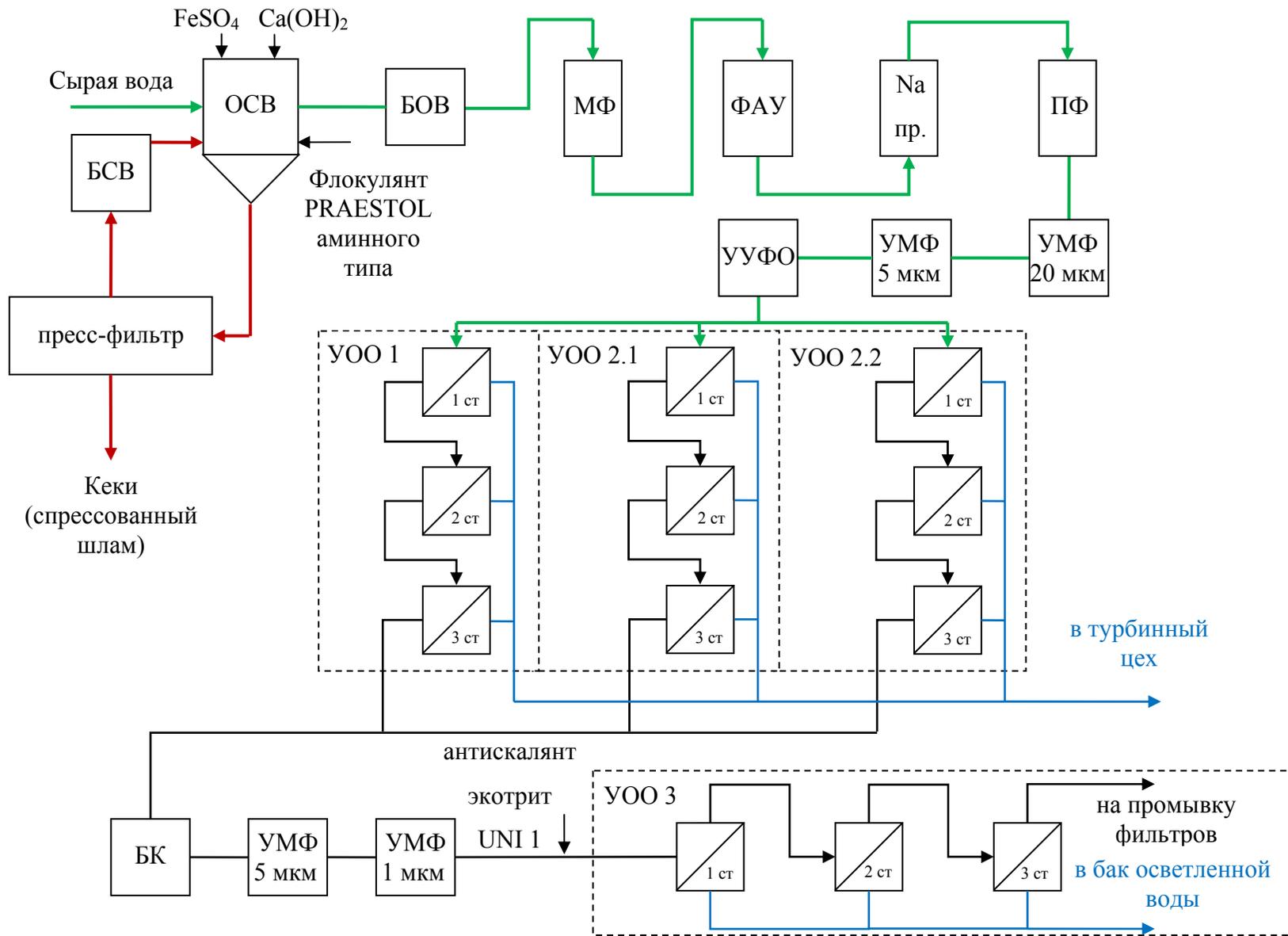


Рис. 2.5. Принципиальная схема ВПУ УТЭЦ-1

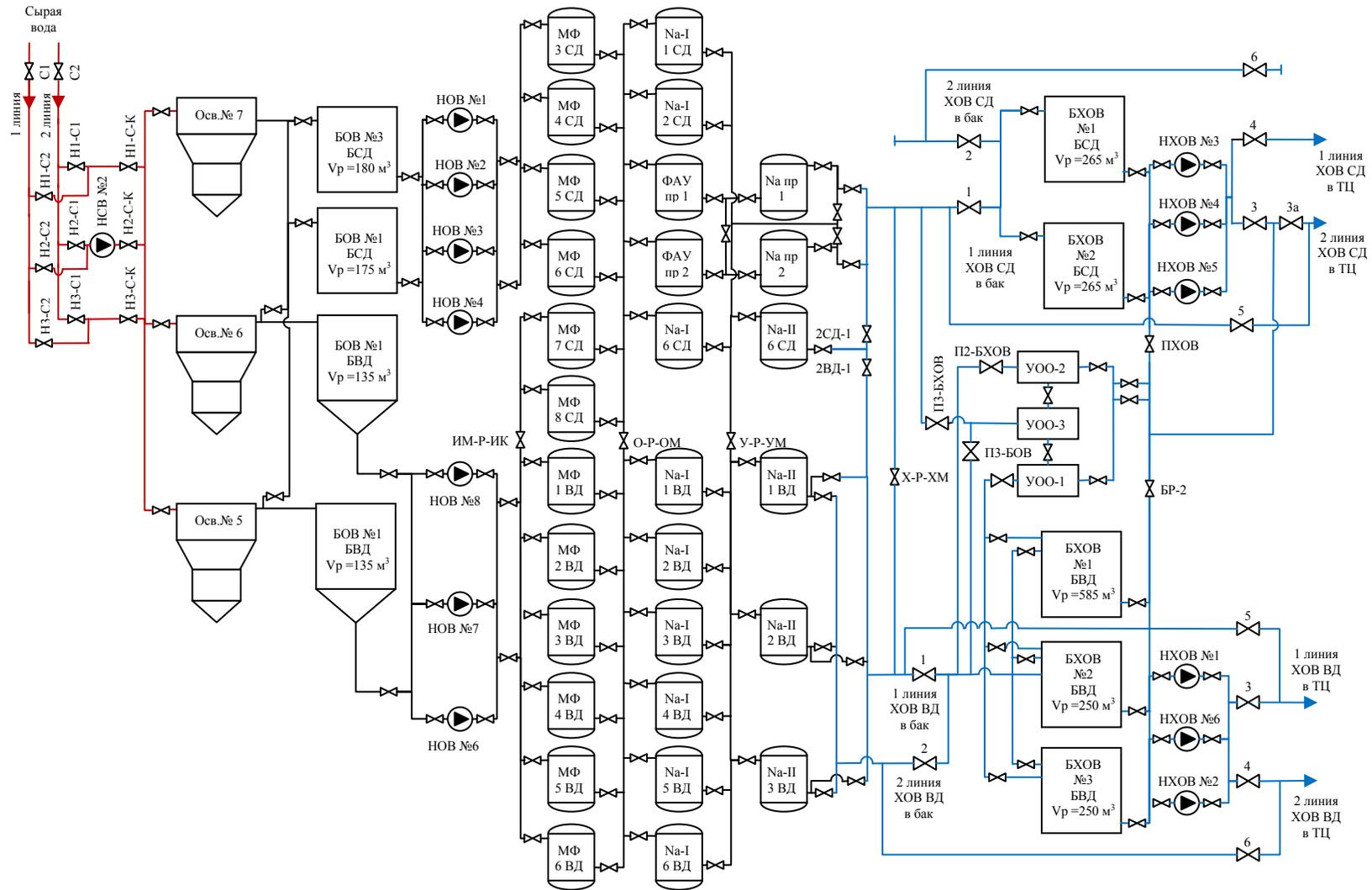


Рис. 2.6. Оперативно исполнительная схема ХВО

В весеннее время талые воды, а также воды с ливневой канализации поступают в установку очистки станционных сточных вод (УОССВ) откуда, после очистки, направляются в осветлитель, дополнительно повышая экономичность схемы.

Для снижения жидких сбросов, в химцехе с 2012 года применяется установка для дегидратации шламовых вод на базе пресс-фильтра “DIEMME” Automat 800 N. Исходной водой для установки являются шламодержащие сточные воды предочистки: непрерывная и периодическая продувка осветлителей, слив с пробоотборных точек осветлителей.

Объём стоков ВПУ на сегодняшний день поддерживается на уровне 10-12% при нормативном максимуме 14,8%. Тем не менее, схема, несмотря на всю свою эффективность, обладает дополнительным потенциалом для снижения этого объема.

2.2.2. Метод построения математической модели

Во всех установках обратного осмоса (а так же в некоторых УУФ) фильтрация осуществляется в режиме тангенциального потока (crossflow mode). При этом режиме входящий поток исходной воды подаётся вдоль поверхности мембраны и по мере прохождения над ней разделяется на два: прошедший через мембрану очищенный раствор (пермеат) и концентрат, содержащий основную часть задержанных мембраной примесей [142]:

$$Q_{\text{исх}} = Q_{\text{перм}} + Q_{\text{конц}} \quad (2.1)$$

Отношение расхода пермеата к количеству исходной воды, подаваемой на i -й мембранный модуль, называется коэффициентом преобразования i -го модуля (конверсия, recovery):

$$K_i = Q_{\text{перм } i} / Q_{\text{исх } i} \quad (2.2)$$

Он показывает долю воды, полезно использованной i -м модулем.

Селективность (rejection) i -го мембранного модуля – это доля концентрации j -го компонента примесей, перешедшего из исходной воды в концентрат:

$$R_{i,j} = \frac{C_{j \text{ исх } i} - C_{j \text{ перм } i}}{C_{j \text{ исх } i}} \quad (2.3)$$

Солепроницаемость (salt passage – SP) i -го мембранного модуля – это доля концентрации j -го компонента примесей, попавшего из исходной воды в пермеат:

$$SP_{i,j} = \frac{C_{j \text{ перм } i}}{C_{j \text{ исх } i}} = \frac{(1 - (1 - K_i)^{1 - \varphi_j})}{K_i} = 1 - R_{i,j}, \quad (2.4)$$

где: φ_j – константа селективности мембранного модуля – величина, отражающая долю задерживаемых примесей j -го компонента на мембране:

$$\varphi_j = \frac{C_{j \text{ конц } i} \cdot Q_{\text{конц } i}}{C_{j \text{ исх } i} \cdot Q_{\text{исх } i}}, \quad (2.5)$$

Константы селективности определяется экспериментально, либо по паспорту фильтрующего элемента.

Представим идеализированный мембранный модуль в качестве простейшего элемента математической модели (рис. 2.7). Тогда все возможные схемы баромембранных ВПУ можно рассматривать как набор этих простейших элементов, физико-химические процессы внутри и между которыми описываются универсальными функциями:

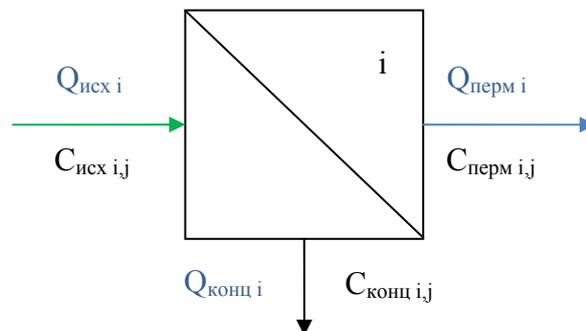


Рис. 2.7. Мембранный модуль как элемент математической модели

– из (2.2) расход пермеата i -го модуля:

$$Q_{\text{перм } i} = Q_{\text{исх } i} \cdot K_i \quad (2.6)$$

– из (2.1) и (2.2) расход концентрата i -го модуля:

$$Q_{\text{конц } i} = Q_{\text{исх } i} \cdot (1 - K_i) \quad (2.7)$$

– из (2.4) концентрация j -го компонента в пермеате i -го модуля:

$$C_{\text{перм } i,j} = C_{\text{исх } i,j} \cdot SP_{i,j} \quad (2.8)$$

– из (2.2), (2.3) и (2.4) концентрация j -го компонента в концентрате i -го модуля:

$$C_{\text{конц } i,j} = C_{\text{исх } i,j} \cdot R_{i,j} = \frac{C_{\text{исх } i,j} \cdot (1 - SP_{i,j} \cdot K_i)}{1 - K_i} \quad (2.9)$$

Функции (2.6-2.9) могут быть использованы для расчета водокомпонентного баланса как простейшей одноступенчатой УОО, так и многоступенчатой схемы ВПУ со сложной конфигурацией.

Используем предложенный метод для построения математической модели схемы ВПУ Уфимской ТЭЦ-1 (рис. 2.8, глава 5).

2.3. Выводы по главе

В данной главе определены и описаны объекты исследования – ХВП и УПСВ котельной Ашальчи, ВПУ Уфимской ТЭЦ-1.

Раскрыты методы и приборы, с помощью которых изучался предмет исследования – отложения на мембранах обратного осмоса.

Представлены теоретические основы моделирования физико-химических процессов, протекающих в мембранных модулях при фильтрации из тангенциального потока.

Предложен метод построения математической модели баромембранной водоподготовительной установки. Согласно данному методу, схема ВПУ представляется как набор простейших элементов – идеализированных мембранных модулей, физико-химические процессы внутри и между которыми описываются универсальными функциями.

Условные обозначения

- УОО 1, УОО 2, УОО 3 – блоки обратного осмоса;
- $\bar{1}, i$ – количество мембранных модулей в системе;
- $\bar{1}, j$ – количество примесных компонентов в воде;
- $Q^o_{исх}, Q_{исх}, Q^1, Q^{21}, Q^{22}, \dots, Q^i_{перм}, Q^i_{конц}$ – расход воды в соответствующих узлах схемы;
- \mathfrak{a}^i – удельная электропроводность потока в соответствующем узле схемы;
- $C_{i,j}$ – концентрация j -го компонента примеси в соответствующем узле схемы;
- K_i – конверсия i -го мембранного модуля;
- $R_{i,j}$ – селективность i -го мембранного модуля по j -му компоненту примесей;
- $SP_{i,j}$ – солепроницаемость i -го мембранного модуля по j -му компоненту примесей;
- K_1, K_{21}, K_{22}, K_3 – конверсия соответствующего блока.

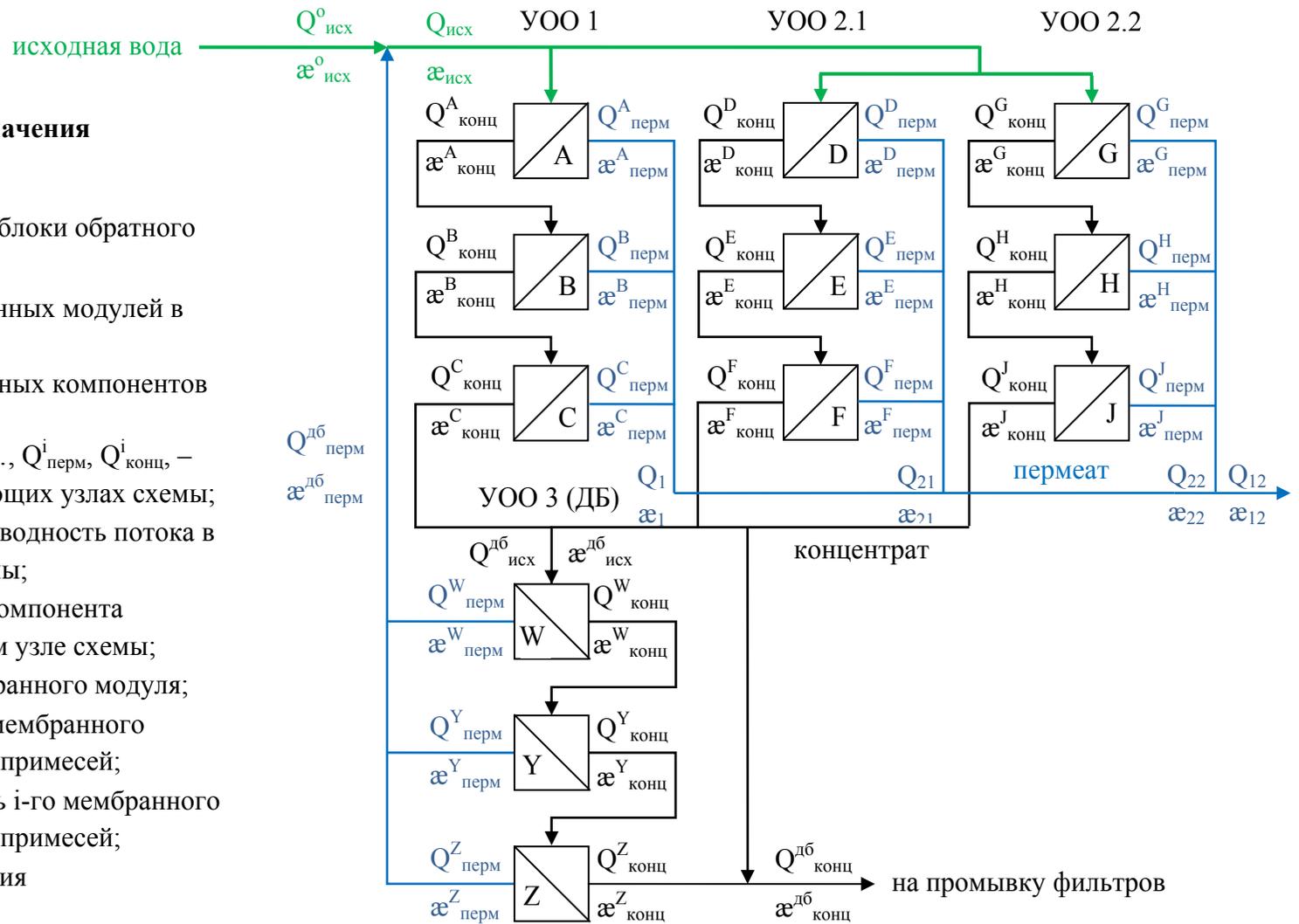


Рис. 2.8. Математическая модель схемы ВПУ Уфимской ТЭЦ-1

ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И НАТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

3.1. Исследование отложений на мембранах обратного осмоса

Исследование отложений на мембранах осуществлялось методами сканирующей электронной (SEM) и атомно-силовой (AFM) микроскопии, энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной (EDS) и инфракрасной (FTIR) спектроскопии [190].

3.1.1. Сканирующая электронная микроскопия (SEM)

SEM-снимки исследуемых образцов показали гелеобразное покрытие на поверхности мембраны. Данный глинообразный слой присутствовал по всей длине фильтрационного модуля (рис. 3.1). Образование такого вида загрязнения является следствием выпадения на поверхности и в порах мембраны растворимых форм гидроксидов металлов [98]. При использовании

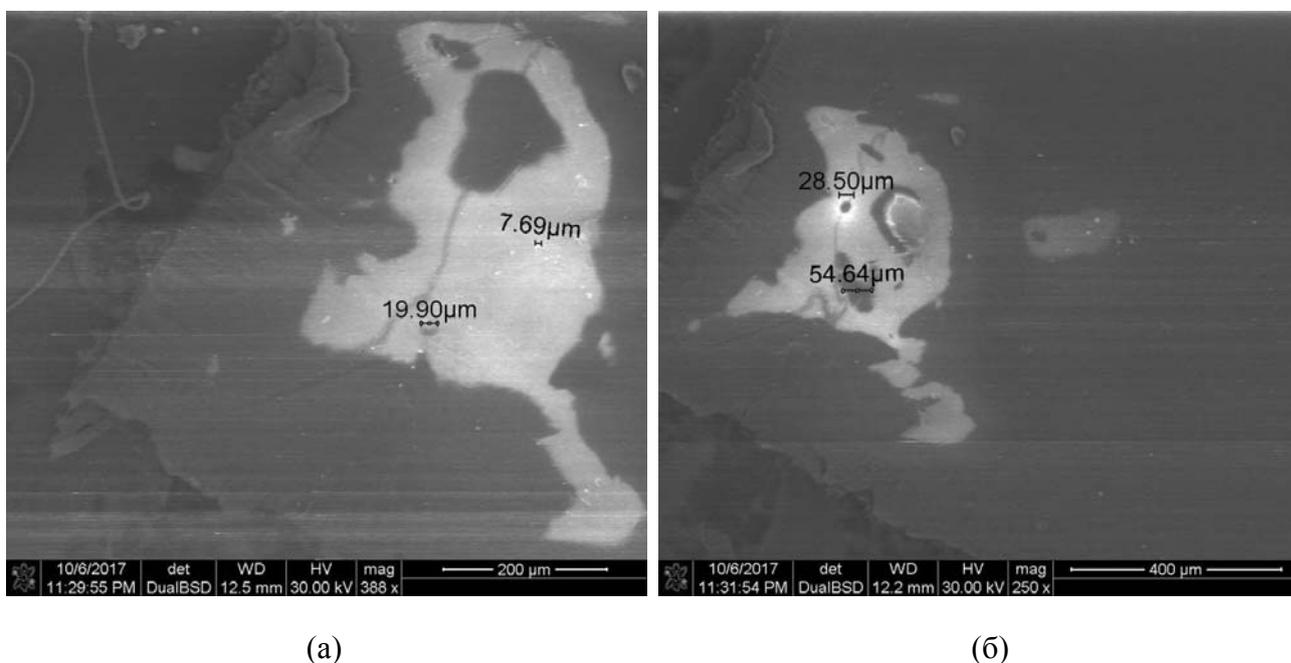


Рис. 3.1. SEM-снимки образцов: а) на входе в мембранный модуль; б) на выходе из мембранного модуля

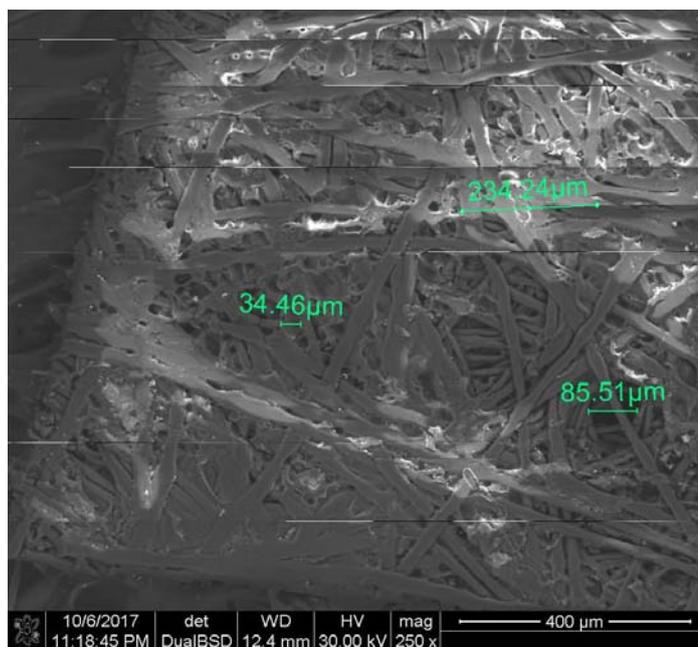


Рис. 3.2. SEM-снимок чистого образца

предочистки с коагуляцией оксихлоридом алюминия, 99% общего количества гидроксидов металлов в растворе приходится на $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ [133].

Cheng-Fang Lin и соавторы из Национального Университета Тайваня получили схожие результаты SEM-анализа. В своей работе [134] они показали, что тёмные области на снимках соответствуют органическому загрязнению, вызванному гуминовыми веществами.

Также на обоих SEM-снимках можно разглядеть светлые пятна с небольшим количеством других загрязняющих веществ. Согласно Christopher Gabelich и соавторам [133] этими пятнами могут быть отложения карбоната или сульфата кальция. Для сравнения, на рис. 3.2. приведен SEM-снимок поверхности чистой мембраны.

3.1.2. Атомно-силовая микроскопия (AFM)

AFM-сканирование сухих образцов показало, что обрастание мембран происходит в направлении движения исходного потока (рис. 3.3). Объясняется это тем, что по мере прохождения пермеата через мембрану, концентрация

растворенных в потоке неорганических веществ увеличивается. При неблагоприятных составе, ионной силе, температуре и рН питательной воды концентрация одного или нескольких растворенных веществ может превысить предел их растворимости, вследствие чего образуется неорганические отложения (накипь) на поверхности и в порах мембраны. Аналогичным образом происходит и биообрастание мембранных модулей [98].

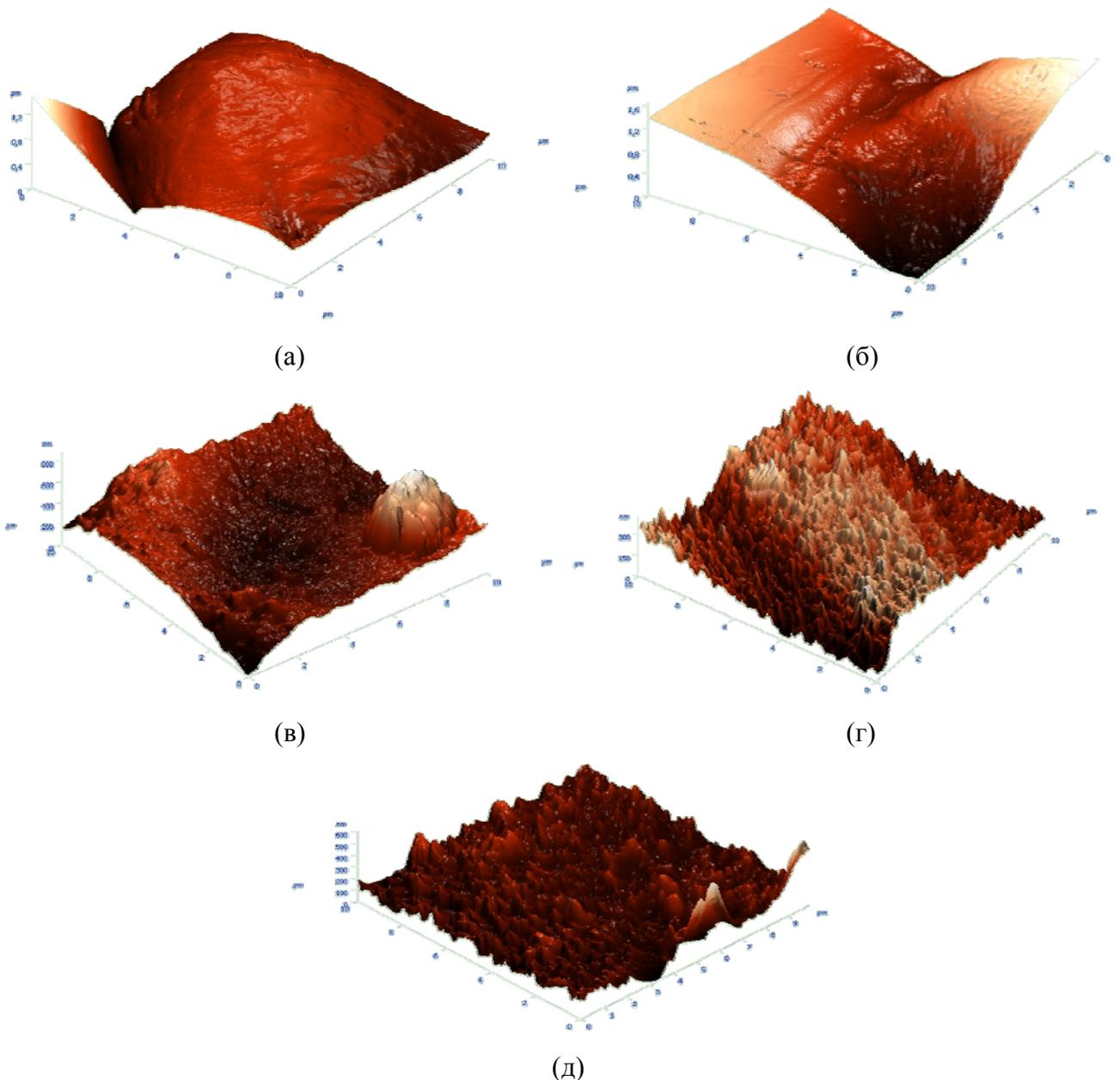


Рис. 3.3. Трехмерные AFM-снимки рельефа поверхности образцов (размер зоны – 10 мкм):
а) 1 образец (на входе в модуль); б) 2 образец; в) 3 образец; г) 4 образец;
д) 5 образец (на выходе из модуля)

Данная интерпретация результатов AFM-сканирования полностью согласуется с литературными источниками (Xu et al. 2010, [125]; Yang et al. 2008, [126]).

3.1.3. ИК-спектроскопия (ATR FTIR)

Отснятые ATR-спектры (рис. 3.4) содержат полосы колебаний, характерные для подложки из полиамида (РА) и слоя загрязнения. Данные спектры были обработаны с учётом постепенного ослабления полос, специфичных для РА-подложки, интенсивность которых зависит от волновых чисел ИК-излучения и толщины мембранного загрязнения [136].

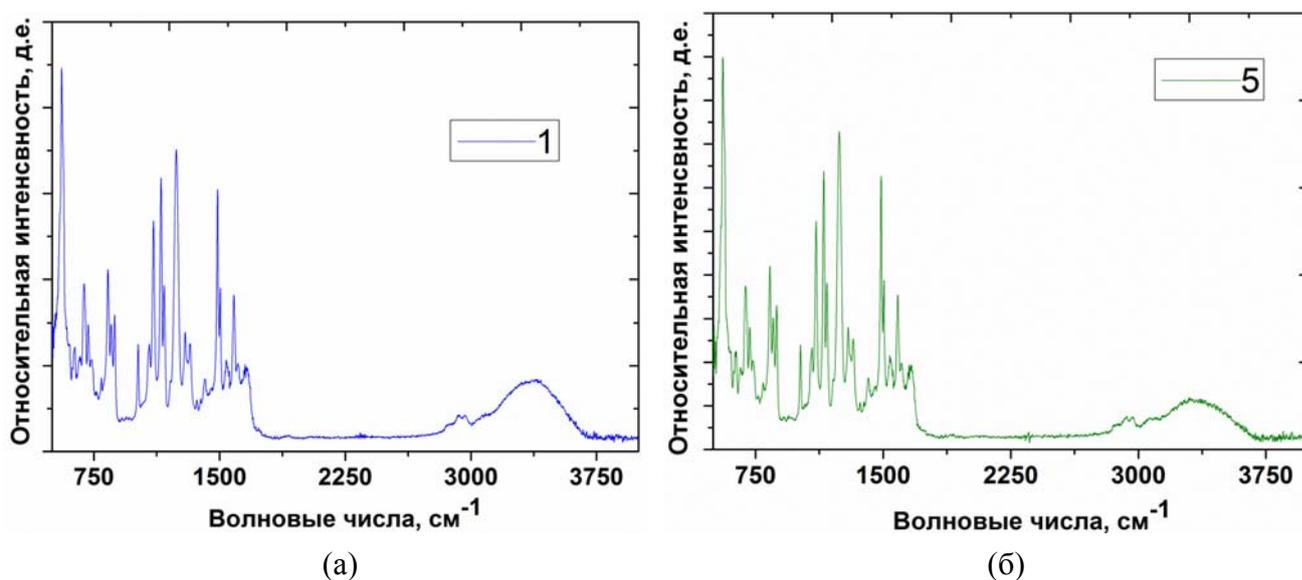


Рис. 3.4. ИК-спектры образцов мембран: а) на входе в модуль; б) на выходе из модуля

Функциональные группы, соответствующие диапазонами поглощения ИК-излучения, приведены в таблице 3.1. Набор соединений, представленный в таблице, согласуется с предполагаемым составом фракций гуминовых кислот, опубликованным в работе William Buchanan и соавт. [191].

3.1.4. Энергодисперсионная спектроскопия (EDS)

Энергодисперсионная рентгенофлуоресцентная спектроскопия позволяет получить точные данные об элементном составе неорганического загрязнения.

Интерпретация полос поглощения на ИК-спектрах исследуемых образцов

Волновые числа, см ⁻¹	Значения
3670-3300	Гидроксильные группы, свободный ОН, ОН с межмолекулярной связью
3000-2850	Валентные колебания С-Н, С-Н ₂ , С-Н ₃ в алифатической части
1725-1640	Валентные колебания С=О карбоновых кислот
1640-1585	С=О валентные колебания двойных связей в циклических и ациклических соединениях, кетонах и хининах
1515	С=О валентные колебания бензола, пиридинов
1470-1420	Алифатическая С-Н деформация
1400-1390	ОН- деформационные и С-О-валентные колебания фенольной ОН группы, С-Н-деформационные колебания СН ₃ -групп
1390-1332	Соли карбоновых кислот
1280-1137	С-О валентные колебания сложных эфиров, простых эфиров и фенолов
1090-1040	С-О валентные колебания спиртовых соединений
880-750	Водородно-связанные ОН-валентные колебания карбоновых групп
650-510	Деформационное колебание СООН

Дело в том, что этот метод не обнаруживает органические компоненты, включая полимерный материал самой мембраны и природные органические вещества (NOM) [133].

В таблице 3.2. представлены элементный состав и массовая доля неорганических загрязняющих веществ. В столбцах 1, 3 и 5 приведены массовые доли в пересчете на оксиды, в столбцах 2, 4 и 6 – в пересчете на элементы. Основными компонентами неорганических отложений оказались диоксид титана, фосфаты, хлориды, катионы кальция и алюминия.

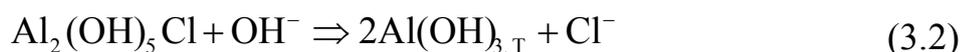
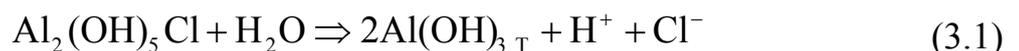
Наличие диоксида титана (TiO₂) в составе компонентов объясняется тем, что данное вещество применяется при изготовлении мембран, используемых для очистки сточных вод. Дело в том, что диоксид титана, благодаря своему фотокаталитическому эффекту, способен разлагать органические соединения и уничтожать бактерии [192]. Покрытие из наночастиц TiO₂ повышает гидрофильность и проницаемость мембраны, делая её более устойчивой к органическим и биологическим загрязнениям [193-196].

Элементный состав и массовая доля неорганических компонентов мембранного загрязнения
(без учета SiO₂ и CO₃)

1 образец				3 образец				5 образец			
Массовая доля оксидов, %		Массовая доля элементов, %		Массовая доля оксидов, %		Массовая доля элементов, %		Массовая доля оксидов, %		Массовая доля элементов, %	
(1)		(2)		(3)		(4)		(5)		(6)	
Основные компоненты											
TiO ₂	38.95	Ti	23.35	TiO ₂	54.12	Ti	32.44	TiO ₂	55.78	Ti	33.44
Al ₂ O ₃	27.40	Al	14.50	Al ₂ O ₃	34.14	Al	18.07	Al ₂ O ₃	29.49	Al	15.61
P ₂ O ₅	18.99	P _x	8.29	P ₂ O ₅	27.07	P _x	11.82	P ₂ O ₅	27.21	P _x	11.88
Cl	5.06	Cl	5.06	Cl	7.69	Cl	7.69	Cl	5.16	Cl	5.16
CaO	4.85	Ca	3.47	CaO	5.28	Ca	3.78	CaO	4.37	Ca	3.12
Дополнительные примеси											
SO ₃	2.64	S _x	1.06	SO ₃	2.55	S _x	1.02	SO ₃	3.87	S _x	1.55
ZnO	0.893	Zn	0.718	ZnO	1.21	Zn	0.976	ZnO	1.35	Zn	1.09
Fe ₂ O ₃	0.487	Fe	0.341	Fe ₂ O ₃	1.10	Fe	0.770	Fe ₂ O ₃	0.997	Fe	0.828
K ₂ O	0.375	K	0.311	K ₂ O	0.396	K	0.329	K ₂ O	0.655	K	0.458
WO ₃	0.227	W	0.180	WO ₃	0.311	W	0.247	WO ₃	0.313	W	0.248
Следовые примеси											
Sb ₂ O ₃	0.137	Sb	0.115	Sb ₂ O ₃	0.016	Sb	0.161	Sb ₂ O ₃	0.209	Sb	0.174
SnO ₂	0.022	Sn	0.0174	SnO ₂	0.012	Sn	0.0324	SnO ₂	0.059	Sn	0.046
SrO	–	Sr	–	SrO	–	Sr	–	SrO	0.041	Sr	0.035
PdO	–	Pd	–	PdO	0.0059	Pd	0.0246	PdO	0.0312	Pd	0.0271

Присутствие алюминия в составе компонентов загрязнения объясняет наличие глинообразного слоя на поверхности мембран (рис. 3.1). Основным источником алюминия в исходной воде УПСВ является коагулянт оксихлорид алюминия.

Гидролиз алюминия в водных системах протекает с образованием нерастворимых гидроксидов металлов:



Однако, в зависимости от pH раствора, возможно наличие и других полимеров и мономеров алюминия [133]. В диапазонах pH, наблюдаемых на очистных сооружениях Столичного водного района южной Калифорнии (pH 7,5-8,5), алюминий в основном обнаруживается в форме Al(OH)₄⁻.

Периодически также фиксируются и другие растворимые формы: AlOH^{2+} , $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}(\text{OH})_4^{5+}$ и $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+}$; [197].

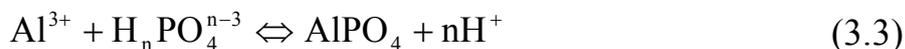
Согласно статье Samuel D. Faust и Osman M. Aly, алюминий наименее растворим для pH 5,7-6,2 [198]. Таким образом, решить проблему “проскока” алюминия с предочистки возможно, путём поддержания оптимального диапазона pH [143].

Присутствие фосфора среди компонентов загрязнения указывает на наличие фосфатов в исходной воде. Как было отмечено в п. 1.2.2., отложения фосфата кальция характерны для ВПУ, осуществляющих переработку сточных вод. Однако избыточное количество фосфатов относится скорее к бытовым стокам, нежели к промышленным сточным водам. Поэтому, наиболее вероятная причина возникновения фосфатов в исходной воде УПСВ – дозирование антискалянта, содержащего натриевые соли метилиминодиметилфосфоновой и нитрилтриметилфосфоновой кислот в коагулированную воду.

Christopher Gabelich и соавторы из Калифорнийского университета в своей работе [133] показали, что добавление фосфатного антискалянта в воду с избытком алюминия приводит к образованию мембранных загрязнений.

Аналогичные исследования, проводимые в лаборатории качества воды Столичного водного района южной Калифорнии, также зафиксировали отложения фосфора и алюминия на поверхности мембран [199].

Объясняется это тем, что многовалентные ионы (например Al^{3+}) при взаимодействии с растворимыми фосфатами образуют осадок:



Таким образом, антискалянты на основе фосфоната также могут быть ответственными и за алюминиевое загрязнение.

Хлорсодержащие соединения на поверхности мембраны указывают на проскок остаточного хлора, используемого в качестве биоцида на этапе предочистки. Удаление остатков хлора обычно осуществляется с помощью восстанавливающего агента – метабисульфита натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$).

Катионы кальция, характерные для природных вод, присутствуют среди отложений вследствие их неполного извлечения на стадии предочистки. Согласно таблице 3.2, отложения кальция могут быть представлены труднорастворимыми солями $\text{CaSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

В малых количествах ($< 1\%$) были обнаружены катионы цинка, железа, калия и вольфрам. Удаление этих компонентов осуществляется путем проведения химических промывок отмывочными композициями.

В следовых количествах ($< 0,1\%$) также были найдены сурьма, олово, стронций и палладий. Данные компоненты не принимались во внимание.

3.1.5. Обсуждение результатов и выводы

С помощью растрового микроскопа Quanta200 был определен тип, а благодаря спектрометру ARL QUANT'X – состав неорганических загрязнений исследуемых образцов. На ИК-Фурье спектрометре ALPHA были обнаружены следы и состав органических отложений.

Используемые приборы не зафиксировали наличие биоплёнки ни на одном из образцов. Поэтому выявление возможного биологического загрязнения проводилось путём осмотра межмембранных каналов (feed space).

J.S. Vrouwenvelder и соавторы из Делфтского технического университета (Нидерланды) утверждают, что накопление биомассы в спирально-навитом мембранном модуле начинается с обрастания межмембранного канала подачи воды в области наибольшего перепада давления (feed channel pressure drop - FCP) [200]. SEM-анализ и визуальный осмотр турбулизирующей сетки не выявил наличие продуктов жизнедеятельности микроорганизмов (EPS), что говорит об отсутствии биоплёнки в межмембранном канале и на самой мембране. Очевидно, что вся биоорганика была удалена или полностью отложилась в мембранных модулях основных блоков обратного осмоса котельной, что согласуется с результатами исследований Hui Ling Yang и соавторов из Национального университета Чао Тун (Тайвань) [126].

Микроскопия образцов также не выявила коллоидное загрязнение и загрязнение частицами.

Таким образом, образцы мембран обратного осмоса УПСВ котельной «Ашальчи» содержат только органические и неорганические загрязнения.

Исследование, описанное в п. 3.1. показало, что основными источниками мембранного загрязнения для УПСВ являются: растворимые формы алюминия, антискалянт на основе фосфоната, препарат активного хлора (NaClO), гуминовые кислоты и соли кальция из природных вод.

Уменьшить количество растворимого алюминия в коагулированной воде возможно за счёт строго выдерживания оптимального диапазона pH (п. 3.1.4). Этот диапазон для конкретного состава воды определяется с помощью термодинамических расчетов по результатам коагуляции и распределения ионно-молекулярных форм в растворе [143].

Избежать выпадения фосфора на мембраны можно двумя путями: 1) удалением избыточного алюминия из коагулированной воды; 2) исключением или заменой фосфатосодержащего ингибитора на обычный (generic) антискалянт (цитрат или ЭДТК) [133]. Первый вариант наиболее предпочтителен, поскольку позволяет скорректировать ВХР УПСВ с минимальным вмешательством в существующую схему реагентной обработки.

Для полного удаления хлора из воды необходимо, путём уточнения режимной карты ХВП котельной «Ашальчи», добиться стехиометрического соотношения между остаточным хлором и восстанавливающим агентом.

Также возможен вариант предварительной обработки, при котором исключается непрерывное дозирование гипохлорита натрия. Исследования, проведенные Christopher Wend и соавторами из Университета штата Монтана (Бозмен, США) показали, что адсорбция на PAC- или GAC-фильтрах в сочетании с микрофильтрацией обеспечивает наилучший результат предварительной очистки питательной воды от гуминовых кислот, в то время как предварительное хлорирование никак не влияет на общее содержание органики (ТОС) в исходной воде (табл. 3.3) [129].

Таблица 3.3.

Оценка эффективности различных способов предварительной очистки воды от гуминовых соединений [129]

Treatment	Flux at 120 h mL/(mm ² min)	C.I. 95% n = 16 each	TOC removal	C.I. 95% n = 23 each	Cell count Log ₁₀ (cells) Cells/ mm ²	C.I. 95% n= 350	Bead assay Log ₁₀ Cells/ mm ²	C.I. 95% n= 350	SEM thickness (μm)	C.I. 95% n= 114	DAPI thickness (μm)	C.I. 95% n = 188
BAC	5.0×10^{-4}	$+ 1.0 \times 10^{-4}$ $- 8.5 \times 10^{-5}$	22.5%	$\pm 2.0\%$	7.6	± 0.2	7.7	± 0.27	10.5	± 3.9	11.2	± 4.9
BACPF	2.2×10^{-3}	$+ 6.2 \times 10^{-4}$ $- 4.8 \times 10^{-4}$	37.9%	$\pm 1.7\%$	7.0	± 0.2	6.1	± 0.27	10.0	± 3.9	8.6	± 4.9
IOCSPF	1.0×10^{-3}	$+ 2.1 \times 10^{-4}$ $- 1.7 \times 10^{-4}$	30.7%	$\pm 2.6\%$	6.9	± 0.2	5.6	± 0.27	8.5	± 3.9	8.4	± 4.9
IOCS	4.4×10^{-4}	$+ 1.3 \times 10^{-4}$ $- 1.0 \times 10^{-4}$	19.0%	$\pm 2.4\%$	7.6	± 0.2	7.0	± 0.27	10.0	± 3.9	12.5	± 4.9
CTRL	4.6×10^{-4}	$+ 8.7 \times 10^{-5}$ $- 7.3 \times 10^{-5}$	0.0%	$\pm 0.0\%$	8.0	± 0.2	8.1	± 0.27	21.8	± 3.9	43.7	± 4.9
CTRLPF	8.7×10^{-4}	$+ 2.0 \times 10^{-4}$ $- 1.6 \times 10^{-4}$	22.7%	$\pm 1.1\%$	7.3	± 0.2	6.8	± 0.27	9.2	± 3.9	19.6	± 4.9
BACCL	7.3×10^{-4}	$+ 1.8 \times 10^{-4}$ $- 1.4 \times 10^{-4}$	16.5%	$\pm 2.2\%$	7.5	± 0.2	6.5	± 0.27	18.9	± 3.9	13.6	± 4.9
BACPFCL	1.9×10^{-3}	$+ 6.5 \times 10^{-4}$ $- 4.8 \times 10^{-4}$	36.2%	$\pm 1.75\%$	7.1	± 0.2	5.9	± 0.27	7.0	± 3.9	11.3	± 4.9
IOCSPFCL	1.1×10^{-3}	$+ 4.0 \times 10^{-4}$ $- 2.9 \times 10^{-4}$	25.1%	$\pm 1.9\%$	7.0	± 0.2	5.8	± 0.27	5.6	± 3.9	12.1	± 4.9
IOCSCL	6.9×10^{-4}	$+ 2.3 \times 10^{-4}$ $- 1.7 \times 10^{-4}$	3.9%	$\pm 1.0\%$	7.6	± 0.2	6.2	± 0.27	11.6	± 3.9	10.7	± 4.9
CTRLCL	5.8×10^{-4}	$+ 2.3 \times 10^{-4}$ $- 1.6 \times 10^{-4}$	0.0%	± 0.0	8.1	± 0.2	7.1	± 0.27	31.2	± 3.9	38.9	± 4.9
CTRLPFCL	1.1×10^{-3}	$+ 2.9 \times 10^{-4}$ $- 2.3 \times 10^{-4}$	21.2%	$\pm 1.7\%$	7.4	± 0.2	6.8	± 0.27	7.5	± 3.9	13.4	± 4.9

BAC – биологический активированный уголь; CL – предварительное хлорирование; PF – пост-микрофльтрация; IOCS – песок с железокисным покрытием; CTRL – контрольный замер; C.I., n – доверительный интервал и количество измерений; Flux – проницаемость мембраны; DAPI - 4',6-diamidino-2-phenylindole

Предотвратить накопление труднорастворимых солей кальция на поверхности мембран можно за счет: 1) более глубокой предварительной обработки питательной воды; 2) поддержания оптимального диапазона pH; 3) применения более эффективного антискалянта; и 4) проведения более эффективных химических промывок. Последний вариант более предпочтителен, поскольку обеспечивает минимальное вмешательство в существующую технологическую схему подготовки воды.

Контролировать отложения гуминовых кислот можно двумя способами: 1) комплексной предочисткой, включающей коагуляцию гидроксильными хлопьями и последующую ультрафильтрацию или адсорбцию на порошковом (РАС) или гранулированном (GAC) активированном угле [98]; и 2) усиленной промывкой специальными моющими средствами. Контроль за загрязнением гуминовыми веществами – сложная задача, решить которую можно обратившись к зарубежному и отечественному опыту.

3.2. Анализ натуральных данных суточного контроля рабочих параметров водоподготовительной установки

3.2.1. Определение граничных условий математической модели

Для получения адекватных результатов расчета необходимо установить граничные условия применимости модели. Граничными условиями в нашем случае являются:

- верхний и нижний пределы конверсии блоков;
- максимальная производительность (пропускная способность) основных и дожимного блоков, ВПУ в целом;
- предельно допустимая удельная электропроводность (УЭП) потоков.

Верхний и нижний пределы конверсии блоков определялись по данным суточного контроля рабочих параметров ВПУ Уфимской ТЭЦ-1 (табл. 3.4). Период, по которому брались данные: январь-май 2015 года.

Красная строка ($Q_{и}$) таблицы 3.4. содержит информацию о расходе исходной воды в разное время работы установки (в 00:00, 6:00, 12:00 и 18:00). В синей строке ($Q_{п}$) – информация о расходе пермеата за установкой. Поделив значения синей строки на значения красной, согласно формуле (2.2), мы получим коэффициенты преобразования (конверсии) блоков. По совокупности найденных значений определяем допустимый диапазон конверсии каждого блока: УОО 2.1 – $K_{21} \in [0,45;0,9]$, УОО 2.2 – $K_{22} \in [0,7;0,9]$ и УОО 3 – $K_3 \in [0,6;0,8]$. Суточный контроль за работой блока УОО 1 на Уфимской ТЭЦ-1 не осуществляется, поэтому коэффициент преобразования принимался по его производительности и пропускной способности, указанным в инструкции [201]: $K_1 = 50/72 = 0,69444$.

Максимальная пропускная способность УОО 2 (75 т/ч), как и конверсия, определялась по таблицам суточного контроля рабочих параметров. Её значение стало граничным условием вывода УОО 1 в резерв в алгоритме распределения исходной воды между блоками системы (п. 5.2). Максимальный расход воды на УОО 1 (72 т/ч) и УОО 3 (35 т/ч) устанавливался инструкциями [201, 202]. Таким образом, максимально возможный совокупный расход воды на ВПУ составит:

$$Q_{исх} = Q_{исх}^1 + (Q_{исх}^{21} + Q_{исх}^{22}) = 72 + 75 = 147 \text{ т/ч.} \quad (3.4)$$

Согласно «Инструкции по эксплуатации установки обратного осмоса с дожимным блоком» [202], усредненные значения удельной электропроводности первичного и вторичного пермеата, а также концентрата основных блоков не могут превышать 25, 250 и 2500 мкСм/см соответственно.

3.2.2. Расчет констант селективности мембранных модулей

Данные из таблиц суточного контроля рабочих параметров применялись не только для определения граничных условий модели, но также и для расчета констант селективности мембранных модулей. Поскольку в этих таблицах

отсутствовала информация по всем j -м компонентам примесей, в расчетах, вместо концентраций, использовался другой косвенный параметр – удельная электропроводность (α_i).

В зеленой ($\alpha_{и}$) и жёлтой ($\alpha_{п}$) строках таблицы 3.4. содержится информация об удельной электропроводности воды до (исходная вода) и за (пермеат) блоком. Чтобы рассчитать селективность по этим данным, преобразуем равенство (2.4):

$$\varphi_{ae} = 1 - \frac{\text{LOG}(1 - SP_i \cdot K_i)}{\text{LOG}(1 - K_i)}. \quad (3.5)$$

Совмещая (2.1), (2.2), (2.8) и (3.5), получим:

$$\varphi_{ae} = 1 - \frac{\text{LOG} \left(1 - \frac{ae_{\text{перм}}^i \cdot Q_{\text{перм}}^i}{ae_{\text{исх}}^i \cdot Q_{\text{исх}}^i} \right)}{\text{LOG} \left(1 - \frac{Q_{\text{перм}}^i}{Q_{\text{исх}}^i} \right)}. \quad (3.6)$$

Подставив значения красной ($Q_{и}$), синей ($Q_{п}$), зеленой ($\alpha_{и}$) и желтой ($\alpha_{п}$) строк из таблицы 3.4. в формулу (3.6) рассчитаем массив констант селективностей блоков УОО 2.1, 2.2 и 3. Среднеарифметическое этого массива: $\varphi_{21} = 0.98288$, $\varphi_{22} = 0.98430$, $\varphi_3 = 0.98665$.

Константа селективности для УОО 1 принималась по паспорту [201] установки: $\varphi_1 = 0.975$.

3.3. Выводы по главе

На основании предложенной во второй главе методике проведены экспериментальные исследования по выявлению типа и состава мембранного загрязнения. Согласно результатам исследования, состав отложений на мембранах УПСВ котельной Ашальчи представлен органическими и неорганическими загрязнениями. Расшифровка FTIR-спектров показала, что органическое загрязнение обусловлено наличием гуминовых кислот в исходной камской воде. SEM-снимки и EDS-спектры позволили определить компоненты

неорганических загрязнений. Ими оказались: фосфаты, хлориды, сульфаты, катионы кальция и алюминия. С помощью АФМ-сканирования было установлено направление обрастания мембран. Показано, что отложения на поверхности и в порах мембран обусловлены некорректным водно-химическим режимом ХВП и УПСВ котельной.

Путём анализа натуральных данных об эксплуатации ВПУ Уфимской ТЭЦ-1 были определены границы применимости её математической модели и все необходимые константы.

ГЛАВА 4. РАЗРАБОТКА УНИВЕРСАЛЬНОГО ВОДНО-ХИМИЧЕСКОГО РЕЖИМА ДЛЯ ГРУППЫ БАРОМЕМБРАННЫХ ВОДОПОДГОТОВИТЕЛЬНЫХ УСТАНОВОК

Согласно литературному обзору эффективная работа БМ модулей обеспечивается за счет тщательной предочистки исходной воды и грамотно организованного ВХР ВПУ (температура и рН раствора, физические и химические промывки). Как уже было сказано в п. 3.1.5., поддержание оптимального диапазона рН может решить проблему избыточного содержания растворимых форм алюминия в питательной воде.

Кроме того, правильно подобранный рН позволяет добиться более глубокого удаления органики из сырой воды на этапе предочистки коагуляцией и значительно уменьшить органическое загрязнение мембран.

В работе [203] представлено исследование, в котором Bingzhi Dong и соавторы из Университета Тунцзи (Китай) проводили сравнение эффективности удаления природной органики (NOM) в процессе поточной коагуляции сульфатом алюминия при различных значениях рН исходной воды. Исследование показало, что по мере уменьшения значения рН эффективность удаления NOM с помощью коагуляции увеличивалась (рис. 4.1 и 4.2).

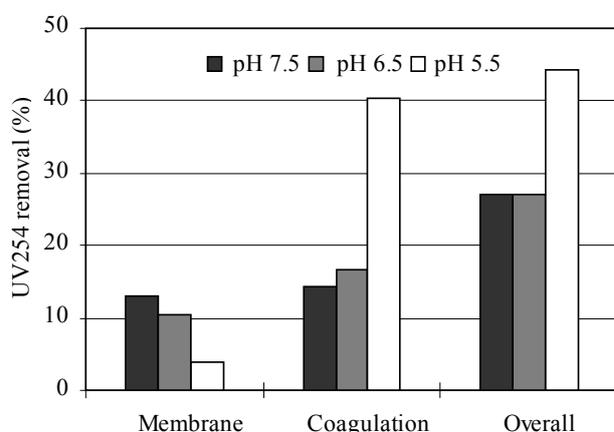


Рис. 4.1. Удаление NOM в процессе коагуляции и мембраной фильтрации при различных значениях рН [202]

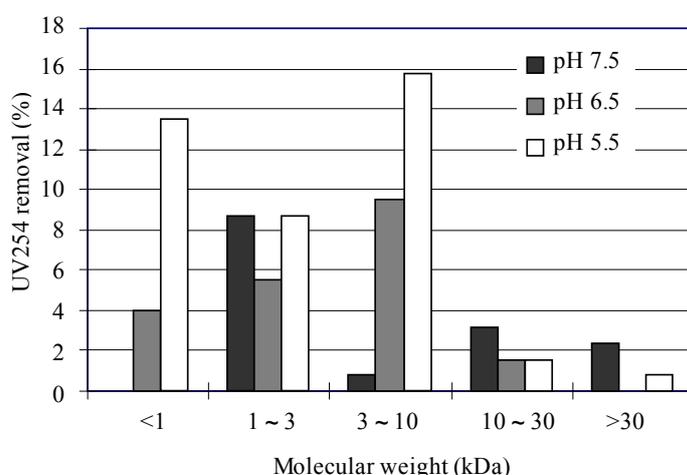


Рис. 4.2. Фракции NOM, удаляемые в процессе коагуляции при различных значениях рН [202]

Аналогичные результаты были получены в работах Małgorzata Kabsch-Korbutowicz (Вроцлавский технологический университет, Польша) [204] и Margarida Ribau Teixeira (Университет Алгарве, Португалия) [205].

Таким образом, уменьшение уровня pH в процессе коагуляции с солями алюминия позволяет снизить концентрацию органических веществ в питательной воде БМ установок.

Но вместе с тем, снижение pH приводит также к уменьшению молекулярного веса (MW) органических веществ и усилению их адсорбции на мембране, что может спровоцировать интенсивное органическое обрастание модулей [203, 206]. При этом, самая низкая адсорбция наблюдается при нейтральном значении pH [203, 207].

Дело в том, что природные органические вещества (NOM), такие как гуминовые кислоты, при нейтральном pH отрицательно заряжены из-за ионизации COOH и фенольных OH групп. При более низких значениях pH эти функциональные группы в основном протонируются, нейтрализуя отрицательный заряд гуминовой кислоты [208]. Таким образом, снижение pH уменьшает электрическое отталкивание между функциональными группами и отрицательно заряженной мембранной поверхностью, что позволяет гуминовым кислотам легче адсорбироваться на поверхности и в порах мембраны.

Отсюда можно сделать вывод, что органическое загрязнение мембран в кислой среде может происходить даже при сниженной концентрации органических веществ, поэтому целесообразно поддерживать pH питательной воды близким к нейтральному (6,5-7,0). Данное заключение подтверждается результатами экспериментальных исследований Kimberly L. Jones и Charles R. O'Melia из Говардского университета (США) [206].

Для уточнения оптимального диапазона pH осуществим моделирование и расчет термодинамических процессов, протекающих в коагулированном водном растворе.

4.1. Формулировка задачи термодинамического расчета равновесного состава многокомпонентной водной системы

Постановка задачи термодинамического расчета равновесного состава водной системы начинается с определения её базисных компонентов.

В нашем примере исследуемая система – Камская вода, химические свойства которой представлены в табл. 2.1. Из этой таблицы были выделены следующие базисные компоненты, формирующие водный раствор: H^+ , OH^- , CO_3^{2-} (в виде общей щелочности), NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Fe^{2+} , SiO_4^{4-} и органические соединения. Органические соединения в системе моделировались салициловой кислотой (H_2Sal), которая является ближайшим мономером гуминовых кислот [143]. Её концентрация в растворе условно принималась по перманганатной окисляемости (chemical oxygen demand – COD).

Поскольку задача формулировалась не для природной воды, а для коагулированного водного раствора, необходимо было также учесть дополнительные элементы, привносимые в систему в процессе реагентной обработки: Al^{3+} (вместе с $\text{Al}_2(\text{OH})_n\text{Cl}_{6-n}$), Na^+ (вместе с NaOH), Cl^- (вместе с NaClO), SO_4^{2-} (вместе с H_2SO_4) и PO_4^{3-} (вместе с фосфатным антискалянтом).

Далее по полученному базису с помощью литературных источников [209-211] определялся круг всех возможных равновесных форм и значимых химических реакций (приложение Г). Базисный вектор (b_j) и все значимые реакции (A_i) были сведены в единую компонентную стехиометрическую матрицу (табл. 4.1).

Элементами матрицы являются стехиометрические коэффициенты v_{ij} равновесных форм и твердых осадков (x_i) относительно компонентов b_j .

Равновесные формы $i = 15 \dots 69$ представлены протолитическими и ионными взаимодействиями, относящимся к быстрым реакциям. Осадки ($i = 70 \dots 82$), образующие отдельную фазу, считаем основными. Полагаем также, что температура и давление в ходе обработки не меняются.

Таблица 4.1.

Компонентная стехиометрическая матрица (A)

i	x_i	Компонента (b_j)														Константы [7, 8] при $t = 25\text{ }^\circ\text{C}$, $\mu = 0$	z_i				
		H^+	Na^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Fe^{2+}	Al^{3+}	OH^-	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	CO_3^{2-}	Sal^{2-}	PO_4^{3-}	SiO_4^{4-}						
1	$\{\text{H}^+\}$	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	+1			
2	$\{\text{Na}^+\}$	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	+1		
3	$\{\text{Mg}^{2+}\}$	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	+2		
4	$\{\text{Ca}^{2+}\}$	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	+2		
5	$\{\text{Fe}^{2+}\}$	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	+2		
6	$\{\text{Al}^{3+}\}$	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	+3		
7	$\{\text{OH}^-\}$	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-1		
8	$\{\text{Cl}^-\}$	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-1		
9	$\{\text{NO}_3^-\}$	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	-1		
10	$\{\text{SO}_4^{2-}\}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	-2		
11	$\{\text{CO}_3^{2-}\}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	-2		
12	$\{\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO})\text{O}^{2-}\}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	-2		
13	$\{\text{PO}_4^{3-}\}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	-3		
14	$\{\text{SiO}_4^{4-}\}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	-4		
15	$\{\text{H}_2\text{O}^0\}$	1	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	$\lg K_1 = 14$	0	
16	$\{\text{HNO}_3^0\}$	1	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	$-\lg K_1 = 1,64$	0
17	$\{\text{H}_2\text{SO}_4^0\}$	2	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	$-\lg K_1 = 3$	0

i	x_i	Компонента (b_j)														Константы [7, 8] при $t = 25\text{ }^\circ\text{C}$, $\mu = 0$	z_i
		H^+	Na^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Fe^{2+}	Al^{3+}	OH^-	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	CO_3^{2-}	Sal^{2-}	PO_4^{3-}	SiO_4^{4-}		
18	$\{\text{HSO}_4^-\}$	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	$\lg K_2 = 1,99$	-1
19	$\{\text{H}_2\text{CO}_3^0\}$	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	$\lg K_1 = 6,353$	0
20	$\{\text{HCO}_3^-\}$	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	$\lg K_2 = 10,329$	-1
21	$\{\text{H}_2\text{Sal}^0\}$	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	$-\lg K_1 = 2,98$	0
22	$\{\text{HSal}^-\}$	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	$-\lg K_2 = 13,6$	-1
23	$\{\text{H}_3\text{PO}_4^0\}$	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	$\lg K_1 = 2,149$	0
24	$\{\text{H}_2\text{PO}_4^-\}$	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	$\lg K_2 = 7,2$	-1
25	$\{\text{HPO}_4^{2-}\}$	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	$\lg K_3 = 12,35$	-2
26	$\{\text{H}_4\text{SiO}_4^0\}$	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	$-\lg K_3 = 9,86$	0
27	$\{\text{H}_3\text{SiO}_4^-\}$	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	$-\lg K_2 = 11,8$	-1
28	$\{\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}\}$	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	$-\lg K_1 = 13,7$	-2
29	$\{\text{NaOH}^0\}$	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	$-\lg K_1 = 0,2$	0
30	$\{\text{NaNO}_3^0\}$	0	1	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	$-\lg K_1 = 0,6$	0
31	$\{\text{NaSO}_4^-\}$	0	1	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	$\lg K_1 = 0,72$	-1
32	$\{\text{NaCO}_3^-\}$	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	$\lg K_1 = 1,27$	-1
33	$\{\text{MgOH}^+\}$	0	0	1	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	$\lg K_1 = 2,56$	+1
34	$\{\text{MgSO}_4^0\}$	0	0	1	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	$\lg K_1 = 2,36$	0
35	$\{\text{MgCO}_3^0\}$	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	$\lg K_1 = 3,4$	0
36	$\{\text{MgHPO}_4^0\}$	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	$\lg K_1 = 2,91$	0

i	x_i	Компонента (b_j)														Константы [7, 8] при $t = 25\text{ }^\circ\text{C}$, $\mu = 0$	z_i
		H^+	Na^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Fe^{2+}	Al^{3+}	OH^-	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	CO_3^{2-}	Sal^{2-}	PO_4^{3-}	SiO_4^{4-}		
37	$\{\text{CaOH}^+\}$	0	0	0	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	$\lg K_1 = 1,15$	+1
38	$\{\text{Ca}(\text{OH})_2^0\}$	0	0	0	1	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	$\lg K_{12} = 2,55$	0
39	$\{\text{CaNO}_3^+\}$	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	$\lg K_1 = 0,28$	+1
40	$\{\text{Ca}(\text{NO}_3)_2^0\}$	0	0	0	1	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	$\lg K_{12} = 0,6$	0
41	$\{\text{CaSO}_4^0\}$	0	0	0	1	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	$\lg K_1 = 2,31$	0
42	$\{\text{CaCO}_3^0\}$	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	$\lg K_1 = 3,2$	0
43	$\{\text{CaHSal}^+\}$	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	$\lg K_1 = 0,36$	+1
44	$\{\text{CaPO}_4^-\}$	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	$\lg K_1 = 6,46$	-1
45	$\{\text{CaHPO}_4^0\}$	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	$\lg K_1 = 2,74$	0
46	$\{\text{CaH}_2\text{PO}_4^+\}$	2	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	$\lg K_1 = 1,41$	+1
47	$\{\text{FeOH}^+\}$	0	0	0	0	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	$\lg K_1 = 4,5$	+1
48	$\{\text{Fe}(\text{OH})_2^0\}$	0	0	0	0	1	0	2	0	0	0	0	0	0	0	$\lg K_{12} = 7,5$	0
49	$\{\text{Fe}(\text{OH})_3^-\}$	0	0	0	0	1	0	3	0	0	0	0	0	0	0	$\lg K_{123} = 10$	-1
50	$\{\text{Fe}(\text{OH})_4^{2-}\}$	0	0	0	0	1	0	4	0	0	0	0	0	0	0	$\lg K_{1234} = 9,6$	-2
51	$\{\text{FeSO}_4^0\}$	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	$\lg K_1 = 2,2$	0
52	$\{\text{FeSal}^0\}$	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	1	0	0	$\lg K_1 = 6,55$	0
53	$\{\text{FeSal}_2^{2-}\}$	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	2	0	0	$\lg K_{12} = 11,25$	-2
54	$\{\text{FeHPO}_4^0\}$	1	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	1	0	$\lg K_1 = 3,6$	0
55	$\{\text{FeH}_2\text{PO}_4^+\}$	2	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	1	0	$\lg K_1 = 2,7$	+1
56	$\{\text{AlOH}^{2+}\}$	0	0	0	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	$\lg K_1 = 9,04$	+2

i	x_i	Компонента (b_j)														Константы [7, 8] при $t = 25\text{ }^\circ\text{C}$, $\mu = 0$	z_i
		H^+	Na^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Fe^{2+}	Al^{3+}	OH^-	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	CO_3^{2-}	Sal^{2-}	PO_4^{3-}	SiO_4^{4-}		
57	$\{\text{Al}(\text{OH})_2^+\}$	0	0	0	0	0	1	2	0	0	0	0	0	0	0	$\lg K_{12} = 18,7$	+1
58	$\{\text{Al}(\text{OH})_3^0\}$	0	0	0	0	0	1	3	0	0	0	0	0	0	0	$\lg K_{123} = 27$	0
59	$\{\text{Al}(\text{OH})_4^-\}$	0	0	0	0	0	1	4	0	0	0	0	0	0	0	$\lg K_{1234} = 33$	-1
60	$\{\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}\}$	0	0	0	0	0	2	2	0	0	0	0	0	0	0	$\lg K_1 = 20,3$	+4
61	$\{\text{Al}_3(\text{OH})_4^{5+}\}$	0	0	0	0	0	3	4	0	0	0	0	0	0	0	$\lg K_1 = 42,1$	+5
62	$\{\text{Al}(\text{SO}_4)^+\}$	0	0	0	0	0	1	0	0	0	1	0	0	0	0	$\lg K_1 = 3,2$	+1
63	$\{\text{Al}(\text{SO}_4)_2^-\}$	0	0	0	0	0	1	0	0	0	2	0	0	0	0	$\lg K_{12} = 5,1$	-1
64	$\{\text{AlSal}^+\}$	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	1	0	0	$\lg K_1 = 12,9$	1
65	$\{\text{AlSal}_2^-\}$	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	2	0	0	$\lg K_{12} = 23,2$	-1
66	$\{\text{AlSal}_3^{3-}\}$	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	3	0	0	$\lg K_{123} = 29,8$	-3
67	$\{\text{AlH}_2\text{PO}_4^{2+}\}$	2	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	1	0	$\lg K_1 = 3$	+2
68	$\{\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2^+\}$	4	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	2	0	$\lg K_{12} = 5,3$	+1
69	$\{\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3^0\}$	6	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	3	0	$\lg K_{123} = 7,6$	0
70	$[\text{Mg}(\text{OH})_2]$ бруссит	0	0	1	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	$-\lg \text{PP} = 8,59$	0
71	$[\text{MgCO}_3]$ магнезит	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	$-\lg \text{PP} = 4,67$	0
72	$[\text{Mg}_2\text{SiO}_4]$	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	$-\lg \text{PP} = 38,8$	0
73	$[\text{CaSO}_4]$ гипс	0	0	0	1	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	$-\lg \text{PP} = 4,62$	0
74	$[\text{CaCO}_3]$ кальцит	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	$-\lg \text{PP} = 8,35$	0

i	x _i	Компонента (b _j)														Константы [7, 8] при t = 25 °C, μ = 0	z _i
		H ⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Fe ²⁺	Al ³⁺	OH ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	CO ₃ ²⁻	Sal ²⁻	PO ₄ ³⁻	SiO ₄ ⁴⁻		
75	[CaCO ₃] арагонит	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	-lgΠΠ = 8,22	0
76	[Ca ₃ (PO ₄) ₂]	0	0	0	3	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	-lgΠΠ = 28,7	0
77	[CaHPO ₄]	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	-lgΠΠ = 6,58	0
78	[Ca(H ₂ PO ₄) ₂]	4	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	-lgΠΠ = 3	0
79	[Fe(OH) ₂]	0	0	0	0	1	0	2	0	0	0	0	0	0	0	-lgΠΠ = 15,1	0
80	[FeCO ₃]	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	1	0	0	0	-lgΠΠ = 10,46	0
81	[Al(OH) ₃]	0	0	0	0	0	1	3	0	0	0	0	0	0	0	-lgΠΠ = 33,5	0
82	αSiO ₂ × nH ₂ O	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	-lgΠΠ = 3,678	0

ΠΠ – произведение растворимости малорастворимого вещества;

K – константы устойчивости комплексных ионов;

μ – ионная сила раствора;

i – индекс равновесных форм;

j – индекс базисных компонентов;

b_j – вектор базисных компонентов;

[x_i] – концентрация i-го иона;

{x_i} – активная масса i-го иона;

z_i – заряд i-го иона.

Поскольку образование газов в системе не происходит, а процесс реагентной обработки осуществляется без подачи кислорода или воздуха в зону реакции, такую систему можно рассматривать как закрытую.

Далее все значимые химические реакции описываются нелинейными уравнениями и неравенствами, включающими константы равновесия, диссоциации и произведения растворимости.

Обозначим вектор концентраций исходных компонентов системы через $b = | | b_1, b_2, \dots, b_j | |$, а вектор равновесных концентраций всех неизвестных молекулярных форм и твердых веществ через $x = | | x_1, x_2, \dots, x_i | |$. Тогда уравнения баланса масс (БМ) запишутся в матричной форме:

$$b = A^T \cdot x, \quad (4.1)$$

где: A^T – транспонированная стехиометрическая матрица.

В результате получаем j уравнений БМ:

$$b_j = \sum_{i=1}^n v_{ij} \cdot x_i. \quad (4.2)$$

Поскольку в реальных водных системах концентрация H^+ как компонента базиса (b_1), как правило, неизвестна, в систему добавляем еще одно уравнение электронейтральности раствора:

$$\sum_{i=1}^n x_i \cdot z_i = 0. \quad (4.3)$$

Условия равновесия в виде закона действующих масс (ЗДМ) разрешаются относительно активности частиц (a_i), не входящих в базис. Учитывая, что активности частиц связаны с концентрациями через коэффициенты активности γ_i , получаем l уравнений ЗДМ:

$$K_l(T, \mu) = \prod_{i=1}^n a_i^{v_{il}} = \prod_{i=1}^n (x_i \cdot \gamma_i)^{v_{il}}, \quad (4.4)$$

где: n – число неизвестных равновесных форм и твердых веществ;

l – число равновесных реакций по ЗДМ;

v_{il} – стехиометрический коэффициент i -ой частицы в l -ой реакции;

γ_i – коэффициент активности i -ой частицы.

Количество твёрдых веществ в системе можно рассчитать, используя ограничения (неравенства), включающие произведения растворимости соответствующих осадков:

$$\prod_{i=1}^n (\gamma_i \cdot x_i)^{v_{ig}} - \text{ПР}_g \leq 0, \quad (4.5)$$

где: ПР_g – произведение растворимости g -ого осадка;

v_{ig} – стехиометрический коэффициент i -ой частицы в реакции образования g -ого осадка.

Вводим дополнительное ограничение, согласно которому концентрации равновесных форм и твердых осадков не могут быть отрицательными:

$$x_i \geq 0. \quad (4.6)$$

Выражения (4.1-4.6) объединяем в систему нелинейных уравнений (СНУ) и неравенств:

$$\begin{cases} b_j = \sum_{i=1}^n v_{ij} \cdot x_i; \\ \sum_{i=1}^n x_i \cdot z_i = 0; \\ \prod_{i=1}^n (x_i \cdot \gamma_i)^{v_{il}} = K_1(T, \mu); \\ \prod_{i=1}^n (\gamma_i \cdot x_i)^{v_{ig}} \leq \text{ПР}_g; \\ x_i \geq 0. \end{cases} \quad (4.7)$$

Полученная СНУ (4.7) решалась численным методом Ньютона-Рафсона.

Суть метода заключается в линеаризации СНУ, что позволяет свести исходную задачу к многократному решению системы линейных алгебраических уравнений (СЛАУ).

Для этого функции системы $f_i(x_1, x_2, \dots, x_n)$ раскладываются в ряды Тейлора в окрестности известного приближения $x_i^{(k)}$, ограничиваясь первыми дифференциалами:

$$\sum_{i=1}^n \frac{\partial f_i(x_1^{(k)}, x_2^{(k)}, \dots, x_n^{(k)})}{\partial x_i} \Delta x_i^{(k)} = -f_i(x_1^{(k)}, x_2^{(k)}, \dots, x_n^{(k)}), \quad i = \overline{1, n} \quad (4.8)$$

где: $\Delta x_i^{(k)}$ – поправка, рассчитываемая как разница между решением СНУ и его приближением:

$$\Delta x_i^{(k)} = x_i^* - x_i^{(k)}, \quad (4.9)$$

где: x_i^* – решение СЧУ.

Систему (4.8) можно записать в матричной форме:

$$W(X^{(k)}) \cdot \Delta X^{(k)} = -F(X^{(k)}), \quad (4.10)$$

где:

$$W(X) = \left(\frac{\partial f_i}{\partial x_i} \right)_{n,n} = \begin{pmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial x_1} & \frac{\partial f_1}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial f_1}{\partial x_n} \\ \frac{\partial f_2}{\partial x_1} & \frac{\partial f_2}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial f_2}{\partial x_n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial f_n}{\partial x_1} & \frac{\partial f_n}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial f_n}{\partial x_n} \end{pmatrix} \text{ – матрица Якоби;}$$

$$\Delta X^{(k)} = \begin{bmatrix} \Delta x_1^{(k)} \\ \Delta x_2^{(k)} \\ \dots \\ \Delta x_n^{(k)} \end{bmatrix} \text{ – вектор поправок;}$$

$F(X)$ – вектор-функция;

$W(X^{(k)})$ – матрица Якоби, вычисленная для очередного приближения;

$F(X^{(k)})$ – вектор-функция, вычисленная для очередного приближения.

Выразим вектор поправок $\Delta X^{(k)}$ из (4.10):

$$\Delta X^{(k)} = -W^{-1}(X^{(k)}) \cdot F(X^{(k)}), \quad (4.11)$$

С учётом (4.9) и (4.11) формула последовательных приближений в матричной форме примет вид:

$$X^{(k+1)} = X^{(k)} - W^{-1}(X^{(k)}) \cdot F(X^{(k)}). \quad (4.12)$$

Для уменьшения количества арифметических операций Рафсон предложил не вычислять обратную матрицу W^{-1} , а находить поправки $\Delta X^{(k)}$ в виде решения СЛАУ (4.8):

$$W \cdot \Delta X = -F \quad (4.13)$$

Все коэффициенты СЛАУ (4.13) можно рассчитать используя последнее приближение $x_i^{(k)}$. Сами поправки вычисляются методом Якоби или Зейделя.

Для этого СЛАУ преобразуется к итерационному виду:

$$\Delta x_i^{(k+1)} = -\frac{1}{w_{ii}} \left(f_i + \sum_{j \neq i} w_{ij} \cdot \Delta x_j^{(k)} \right), \quad i = \overline{1, n} \quad (4.14)$$

где: k – счетчик итерации.

Далее осуществляется проверка условий сходимости итерационного процесса:

$$\max_{i=1, n} \sum_{j=1}^n |w_{ij}| \leq 1 \quad \text{или} \quad (4.15)$$

$$\max_{j=1, n} \sum_{i=1}^n |w_{ij}| \leq 1.$$

Если условия сходимости (4.15) не выполняются, то проводят повторное преобразование СЛАУ. И так до тех пор, пока не выполняются условия. В случае выполнения условий, осуществляется итерационный расчет поправок.

Значения поправок $\Delta x_i^{(k)}$ необходимы нам для оценки достигнутой точности решения. Если максимальная по абсолютной величине поправка меньше заданной точности ε :

$$\delta = \max_{i=1, n} |\Delta x_i^{(k)}| \leq \varepsilon \quad (4.16)$$

то расчёт считается окончанным.

Схема алгоритма Ньютона-Рафсона представлена в приложении Д.

4.2. Обсуждение результатов расчета. Выработка рекомендаций по ведению водно-химического режима баромембранных установок

Результаты численного расчета СЧУ из п. 4.1. – молярные концентрации всех растворимых форм и твердых веществ – представлены в виде графика на рис. 4.3. Согласно этому графику, наиболее интенсивно комплексообразование алюминия протекает с гидроксидами, сульфатами и органическими ионами. При этом, взаимодействия с хлоридами и силикатами выражены слабо, из-за чего соответствующие формы на графике отсутствуют.

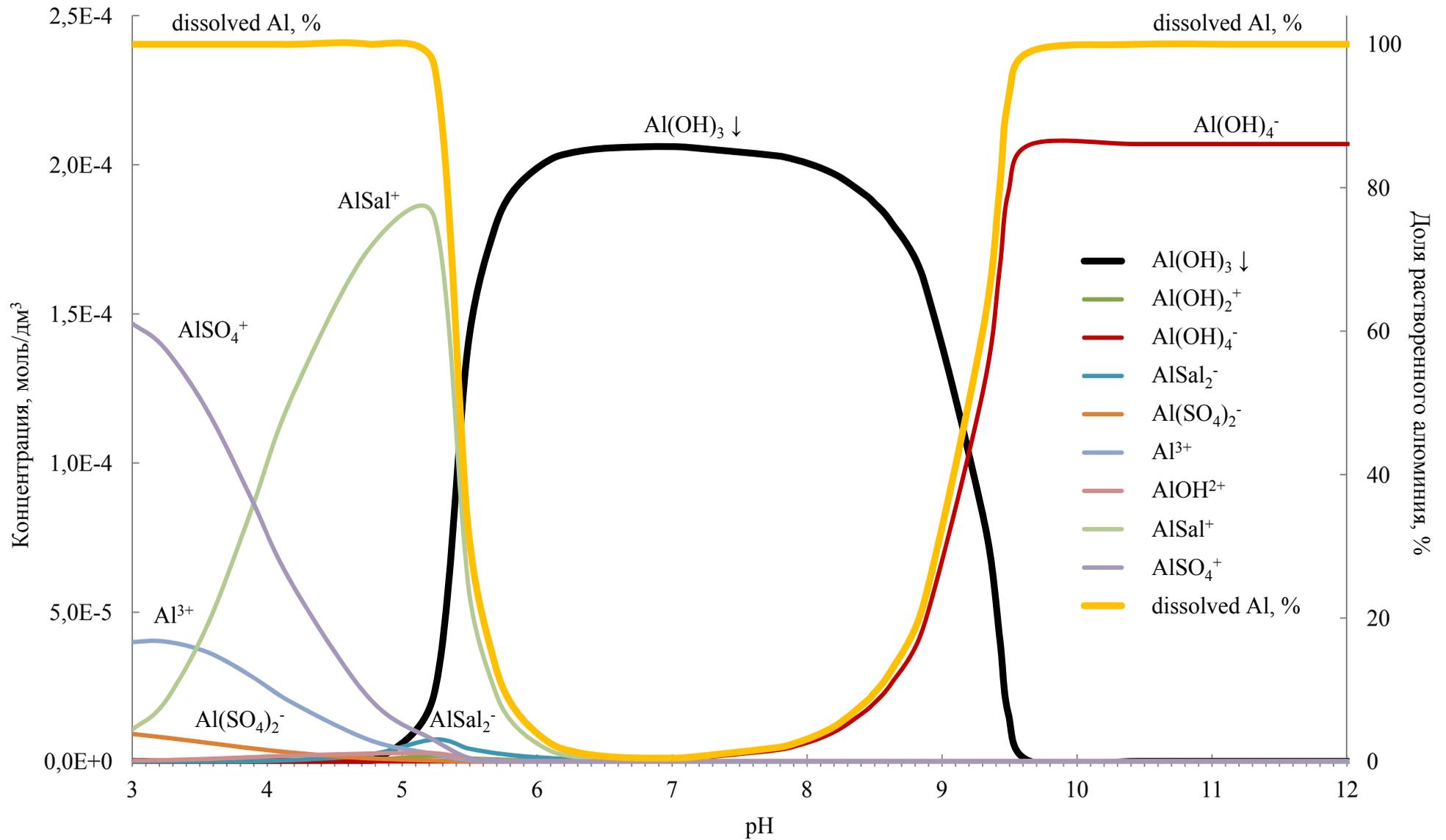


Рис. 4.3. Распределение равновесных растворимых и нерастворимых форм Al^{3+} в коагулированном водном растворе. Исходное содержание $\text{Al}_2(\text{OH})_n\text{Cl}_{6-n} - 2 \times 10^{-4}$ моль/дм³, COD – 3,53 мг O_2 /дм³

На рис. 4.4. в логарифмических координатах представлены зависимости концентраций растворимых и нерастворимых форм алюминия от pH воды. Согласно данному графику, в диапазоне pH 6,7-7,1 концентрация остаточного алюминия в коагулированном растворе не превышает предельно допустимую норму, установленную для исходной воды систем ультрафильтрации и обратного осмоса. При более низких значениях pH образуются растворимые комплексы алюминия с органическими веществами и сульфатами (рис. 4.3), при $\text{pH} > 7,1$ – растворимые гидроксокомплексы типа $\text{Al}(\text{OH})_4^-$.

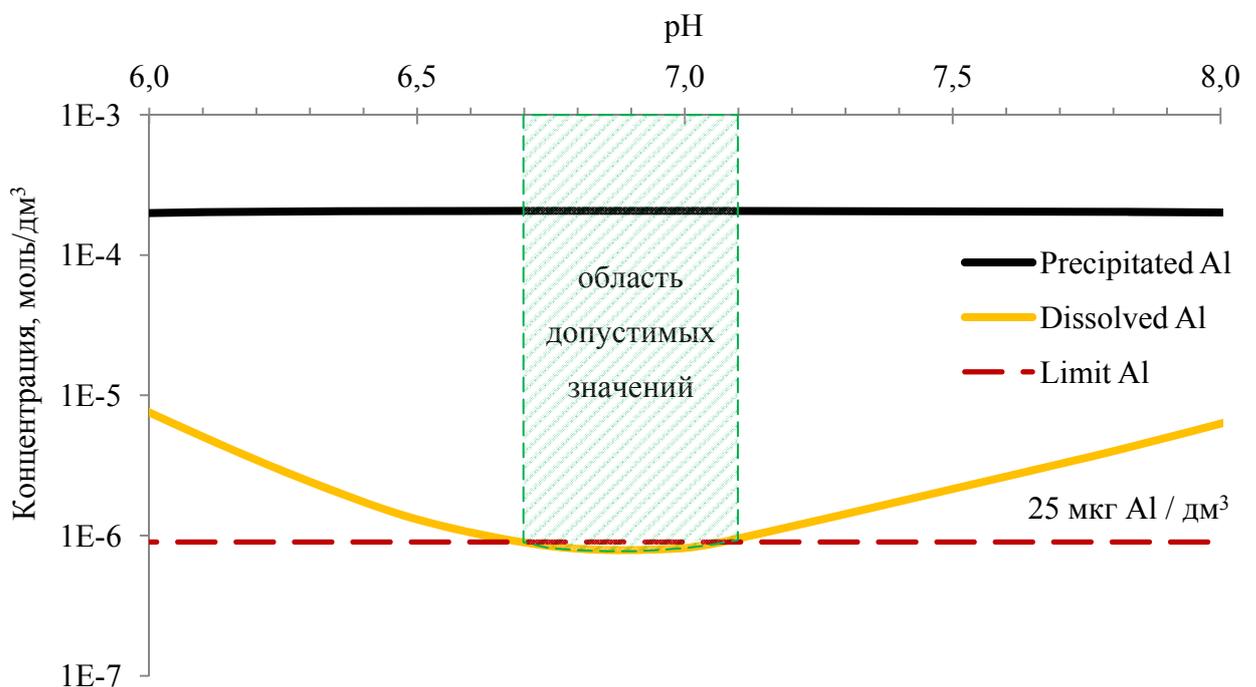


Рис. 4.4. Оптимальный диапазон pH при коагуляции ПОХА

Таким образом, оптимальный диапазон pH для коагулированного водного раствора составляет $6,9 \pm 0,2$. Для поддержания такого уровня кислотности в процессе коагуляции потребуется дозирование $15\text{-}20 \text{ мг/дм}^3$ серной кислоты.

Расширить рабочий диапазон pH и исключить проскок растворимого алюминия через фильтры (особенно в периоды сезонного изменения качества воды) возможно путём замены используемого коагулянта (полиоксихлорида алюминия – ПОХА) на хлорид железа [115]. Результаты аналогичного расчета для FeCl_3 и камской воды представлены на рис. 4.5 и 4.6.

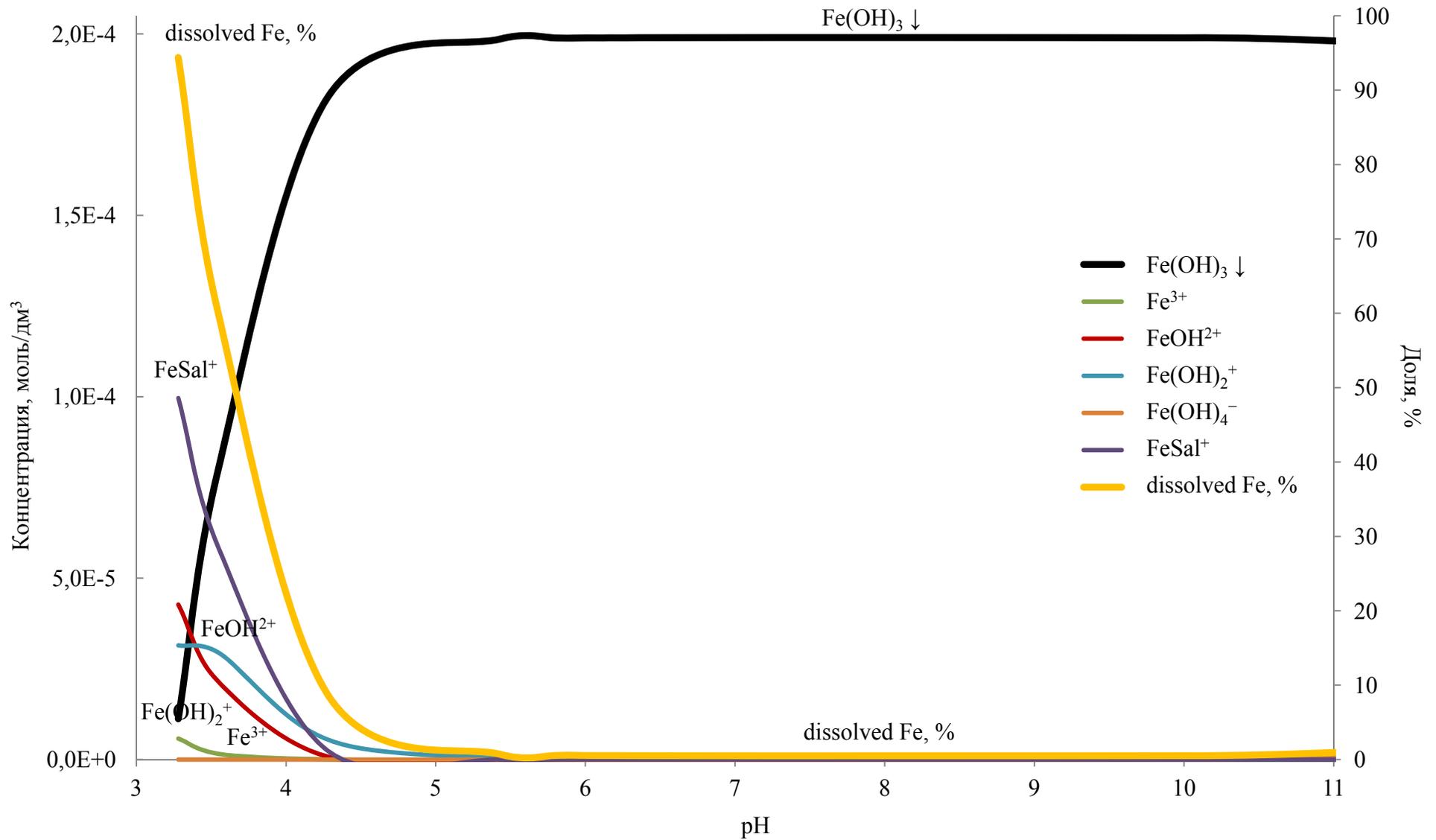


Рис. 4.5. Распределение равновесных растворимых и нерастворимых форм Fe^{3+} в коагулированном водном растворе. Исходное содержание $\text{FeCl}_3 - 2 \times 10^{-4}$ моль/дм³, COD – 3,53 мг O_2 /дм³

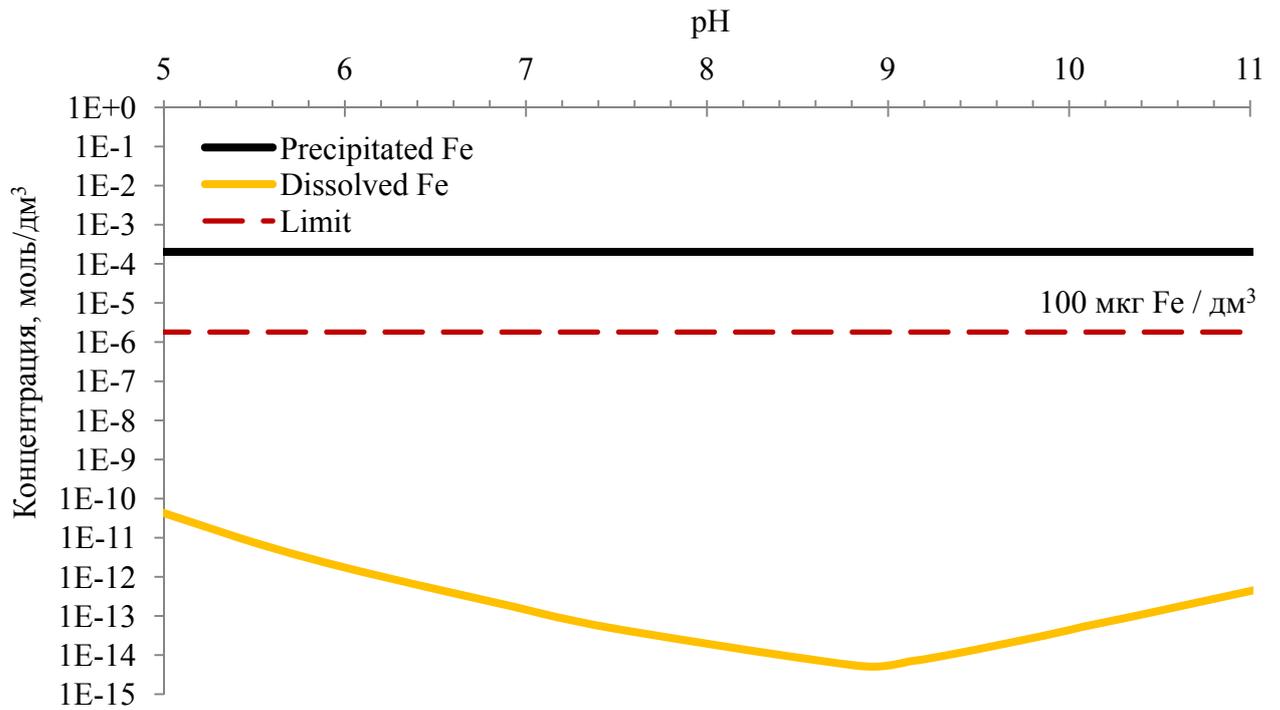


Рис. 4.6. Остаточное содержание железа в коагулированной FeCl_3 воде

Как видно из рисунка 4.6., содержание растворимых форм железа в коагулированной воде на несколько порядков ниже остаточного содержания алюминия при коагуляции ПОХА.

Хлорид железа, как и ПОХА, может поставляться в готовом виде (раствор в контейнерах-кубах), а потому не требует специального реагентного хозяйства, применим в автоматизированных процессах (возможность дозирования насосом-дозатором), пригоден для поточной коагуляции и, в отличие от железного купороса (FeSO_4), не нуждается в добавлении извести.

Основное достоинство хлорного железа заключается в его способности повышать производительность мембранной системы. Ryung-kyu Park и соавторы из Сеульского Национального Университета (Южная Корея) в своей работе [212] показали, что при поточной коагуляции и тупиковой ультрафильтрации FeCl_3 обеспечивает наименьший перепад давления в мембранном модуле (рис. 4.7).

Дело в том, что образующийся на поверхности мембраны слой из гидроксида железа обладает рыхлой структурой и низким показателем

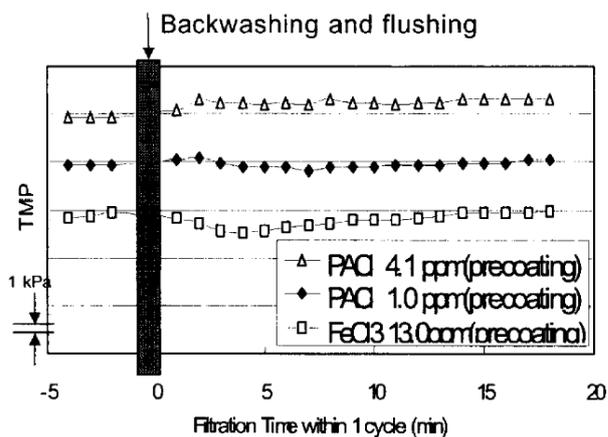


Рис. 4.7. Изменение TMP мембранного модуля в пределах одного фильтроцикла при различных условиях предварительной обработки [212]

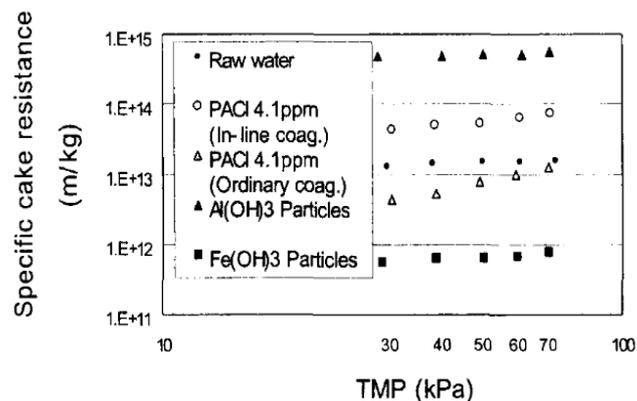


Рис. 4.8. Удельное сопротивление поверхностного слоя загрязнения мембраны при фильтрации сырой и коагулированной воды [212]

удельного сопротивления (менее 0,01% от удельного сопротивления самой мембраны, рис. 4.8). Связано это с разным содержанием воды в различных гидроксидах металлов. Класс катионов металлов, таких как Al^{3+} , имеет большее предпочтение связываться с водой, чем с лигандами, в то время как катионы переходных металлов, таких как Fe^{3+} , предпочитают воду в меньшей степени [213, 214]. Поэтому частицы гидроксида алюминия образуют плотный гелеобразный слой отложений, тогда как частицы гидроксида железа — пористый и проницаемый слой коа.

Также, в статье [212] показано, что снижение концентрации ПОХА (с 4,1 ppm до 1 ppm) благоприятно сказывается на фильтрующей способности мембраны (рис. 4.7), даже несмотря на то, что при этом уменьшается доля удаляемой органики на этапе предочистки (с 49,6 до 27,3%).

В работе [215] Qiao Xiangli и соавторов из Шанхайского Университета Джао Тонг описывается эксперимент, в котором оценивалась эффективность трех различных коагулянтов (ПОХА, $FeSO_4$ и $FeCl_3$) при предварительной обработке воды с высоким показателем мутности (10-150 NTU). Согласно результатам эксперимента, самый низкий показатель перманганатной окисляемости был получен при 6 ppm $FeCl_3$ (рис. 4.9).

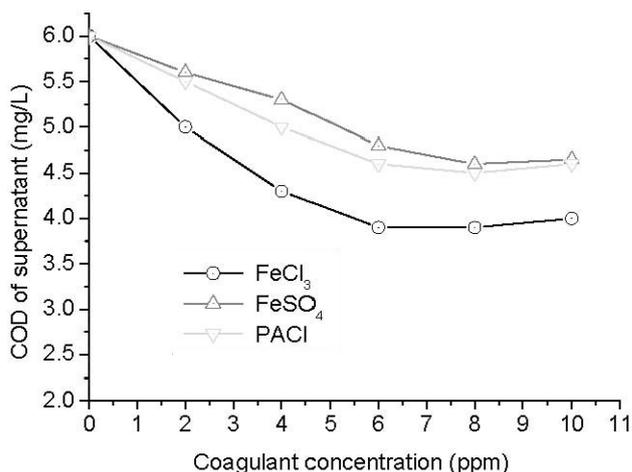


Рис. 4.9. Изменение перманганатной окисляемости в надосадочном слое [214]

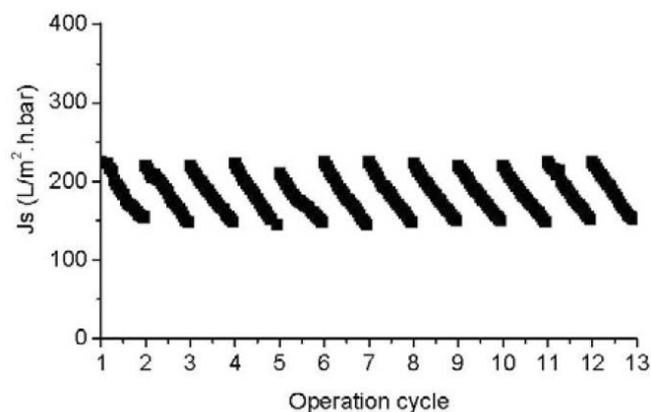


Рис. 4.10. Изменение удельного потока УФ мембраны в течении 12 рабочих циклов [214]

На основании этих результатов была разработана система подготовки питьевой воды, включающая проточную коагуляцию хлоридом железа и крупнотоннажную ультрафильтрацию. Система стабильно функционировала на протяжении 6 месяцев при отсутствии химических промывок. По окончании рабочего цикла (35 мин) УФ мембрана восстанавливалась практически до первоначального состояния путём обычной гидравлической очистки (рис. 4.10).

Это самый приемлемый метод эксплуатации БМ модулей, поскольку химические восстановительные промывки, во-первых, сокращают срок службы мембраны, приводя к деградации её матричную структуру; во-вторых, создают проблему утилизации отработанных отмывочных растворов.

4.3. Подбор компонентов унифицированного коррекционно-отмывочного состава

Забор воды для нужд водоподготовки котельных Ашальчинского и Северо-Ашальчинского подниманий осуществляется из общего водоемщика – реки Кама (Приложение Е). Однако для регенерации мембран и коррекции ВХР ХВП и УПСВ котельных «Ашальчи» и «Ашальчи-2» используются три разных набора реагентов (табл. 4.2).

Таблица 4.2.

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

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

Для упрощения и удешевления реагентного обеспечения котельных требовалось сократить перечень используемых коммерческих смесей (Аминат™, ScaleMate™ и Акварезалт™).

С этой целью был подобран общий для двух ХВП и УПСВ унифицированный коррекционно-отмывочный состав, включающий всего одну, самую распространенную и доступную коммерческую смесь:

- 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.

4.4. Разработка схем химических промывок с использованием унифицированного коррекционно-отмывочного состава

На основании режимов СІР-промывки (clean in place), рекомендованных производителями мембранного оборудования, разработаны схемы химических промывок УОО и УФФ (пп. 4.4.1-4.4.3) и режимная карта (табл. 4.3) ХВП и УПСВ котельных «Ашальчи» и «Ашальчи-2».

Режимная карта составлялась с учетом возможных модернизаций схем ХВП и УПСВ, согласно которым:

- концентрат с основных БОО подвергается умягчению на Na-катионитных фильтрах, используемых ранее для доочистки пермеата БОО УПСВ, что позволит, во первых, исключить дозирование коагулянта в

Таблица 4.3

Режимная карта ХВП и УПСВ котельных «Ашальчи» и «Ашальчи-2»

№	Операция	Источник воды	Средний расход воды на одну ВПУ, т/ч	Время, мин.	Дозируемые реагенты	Доза, мг/л	Контроль	Примечание
1	Коагуляция	Природный водоисточник	170	непрер.	Коагулянт, H ₂ SO ₄ (*NaClO),	5-15 мг/л (по Al ₂ O ₃) и коррекция pH (*2-5 мг/л по активному Cl)	pH=6,9±0,2	–
2	Механическая фильтрация	Коагулированная вода или природный водоисточник	170	непрер.	–	–	По изменению перепада давления или автоматически по времени	Обратная промывка 2-3 мин.
3	Ультрафильтрация	Коагулированная вода	160	60	–	–	автоматически по времени	Периодическая химическая промывка по п. 4.4.1
4	Обратная промывка УФ	УФ вода	20,4	1	–	–	автоматически по времени	–
5	Реагентная обработка УФ воды	УФ вода	133,3	–	Аминат К (*Na ₂ S ₂ O ₅)	1,5-2 мг/л (*5 мг/л)	–	*Возможна замена Na ₂ S ₂ O ₅ на угольный предфильтр
6	Установка обратного осмоса	Обработанная УФ вода	133,3	–	–	–	Повышение давление более 15%	Периодическая промывка по п. 4.4.2
7	Na-катионирование	Пермеат установки ОО	100	–	–	–	По проскоку Жо	Периодическая регенерация раствором NaCl и промывка пермеатом
8	Na-катионитное умягчение и ОО переработка стоков	Концентрат установки ОО и/или природный водоисточник	110	–	–	–	Повышение давления более 15%	На установке УПСВ по п. 4.4.3
9	Консервация оборудования	Пермеат установки ОО	–	–	Метабисульфит натрия Na ₂ S ₂ O ₅	1% раствор	–	–

*исключение реагентов при отказе от непрерывного дозирования препарата активного хлора в пользу предвключенных угольных фильтров

исходную воду УПСВ, а во вторых – избавиться от избыточной кальциевой жесткости, выпадающей на мембранах ОО УПСВ;

– предочистка ХВП доукомплектовывается угольными (РАС или GAC) фильтрами. Угольные фильтры позволят избавиться от органических соединений, попавших с исходной камской водой, без её предварительного хлорирования (табл. 3.3). В случае, если дозирование NaClO всё же сохранится, угольные фильтры позволят исключить дозирование восстанавливающего реагента ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$).

Диапазон pH, указанный в режимной карте, определялся на основании результатов термодинамических расчетов, представленных в п. 4.2.

4.4.1. Химические промывки систем ультрафильтрации

4.4.1.1. Периодические профилактические промывки УУФ

Щелочная промывка проводится с периодичностью 4 раза в неделю. Состав моющего раствора – NaOCl (100 мг/л по активному хлору) с подщелачиванием NaOH до $\text{pH} = 12,0$ ед. Примечание: Возможно добавление препарата активного хлора каждый четвертый раз.

Кислотная промывка проводится с периодичностью 1 раз в неделю. Состав моющего раствора – лимонная кислота (500 мг/л) подкисленная H_2SO_4 до $\text{pH} = 2,0$ ед.

4.4.1.2. Усиленные восстановительные промывки УУФ

Усиленные восстановительные промывки проводятся с периодичностью 4 раза в год или 1 раз в 3 месяца.

Усиленная щелочная промывка окислительным моющим средством – NaOCl (1000 мг/л по активному хлору) с подщелачиванием NaOH до $\text{pH} = 12,0$ ед.

Усиленная кислотная промывка кислотными моющими средствами – Аминат ДМ 56 и лимонной кислотой (1000 мг/л) с подкислением H_2SO_4 до $\text{pH} = 2,0$ ед. Кислотный раствор Аминат ДМ56 готовится в соответствии с инструкцией завода-изготовителя.

4.4.2. Химические промывки систем обратного осмоса

4.4.2.1. Периодические профилактические промывки УОО

Периодические промывки УОО осуществляются по схеме:

- щелочная промывка щелочным моющим средством Аминат ДМ50;
- отмыв от щелочного раствора;
- кислотная промывка кислотным моющим средством Аминат ДМ56;
- отмыв от кислотного раствора;
- дезинфицирующая промывка биоцидным раствором Аминат ДМ-50Б.

Растворы Аминат ДМ50, Аминат ДМ56 и Аминат ДМ-50Б готовятся в соответствии с инструкцией завода-изготовителя.

4.4.2.2. Усиленные восстановительные промывки УОО

Усиленные восстановительные промывки ОО модулей проводятся с периодичностью 4 раза в год или 1 раз в 3 месяца по п. 4.4.1.2.

При отказе от непрерывного дозирования NaClO в пользу предвключенных угольных фильтров, исключается дозирование $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$.

4.4.3. Переработка сточных вод установок обратного осмоса

Переработка сточных вод с основных БОО осуществляется по схеме:

- Na-катионитное умягчение стоков;
- фильтрация умягченных стоков на УУФ УПСВ;
- обессоливание ультрафильтрованных стоков на БОО УПСВ.

Химические отмывки УУФ УПСВ аналогичны отмывкам УУФ ХВП по п. 4.4.1. Периодичность промывок УУФ определяется по перепаду давления (70 кПа).

Химические отмывки БОО УПСВ аналогичны отмывкам основных блоков по п. 4.4.2. Периодичность промывок БОО определяется величиной жесткости пермеата на выходе из УПСВ.

4.5. Выводы по главе

В данной главе представлены результаты моделирования и расчета равновесного состава коагулированного $Al_2(OH)_nCl_{6-n}$ водного раствора.

На основании представленных результатов выработаны рекомендации по корректировке существующих ВХР ХВП котельных, согласно которым необходимо поддерживать рН коагулированного раствора на уровне $6,9 \pm 0,2$ ед. путём подкисления исходной воды $15-20 \text{ мг/дм}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$. Поддержание данного диапазона рН позволит свести к минимуму образование растворимых форм алюминия, а также замедлить органическое загрязнение мембран за счет сохранения отрицательного заряда гуминовых кислот.

Представлены результаты аналогичного расчета для $FeCl_3$ и камской воды. Показано, что содержание растворимых форм железа в коагулированной воде на несколько порядков ниже остаточного содержания алюминия при коагуляции ПОХА. Отмечено также, что рыхлый слой из гидроксида железа на поверхности мембраны обладает большей проницаемостью, нежели гелеобразный слой гидроксида алюминия. На основании результатов расчета и литературного обзора предложена замена используемого коагулянта (ПОХА) в ХВП котельных на хлорид железа.

На основе полученных результатов эксперимента (п. 3.1), а также литературного и патентного обзоров подобран унифицированный состав коррекционно-отмывочных реагентов, пригодный для использования в различных системах ультрафильтрации и обратного осмоса.

На основании выработанных рекомендаций разработан универсальный способ ведения ВХР группы баромембранных ВПУ котловой воды для котлов среднего давления с использованием унифицированного коррекционно-отмывочного состава. Предложенный способ позволит отказаться от неэффективного потребления реагентов ($NaClO$, $Na_2S_2O_5$, коагулянта ОХА), продлить срок службы мембранных модулей, упростить и удешевить реагентное обеспечение ХВП котельных (табл. 4.4).

Таблица 4.4

Экономический эффект от перевода ХВП и УПСВ котельных «Ашальчи» и «Ашальчи-2» на новый ВХР с использованием унифицированного коррекционно-отмывочного состава (на 01.08.2017)

Химический реагент / моющее средство	Текущий расход, кг/год (мг/дм ³)	Цена*, руб./кг	Текущие затраты, руб./год	Полученный расход, кг/год (мг/дм ³)	Цена альтерн. предложения, руб./кг	Предполагае мые затраты, руб./год	Эффект, руб./год	Прим.
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)
ХВП «Ашальчи»								
Аминат ДМ56	600	137,09	82254	-/-	-	-/-	-	-
Аминат ДМ50	1200	163,39	196068	-/-	-	-/-	-	-
Аминат-50Б	200	232,27	46454	-/-	-	-/-	-	-
Аминат К	7400 (5)	233,27	1726198	2960 (2)	-	690479	1035719	-
Аква Аурат-10	56060 (35)	22,0	1233320	24026 (15)	-	528572	704748	-
H ₂ SO ₄	24952 (15)	12,16	303416	29784 (20)	-	362173	-58757	-
NaOH	3000	44,55	133650	-/-	-	-/-	-	-
NaClO	36600	18,4	673440	5212 (3,5)	-	95901	577539	-
NaHSO ₄	15460	23,66	365783	2201 (5)	57,0	125457	240326	Na ₂ S ₂ O ₅
			4.760.583			2.261.008	2.499.575	
ХВП «Ашальчи-2»								
PuroTech-215/ ScaleMate MC5001	660	354,66	234076	-/-	163,39	107837	126239	Аминат ДМ50
PuroTech-260/ ScaleMate MC5003	1130	249,04	281416	-/-	137,09	154912	126504	Аминат ДМ50
ScaleMate MC4001	160	284,43	45509	-/-	232,27	37163	8346	Аминат-50Б
PuroTech-82/ ScaleMate MC4002	11260 (5)	496,53	5590928	4385 (2)	233,27	1022889	4568039	Аминат К
Аква Аурат-18	46560 (35)	41,1	1913616	19955 (15)	22,0	439010	1474606	Аква Аурат-10

Химический реагент / моющее средство	Текущий расход, кг/год (мг/дм ³)	Цена*, руб./кг	Текущие затраты, руб./год	Полученный расход, кг/год (мг/дм ³)	Цена альтерн. предложения, руб./кг	Предполагае мые затраты, руб./год	Эффект, руб./год	Прим.
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)
H ₂ SO ₄	16640 (12)	12,6	209664	28744 (20)	–	362174	-152510	–
NaOH	5100	44,55	227205	–/–	–	–/–	–	–
NaClO	26700	18,4	491280	3802 (3,5)	–	69957	421323	–
Na ₂ S ₂ O ₅	3700	57,0	210900	527 (5)	–	30039	180861	–
			9.204.594			2.223.981	6.753.408	
УПСВ								
Аминат ДМ50	–	–	–	1020	163,39	166658	-166658	–
Лимонная кислота	11400	72,5	826500	–/–	–	–/–	–	–
Трилон Б	1560	185,1	288756	1040	137,09	142574	146182	Аминат ДМ50
Акварезалт Б-2	1350 (1,5)	543,0	733050	200 (0,25)	232,27	46454	686596	Аминат-50Б
Акварезалт Б-3	1350 (1,5)	772,0	1042200	–	–	–	1042200	–
Акварезалт 1030	7000 (5)	434,0	3038000	2800 (2)	233,27	653156	2384844	Аминат К
Акварезалт Бифлок	3600	687,5	2475000	–	–	–	2475000	–
ОХА	110000	13,6	1496000	–	–	–	1496000	–
H ₂ SO ₄	20800	12,6	262080	19272 (20)	–	242827	19253	–
NaOH	13900	44,55	619245	4590	–	204485	414760	–
			10.780.831			2.282.654	8.498.177	
ИТОГО			24.746.008			6.767.643	17.751.160	

*Цены определены по результатам мониторинга предложений на торговой площадке В2В-центра электронных торгов (<https://www.b2b-center.ru/market>)

ГЛАВА 5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ РЕЖИМОВ РАБОТЫ БАРОМЕМБРАНЫХ МОДУЛЕЙ ВОДОПОДГОТОВИТЕЛЬНЫХ УСТАНОВОК ТЭС

5.1. Алгоритм распределения исходной воды между обратноосмотическими блоками системы

Часто водоподготовительные установки ТЭС и котельных эксплуатируются при нагрузках, не соответствующих их номинальной производительности.

Работа мембранных модулей по минимальному потоку с малой степенью извлечения пермеата чревата возникновением концентрационной поляризации у поверхности мембраны (рис. 5.1). Поэтому необходимо заранее предусмотреть возможность вывода в резерв части блоков обратного осмоса в случае глубокого провала нагрузки.

Чтобы определить очередность отключения блоков в системе на рис. 2.8, изучим характеристики баромембранного оборудования, установленного в схеме водоподготовки Уфимской ТЭЦ-1.

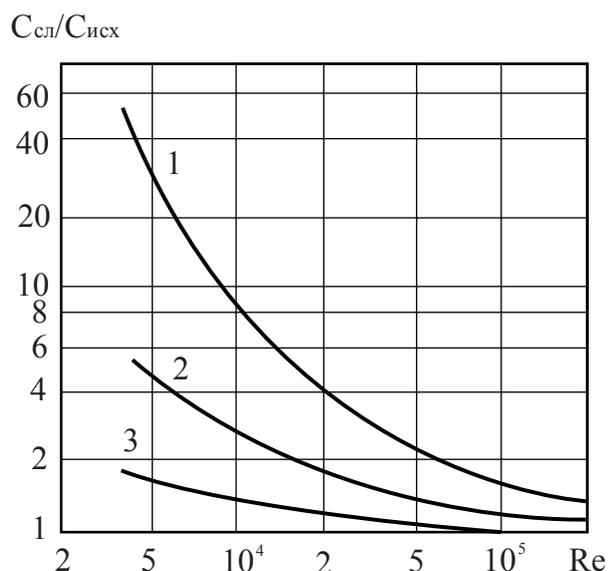


Рис. 5.1. Концентрационная поляризация в турбулентном потоке при J , кг/(м²·ч) [216]:

1 – 170; 2 – 68; 3 – 17

Блок УОО 1 был смонтирован раньше остальных блоков и имеет производительность по пермеату 50 т/ч. Данный блок не приспособлен к регулированию нагрузки из-за отсутствия частотно-регулируемого привода высоконапорных насосов. Поэтому работа блока осуществляется при фиксированном коэффициенте преобразования (K_1).

Комплект оборудования УОО 2 состоит из двух блоков: УОО 2.1 и УОО 2.2, производительностью 20-32,5 т/ч каждый. Схема предусматривает независимую параллельную работу обоих блоков на минимальных, оптимальных и максимальных нагрузках. В случае снижения объема потребления обессоленной воды, один из блоков может быть выведен в резерв. В отличие от первого блока, УОО 2 обладает широким диапазоном конверсии. Дожимной блок УОО 3 обладает аналогичными УОО 2 характеристиками и составом модулей. Но из-за работы в более тяжелых условиях, в модулях применяются мембраны для солоноватых вод. Кроме того, расход первичного концентрата с основных блоков ограничен до 35 т/ч.

Изучив характеристики баромембранного оборудования Уфимской ТЭЦ-1, приходим к выводу, что блок УОО 1 обладает более низкой селективностью и маневренностью, а также более высоким объемом стоков. Таким образом, в случае провала нагрузки, в первую очередь в резерв должен быть выведен именно этот блок. Далее, если нагрузка продолжает падать, можно вывести в резерв один из блоков УОО 2, например блок УОО 2.2.

На основании представленной последовательности и описанных в п. 3.2.1 ограничений разработан алгоритм распределения исходной воды между блоками системы (рис. 5.2). Согласно данному алгоритму, в случае глубокого снижения расхода обессоленной воды происходит поэтапное отключение блоков. Блоки с более низкой селективностью и конверсией выводятся из работы в первую очередь. Высвобожденная таким образом исходная вода направляется на дозагрузку блоков с большей селективностью и маневренностью, за счет чего на несколько процентов (2-7%) снижается расход стоков.

5.2. Расчет параметров воды в узлах схемы

Расчет параметров воды в узлах схемы начинается с выбора ветви алгоритма распределения потоков (рис. 5.2). Для этого необходимы требуемый расход обессоленной воды и коэффициенты преобразования основных блоков.

Коэффициент преобразования блока – независимая переменная, так как выставляется вручную (или автоматикой по заданной программе) с помощью регуляторов на линии отвода концентрата с мембранных модулей, поэтому данный параметр относят к исходным данным и его расчет не требуется.

Дальнейшие вычисления осуществляются по ступеням блоков. Для этого необходимы коэффициенты преобразования и селективности ступеней блоков. В рассматриваемой системе (рис. 2.5) все блоки ОО имеют трехступенчатую схему очистки воды, последовательную по концентрату и параллельную по пермеату. В ступени может быть от 1 до 9 модулей. Коэффициент преобразования ступени, как и селективность, не зависит от количества в ней

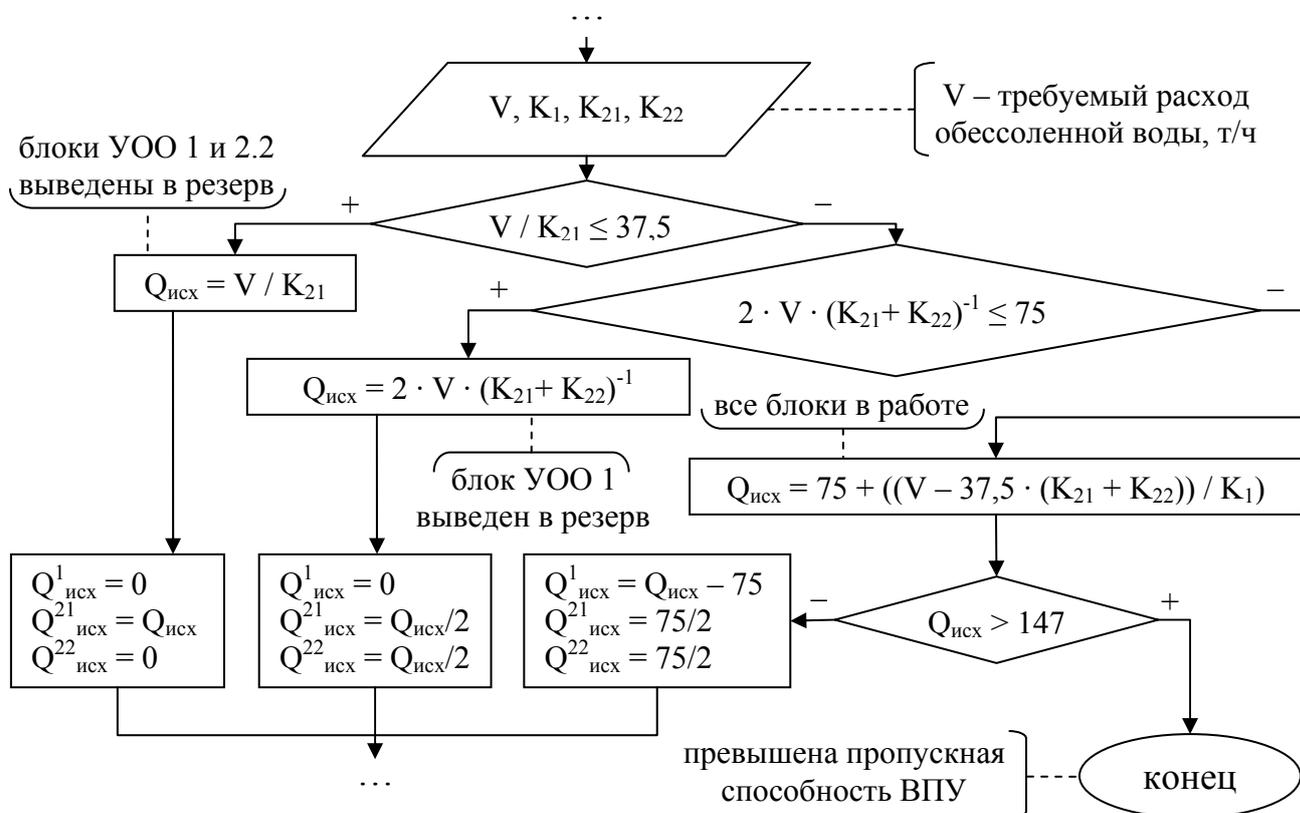


Рис. 5.2. Блок-схема алгоритма распределения исходной воды по блокам системы

модулей. Число модулей влияет лишь на расход исходной воды, поступающей в ступень [2]. Поэтому, в дальнейшем, будем рассматривать каждую отдельную ступень как единый укрупненный модуль (рис. 2.8).

Выразим коэффициент преобразования блока через коэффициенты преобразования ступеней на примере УОО 1. Для этого воспользуемся выражением (2.7) для расчета расхода концентрата.

$$Q_{\text{конц}}^C = Q_{\text{исх}}^1 \cdot (1 - K_1);$$

$$K_1 = 1 - \frac{Q_{\text{конц}}^C}{Q_{\text{исх}}^1}; \quad (5.1)$$

Тот же расход концентрата можно выразить и через коэффициент преобразования ступени:

$$Q_{\text{конц}}^C = Q_{\text{конц}}^B \cdot (1 - K_C);$$

$$Q_{\text{конц}}^C = Q_{\text{конц}}^A \cdot (1 - K_B) \cdot (1 - K_C);$$

$$Q_{\text{конц}}^C = Q_{\text{исх}}^1 \cdot (1 - K_A) \cdot (1 - K_B) \cdot (1 - K_C). \quad (5.2)$$

Подставив (5.1) в (5.2) получим:

$$K_1 = 1 - (1 - K_A) \cdot (1 - K_B) \cdot (1 - K_C). \quad (5.3)$$

Аналогичные выражения для блоков 2.1, 2.2 и 3:

$$K_{21} = 1 - (1 - K_D) \cdot (1 - K_E) \cdot (1 - K_F); \quad (5.4)$$

$$K_{22} = 1 - (1 - K_G) \cdot (1 - K_H) \cdot (1 - K_J); \quad (5.5)$$

$$K_3 = 1 - (1 - K_W) \cdot (1 - K_Y) \cdot (1 - K_Z). \quad (5.6)$$

Примем допущение, что в пределах одного блока все ступени имеют одинаковый коэффициент преобразования:

$$K_A = K_B = K_C, \quad (5.7)$$

тогда:

$$K_1 = 1 - (1 - K_A) \cdot (1 - K_A) \cdot (1 - K_A).$$

$$\sqrt[3]{1 - K_1} = 1 - K_A. \quad (5.8)$$

Таким образом, формулы для расчета коэффициентов преобразования ступеней блоков УОО 1, 2.1, 2.2 и 3 примут вид:

$$K_A = K_B = K_C = 1 - \sqrt[3]{1 - K_1} \quad (5.9)$$

$$K_D = K_E = K_F = 1 - \sqrt[3]{1 - K_{21}} \quad (5.10)$$

$$K_G = K_H = K_J = 1 - \sqrt[3]{1 - K_{22}} \quad (5.11)$$

$$K_W = K_Y = K_Z = 1 - \sqrt[3]{1 - K_3} \quad (5.12)$$

Используя выражения (2.6), (2.7), (5.9-5.12) можно вычислить расходы пермеата и концентрата в различных узлах схемы.

Селективность модулей (ступеней блоков) зависит от двух параметров – коэффициента преобразования ступени и константы селективности блока:

$$R_i = 1 - \frac{(1 - (1 - K_i)^{1 - \varphi_{ae}})}{K_i}. \quad (5.13)$$

Для удобства расчета удельной электропроводности пермеата, вместо селективности воспользуемся другим параметром – солепроницаемостью:

$$SP_i = 1 - R_i. \quad (5.14)$$

Формулы (2.8) и (2.9), при известных селективности (5.13) и солепроницаемости (5.14), могут быть использованы для расчета удельной электропроводности пермеата и концентрата соответственно в любом узле схемы на рис. 2.8. Но для этого необходимо знать удельную проводимость исходной воды после её смешения со вторичным пермеатом:

$$ae_{исх} = \frac{ae_{исх}^0 \cdot Q_{исх}^0 + ae_{перм}^{дб} \cdot Q_{перм}^{дб}}{Q_{исх}}. \quad (5.15)$$

В выражении (5.15) содержится всего один неизвестный член ($ae_{перм}^{дб}$) – электропроводность вторичного пермеата. Для его расчета выведем формулу:

$$ae_{перм}^{дб} = \frac{ae_{перм}^W \cdot Q_{перм}^W + ae_{перм}^Y \cdot Q_{перм}^Y + ae_{перм}^Z \cdot Q_{перм}^Z}{Q_{перм}^{дб}}. \quad (5.16)$$

Подставив (2.8) в (5.16), получим:

$$ae_{перм}^{дб} = \frac{ae_{исх}^{дб} \cdot SP_W \cdot Q_{перм}^W + ae_{конц}^W \cdot SP_Y \cdot Q_{перм}^Y + ae_{конц}^Y \cdot SP_Z \cdot Q_{перм}^Z}{Q_{перм}^{дб}}. \quad (5.17)$$

Подставим (2.9) в (5.17):

$$\begin{aligned}
 ae_{\text{перм}}^{\text{дб}} &= \frac{1}{Q_{\text{перм}}^{\text{дб}}} \left(ae_{\text{исх}}^{\text{дб}} \cdot SP_W \cdot Q_{\text{перм}}^W + ae_{\text{конц}}^W \cdot SP_Y \cdot Q_{\text{перм}}^Y + \right. \\
 & \left. ae_{\text{конц}}^W \cdot \frac{1 - SP_Y \cdot K_Y}{1 - K_Y} \cdot SP_Z \cdot Q_{\text{перм}}^Z \right); \\
 ae_{\text{перм}}^{\text{дб}} &= \frac{1}{Q_{\text{перм}}^{\text{дб}}} \left(ae_{\text{исх}}^{\text{дб}} \cdot SP_W \cdot Q_{\text{перм}}^W + ae_{\text{конц}}^W \times \right. \\
 & \left. \left(SP_Y \cdot Q_{\text{перм}}^Y + \frac{1 - SP_Y \cdot K_Y}{1 - K_Y} \cdot SP_Z \cdot Q_{\text{перм}}^Z \right) \right); \\
 ae_{\text{перм}}^{\text{дб}} &= \frac{1}{Q_{\text{перм}}^{\text{дб}}} \left(ae_{\text{исх}}^{\text{дб}} \cdot SP_W \cdot Q_{\text{перм}}^W + ae_{\text{исх}}^{\text{дб}} \cdot \frac{1 - SP_W \cdot K_W}{1 - K_W} \times \right. \\
 & \left. \left(SP_Y \cdot Q_{\text{перм}}^Y + \frac{1 - SP_Y \cdot K_Y}{1 - K_Y} \cdot SP_Z \cdot Q_{\text{перм}}^Z \right) \right); \quad (5.18)
 \end{aligned}$$

Следуя по схеме на рис. 2.8, выразим $ae_{\text{исх}}^{\text{дб}}$:

$$ae_{\text{исх}}^{\text{дб}} = \frac{Q_{\text{конц}}^C \cdot ae_{\text{конц}}^C + Q_{\text{конц}}^F \cdot ae_{\text{конц}}^F + Q_{\text{конц}}^J \cdot ae_{\text{конц}}^J}{Q_{\text{исх}}^{\text{дб}}}. \quad (5.19)$$

Подставив (5.19) в (5.18) получим:

$$\begin{aligned}
 ae_{\text{перм}}^{\text{дб}} &= \frac{Q_{\text{конц}}^C \cdot ae_{\text{конц}}^C + Q_{\text{конц}}^F \cdot ae_{\text{конц}}^F + Q_{\text{конц}}^J \cdot ae_{\text{конц}}^J}{Q_{\text{перм}}^{\text{дб}} \cdot Q_{\text{исх}}^{\text{дб}}} \times \\
 & \left(SP_W \cdot Q_{\text{перм}}^W + \frac{1 - SP_W \cdot K_W}{1 - K_W} \times \right. \\
 & \left. \left(SP_Y \cdot Q_{\text{перм}}^Y + \frac{1 - SP_Y \cdot K_Y}{1 - K_Y} \cdot SP_Z \cdot Q_{\text{перм}}^Z \right) \right); \quad (5.20)
 \end{aligned}$$

Поскольку множитель:

$$\frac{SP_W \cdot Q_{\text{перм}}^W + \frac{1 - SP_W \cdot K_W}{1 - K_W} \cdot \left(SP_Y \cdot Q_{\text{перм}}^Y + \frac{1 - SP_Y \cdot K_Y}{1 - K_Y} \cdot SP_Z \cdot Q_{\text{перм}}^Z \right)}{Q_{\text{перм}}^{\text{дб}} \cdot Q_{\text{исх}}^{\text{дб}}}$$

не содержит в себе неизвестных членов, обозначим его переменной ψ :

$$\psi = \frac{SP_W \cdot Q_{\text{перм}}^W + \frac{1 - SP_W \cdot K_W}{1 - K_W} \cdot \left(SP_Y \cdot Q_{\text{перм}}^Y + \frac{1 - SP_Y \cdot K_Y}{1 - K_Y} \cdot SP_Z \cdot Q_{\text{перм}}^Z \right)}{Q_{\text{перм}}^{\text{дб}} \cdot Q_{\text{исх}}^{\text{дб}}}. \quad (5.21)$$

Тогда формула (5.20) примет вид:

$$ae_{\text{перм}}^{\text{дб}} = \psi \cdot \left(Q_{\text{конц}}^{\text{C}} \cdot ae_{\text{конц}}^{\text{C}} + Q_{\text{конц}}^{\text{F}} \cdot ae_{\text{конц}}^{\text{F}} + Q_{\text{конц}}^{\text{J}} \cdot ae_{\text{конц}}^{\text{J}} \right) \quad (5.22)$$

Подставим (2.9) в (5.22):

$$ae_{\text{перм}}^{\text{дб}} = \psi \cdot \left(\begin{aligned} & Q_{\text{конц}}^{\text{C}} \cdot ae_{\text{конц}}^{\text{B}} \cdot \frac{1 - SP_{\text{C}} \cdot K_{\text{C}}}{1 - K_{\text{C}}} + \\ & + Q_{\text{конц}}^{\text{F}} \cdot ae_{\text{конц}}^{\text{E}} \cdot \frac{1 - SP_{\text{F}} \cdot K_{\text{F}}}{1 - K_{\text{F}}} + \\ & + Q_{\text{конц}}^{\text{J}} \cdot ae_{\text{конц}}^{\text{H}} \cdot \frac{1 - SP_{\text{J}} \cdot K_{\text{J}}}{1 - K_{\text{J}}} \end{aligned} \right);$$

$$ae_{\text{перм}}^{\text{дб}} = \psi \cdot \left(\begin{aligned} & Q_{\text{конц}}^{\text{C}} \cdot ae_{\text{конц}}^{\text{A}} \cdot \frac{1 - SP_{\text{B}} \cdot K_{\text{B}}}{1 - K_{\text{B}}} \cdot \frac{1 - SP_{\text{C}} \cdot K_{\text{C}}}{1 - K_{\text{C}}} + \\ & + Q_{\text{конц}}^{\text{F}} \cdot ae_{\text{конц}}^{\text{D}} \cdot \frac{1 - SP_{\text{E}} \cdot K_{\text{E}}}{1 - K_{\text{E}}} \cdot \frac{1 - SP_{\text{F}} \cdot K_{\text{F}}}{1 - K_{\text{F}}} + \\ & + Q_{\text{конц}}^{\text{J}} \cdot ae_{\text{конц}}^{\text{G}} \cdot \frac{1 - SP_{\text{H}} \cdot K_{\text{H}}}{1 - K_{\text{H}}} \cdot \frac{1 - SP_{\text{J}} \cdot K_{\text{J}}}{1 - K_{\text{J}}} \end{aligned} \right);$$

$$ae_{\text{перм}}^{\text{дб}} = \psi \cdot ae_{\text{исх}} \cdot \left(\begin{aligned} & Q_{\text{конц}}^{\text{C}} \cdot \frac{1 - SP_{\text{A}} \cdot K_{\text{A}}}{1 - K_{\text{A}}} \cdot \frac{1 - SP_{\text{B}} \cdot K_{\text{B}}}{1 - K_{\text{B}}} \cdot \frac{1 - SP_{\text{C}} \cdot K_{\text{C}}}{1 - K_{\text{C}}} + \\ & + Q_{\text{конц}}^{\text{F}} \cdot \frac{1 - SP_{\text{D}} \cdot K_{\text{D}}}{1 - K_{\text{D}}} \cdot \frac{1 - SP_{\text{E}} \cdot K_{\text{E}}}{1 - K_{\text{E}}} \cdot \frac{1 - SP_{\text{F}} \cdot K_{\text{F}}}{1 - K_{\text{F}}} + \\ & + Q_{\text{конц}}^{\text{J}} \cdot \frac{1 - SP_{\text{G}} \cdot K_{\text{G}}}{1 - K_{\text{G}}} \cdot \frac{1 - SP_{\text{H}} \cdot K_{\text{H}}}{1 - K_{\text{H}}} \cdot \frac{1 - SP_{\text{J}} \cdot K_{\text{J}}}{1 - K_{\text{J}}} \end{aligned} \right); \quad (5.23)$$

Выражение в скобках не содержит в себе неизвестные члены. Обозначим его переменной τ :

$$\tau = \left(\begin{aligned} & Q_{\text{конц}}^{\text{C}} \cdot \frac{1 - SP_{\text{A}} \cdot K_{\text{A}}}{1 - K_{\text{A}}} \cdot \frac{1 - SP_{\text{B}} \cdot K_{\text{B}}}{1 - K_{\text{B}}} \cdot \frac{1 - SP_{\text{C}} \cdot K_{\text{C}}}{1 - K_{\text{C}}} + \\ & + Q_{\text{конц}}^{\text{F}} \cdot \frac{1 - SP_{\text{D}} \cdot K_{\text{D}}}{1 - K_{\text{D}}} \cdot \frac{1 - SP_{\text{E}} \cdot K_{\text{E}}}{1 - K_{\text{E}}} \cdot \frac{1 - SP_{\text{F}} \cdot K_{\text{F}}}{1 - K_{\text{F}}} + \\ & + Q_{\text{конц}}^{\text{J}} \cdot \frac{1 - SP_{\text{G}} \cdot K_{\text{G}}}{1 - K_{\text{G}}} \cdot \frac{1 - SP_{\text{H}} \cdot K_{\text{H}}}{1 - K_{\text{H}}} \cdot \frac{1 - SP_{\text{J}} \cdot K_{\text{J}}}{1 - K_{\text{J}}} \end{aligned} \right); \quad (5.24)$$

тогда формула (5.23) примет вид:

$$ae_{\text{перм}}^{\text{дб}} = ae_{\text{исх}} \cdot \psi \cdot \tau \quad (5.25)$$

Подставив (5.25) в (5.15) получим:

$$ae_{исх} = \frac{ae_{исх}^0 \cdot Q_{исх}^0 + ae_{исх} \cdot \psi \cdot \tau \cdot Q_{перм}^{дб}}{Q_{исх}}. \quad (5.26)$$

Выразим из формулы (5.26) неизвестный член $ae_{исх}$:

$$ae_{исх} - \frac{ae_{исх} \cdot \psi \cdot \tau \cdot Q_{перм}^{дб}}{Q_{исх}} = \frac{ae_{исх}^0 \cdot Q_{исх}^0}{Q_{исх}},$$

$$ae_{исх} = \frac{ae_{исх}^0 \cdot Q_{исх}^0}{Q_{исх} - \psi \cdot \tau \cdot Q_{перм}^{дб}};$$

$$ae_{исх} = \frac{ae_{исх}^0 \cdot Q_{исх}^0}{Q_{исх}^0 + Q_{перм}^{дб} (1 - \psi \cdot \tau)}. \quad (5.27)$$

Выражение (5.27) не содержит в себе неизвестных членов и может быть использовано для расчета удельной электропроводности исходной воды.

5.3. Критерии оптимизации режимов работы баромембранной водоподготовительной установки

Сократить объем стоков без снижения эксплуатационной надежности ВПУ возможно путём решения оптимизационной задачи. Для этого необходимо сформулировать её условия (т.н. критерии оптимизации):

– целевая функция:

$$Q_{конц}^{дб} / Q_{исх}^0 \rightarrow \min; \quad (5.28)$$

– балансовое уравнение:

$$Q_1 + Q_{21} + Q_{22} = V, \quad (5.29)$$

где: $Q_1 = f(K_1, V)$; $Q_{21} = f(K_{21}, V)$; $Q_{22} = f(K_{22}, V)$ – расходы первичного пермеата с основных блоков ОО.

– ограничения (п. 3.2.1):

$$ae_{12} \leq 25 \quad (5.30)$$

$$ae_{перм}^{дб} \leq 250 \quad (5.31)$$

$$ae_{исх}^{дб} \leq 2500 \quad (5.32)$$

Данная задача решалась итерационным способом путём многократной инициации процедуры расчета (п. 5.4) с перепроверкой условий (5.28-5.32) при последовательном переборе входящих параметров (K_{21} , K_{22} , K_3): листинг 5.1.

Листинг 5.1. Схема решения задачи оптимизации (VBA)

```
V = InputBox
q = 14.8 '% стоков (нормативный максимум)
K1 = 50 / 72
For K3 = 0.6 To 0.8 Step 0.01
  For K22 = 0.7 To 0.9 Step 0.01
    For K21 = 0.45 To 0.9 Step 0.01

      [модуль Calculation, листинг 6 (приложение Ж)]

      If J12.ae <= 25 Then
        If U3.perm_ae <= 250 Then
          If U3.feed_ae <= 2500 Then
            If Ds < q Then
              OptK21 = U2_1.K
              OptK22 = U2_2.K
              OptK3 = U3.K
              q = Ds
            End If: End If: End If: End If
          Next K21
        Next K22
      Next K3
      U2_1.K = OptK21
      U2_2.K = OptK22
      U3.K = OptK3

      [модуль Calculation, листинг 6 (приложение Ж)]

    End
```

Результаты этого расчета показали, что удельная электропроводность первичного и вторичного пермеата не способна превысить границы (5.28) и (5.29) при любом режиме работы ВПУ (рис. 5.3).

В то же время удельная проводимость вторичного пермеата в некоторых режимах выходит за пределы установленного ограничения (5.32). Происходит это в области частичной нагрузки при максимальной конверсии основных блоков (рис. 5.4). Отсюда следует, что максимальная конверсия блоков УОО 2.1 и УОО 2.2 может применяться только при номинальной загрузке ВПУ. При работе же на пониженных нагрузках необходимо снижать K_{21} и/или K_{22} .

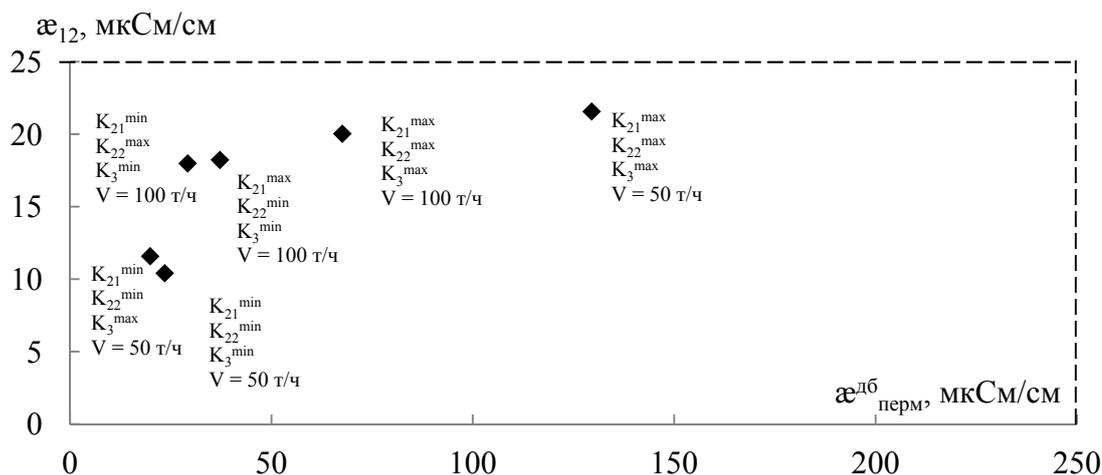


Рис. 5.3. Удельная электропроводность первичного и вторичного пермеата при различных конверсиях блоков и требуемом расходе обессоленной воды ($\alpha_{\text{исх}}^{\circ} = 541,6$ мкСм/см)

Анализируя диаграмму 5.4 можно заметить также, что повышение конверсии УОО 3 не только не приводит к повышению электропроводности концентрата, но и даже несколько снижает её значение. Дело в том, что солесодержание фильтрата дожимного блока на порядок ниже солесодержания исходной воды. Поэтому увеличение объема подмешиваемого фильтрата к исходной воде приводит к снижению удельной электропроводности всех потоков в системе. Таким образом, увеличивая конверсию УОО 3, вплоть до максимально возможного предела ($K_3 = 0,8$), мы улучшаем условия эксплуатации основных и дожимного блоков.

Режим работы ВПУ с пониженной конверсией блоков (IV квадрант диаграммы) характеризуется большим расходом воды на собственные нужды. Кроме того, повышение требуемого расхода обессоленной воды (> 50 т/ч) при таком режиме приводит к автоматическому открытию байпасной линии из-за превышения пропускной способности дожимного блока. При этом часть первичного концентрата выводится из системы, что дополнительно снижает экономичность ВПУ ($q = 26,084\%$). Следовательно необходимо избегать данный режим и по возможности не допускать открытия байпаса УОО 3 в процессе работы ВПУ.

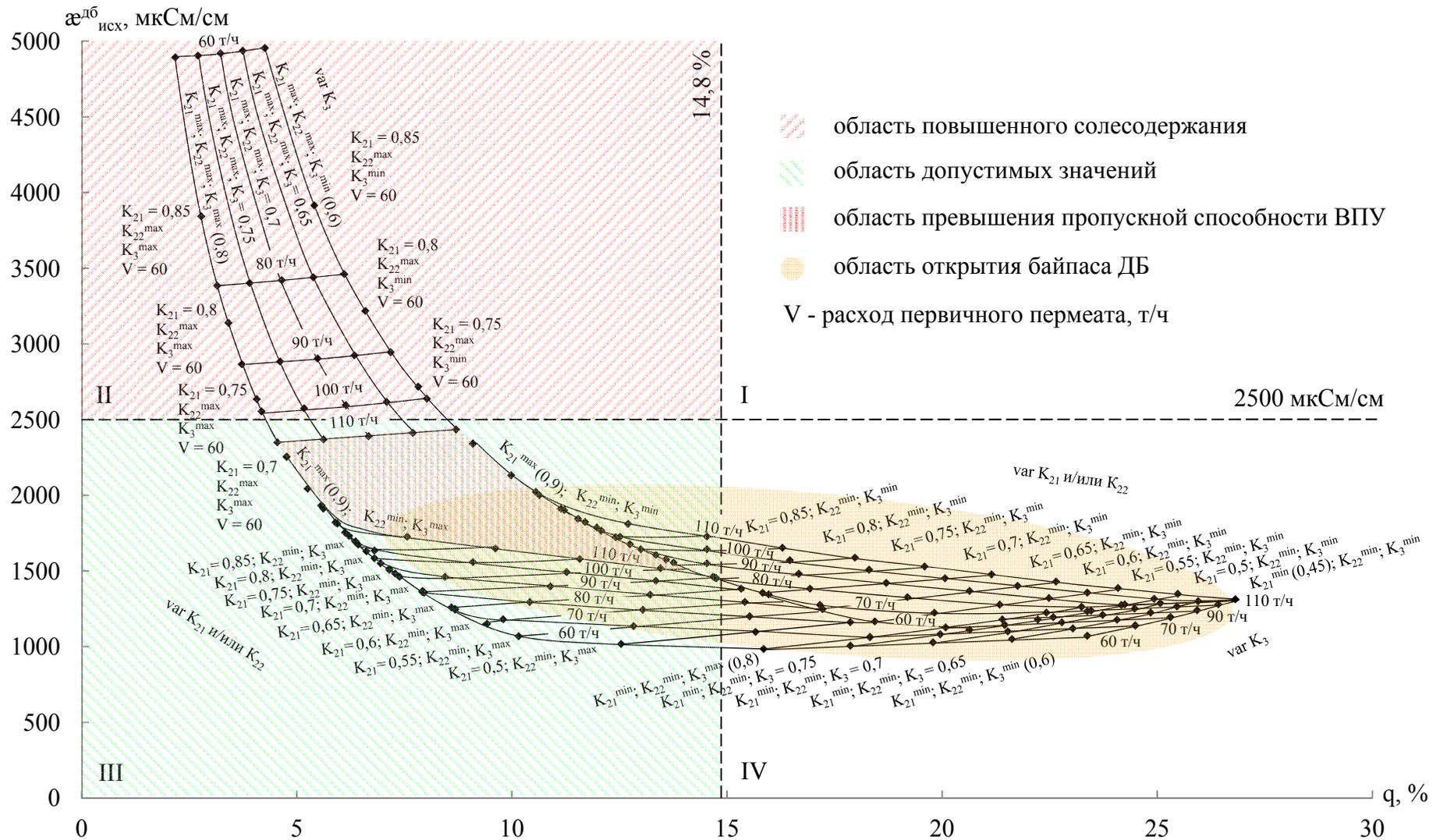


Рис. 5.4. Удельная электропроводность первичного концентрата и объем стоков при различных конверсиях блоков и требуемом расходе обессоленной воды ($\alpha_{исх}^0 = 541,6$ мкСм/см)

Максимальный экономический эффект работы ВПУ наблюдается в III квадранте вблизи верхней границы допустимого значения удельной электропроводности первичного концентрата. В данной области сосредоточены номинальные режимы с максимальной конверсией всех блоков, а также частичные режимы с несколько сниженными коэффициентами преобразования одного или нескольких основных блоков (на уровне $0,8 \div 0,7$).

Резюмируя всё вышесказанное можно сделать следующие выводы:

1. наибольший экономический эффект от работы ВПУ наблюдается при максимальной конверсии всех блоков ОО;
2. работать с максимальной конверсией блоков возможно только лишь при номинальной загрузке ВПУ (100-110 т/ч);
3. при частичных нагрузках верхняя граница конверсии основных блоков ограничивается предельной УЭП первичного концентрата;
4. работа при открытом байпасе дожимного блока характеризуется сниженным экономическим эффектом;
5. отключение УОО 1 при частичных нагрузках ВПУ с одной стороны увеличивает экономический эффект, с другой – приводит к повышению солесодержания потоков системы.

5.4. Программа расчета физико-химических процессов в схемах водоподготовки ТЭС с обратноосмотическими модулями

На основании математической модели, описанной в пп. 5.1-5.3, разработана компьютерная программа [220], позволяющая по заданным исходным параметрам (коэффициенты преобразования блоков и требуемый расход обессоленной воды) рассчитать необходимый расход исходной воды, расход и удельную электропроводность пермеата и концентрата во всех узлах схемы, количество и процент стоков. Её разработка осуществлялась в среде объектно-ориентированного программирования VBA. Листинг программы представлен в приложении Ж, блок схема – в приложении И.

5.4.1. Архитектура программы. Объектная модель

Программа представляет собой объектно-ориентированную модель баромембранной ВПУ. В роли объекта (класса) моделирования выступил идеализированный мембранный модуль (BM_Module), описанный в п. 2.2.2 (рис. 2.7). Экземплярами класса стали i -е модули (A, B, C, ..., i) ВПУ, а их селективность (R), солепроницаемость (SP), конверсия (K), расходы (Q) и удельные проводимости (α) потоков – свойствами класса (Листинг 1, прил. Б).

Кроме того, в качестве объектов также были выбраны блок обратного осмоса (Unit; листинг 2) и узел смешения потоков (т.н. смеситель, Junction; листинг 3). Экземплярами класса Unit стали блоки УОО 1, УОО 2.1, УОО 2.2 и УОО 3. Экземпляры класса Junction: узел смешения пермеата дожимного блока и исходной воды (J_x); узел смешения первичного концентрата (J_K); узел смешения фильтрата основных блоков (J_{12}).

Взаимодействие между объектами осуществляется посредством функций (2.6-2.9), прописанных в модуле Function (Листинг 4). Эти функции, в процессе своего исполнения, могут обращаться к модулю Constants.

Модуль Constants содержит в себе константы селективности всех блоков (п. 3.3.2), а также значение удельной проводимости исходной воды (Листинг 5).

Объявление объектов и вызов функций производится через процедуру в модуле Calculation (Листинг 6), оптимизационный расчет которой обеспечивается входными параметрами модуля Optimization (Листинг 7).

Взаимодействие пользователя с программой осуществляется посредством пользовательской формы Scheme (рис. 5.5). Помимо графического интерфейса, форма так же содержит код (Листинг 8), который генерирует события (Event) в ответ на воздействия пользователя на элементы управления этой формы.

Расчёт инициируется путём обращения пользовательской формы Scheme к процедуре WT_Scheme_YTEC1 модуля Calculation. Та в свою очередь обращается к функциям модуля Function. Значения функций возвращаются

обратно в процедуру, откуда, затем инкапсулируются в специальные поля (TextBox) формы Scheme.

Программа состоит из одной пользовательской формы (User Form), четырёх стандартных модулей и трех модулей класса (Class Modules).

5.4.2. Пример работы программы

Ввод исходных данных в программу осуществляется в пользовательской форме Scheme (рис. 5.5). Эта же форма используется и для вывода результатов расчета.

Сам расчет инициируется кнопкой Start. Допуск пользователя к этой кнопке производится только после корректного ввода им всех исходных данных в форму. При этом программа с помощью световой индикации и

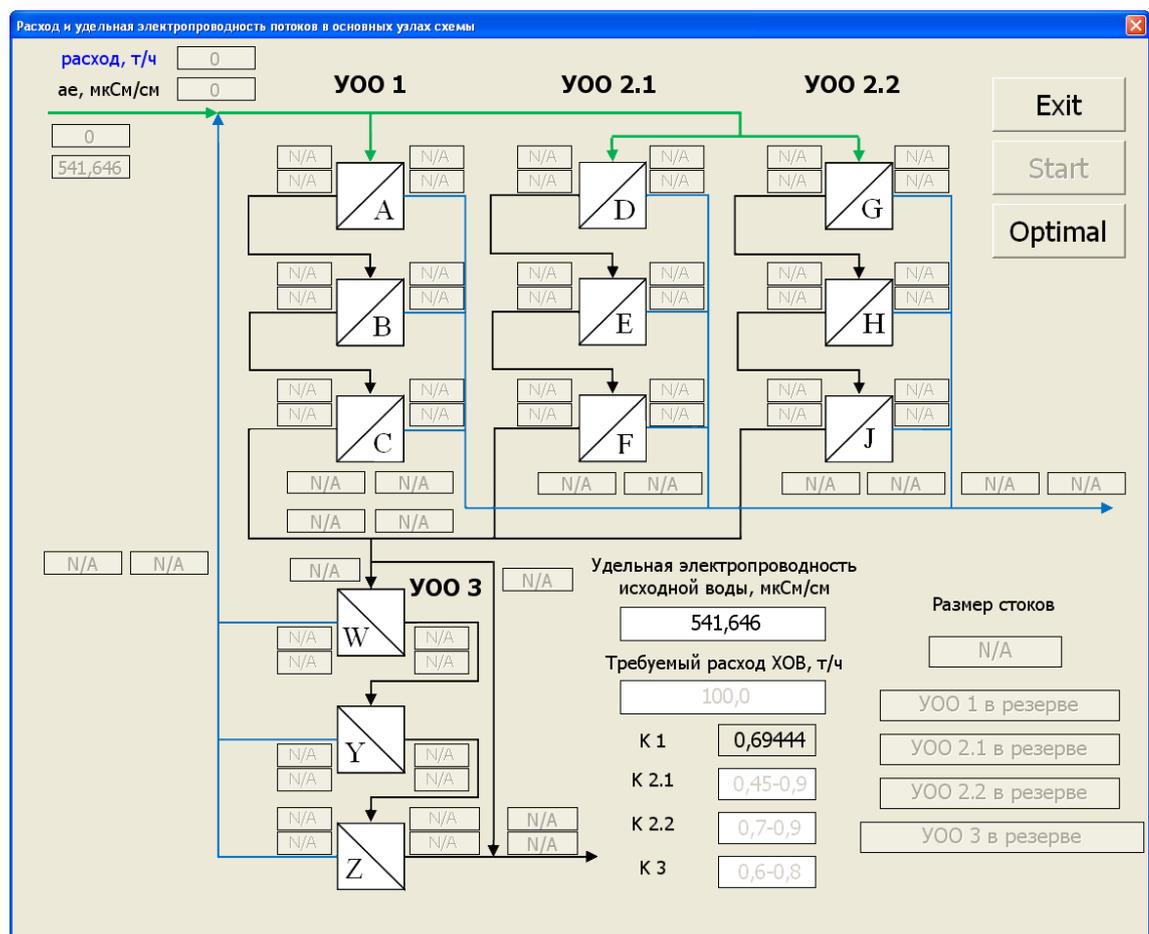


Рис. 5.5. Интерфейс программы (пользовательская форма Scheme)

"водяных" знаков подсказывает оператору, какие параметры отсутствуют, а какие являются некорректными.

Продemonстрируем работу программы на примере типовой абстрактной задачи:

«Для нормальной работы котлотурбинного цеха Уфимской ТЭЦ-1 требуется подпитка химически обессоленной водой (ХОВ) в размере 100 т/ч. Определить, сколько потребуется исходной умягченной воды, а также рассчитать расход и удельную электропроводность концентрата и пермеата по ступеням схемы. Коэффициенты преобразования блоков УОО 2.1, 2.2 и 3 – 0,85, 0,85 и 0,75 соответственно, удельная электропроводность исходной воды – 541,646 мкСм/см».

Решение этой задачи представлено на рисунке 5.6:

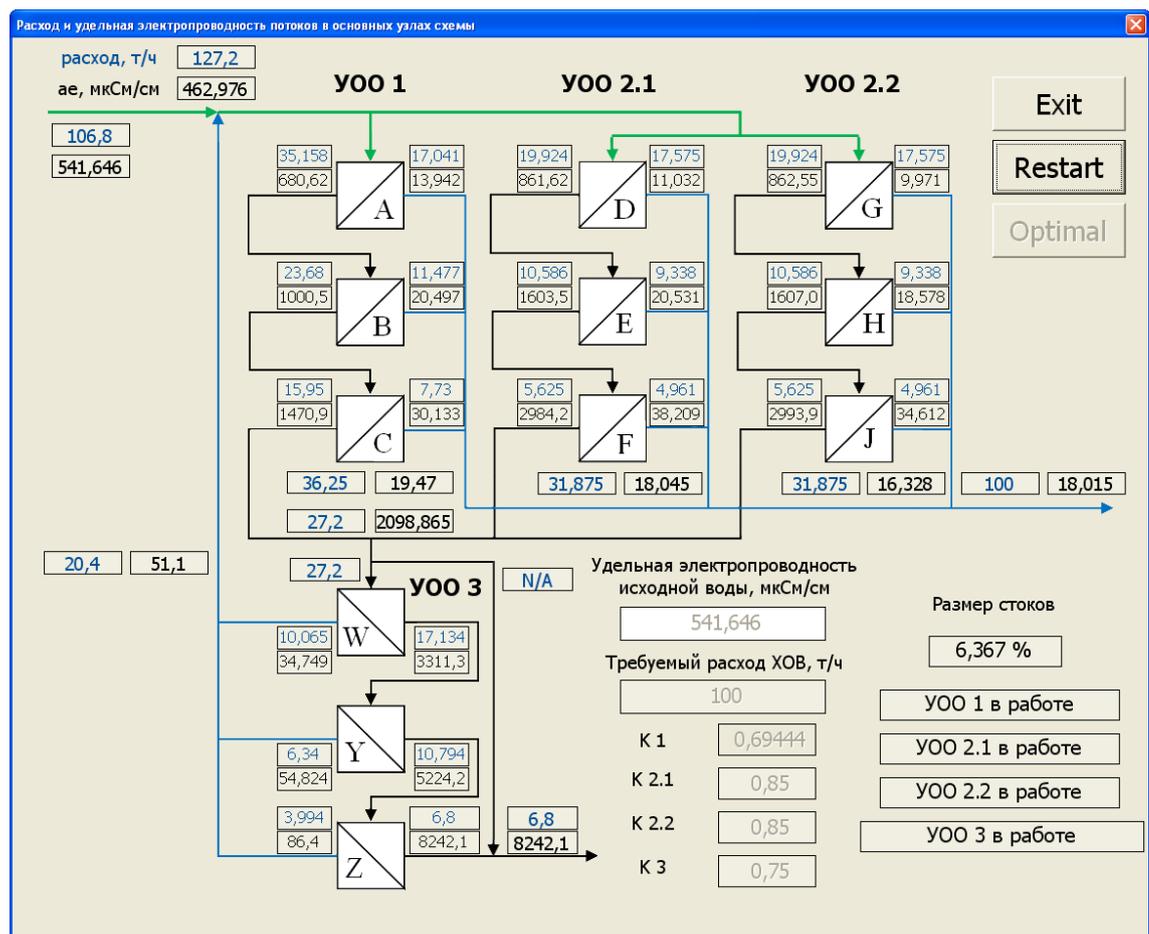


Рис. 5.6. Пример решения типовой абстрактной задачи

Также пользователю предоставляется возможность при тех же условиях дополнительно рассчитать оптимальный режим работы ВПУ. Для этого необходимо и достаточно ввести в форму только требуемый расход обессоленной воды и нажать клавишу Optimal (рис. 5.7).

По желанию, пользователь может повторить расчет с новыми параметрами не покидая при этом пользовательскую форму (кнопка Restart).

Выход из формы осуществляется клавишей Exit.

Примеры расчета программы при пониженных и превышенной нагрузках ВПУ представлены в приложении К.

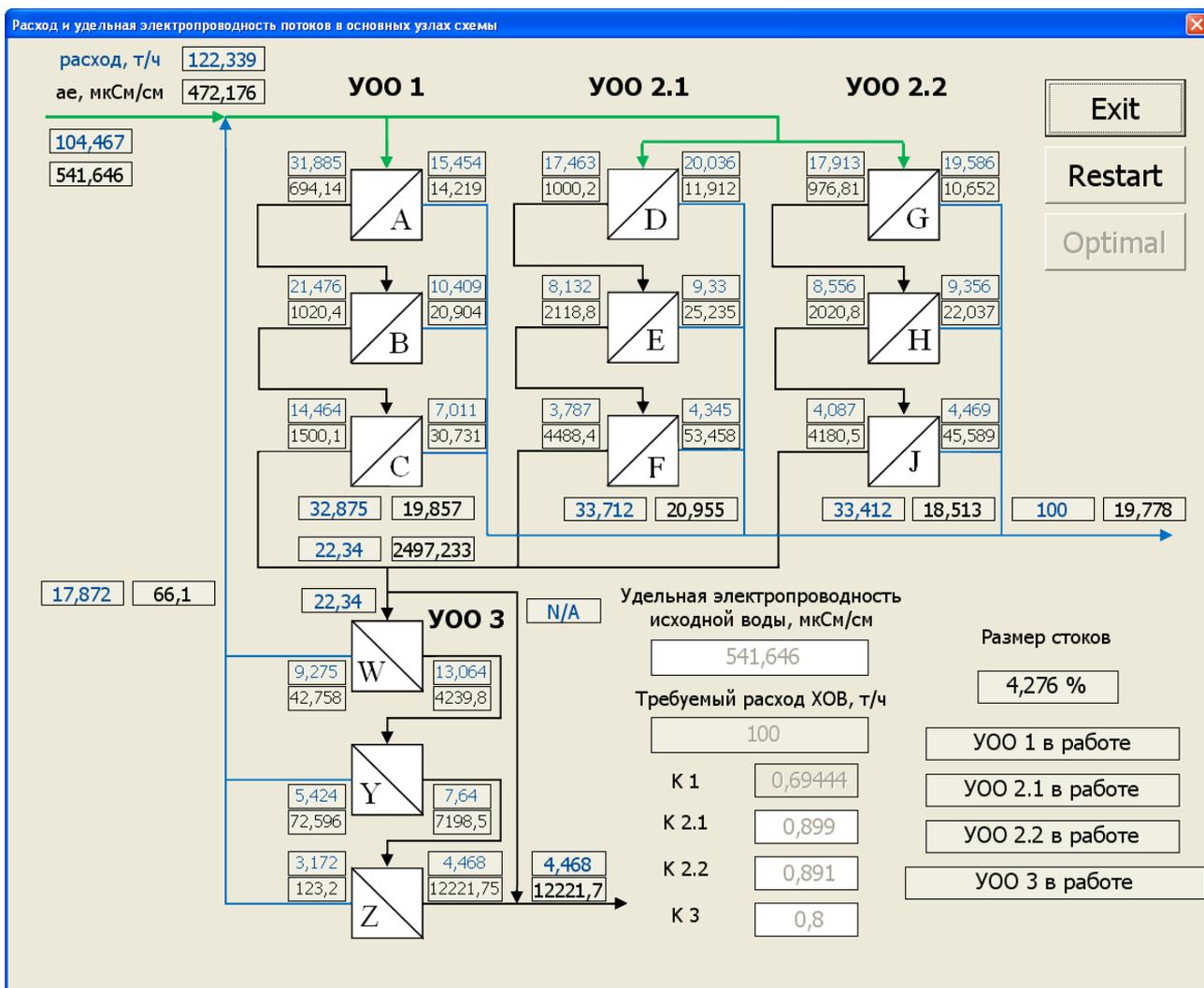


Рис. 5.7. Пример альтернативного решения типовой абстрактной задачи

5.4.3. Верификация программы

Для проверки адекватности математической модели были произведены контрольные расчеты физико-химических показателей потоков схемы ВПУ Уфимской ТЭЦ-1.

Исходные данные (расход ХОВ, конверсия блоков, УЭП исходной воды) брались из таблиц суточного контроля рабочих параметров этой установки. Далее расчетные значения УЭП сравнивались с натурными показателями данного периода (январь 2016 года, рис. 5.8).

Усредненная погрешность расчетных значений относительно натуральных составила 0,14%. Среднеквадратичное отклонение опытных значений от среднеарифметического выборки – 0,0364 мкСм/см.

5.5. Выводы по главе

В данной главе, в качестве примера, с помощью предложенной в п. 2.2.2. методики построена математическая модель схемы ВПУ Уфимской ТЭЦ-1.

На основании проиллюстрированной модели разработана компьютерная программа, позволяющая по заданным исходным параметрам (коэффициенты преобразования блоков и требуемый расход обессоленной воды) рассчитать необходимый расход исходной воды, расход и удельную электропроводность пермеата и концентрата во всех узлах схемы, количество и процент стоков. Благодаря своей относительно высокой точности (погрешность в пределах 0,14%) программа может быть использована для расчета прогнозных показателей ВПУ при работе её по плановому графику загрузки. Программа также позволяет определять оптимальные режимы работы мембранных модулей, при которых обеспечивается максимальная экономичность установки без снижения её эксплуатационной надежности.

Разработанная программа, благодаря реализованной в ней объектной модели, может быть легко адаптирована под любую другую схему баромембранной водоподготовительной установки ТЭС, независимо от сложности её конфигурации.

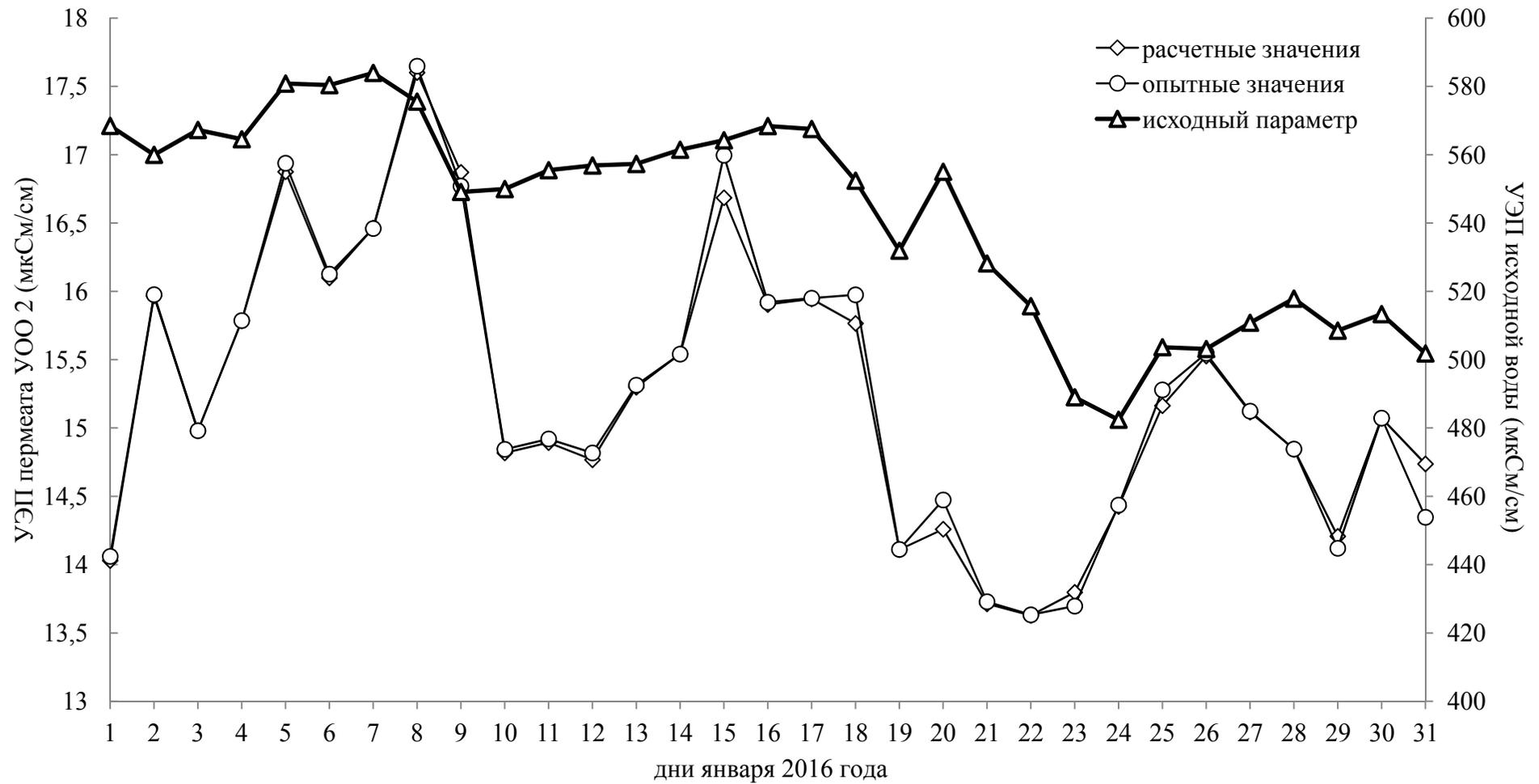


Рис. 5.8. Удельная электропроводность исходной воды и пермеата УОО 2 (январь 2016 г.)

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. На основе комплекса микро- и спектроскопических методов анализа разработана методика определения физико-химического состава, структуры и характера распределения отложений в объеме рулонного фильтрующего элемента.

2. С помощью разработанной методики показано, что отложения на поверхности и в порах мембран и связанные с ними низкая эффективность баромембранных модулей, частая замена фильтрующих элементов и существенный перерасход реагентов на проведение химических отмывок обусловлены некорректным ведением ВХР БМ ВПУ.

3. Термодинамическое моделирование химических и физико-химических равновесных процессов, протекающих в коагулированной воде предочистки, позволило определить основные причины образования отложений на мембранах – проскок малорастворимых соединений и органических веществ со стадии предочистки, и разработать рекомендации по оптимизации режима предочистки.

4. Разработан универсальный ВХР группы БМ ВПУ на основе унифицированного коррекционно-отмывочного набора химических реагентов, позволяющий продлить срок службы мембранных модулей, упростить и удешевить реагентное обеспечение ВПУ ТЭС.

5. Разработана математическая модель расчёта технологических схем БМ ВПУ, включающая аналитическое решение системы нелинейных уравнений, граничные условия и экспериментально определенные константы селективности мембранных модулей.

6. На основе математической модели разработана прикладная компьютерная программа, позволяющая рассчитывать оптимальные технологические режимы БМ ВПУ, обеспечивающие существенный энергоресурсосберегающий эффект при сохранении качества обессоленной воды.

Дальнейшее развитие работы связано с разработкой универсального способа ведения водно-химического режима и унифицированной коррекционно-отмывочной композиции для баромембранных установок подготовки котловой воды для котлов высокого и сверхкритического давлений.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Dong, B. Pretreatment and membrane hydrophilic modification to reduce membrane fouling / W. Sun, J. Liu, H. Chu, B. Dong. // Membranes – 2013. - №3 – P. 226-241.

2. Чичирова, Н.Д. Анализ опыта внедрения баромембранных технологий на ТЭС РФ / Н.Д. Чичирова, А.А. Чичиров, С.Р. Сайтов, А.Г. Филимонов, А.А. Гирфанов // Труды Академэнерго – 2013. - №4 – С. 70-82.

3. Чичирова, Н.Д. Баромембранные технологии в энергетике: Монография. / Н.Д. Чичирова, С.М. Власов – Казань: Казан.гос.энерг.ун-т, 2011. – 272 с.

4. Чичирова, Н.Д. Экологически безопасные ТЭС / Н.Д. Чичирова, А.А. Чичиров, Ю.Я. Петрушенко, И.Х. Гайфуллин, И.Ю. Силов // Экологические системы: электронный журнал энергосервисной компании «ЭСКО». – 2010. - №7. URL: http://journal.esco.co.ua/2010_7/art155.htm.

5. 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. 3-6.

6. Петин, В.С. Пути повышения эффективности технологии водоподготовки на ТЭС ОАО «Татэнерго» / В.С. Петин, О.Г. Салашенко, И.Ш. Фардиев // Энергосбережение и водоподготовка. – 2003. - №1. – С. 29-33.

7. Юрчевский, Е.Б. Исследование технологических характеристик мембранных элементов с «открытыми» напорными каналами/ Е.Б. Юрчевский, А.Г. Первов, А.П. Андрианов, М.А. Пичугина // Теплоэнергетика – 2009. - №11 – С. 46-52.

8. Безруков, Н.Е. Применение безреагентных мембранных методов в водоподготовке на энергетических объектах / Н.Е. Безруков, Т.В. Елисеева, Е.Г. Буховец, А.Ю. Текучев, А.С. Горлов // Водоочистка – 2012. - №2 – С. 22.

9. Загретдинов, И.Ш. Ресурсосберегающие и энергоэффективные схемы в промышленной водоподготовке / 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.

10. Жадан, А.В. Анализ современных технологий водоподготовки на ТЭС / А.В. Жадан, Е.Н. Бушуев, Н.А. Еремина // Новости теплоснабжения – 2013. - №7 – С. 35-40.

11. Чичирова, Н.Д. Моделирование и оптимизация схемы водоподготовки ТЭС с обратноосмотическими модулями / Н.Д. Чичирова, А.А. Чичиров, С.Р. Сайтов // Труды академэнерго – 2016. - №2 – С. 60-72.

12. Федосеев, Б.С. Современное состояние водоподготовительных установок и водно-химических режимов на ТЭС / Б.С. Федосеев // Теплоэнергетика. – 2005. - №7. – С. 2-9.

13. Боровкова, И.И. Новые технологические решения при проектировании ВПУ современных ТЭС / И.И. Боровкова // Новое в российской электроэнергетике – 2008. - №12. – С. 5-12.

14. Абрамова, И.А. Опыт эксплуатации установки обратного осмоса Новосибирской ТЭЦ-2 / И.А. Абрамова, С.А. Чернов, В.М. Майков, О.А. Дойнеко, Б.В. Устинов, Е.В. Вильмс // Теплоэнергетика – 2008. - №5 – С.69-71.

15. 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.

16. Кутилов, Л.В. Внедрение мембранных технологий и противоточного ионирования в химическом цехе/ Л.В. Кутилов, С.В. Кузьмин // Водоочистка – 2010. - №11 – С. 19-23.

17. Кутилов, Л.В. Внедрение в эксплуатацию экологически чистых и ресурсосберегающих технологий на Заинской ГРЭС / Л.В. Кутилов // Энергетика Татарстана. – 2007. - №2. – С. 91-94.

18. Чичирова, Н.Д. Пост автоматизированного мониторинга качества воды на баромембранных установках в схеме водоподготовки Заинской ГРЭС /

Н.Д. Чичирова, А.А. Чичиров, А.М. Хазеев, А.А. Коровкин // Труды Академэнерго. – 2011. - №2. – С. 100-107.

19. Слесаренко, В.В. Особенности применения мембранных технологий водоподготовки на ТЭС Дальневосточного региона / В.В. Слесаренко, Л.Е. Андреев // Энергосбережение и водоподготовка. – 2006.- №5. – С. 18-20.

20. Резюме проекта / Реконструкция установки водоподготовки на ТЭЦ-16 «Мосэнерго» // Официальный сайт ЗАО "Научно-производственная компания МЕДИАНА-ФИЛЬТР". URL: <http://www.mediana-filter.ru/tec16.html>

21. Пантелеев, А.А. Возможности интегрированных мембранных технологий (ИМТ) для минимизации объемов стоков / А.А. Пантелеев, М.П. Ковалев, С.Л. Громов, С.А. Углов, М.П. Ковалев, А.А. Неборако, Б.С. Федосеев, Е.Б. Аржанова. // Энергетика. – 2009. - №2. – С. 72-75

22. Проекты / Филиал ОАО «Мосэнерго» ТЭЦ-9 // Официальный сайт ООО «АкваТехСервис». URL: <http://akvats.ru/project/oao-mosenergo>

23. Белгородский, А.А. Предварительная подготовка речной воды перед установкой обратного осмоса на ТЭЦ / А.А. Белгородский // Энергосбережение и водоподготовка. - 2008. - №2. – С. 24.

24. Солодьянников, Б.В. Мембранные технологии – решение проблемы получения осветленной воды нужного качества / Б.В. Солодьянников, В.В. Васильев, Д.Б. Беляков, О.В. Цабилев // Энергосбережение и водоподготовка. – 2007. - №4. – С. 24-27.

25. Водоподготовительные установки (ВПУ) // Официальный сайт «ДнепрВНИПИэнергопром». URL: <https://dneprvniipi.com/ru/vpu>

26. Новости / Воронеж-Аква выполнит работы «под ключ» по техническому перевооружению ВПУ ТЭЦ-1 г. Норильска. // Официальный сайт ООО «Воронеж-Аква». URL: <http://www.voronezh-aqua.ru/news>

27. Резюме проекта / Строительство новой водоподготовки на РТС «Строгино» // Официальный сайт ЗАО "Научно-производственная компания МЕДИАНА-ФИЛЬТР". URL: <http://www.mediana-filter.ru/strogino.html>

28. Ларин, Б.М. Совершенствование водоподготовки на ТЭС / Б.М. Ларин, Е.Н. Бушуев, А.Б. Ларин, Е.А. Карпычев, А.В. Жадан // Теплоэнергетика – 2015. - №4 – С. 58-64.

29. Абдулаев, К.М. Сорбционно-мембранные технологии подготовки добавочной воды на приморских ТЭС / К.М. Абдуллаев, М.Н. Агамалиев, И.А. Малахов, В.Е. Госмодамианский // Теплоэнергетика – 2008. - №4. С. 26-30.

30. Загретдинов, И.Ш. Современные подходы при строительстве ВПУ с использованием мембранных технологий / И.Ш. Загретдинов, В.В. Тропин, А.С. Шошин // Повышение эффективности энергетического оборудования: Тез. Докл. V Всерос. науч.-практ. конф. – Иваново, 2010. – С. 105-113.

31. Никаноров, А.В. Оценка технологической эффективности схемы ВПУ с установкой обратного осмоса на ОАО «Ивановские ПГУ» / А.В. Никаноров, Л.Н. Морозова, Б.М. Ларин // Повышение эффективности энергетического оборудования: Тез. Докл. V Всерос. науч. – практ. конф. 2010. – Иваново, 2010. – С. 149-152.

32. Ларин, Б.М. Совершенствование технологии обработки воды с высоким содержанием железо-органических примесей для энергоблока ОАО «Ивановские ПГУ» / Б.М. Ларин, А.Н. Коротков, М.Ю. Опарин, А.Б. Ларин // Вестник ИГЭУ. – 2009. - №2. – С. 1-6.

33. Резюме проекта / Реконструкция системы водоподготовки Невинномысской ГРЭС // Официальный сайт ЗАО "Научно-производственная компания МЕДИАНА-ФИЛЬТР". URL: <http://www.mediana-filter.ru/nevin.html>

34. Резюме проекта / Реконструкция системы водоподготовки ТЭЦ 21 МОСЭНЕРГО // Официальный сайт ЗАО "Научно-производственная компания МЕДИАНА-ФИЛЬТР". URL: <http://www.mediana-filter.ru/tec21.html>

35. Резюме проекта / Реконструкция системы водоподготовки на ТЭЦ-22 // Официальный сайт ЗАО "Научно-производственная компания МЕДИАНА-ФИЛЬТР". URL: http://www.mediana-filter.ru/water_filter_system_tec.html

36. Подберезный, В.Л. Энергосберегающие технологии утилизации сточных вод Волгоградской ТЭЦ-2 / В.Л. Подберезный, П.П. Раменский,

Л.В. Мелинова, В.О. Яровой // Новое в российской электроэнергетике – 2012. - №9 – С. 45-51.

37. Подберезный, В.Л. Энергосберегающие технологии утилизации сточных вод Волгоградской ТЭЦ-2 / В.Л. Подберезный, П.П. Раменский, Л.В. Мелинова, В.О. Яровой // Энергосбережение и водоподготовка – 2012. – №5 - С. 16-18.

38. Рогожкин, И.Г. Энергетические и нефтеперерабатывающие предприятия «Лукойла» согласованно решают общие задачи // Энерговектор – 2016. URL: <http://www.energovector.com/portrait-rodnik-nashey-sinergii.html>

39. Новости / 22.10.2009. Комплекс водоподготовки для Сургутской ГРЭС-2 на заключительной стадии работ по производству. // Официальный сайт Jurby Watertech. URL: http://www.jurby.com/ru/info-centr/novosti/-----2-----html?page_id=515

40. Резюме проекта / Первая реализация ИМТ в отечественной энергетике на Ноябрьской ПГЭ // Официальный сайт ЗАО "Научно-производственная компания МЕДИАНА-ФИЛЬТР". URL: <http://www.mediana-filter.ru/noyabr.html>

41. Чичирова, Н.Д. Технико-экономическая оценка эффективности использования электромембранных технологий на отечественных ТЭС / Н.Д. Чичирова, А.А. Чичиров, Т.Ф. Вафин, А.И. Ляпин, А.Г. Филимонов // Проблемы энергетике – 2012. - № – С. 11-12.

42. Гирфанов, А.А. Баромембранные технологии водоподготовки системе ТЭС-Теплосеть/ А.А. Гирфанов, А.Г. Филимонов, А.А. Чичиров, Н.Д. Чичирова // Энергосбережение и водоподготовка – 2012. - №5 – С. 11-15.

43. Гирфанов, А.А. Анализ эффективности предочистки воды при баромембранной технологии получения обессоленной и химически очищенной воды на ТЭС/ А.А. Гирфанов, А.Г.Филимонов, А.А. Чичиров, Н.Д. Чичирова, Л.И. Гайнутдинова // Труды Академэнерго. – 2013. - №3. – С. 57-66.

44. Резюме проекта / Установка подготовки питающей воды на Шатурской ГРЭС // Официальный сайт ЗАО "Научно-производственная компания МЕДИАНА-ФИЛЬТР". URL: <http://www.mediana-filter.ru/shatura.html>

45. 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.

46. Цабилев, О.В. Совершенствование метода приготовления добавочной воды для тепловых станций с применением баромембранных технологий / Автореф. диссерт. на соиск. уч. степ. к.т.н. Самара: СГАСУ – 2011. - 24 с.

47. Резюме проекта / Реконструкция ХВО Ставропольской ГРЭС // Официальный сайт ЗАО "Научно-производственная компания МЕДИАНА-ФИЛЬТР". URL: <http://www.mediana-filter.ru/kh29.html>

48. Яйвинская ГРЭС (фотоэкскурсия) / Энергетика и ТЭК // Новостной сайт «Сделано у нас» URL: <https://sdelanounas.ru/staticpages/?id=126>

49. Проекты / «ГСР Энерго» ТЭЦ г. Колпино // Официальный сайт ООО «АкваТехСервис». URL: <http://akvats.ru/project/gsr-energo>

50. 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.

51. Новости / Введена в эксплуатацию водоподготовительная установка (ХВО-1) и система деаэрации Краснодарской ТЭЦ // Официальный сайт ООО «Воронеж-Аква». URL: <http://www.voronezh-aqua.ru/news>

52. Очков, В.Ф. Комплексное применение баромембранных технологий очистки воды в энергетике на примере Адлерской ТЭС / С.С. Гавриленко, В.Ф. Очков // Новое в российской электроэнергетике – 2012. - №10 – С. 26-34.

53. Новости / 29.10.2013. ВПУ для котельной «Центральная» (г. Астрахань) суммарной производительностью 218 м³/ч. // Официальный сайт ЗАО "Научно-производственная компания МЕДИАНА-ФИЛЬТР". URL: <http://www.mediana-filter.ru/nw2011.html>

54. Проекты / Вологодская ТЭЦ, ТГК-2 // Официальный сайт ООО «АкваТехСервис». URL: <http://akvats.ru/project/vologodskaya-tets-tgk-2>

55. Водоподготовительная система для Курганской ТЭЦ-2 / Новости дивизиона Инжиниринга // Jurby News – 2010. - №28 – С. 6.

56. Туркова, Н.Д. Реконструкция водоподготовительной установки Владимирской ТЭЦ-2 / Н.Д. Туркова // Механизация строительства – 2015. - №7 – С. 50-53.

57. Пантелеев, А.А. Схемно-технологические решения водоподготовительных установок на базе интегрированных мембранных технологий для парогазовых ТЭС / А.А. Пантелеев, В.Ф. Очков, С.С. Гавриленко // Энергосбережение и водоподготовка – 2014. - №4 – С. 11-16.

58. Проекты / Буденовская ТЭС ООО «Ставролен» // Официальный сайт ООО «АкваТехСервис». URL: <http://akvats.ru/project/zao-gk-rusgazinzhiniring>

59. Новости / Реализация проекта строительства ВПУ и очистных сооружений на ЧГРЭС выходит на финишную прямую // Официальный сайт ООО «Воронеж-Аква». URL: <http://www.voronezh-aqua.ru/news>

60. Буслаев, Е.С. Разработка технологии подготовки попутно добываемой воды Ашальчинского месторождения для производства пара / Е.С. Буслаев, Р.З. Сахабутдинов, Л.В. Кудряшова, О.Ю. Антонов, А.С. Нурутдинов, М.А. Абрамов, Р.Р. Рахматуллин // Сборник научных трудов ТАТНИПИНЕФТЬ – 2011. – С. 271-279.

61. Сахабутдинов, Р.З. Разработка технологии переработки стоков химводоподготовки котельных на Ашальчинском месторождении сверхвязкой нефти для производства пара / Р.З. Сахабутдинов, Ф.Р. Губайдулин, А.В. Лойко, С.В. Ицков, Е.С. Буслаев // Оборудование и технологии для нефтегазового комплекса – 2014. - №5 – С. 35-39.

62. Амерханов, М.И. Выбор ингибиторов солеотложения для условий Ашальчинского месторождения / М.И. Амерханов, Ш.Г. Рахимова, Н.А. Медведева, О.М. Андриянова, Р.Ш. Зиатдинова // Сборник научных трудов ТАТНИПИНЕФТЬ – 2014. – С. 353-358.

63. Истории / Завершение реконструкции Электростанции №1 Центральной ТЭЦ // Официальный сайт ПАО «ТГК-1». URL <http://www.tgc1.ru/press-center/stories/2017/zavershenie-rekonstrukcii-ehlektrostantsii-no1-centralnoi-tehc>

64. Новости / Водоподготовка для 3-й очереди строительства ПГУ-Север для ЛУКОЙЛ-Коми // Официальный сайт ООО «ВОДЭКО». URL: <http://vodeco.ru/novosti/vodopodgotovka-dlya-3-y-ocheredi-stroitelstva-pgu-sever-dlya-lukoyl-komi.html>

65. Новости / 24.10.2017. На Черепетскую ГРЭС осуществлена поставка оборудования // Официальный сайт Jurby watertech. URL: <http://www.jurby.com/ru/info-centr/novosti/1-----.html>

66. Новости / 08.05.2018. Строительство Талаховской ТЭС в г. Советске. // Официальный сайт ЗАО "Научно-производственная компания МЕДИАНА-ФИЛЬТР". URL: <http://www.mediana-filter.ru/nw.html>

67. Новости / 05.03.2018. Строительство Маяковской ТЭС в г. Гусеве. // Официальный сайт ЗАО "Научно-производственная компания МЕДИАНА-ФИЛЬТР". URL: <http://www.mediana-filter.ru/nw.html>

68. Новости / 11.02.2019. Техническое перевооружение ХВО для Филиала ПАО «ОГК-2» - Сургутской ГРЭС-1 // Официальный сайт ЗАО "Научно-производственная компания МЕДИАНА-ФИЛЬТР". URL: <http://www.mediana-filter.ru/nw.html>

69. Новости / 28.03.2019. Запуск установки Электродеионизации Химического цеха Затонской ТЭЦ // Официальный сайт ООО «АкваТехСервис». URL: <http://akvats.ru/news/zapusk-ustanovki-elektrodeionizatsii-himicheskogo-tseha-zatonskoj-tets-5-g-ufa-respublika-bashkortostan/>

70. Pat. № US20110198285A1 (WO2011102848A1). Zero Discharge Water Desalination Plant With Minerals Extraction Integrated With Natural Gas Combined Cycle Power Generation / Paul Steven Wallace // Google Patents, 2011. <https://patents.google.com/patent/US20110198285A1/en?q=US20110198285A1>

71. Пат. № 84840 РФ на полезную модель. Система глубокого обессоливания пресных и соленых вод с установками обратного осмоса и катионирования / И.А. Малахов, А.А. Аскерния, Г.И. Малахов // Изобретения. Полезные модели. – 2009. №20. URL: <http://www1.fips.ru/iiss/document.xhtml?faces-redirect=true&id=0e8ac6a9fa48df9e028bd421ccfb11d6>

72. Пат. № 2366615 РФ на изобретение. Система обессоливания природных вод с использованием резервных модулей обратноосмотического обессоливания в рабочих режимах / И.А. Малахов, А.А. Аскерния, Г.И. Малахов // Изобретения. Полезные модели. – 2009. №25. URL: <http://www1.fips.ru/iiss/document.xhtml?faces-redirect=true&id=d5391d11ef4c8c0dd58a6fcfa4d54cfc>

73. Пат. № 2421407 РФ на изобретение. Способ и установка для обработки воды / Жаид Абделькадер (FR) // Изобретения. Полезные модели. – 2011. №17. URL: <http://www1.fips.ru/iiss/document.xhtml?faces-redirect=true&id=7034681c86e1eef0e8cdf409a3ac3393>

74. Пат. № 34528 РФ на полезную модель. Установка для обработки воды / А.А. Пантелеев, С.А. Углов, Е.А. Светличный // Изобретения. Полезные модели. – 2003. №34. URL: <http://www1.fips.ru/iiss/document.xhtml?faces-redirect=true&id=37f7eda1fe10cc2fca58b03b9a06e49d>

75. Пат. № 37986 РФ на изобретение. Фильтрационная установка / А.А. Пантелеев, С.А. Углов, С.Л. Громов, А.Е. Приходько, Е.Б. Федосеева. // Изобретения. Полезные модели. – 2004. №14. URL: <http://www1.fips.ru/iiss/document.xhtml?faces-redirect=true&id=6423d9878a4f653d365b0efaad73be73>

76. Pérez-González, A. State of the art and review on the treatment technologies of water reverse osmosis concentrates / A. Pérez-González, A.M. Urtiaga, R. Ibáñez, I. Ortiz. // Water research – 2012. - №46 – P. 267-283.

77. Pat. № US20130020259A1. Membrane and Electrodialysis based Seawater Desalination with Salt, Boron and Gypsum Recovery / Paul Steven Wallace // Google Patents, 2013. URL: <https://patents.google.com/patent/US20130020259A1/en?q=US20130020259A1>

78. Пат. № 88664 РФ на полезную модель. Установка для очистки воды микро-ультрафильтрацией / А.А. Пантелеев, Б.Е. Рябчиков, С.Л. Громов, А.Р. Сидоров // Изобретения. Полезные модели. – 2009. №29. URL: <http://www1.fips.ru/iiss/document.xhtml?faces-redirect=true&id=676688c33981d6cf1ba17a4e58370dbf>

79. Саитов, С.Р. Баромембранные технологии в схеме водоподготовки Уфимской ТЭЦ-1 / С.Р. Саитов, Н.Д. Чичирова, А.А. Чичиров // Вестник КГЭУ – 2017. – №2(34). – С. 58-67.

80. Rahardianto, A. High recovery membrane desalting of low-salinity brackish water: integration of accelerated precipitation softening with membrane RO / A. Rahardianto, J. Gao, C.J. Gabelich, M.D. Williams, Y. Cohen // Journal of Membrane Science – 2007. - №289 – P. 123-137.

81. Pat. US 20100163471A1 (CA2747431A1, CN102272053A, CN102272053B, EP2384311A1, WO2010077895A1). Water desalination plant and system for the production of pure water and salt / Irving Elyanow, John Herbert, Robert Lee Solomon, Nishith Vora, Lanny D. Weimer // Google Patents, 2010. URL: <https://patents.google.com/patent/US20100163471A1/en?q=US+20100163471A1>

82. Pat. № US 20050011832A1 (US6783682). Water desalination process using ion selective membranes / Leon Awerbuch // Google Patents, 2005. URL: <https://patents.google.com/patent/US20050011832A1/en?q=US20050011832A1>

83. Пат. № 2322402 РФ на изобретение. Система ионообменной химической очистки и обратноосмотического обессоливания воды для котлов тепловых электростанций / И.А. Малахов, А.А. Аскерния, Г.И. Малахов // Изобретения. Полезные модели. – 2008. №11. URL: <http://www1.fips.ru/iiss/document.xhtml?faces-redirect=true&id=ac885f429a35a5c6ff9bca3491501542>

84. Tsai, J.-H. Membrane-based zero liquid discharge: myth or reality? / J.-H. Tsai, F. Macedonio, E. Drioli, L. Giorno, C.-Y. Chou, F.-C. Hu, C.L. Li, C.-J. Chuang, K.-L. Tung // J. Taiwan Inst. Chem. Eng. – 2017. - №80 - P. 192-202.

85. Gabelich, C. High-recovery reverse osmosis desalination using intermediate chemical demineralization / C. Gabelich, M.D. Williams, Y. Cohen, A. Rahardianto, J.C. Franklin // J Membr Sci – 2007. - №301 – P. 131-141.

86. Пат. № 2322403 РФ на изобретение. Система подготовки добавочной воды для систем тепловодоснабжения / И.А. Малахов, А.А. Аскерния, В.В. Шищенко, Г.И. Малахов // Изобретения. Полезные модели. – 2008. №11.

URL: <http://www1.fips.ru/iiss/document.xhtml?faces-redirect=true&id=7cbfdefa305e7fb908ad6fc08d43c7b9>

87. Bond, R. Zero liquid discharge desalination of brackish water with an innovative form of electrodialysis: electrodialysis metathesis / R. Bond, B. Batchelor, T. Davis, B. Klayman // Florida Water Resour. J. – 2011. – P. 38-42

88. Macedonio, F. Zero Liquid Discharge in Desalination / F. Macedonio, E. Drioli // Sustainable Membrane Technology for Water and Wastewater Treatment, Green Chemistry and Sustainable Technology – 2017. – P. 221-241.

89. Sirkar, K.K. Membrane Distillation in Desalination and Water Treatment / K.K. Sirkar, D. Singh, L. Li. // Sustainable Membrane Technology for Water and Wastewater Treatment – 2017. – P. 201-219.

90. Пат. 2551499 РФ на изобретение. Водоподготовительная установка тепловой электроцентрали /А.А. Чичиров, Н.Д. Чичирова, А.А. Гирфанов, А.Г. Филимонов, С.Р. Саитов // Изобретения. Полезные модели. 2015. № 15. URL: http://www1.fips.ru/Archive/PAT/2015FULL/2015.05.27/Index_ru.htm

91. Пат. 145905 РФ на полезную модель. Водоподготовительная установка тепловой электроцентрали /А.А. Чичиров, Н.Д. Чичирова, А.А. Гирфанов, А.Г. Филимонов. С.Р. Саитов // Изобретения. Полезные модели. 2014. № 27. URL: http://www1.fips.ru/Archive/PAT/2014FULL/2014.09.27/Index_ru.htm

92. Пат. РФ 133526 на полезную модель. Водоподготовительная установка тепловой электроцентрали / Н.Д. Чичирова, А.А. Чичиров, С.М. Власов // Изобретения. Полезные модели. 2013. № 29. URL: http://www1.fips.ru/wps/portal/IPS_Ru#docNumber=1&docId=760214c9330c5b0e34c09b2978cfa466

93. Пат. РФ 133122 на полезную модель. Водоподготовительная установка тепловой электроцентрали / Н.Д. Чичирова, А.А. Чичиров, С.М. Власов // Изобретения. Полезные модели. 2013. № 28. URL: http://www1.fips.ru/wps/portal/IPS_Ru#docNumber=3&docId=17bc2d417e7e6272e01179f2a4707504.

94. Flemming, H.C. Biofouling – the Achilles heel of membrane processes / H.C. Flemming, G. Schaule, T. Griebe, J. Schmitt, A. Tamachkiarowa // Desalination – 1997. - №113 – P. 215-225.

95. Elimelech, M. Calcium sulfate (gypsum) scaling in nanofiltration of agricultural drainage water / Le Gouellec YDS, M. Elimelech // J Membr Sci – 2002. - №205. – P. 279.

96. Hoek, E.M.V. Modeling the effects of fouling on full-scale reverse osmosis processes / E.M.V. Hoek, J. Allred, T. Knoell, B-H. Jeong // J Membr Sci – 2008. - №314(1–2). – P. 33-49.

97. Ridgway, H.F. Membrane biofouling in water treatment / H.F. Ridgway, H.C. Flemming // Membrane processes: McGraw Hill, NY – 1996.

98. Pandey, S.R. Fouling in reverse osmosis (RO) membrane in water recovery from secondary effluent: a review / S.R. Pandey, V. Jegatheesan, K. Baskaran, L. Shu // Rev Environ Sci Biotechnol – 2012. - №11. – P. 125-145.

99. Metcalf & Eddy, Inc. Wastewater engineering: treatment and reuse. McGraw Hill, New York, Four Edition – 2003. – P. 1846.

100. Jegatheesan, V. Effects of natural organic compounds on the removal of organic carbon in coagulation and flocculation processes / V. Jegatheesan, P.R. Lamsal, C. Visvanathan, H.H. Ngo, L. Shu // Water Sci Technol Water Supply – 2002. - № 2(5–6) – P. 473-479.

101. Shon, H.K. Effluent organic matter (EfOM) in wastewater: constituents, effects, and treatment / H.K. Shon, S. Vigneswaran, S.A. Snyder // Critical reviews in environmental science and technology – 2006. – vol. 36, Issue 4. – P. 327–374.

102. Vander, B.B. Distillation vs membrane filtration: overview of process evolutions in seawater desalination / B.B. Vander, C Vandecasteele. // Desalination – 2002. - №143 – P. 207-218.

103. Mänttari, M. Fouling effects of polysaccharides and humic acid in NF / M. Mänttari, L. Puro, N-J. Jutta, M. Nyström // J Membr Sci – 2000. - №165 – P. 1-17.

104. Elimelech, M. Role of membrane surface morphology in colloidal of cellulose acetate and composite aromatic polyamide RO membranes / M. Elimelech, X. Zhu, A.E. Childress, H. Seungkwan // *J Membr Sci* – 1997. - №127. – P. 101-109.
105. Ghose, K. Macromolecular structures of humic substances / K. Ghose, M. Schnitzer // *Soil Sci* – 1980. - №129 – P. 226-276.
106. Schäfer, A.I. Natural organic matter removal by nanofiltration: effects of solution chemistry on retention of low molar mass acids versus bulk organic matter / A.I. Schäfer, A. Pihlajamäki, A.G. Fane, T.D. Waite, M. Nyström // *J Membr Sci* – 2004. - №242 – P. 73-85.
107. Yuan, W. Humic acid fouling during microfiltration / W. Yuan, A.L. Zydney // *J Membr Sci* – 1999. - №157 – P. 1-12.
108. Bellona, C. Factors affecting the rejection of organic solutes during NF/RO treatment-a literature review / C. Bellona, J.E. Drewes, P. Xu, G. Amy // *Water Res* – 2004. - №38 – P. 2795-2809.
109. Wiesner, M.R. The promise of membrane technologies / M.R. Wiesner, S. Chellan // *Environ Sci Technol* – 1999. - №33 – P. 360-366.
110. Roudman, A.R. Surface energy of experimental and commercial NF membranes: effects of wetting and NOM fouling / A.R. Roudman, F.A. DiGiano // *J Membr Sci* – 2000. - №175 – P. 61-73.
111. Roux, I.L. Use of chitosan as an antifouling agent in a membrane bioreactor / I.L. Roux, H.M. Krieg, C.A. Yeates, J.C. Breytenbach // *J Membr Sci* – 2005. - №248 – P. 127-136.
112. Schäfer, A.I. Nano-filtration of natural organic matter: removal, fouling and the influence of multivalent ions / A.I. Schäfer, A.G. Fane, T.D. Waite // *Desalination* – 1998. - №118 – P. 109-122.
113. Schneider, R.P. Analysis of foulant layer in all elements of an RO train / R.P. Schneider, L.M. Ferreira, P. Binder, J.R. Ramos // *J Membr Sci* – 2005. - №261 – P. 152-162.

114. Flemming, H.C. Antifouling strategies in technical systems – a short review / H.C. Flemming, T. Griebe, G. Schaule // *Water Sci Technol* – 1996. - №34(5–6) – P. 517-524.

115. Chichirova, N.D. Enhancing the Ecological and operational characteristics of water treatment units at TPPs based on baromembrane technologies / N.D. Chichirova, A.A. Chichirov, A.A. Filimonova, S.R. Saitov // *Thermal Engineering* – 2017. - №12, Vol. 64. – P. 920-930.

116. Wiesner, M.R. The promise of membrane technologies / M.R. Wiesner, S. Chellan // *Environmental Science and Technology* – 1999. - №33 – P. 360-366.

117. Yoon, S.H. Effects of calcium ion on the fouling of nanofiltration by humic acid in drinking water production / S.H. Yoon, C.H. Lee, K.J. Kim, A.G. Fane // *Water Res* – 1998 - №32 – P. 2180-2186.

118. Maurer, M. Modelling of phosphorus precipitation in wastewater treatment plants with enhanced biological phosphorus removal / M. Maurer, M. Boller // *Water Sci Technol* – 1999. - №39(1) – P. 147.

119. Bartels, C.R. Design consideration for wastewater treatment by reverse osmosis / C.R. Bartels, M. Wilf, K. Andes, J. Long // *Water Sci Technol* – 2005. – P. 473-482.

120. Schäfer, A.I. Nano-filtration – principle and applications / A.I. Schäfer, A.G. Fane, T.D. Waite. // *Elsevier Advanced Technology* (Oxford, UK) – 2005. – P. 1-543.

121. 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.

122. Reardon, R. Membrane treatment of secondary effluent for subsequent reuse / R. Reardon, F. DiGiano, M. Aitken, S. Paranjabe, J.H. Kim, S.Y. Chang // *Water Environment Research Foundation Report*, IWA Publishing – 2005.

123. Champlin, T.L. Using circulation tests to model natural organic matter adsorption and particle deposition by spiral-wound nano-filtration membrane elements / T.L. Champlin // *Desalination* – 2000. - №131 – P. 103-115.

124. López-Ramírez, J.A. Comparative studies of reverse osmosis membranes for wastewater reclamation / J.A. López-Ramírez, M.D.C. Oviedo, J.M.Q. Alonso // *Desalination* – 2006. - №191(1–3) – P. 137-147.

125. 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.

126. Yang, H.L. Characteristics of RO foulants in a brackish water desalination plant / H.L. Yang, C. Huang, J.R. Pan. // *Desalination*, 220 (2008), pp. 353-358.

127. Shon, H.K., Vigneswaran S., Kandasamy J., Cho J. Membrane Technology For Organic Removal In Wastewater (2009). In: (Vigi) Vigneswaran S (ed) Water and wastewater treatment technologies, in encyclopedia of life support systems (EOLSS) Developed under the auspices of the UNESCO. Eolss Publishers, Oxford, UK available at <http://www.eolss.net>.

128. Speth, T.F. Nanofiltration foulants from a treated surface / T.F. Speth, R.S. Summers, A.M. Gusses // *Environ Sci Technol* – 1998. - №32 – P. 3612-3617.

129. Wend, C.F. Pretreatment for membrane water treatment systems: a laboratory study / C.F. Wend, P.S. Stewart, W. Jones, A.K. Camper // *Water Res.* – 2003. - № 14. – P. 3367-3378.

130. Vrouwenveldera, J.S. Biofouling of spiral-wound nanofiltration and reverse osmosis membranes: A feed spacer problem / J.S. Vrouwenveldera, Graf von der D.A. Schulenburgc, J.C. Kruithofa, M.L. Johnsc, van M.C.M. Loosdrechta // *Water Res.* – 2009. - № 43. – P. 583-594.

131. Li, J.-H. Fabrication and characterization of a novel TiO₂ nanoparticle self-assembly membrane with improved fouling resistance / J.-H. Li, Y.-Y. Xu, L.-P. Zhu, J.-H. Wang, C.-H. Du. // *Journal of Membrane Science* – 2009. - №326 – P. 659-666.

132. Sahachaiyunta, P. Effect of several inorganic species on silica fouling in RO membranes / P. Sahachaiyunta, T. Koo, R. Sheikholeslami // *Desalination* – 2002. - №144 – P. 373-378.

133. Gabelich, J. The role of dissolved aluminum in silica chemistry for membrane processes / J. Gabelich, R. Chen, I. Yun, M. Coffey, I.H. Suffet // *Desalination* – 2005. - №180 – P. 307-319.

134. Lin, C.F. Effect of functional groups of humic substances on UF performance / C.F. Lin, S.H. Liu, J. Hao // *Wat. Res.* – 2001. - № 10, Vol. 35. – P. 2395-2402.

135. Rabiller-Baudry, M. Characterisation of cleaned and fouled membrane by ATR-FTIR and EDX analysis coupled with SEM: application to UF of skimmed milk with a PES membrane / M. Rabiller-Baudry, M. Maux, B. Chaufer, L. Begoin // *Desalination* – 2002. - №146 – P. 123-128.

136. Guo, H. Differential ATR FTIR spectroscopy of membrane fouling: Contributions of the substrate/fouling films and correlations with transmembrane pressure / H. Guo, X. Tang, G. Ganschow, G.V. Korshin // *Water Research* – 2019. - №161 – P. 27-34.

137. Pyung-kyu Park. Effect of the removal of DOMs on the performance of a coagulation-UF membrane system for drinking water production / P.-K. Park, C.-H. Lee, S.-J. Choi, K.-H. Choo, S.-H. Kim, C.-H. Yoon // *Desalination* – 2002. - №145 – P. 237-245.

138. Gao, W. Membrane fouling control in ultrafiltration technology for drinking water production: A review / W. Gao, H. Liang, J. Ma, M. Han, Z.L. Chen, Z.S. Han, G.B. Li // *Desalination* – 2011. - №272 – P. 1-8.

139. 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.

140. 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.

141. Громов, С.Л. Технологические решения, повышающие экономическую эффективность и экологическую безопасность водоподготовительных установок / С.Л. Громов, А.А. Пантелеев // Официальный сайт ЗАО "Научно-

производственная компания МЕДИАНА-ФИЛЬТР". URL: http://www.mediana-filter.ru/st_gromov.html

142. Пантелеев, А.А. Технологии мембранного разделения в промышленной водоподготовке: Монография / А.А. Пантелеев, Б.Е. Рябчиков, О.В. Хоружий, С.Л. Громов, А.Р. Сидоров. – М.: ДеЛи плюс, 2012. – 429 с.

143. Чичирова, Н.Д. Повышение экологических и экономических характеристик водоподготовительных установок ТЭС на основе баромембранных технологий / Н.Д. Чичирова, А.А. Чичилов, А.А. Филимонова, С.Р. Сайтов // Теплоэнергетика – 2017. - №12 – С. 67-77.

144. 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.

145. Sun, D.D. Study on the pretreatment of UF membrane and the cleaning in processing domestic wastewater / D.D. Sun; Q.X. Zhang // Chem. Equip. Technol. – 2003. - №24 – P. 10-13.

146. Dong, B.Z. Membrane Advanced Treatment Technology of Drinking Water / B.Z. Dong, D.W. Cao, Y. Chen // Chemical Industry Press: Beijing, China – 2006.

147. Dong, B.Z. Effect of Properties of organics on ultrafiltration membrane flux / B.Z. Dong, J. Feng, Y. Chen, N.Y. Gao // J. Tongji Univ – 2007. - №35 – P. 356-360.

148. Mozia, S. Treatment of surface water using hybrid processes – adsorption on PAC and ultrafiltration / S. Mozia, M. Tomaszewska // Desalination – 2004. - №162 – P. 23-31.

149. Xia, S.-J. Drinking water production by ultrafiltration of Songhuajiang River with PAC adsorption / S.-J. Xia, Y.-N. Liu, X. Li, J.-J. Yao // J. Environ. Sci. – 2007, - №19 – P. 536-539.

150. Lin, C.F. Effect of functional groups of humic substances on UF performance / C.F. Lin, S.H. Liu, O.J. Hao // Water Res. – 2001. - №35 – P. 2395-2402.

151. Choo, K.-H. Conjunctive use of ultrafiltration with powdered activated carbon adsorption for removal of synthetic and natural organic matter / K.-H. Choo, S.-J. Lee, C.-H. Lee // *J. Ind. Eng. Chem.* – 2000. - №6 – P. 357-364.

152. Peiris, R.H. Identifying fouling events in a membrane-based drinking water treatment process using principal component analysis of fluorescence excitation–emission matrices / R.H. Peiris, C. Halle, H. Budman, C. Moresoli, S. Peldszus, P.M. Huck, R.L. Legge // *Water Res.* – 2010. - №44 – P. 185-194.

153. 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.

154. Farahbakhsh, K. A review of the impact of chemical pretreatment on low-pressure water treatment membranes / K. Farahbakhsh, C. Svrcek, R.K. Guest, D.W. Smith // *J. Environ. Eng. Sci.* – 2004. - №3 – P. 237-253.

155. You, S.H. Effect and mechanism of ultrafiltration membrane fouling removal by ozonation / S.H. You, D.H. Tseng, W.C. Hsu // *Desalination* – 2007. - №202 – P. 224-230.

156. 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.

157. 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.

158. Ha, T.-W. Effect of chlorine on adsorption ultrafiltration treatment for removing natural organic matter in drinking water / T.-W. Ha, K.-H. Choo, S.-J. Choi // *J. Colloid Interface Sci.* – 2004. - №274 – P. 587-593.

159. Liang, H. Performance evaluation of water treatment ultrafiltration pilot plants treating algae-rich reservoir water / H. Liang, W. Gong, G. Li // *Desalination* – 2008. - №221. – P. 345-350.

160. Sani, B. Magnetic ion exchange resin treatment for drinking water production / B. Sani, E. Basile, L. Rossi, C. Lubello // *J. Water Supply Res. Technol.* – 2009. - №58 – P. 41-50.

161. Huang, H.O. Effects of magnetic ion exchange pretreatment on low pressure membrane filtration of natural surface water / H.O. Huang, H.H. Cho, K.J. Schwab, J.G. Jacangelo // *Water Res.* – 2012. - №46 – P. 5483-5490.

162. Lee, E.K. Natural organic matter (NOM) fouling in low pressure membrane filtration – effect of membranes and operation modes / E.K. Lee, V. Chen, A.G. Fane // *Desalination* – 2008. - №218 – P. 257-270.

163. Daniella, B. Mosqueda-Jimenez. Fouling characteristics of an ultrafiltration membrane used in drinking water treatment / D.B. Mosqueda-Jimenez, P.M. Huck, O.D. Basu // *Desalination* – 2008. - №230 – P. 79-91.

164. Hall, C. Assessing the performance of biological filtration as pretreatment to low pressure membranes for drinking water / C. Hall, P.M. Huck, S. Peldszus, J. Haberkamp, M. Jekel // *Environ. Sci. Technol.* – 2009, №43 P. 3878-3884.

165. Tian, Jia-yu. Membrane coagulation bioreactor (MCBR) for drinking water treatment / J.-y. Tian, H. Liang, X. Li, S.-j. You, S. Tian, G.-b. Li // *Water Res.* – 2008. - №42 – P. 3910-3920.

166. Tian, Jia-yu. Membrane adsorption bioreactor (MABR) for treating slightly polluted surface water supplies: as compared to membrane bioreactor (MBR) / J.-y. Tian, H. Liang, Y.-l Yang, S. Tian, G.-b. Li // *J. Membr. Sci.* – 2008. - №325 – P. 262-270.

167. Treguer, R. Ozonation effect on natural organic matter adsorption and biodegradation – application to a membrane bioreactor containing activated carbon for drinking water production / R. Treguer, R. Tatin, A. Couvert, D. Wolbertand, A. Tazi-Pain // *Water Res.* – 2010. - №44 – P. 781-788.

168. 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.

169. Psoch, C. Direct filtration of natural and simulated river water with air sparging and sponge ball application for fouling control / C. Psoch, S. Schiewer // *Desalination* – 2006. - №197 – P. 190-204.

170. Weis, A. The chemical cleaning of polymeric UF membranes fouled with spent sulphite liquor over multiple operational cycles / A. Weis, M.R. Bird, M. Nystrom // *J. Membr. Sci.* – 2003. - №216(1-2) – P. 67.

171. Zondervan, E. Evaluation of different cleaning agents used for cleaning ultra filtration membranes fouled by surface water / E. Zondervan, B. Roffel // *J. Membr. Sci.* – 2007. - №304 – P. 40-49.

172. Mohammadi, T. Chemical cleaning of a polyamide membrane / *Desalination* – 2001. - №139(1-3) – P. 381.

173. Li, X. Chemical cleaning of PS ultrafilters fouled by the fermentation broth of glutamic acid / *Sep. Purif. Technol.* – 2005 - №42(2) – P. 181.

174. Madaeni, S.S. Chemical cleaning of reverse osmosis membranes fouled by whey / S.S. Madaeni, Y. Mansourpanah // *Desalination* – 2004. - №161(1) – P. 13.

175. Maartens, A. UF of pulp and paper effluent: membrane fouling prevention and cleaning / *J. Membr. Sci.* – 2002. - №209 – P. 81-92.

176. Mohammadi, T. Investigation of membrane fouling / T. Mohammadi, S.S. Madaeni, M.K. Moghadam // *Desalination* – 2003. - №153 - P. 155.

177. Lee, H. Cleaning strategies for flux recovery of an ultrafiltration membrane fouled by natural organic matter / *Water Res.* – 2001. - №35(14) - P. 3301.

178. Liikanen, R. Efficiency of various chemical cleanings for nanofiltration membrane fouled by conventionally-treated surface water / R. Liikanen, J. Yli-Kuivila, R. Laukkanen // *J. Membr. Sci.* – 2002. - №195(2) – P. 265.

179. Madaeni, S.S. Chemical cleaning of reverse osmosis membranes / S.S. Siavash Madaeni, T. Mohamamdi, M.K. Moghadam // *Desalination* – 2001. - №134(1-3) – P. 77.

180. Zhu, H. Cleaning results characterized by flux, streaming potential and FTIR measurements, *Colloids Surf. A* / H. Zhu, M. Nystrom // *Physicochem. Eng. Aspects* – 1998. - №138(2-3) – P. 309.

181. Munoz-Aguado, M.J. Enzymatic and detergent cleaning of a polysulfone ultrafiltration membrane fouled with BSA and whey / M.J. Munoz-Aguado, D.E. Wiley, A.G. Fane // *J. Membr. Sci.* – 1996. - №117(1-2) – P. 175.

182. Bartlett, M. An experimental study for the development of a qualitative membrane cleaning model / M. Bartlett, M.R. Bird, J.A. Howell // *J. Membr. Sci.* – 1995 - №105(1-2) – P. 147–157.

183. Pavlova, S. Study on the cleaning of new ultrafiltration spiral-wound modules to prevent membrane fouling (including biological fouling) / *Desalination* – 2005. - №172(3) – P. 267.

184. Sungpet, A. Treatment of effluents from textile-rinsing operations by thermally stable nanofiltration membranes / A. Sungpet, R. Jiraratananon, P. Luangsowan // *Desalination* – 2004. -№160(1) – P. 75.

185. Mo, L. Fouling characteristics and cleaning strategies in a coagulation–microfiltration combination process for water purification / L. Mo, X. Huang // *Desalination* – 2003. №159(1) – P. 1.

186. Veza, J.M. Second use for old reverse osmosis membranes: wastewater treatment / J.M. Veza, J.J. Rodriguez-Gonzalez // *Desalination* – 2003. - №157(1-3) – P. 65.

187. Chen, J.P. Optimization of membrane physical and chemical cleaning by a statistically designed approach / J.P. Chen, S.L. Kim, Y.P. Ting // *J. Membr. Sci.* – 2003. - №219(1-2) – P. 27.

188. Gwon, E.-M. Fouling characteristics of NF and RO operated for removal of dissolved matter from groundwater / *Water Res.* – 2003. - №37(12), p. 2989.

189. Lim, A.L. Membrane fouling and cleaning in microfiltration of activated sludge wastewater / A.L. Lim, R. Bai // *J. Membr. Sci.* – 2003. - №216(1-2) – P. 279.

190. Chichirova, N.D. Atomic force microscopy and IR spectrometry application in detecting the type and nature of contaminants on reverse osmosis membrane elements / N.D. Chichirova, A.A. Chichirov, S.R. Saitov / *Earth and Environ. Sci.* – 2019. - №288. – P. 012007.

191. Buchanan, W. Fractionation of UV and VUV pretreated natural organic matter from drinking water / W. Buchanan, F. Roddick, N. Porter, M. Drikas // *Environ. Sci. Technol.* – 2005. - №39 – P. 4647-4654.
192. Mills, A. An overview of semiconductor photocatalysis / A. Mills, S.L. Hunte. // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* – 1997. - №1 – P. 108.
193. Li, J.H. Fabrication and characterization of a novel TiO₂ nanoparticle self-assembly membrane with improved fouling resistance / J.H. Li, Y.Y. Xu, L.P. Zhu, J.H. Wang, C.H. Du // *J. Membr. Sci.* – 2009. - №326 – P. 659-666.
194. Oh, S.J. Preparation and characterization of PVDF/TiO₂ organic-inorganic composite membranes for fouling resistance improvement / S.J. Oh, N. Kim, Y.T. Lee, // *J. Membr. Sci.* – 2009. - №345 – P. 13-20.
195. Yu, L.Y. PVDF-TiO₂ composite hollow fiber ultrafiltration membranes prepared by TiO₂ sol-gel method and blending method / L.Y. Yu, H.M. Shen, Z.L. Xu // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2009. - №113 – P. 1763-1772.
196. Wei, Y. Effect of TiO₂ nanowire addition on PVDF ultrafiltration membrane performance / Y. Wei, H.Q. Chu, B.Z. Dong, X. Li, S.J. Xia, Qiang Z.M., // *Desalination* – 2011. - №272 – P. 90-97.
197. Stumm W. and Morgan J.J. *Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*, 3rd ed., John Wiley & Sons, New York – 1996.
198. Faust S.D. and Aly O.A. *Chemistry of Water Treatment*, 2nd ed., Ann Arbor Press, Ann Arbor, Mich. – 1998.
199. Gabelich, C.J. Evaluation of Precipitative Fouling of Colorado River Water Desalination Using Reverse Osmosis / C.J. Gabelich, T.I. Yun, J.F. Green, I.H. Suffet and W.R. Chen // Report #085. US Bureau of Reclamation, Denver, CO – 2002.
200. Vrouwenvelder, J.S. Biofouling of spiral-wound nanofiltration and reverse osmosis membranes: a feed spacer problem / J.S. Vrouwenvelder, D.A. Graf Von Der Schulenburg, J.C. Kruithof, M.L. Johns, M.C.M. Van Loosdrecht // *Water Research* – 2009. - №43 – P. 583-594.

201. Инструкция по эксплуатации установки очистки воды методом обратного осмоса (ИЭ СМК 379-10-2011). Система менеджмента качества ОАО «Башкирэнерго» Филиал Уфимская ТЭЦ-1, 2011.

202. Инструкция по эксплуатации установки очистки воды методом обратного осмоса №2 с дожимным блоком (ИЭ СМК 379-12-2012). Система менеджмента качества ОАО «Башкирэнерго» Филиал Уфимская ТЭЦ-1, 2012.

203. Dong, B.Z. Effect of pH on UF membrane fouling / B.Z. Dong, Y. Chen, N.Y. Gao, J.C. Fan // *Desalination* – 2006. - №195 – P. 201-208.

204. Kabsch-Korbutowicz, M. Application of ultrafiltration integrated with coagulation for improved NOM removal / *Desalination* – 2005. - №174 – P. 13.

205. Teixeira, M.R. pH adjustment for seasonal control of UF fouling by natural waters / M.R. Teixeira, M.J. Rosa // *Desalination*, – 2002. - №151 – P. 165.

206. Jones, K.L. Protein and humic acid adsorption onto hydrophilic membrane surfaces: effects of pH and ionic strength / K.L. Jones, C.R. O'Melia // *J. Membr. Sci.* – 2000. - №165 – P. 31.

207. Maartens, A. Feed-water pretreatment: methods to reduce membrane fouling by natural organic matter / A. Maartens, P. Swart, E.P. Jacobs // *J. Membr. Sci.* – 1999. - №163 – P. 51.

208. Shim, Y. Effects of natural organic matter and ionic species on membrane surface charge / Y. Shim, H.-J. Lee, S. Lee, S.-H. Moon, J. Cho // *Environ. Sci. Technol.* – 2002. - №36 – P. 3864.

209. Martell, A.E. Critical stability constants. Vols. 1-6 / A.E. Martell, M.R. Smith. – New York and London: Plenum Press, 1974-1989.

210. Лурье, Ю.Ю. Справочник по аналитической химии: Справ. Изд. – 6-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1989. – 448 с.

211. Лурье, Ю.Ю. Справочник по аналитической химии: Справ. Изд. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1971. – 456 с.

212. Park, P.-K. Effect of the removal of DOMs on the performance of a coagulation-UF membrane system production / P.-K. Park, C.-H. Lee, S.-J. Choi, K.-H. Choo, S.-H. Kim, C.-H. Yoon // *Desalination* – 2002. - №145 – P. 237-245.

213. Thompson, P.L. Dewaterability of alum and ferric coagulation sludges / P.L. Thompson, W.L. Paulson // J. AWWA – 1998. - №90 – P. 164.

214. Stumm, W., Morgan J.J., Aquatic chemistry: an introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1981.

215. Xiangli, Q. Coagulation pretreatment for a large-scale ultrafiltration process treating water from the Taihu River / Q. Xiangli, Z. Zhenjia, W. Nongcun, V. Wee, M. Low, C.S. Loh, N.T. Hing // Desalination – 2008. - №230 – P. 305-313.

216. Дытнерский, Ю.И. Процессы и аппараты химической технологии: Учебник для вузов. Изд. 3-е. В 2-х кн.: Часть 2. Массообменные процессы и аппараты. М.: Химия, 2002. – 368 с.

217. Карманов, В.Г. Математическое программирование: Учеб. Пособие – 5-е изд., - М.: ФИЗМАТЛИТ, 2011. – 264 с.

218. Гарнаев, А.Ю. Самоучитель VBA. – 2-е изд., перераб. и доп. – СПб.: БХВ-Петербург, 2004. – 560 с.

219. Гайдышев, И.П. Решение научных и инженерных задач средствами Excel, VBA и C/C++ – СПб.: БХВ-Петербург, 2004. – 512 с.

220. Программа расчета физико-химических процессов в схемах водоподготовки ТЭС с обратноосмотическими модулями / С.Р. Саитов, Н.Д. Чичирова, А.А. Чичиров // Программа для ЭВМ номер регистрации №2016615906 Рос. Федерация. Заявка: №2016611869 от 09.03.2016. Дата публикации 20.07.2016.

221. Пат. 2094103 РФ на изобретение. Способ восстановления эксплуатационных свойств трубчатых ультрафильтров / Научно-производственное предприятие "Технофильтр" // Изобретения. Полезные модели. 1997. URL: <http://www1.fips.ru/iiss/document.xhtml?faces-redirect=true&id=6cab0a9966aa67b235c4d451495b35a7>

222. Пат. 2414432 РФ на изобретение. Синергическая композиция и способ ингибирования роста микроорганизмов / САЙМОНЗ Берт (NL) // Изобретения. Полезные модели. 2009. №23. URL: <http://www1.fips.ru/iiss/document.xhtml?faces-redirect=true&id=2f675f0a11742137c77de571ab8c747f>

223. Пат. 2544701 РФ на изобретение. Способ регенерации ультрафильтрационных керамических мембранных элементов, используемых в технологии производства творога детского методом ультрафильтрации / Е.Б. Маневич, Ж.И. Кузнна // Изобретения. Полезные модели. 2015. №8. URL: <http://www1.fips.ru/iiss/document.xhtml?faces-redirect=true&id=47b09584aec8bb5d966c59dc7dbcacc6>

224. Заяв. РФ 99107655 на изобретение. Способ очистки поверхностей / БАЙЕР АКЦИЕНГЕЗЕЛЛЬШАФТ (DE) // Изобретения. Полезные модели. 2001. URL: <http://www1.fips.ru/iiss/document.xhtml?faces-redirect=true&id=77f091fc9efd855229b129d65ada4d8b>

225. Заяв. РФ 2011151599 на изобретение. Борьба с биопленкой галогенированными амидами в качестве биоцидов / ДАУ ГЛОБАЛ ТЕКНОЛОДЖИЗ ИНК. (US) // Изобретения. Полезные модели. 2013. №18. URL: <http://www1.fips.ru/iiss/document.xhtml?faces-redirect=true&id=331d748f1c8264c14a9cd0375aa8494f>

226. Заяв. РФ 2011151713 на изобретение. Галогенированные амидные биоцидные соединения и способы обработки водных систем при от почти нейтральных до высоких величинах pH / ДАУ ГЛОБАЛ ТЕКНОЛОДЖИЗ ИНК. (US) // Изобретения. Заявки. 2013. №18. URL: <http://www1.fips.ru/iiss/document.xhtml?faces-redirect=true&id=83f5f2a953504d2f14c2d77a32e80d7a>

227. Заяв. РФ 2011152974 на изобретение. Биоцидные композиции на основе глутарового альдегида и способы применения / ДАУ ГЛОБАЛ ТЕКНОЛОДЖИЗ ИНК. (US) // Изобретения. Полезные модели. 2013. №19. URL: <http://www1.fips.ru/iiss/document.xhtml?faces-redirect=true&id=e6b8f9ccde0b2efadfd36dfd741123f8>

228. Заяв. РФ 2015104740 на изобретение. Использование алкоксилированных неионогенных поверхностно-активных веществ в качестве добавки в водных составах для чистки мембран / КИНГМА Аренд Юке (DE), НОЙМАНН Диана (DE) // Изобретения. Полезные модели. 2016. №24. URL:

<http://www1.fips.ru/iiss/document.xhtml?faces-redirect=true&id=38637edccbce42fb6f44719d9503aeae>

229. Заяв. РФ 2015126922 на изобретение. Бицидный состав и способ обработки воды / КЕМИРА ОЙЙ (FI) // Изобретения. Полезные модели. 2017. № 12. URL: <http://www1.fips.ru/iiss/document.xhtml?faces-redirect=true&id=c834c8bde3bf199b17f9a3f022153d10>

230. Пат. 2177458 РФ на изобретение. Состав для удаления высокотемпературных минеральных солеотложений с теплоэнергетического оборудования / ОАО "Челябоблкоммунэнерго" // Изобретения. Полезные модели. 2001. №36. URL: <http://www1.fips.ru/iiss/document.xhtml?faces-redirect=true&id=e4d68e479b33ed337339651ad40115f6>

231. Пат. 2327650 РФ на изобретение. Композиция для предотвращения солеотложений и коррозии / Д.С. Петров, С.В. Петров, В.Б. Кинд, Н.Е. Романова, Т.П. Голуб // Изобретения. Полезные модели. 2008. №18.

232. Пат. 2331650 РФ на изобретение. Кислотный фосфорсодержащий комплексообразующий реагент и способ его получения / В.А. Альфонсов, Е.В. Баяндина, Л.Н. Пунегова и др. // Изобретения. Полезные модели. 2008. №23. URL: <http://www1.fips.ru/iiss/document.xhtml?faces-redirect=true&id=dca5e798603ef8cd6bee9ffc791aa49b>

233. Пат. 2362614 РФ на изобретение. Способ регенерации ультрафильтрационных мембранных элементов / Н.П. Боева, А.И. Бочкарев, Ж.И. Кузина // Изобретения. Полезные модели. 2009. №21. URL: <http://www1.fips.ru/iiss/document.xhtml?faces-redirect=true&id=3d011157a0c99fe0de439115e2ac7309>

234. Пат. 2417955 РФ на изобретение. Состав для предотвращения неорганических отложений / ОАО "НИИнефтепромхим" // Изобретения. Полезные модели. 2011. №13. URL: <http://www1.fips.ru/iiss/document.xhtml?faces-redirect=true&id=64256f91c9fde4cfc0035186dce83abc>

235. Пат. 2495833 РФ на изобретение. Способ ингибирования образования и отложений осадка диоксида кремния в водных системах /

НАЛКО КОМПАНИ (US) // Изобретения. Полезные модели. 2013. №29. URL: <http://www1.fips.ru/iiss/document.xhtml?faces-redirect=true&id=77ee300f52283f5e19b8f4fd0ed78642>

236. Пат. 2528540 РФ на изобретение. Ингибитор коррозии и(или) солеотложений / Ф.Ф. Чаусов, Н.В. Сомов, Е.А. Наймушина, И.Н. Шабанова // Изобретения. Полезные модели. 2014. №26. URL: <http://www1.fips.ru/iiss/document.xhtml?faces-redirect=true&id=7264963d66cbead18169289d8b5fa47d>

237. Пат. 2533924 РФ на изобретение. Композиция бромированного нитроалканола и ее применение в качестве биоцидов / ДАУ ГЛОБАЛ ТЕКНОЛОДЖИЗ ИНК. (US) // Изобретения. Полезные модели. 2014. №33. URL: <http://www1.fips.ru/iiss/document.xhtml?faces-redirect=true&id=95efb5cee50573ac20f388195c360394>

238. Пат. 2545280 РФ на изобретение. Способ удаления отложений и биозагрязнений из мембранных элементов / С.Л. Громов, М.Я. Громова // Изобретения. Полезные модели. 2015. №9. URL: <http://www1.fips.ru/iiss/document.xhtml?faces-redirect=true&id=2786b5bee9845b411a724da1914d3dec>

239. Заяв. РФ 2012136721 на изобретение. Установка обратного осмоса и способ дезинфицирования трубопроводов установки обратного осмоса / ФЁЛЬКЕР Манфред (DE) // Изобретения. Полезные модели. 2014. №7. URL: <http://www1.fips.ru/iiss/document.xhtml?faces-redirect=true&id=3f4f4cf2088970791f483f55487ada48>

240. Пат. 2564809 РФ на изобретение. Композиция, содержащая сополимер акриловой кислоты-2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты и полималеиновую кислоту, а также ее использование / НАЛКО КОМПАНИ (US) // Изобретения. Полезные модели. 2015. №28. URL: <http://www1.fips.ru/iiss/document.xhtml?faces-redirect=true&id=e63e4356facd5385cdb2e6e49e06a2a8>

241. Pat. US20070210002A1. Chemical and process for cleaning membranes / SIEMENS WATER TECHNOLOGIES CORP // Google Patents, 2007. URL: <https://patents.google.com/patent/US20070210002A1/en?q=US20070210002A1>

242. Pat. US20090127212A1. Chemical Cleaning Agent And Process For Cleaning Filtration Membranes / SIEMENS WATER TECHNOLOGIES CORP // Google Patents, 2009. URL: <https://patents.google.com/patent/US20090127212A1/en?q=US20090127212A1>

243. Pat. WO2016108984. Multifunctional method for membrane protection and biofouling control / Ecolab Usa Inc. // Google Patents, 2016. URL: <https://patents.google.com/patent/WO2016108984A1/en?q=WO2016108984>

Патентный обзор по способам регенерации мембранных модулей и применяемым отмывочным композициям

№ п/п	Страна выдачи, номер и вид документа, классификационный индекс	Заявитель (или патентообладатель), страна, дата приоритета, номер заявки, дата публикации	Название изобретения	Сведения об охранном документе (на 01.12.2018)	Ссылка
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
1	RU, 2094103, C1, B01D 65/06	Научно-производственное предприятие "Технофильтр", RU, 20.06.1996, 96111502/25, 27.10.1997	Способ восстановления эксплуатационных свойств трубчатых ультрафильтров	Прекратил действие	[221]
2	RU, 2414432, C2, C02F 1/50, A61L 2/16	НАЛКО КОМПАНИ (US), RU, 09.05.2006, 2008103508/05, 20.08.2009	Синергическая композиция и способ ингибирования роста микроорганизмов	Действует	[222]
3	RU, 2544701, C1, B01D 65/06, A23C 7/02	ГНУ ВНИМИ Россельхозакадемии, RU, 25.12.2013, 2013157402/05, 20.03.2015	Способ регенерации ультрафильтрационных керамических мембранных элементов, используемых в технологии производства творога детского методом ультрафильтрации	Может прекратить действие	[223]
4	RU, 99107655, A, C11D 1/10, C11D 1/14, C11D 3/37	БАЙЕР АКЦИЕНГЕЗЕЛЛЬШАФТ (DE), RU, 03.01.1998, 99107655/04, 20.02.2001	Способ очистки поверхностей	Нет данных	[224]
5	RU, 2011151599, A, B01D61/48	ДАУ ГЛОБАЛ ТЕКНОЛОДЖИЗ ЭлЭлСи. (US), RU, 14.05.2010, 2011151599/04, 27.06.2013	Борьба с биопленкой галогенированными амидами в качестве биоцидов	Действует	[225]

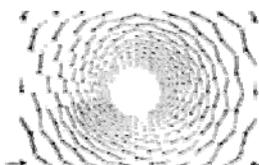
№ п/п	Страна выдачи, номер и вид документа, классификационный индекс	Заявитель (или патентообладатель), страна, дата приоритета, номер заявки, дата публикации	Название изобретения	Сведения об охранном документе (на 01.12.2018)	Ссылка
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
6	RU, 2011151713, А, С07С 255/23	ДАУ ГЛОБАЛ ТЕКНОЛОДЖИЗ ЭлЭлСи (US), RU, 14.05.2010, 2011151713/04, 27.06.2013	Галогенированные амидные биоцидные соединения и способы обработки водных систем при от почти нейтральных до высоких величинах рН	Действует	[226]
7	RU, 2011152974, А, А01N 33/18	ДАУ ГЛОБАЛ ТЕКНОЛОДЖИЗ ИНК. (US), RU, 21.05.2010, 2011152974/13, 10.07.2013	Биоцидные композиции на основе глутарового альдегида и способы применения	Действует	[227]
8	RU, 2015104740, А, С11D 1/42	БАСФ СЕ (DE), RU, 21.06.2013, 2015104740, 27.08.2016	Использование алкоксилированных неионогенных поверхностно-активных веществ в качестве добавки в водных составах для чистки мембран	Действует	[228]
9	RU, 2015126922, А, А01N 25/30	КЕМИРА ОЙЙ (FI), RU, 25.03.2014, 2015126922, 27.04.2017	Биоцидный состав и способ обработки воды	Действует	[229]
10	RU, 2177458, С1, С02F 5/14 С23F 14/02	Открытое Акционерное Общество "Челябоблкоммунэнерго", RU, 12.05.2000, 2000111912/12, 27.12.2001	Состав для удаления высокотемпературных минеральных солеотложений с теплоэнергетического оборудования	Прекратил действие	[230]

№ п/п	Страна выдачи, номер и вид документа, классификационный индекс	Заявитель (или патентообладатель), страна, дата приоритета, номер заявки, дата публикации	Название изобретения	Сведения об охранном документе (на 01.12.2018)	Ссылка
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
11	RU, 2327650, C1, C02F5/14 C02F1/64	Петров Денис Сергеевич, RU, 30.08.2006, 2006131186/15, 27.06.2008	Композиция для предотвращения солеотложений и коррозии	Действует	[231]
12	RU, 2331650, C1, C07F 9/38 E21B 43/22	ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, RU, 04.06.2007, 2007122526/04, 20.08.2008	Кислотный фосфорсодержащий комплексообразующий реагент и способ его получения	Может прекратить действие	[232]
13	RU, 2362614, C2 B01D 65/06	ФГУП ВНИРО, RU, 06.03.2007, 2007108148/15, 27.07.2009	Способ регенерации ультрафильтрационных мембранных элементов	Действует	[233]
14	RU, 2417955, C1, C02F 5/14	ОАО "НИИнефтепромхим", RU, 05.10.2009, 2009136723/05, 10.05.2011	Состав для предотвращения неорганических отложений	Действует	[234]
15	RU, 2495833, C2, C02F 5/10	НАЛКО КОМПАНИ (US), RU, 30.05.2009, 2010153577/05, 30.05.2009	Способ ингибирования образования и отложений осадка диоксида кремния в водных системах	Действует	[235]
16	RU, 2528540, C1, C23F 11/167	Чаусов Фёдор Фёдорович, Сомов Николай Викторович, Наймушина Екатерина Александровна, Шабанова Ирина Николаевна, 19.03.2013, 2013112453/02, 20.09.2014	Ингибитор коррозии и(или) солеотложений	Может прекратить действие	[236]

№ п/п	Страна выдачи, номер и вид документа, классификационный индекс	Заявитель (или патентообладатель), страна, дата приоритета, номер заявки, дата публикации	Название изобретения	Сведения об охранном документе (на 01.12.2018)	Ссылка
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
17	RU, 2533924, C2, A01N 33/20 A01P 1/00	ДАУ ГЛОБАЛ ТЕКНОЛОДЖИЗ ЭлЭлСи (US), RU, 09.06.2010, 2011153688/13, 27.11.2014	Композиция бромированного нитроалканаола и ее применение в качестве биоцидов	Действует	[237]
18	RU, 2545280, C1, B01D 65/06	ООО "АКВАРЕКОН", RU, 19.12.2013, 2013156343/05, 27.03.2015	Способ удаления отложений и биозагрязнений из мембранных элементов	Действует	[238]
19	RU, 2012136721, A, C02F 1/44	ФЁЛЬКЕР Манфред (DE), RU, 28.08.2012, 2012136721/05, 10.03.2014	Установка обратного осмоса и способ дезинфицирования трубопроводов установки обратного осмоса	Действует	[239]
20	RU, 2564809, C2, C08L 33/04 C08L 33/14 C08L 33/26 C08K 5/42 C02F 5/10	НАЛКО КОМПАНИ (US), RU, 22.04.2011, 2012148410/05, 10.10.2015	Композиция, содержащая сополимер акриловой кислоты-2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты и полималеиновую кислоту, а также ее использование	Действует	[240]
21	US, US20070210002A1, B01D71/34	SIEMENS WATER TECHNOLOGIES CORP., MASSACHUSETTS, US, 2004-08-04, US11573151, 2007-09-13	Химический реактив и процесс очистки мембран	Прекратил действие	[241]

№ п/п	Страна выдачи, номер и вид документа, классификационный индекс	Заявитель (или патентообладатель), страна, дата приоритета, номер заявки, дата публикации	Название изобретения	Сведения об охранном документе (на 01.12.2018)	Ссылка
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
22	US, US20090127212A1, B01D65/06, C11D3/20	SIEMENS WATER TECHNOLOGIES CORP., MASSACHUSETTS, US, 27.09.2006, US 12/067,969, 21.05.2009	Химический очищающий агент и процесс очистки фильтрующих мембран	Прекратил действие	[242]
23	US, WO2016108984, B01D65/08, B01D65/06	Ecolab Usa Inc., US, 8.10.2015, PCT/US2015/054622, 7.07.2016	Многофункциональный метод защиты мембраны и контроля за биологическим обрастанием	Действует	[243]

Протокол измерений на энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре
ARL QUANT'X



ЦКП «Нанотехнологии»
НИИ Нанотехнологий и новых материалов
ФГБОУ ВО Южно-Российского государственного политехнического
университета (НПИ) имени М.И. Платова
г. Новочеркасск, ул. Просвещения, 132. Тел 8(86352)55105,
e-mail: nintnon@gmail.com

**ПРОТОКОЛ
ИСПЫТАНИЙ (ИЗМЕРЕНИЙ)**

№ _____
от _____

Определение элементного состава образцов

Заказчик		
Заказчик	Сантов Станислав Радикович	
Контактное лицо, должность	Сантов Станислав Радикович	
Телефон, e-mail		
Условия предоставления услуг	Договор № ДКФЛ-1/2017 от 13.10.2017г.	
(номер договора, совместные исследования, др.)		
Задача исследования		
Задачи исследования:	Исследование образцов отработанных обратно-осмотических ацетатцеллюлозных мембран	
Ожидаемый результат	элементный состав	
Объект исследования	отработанные обратно-осмотические ацетатцеллюлозные мембраны	
Количество образцов	три	
Агрегатное состояние: твердое, порошок	Размеры	Фото прилагается <input type="checkbox"/>
Дата поступления		Дата испытания (исследования)

Методы испытаний (исследования): агрегатное состояние

Исследование образцов проводили на энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре ARL QUANT'X компании Thermo Scientific с использованием программного обеспечения UniQuant, позволяющим проводить количественный элементарный анализ любых видов образцов с использованием стандартов или без них. Полный набор измеренных аналитических линий позволяет программе UniQuant автоматически корректировать все возможные наложения и эффекты фона, позволяет определять основные характеристики материалов. Программа использует 8 различных режимов работы установки, отличающихся как напряжением на рентгеновской трубке, так и используемыми фильтрами, отсекающими фоновое излучение. • В расчетах учитываются все уникальные физические свойства пробы, т.е. площадь, высота и масса. Корректируются долговременные изменения в выходной мощности рентгеновской трубки при помощи образцов-мониторов.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИСПЫТАНИЙ (ИССЛЕДОВАНИЙ)

В таблице представлены результаты испытания образцов отработанных обратно-осмотических ацетатцеллюлозных мембран

Результаты измерений на энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре
ARL QUANT'X

ED-XRF - UniQuant Analysis Report
SAMPLE ANALYSIS REPORT
ARL QUANT'X EDXRF ANALYZER

2018-11-19 14:03

THERMO FISHER SCIENTIFIC
UNIQUANT(TM) STANDARDLESS METHOD

C:\UQed\USER\Quant'X\JOB\JOB.067

Sample ident = obr.1

Образец №1

C:\UQed\USER\Quant'X\JOB\JOB.067 2018-11-19

Sample ident = obr.1

Remark =

Quant'X Rh end window 50kV

C:\UQed\USER\Quant'X\Appl\AnySampleVac.kap 2015-09-05

Calculated as : Oxides Matrix (Shape & ImpFc): 1|Teflon

X-ray path = Vacuum Film type = No supporting film

Case number = 0 All known

Eff.Diam. = 13.0 mm Eff.Area = 132.7 mm2

KnownConc = 0 %

Rest = 0 %

Viewed Mass = 1055.151 mg

Dil/Sample = 1.000 B203

Sample Height = 3.00 mm

Compound	m/m%	StdErr	El	m/m%	StdErr
TiO2	38.95	0.66	Ti	23.35	0.40
Al2O3	27.40	12.83	Al	14.50	6.79
P2O5	18.99	2.34	Px	8.29	1.02
Cl	5.06	0.22	Cl	5.06	0.22
CaO	4.85	0.36	Ca	3.47	0.26
SO3	2.64	0.61	Sx	1.06	0.24
ZnO	0.893	0.029	Zn	0.718	0.023
Fe2O3	0.487	0.043	Fe	0.341	0.030
K2O	0.375	0.074	K	0.311	0.062
WO3	0.227	0.035	W	0.180	0.028
Sb2O3	0.137	0.015	Sb	0.115	0.013
SnO2	0.022	0.011	Sn	0.0174	0.0088

KnownConc= 0

REST= 0

D/S= 1.00 B203

Sum Conc's before normalisation to 100% : 1.4 %

2018-11-19 14:52

ED-XRF - UniQuant Analysis Report
 SAMPLE ANALYSIS REPORT
 ARL QUANT'X EDXRF ANALYZER

THERMO FISHER SCIENTIFIC
 UNIQUANT(TM) STANDARDLESS METHOD

C:\UQed\USER\Quant'X\JOB\JOB.069

Sample ident = obr.5

O. Spang, MS

C:\UQed\USER\Quant'X\JOB\JOB.069 2018-11-19

Sample ident = obr.5

Remark =

Quant'X Rh end window 50kV

C:\UQed\USER\Quant'X\Appl\AnySampleVac.kap 2015-09-05

Calculated as : Oxides Matrix (Shape & ImpFc): 1|Teflon

X-ray path = Vacuum Film type = No supporting film

Case number = 0 All known

Eff.Diam. = 13.0 mm Eff.Area = 132.7 mm2

KnownConc = 0 %

Rest = 0 %

Viewed Mass = 1055.151 mg

Dil/Sample = 1.000 B203

Sample Height = 3.00 mm

Compound	m/m%	StdErr	El	m/m%	StdErr
TiO2	55.78	0.81	Ti	33.44	0.48
Al2O3	29.49	14.66	Al	15.61	7.76
P2O5	27.21	2.72	Px	11.88	1.19
Cl	5.16	0.21	Cl	5.16	0.21
CaO	4.37	0.39	Ca	3.12	0.28
SO3	3.87	0.66	Sx	1.55	0.27
ZnO	1.35	0.03	Zn	1.09	0.03
K2O	0.997	0.084	K	0.828	0.070
Fe2O3	0.655	0.050	Fe	0.458	0.035
WO3	0.313	0.039	W	0.248	0.031
Sb2O3	0.209	0.018	Sb	0.174	0.015
SnO2	0.059	0.014	Sn	0.046	0.011
SrO	0.041	0.016	Sr	0.035	0.013
PdO	0.0312	0.0067	Pd	0.0271	0.0058

KnownConc= 0

REST= 0

D/S= 1.00 B203

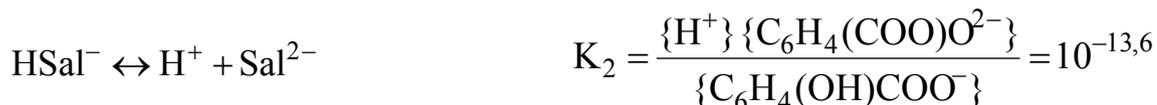
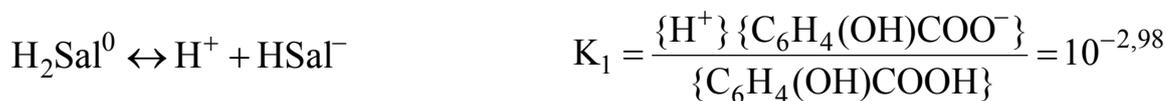
Sum Conc's before normalisation to 100% : 1.2 %

Значимые реакции в водном растворе по итогам коагуляции

1. Диссоциация воды

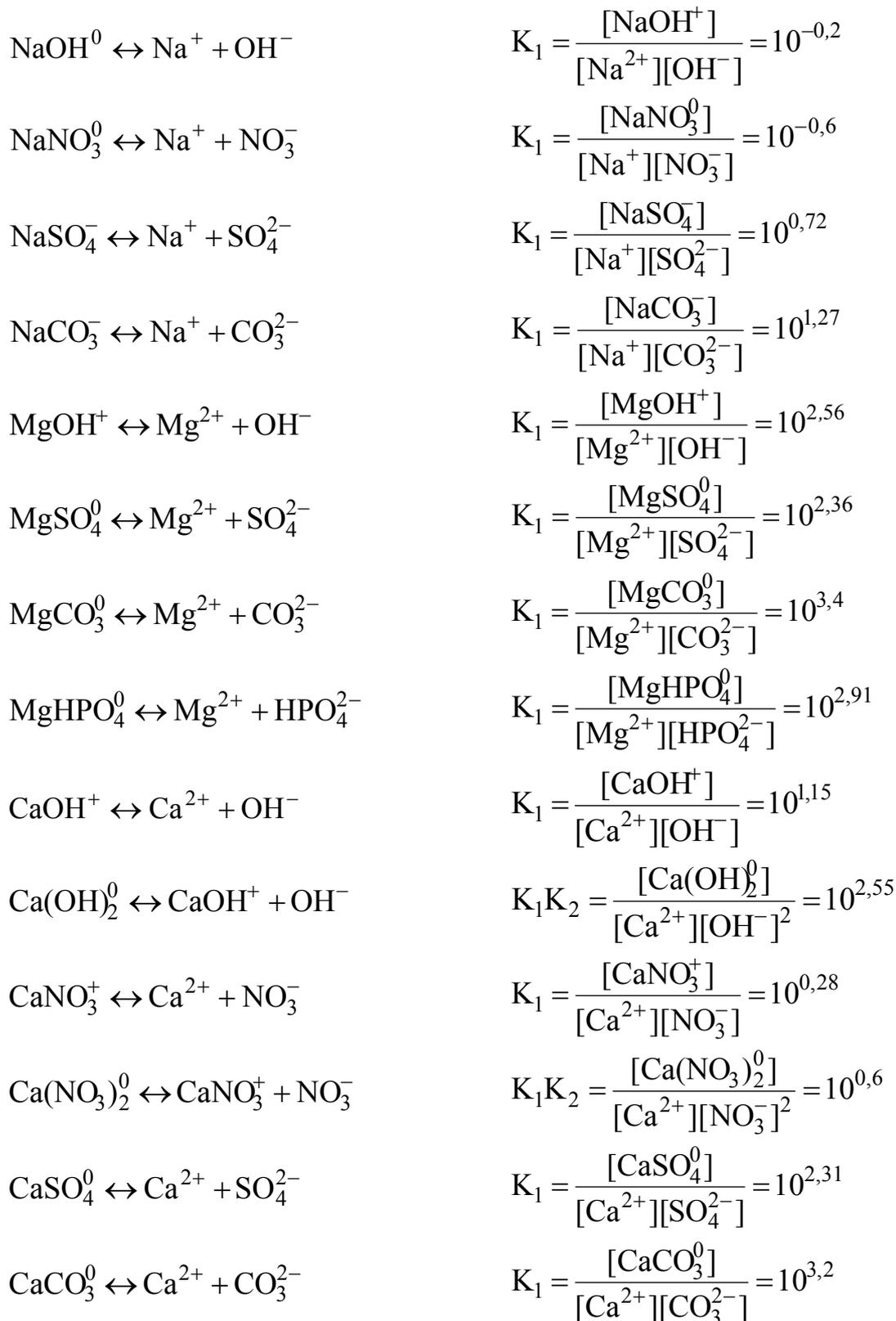


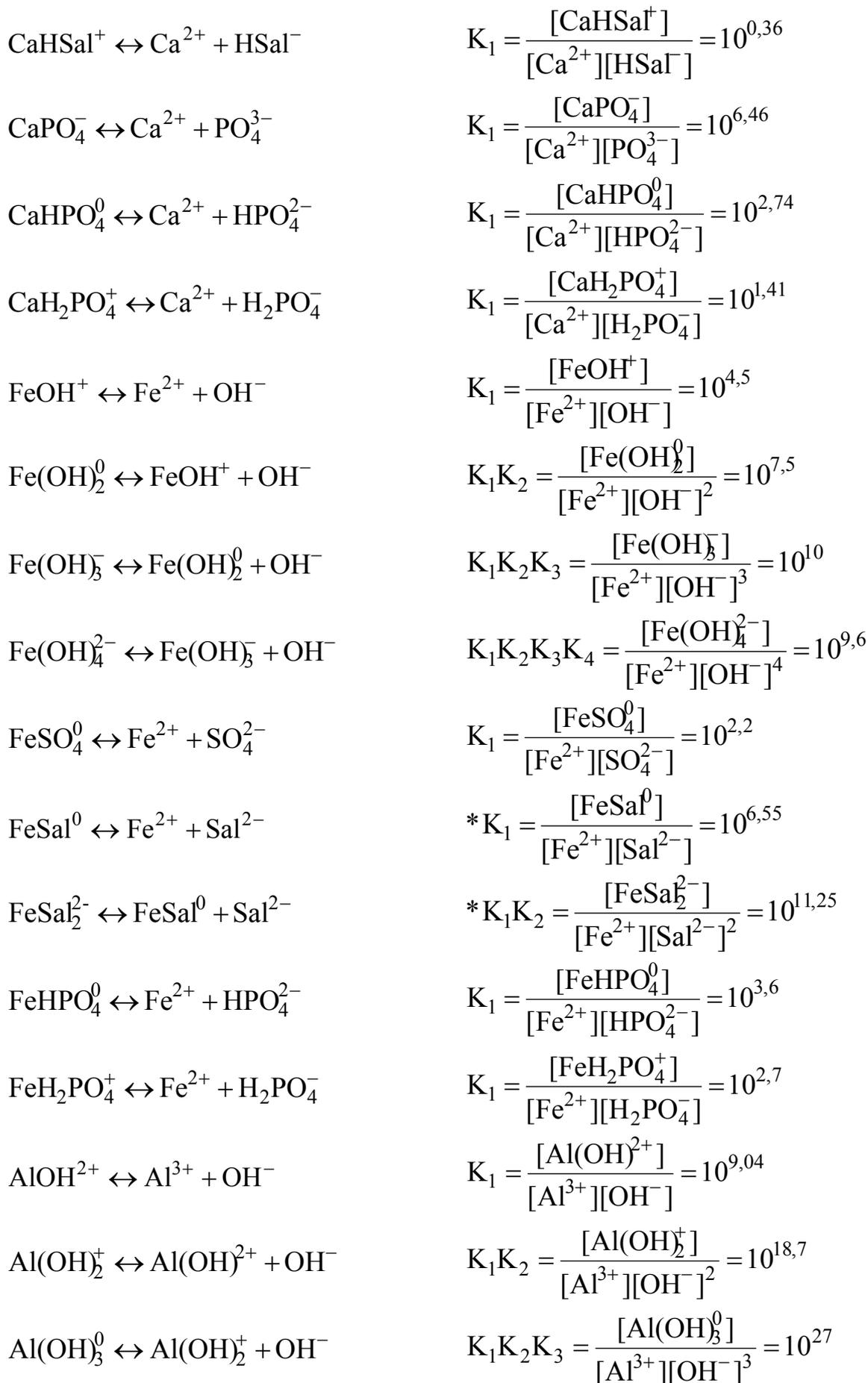
2. Диссоциация сильных и слабых кислот

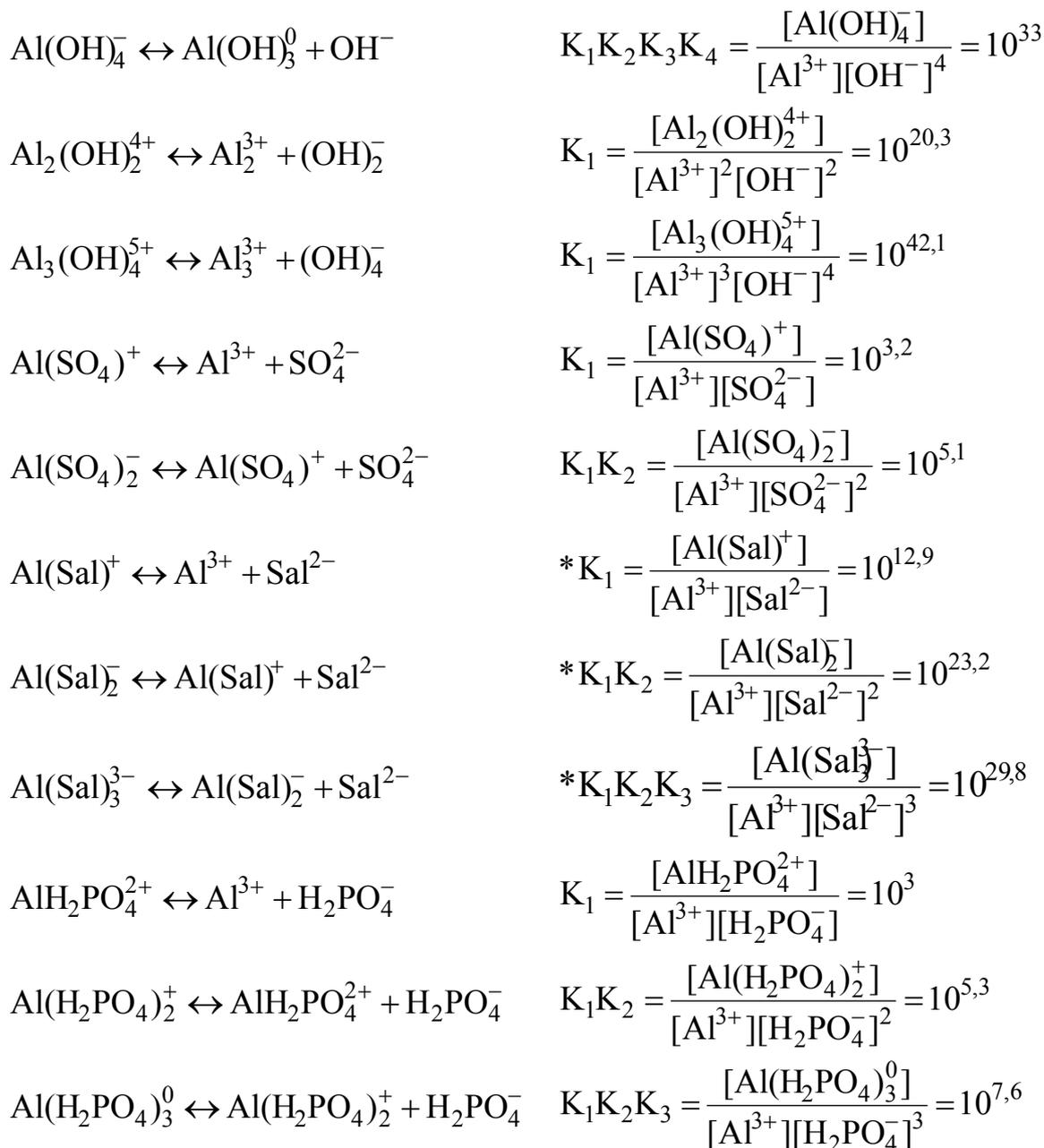




3. Реакции комплексообразования

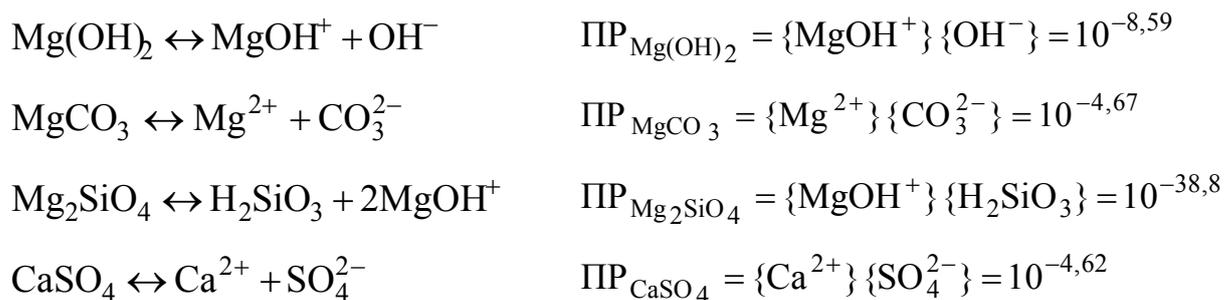


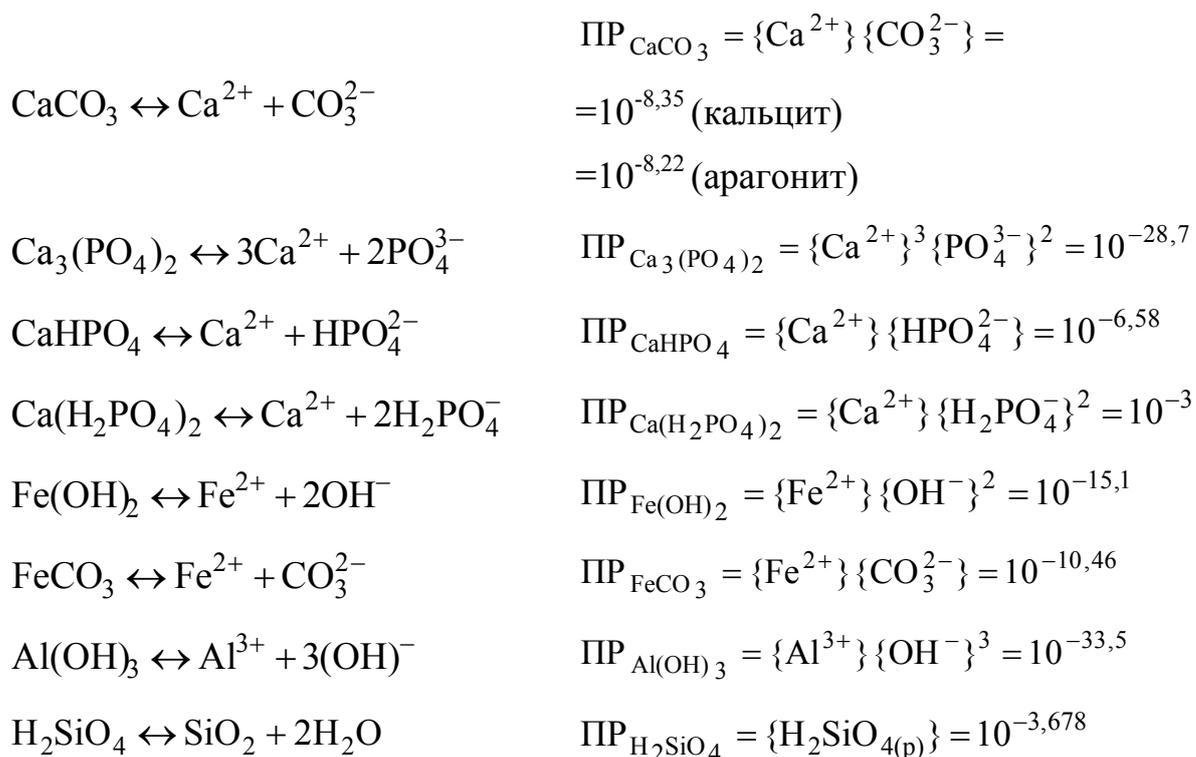




* константы приведены для значения ионной силы раствора $\mu = 0,1$

4. Равновесия труднорастворимых гидроксидов металлов





Примечание: все константы диссоциации, равновесия и произведения растворимости приведены при температуре $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ и ионной силе раствора $\mu = 0$, если не указаны иные параметры.

Схема алгоритма решения СЛУ методом Ньютона-Рафсона

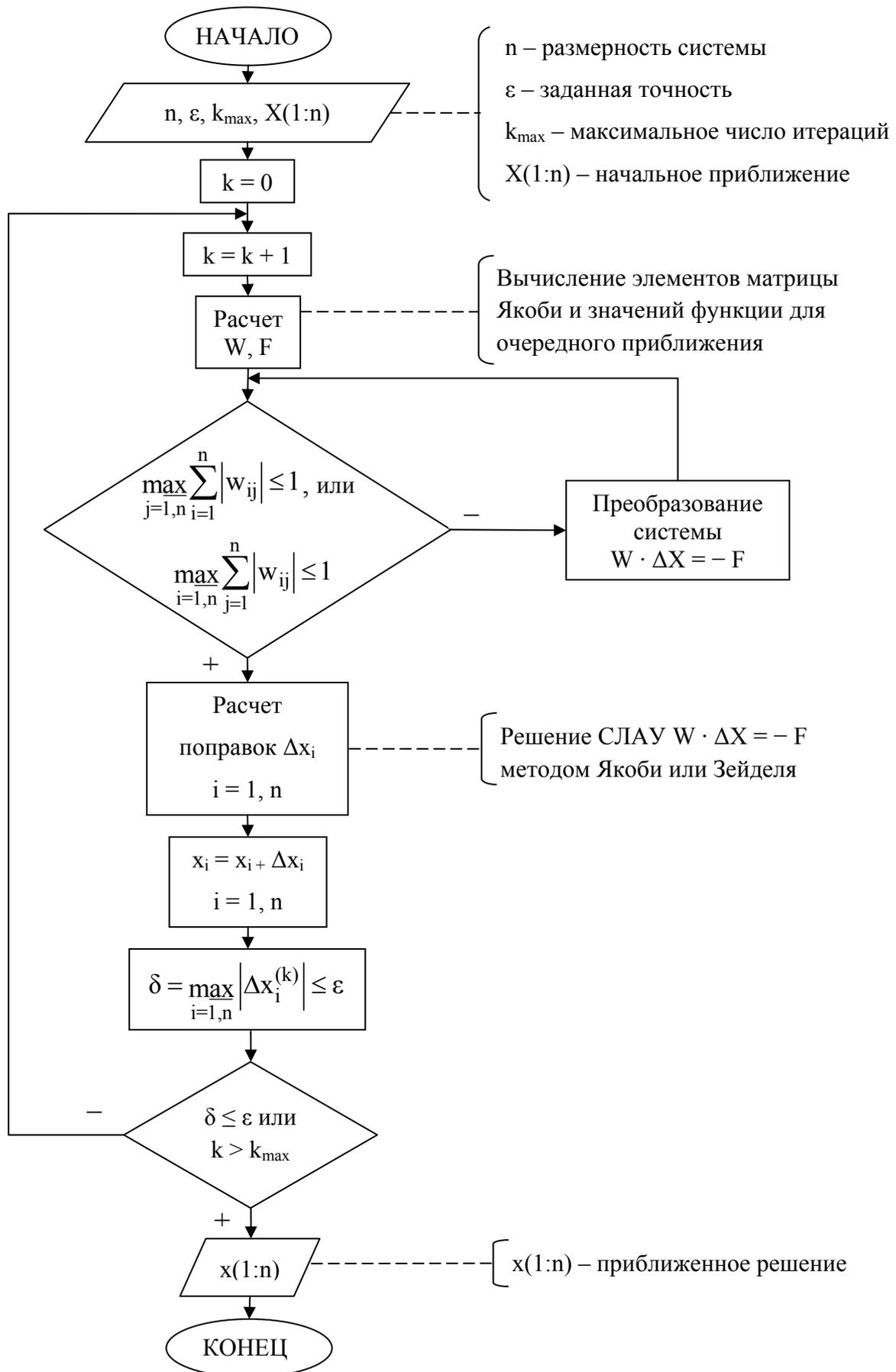
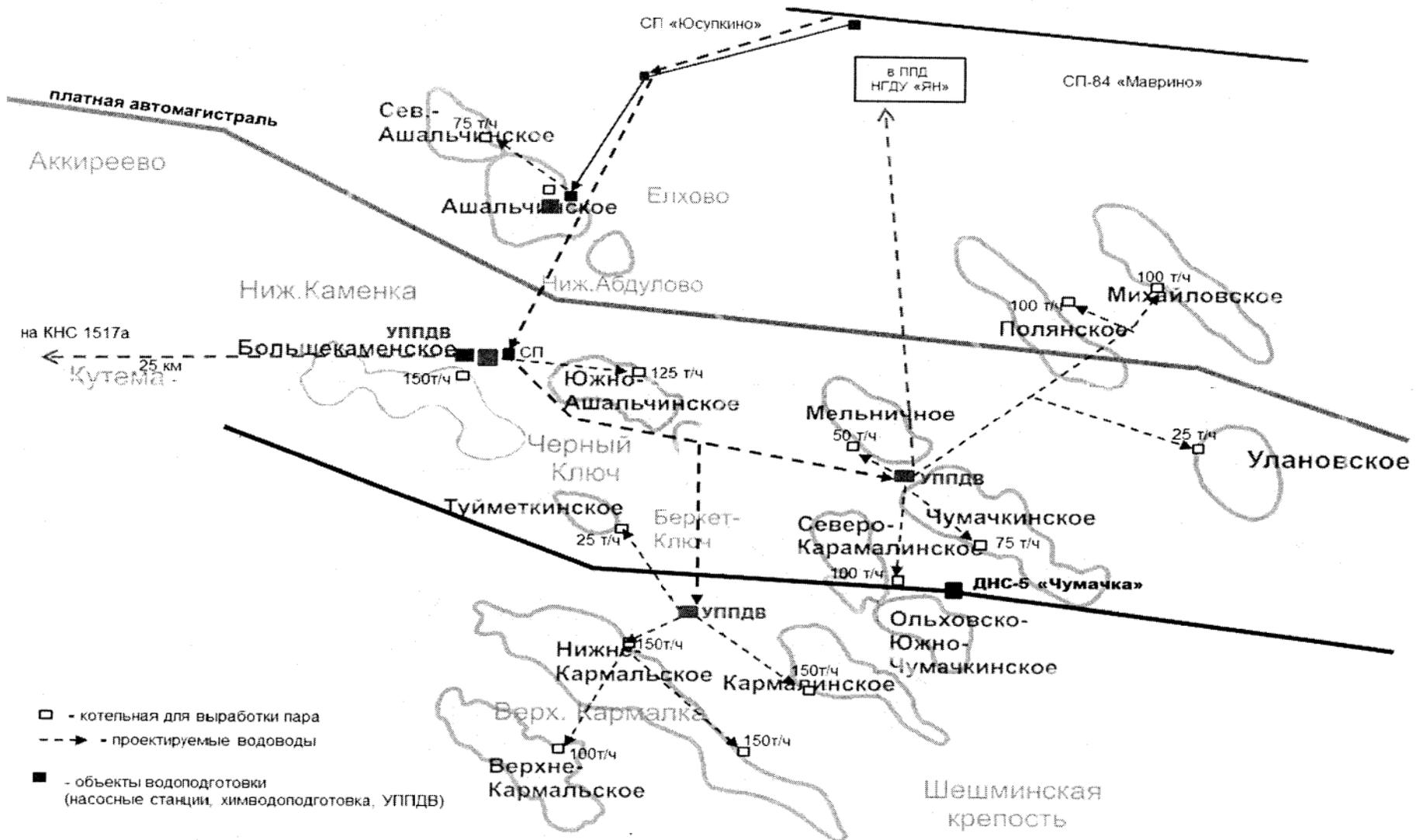


Схема водообеспечения Ашальчинского и Северо-Ашальчинского поднятия



Программа расчета физико-химических процессов в схемах водоподготовки ТЭС с
обратноосмотическими модулями

Листинг 1. Модуль класса VM_Module

```
Public K As Variant 'коэффициент преобразования (конверсия) модуля
Public SP As Variant 'солепроницаемость модуля
Public R As Variant 'селективность модуля
Public feed_Q As Variant 'расход исходной воды
Public perm_Q As Variant 'расход пермеата (фильтрата)
Public conc_Q As Variant 'расход концентрата (стоки)
Public feed_ae As Variant 'удельная электропроводность исходной воды
Public perm_ae As Variant 'удельная электропроводность пермеата (фильтрата)
Public conc_ae As Variant 'удельная электропроводность концентрата (стоки)
```

Листинг 2. Модуль класса Unit

```
Public K As Variant 'конверсия блока
Public feed_Q As Variant 'расход исходной воды
Public perm_Q As Variant 'расход пермеата (фильтрата)
Public conc_Q As Variant 'расход концентрата (стоки)
Public feed_ae As Variant 'удельная электропроводность исходной воды
Public perm_ae As Variant 'удельная электропроводность пермеата (фильтрата)
Public conc_ae As Variant 'удельная электропроводность концентрата (стоки)
```

Листинг 3. Модуль класса Junction

```
Public Q As Variant 'расход воды в точке смешения
Public ae As Variant 'удельная электропроводность воды в точке смешения
```

Листинг 4. Модуль Function

```
Public Function Ki(K) 'коэффициент преобразования i-го модуля
    Ki = 1 - (1 - K) ^ (1 / 3)
End Function

Public Function SPi(Ki, fi) 'солепроницаемость i-го модуля
    SPi = (1 - ((1 - Ki) ^ (1 - fi))) / Ki
End Function

Public Function p_Qi(f_Qi, Ki) 'расход пермеата i-го модуля
    p_Qi = f_Qi * Ki
End Function

Public Function c_Qi(f_Qi, Ki) 'расход концентрата i-го модуля
    c_Qi = f_Qi * (1 - Ki)
End Function

Public Function p_aei(f_aei, Ri) 'удельная проводимость пермеата i-го модуля
    p_aei = f_aei * Ri
End Function
```

```
Public Function c_aei(f_aei, Ri, Ki) ' удельная электропроводность
концентра́та i-го модуля
    c_aei = f_aei * (1 - Ri * Ki) / (1 - Ki)
End Function
```

Листинг 5. Модуль Constants

```
Public Const f1 As Variant = 0.975 'константа селективности УОО 1
Public Const f2_1 As Variant = 0.98288277 'константа селективности УОО 2.1
Public Const f2_2 As Variant = 0.9843017 'константа селективности УОО 2.2
Public Const f3 As Variant = 0.9866515 'константа селективности УОО 3
Public Const feed_ae As Variant = 541.646
'удельная электропроводность(средневзвешанная) в январе 2015
```

Листинг 6. Модуль Calculation

```
Public Sub WT_Scheme_YTEC1(OK21, OK22, V)
    On Error Resume Next
    Dim Ds As Variant, bypass As Variant 'Объявление переменных

    'запись данных о блоках УОО
    Dim U1 As New Unit 'объявление экземпляра класса
        U1.K = 50 / 72
    Dim U2_1 As New Unit
    'запрос информации у пользователя о конверсии блока
        U2_1.K = CDBl(Scheme.k2_1.Text)
    Dim U2_2 As New Unit
        U2_2.K = CDBl(Scheme.k2_2.Text)
    Dim U3 As New Unit
        U3.K = CDBl(Scheme.k3.Text)

    'запись данных об ОО модулях
    Dim A As New BM_Module, B As New BM_Module, C As New BM_Module
    Dim D As New BM_Module, E As New BM_Module, F As New BM_Module
    Dim G As New BM_Module, H As New BM_Module, J As New BM_Module
    Dim W As New BM_Module, Y As New BM_Module, Z As New BM_Module

    'запись данных о точках смешения
    Dim J0 As New junction, JX As New junction, JK As New junction, J12 As
New junction

    'коэффициенты преобразования модулей блока
    A.K = Ki(U1.K): B.K = Ki(U1.K): C.K = Ki(U1.K)
    D.K = Ki(U2_1.K): E.K = Ki(U2_1.K): F.K = Ki(U2_1.K)
    G.K = Ki(U2_2.K): H.K = Ki(U2_2.K): J.K = Ki(U2_2.K)
    W.K = Ki(U3.K): Y.K = Ki(U3.K): Z.K = Ki(U3.K)

    'коэффициенты селективности модулей блоков
    A.SP = SPi(A.K, f1): B.SP = SPi(B.K, f1): C.SP = SPi(C.K, f1)
    D.SP = SPi(D.K, f2_1): E.SP = SPi(E.K, f2_1): F.SP = SPi(F.K, f2_1)
    G.SP = SPi(G.K, f2_2): H.SP = SPi(H.K, f2_2): J.SP = SPi(J.K, f2_2)
    W.SP = SPi(W.K, f3): Y.SP = SPi(Y.K, f3): Z.SP = SPi(Z.K, f3)
```

```

'расход воды в точке смешения перед блоками У00
If Scheme.V.Text / U2_1.K <= 37.5 Then
    JX.Q = Scheme.V.Text / U2_1.K
    MsgBox "Блоки У00 1 и У00 2.2 выведены в резерв", vbInformation, _
"Сообщение программы"
ElseIf (2 * sheme.V.Text * ((U2_1.K + U2_2.K) ^ -1)) <= 75 Then
    JX.Q = (2 * sheme.V.Text * ((U2_1.K + U2_2.K) ^ -1))
    MsgBox "Блок У00 1 выведен в резерв", vbInformation, "Сообщение _
программы"
Else
    JX.Q = 75 + ((Scheme.V.Text - 37.5 * (U2_1.K + U2_2.K)) / U1.K)
    If JX.Q > 147 Then
        MsgBox "Превышена пропускная способность ВПУ", vbExclamation, _
"Сообщение программы"
    End If
End If

'расходы в первых ступенях У00 1,2
Select Case JX.Q
    Case Is < 37.5
        U1.feed_Q = 0: U2_1.feed_Q = JX.Q: U2_2.feed_Q = 0
    Case 37.5 To 75
        U1.feed_Q = 0: U2_1.feed_Q = JX.Q / 2: U2_2.feed_Q = JX.Q / 2
    Case Is > 75
        U1.feed_Q = JX.Q - 75: U2_1.feed_Q = 75 / 2: U2_2.feed_Q = 75 / 2
End Select
A.perm_Q = p_Qi(U1.feed_Q, A.K): A.conc_Q = c_Qi(U1.feed_Q, A.K)
D.perm_Q = p_Qi(U2_1.feed_Q, D.K): D.conc_Q = c_Qi(U2_1.feed_Q, D.K)
G.perm_Q = p_Qi(U2_2.feed_Q, G.K): G.conc_Q = c_Qi(U2_2.feed_Q, G.K)
'расходы во 2-3 ступенях У00 1,2
B.perm_Q = p_Qi(A.conc_Q, B.K): B.conc_Q = c_Qi(A.conc_Q, B.K)
C.perm_Q = p_Qi(B.conc_Q, C.K): C.conc_Q = c_Qi(B.conc_Q, C.K)
E.perm_Q = p_Qi(D.conc_Q, E.K): E.conc_Q = c_Qi(D.conc_Q, E.K)
F.perm_Q = p_Qi(E.conc_Q, F.K): F.conc_Q = c_Qi(E.conc_Q, F.K)
H.perm_Q = p_Qi(G.conc_Q, H.K): H.conc_Q = c_Qi(G.conc_Q, H.K)
J.perm_Q = p_Qi(H.conc_Q, J.K): J.conc_Q = c_Qi(H.conc_Q, J.K)
U1.conc_Q = C.conc_Q: U2_1.conc_Q = F.conc_Q: U2_2.conc_Q = J.conc_Q
'расходы первичного пермеата
U1.perm_Q = A.perm_Q + B.perm_Q + C.perm_Q      'У00 1
U2_1.perm_Q = D.perm_Q + E.perm_Q + F.perm_Q   'У00 2.1
U2_2.perm_Q = G.perm_Q + H.perm_Q + J.perm_Q   'У00 2.2
Jl2.Q = U1.perm_Q + U2_1.perm_Q + U2_2.perm_Q  'запрашиваемая ХОВ
'расход первичного концентрата
JK.Q = U1.conc_Q + U2_1.conc_Q + U2_2.conc_Q
If JK.Q > 35 Then
    MsgBox "Превышена пропускная способность дожимного блока", _
vbExclamation, "Сообщение программы"
    U3.feed_Q = 35
    bypass = JK.Q - 35
Else
    U3.feed_Q = JK.Q
    bypass = 0
End If

```

```

'расходы в дожимном блоке
W.perm_Q = p_Qi(U3.feed_Q, W.K): W.conc_Q = c_Qi(U3.feed_Q, W.K)
Y.perm_Q = p_Qi(W.conc_Q, Y.K): Y.conc_Q = c_Qi(W.conc_Q, Y.K)
Z.perm_Q = p_Qi(Y.conc_Q, Z.K): Z.conc_Q = c_Qi(Y.conc_Q, Z.K)
U3.conc_Q = Z.conc_Q + bypass 'объем стоков (вторичного концентрата) с
ВПУ
U3.perm_Q = W.perm_Q + Y.perm_Q + Z.perm_Q 'расход вторичного пермеата

'расход исходной воды
J0.Q = JX.Q - U3.perm_Q
Ds = U3.conc_Q * 100 / J0.Q 'доля воды, ушедшей на собственные нужды

'удельная электропроводность воды в узле смешения перед У00
J0.ae = feed_ae
P = (W.SP * W.perm_Q + (1 - W.K * W.SP)/(1 - W.K) * (Y.SP * Y.perm_Q +
(1 - Y.K * Y.SP)/(1 - Y.K) * Z.SP * Z.perm_Q))/(U3.feed_Q * U3.perm_Q)

T = U1.conc_Q * ((1 - A.K * A.SP) / (1 - A.K)) *
((1 - B.K * B.SP) / (1 - B.K)) *
((1 - C.K * C.SP) / (1 - C.K)) +
U2_1.conc_Q * ((1 - D.K * D.SP) / (1 - D.K)) *
((1 - E.K * E.SP) / (1 - E.K)) *
((1 - F.K * F.SP) / (1 - F.K)) +
U2_2.conc_Q * ((1 - G.K * G.SP) / (1 - G.K)) *
((1 - H.K * H.SP) / (1 - H.K)) *
((1 - J.K * J.SP) / (1 - J.K))

JX.ae = J0.Q * J0.ae / (J0.Q + U3.perm_Q * (1 - P * T))

'удельная электропроводность потоков в блоке У00 1
A.perm_ae = p_aei(JX.ae, A.SP): A.conc_ae = c_aei(JX.ae, A.SP, A.K)
B.perm_ae = p_aei(A.conc_ae, B.SP): B.conc_ae = c_aei(A.conc_ae, B.SP,
B.K)
C.perm_ae = p_aei(B.conc_ae, C.SP): C.conc_ae = c_aei(B.conc_ae, C.SP,
C.K)
If U1.feed_Q <> 0 Then
    U1.perm_ae = (A.perm_ae * A.perm_Q + B.perm_ae * B.perm_Q +
C.perm_ae * C.perm_Q) / U1.perm_Q
End If

'удельная электропроводность потоков в блоке У00 2.1
D.perm_ae = p_aei(JX.ae, D.SP): D.conc_ae = c_aei(JX.ae, D.SP, D.K)
E.perm_ae = p_aei(D.conc_ae, E.SP): E.conc_ae = c_aei(D.conc_ae, E.SP,
E.K)
F.perm_ae = p_aei(E.conc_ae, F.SP): F.conc_ae = c_aei(E.conc_ae, F.SP,
F.K)
If U2_1.feed_Q <> 0 Then
    U2_1.perm_ae = (D.perm_ae * D.perm_Q + E.perm_ae * E.perm_Q +
F.perm_ae * F.perm_Q) / U2_1.perm_Q
End If

'удельная электропроводность потоков в блоке У00 2.2
G.perm_ae = p_aei(JX.ae, G.SP): G.conc_ae = c_aei(JX.ae, G.SP, G.K)

```

```

H.perm_ae = p_aei(G.conc_ae, H.SP): H.conc_ae = c_aei(G.conc_ae, H.SP, _
H.K)
J.perm_ae = p_aei(H.conc_ae, J.SP): J.conc_ae = c_aei(H.conc_ae, J.SP, _
J.K)
If U2_2.feed_Q <> 0 Then
    U2_2.perm_ae = (G.perm_ae * G.perm_Q + H.perm_ae * H.perm_Q + _
J.perm_ae * J.perm_Q) / U2_2.perm_Q
End If

'удельная электропроводность ХОВ, получаемой с ВПУ
J12.ae = (U1.perm_Q * U1.perm_ae + U2_1.perm_Q * U2_1.perm_ae + _
U2_2.perm_Q * U2_2.perm_ae) / J12.Q

'удельная электропроводность первичного концентрата
JK.ae = (C.conc_ae * C.conc_Q + F.conc_ae * F.conc_Q + J.conc_ae * _
J.conc_Q) / JK.Q
If JK.ae > 2500 Then MsgBox "Превышено допустимое солесодержание _
исходной воды дожимного блока", vbExclamation, "Сообщение программы"
U3.feed_ae = JK.ae

'удельная электропроводность потоков в блоке У00 3
W.perm_ae = p_aei(U3.feed_ae, W.SP): W.conc_ae = c_aei(U3.feed_ae, _
W.SP, W.K)
Y.perm_ae = p_aei(W.conc_ae, Y.SP): Y.conc_ae = c_aei(W.conc_ae, Y.SP, _
Y.K)
Z.perm_ae = p_aei(Y.conc_ae, Z.SP): Z.conc_ae = c_aei(Y.conc_ae, Z.SP, _
Z.K)
U3.conc_ae = (Z.conc_ae * Z.conc_Q + bypass * JK.ae) / U3.conc_Q
If U3.feed_Q <> 0 Then
    U3.perm_ae = (W.perm_ae * W.perm_Q + Y.perm_ae * Y.perm_Q + _
Z.perm_ae * Z.perm_Q) / U3.perm_Q
End If
Call Scheme.Print_Calc(U1, U2_1, U2_2, U3, J0, JX, JK, J12, A, B, C, D,
_E, F, G, H, J, W, Y, Z, Ds, bypass)
End Sub

```

Листинг 7. Модуль Optimization

```

Public Sub Opt_WT_YTEC1()
    On Error Resume Next

    Dim Ds As Variant, bypass As Variant, V As Variant, mq As Variant, _
OK21 As Variant, OK22 As Variant
    Dim k1 As Variant, K21 As Variant, K22 As Variant, k3 As Variant
    Dim U1 As New Unit, U2_1 As New Unit, U2_2 As New Unit, U3 As New Unit

    Dim A As New BM_Module, B As New BM_Module, C As New BM_Module
    Dim D As New BM_Module, E As New BM_Module, F As New BM_Module
    Dim G As New BM_Module, H As New BM_Module, J As New BM_Module
    Dim W As New BM_Module, Y As New BM_Module, Z As New BM_Module

    Dim J0 As New junction, JX As New junction, JK As New junction, J12 As _
New junction

```

```

V = scheme.V.Text
J0.ae = feed_ae: mq = 100
k1 = 50 / 72: k3 = 0.8
For K22 = 0.7 To 0.901 Step 0.001
  For K21 = 0.7 To 0.901 Step 0.001

    'коэффициенты преобразования модулей блока
    A.K = Ki(k1): B.K = Ki(k1): C.K = Ki(k1)
    D.K = Ki(K21): E.K = Ki(K21): F.K = Ki(K21)
    G.K = Ki(K22): H.K = Ki(K22): J.K = Ki(K22)
    W.K = Ki(k3): Y.K = Ki(k3): Z.K = Ki(k3)

    'коэффициенты селективности модулей блоков
    A.SP = SPi(A.K, f1)
    B.SP = SPi(B.K, f1): C.SP = SPi(C.K, f1)
    D.SP = SPi(D.K, f2_1): E.SP = SPi(E.K, f2_1)
    F.SP = SPi(F.K, f2_1)
    G.SP = SPi(G.K, f2_2): H.SP = SPi(H.K, f2_2)
    J.SP = SPi(J.K, f2_2)
    W.SP = SPi(W.K, f3): Y.SP = SPi(Y.K, f3): Z.SP = SPi(Z.K, f3)

    'расход воды в точке смешения перед блоками УОО
    If V / K21 <= 40 Then
      JX.Q = V / K21
    ElseIf (2 * V * ((K21 + K22) ^ -1)) <= 75 Then
      JX.Q = 2 * V * ((K21 + K22) ^ -1)
    Else
      JX.Q = 75 + ((V - 37.5 * (K21 + K22)) / k1)
    End If

    'расходы в первых ступенях УОО 1,2
    Select Case JX.Q
      Case Is < 40
        U1.feed_Q = 0: U2_1.feed_Q = JX.Q: U2_2.feed_Q = 0
      Case 40 To 75
        U1.feed_Q = 0: U2_1.feed_Q = JX.Q/2: U2_2.feed_Q = JX.Q/2
      Case Is > 75
        U1.feed_Q = JX.Q-75: U2_1.feed_Q = 75/2: U2_2.feed_Q = 75/2
    End Select
    A.conc_Q = c_Qi(U1.feed_Q, A.K)
    D.conc_Q = c_Qi(U2_1.feed_Q, D.K)
    G.conc_Q = c_Qi(U2_2.feed_Q, G.K)
    'расходы во 2-3 ступенях УОО 1,2
    B.conc_Q = c_Qi(A.conc_Q, B.K)
    C.conc_Q = c_Qi(B.conc_Q, C.K)
    E.conc_Q = c_Qi(D.conc_Q, E.K)
    F.conc_Q = c_Qi(E.conc_Q, F.K)
    H.conc_Q = c_Qi(G.conc_Q, H.K)
    J.conc_Q = c_Qi(H.conc_Q, J.K)
    U1.conc_Q = C.conc_Q
    U2_1.conc_Q = F.conc_Q
    U2_2.conc_Q = J.conc_Q

```

```

'расход первичного концентрата
JK.Q = U1.conc_Q + U2_1.conc_Q + U2_2.conc_Q
If JK.Q > 35 Then
    U3.feed_Q = 35
    bypass = JK.Q - 35
Else
    U3.feed_Q = JK.Q
    bypass = 0
End If

'расходы в дожимном блоке
W.perm_Q = p_Qi(U3.feed_Q, W.K): W.conc_Q = c_Qi(U3.feed_Q, W.K)
Y.perm_Q = p_Qi(W.conc_Q, Y.K): Y.conc_Q = c_Qi(W.conc_Q, Y.K)
Z.perm_Q = p_Qi(Y.conc_Q, Z.K): Z.conc_Q = c_Qi(Y.conc_Q, Z.K)
'объем стоков (вторичного _ концентрата) с ВПУ
U3.conc_Q = Z.conc_Q + bypass
'расход вторичного пермеата
U3.perm_Q = W.perm_Q + Y.perm_Q + Z.perm_Q

'расход исходной воды
J0.Q = JX.Q - U3.perm_Q
Ds = U3.conc_Q * 100 / J0.Q

'удельная электропроводность воды в узле смешения перед V00
P = (W.SP * W.perm_Q + (1 - W.K * W.SP) / (1 - W.K) * (Y.SP * Y.perm_Q +
(1 - Y.K * Y.SP) / (1 - Y.K) * Z.SP * Z.perm_Q)) / (U3.feed_Q * U3.perm_Q)

T = U1.conc_Q * ((1 - A.K * A.SP) / (1 - A.K)) *
((1 - B.K * B.SP) / (1 - B.K)) *
((1 - C.K * C.SP) / (1 - C.K)) +
U2_1.conc_Q * ((1 - D.K * D.SP) / (1 - D.K)) *
((1 - E.K * E.SP) / (1 - E.K)) *
((1 - F.K * F.SP) / (1 - F.K)) +
U2_2.conc_Q * ((1 - G.K * G.SP) / (1 - G.K)) *
((1 - H.K * H.SP) / (1 - H.K)) *
((1 - J.K * J.SP) / (1 - J.K))

JX.ae = J0.Q * J0.ae / (J0.Q + U3.perm_Q * (1 - P * T))

'удельная электропроводность концентрата блока V00 1
A.conc_ae = c_aei(JX.ae, A.SP, A.K)
B.conc_ae = c_aei(A.conc_ae, B.SP, B.K)
C.conc_ae = c_aei(B.conc_ae, C.SP, C.K)
If U1.feed_Q <> 0 Then U1.perm_ae = (A.perm_ae * A.perm_Q +
B.perm_ae * B.perm_Q + C.perm_ae * C.perm_Q) / U1.perm_Q

'удельная электропроводность концентрата блока V00 2.1
D.conc_ae = c_aei(JX.ae, D.SP, D.K)
E.conc_ae = c_aei(D.conc_ae, E.SP, E.K)
F.conc_ae = c_aei(E.conc_ae, F.SP, F.K)
If U2_1.feed_Q <> 0 Then U2_1.perm_ae = (D.perm_ae * D.perm_Q +
E.perm_ae * E.perm_Q + F.perm_ae * F.perm_Q) / U2_1.perm_Q

```

```

'удельная электропроводность концентрата блока УОУ 2.2
G.perm_ae = p_aei(JX.ae, G.SP): G.conc_ae = c_aei(JX.ae, G.SP, G.K)
H.perm_ae = p_aei(G.conc_ae, H.SP): H.conc_ae = c_aei(G.conc_ae, _
H.SP, H.K)
J.perm_ae = p_aei(H.conc_ae, J.SP): J.conc_ae = c_aei(H.conc_ae, _
J.SP, J.K)
If U2_2.feed_Q <> 0 Then U2_2.perm_ae = (G.perm_ae * G.perm_Q + _
H.perm_ae * H.perm_Q + J.perm_ae * J.perm_Q) / U2_2.perm_Q

'удельная электропроводность первичного концентрата
JK.ae = (C.conc_ae * C.conc_Q + F.conc_ae * F.conc_Q + J.conc_ae * _
J.conc_Q) / JK.Q

If JK.ae <= 2500 Then
    If Ds < mq Then
        OK21 = K21
        OK22 = K22
        mq = Ds
    End If
End If
Next K21
Next K22

Call WT_scheme_YTEC1(OK21, OK22, V)

End Sub

```

Листинг 8. Пользовательская форма Scheme

```

Private Sub cmdExit_Click()
    Unload Me
End Sub

Private Sub CmdStart_Click()
    If CmdStart.Caption = "Start" Then
        k2_1.BackColor = &H80000016
        k2_2.BackColor = &H80000016
        k3.BackColor = &H80000016
        V.BackColor = &H80000016
        beginning_ae.Enabled = False
        k1.Enabled = False
        k2_1.Enabled = False
        k2_2.Enabled = False
        k3.Enabled = False
        V.Enabled = False
        CmdStart.Caption = "Restart"
        WT_Scheme_YTEC1
    Else
        k2_1.BackColor = &H80000005
        k2_2.BackColor = &H80000005
        k3.BackColor = &H80000005
        V.BackColor = &H80000005
        beginning_ae.Enabled = True
    End If
End Sub

```

```

        k1.Enabled = True
        k2_1.Enabled = True
        k2_2.Enabled = True
        k3.Enabled = True
        V.Enabled = True
        CmdStart.Caption = "Start"
        Clear_Scheme
    End If
End Sub

Private Sub CmdOptimal_Click()
    V.BackColor = &H80000016
    beginning_ae.Enabled = False
    k1.Enabled = False
    k2_1.Enabled = False
    k2_2.Enabled = False
    k3.Enabled = False
    V.Enabled = False
    k2_1.ForeColor = vbBlack
    k2_2.ForeColor = vbBlack
    k3.ForeColor = vbBlack
    CmdOptimal.Enabled = False
    CmdStart.Caption = "Restart"
    CmdStart.Enabled = True
    Opt_WT_YTEC1
End Sub

Private Sub k2_1_KeyUp(ByVal KeyCode As MSForms.ReturnInteger, ByVal Shift _
As Integer)
    If IsNumeric(k2_1.Text) = False Then
        k2_1.ForeColor = vbRed
    ElseIf CDbl(k2_1.Text) < 0.45 Or CDbl(k2_1.Text) > 0.9 Then
        k2_1.ForeColor = vbRed
    Else
        k2_1.ForeColor = vbBlack
    End If
    ButtonState
    ButtonState_opt
End Sub

Private Sub k2_2_KeyUp(ByVal KeyCode As MSForms.ReturnInteger, ByVal Shift _
As Integer)
    If IsNumeric(k2_2.Text) = False Then
        k2_2.ForeColor = vbRed
    ElseIf CDbl(k2_2.Text) < 0.7 Or CDbl(k2_2.Text) > 0.9 Then
        k2_2.ForeColor = vbRed
    Else
        k2_2.ForeColor = vbBlack
    End If
    ButtonState
    ButtonState_opt
End Sub

```

```

Private Sub k3_KeyUp(ByVal KeyCode As MSForms.ReturnInteger, ByVal Shift _
As Integer)
    If IsNumeric(k3.Text) = False Then
        k3.ForeColor = vbRed
    ElseIf CDBl(k3.Text) < 0.6 Or CDBl(k3.Text) > 0.8 Then
        k3.ForeColor = vbRed
    Else
        k3.ForeColor = vbBlack
    End If
    ButtonState
End Sub
Private Sub V_KeyUp(ByVal KeyCode As MSForms.ReturnInteger, ByVal Shift As _
Integer)
    If IsNumeric(V.Text) = False Then
        V.ForeColor = vbRed
    Else
        V.ForeColor = vbBlack
    End If
    ButtonState
    ButtonState_opt
End Sub

Private Sub k2_1_Enter()
    If k2_1.Text = "0,45-0,9" Then k2_1.Text = ""
    If k2_2.Text = "" Then
        k2_2.Text = "0,7-0,9"
        k2_2.ForeColor = &H80000000
    End If
    If k3.Text = "" Then
        k3.Text = "0,6-0,8"
        k3.ForeColor = &H80000000
    End If
    If V.Text = "" Then
        V.Text = "100,0"
        V.ForeColor = &H80000000
    End If
    ButtonState
    ButtonState_opt
End Sub

Private Sub k2_2_Enter()
    If k2_2.Text = "0,7-0,9" Then k2_2.Text = ""
    If k2_1.Text = "" Then
        k2_1.Text = "0,45-0,9"
        k2_1.ForeColor = &H80000000
    End If
    If k3.Text = "" Then
        k3.Text = "0,6-0,8"
        k3.ForeColor = &H80000000
    End If
    If V.Text = "" Then
        V.Text = "100,0"
        V.ForeColor = &H80000000
    End If

```

```

End If
ButtonState
ButtonState_opt
End Sub

```

```

Private Sub k3_Enter()
    If k3.Text = "0,6-0,8" Then k3.Text = ""
    If k2_1.Text = "" Then
        k2_1.Text = "0,45-0,9"
        k2_1.ForeColor = &H80000000
    End If
    If k2_2.Text = "" Then
        k2_2.Text = "0,7-0,9"
        k2_2.ForeColor = &H80000000
    End If
    If V.Text = "" Then
        V.Text = "100,0"
        V.ForeColor = &H80000000
    End If
    ButtonState
    ButtonState_opt
End Sub

```

```

Private Sub V_Enter()
    If V.Text = "100,0" Then V.Text = ""
    If k2_1.Text = "" Then
        k2_1.Text = "0,45-0,9"
        k2_1.ForeColor = &H80000000
    End If
    If k2_2.Text = "" Then
        k2_2.Text = "0,7-0,9"
        k2_2.ForeColor = &H80000000
    End If
    If k3.Text = "" Then
        k3.Text = "0,6-0,8"
        k3.ForeColor = &H80000000
    End If
    ButtonState
    ButtonState_opt
End Sub

```

```

Private Sub ButtonState()
    If k2_1.ForeColor = vbBlack And k2_2.ForeColor = vbBlack And
k3.ForeColor = vbBlack And V.ForeColor = vbBlack Then
        CmdStart.Enabled = True
    Else
        CmdStart.Enabled = False
    End If
End Sub

```

```

Private Sub ButtonState_opt()
    If k2_1.ForeColor = &H80000000 And k2_2.ForeColor = &H80000000 And _
k3.ForeColor = &H80000000 And V.ForeColor = vbBlack Then

```

```

        CmdOptimal.Enabled = True
    Else
        CmdOptimal.Enabled = False
    End If
End Sub

Public Sub Print_Calc(U1, U2_1, U2_2, U3, J0, JX, JK, J12, A, B, C, D, E, _
F, G, H, J, W, Y, Z, Ds, bypass)
    Dim Label As Control
    For Each Label In Me.Controls
        If TypeOf Label Is MSForms.Label Then Label.Enabled = True
    Next Label
    x_1.ForeColor = &H80000001
    Label25.ForeColor = &H80000001
    xk_1.ForeColor = &H80000001
    xk_2.ForeColor = &H80000001
    bp.ForeColor = &H80000001
    x0_1.Caption = Int(J0.Q * 1000) / 1000
    x0_2.Caption = J0.ae
    x_1.Caption = Int(JX.Q * 1000) / 1000
    x_2.Caption = Int(JX.ae * 1000) / 1000
    If JX.Q > 147 Then
        x_1.ForeColor = vbRed
        Label25.ForeColor = vbRed
        U1.feed_Q = 0
        U2_1.feed_Q = 0
        U2_2.feed_Q = 0
        U3.feed_Q = 0
        JK.Q = 0
    End If
    If JX.Q = 0 Then
        x_1.ForeColor = vbBlue
        Label25.ForeColor = vbBlue
    End If
    If U1.feed_Q = 0 Then
        yoo_1.Caption = "Y00 1 в резерве"
        yoo_1.ForeColor = vbBlue
        XA_1.Caption = "N/A": XA_2.Caption = "N/A"
        XAK_1.Caption = "N/A": XAK_2.Caption = "N/A"
        XB_1.Caption = "N/A": XB_2.Caption = "N/A"
        XBK_1.Caption = "N/A": XBK_2.Caption = "N/A"
        XC_1.Caption = "N/A": XC_2.Caption = "N/A"
        XCK_1.Caption = "N/A": XCK_2.Caption = "N/A"
        x1_1.Caption = "N/A": x1_2.Caption = "N/A"
    Else
        yoo_1.Caption = "Y00 1 в работе"
        yoo_1.ForeColor = vbBlack
        XA_1.Caption = Int(A.perm_Q * 1000) / 1000: _
XA_2.Caption = Int(A.perm_ae * 1000) / 1000
        XAK_1.Caption = Int(A.conc_Q * 1000) / 1000: _
XAK_2.Caption = Int(A.conc_ae * 1000) / 1000
        XB_1.Caption = Int(B.perm_Q * 1000) / 1000: _
XB_2.Caption = Int(B.perm_ae * 1000) / 1000
    End If
End Sub

```

```

        XBK_1.Caption = Int(B.conc_Q * 1000) / 1000: _
XBK_2.Caption = Int(B.conc_ae * 1000) / 1000
        XC_1.Caption = Int(C.perm_Q * 1000) / 1000: _
XC_2.Caption = Int(C.perm_ae * 1000) / 1000
        XCK_1.Caption = Int(C.conc_Q * 1000) / 1000: _
XCK_2.Caption = Int(C.conc_ae * 1000) / 1000
        x1_1.Caption = Int((U1.perm_Q + 0.0001) * 1000) / 1000: _
x1_2.Caption = Int(U1.perm_ae * 1000) / 1000
    End If

    If U2_1.feed_Q = 0 Then
        yoo_21.Caption = "YOO 2.1 в резерве"
        yoo_21.ForeColor = vbBlue
        XD_1.Caption = "N/A": XD_2.Caption = "N/A"
        XDK_1.Caption = "N/A": XDK_2.Caption = "N/A"
        XE_1.Caption = "N/A": XE_2.Caption = "N/A"
        XEK_1.Caption = "N/A": XEK_2.Caption = "N/A"
        XF_1.Caption = "N/A": XF_2.Caption = "N/A"
        XFK_1.Caption = "N/A": XFK_2.Caption = "N/A"
        x21_1.Caption = "N/A": x21_2.Caption = "N/A"
    Else
        yoo_21.Caption = "YOO 2.1 в работе"
        yoo_21.ForeColor = vbBlack
        XD_1.Caption = Int(D.perm_Q * 1000) / 1000: _
XD_2.Caption = Int(D.perm_ae * 1000) / 1000
        XDK_1.Caption = Int(D.conc_Q * 1000) / 1000: _
XDK_2.Caption = Int(D.conc_ae * 1000) / 1000
        XE_1.Caption = Int(E.perm_Q * 1000) / 1000: _
XE_2.Caption = Int(E.perm_ae * 1000) / 1000
        XEK_1.Caption = Int(E.conc_Q * 1000) / 1000: _
XEK_2.Caption = Int(E.conc_ae * 1000) / 1000
        XF_1.Caption = Int(F.perm_Q * 1000) / 1000: _
XF_2.Caption = Int(F.perm_ae * 1000) / 1000
        XFK_1.Caption = Int(F.conc_Q * 1000) / 1000: _
XFK_2.Caption = Int(F.conc_ae * 1000) / 1000
        x21_1.Caption = Int((U2_1.perm_Q + 0.0001) * 1000) / 1000: _
x21_2.Caption = Int(U2_1.perm_ae * 1000) / 1000
    End If

    If U2_2.feed_Q = 0 Then
        yoo_22.Caption = "YOO 2.2 в резерве"
        yoo_22.ForeColor = vbBlue
        XG_1.Caption = "N/A": XG_2.Caption = "N/A"
        XGK_1.Caption = "N/A": XGK_2.Caption = "N/A"
        XH_1.Caption = "N/A": XH_2.Caption = "N/A"
        XHK_1.Caption = "N/A": XHK_2.Caption = "N/A"
        XJ_1.Caption = "N/A": XJ_2.Caption = "N/A"
        XJK_1.Caption = "N/A": XJK_2.Caption = "N/A"
        x22_1.Caption = "N/A": x22_2.Caption = "N/A"
    Else
        yoo_22.Caption = "YOO 2.2 в работе"
        yoo_22.ForeColor = vbBlack
        XG_1.Caption = Int(G.perm_Q * 1000) / 1000: _

```

```

XG_2.Caption = Int(G.perm_ae * 1000) / 1000
    XGK_1.Caption = Int(G.conc_Q * 1000) / 1000: _
XGK_2.Caption = Int(G.conc_ae * 1000) / 1000
    XH_1.Caption = Int(H.perm_Q * 1000) / 1000: _
XH_2.Caption = Int(H.perm_ae * 1000) / 1000
    XHK_1.Caption = Int(H.conc_Q * 1000) / 1000: _
XHK_2.Caption = Int(H.conc_ae * 1000) / 1000
    XJ_1.Caption = Int(J.perm_Q * 1000) / 1000: _
XJ_2.Caption = Int(J.perm_ae * 1000) / 1000
    XJK_1.Caption = Int(J.conc_Q * 1000) / 1000: _
XJK_2.Caption = Int(J.conc_ae * 1000) / 1000
    x22_1.Caption = Int((U2_2.perm_Q + 0.0001) * 1000) / 1000:
x22_2.Caption = Int(U2_2.perm_ae * 1000) / 1000
End If

If U1.feed_Q = 0 And U2_1.feed_Q = 0 And U2_2.feed_Q = 0 Then
    x12_1.Caption = "N/A": x12_2.Caption = "N/A"
Else
    x12_1.Caption = Int((J12.Q + 0.0001) * 1000) / 1000: _
x12_2.Caption = Int(J12.ae * 1000) / 1000
End If

If U3.feed_Q = 0 Then
    yoo_3.Caption = "УОО 3 в резерве"
    yoo_3.ForeColor = vbBlue
    xk_1.Caption = "N/A": xk_2.Caption = "N/A"
    XW_1.Caption = "N/A": XW_2.Caption = "N/A"
    XWK_1.Caption = "N/A": XWK_2.Caption = "N/A"
    XY_1.Caption = "N/A": XY_2.Caption = "N/A"
    XYK_1.Caption = "N/A": XYK_2.Caption = "N/A"
    XZ_1.Caption = "N/A": XZ_2.Caption = "N/A"
    xzk_1.Caption = "N/A": xzk_2.Caption = "N/A"
    x3_1.Caption = "N/A": x3_2.Caption = "N/A"
    xk3_1.Caption = "N/A": xk3_2.Caption = "N/A"
    stoki.Caption = "N/A": X3_feed.Caption = "N/A"
    bp.Caption = "N/A"
Else
    If JK.Q > 35 Then
        yoo_3.Caption = "превышен расход на УОО 3"
        yoo_3.ForeColor = vbRed
        xk_1.ForeColor = vbRed
        bp.Caption = Int((bypass + 0.0001) * 1000) / 1000
        bp.ForeColor = vbRed
    Else
        yoo_3.Caption = "УОО 3 в работе"
        yoo_3.ForeColor = vbBlack
        bp.Caption = "N/A"
    End If
    If JK.ae > 2500 Then xk_2.ForeColor = vbRed
    xk_1.Caption = Int((JK.Q + 0.0001) * 1000) / 1000: xk_2.Caption =
Int(JK.ae * 1000) / 1000
    X3_feed.Caption = Int((U3.feed_Q + 0.0001) * 1000) / 1000
    XW_1.Caption = Int(W.perm_Q * 1000) / 1000: _

```

```

XW_2.Caption = Int(W.perm_ae * 1000) / 1000
    XWK_1.Caption = Int(W.conc_Q * 1000) / 1000: _
XWK_2.Caption = Int(W.conc_ae * 10) / 10
    XY_1.Caption = Int(Y.perm_Q * 1000) / 1000: _
XY_2.Caption = Int(Y.perm_ae * 1000) / 1000
    XYK_1.Caption = Int(Y.conc_Q * 1000) / 1000: _
XYK_2.Caption = Int(Y.conc_ae * 1000) / 1000
    XZ_1.Caption = Int(Z.perm_Q * 1000) / 1000: _
XZ_2.Caption = Int(Z.perm_ae * 10) / 10
    xzk_1.Caption = Int((Z.conc_Q + 0.0001) * 1000) / 1000: _
xzk_2.Caption = Int(Z.conc_ae * 1000) / 1000
    x3_1.Caption = Int((U3.perm_Q + 0.0001) * 1000) / 1000: _
x3_2.Caption = Int(U3.perm_ae * 10) / 10
    xk3_1.Caption = Int((U3.conc_Q + 0.0001) * 1000) / 1000: _
xk3_2.Caption = Int(U3.conc_ae * 1000) / 1000
    stoki.Caption = Int(Ds * 1000) / 1000 & " %"
End If: End Sub

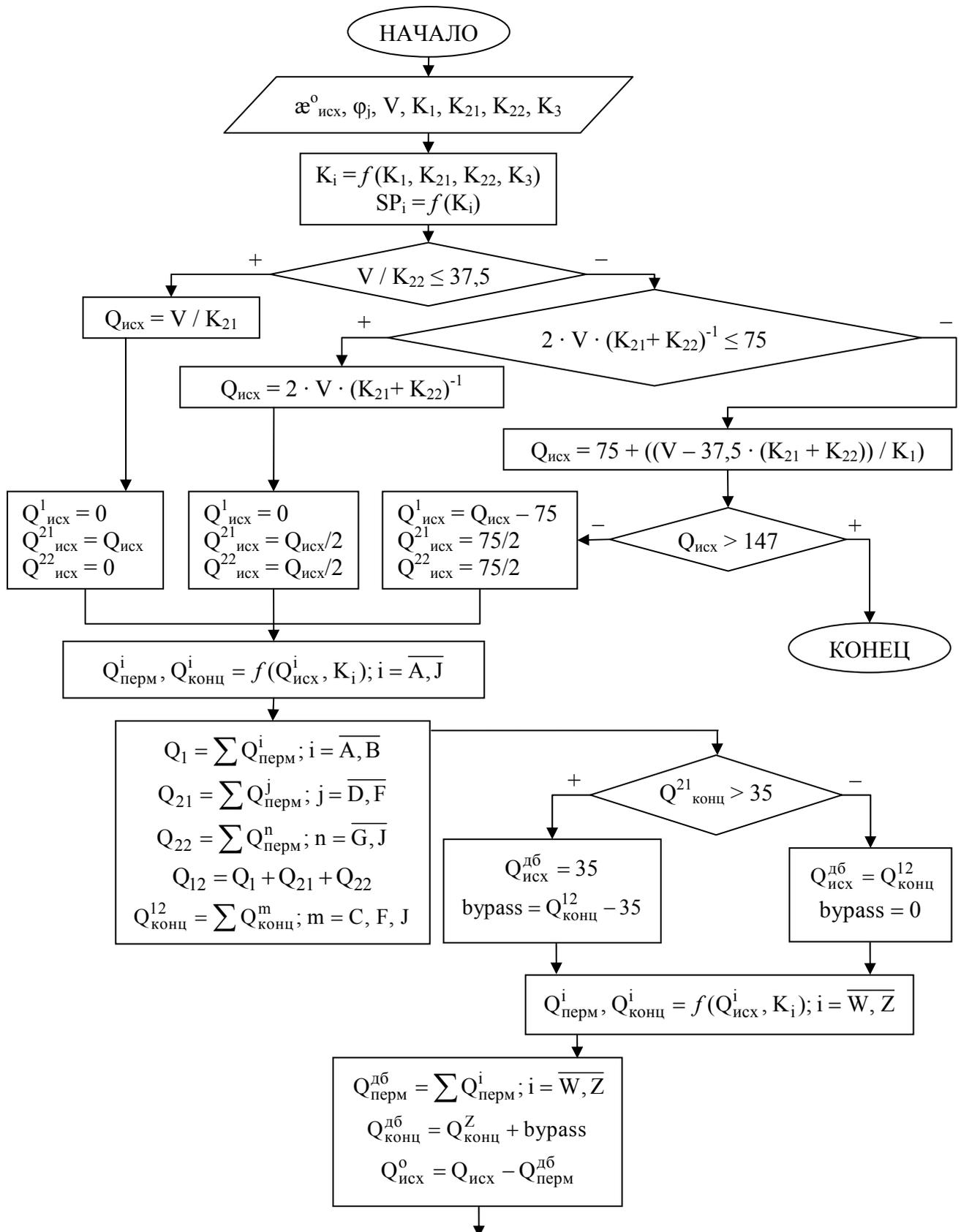
```

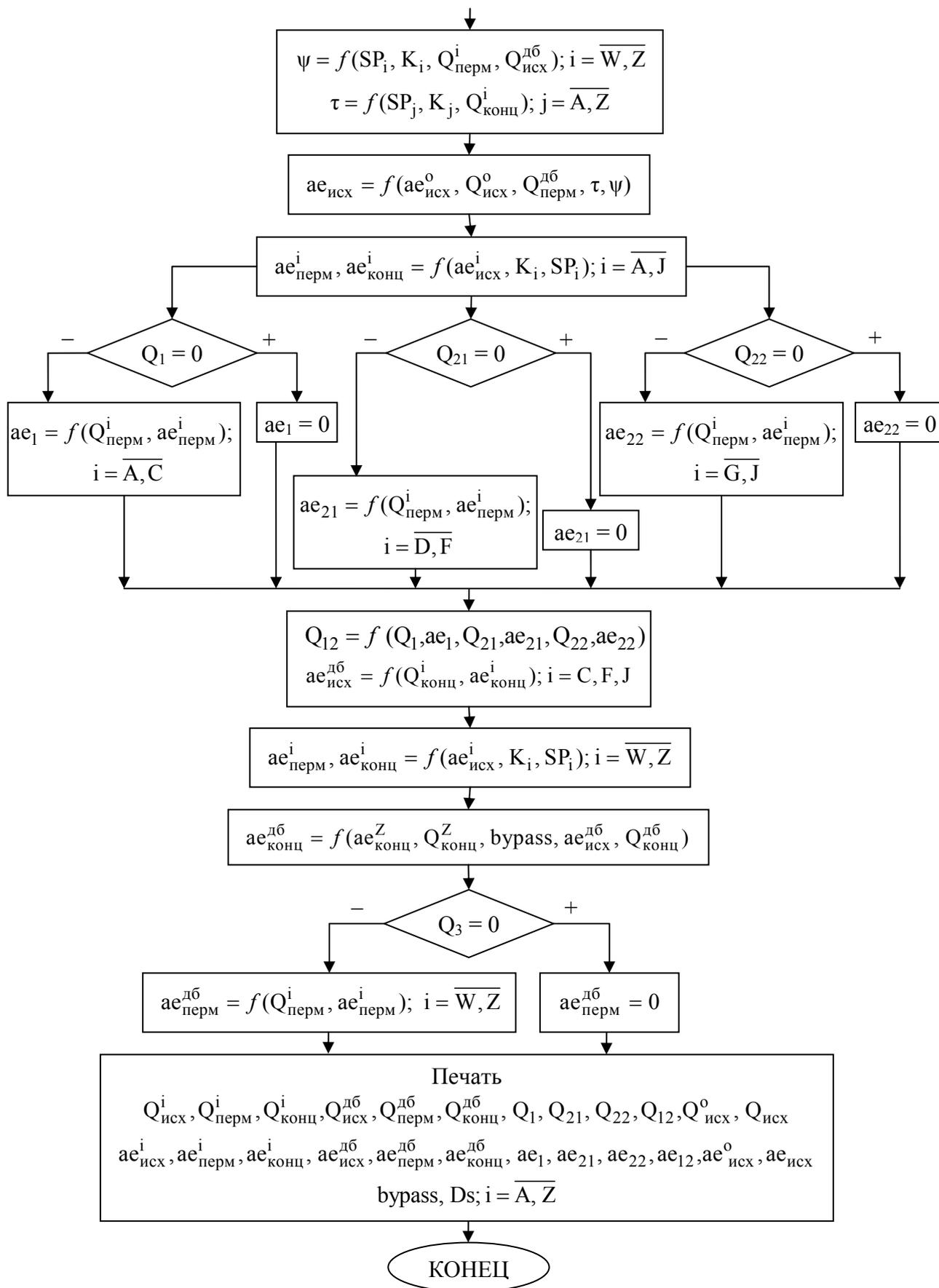
```

Private Sub Clear_Scheme()
    Dim Label As Control
    For Each Label In Me.Controls
        If TypeOf Label Is MSForms.Label Then
            If Label.Name <> "Label9" Then
                If Label.Name <> "Label10" Then
                    If Label.Name <> "Label10" Then
                        If Label.Name <> "Label11" Then
                            If Label.Name <> "Label12" Then
                                If Label.Name <> "Label13" Then
                                    If Label.Name <> "Label15" Then
                                        If Label.Name <> "Label17" Then
                                            If Label.Name <> "Label19" Then
                                                If Label.Name <> "Label21" Then
                                                    If Label.Name <> "Label23" Then
                                                        If Label.Name <> "Label24" Then
                                                            If Label.Name <> "Label25" Then
                                                                If Label.Name <> "Label26" Then Label.Enabled = False
                                                            End If: _
                                                        End If: _
                                                    End If: _
                                                End If: _
                                            End If: _
                                        End If: _
                                    End If: _
                                End If: _
                            End If: _
                        End If: _
                    End If: _
                End If: _
            End If: _
        End If
    Next Label
End Sub

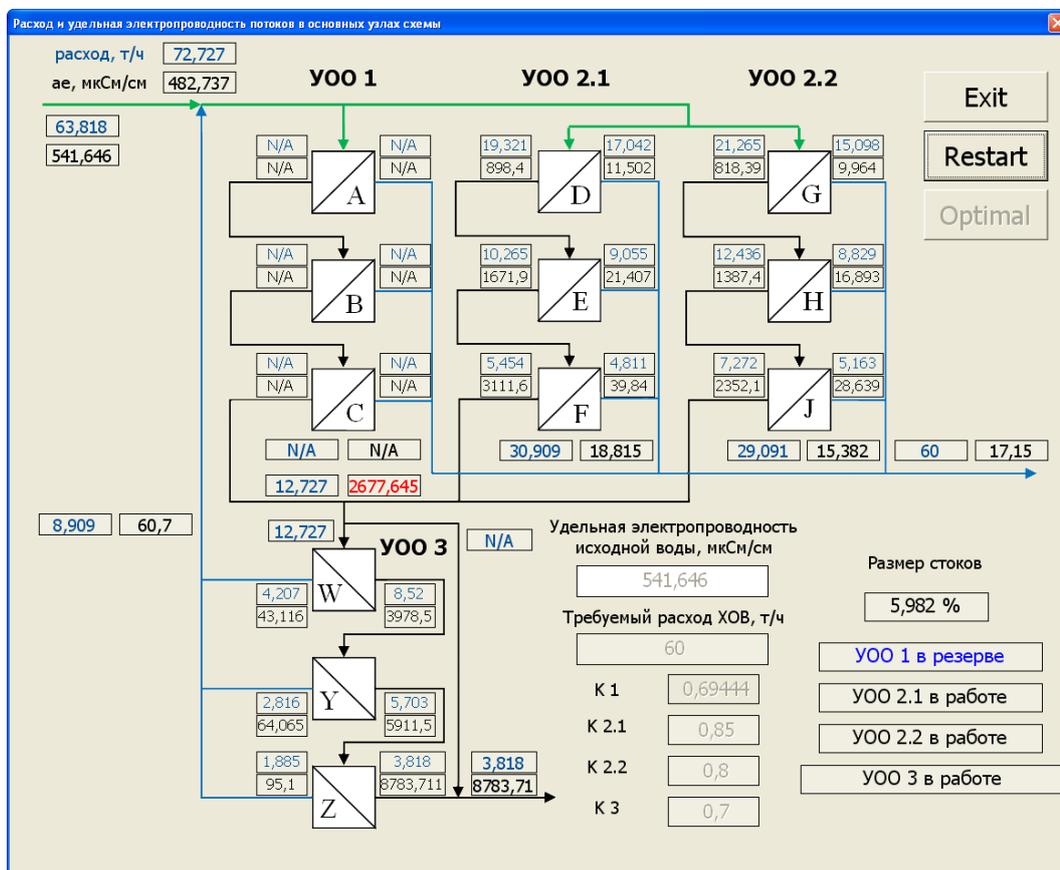
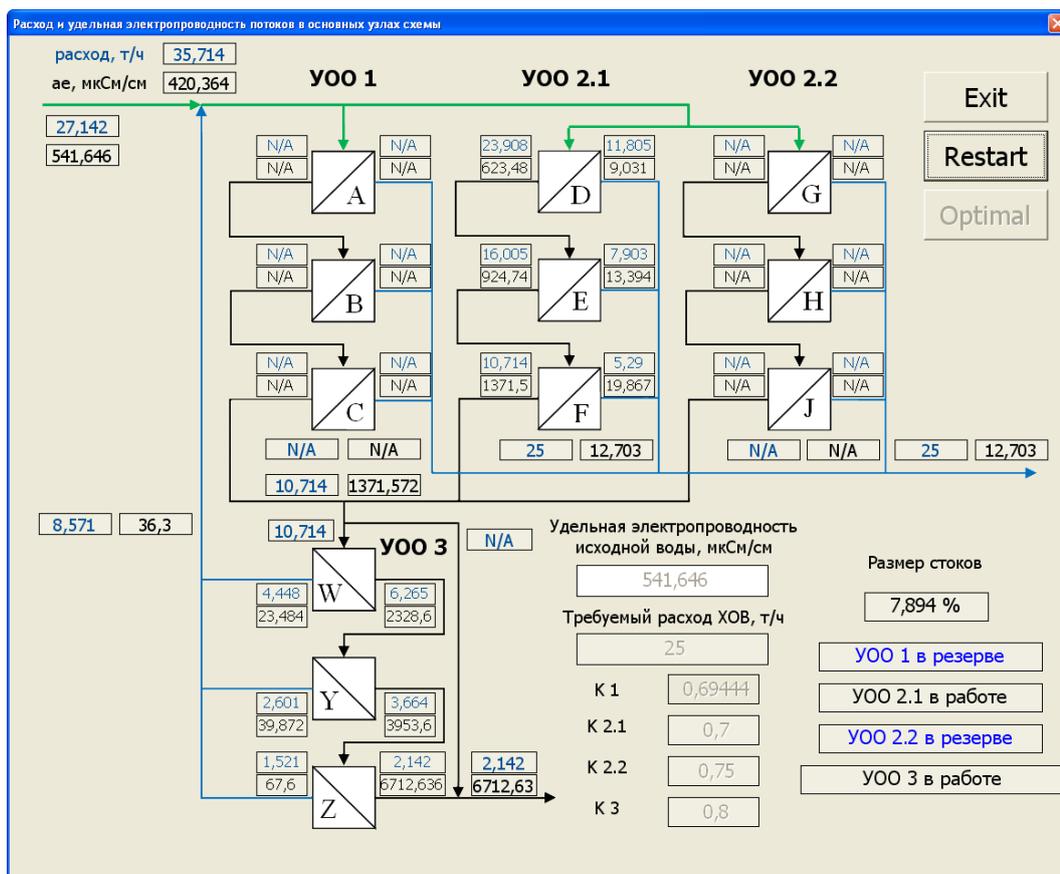
```

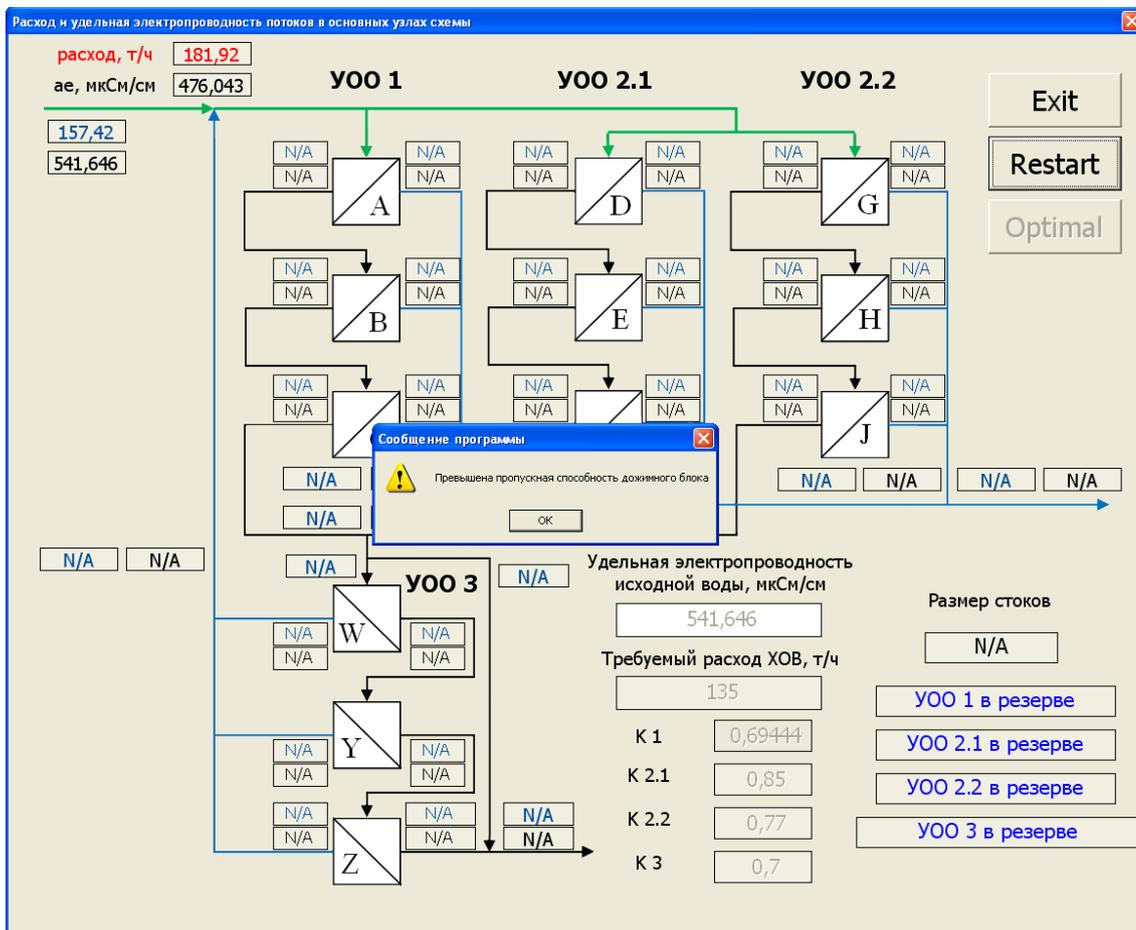
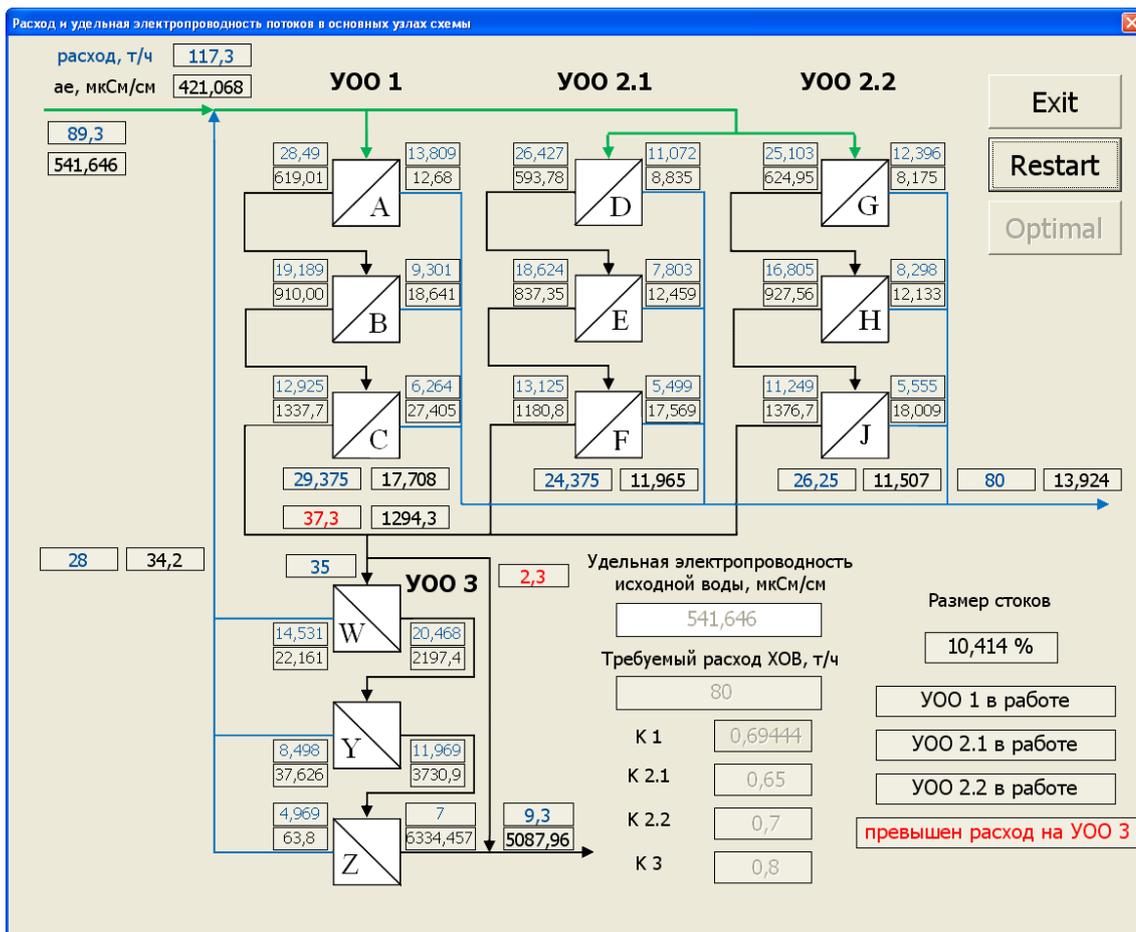
Блок-схема программы расчета физико-химических процессов в схемах
водоподготовки ТЭС с обратноосмотическими модулями





Пример работы программы при частичных нагрузках ВПУ





Свидетельства о государственной регистрации программ для ЭВМ

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2016615906

Программа расчета физико-химических процессов в схемах водоподготовки ТЭС с обратноосмотическими модулями

Правообладатель: **Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Казанский государственный энергетический университет» (ФГБОУ ВПО «КГЭУ»)** (RU)

Авторы: **Саитов Станислав Радикович (RU), Чичиров Андрей Александрович (RU), Чичирова Наталия Дмитриевна (RU)**



Заявка № 2016611869

Дата поступления 09 марта 2016 г.

Дата государственной регистрации

в Реестре программ для ЭВМ 02 июня 2016 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

 Г.П. Ивлиев

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2018611499

**«Программа расчета состава исходной воды, пермеата и
концентрата установки обратного осмоса»**

Правообладатель: *Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования «Казанский
государственный энергетический университет» (ФГБОУ ВО
«КГЭУ») (RU)*

Авторы: *Саитов Станислав Радикович (RU), Чичирова Наталия
Дмитриевна (RU), Чичиров Андрей Александрович (RU)*

Заявка № 2017662788

Дата поступления 08 декабря 2017 г.

Дата государственной регистрации

в Реестре программ для ЭВМ 02 февраля 2018 г.



Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев Г.П. Ивлиев

Справка об использовании результатов диссертационной работы
в котельных «Ашальчи» и «Ашальчи-2»



КГЭУ

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

№ 1005/263 от 9.09.19

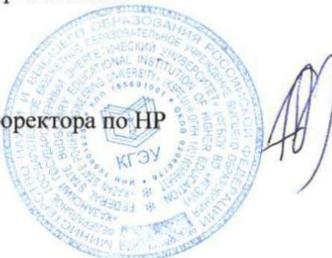
В диссертационный совет
Д 212.082.02
при ФГБОУ ВО «Казанский
государственный энергетический
университет»

СПРАВКА

Согласно договору № 4 от 02.05.2017 г. «Разработка рецептуры унифицированных корректирующих и отмывочных композиций и водно-химического режима систем химводоподготовки котельных «Ашальчи» и «Ашальчи-2» и установки переработки сточных вод (УПСВ) котельной «Ашальчи» ПАО «Татнефть»» заключенного между ФГБОУ ВО «КГЭУ» и ООО «Тепло-ЭнергоСервис», с мая 2017 по декабрь 2018 года проводились: экспериментальные исследования по выявлению типа и состава мембранных отложений (в частности ИК-спектроскопический анализ отложений с мембран ультрафильтрационной, обратноосмотической установок «Ашальчи», «Ашальчи 2» и УПСВ); патентные исследования; разработка рецептур унифицированных корректирующих и отмывочных композиций для ультрафильтрационной, обратноосмотической установок «Ашальчи», «Ашальчи 2» и УПСВ; разработка методики ведения водно-химического режима для ультрафильтрационной, обратноосмотической установок «Ашальчи», «Ашальчи 2» и УПСВ; 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; подготовка заявок на изобретение, передача документов в ФИПС. Соискатель (аспирант) Сайтов С.Р. являлся непосредственным исполнителем работ. Работа была успешно выполнена. По результатам работы подписаны двусторонние акты о приёмке выполненных работ.

Акты прилагаются.

И.о. проректора по НР



О.В. Афанасьева

Акты сдачи-приемки работ

«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 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:

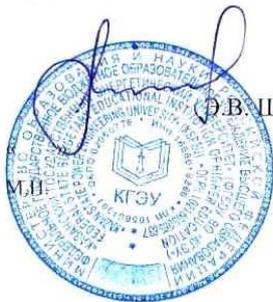
1. Проведение патентных исследований по ГОСТ по ГОСТ Р 15.011-96.
 2. Проведение анализа по рынку производителей отмывочных композиций для ультрафильтрационной, обратноосмотической установок «Ашальчи», «Ашальчи-2» и УПСВ.
 3. Отбор проб на станциях водоподготовки и в трубопроводных распределительных 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»



Ф.В. Шамсутдинов

2017 г.

Работу принял:

Первый заместитель директора по производству-главный инженер ООО «ТаграС-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, Агротоселок 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 Шамеутдинова 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.

«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 совс
«30» июля 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 бицидной 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»

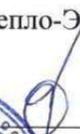
« » _____

В.В. Шамсутдинов
 « » _____ 2018 г.
 М.П. 

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.

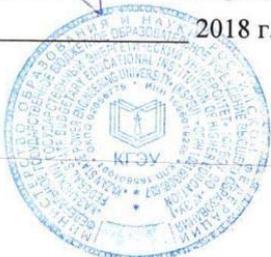
Стоимость работ по этапу 4 составляет **800 000 (Восемьсот тысяч)** рублей 00 коп., НДС не облагается в соответствии с ч.II глава 21 статьи 149 п.3 п.п.16 Налогового кодекса Российской Федерации.

Следует к перечислению: **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.

Работу сдал:

Проректор по НР ФГБОУ ВО «КГЭУ»


Э.В. Шамсутдинов
« » _____ 2018 г.
М.П.



Работу принял:

Исполнительный директор
ООО «Тепло-ЭнергоСервис»


Ф.А. Зарипов
_____ 2018 г.
М.П.



Handwritten mark

Handwritten mark

Заявка на изобретение

Форма № 94 ИЗ, ПМ, ПО-2016

Федеральная служба по интеллектуальной собственности
Федеральное государственное бюджетное учреждение

**«Федеральный институт промышленной собственности»
(ФИПС)**

Бережковская наб., 30, корп. 1, Москва, Г-59, ГСП-5, 125993

Телефон (8-499) 240-60-15 Факс (8-495) 531-63-18

УВЕДОМЛЕНИЕ О ПРИЕМЕ И РЕГИСТРАЦИИ ЗАЯВКИ

17.06.2019	036720	2019119014
<i>Дата поступления</i>	<i>Входящий №</i>	<i>Регистрационный №</i>

ДАТА ПОСТУПЛЕНИЯ <small>дата поступления заявки в Федеральный институт промышленной собственности</small>	(2) РЕГИСТРАЦИОННЫЙ №	ВХОДЯЩИЙ №
17.06.2019	036720	2019119014
(33) ДАТА ПЕРВОДА <small>дата первой публикации заявки</small>		
<input type="checkbox"/> (86) <small>интернациональный патент по процедуре заявки PCT</small>	АДРЕС ДЛЯ ПЕРЕПИСКИ <small>адрес для переписки заявителя, указанного в заявке</small>	
<input type="checkbox"/> (87) <small>патент по процедуре заявки PCT</small>	423450, Российская Федерация, Республика Татарстан, Альметьевский район, г. Альметьевск, ул. Суриковского, д. 17, строение 3, этаж 3 Собственность государственная г.Тел. (8-499) 531-63-18 Телефон – 810581, 794 Телефон факса – 531-63-18	
<input type="checkbox"/> (89) <small>патент по процедуре заявки PCT</small>	АДРЕС ДЛЯ СЕКРЕТНОЙ ПЕРЕПИСКИ <small>адрес для секретной переписки заявителя</small>	
<input type="checkbox"/> (91) <small>патент по процедуре заявки PCT</small>		
ЗАЯВЛЕНИЕ <small>о выдаче патента Российской Федерации на изобретение</small>		в Федеральную службу по интеллектуальной собственности Бережковская наб., 30, корп. 1, г. Москва, Г-59, ГСП-5, 125993, Российская Федерация
(54) НАЗВАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ		
СПОСОБ ВЕДЕНИЯ ВОДНО-МИМИЧЕСКОГО РЕЖИМА БАРОМЕМБРАННОЙ ВОДОПОДГОТОВИТЕЛЬНОЙ УСТАНОВКИ КОГЛОВОЙ ВОДЫ ДЛЯ КОГЛОВ СРЕДНЕГО ДАВЛЕНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПОЗИЦИИ "PCC-COMPOSITION"		
<input type="checkbox"/> (71) ЗАЯВИТЕЛЬ <small>лицо, имеющее право на выдачу патента на изобретение</small>	ИДЕНТИФИКАТОРЫ ЗАЯВИТЕЛЯ	
И.И. Соколов, г. Альметьевск, ул. Суриковского, д. 17, строение 3, этаж 3 И.И. Соколов с ограниченной ответственностью «ТатЭнерджи»	ОГРН 1131644002433 ИНН 164401603 ИНН 1644032236	
<input type="checkbox"/> (72) ИЗОБРЕТЕНИЕ <small>создано заявителем</small>	СИЛС	
<input type="checkbox"/> государственными заказчиком (без указания заказчика)	ДОКУМЕНТ <small>серия, номер</small>	
<input type="checkbox"/> исполнителем работ по:	КОД СТРАНЫ <small>код страны происхождения</small>	
<input type="checkbox"/> по договору подряда, контракту <input type="checkbox"/> муниципальное учреждение <input type="checkbox"/> заказчик работ <input type="checkbox"/> иное учреждение <input type="checkbox"/> иное учреждение	WO/IS 73.3 RU	
<input type="checkbox"/> иным способом		
(74) ПРЕДСТАВИТЕЛЬ(Ы) ЗАЯВИТЕЛЯ <small>лицо (лица), действующее от имени заявителя</small>	<input type="checkbox"/> патентный поверенный	
И.И. Соколов, г. Альметьевск, ул. Суриковского, д. 17, строение 3, этаж 3 И.И. Соколов с ограниченной ответственностью «ТатЭнерджи»	<input type="checkbox"/> представитель по патентным делам	
<input type="checkbox"/> иное учреждение <input type="checkbox"/> иное учреждение <input type="checkbox"/> иное учреждение <input type="checkbox"/> иное учреждение	<input type="checkbox"/> представитель по закону	
Адрес	Телефон	
г. Москва, Бережковская наб., 30, корп. 1, г. Москва, Г-59, ГСП-5, 125993	Факс	
	Адрес электронной почты	
	Регистрационный номер патента (по желанию)	

2406015
20 ИЮН 2019
014 403


Общее количество документов в листах	55	Лито, зарегистрировавшие документы
Из них - количество листов комплекта и изображений изделия (для промышленного образца)	0	Соколова Е.А.
Количество платящих документов	0	
<i>Сведения о состоянии депозитов по заявкам размещаются на сайте ФИПС по адресу «www.fips.ru» в разделе «Информационные ресурсы / Отчеты по заявкам»</i>		

ДАТА ПОСТУПЛЕНИЯ <small>(Дата регистрации) дата приема документов заявки</small> 17 ИЮН 2019	(21) РЕГИСТРАЦИОННЫЙ № (85) ДАТА ПЕРЕВОДА международной заявки на национальную фазу	ВХОДЯЩИЙ №
<input type="checkbox"/> (86) <small>регистрационный номер международной заявки и дата международной подачи установленного ведомством</small> <input type="checkbox"/> (87) <small>номер и дата международной публикации или международной заявки</small> <input type="checkbox"/> (96) <small>номер международной заявки и дата ее подачи</small> <input type="checkbox"/> (97) <small>номер и дата публикации европейской заявки</small>	АДРЕС ДЛЯ ПЕРЕПИСКИ <small>(почтовый адрес, фамилия и имя или наименование адреса)</small> 423450, Российская Федерация, Республика Татарстан, Альметьевский район, г. Альметьевск, ул. Сургутская, д. 17, строение 3, этаж 3 Общество с ограниченной ответственностью «Тепло-ЭнергоСервис» Телефон: +79196871774 E-mail: olesja_surgutseva@to.ru АДРЕС ДЛЯ СЕКРЕТНОЙ ПЕРЕПИСКИ <small>(указывается при подаче заявки на секретное изобретение)</small>	
ЗАЯВЛЕНИЕ в выдаче патента Российской Федерации на изобретение	В Федеральную службу по интеллектуальной собственности Бережковская наб., д. 30, корп. 1, г. Москва, Г-59, ГСП-3, 125993, Российская Федерация	
(54) НАЗВАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ СПОСОБ ВЕДЕНИЯ ВОДНО-ХИМИЧЕСКОГО РЕЖИМА БАРОМЕМБРАННОЙ ВОДОПОДГОТОВИТЕЛЬНОЙ УСТАНОВКИ КОТЛОВОЙ ВОДЫ ДЛЯ КОТЛОВ СРЕДНЕГО ДАВЛЕНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПОЗИЦИИ "TGRC-COMPOSITION"		
(71) ЗАЯВИТЕЛЬ <small>(фамилия, имя, отчество (последнее – при наличии) физического лица или наименование юридического лица (согласно учредительному документу), место и наименование или место жительства, название страны и готовый индекс)</small> Общество с ограниченной ответственностью «Тепло-ЭнергоСервис» 423450, Российская Федерация, Республики Татарстан, Альметьевский район, г. Альметьевск, ул. Сургутская, д. 17, строение 3, этаж 3 <input type="checkbox"/> изобретение создано за счет средств федерального бюджета Заявитель является: <input type="checkbox"/> государственным заказчиком <input type="checkbox"/> муниципальным заказчиком исполнитель работ (указать наименование) <input type="checkbox"/> исполнителем работ по: <input type="checkbox"/> государственному контракту <input type="checkbox"/> муниципальному контракту заказчик работ (указать наименование) Контракт от _____ № _____	ИДЕНТИФИКАТОРЫ ЗАЯВИТЕЛЯ ОГРН 1131644002533 КПП 164 401 001 ИНН 164 403 22 36 СНИЛС ДОКУМЕНТ (серия, номер) КОД СТРАНЫ (если он установлен) ВОИС ST. 3 RU	
(74) ПРЕДСТАВИТЕЛЬ(И) ЗАЯВИТЕЛЯ <small>(указывается фамилия, имя, отчество (последнее – при наличии) лица, назначенного заявителем своим полномочиями для ведения дел по поданию заявки от его имени в Федеральную службу по интеллектуальной собственности или являющегося патентом в силу закона)</small>	<input type="checkbox"/> патентный поверенный <input type="checkbox"/> представитель по доверенности <input type="checkbox"/> представитель по закону	
Фамилия, имя, отчество (последнее – при наличии) Адрес: Срок представительства (если к заявлению приложена доверенность представляющего заявителя, срок может не указываться)	Телефон: Факс: Адрес электронной почты: Регистрационный номер патентного поверенного	

Справка об использовании результатов диссертационной работы на Уфимской ТЭЦ-1

Яуаплылығы
сикләнгән йәмғиәте
**«БАШКОРТОСТАН
ГЕНЕРАЦИЯЛАУ КОМПАНИЯһЫ»**



Общество с ограниченной
ответственностью
**«БАШКИРСКАЯ
ГЕНЕРИРУЮЩАЯ КОМПАНИЯ»**

Юридический адрес:
Рихард Зорге урамы, 3-се йорт,
Өфө ҡалаһы,
Башкортостан Республикаһы, 450059

Юридический адрес:
ул. Рихарда Зорге, д. 3,
г. Уфа,
Республика Башкортостан, 450059

Почта адресы:
ур. Энергетиктар, 60
Өфө ҡалаһы,
Башкортостан Республикаһы, 450045
тел. (347) 269-46-59
факс (347) 269-45-54
tec4@bgkrb.ru

Почтовый адрес:
ул. Энергетиков, д. 60
г. Уфа,
Республика Башкортостан, 450045
тел. (347) 269-46-59
факс (347) 269-45-54
tec4@bgkrb.ru

09.09.2019 № 379/4-1411

на № _____ от _____

ФГБОУ ВО
«Казанский государственный
энергетический университет»

**Справка об использовании результатов
диссертационной работы Саитова С.Р.,
«ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ТЕХНОЛОГИИ
БАРОМЕМБРАННОГО ОБЕССОЛИВАНИЯ ВОДЫ НА ТЭС»**

В научной группе под руководством д-ра хим. наук, Чичирова А.А. (ФГБОУ ВО «Казанский государственный энергетический университет») выполняются работы по повышению эффективности баромембранных водоподготовительных установок на ТЭС.

Результаты научно-прикладных исследований имеют теоретическую и практическую значимость и приняты к использованию в подразделении филиала ООО «БГК» «Уфимская ТЭЦ-1, производственная площадка Уфимской ТЭЦ-4» для решения задачи сокращения объема сточных вод с водоподготовительной установки станции.

Заместитель главного инженера
Уфимской ТЭЦ-4, начальник пло-
щадки Уфимской ТЭЦ-1

 **Гайсин**
Венер Абилкарамович

Иск. Шабдуллин 2.2. Сул.