### МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования

«Тольяттинский государственный университет»

### АРХИТЕКТУРНО-СТРОИТЕЛЬНЫЙ

(институт)

Кафедра «Теплогазоснабжение, вентиляция, водоснабжение и водоотведение»

#### <u>08.04.01 «Строительство»</u>

(код и наименование направления подготовки)

#### «Водоснабжение городов и промышленных предприятий»

(направленность (профиль)

### МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

## на тему «Совершенствование методов подготовки добавочной воды на ТЭЦ»

Студент	С.О. Федотов	
·	(И.О. Фамилия)	(личная подпись)
Научный	В.М. Филенков	
руководитель	(И.О. Фамилия)	(личная подпись)
Консультанты		
	(И.О. Фамилия)	(личная подпись)
	(И.О. Фамилия)	(личная подпись)
Руководитель программы_	к.т.н., доцент В.М. Филенков	
	(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)	(личная подпись)
« <u> </u>	20r.	
Допустить к защите		
Заведующий кафедрой	<u>К.Т.Н., ДОЦЕНТ М.Н. КУЧЕРЕНКО</u> (ученая степень, звание, И.О. Фамилия)	(личная подпись)
« »	20 г.	(личная подпись)

Тольятти 2017

### ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
1 АНАЛИЗ СУЩЕСТВУЮЩИХ МЕТОДОВ ПРИГОТОВЛЕНИЯ	
ДОБАВОЧНОЙ ВОДЫ НА ТЕПЛОВЫХ СТАНЦИЯХ	6
1.1 Методы водоподготовки воды на тепловых станциях	6
1.1.1 Предварительная водоподготовка	7
1.1.2 Ионный обмен	
1.1.3 Мембранные технологии подготовки воды	
1.1.4. Реагентные методы подготовки воды	
1.1.5 Сущность методов осаждения	
1.2 Сравнительный анализ существующих методов водоподготовки на	
тепловых станциях	25
1.3 Существующее традиционное оборудование, применяемое в	
водоподготовке ТЭЦ	32
Вывод по первой главе	
2 АНАЛИЗ СИСТЕМЫ ВОДОПОДГОТОВКИ НА ТЭЦ Г.О. ТОЛЬЯТТИ	
2.1 Существующая технологическая схема водоподготовки	37
2.2 Оборудование, применяемое в водоподготовке ТЭЦ	
2.2.1 Осветлители	
2.2.2 Механические и Н-катионитовые фильтры	48
2.2.3 Анионитовые фильтры	
2.2.4 Декарбонизаторы	
2.3 Материалы и реагенты, применяемые в водоподготовке ТЭЦ	
2.3.1 Известковое молоко	
2.3.2 Коагулянт	75
2.3.3 Катионит КУ-2-8	
2.3.4 Леватит МР-62	77
Вывод по второй главе	
3 РАЗРАБОТКА МЕРОПРИЯТИЙ ПО УЛУЧШЕНИЮ ПОКАЗАТЕЛЕЙ	
РАБОТЫ СУШЕСТВУЮШЕЙ СХЕМЫ ВОЛОПОЛГОТОВКИ	80

	3.1 Исследование работы сооружений предварительной водоподготовки	
	3.2. Подбор флокулянтов для повышения эффективности работы системн	Ы
	водоподготовки	. 85
	3.3 Система Actiflo	. 89
	3.4 Выбор метода удаления кремниевой кислоты	. 94
	Вывод по третьей главе	. 96
7	ВАКЛЮЧЕНИЕ	. 97
(	Список использованных источников	. 98

#### **ВВЕДЕНИЕ**

Актуальность работы: Несколько веков назад люди спокойно пили из открытых водоемов, дабы утолить жажду. К сегодняшнему дню ситуация в корне изменилась. Водоёмы обросли огромным числом предприятий, загрязняющих воды промышленными отходами. Также во многие водоёмы осуществляется сброс сточных вод городской канализации. Всё это, естественно, не идёт на пользу качеству воды в реках и озёрах.

Для долгой и качественной работы технического оборудования на тепловых станциях нужна вода без примесей. Так как добавочная вода для нужд тепловых станций забирается из водоемов, то её необходимо очищать от различных солей, соединений железа, органических веществ, растворенных газов и т.д.

Вода в водоемах становится с каждым годом всё грязнее, старые системы подготовки воды на тепловых станциях уже плохо справляются со своими задачами. Следовательно, совершенствование методов подготовки добавочной является важной и актуальной задачей.

Объект исследования: система приготовления добавочной воды тепловых станций.

**Предмет исследования:** эффективность старых и новых систем подготовки добавочной воды.

**Целью работы** является изучение сегодняшних методов приготовления добавочной воды на тепловых станциях и их совершенствование.

Для реализации цели поставлены следующие научно-технические задачи:

-Ознакомиться с существующими методами приготовления добавочной воды и их анализ.

-Рассмотреть опыт применения реноваций в городе Тольятти.

- -Проанализировать систему подготовки воды на ТЭЦ.
- -Разработать рекомендации по повышению эффективности систем приготовления добавочной воды на ТЭЦ.
- -Оценить эффективность внедрения современных методов подготовки воды.

#### Научная новизна заключается в:

- Теоретическом обосновании существующих схем водоподготовки,
   применяющих на энергетических предприятиях;
- Анализе работы имеющейся на ТоТэц системы водоподготовки и поиске возникающих при процессе обработки воды проблем;
- Разработке вариантов решения проблем, имеющихся на ТЭЦ г.
   Тольятти.

**Практическая значимость работы** заключается в том, что предлагаемые конструктивные решения позволят оптимизировать работу ВПУ и сократить расходы на чистку аппаратов.

**Личный вклад автора** состоит в обосновании темы, цели, задач и разработке конструктивных решений в целях оптимизации рабочего процесса очистки воды в химическом цехе.

**На защиту выносятся:** действующая схема водоподготовки тольяттинской ТЭЦ.

**Апробация работы.** Результаты работы представлены в сборниках трудов:

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 3 глав, общих выводов, библиографии из 94 наименований. Общий объем работы 101 стр., включая 6 иллюстраций и 7 таблиц.

### 1 АНАЛИЗ СУЩЕСТВУЮЩИХ МЕТОДОВ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ДОБАВОЧНОЙ ВОДЫ НА ТЕПЛОВЫХ СТАНЦИЯХ.

#### 1.1 Методы водоподготовки воды на тепловых станциях

Водоподготовительная установка (ВПУ) на ТЭЦ призвана восполнять потери водного теплоносителя в основном контуре. Существует большое количество возможных вариантов схем водоподготовки для получения обессоленной воды на ТЭЦ. Наибольшее распространение в нашей стране получила технология химического обессоливания на базе прямоточных ионитных фильтров. Эта технология применяется уже несколько десятилетий и показала себя вполне надежной для вод малой и средней минерализации. Для вод с высокой минерализацией или при повышенном содержании органических соединений используют термическое обессоливание[1].

В природной воде постоянно отмечается рост загрязненности техногенными органическими соединениями: удобрениями, ядохимикатами, нефтепродуктами и т.д. Традиционные химические технологии водоподготовки удаляют эти загрязнения недостаточно эффективно, что приводит к образованию в конденсатно-питательном тракте потенциально кислых веществ, и, как следствие, к многочисленным фактам нарушения ВХР.

Ужесточение экологических требований к сточным водам водоподготовительных установок, с одной стороны, ухудшение качества обрабатываемой воды, с другой, удорожание реагентов, ионитов, а также высокие эксплуатационные затраты привели к необходимости совершенствования традиционных технологий и созданию новых схем обессоливания[2].

Для России, особенно для северных и центральных её регионов, ионирование и обессоливание с помощью мембранных фильтров являются

основными технологиями в очистке вод небольшой минерализации с высоким показателем органических примесей.

#### 1.1.1 Предварительная водоподготовка

Как показывает опыт, предочистка воды играет определяющую роль в очистке воды в целом. Чем эффективнее будет предварительная очистка, тем меньше ресурсов, как экономических, так и технических, потребуется на след ующих этапах ХВО. Для каждого конкретного производства разрабатывается своя система предварительной очистки. К наиболее популярным на ТЭЦ сис темам относятся: флотация, применение дисковых, кассетных и сетчатых фильтров, коагуляция в осветлителях.

## Системы водоподготовки с предварительно очисткой воды на установках напорной флотации.

В камере флотации посредством выделения из воды пузырьков воздуха происходит сепарация жидкости и твёрдой фазы (продукты коагуляции). Для достижения эффекта флотации в воду добавляют коагулянты и флокулянты. осуществляется Ввод коагулянта посредством подающий вреза трубопровод. При температуре воды менее 19,9 °C для осуществления процесса коагуляции более рациональным решением будет установка дополнительной камеры. Флокулянт вводится перед началом процесса флотации. Микропузырьки создаются при помощи сатуратора, который осуществляет циркуляцию воды. Циркуляция составляет 0,2 - 0,25 от расчетной производительности флотатора. Вода на циркуляцию и воздух поступают в сатуратор с одинаковым давлением. Насыщенная воздухом вода на выходе ИЗ распределительной системы флотатора выделяет микропузырьки[3].

Зарубежные производители водоочистного оборудования иногда устанавливают в нижней секции камеры флотации флотофильтр, резервуар, загруженный слоями фильтрующего элемента. Флотаторы сыскали наибольшую популярность на энергетических предприятиях северо-запада

нашей страны. Также имеется опыт применения флотофильтров – на «Хабаровской НПЗ» установлен флотофильтр maricellRJ(KLC40).

К преимуществам систем флотации можно отнести их небольшие размеры. Флотаторы эффективнее осветлителей справляются с лёгким и рыхлым шламом. В флотошламе обычно низкое содержание влаги, поэтому он хорошо поддаётся дальнейшей дегидратации. Использование флотофильтров позволяет снизить мутность воды с 1 NTU до 0,2 NTU и массовую концентрацию взвешенных веществ с 5 мг/дм<sup>3</sup> до 0,2 мг/дм<sup>3</sup>. Системы флотации рекомендуется использовать при высокой цветности и малой мутности воды[4-6].

Если продолжить сравнение флотаторов с осветлителями зарубежного производства, то они сложнее в устройстве и имеют более высокую цену. Здесь речь пойдет уже о недостатках флотационных систем. К ним также можно отнести повышенное энергопотребление при низкой нагрузке. Кроме того, во время проектирования не стоит забывать о малых габаритах флотаторов, что затрудняют установку высотного водоподготовительного оборудования.

## Системы фильтрации с использованием сетчатых, дисковых и кассетных фильтров.

В настоящее время на электростанциях всё большее применение находят фильтры, сетчатые и дисковые. Их устанавливают как первую ступень очистки перед ультрафикацией, часто пытаются сделать полноценной ступенью водоочистки. У блочно-модульных фильтров огромное количество преимуществ, в число которых входят и малые габариты, и малое потребление воды на регенерацию, и, в конце концов, простота конструкции.

Не так давно на рынке появились новые кассетные фильтры от компании Amiad. Фильтры имеют необычную конструкцию. Для своих

небольших габаритов оборудование выдает хорошую производительность. Процесс промывки фильтров полностью автоматизирован, подробная анимированная модель выставлена на сайте компании. На собственные нужды фильтр потребляет всего 1% общего расхода воды[7].

Однако, такой низкий процент потребления достигается лишь при фильтрации чистой воды. Худшие результаты получились при испытаниях на реке Москва: фильтры очень быстро забивались, а очистка занимала больше времени, чем сам фильтроцикл.[8] Не смотря на это, несколько компаний, специализирующихся на производстве водоочистных установок, увидели в кассетных фильтрах неплохую замену ультрафильтрации и активно продвигают их.

Несмотря на большую популярность кассетных фильтров среди ряда компаний, эти системы непригодны в качестве полноценных ступеней предочистки воды. Применение сетчатых фильтров перед ультрафикацией Дело блочно-модульные также сомнительно. В TOM, ЧТО справляются только с относительно чистой водой и предназначены для удаления грубодисперсных примесей[9]. Однако вода большей части водоемов имеет воду, в состав которой входят нерастворенные и коллоидные вещества органического и неорганического происхождения. Еще одной проблемой является недопустимость добавления реагентов, обусловленная конструкцией фильтров. А очистка фильтров требует их разборки и ручной чистки, что приводит к простою всей водоподготовительной установки.

Хочется надеяться, что неоправданное применение сетчатых фильтров в качестве предварительной ступени перед установками ультрафильтрации останется в прошлом. Дисковые фильтры с максимальным диаметром задерживаемых частиц 200 мкм в настоящее время являются неписаным «стандартом» для защиты установок ультрафильтрации на системах водоподготовки энергетических объектов. Они обеспечивают качественную очистку воды от грубодисперсных загрязнений с широким спектром

диаметров частиц и стабильную работу при малом потреблении воды на собственные нужды. При ухудшении качества исходной воды, например в паводок, удельный расход воды на их собственные нужды увеличивается до 5 %.

Длительный опыт применения кассетных фильтров в производственных масштабах пока не накоплен.

## Системы водоподготовки с предварительной очисткой воды путём её коагуляции в осветлителе с микропеском (ОМП).

Исходная вода, нагретая до температуры в диапазоне 20 до 25°C, поступает в осветлитель с взвешенным в вихревом слое микропеском ОМП допускает быстрое изменение его гидравлической нагрузки и не требует точного регулирования температуры исходной воды[10]. Технологическая эффективность осветлителя высока, затраты коагулянта для ОМП меньше, чем для типового осветлителя с взвешенным слоем шлама. Затраты микропеска обычно не превышают 3 г/м3 обработанной воды. При производительности установки 500 м³/ч или 4000000 м³/год годовое потребление микропеска составляет всего 12 тонн. При поставке импортного песка годовые затраты на его досыпку составят таким образом 250-300 тыс. рублей[11,12].

Недостатками ОМП являются его потребность в микропеске и необходимость использования шламовых насосов специального Ориентировочный противоэрозионного исполнения. срок службы футерованных насосов с большим зазором между рабочим колесом и корпусом насоса составляет 5 лет. Это же касается и гидроциклона, сделанного из полиуретана. ОМП нашли применение на зарубежных системах водоподготовки. Один из них прошёл успешные испытания в России.

Из изложенного выше следует, что с учётом накопленного производственного опыта в настоящее время наиболее предпочтительны

комбинированные технологические схемы с применением осветлителей на стадии предочистки исходной воды.

При возведении осветлителей на ТЭЦ часто упускают из внимания исходной воды. свойства и качество Осветлители, построенные на предприятиях – это, В большинстве российских своем, сооружениях, пуск и наладка которых требует больших усилий. Их номинальная производительность оказывается на порядок выше существенным недостатком. Поэтому располагаемой, что является увеличение располагаемой производительности, обеспечение высокого качества выдаваемой воды при повышении темпов переходных химических процессов являются приоритеными задачами совершенствования осветлителей

Использование флокулянтов поможет добиться поставленных задач, опыт их применения является успешным, как в мировой, так и в отечественной практике. Применение флокулянта позволяет увеличить располагаемую мощность осветлителей и укрупнить мелкий шлам, который образуется посредством коагуляции и выносится в баки осветленной воды отсутствии флокулянтов. Стоимость обработки воды увеличивается, но незначительно. Но более эффективны для повышения производительности конструктивные изменения. Примером разработанный ВТИ способ реконструкции типовых осветлителей в соответствии с ТУВТИ 37.001-2006[13].

Другим решением для улучшения работы осветлителя является рециркуляция активного шлама. Компанией «Гидроникс» на основе осветлителя ВТИ был разработан осветлитель нового поколения ОРАШ с установленным гидроэлеватором, который и отвечает за рециркуляцию шлама внутри осветлителя. В реконструированных осветлителях шлам отбирается из верхней активной зоны и возвращается в трубопровод с помощью циркуляционных насосов. Возврат активного шлама способствует

улучшению процесса коагуляции, так как он уже содержит в себе химические реагенты. Время хлопьеобразования заметно уменьшается. В целях улучшения качества воды после коагуляции и предотвращения выноса мелкого шлама следует также предусмотреть установку тонких разграничивающих пластин – ламелей.

Реконструкция осветлителей осуществляется на основе корпуса образца. Они оснащаются современным оборудованием и подготавливаются в соответствии с текущими стандартами качества водоподготовки. Подобные автоматизированные осветлители расположены на Первомайской ТЭЦ ТГК-4 и Ачинском НПЗ и др.

На стадии расчетов для реконструкции осветлителей важно учитывать параметры исходной воды и свойства реагентов, которые планируется использовать, иначе могут возникнуть затруднения при вводе в работу[14]. Не следует забывать о том, что угольная кислота, и так в достатке присутствующая в исходной воде большинства электростанций, при повышенной дозе коагулянта увеличивает свою концентрацию и приводит к флотации шлама по причине образования пузырьков газа. При добавлении 0,8 мг-экв/дм<sup>3</sup> сульфата алюминия в 10 м<sup>3</sup> выделяется порядка 200 дм<sup>3</sup> углекислоты. Флотация и вынос шлама являются проблемой на многих электростанциях. Но их можно предотвратить с помощью утяжеления шлама.

В целях повышения процессов хлопьеобразования минеральные коагулянты используют совместно с органическими. Они называются комбинированными коагулянтами. Их использование уменьшает нагрузку на анионитные фильтры и позволяет уменьшить дозу щелочи. Примение комбинированных коагулянтов уже имеет положительный опыт, но требуются более тщательные исследования и экперименты. Также, для улучшения коагуляции иногда используют зернистые присадки. Примерами таких присадок являются перлит и кварцевый песок. Следовательно, применение новейших моделей, кардинально отличающихся от применяемых

российских энергетических предприятиях осветлителей, является наиболее перспективным решением. Такие отличия имеет, например, осветлитель для коагуляции с микропеском, взвешенным в вихревом слое. Микропесок обеспечивает проведение интенсивной контактной коагуляции и быстрое осаждение её продуктов. ОМП допускает быстрое изменение его гидравлической нагрузки и не требует точного регулирования температуры исходной воды[15]. Габариты ОМП значительно меньше, чем габариты осветлителя с зоной взвешенного шлама. Технологическая эффективность ОМП высока, затраты коагулянта для него и, следовательно, ионная нагрузка на анионитные фильтры при последующем обессоливании осветлённой воды, меньше, чем для типового осветлителя с взвешенным слоем шлама. Кварцевый песок легко подвергается измельчению и в достаточной степени стоек к истиранию в вихревом слое. Сопутствующее этим затратам увеличение массы образующегося осадка может быть компенсировано меньшим шламообразованием вследствие уменьшения рабочей коагулянта.

#### 1.1.2 Ионный обмен

Суть ионного обмена состоит в пропуске воды, прошедшей предварительную очистку, через слой катионита или анионита, материалы, способные соответственно обменивать катионы и анионы. Материал, из которого состоит фильтрующий слой, практически нерастворим в воде, но активно взаимодействует с ионами, содержащимися в исходной воде. Необходимая форма ионита достигается при помощи регенерации.

Регенерация катионитов растворами хлорида натрия, серной кислоты, хлорида аммония приводит к образованию натриевой, водородной и аммонийной форм, которые условно обозначаются как: NaR, HR, NH<sub>4</sub>R.

Суть процесса катионирования состоит в обмене ионов кальция и магния на ионы Na<sup>+</sup>, H<sup>+</sup> или NH<sub>4</sub> при прокачке исходной воды через катионит, прошедший регенерацию[16].

Аниониты, отрегенерированные щелочью (NaOH и др.), образуют Если гидроксильную форму, условно обозначенную ROH. отрегенерированный анионит пропускать раствор кислоты, например HCl, произойдет реакция обмена анионов (анионирование) и осуществится взаимная нейтрализация ионов Н (кислоты) и ионов ОН, вытесненных анионами из анионита. По своей химической природе все катиониты являются кислотами, все аниониты — основаниями. В зависимости от состава функционально активных групп катиониты подразделяют на сильно-, средне- и слабокислотные, a аниониты на сильно-, средне- и По слабоосновные. СВОИМ свойствам технологическим ОНИ имеют существенные различия[17,18].

Сильноосновными анионитами улавливаются только анионы слабых кислот, за «отлов» анионов сильных кислот отвечают слабоосновные аниониты.

На водоподготовительных установках ТЭЦ чаще всего применяются сульфоуголь и катиониты Ку-1 и КУ-2. Последние отличаются своей термостойкостью, сильной кислотностью, применяются при рН воды меньше 7. Слабокислотные катиониты, такие как КБ-4, применяются при рН>7.

#### **Na-катионирование**

Метод Na-катионирования основан на предварительной регенерации катионита хлоридом натрия и последующем пропуске исходной воды черед отрегенерированный NaR катионит. Ниже приведены реакции, протекающие при применении данного метода катионирования:

$$2NaR + Ca(HCO_3)_2 = CaR_2 + 2NaHCO_3;$$
 
$$2NaR + Mg(HCO_3)_2 = MgR_2 + 2NaHCO_3;$$
 
$$2NaR + CaCl_2 = CaR_2 + 2NaCl;$$
 
$$2NaR + CaSO_4 = CaR_2 + Na_2SO_4;$$
 
$$2NaR + MgCl_2 = MgR_2 + 2NaCl;$$

 $2NaR + MgSO_4 = MgR_2 + Na_2SO_4,$ 

где NaR, CaR<sub>2</sub>, MgR<sub>2</sub> - солевые формы катионита.

При приведенных выше реакциях анионный состав воды остается постоянным, но на смену катионам  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$  поступают ионы положительно заряженного натрия.

Для глубокого умягчения воды целесообразно осуществлять Nакатионирование в две ступени, при такой схеме остаточная жесткость фильтрата стабильно держится ниже отметки 0,01 мг-экв/л. При схеме с одной ступенью остаточная жесткость обработанной воды составит 0,1 мгэкв/л, но при увеличенном расходе хлорида натрия на регенерацию можно добиться результата, близкого к результату двухступенчатой схемы[19-21].

Следовательно, решение о применении той или иной схемы нужно принимать в зависимости от того, какого качества воды необходимо достигнуть. Для котельных ТЭЦ больше подходит Na-катионирование в две ступени.

Na-катионирование целесообразно применять в целях умягчения маломутных подземных вод, либо предварительно обработанных вод, прошедших коагуляцию в осветлителе.

Основными параметрами для расчета ступеней Na-катионитных фильтров являются производительность оборудования, показатели жесткости исходной воды и самого фильтрата.

Как уже было отмечено выше, жесткость при двухступенчатом катионировании составляет менее 0,1 мг-экв/л. При одной ступени она принимается в зависимости от требований потребителя. Расчет фильтров начинается с определения их диаметра и зависит от мягкости исходной воды[22,23]. Выбор диаметра фильтров для высокоминерализированной жидкости зависит от числа регенераций, для мягких вод главным фактором является показатель скорости фильтрования.

#### Н-катионирование

Этот метод обработки воды основан на пропуске исходной воды через Н-форму катионита. Но сначала катионит проходит регенерация кислотой. При Н-катионировании катионы исходной воды заменяются ионами водорода.

Реакции, протекающие при Н-катионировании:

 $2HR + Ca(HCO_3) = 2CaR_2 + 2H2O + 2CO_2;$ 

 $2HR + Mg(HCO_3)_2 = MgR_2 + 2H_2O + 2CO_2;$ 

 $2HR + CaCl_2 = CaR_2 + 2HCI;$ 

 $2HR + MgSO_4 = MgR_2 + H_2SO_4;$ 

HR + NaCl = NaR + HCl;

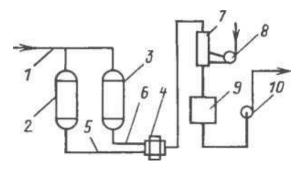
 $2HR + Na_2SO_4 = 2NaR + H_2SO_4$ .

Наряду с вышеприведенными реакциями протекает процесс вытеснения из катионита ранее поглощенных ионов  $\mathrm{Na^{+}}$  ионами  $\mathrm{Ca^{2+}}$  и  $\mathrm{Mg^{2+}}$ , вследствие чего катионит по ионам  $\mathrm{Na^{+}}$  истощается быстрее, чем по ионам  $\mathrm{Ca^{2+}}$  и  $\mathrm{Mg^{2+}}$ , которые, являясь 2-валентными, сорбируются катионитом лучше. Из-за неодинаковой сорбируемости ионов различной природы их «проскок» в фильтрат происходит неодновременно[24].

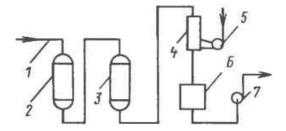
Если обрабатываемая вода является природной, при замене катионов ионами водорода до «проскока» Na<sup>+</sup> содержатся только кислоты, а кислотность фильтрируемой жидкости равна сумме концентраций сульфатов и хлоридов.Н-катионирование помогает снизить кислотность воды за счет увеличения концентрации натрия.

Технология Н-катионирования достаточно гибкая и может подстраиваться под параметры исходной воды и требования к качеству конечного продукта. К примеру, в схемах химического обессоливания может осуществляться водород-катионирование, если целью является удаление Na<sup>+</sup>. На рисунке 1.1 показана схема параллельного H-Na-катионирования, она применяется для обесщелачивания обрабатываемой жидкости[25]. Но более

широкое распространение получила схема водород-катионирования с «голодной» регенерацией, продемонстрированная на рисунке 1.2.



1 - исходная вода; **2** - Н-катнонитные фильтры **3** - Na катионитные фильтры; **4** - смеситель; **5** - Н-шованная вода, **6** - Na-катно зованная вода; **7** - декарбонизатор; **8** - вентилятор к декарбонизатору; **9** - бак декарбонизированной воды; **10** - насос Рис 1.1. Схема параллельного Н — Na-катионирования



1 — исходная вода; 2 Н-катнонитные фильтры с «голодной» регенерацией; 3 — буферные (нерегенернруемые фильтры; 4 — декарбонизатор; 5 — вентилятор к декарбонизатору; 6 — бак декарбонизированной воды 7 — насос Рис. 1.2. Схема Н катионирования с «голодной» регенерацией фильтров

#### H-катионирование с «голодной» регенерацией фильтров

Далее рассмотрим процесс водород-катионирования с «голодной» регенерацией и выявим отличия от обычного Н-катионирования. При обычном катионировании удельный расход кислоты на регенерацию превышает теоретически необходимый в 2-3 раза. Лишняя кислота вместе с продуктами регенерации сливается из фильтра[26,27]. При голодной регенерации такого переизбытка кислоты нету, удельный расход соответствует теоретическому. Катионитом задерживаются ионы раствора серной кислоты, удельный расход которой составляет 50 г/г-экв. Поэтому продукты регенерации и обработанные воды не содержат кислоты. Основное отличие водород-катионитных фильтров c «голодной» регенерацией заключается в том, что в Н-форму переводятся только верхние слои катионита, в то время как нижние слои остаются в солевых формах. В обычных Н-катионитых фильтрах все слои катионита переходят в водородную форму.

В верхних слоях катионита, отрегенерированного «голодной» нормой кислоты, при работе фильтра имеют место все реакции ионного обмена. В нижележащих, неотрегенерированных слоях катионита ионы водорода образовавшихся минеральных кислот обмениваются на ионы  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  и  $Na^+$  по уравнениям:

 $CaR2 + 2HCl=2HR + CaCl_2;$ 

 $MgR_2 + H_2SO_4 = 2HR + MgSO_4;$ 

NaR + HC1 = HR + NaCl,

т. е. происходит нейтрализация кислотности воды и при этом восстанавливается ее некарбонатная жесткость, а зона слоя, содержащего ионы  $H^+$ , смещается постепенно книзу.

Так как содержащаяся в воде угольная кислота является слабой, в реакциях ионного обмена она может участвовать лишь после удаления сильных кислот. В самых нижних слоях фильтра этот процесс завершиться до полного восстановления карбонатной жесткости не успевает. Поэтому фильтрат имеет малую карбонатную жесткость (численно она равна щелочности) и содержит много углекислоты. К моменту окончания рабочего цикла фильтра ионы водорода, введенные в катионит[28].

при регенерации, полностью удаляются из катионита в виде  $H_2CO_3$ , которая находится в равновесии с дегидратированной формой  $CO_2$  ( $H_2CO_3$  " $CO_2 + H_2O_3$ ).

Технология Н-катионирования «голодной» регенерацией c обеспечивает получение фильтрата c минимальной щелочностью (исключение сброса кислых стоков при регенерации и кислого фильтрата в рабочем цикле). Она рекомендована для обработки природных вод определенного состава и при использовании катионита средне-ИЛИ слабокислотного типа при условии правильного осуществления режима регенерации.

При «голодной регенарации» для предотвращения проскоков серной кислоты слой катионита засыпается до отметки в два метра, а скорость фильтрования устанавливается равной 40 м/ч. При соблюдении данных условий также можно избежать колебаний уровня щелочности внутри системы. Регенерацию некоторых разновидностей фильтров, например, буферных, запрещается проводить с помощью раствора серной кислоты. Промывка таких фильтров осуществляется осветленной водой[29].

Эффективность очистки воды в процессе водород-катионирования напрямую зависит от содержания натрия в очищаемой воде. При малой концентрации этого металла общая жесткость фильтрата остается практически неизменной на протяжении всего рабочего цикла фильтра, показатель общей щелочности также остается на начальном уровне[30,31]. При большом содержании натрия, щелочность очень нестабильна, сначала понижается, потом возрастает. Средний её показатель значительно выше при большем содержании натрия.

#### **NH**<sub>4</sub>-катионирование

При данном виде катионирования регенерацию целесообразно осуществлять при помози солей аммония. Ион аммония, который содержит в себе катион, обменивается на катионы кальция, магния И натрия, содержащиеся исходной воде. Реакции, протекающие В при катионированнии:

$$2NH_4R + Ca(HCO_3)_2 = CaR_2 + 2NH_4HCO_3;$$
  
 $2NH_4R + Mg(HCO_3)_2 = MgR_2 + 2NH_4HCO_3;$   
 $2NH_4R + CaC1_2 = CaR_2 + 2NH_4C1;$   
 $2NH_4R + MgSO_4 = MgR_2 + (NH_4)_2SO_4;$   
 $NH_4R + NaC1 = NaR + NH_4C1.$ 

Щелочность при данном виде катионирования не изменяется, но при этом вода умягчается. Соли аммония, образующиеся в фильтрате в результате данной реакции, соответствуют анионам очищаемой воды[30].

Разложение соли аммония при нагревании можно представить в следующем виде:

$$NH_4HCO_3 = NH_3 + H_2O + CO_2;$$
  
 $NH_4C1 = NH_3 + HC1;$   
 $(NH_4)_2SO_4 = 2NH_3 + H_2SO_4.$ 

Для надежной работы котлов в воде должны оставаться кислоты HCl и  $H_2SO_4$ , иначе высок риск образования коррозии. Во избежание химического разрушения пищевого тракта котлов вместе с  $NH_4$ -катионированием применяют Na-катионирование, в процессе которого образуется бикарбонат натрия[33]. А из него в самом котле получаются едкий натр и сода:

$$2NaHCO_3=Na_2CO_3+H_2O+CO_2;$$
  
 $Na_2CO_3+H_2O=2NaOH+CO_2.$ 

Углекислота уносится паром, а  $Ma_2CO_3$  и NaOH нейтрализуют кислотность воды, появляющуюся при термическом разложении солей аммония. Чтобы предотвратить чрезмерное снижение щелочности котловой воды, сочетание  $NH_4$ -катионирования с Na-катионированием осуществляют с расчетом получить в умягченной воде концентрацию ионов  $HCO_3$  на 0,3- -0,7 мг-экв/л больше концентрации ионов аммония[31].

Процессы аммоний- и натрий-катионирования осуществляются параллельно или совместно, выбор схем, опять же, обуславливается качеством очищаемой воды.

#### 1.1.3 Мембранные технологии подготовки воды.

Принцип мембранных процессов, широко применяемых в очистке воды, состоит в пропускании исходной воды через полупроницаемую мембрану.

Очень часто для схем водоподготовки выбираются мембраны. Суть мембранных процессов очень проста. Исходная вода поступает в полупроницаемую мембрану, где задерживаются примеси, размер молекул которых меньше пор мембраны. Фильтрат продолжает своё движение к потребителю, а концентрат задержанных мембраной примесей сливается в дренажную систему. Таким образом, происходит разделение на 2 потока[32]. Значительным плюсом мембран является сохранение высокого качества очищенной воды даже при ухудшении исходной. При этом примеси не накапливаются, а сразу сливаются в дренаж. Это исключает возможность загрязнения ими очищенной воды.

Основываясь на составе исходной воды, подбирают мембраны с подходящим размером пор. Мембраны имеют следующую классификацию:

- микрофильтрационные мембраны,
- ультрафильтрационные мембраны,
- нанофильтрационные мембраны,
- обратноосмотические мембраны.

Самые большие поры у микрофильтрационных мембран, а самые маленькие — у обратноосмотических. При уменьшении пор мембраны увеличивается сопротивление, оказываемое потоку, поэтому для обратного осмоса потребуется обеспечить наибольшее давление[33].

Для уменьшения мутности воды, то есть удержания взвеси и коллоидных частиц, используются микрофильтрационные мембраны. Размер пор 0,1-1,0 мкм подходят для установок грубой и предварительной очисток.

Ультрафильтрационные мембраны применяются для удаления бактерий, вирусов и коллоидных частиц. Несомненным плюсом этих мембран является неизменность минерального состава исходной воды при проходе через фильтр[34,35].

Нанофильтрациооные мембраны способны задерживать соли и органические соединения. Размер пор колеблется от 0,01 до 0,001 мкм.

И наконец, самые узкие поры имеют мембраны обратного осмоса. Поэтому выбор энергетических предприятий часто останавливается именно на них. Обратноосмотические мембраны снижают цветность, задерживают практически все соли и органические вещества, содержащиеся в воде. Эффективность улавливания у данного типа мембран составляет 99%[3,36,37].

#### 1.1.4. Реагентные методы подготовки воды.

Суть реагентного метода водоподготовки заключается в образовании новых веществ за счет реакции солей жесткости и другого вещества. За счет этой химической реакции соли жесткости становятся малорастворимыми, выпадает осадок, который затем удаляется в дренажную систему.

В результате химической реакции образуется осадок, который прилипает к стенкам. В этом и заключается главная проблема данного метода, так как удалить этот осадок очень сложно. Да и качество воды оставляет желать лучшего[38].

Еще одним вариантом для энергетических предприятий является применение смолы в катионных фильтрах. Дело в том, что в смоле содержится огромное количество натрия, который не держится в структуре геля и сразу вступает в реакцию с солями жесткости. Реакция протекает естественным путем, дополнительные катализаторы не нужны[2,39,40]. Но у такой смолы есть существенный недостаток. Через несколько фильтроциклов заканчивается весь натрий.

На электростанциях катионные фильтры используются без остановки на протяжении длительного времени. Поэтому устанавливают несколько очередей фильтров, чтобы во время работы одних другие регенирировались[41]. Отходы таких водоочистных установок токсичные,

утилизируются только на основании заключенного соглашения, что приносит немало неудобств.

Еще одним недостатком является узкая специализация реагентых установок, они предназначены лишь для умягчения. При многократном прохождении воды сквозь фильтр вода насыщается натрием, но удаляются практически все соли.

#### 1.1.5 Сущность методов осаждения

Методы осаждения основаны на химическом или термическом воздействии на вредные примеси, присутствующие в воде. В результате этого образуются новые вещества, плохо растворимые в воде, которые выпадают в осадок и легко удаляются из воды. При реагентном вмешательстве примеси приобретают твердое состояние, отстаиваются и отфильтровываются. Данный метод в основном применяется для осветления исходной воды[42].

Методы осаждения применяются для удаления катионов  $Ca^+$  и  $Mg^+$  при помощи анионов карбоната  $CO_3^{2-}$  и гидроксида. В результате образуются плохо растворимые в воде соединения, карбонат кальция и гидрат окиси магния, выпадающие в осадок.

Для стимуляции образования анионов и увеличения их общей концентрации в воде, добавляют растворы извести, едкого натра и карбоната натрия. В результате такого реагентного вмешательства ионы Ca<sup>+</sup> и Mg<sup>+</sup> чаще сталкиваются с ионами карбоната и гидроксида, перестает соблюдаться молекулярное равновесие в жидкости, образуется и выпадает осадок.

Повышенное содержание в воде ионов гидроксида приводит к преобразованию ионов из бикарбонатных в карбонатные. Оторвавшийся ион водорода образует в соединении с гидроксильным ионом молекулу воды[43].

Щелочность воды определяется содержанием в ней ионов  $CO_3^{2-}$  и  $OH^-$ . Чем больше в воде данных ионов, тем меньше растворимость в воде гидроксида магния и карбоната кальция. Из вышеизложенного следует

вывод: чем выше щелочность воды, тем более глубокое умягчение возможно произвести методом осаждения[44].

Тем не менее, умягчения воды, достаточного для энергетического производства, методом осаждения не достигается. Дело в том, что не всегда обеспечиваются необходимые требования для завершения процесса образования осадка внутри установки. Этот процесс может продолжиться уже в баке осветленной воды. Также следует отметить, что карбонат кальция и гидроксид магния не являются гидрофобными и некоторый процент всё же растворяется в воде.

В осадительных установках происходят процессы коагуляции, обескремнивание и умягчение воды. Обескремнивание необходимо для подготовки воды к использованию в котлах, из неё удаляются соединения кремниевой кислоты, находящиеся в жидкости в виде коллоидной кремневки и ионов SiO<sub>3</sub>. При недостаточном удалении из воды данных соединений в котле откладываются силикатные отложения, которые трудно поддаются чистке.

В процессе коагуляции и известкования удаляется порядка 20-30% всех соединений кремниевой кислоты. Для более глубокой очистки в воду добавляют быстро твердеющее вяжущее вещество, каустический магнезит[45].

Очень эффективным методом обезжелезивания является хлорирование. Оно применяется на предприятиях нашей страны с начала прошлого века. При использовании хлора разрушаются все органические соединения железа, переходящие впоследствии в форму трёхвалентного железа, которое в свою очередь хорошо поддаётся гидролизу. Применение хлора обеззараживает воду, снижает щелочность до 0,02 ммоль/л, уменьшает до 0,1 мг/л содержание железа, продукты которого выпадают в осадок. Помимо этого  $Cl_2^-$  окисляет двухвалентный марганец, при этом происходит разрушение сернистого водорода  $H_2S$ .

Доза хлора определяется на основании данных о содержании в исходной воде железа и составляет обычно 5-20 г/м<sup>3</sup>.

Наиболее распространенным методом обработки воды хлором является схема с хлораторами, в котором идет процесс поглащения газообразного хлора водой. Главным недостатком этого метода хлорирования является затруднительная транспортировка, а также размещение и хранение на территории токсичного хлора.

Альтернативным способом хлорирования является применение раствора гипохлорита натрия. Данный приём с каждым годом применяется всё более широко. Им пользуются не только на энергетических предприятиях, но даже в целях водоснабжения частных домов[46].

Химический метод получения:

$$2 \text{ NaOH} + \text{Cl}_2 = \text{NaClO} + \text{H}_2\text{O} + \text{NaCl},$$

Электрический метод:

$$H_2O + NaCl = NaClO + H_2$$
.

Уравнение окисления двухвалентного железа:

$$NaClO + 2 Fe(HCO_3)_2 + H_2O = 2 Fe(OH)_3 + 4 CO_2 + NaCl.$$

Расчет необходимой дозы гипохлорита натрия проводится на основании данных о его расходе на демангацию, обеззараживание (если оно необходимо) и удаление серистого водорода. Раствор гипохлорита является щелочным, подкисления воды при окислении соединений железа не наблюдается, что является важным фактором для стабильной работы филтров.

# 1.2 Сравнительный анализ существующих методов водоподготовки на тепловых станциях.

Предназначение водоподготовительных установок заключается в подпитке основного контура. Разнообразие существующих методик

водоподготовки на энергетических объектах впечатляет. В России наиболее широко используется технология химического обессоливания при помощи анионитных и катионитных фильтров. Этод метод применяется для мало- и среднеминерализованных вод. Термическое обессоливание применяется при большой концентрации органических соединений и при высокой минерализации.

В условиях повышенного содержания органических соединений и небольшой концентрации солей, что характерно для вод центральной и северной частей нашей страны, наиболее удачными технологиями являются: противоточное ионирование и деминерализация при помощи мембран. Такие водоподготовительные установки применяются на Калининской АЭС, Дзержинской АЭС и многих других[47-50]. В последнее время при реконструкции старых ВПУ или установке новых всё чаще прибегают к использованию импортного оборудования.

На ТЭЦ-ЭВС-2 водоподготовительная установка была изменена в соответствии с технологией Schwebett. Реконструкция установки была произведена в целях более глубокого умягчения. Исходная вода забирается из реки Щексна. Схема включает в себя однокамерные механические фильтры в количестве двенадцати штук для осветления воды и 4 Naкатионитных противоточных фильтра. Максимальная производительность однокамерного фильтра —  $145 \text{ m}^3/\text{ч}$ , а Na-катионитового фильтра — 585 ${\rm M}^3/{\rm H}[51]$ . Каждый из четырех катионитовых фильтров обустроен дренажными системами «ложное дно» И колпачковыми элементами (полностью перекрывают поперечное сечение аппарата), чье количество переваливает за тысячу.

Фильтр загружен катионитом C-100 (объем ионита  $-30 \text{ м}^3$ : 10 внизу и 20 сверху) с плавающим слоем инерта. По результатам лабораторных исследований и промышленных испытаний было установлено, что данный катионит устойчиво работает с рабочей обменной емкостью Ep = 1200-1400

г-экв/м<sup>3</sup> при удельном расходе соли на регенерацию 100 г/г-экв. При нагрузке в диапазоне 170–500 м<sup>3</sup>/ч на один фильтр (скорость фильтрации до 50 м/ч, диаметр 3,8 м) жесткость умягченной воды держится на уровне 2 мкг-экв/дм<sup>3</sup>. Первые фильтроциклы составили 25000 м<sup>3</sup>, через год фильтроцикл снизился до 18000-20000 м<sup>3</sup>[52].

У фильтров предусмотрена полная автоматизация рабочего процесса, так же как и у всей водоподготовительной установки в целом. Несмотря на то, что система может работать в автоматическом режиме, за показателями её технический персонал. Наблюдение работы постоянно следит осуществляется при помощи мониторов, на которые выведены рабочее давление, температура жидкости И другие параметры системы. Корректировка работы системы осуществляется на пультах управления, установленных в наблюдательном пункте, либо в самом цехе.

противоточных технологий Опыт эксплуатации доказывает ИХ преимущества по сравнению с традиционными: снижение количества необходимого водоподготовительного оборудования; высокие обменные емкости ионитов; высокое качество фильтрата, которое обеспечивается при небольших расходах реагентов на регенерацию – 1,8–2,2 г-экв/г-экв; уменьшение количества высокоминерализованных сточных вод. Уменьшение концентрации солей в сточных водах, высокое качество очищенной воды, небольшие расходы на собственные нужды – всё это преимущества противоточных систем по отношению к традиционным[53]. Тем не менее, у противоточного фильтра очень сложно определить момент, когда нужно перейти на режим регенерации. Интенсивность регенерации гораздо выше, чем у других видов фильтров, как и количество переключений на эту самую регенерацию. Всё это требует высокой квалификации персонала, надежных систем автоматизации и контроля. Главным условием является качество воды, которая должна быть осветлена и очищена от органических примесей и железа[54,55].

Эффективность противоточных систем зависит от изначального качества воды. Последние годы популярностью пользуются малореагентные методы, в частности мембранные технологии. Многие энергетические предприятия в целях удаления солей жесткости пользуются обратноосмотическими мембранами с предочисткой в осветлителях, либо в механических фильтрах. Применение одной ступени обратного осмоса позволяет избавиться от 97% солей, что эквивалентно применению одноступенчатой ионной системы очистки.

Система доочистки пермеата, потока обессоленной воды, может состоять из ступени ионного обмена с раздельным H- и ОН-ионированием (прямоточным или противоточным) и (или) с фильтром смешанного действия (ФСД). На эту установку обычно поступает уже частичтно обессоленная вода, поэтому ресурс фильтров может достигать нескольких сотен кубических метров[56].

Если сравнивать обессоливание воды методами ионного обмена и обратного осмоса, то опыт показывает, что при большом содержании солей обратноосмотические мембраны экономичнее даже противоточного ионирования. Как и при любом другом способе обессоливания, работа мембран напрямую связана с качеством исходной воды.

Показатель	Значение
Температура, °С	до 45
Концентрация свободного хлора, мг/л	до 0,1
Показатель рН во время работы	2- 11
Показатель рН во время промывки	1- 12
Концентрация железа, мг/л	до 0,1
Содержание органических веществ по общему	до 3
органическому углероду (ТОС), мг/л	
Концентрация марганца, мг/л	до 0,1
Мутность, NTH	до 0,1
Концентрация масел и нефтепродуктов, мг/л	до 0,1
Коллоидный индекс SDI	до 5

Таблица 1-Требования к воде, поступающей на установку обратного осмоса.

Производителями мембран к питательной воде, идущей на систему обратного осмоса, предъявляются требования, представленные в таблице 1.

При анализе этих требований выясняется, что ограничений на концентрацию солей в исходной воде нет. Указания есть только насчет таких веществ, которые в большинстве случаев приводят к забиванию и отравлению оборудования. Современные фирмы-производители мембран для обратного осмоса не смотрят на такие показатели воды, как цветность, мутность, кислотность и т.д. Они не дают достаточной информации о зависимости между производительностью мембраны и забиванием их пор осадками коллоидных частиц. Для точной оценки этой взаимосвязи используется показатель SDI, индекс плотности осадка. Максимально допустимое значение данного индекса — 5. Воды являются проблемными при SDI=3-5, стабильная работа оборудования обеспечивается при показателях индекса меньше 3.

Для предочистки в схемах с обратным осмосом целесообразно применять метод ультрафильтрации, так как традиционное оборудование часто не справляется со снижением концентрации железа и кислотности до необходимого уровня[57].

Применение ультрафильтрации означает избавление от механических примесей. При совмещении с коагуляцией удаляется до 65% органики и соединения кремниевой кислоты.

Опыт показывает, что внедрение УУФ для предочистки воды положительно сказывается на производительности установок обратного осмоса, уменьшает частоту регенераций, позволяет снизить потребление коагулянта и исключить известкование, а следовательно сократить производственную площадь.

Совмещение систем ультрафикации и обратноосмотических мембран снижает надобность в реагентах, электропроводность фильтрата составляет

1-5 мксм/см. После мембран по схеме располагается ионообменная аппаратура, где качество воды уже доводится до необходимого значения.[58].

Надежность применения мембранной системы вместе с ионообменной обуславливается тем, что даже при сбое системы обратного осмоса ионный фильтр обеспечит хорошее качество воды. Тем не менее, эта технология не избавляет от необходимости в применении кислоты и щелочи. Похожие схемы применяются на Новочеркасской ГРЭС, Орловской ТЭЦ и др.

Главным же недостатком абсолютно всех систем с применением мембран является повышенное использование воды на собственные нужны. По сравнению с традиционными схемами этот показатель увеличивается в 2, а то и в 3 раза. Тем не менее, по показателю концентрации солей отходы установок ультрафильтрации и обратного осмоса укладываются в рамки нормы, поэтому могут сбрасываться без дополнительной очистки.

При принятии решения о реконструкции существующей водоподготовительной системы первым делом рассматривают вариант с комбинированной мембранно-ионообменной схемой. Этот вариант считается оптимальным при наличии в изначальной схеме ионообменных фильтров, реагентного хозяйства и систем нейтрализации токсичных отходов. Расход реагентов уменьшается больше, чем в 10 раз, а соответственно вместе с ним уменьшается и количество сточных вод. Установка мембранных установок поможет снизить кислотность сточных вод до требуемых норм.

Наивысшее качество воды на выходе способны выдать системы, состоящие только из мембранных систем. Такие системы состоят из модулей ультрафильтрации и нанофильтрации, установки для дегазации и электродеионизации, обратного осмоса и называются интегрированные мембранные технологии (ИМТ).

В комплексной мембранной установке вода доочищается на узле электродеионизации. Электродеионизация (ЭДИ, EDI) - это процесс

непрерывного обессоливания воды с использованием ионообменных смол, ионоселективных мембран и постоянного электрического поля[59].

Минимальное содержание кремния достигается при 90-95% использования очищаемой воды, при этом электропроводность держится на уровне 0,1 мксм/см. Содержание солей в концентрате обычно ниже этого же параметра воды, подаваемой в систему обратного осмоса, поэтому он в полном объеме идет на повторное использование.

К воде, поступающей на электродеионизацию, предъявляются самые серьезные требования.

На стадии предварительного удаления солей в системе обратного осмоса требуется установка двух ступеней. При таком техническом решении нарушения в работе одной из установок не представляют серьезной угрозы, а качество воды для подпитки установки электродеонизации будет выше заявленных требований. При снижении качества работы одной из ступеней, вторая ступень всё равно гарантирует соответствие нормам качества.

Подобные установки рекомендуются для новых труднодоступных объектов, куда не проложено ни асфальтовых, ни рельсовых дорог для доставки реагентов. Использование комплексной мембранной установки позволяет снизить влияние на экологию, уменьшив объем отходов. Снижаются расходы на эксплуатацию, необходимость в кислотно-щелочном хозяйстве отпадает. Подобная установка успешно внедрена на Первомайской ТЭЦ.

Для всех рассмотренных схем обессоливания характерно присутствие обратноосмотической установки. При эксплуатации таких ВПУ их производительность не является постоянной величиной, часто она сильно понижается. В основном такое понижение вызвано выводом из строй части энергетического оборудования, либо паузой в подаче пара потребителю. Такие скачки производительности могут вызвать проблемы с обеспечением минимально возможного расхода для обратноосмотических установок.

Опыт применения систем с обратным осмосом показывает, что при организации двух ступеней, качество воды повышается. Концентрация железа, соединений хлора, ионов натрия и различных форм кремневой кислоты снижается более чем в 2 раза, так же как и электропроводность[60].

Использование двухступенчатой схемы не позволяет достигнуть необходимого снижения электропроводности, зато концентрация соединений кремневой кислоты и натрия соответствует стандарту, и вода готова к использованию в пищевом тракте котлов. Увеличения фильтроцикла, уменьшения затрат воды и снижения потребления кислоты и щелочи можно добиться повышением качества исходной воды, которое влечет за собой снижение нагрузки на ионитные фильтры.

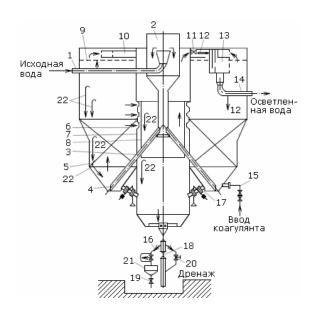
Испытания с коагулянтом - сульфатом алюминия при двухступенчатой схеме работы установок обратного осмоса показали, что существует возможность улучшить качество воды, идущей на установку обратного осмоса, и повысить ресурс работы патронных фильтрующих элементов для обратноосмотической системы.

## 1.3 Существующее традиционное оборудование, применяемое в водоподготовке ТЭЦ

В зависимости от исходного и требуемого качества воды выбирается схема ВПУ. В данном разделе будет приведено описание основного оборудования, применяемого на ТЭЦ.

Водоочистка на ТЭЦ обычно начинается с осветлителя. Осветлитель — это аппарат (часто это целое здание), в котором взвешенные частицы и органические соединения под воздействием реагентов выпадают в осадок. В результате этого образуется так называемый шламовый фильтр, состоящий из ранее образованных и вновь образующихся частиц шлама. После прохождения через контактную среду вода очищается от крупных взвешенных частиц. В основном применяются осветлители двух типов:

ЦНИИ и ВТИ. Первый тип предназначен для проведения в нем процесса коагуляции, в осветлителях второго типа коагуляция протекает совместно с известкованием[61].



1 - ввод воды, 2 - воздухоотделитель, 3 - распределительные трубы, 4 - сопла, 5 - вертикальные перфорированные перегородки, 6 - шламоприемные окна, 7 - шламоуловитель, 8 - «стакан», 9 - верхняя распределительная решетка, 10 - сборный кольцевой желоб, 11 - задвижка отсечки, 12 - трубопровод отсечки, 13 - распределительное устройство с успокоительной перегородкой, 14 - выход обработанной воды, 15 - ввод коагулянта, 16 - линия непрерывной продувки, 18 - задвижка опорожнения осветлителя, 19 - дренажная задвижка, 20 - кран с сервоприводом, 21 - тарировочная воронка, 22 - пробоотборные точки

#### Рисунок 1.3 Схема осветлителя ЦНИИ-2

Для предварительной фильтрации иногда используются сетчатые фильтры. Такие фильтры предназначены для удаления взвешенных частиц, конструктивно они представляют собой стальной аппарат цилиндрической формы с размещенным внутри фильтрующим элементом.

Механические фильтры предназначены для улавливания шлама, образовавшегося в результате процессов коагуляции и известкования, но не задержанных в осветлителе. В качестве загрузки фильтров тонкой механической очистки часто используется активированный уголь, который обладает хорошими сорбционными свойствами за счет своей сильнопористой поверхности.

Стандартным способом умягчения воды в системах ВПУ энергетических предприятий является использование ионообменных

фильтров. Чаще всего речь идет о H-катионитном и анионитном фильтрах. Обычно устанавливается 2 ступени фильтров для более глубокой очистки. Аппараты представставляют из себя цилиндрические сварные корпуса со сферическими днищами. Аниониты способны достаточно полно поглощать анионы из фильтруемой воды, если они присутствуют в виде кислот. Поэтому воду, поступающую на анионитовые фильтры, предварительно подвергают H-катионированию[61]. Катионитовый метод умягчения воды основан на способности некоторых практически нерастворимых в воде материалов - катионитов вступать в ионный обмен с растворенными в воде солями, поглощая их катионы и отдавая в раствор эквивалентное количество катионов водорода (H<sup>+</sup>).

При Н-катионировании все катионы, содержащиеся в обрабатываемой воде, заменяются катионами водорода. При этом происходит образование в эквивалентных количествах свободных минеральных кислот - угольной, соляной, серной и т.д. Анионитовые фильтры предназначены для удаления из H-катионированной воды анионов сильных и слабых кислот:  $CL^{-}$ ,  $SO_{4}^{-2}$ ,  $NO_{3}^{-}$ ,  $HCO_{3}^{-}$ ,  $HSiO_{3}^{-}$ . Аниониты представляют собой искусственно приготовленные ионообменные смолы, которые обладают способностью поглощать из водных растворов анионы, выделяя взамен гидроксильный анион  $OH^{-}$ , присутствующий в твердой фазе анионита.



#### Рисунок 1.4 Н-катионитовый фильтр

Декарбонизаторы служат для удаления свободной углекислоты. При Нводы вследствие распада бикарбонатов происходит катионировании выделение из воды свободной углекислоты. Чем больше бикарбонатная жесткость воды, тем выше содержание в воде свободной углекислоты. Удаление углекислоты необходимо для сохранения емкости поглощения анионитовых фильтров 2 ступени по кремнекислоте и уменьшению расхода щелочи на ОУ[62]. Декарбонизатор представляет собой цилиндрический резервуар.В верхней части резервуара расположена трубная доска с низкими патрубками, служащими: высокими низкие -ДЛЯ равномерного распределения воды по всему сечению декарбонизатора, высокие - для сбора воздуха с удаляемой углекислотой.

#### Вывод по первой главе

В последние годы всё большим спросом у российских энергетических предприятий пользуются новые разработки в области водоподготовки. Новейшее оборудование обладает высокими экологическими характеристиками. Габариты ВПУ уменьшаются, в то же время качество конечного продукта, наоборот, растет. Увеличиваются сроки фильтроциклов, практически нивелируется необходимость в реагентном хозяйстве.

Однако широкому внедрению нового оборудования мешает отсутствие нормативной базы на использование и недостаточный опыт эксплуатации на энергетических предприятиях России. Особенно противоречивы данные об использовании данных установок при повышенном содержании органических веществ в воде.

# 2 АНАЛИЗ СИСТЕМЫ ВОДОПОДГОТОВКИ НА ТЭЦ Г.О. ТОЛЬЯТТИ

# 2.1 Существующая технологическая схема водоподготовки

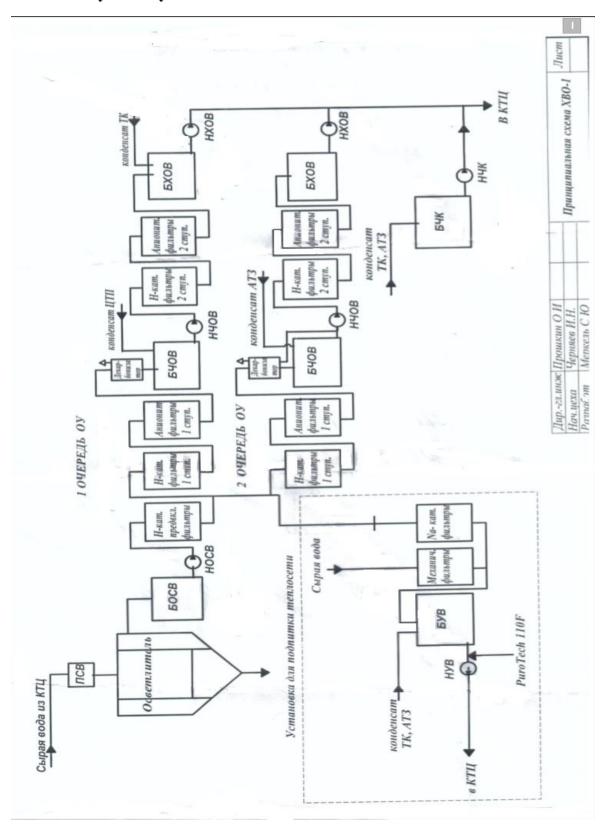


Рисунок 2.1- Схема водоподготовки на ТЭЦ г.о. Тольятти

Источник водоснабжения - река Волга. Очистка воды ведется: предварительная - методом известкования и коагуляции в осветлителях, затем методом ионного обмена в ионитовых фильтрах[63-66].

Двухступенчатая обессоливающая установка XBO-1, производительностью 1000 т/час разделена на две очереди по 500 т/час каждая.

На химводоочистку сырая вода, подогретая до  $35^{\circ}$ C, подается насосами, установленными в котлотурбинном цехе, по трем трубопроводам. Всасывающий коллектор насосов сырой воды соединен со сбросным коллектором охлаждающей воды после конденсаторов турбин и с коллектором добавочной воды. Если температура сырой воды, поступающей из турбинного цеха, ниже  $35^{\circ}$ C, то она может быть подогрета на подогревателях сырой воды (ПСВ), установленных на входящих трубопроводах сырой воды в химцехе.

Сырая вода поступает в осветлители № 1, 2, 3, 4, 5 производительностью 300 - 450 т/час, которые предназначены для удаления из воды грубодисперсных и коллоидных веществ.

После осветлителей вода сливается в баки осветленной воды, откуда насосами осветленной воды подается на 1 ступень ОУ.

Механические фильтры № 1 - 3 используются для механической очистки сырой воды от грубодисперсных примесей. Вода на эти фильтры подается с III трубопровода сырой воды, а после фильтров — на подпитку теплосети.

Механические и H-катионитовые предвключенные фильтры (с 4 по 20), предназначены для удаления из воды примесей шлама и частичного снижения  $Ca^{+2}$  и  $Mд^{+2}$ .

После механических и H-предвключенных фильтров вода поступает на H-катионитовые фильтры 1 ступени, где из воды удаляются катионы  $\operatorname{Ca}^{+2}$ ,

Мд<sup>+2</sup>, Na<sup>+</sup>, далее на анионитовые фильтры 1 ступени, где происходит поглощение анионов сильных кислот  $CL^{-}$ ,  $SO_4^{-2}$ ,  $NO_3^{-}$ , затем в декарбонизаторах вода освобождается от углекислоты и сливается в баки частично-обессоленной воды. В бак частично-обессоленной воды № 5 может подаваться также конденсат AT3.

Из баков частично-обессоленной воды насосами вода подается на вторую ступень обессоливания, где на Н-катионитовых фильтрах 2 ступени поглощаются остаточные катионы Ca<sup>+2</sup>, Mд<sup>+2</sup>, Na<sup>+</sup>, затем на анионитовых фильтрах 2 ступени происходит поглощение анионов угольной и кремневой кислот, далее вода сливается в баки обессоленной воды. Из баков обессоленной воды насосами обессоленной воды по трем трубопроводам она подается в котлотурбинный цех.

Конденсат заводов ТК - 2, 4 и АТЗ подается в бак чистого конденсата, откуда насосами чистого конденсата № 1, 2 откачивается в котлотурбинный цех вместе с обессоленной водой по трем трубопроводам.

# 2.2 Оборудование, применяемое в водоподготовке ТЭЦ

#### 2.2.1 Осветлители

**Устройство осветлителей № 1, 3.** (Осветлитель № 1 выведен из эксплуатации до проведения капитального ремонта).

Осветлитель типа ЦНИИ-2 состоит из следующих частей:

- вертикального цилиндрического корпуса с коническим дном;
- шламоотделителя, встроенного в корпус осветлителя, имеющего 8 шламоприемных труб с четырьмя рядами окон каждая и трубопровод с арматурой для отвода осветленной воды из шламоотделителя в сборный короб осветлителя. Из конической нижней части шламоотделителя выведены трубопроводы непрерывной и периодической продувок шламоотделителя;

- воздухоотделителя и выходящей из него опускной трубы, которая проходит через шламоотделитель; опускная труба заканчивается восемью трубами, имеющими на конце сужающиеся сопла d=175 мм, и выходящими в нижнюю коническую часть осветлителя;
- 8 штук успокоительных вертикальных деревянных перегородок, радиально расположенных по диаметру осветлителя и делящих осветлитель на 8 отсеков;
- распределительной верхней решетки;
- сборного кольцевого желоба и сборного короба, отводящего воду из осветлителя в баки;
- из 8 труб периодической продувки, выведенных из нижней части осветлителя и соединенных в одно кольцо. Из кольца продувочная вода сливается в канал по двум противоположно расположенным трубам.

# Устройство осветлителя № 2.

Осветлитель системы Кламар состоит из следующих частей[67]:

- вертикального цилиндрического корпуса с коническим дном и открытой верхней частью;
- центральной трубы, которая является зоной перемешивания и служит для перемешивания обрабатываемой воды и реагентов;
- кольцевидного пространства вокруг зоны перемешивания (зоны реакций),
   где, главным образом, происходят химические реакции и процессы кристаллизации;
- внешнего и самого большого пространства (зона осаждения), где происходит осаждение образованных продуктов реакции;
- узла рециркуляции шлама, который служит для возврата в осветлитель выделяющегося тонкого (активного) шлама, его перемешивание со свежим шламом и создание центров кристаллизации для вновь выделяющихся кристаллов. Рециркуляция шлама из зоны осаждения в зону перемешивания обеспечивается НРШл № 2;

- радиальных и круговых желобов и отводящей трубы, с помощью которых осветленная вода собирается и сливается в БОСВ № 2;
- трубы для удаления воздуха из осветленной воды за счет тангенциального ее подвода;
- переливного устройства, которое служит для предотвращения превышения уровня воды в осветлителе.
- трубопроводов непрерывной и периодической продувки, выведенных из конической нижней части осветлителя.

## Устройство осветлителя № 4.

Осветлитель типа ЦНИИ-3 состоит из следующих основных частей:

- вертикального цилиндрического корпуса с коническим дном;
- шламоотделителя, расположенного в корпусе осветлителя, который имеет 10 шламоприемных труб с тремя рядами окон каждая, трубопровод с арматурой в верхней части шламоотделителя для отвода осветленной воды из шламоотделителя в сборный короб осветлителя и 5 донных клапанов для продувки шлама из осветлителя в шламоотделитель. Из нижней конической части шламоотделителя выведен трубопровод непрерывной и периодической продувок шламоотделителя;
- воздухоотделителя и выходящей из него опускной трубы, которая заканчивается десятью трубами с тремя сужающимися соплами на каждой трубе;
- успокоительных вертикальных деревянных перегородок (10 штук), радиально расположенных и делящих осветлитель на 10 отсеков;
- распределительной верхней решетки;
- сборного кольцевого желоба и сборного короба, отводящего воду из осветлителя;
- 2-х труб опорожнения и продувки осветлителя.

**Устройство осветлителя № 5.** (Выведен из эксплуатации до проведения капитального ремонта)[68].

Осветлитель № 5 реконструирован из осветлителя типа ЦНИИ-3. В результате реконструкции:

- 1. Ликвидировано плоское днище осветлителя (зона застоя старого шлама);
- 2. Увеличена конусность шламоотделителя и самого осветлителя;
- 3. Убраны десять распределительных труб с соплами для подвода воды. Подвод воды осуществляется в конусную часть осветлителя с двух противоположных сторон через два сопла;
- 4. Зона смешения выполнена меньшего объема. В зону смешения с противоположных сторон подведен раствор извести и коагулянта;
- 5. Деревянные успокоительные перегородки заменены успокоительной решеткой (металлический дырчатый лист);

# Принцип работы осветлителей № 1, 3, 4, 5[69-73].

Сырая вода после ПСВ, подогретая до 35 градусов, подается в воздухоотделитель, расположенный в верхней части осветлителя.

В воздухоотделителе за счет изменения потока воды на 180 градусов обеспечивается удаление из воды пузырьков воздуха.

После воздухоотделителя вода поступает в нижнюю часть осветлителя по центральной и распределительным трубам, которые заканчиваются тангенциально расположенными соплами. Сюда же с двух противоположных сторон вводится раствор известкового молока и коагулянта.

Сопла, расположенные горизонтально, приводят воду во вращательное движение в нижней части осветлителя, имеющего кольцевую форму. Такое движение воды способствует перемешиванию ее с реагентами, усиливает контакт выделяемых из воды примесей с частицами шлама и улучшает условия протекания процессов коагуляции.

Далее вращательное движение воды гасится успокоительными перегородками и переходит в восходящее поступательное движение снизу вверх, вращение.

Продукты коагуляции, выделяющиеся в виде хлопьев, поддерживаются водой во взвешенном состоянии и образуют зону взвешенного шлама. У верхней границы зоны взвешенного шлама вода освобождается от взвешенных хлопьев, проходит зону осветления, распределительную решетку, собирается в желобе и через сборный короб распределительного устройства отводится в бак осветленной воды.

Избыток осадка из зоны взвешенного шлама непрерывно отводится с некоторым шламоотводящие трубы количеством воды через шламоотделитель. Шламоотделитель, действующий как вертикальный отстойник, отделяет часть поступающей в него воды и подает ее по трубе через арматуру в сборный короб осветленной воды. Остальная часть воды с повышенной концентрацией шлама из шламоотделителя удаляется через продувку. Крупные частицы шлама непрерывную оседают осветлителя и удаляются при периодической продувке.

Каждый осветлитель оборудован пробоотборными точками для отбора проб воды с различных уровней: 1 точка - зона смешивания реагентов, 3 точка - зона взвешенного шлама, 5 точка - зона осветленной воды. Продолжительность пребывания воды в осветлителе около 2-х часов.

# Принцип работы осветлителя № 2[74].

В нижнюю часть центральной осевой трубы (в зону перемешивания) подают: сырую воду, подогретую до 35 градусов, известковое молоко, возвратный шлам. Коагулянт добавляют в трубопровод сырой воды до входа в осветлитель.

В зоне перемешивания сырая вода с коагулянтом смешивается со шламом и известковым молоком и движется вертикально вверх. Затем,

достигнув верхней точки зоны перемешивания, вода поступает вертикально вниз в зону реакции, где начинается выпадение осадка.

Пройдя зону реакций, вода с осадком попадает в нижнюю часть зоны осаждения, поворачивает и движется вертикально вверх. В зоне осаждения частицы выделяющегося шлама слипаются и оседают в коническую часть осветлителя, а осветленная вода, достигнув радиальных и круговых желобов, расположенных в верхней части зоны осаждения, собирается и через отводящую трубу и трубу для удаления воздуха сливается в БОСВ № 2.

Для увеличения скорости роста и получения крупнокристаллического шлама, который легко осаждается, часть тонкого (активного) шлама из зоны осаждения насосом рециркуляции шлама (НРШл № 2) возвращается в зону перемешивания, создавая новые центры кристаллизации[75].

Уровень шлама в осветлителе поддерживается с помощью непрерывной и периодической продувок. Высоту слоя шлама определяют визуально по мутности отобранных проб. Она должна быть не выше двух третей высоты цилиндрической части осветлителя и не ниже одной третьей. Аналогично следят за ходом процесса продувки.

Осветленная вода (т/о № 5) должна быть чистая и прозрачная. Ориентировочные значения щелочности осветленной воды, ее карбонатной жесткости и избытка извести должны быть:

```
- щелочность по ф.ф. - 0,3 - 0,5 мг-экв/дм<sup>3</sup>;
```

- щелочность по м.о. 0,4 0,7 мг-экв/дм<sup>3</sup>;
- карбонатная жесткость < 2 мг-экв/дм<sup>3</sup>;
- избыток гидратов 0,1 0,3 мг-экв/дм<sup>3</sup>.

# Приготовление и дозирование раствора извести в осветлители.

1. В схему рециркуляции и дозирования раствора известкового молока входят четыре мешалки емкостью по 40 м<sup>3</sup>, четыре насоса перекачки и

рециркуляции и четыре регулятора дозирования известкового молока (РДИМ).

- 2. Концентрированное известковое молоко из промежуточной мешалки сливается в мешалку извести № 4 (или 3), из которой расходуется на нейтрализацию и приготовление рабочих растворов. Раствор в мешалке № 4 (или 3) непрерывно перемешивается насосом или воздухом.
- 3. В мешалках № 1, 2 готовится рабочий раствор известкового молока необходимой концентрации для подачи его в осветлители.
- 4. На осветлители № 1, 2, 3, 4 подача известкового молока производится НРИМ № 1 (или 2) по кольцевой схеме. На трубопроводах подачи извести под осветлителями № 1, 2, 3, 4 установлены РДИМ (регулирующие клапаны игольчатого типа), с помощью которых производится регулирование количества подаваемого раствора в осветлитель. Неиспользованный раствор известкового молока возвращается в мешалку извести № 1 или 2.
- 5. РДИМ могут работать в дистанционном и автоматическом режимах.

Дистанционное управление осуществляется кнопками" больше", "меньше" при переводе переключателя блока управления (БУ) в положение "Д» (дистанционное)[76].

При установке переключателя БУ в положение «А» (автоматическое) управление РДИМ переводится в автоматический режим, и регулятор будет открываться или закрываться в зависимости от показаний рН-метра точки отбора  $\mathbb{N}$  1.

Корректировка рН осуществляется поворотом задатчика в большую или меньшую сторону. Положение задатчика 50% соответствует ~ рН=10,3. Для более полного протекания процесса коагуляции значение РН в зоне смешивания реагентов должен быть в пределах 10,2-10,5.

# Приготовление и дозирование раствора коагулянта.

- 1. Коагулянтное хозяйство ХВО-1 состоит:
- а) из 3-х ячеек ( $\mathbb{N}_{2}$  2, 3, 4) концентрированного раствора коагулянта, емкостью по 30 м<sup>3</sup>;
- б) одной ячейки (№ 1) рабочего раствора коагулянта, емкостью 30м<sup>3</sup>;
- в) 2-х насосов перекачки коагулянта;
- г) 5-ти расходных баков рабочего раствора коагулянта, емкостью 2 м<sup>3</sup> каждый, имеющих поплавковые уровнемеры;
- д) 5-ти насосов-дозаторов типа НД-630/10 для дозирования коагулянта в осветлители.
- 2. Железный купорос поступает в цех в железнодорожных вагонах, загружается в ячейки мокрого хранения  $\mathbb{N}_2$ , 3, 4 и хранится в виде крепкого концентрированного раствора.
- Рабочий раствор коагулянта готовится эжектором в ячейке № 1 из концентрированного раствора.

Для этого необходимо открыть арматуру О-20 на трубопроводе осветленной воды к эжектору, опустить шланг на всасе эжектора в ячейку концентрированного раствора № 2, 3 или 4 и перекачать раствор в ячейку № 1. Для перемешивания раствора коагулянта открыть арматуру подачи воздуха в ячейку В-14. После перекачивания определенного количества крепкого раствора коагулянта закрыть арматуру О-20 и проверить крепость полученного раствора.

- 4. При необходимости дополнительного разбавления раствора в ячейке № 1 открыть арматуру Fe-1 от ячейки № 1 и арматуру О-36 на трубопроводе подачи осветленной воды в ячейку и подать в ячейку воду, доведя крепость рабочего раствора до 3,8 4%. Затем арматуру закрыть.
- 5. После этого готовый рабочий раствор перекачивается в расходные мерники коагулянта. Для этого необходимо открыть арматуру на заполнение

мерников Fe-6 или Fe-8, предварительно направив шланги в необходимые мерники, открыть арматуру Fe-1 от ячейки коагулянта, 2-Fe-1 на всасе НПКта, включить НПК-та, открыть арматуру 2-Fe-2 на нагнетании насоса и заполнить мерники. После заполнения мерников закрыть 2-Fe-2, отключить НПК-та, затем закрыть Fe-6, Fe-8. Арматуру 2-Fe-1 и Fe-1 можно оставить открытыми.

- 6. После перекачки рабочего раствора коагулянта вновь проверить крепость теперь уже в расходных мерниках и убедиться, что крепость раствора соответствует рабочей крепости 3,8-4,0%.
- 7. Из расходных мерников насосами дозаторами раствор коагулянта подается в нижнюю часть осветлителя (на осветлитель № 2 в трубопровод сырой воды). Для подачи раствора коагулянта в осветлитель необходимо открыть соответствующую арматуру на трубопроводах коагулянта в осветлитель 1- Fe и 1'-Fe, 2-Fe, 3-Fe и 3'-Fe, 4-Fe и 4'-Fe, 5-Fe, арматуру на насосе-дозаторе и включить насос-дозатор коагулянта на соответствующий осветлитель.
- 8. Все расходные мерники по всасу соединены общим коллектором, разделенным заглушками. Таким образом, на каждый осветлитель выделен один расходный мерник. Мерники коагулянта № 2 и 3 помимо коллектора соединены между собой на всасе перемычкой как сообщающиеся сосуды, раствор из них подается на осветлитель № 2 по графику насосами дозаторами № 4, 8. Расход раствора коагулянта в мерниках контролируется по уровнемеру.

Количество раствора коагулянта, которое необходимо дозировать в осветлитель, подсчитывается по формуле:

$$V = \frac{\mathbf{Q} \cdot \mathbf{\Pi} \cdot \mathbf{\vartheta}}{K \cdot \mathbf{10}} \pi / \mathbf{\Psi}$$
ас

V - количество дозируемого раствора в осветлитель, л/час,

Д - доза коагулянта, мг-экв/дм $^3$ ,

К - концентрация коагулянта, в %,

Q - производительность осветлителя, м<sup>3</sup>/час,

Э - эквивалентный вес сернокислого железа - 76 г/г-экв.

Соответственно можно подсчитать дозу коагулянта, подаваемого в осветлитель:

9. Дозирование коагулянта в осветлители должно быть непрерывным. Доза коагулянта должна постоянно поддерживаться в заданном интервале и своевременно корректироваться количеством подаваемого раствора при изменениях нагрузки и концентрации[77].

Во время работы насосов-дозаторов необходимо контролировать равномерность подачи раствора, уровни и концентрацию коагулянта в мерниках и своевременно производить их заполнение.

# 2.2.2 Механические и Н-катионитовые фильтры

Механические и Н-катионитовые фильтры представляют собой цилиндр с двумя сферическими днищами, рассчитанный на рабочее давление 6 атм. и пробное давление 9 атм. Нижнее днище фильтра засыпано антрацитом. Внутренняя поверхность фильтров имеет противокоррозионное покрытие.

Каждый фильтр оборудован:

1) нижним дренажным щелевым устройством для равномерного распределения обрабатываемой и промывочной воды, которое выполнено в виде трубок из нержавеющей стали, имеющих щели, и отходящих от центрального сборного коллектора. Ширина щелей - 0,3 - 0,4 мм, длина - 40 мм.

Для предотвращения забивания щелей зернами ионообменного материала и уменьшения износа дренажной системы на нее загружен подстилочный слой антрацита высотой 100 - 200 мм.

В Н-катионитовом фильтре 1 ступени № 13 подстилочный слой отсутствует, на нижнее дренажное устройство установлены колпачки со щелевыми отверстиями. Колпачки опущены вниз и расположены по поверхности сферы.

В Н-катионитовых фильтрах 2 ступени № 1 и 2 щелевые дренажные системы изогнуты и имеют конфигурацию сферы.

2) верхним дренажным устройством для равномерного подвода обрабатываемой воды и регенерационного раствора и отвода воды при взрыхлении. Верхнее дренажное устройство механических, предвключенных и Н-катионитовых фильтров 1 ступени 1 очереди выполнено в виде паука из восьми радиально расположенных нержавеющих труб с отверстиями 20 мм.

В Н-катионитовых фильтрах 1 ступени 2 очереди (№ 10, 17, 18) и Н-катионитовых фильтрах 2 ступени верхнее дренажное устройство выполнено в виде отбойных щитков[78].

В Н-катионитовых фильтрах 1 ступени с 11 по 16 – в виде тупикового трубопровода с 16-ю двухярусными радиально расположенными боковыми отверстиями диаметром 50 мм.

- 3) трубопроводами для выполнения операций по обработке воды;
- 4) расходомером и манометрами для измерения давления до и после фильтра;
- 5) воздушником для отвода скапливающегося в фильтре воздуха (на Н-катионитовых фильтрах № 2, 5, 6, 9, 10, 11, 12, 13, 15 воздушники имеют обратные клапаны);
- 6) пробоотборными точками на входе и выходе фильтра;

- 7) верхним и нижним люками для осмотров, ремонтов внутри фильтра и загрузки;
- 8) штуцером для гидравлической перегрузки фильтрующего материала;
- 9) арматурой: № 1 на входе обрабатываемой воды, № 2 на выходе обрабатываемой воды,
- № 3 на нижнем дренаже, № 4 на верхнем дренаже;
- 10) смотровыми окнами (Н-катионитовые фильтры № 11, 13, 14, 15).

Н-катионитовый фильтр 1 ступени № 8 имеет две арматуры на входе (отмывочная вода от насоса эжектирующей воды № 2 и вода после предвключенных фильтров) и выходе (в выходящий коллектор анионитовых и Н-катионионитовых фильтров 1 ступени).

Н-катионитовый фильтр 1 ступени № 8 предназначен для обмена главным образом катионов Na<sup>+</sup>, содержащихся в отмывочной воде, но может работать и как обычный Н-катионитовый фильтр.

Отмывочная вода после анионитовых фильтров 1 и 2 ступени содержит большое количество катионов натрия и незначительное - кальция и магния и после пропуска через катионит соответствует качеству частично-обессоленной воды.

H-катионитовые предвключенные фильтры 1 блока № 4 - 7 и № 14 (механические фильтры) загружены антрацитом.

При пропуске воды через механический фильтр происходит очищение воды в результате прилипания к зернистому фильтрующему материалу грубодисперсных примесей и шлама, которые задерживаются на поверхности и в порах антрацита[79].

H-катионитовые предвключенные фильтры 2 и 3 блока загружены катионитами типа КУ-2 и служат для частичного удаления из поступающей

на них осветленной воды катионов  $Ca^{2+}$ ,  $Mд^{2+}$ ,  $Na^{+}$ , а также для задерживания механических примесей.

Н-катионитовые фильтры 1 ступени загружены катионитами КУ-2 или типа КУ-2 и предназначены для возможно более полного удаления из обрабатываемой воды катионов  $Ca^{2+}$ ,  $Mд^{2+}$ ,  $Na^{+}$ .

Н-катионитовые фильтры 2 ступени загружены сильнокислотными катионитами типа КУ-2 и предназначены в основном для обмена катионов натрия, которые проскочили через Н-катионитовые фильтры 1 ступени или попали с анионитовых фильтров 1 ступени в результате недостаточной их отмывки после регенерации.

Рабочий цикл механических фильтров состоит из двух операций: взрыхление и фильтрование.

Рабочий цикл Н-катионитовых фильтров состоит из четырех последовательных операций: взрыхление, регенерация, отмывка и катионирование.

Перед проведением операций необходимо выполнить проверку арматуры фильтра на плотность, для чего необходимо закрыть всю арматуру на фильтре и "сбросить" через воздушник и точки отбора давление на фильтре до нуля. Затем закрыть их и убедиться в отсутствии на фильтре давления.

# Взрыхление.

Операция взрыхления заключается в подаче воды через нижнее дренажное устройство и сбросе ее через верхнее распределительное устройство фильтра. При этом происходит подъем и расширение слоя фильтрующего или ионообменного материала и удаление из слоя занесенных с водой загрязнений и мелких частиц, образующихся в результате постепенного измельчения материала в процессе работы.

Надлежащим образом проведенное взрыхление обеспечивает свободный доступ кислоты к зернам фильтрующего материала при регенерации и его высокую емкость поглощения.

Продолжительность и скорость взрыхления каждой группы фильтров указаны в п.5.

Зная необходимую скорость взрыхления и площадь поперечного сечения фильтра, можно рассчитать расход воды на взрыхление:

- для фильтров d 3040 мм (площадь поперечного сечения 7,1 м $^2$ ) при скорости 12 м/ч расход воды составит: 12 м/ч х 7,1 м $^2$  = 85 м $^3$ /ч;
- для фильтров с поперечным сечением 9,1 м $^2$  (d 3400) составит: 12 м/ч х 9,1 м $^2$  = 110 м $^3$ /ч.

Взрыхление производится до прозрачной воды и прекращения выноса загрязнений и мелких частиц. При взрыхлении пробу воды отбирают в колбу через 3-5 минут и визуально определяют содержание мелочи и мути. Вынос крупных частиц свидетельствует о чрезмерно большом расходе воды на взрыхление.

Взрыхление механических фильтров производится насосом взрыхления механических фильтров или с выходящего коллектора.

Для проведения операции взрыхления антрацита НВМФ необходимо:

- а) на взрыхляемом фильтре закрыть арматуру № 1 и 2, открыть воздушник;
- б) на верхнем дренажном коллекторе открыть арматуру BB-1 для возврата воды после взрыхления в осветлитель № 1, 3, 4. Арматура на один из осветлителей (BB-4, BB-5 или BB-6) должна быть постоянно открытой;
- в) на нижнем дренажном коллекторе открыть арматуру ВВ-9 от насоса взрыхления механических фильтров;
- г) на фильтре полностью открыть арматуру № 3 и 4;

- д) включить НВМФ и по расходомеру на щите управления 2 очереди отрегулировать расход воды на взрыхление;
- е) по окончанию взрыхления отключить НВМФ, закрыть арматуру на нагнетании НВМФ, воздушник, арматуру № 4 и 3 на фильтре и арматуру ВВ-9, ВВ-1.

Для проведения операции взрыхления антрацита с выходящего коллектора необходимо: выполнить б) п. 4.1.3, на взрыхляемом фильтре закрыть арматуру № 1 и 3, открыть № 4, 2 и воздушник.

Для взрыхления H-катионитовых предвключенных фильтров необходимо:

- а) на взрыхляемом фильтре закрыть арматуру № 1 и 2, открыть воздушник;
- б) открыть арматуру BB-2 (2 блок H пр. фильтров) или BB-3 (3 блок) на линии повторного использования в осветлитель № 1, 3, 4. Арматура BB-4, BB-5 или BB-6 подачи воды в осветлитель должна быть открыта постоянно.
- в) на фильтре полностью открыть арматуру № 3 и 4;
- г) открыть арматуру H-7 (2 блок) или H-8 (3 блок) от коллектора H-катионированной воды после предвключенных фильтров и отрегулировать по расходомеру расход воды на взрыхление;
- д) по окончанию взрыхления закрыть арматуру H-7 или H-8, воздушник и арматуру № 4, 3 на фильтре и арматуру BB-2 или BB-3 на линии повторного использования.

Для взрыхления H-катионитовых фильтров 1 ступени необходимо собрать схему:

- а) на взрыхляемом фильтре закрыть арматуру № 1 и 2, открыть воздушник;
- б) открыть арматуру на бак сбора кислых вод K-25′ или K-26′ для 1 очереди, K-29′ или K-32′ для 2 очереди или BB-7 при взрыхлении в БОСВ № 1 H-

катионитовых фильтров 1 ступени 2 блока 1 очереди и Н-катионитовых фильтров 2 ступени 1 очереди;

- в) полностью открыть арматуру № 3 и 4 на фильтре;
- г) открыть арматуру на линии H-катионированной воды H-13 или H-14 для 1 очереди, H-12 или H-12' для 2 очереди и по расходомеру отрегулировать расход воды на взрыхление.
- д) по окончанию взрыхления закрыть арматуру Н-катионированной воды, арматуру на бак, арматуру № 4 и 3 на фильтре и воздушник;

Для взрыхления фильтров отмывочной водой Н-катионитовых фильтров необходимо: выполнить а), б) п. 4.1.5, открыть арматуру № 3 на отмываемом фильтре и арматурой № 1 на нем отрегулировать расход воды на взрыхление.

Для взрыхления H-катионитовых фильтров 2 ступени необходимо собрать схему:

- а) на взрыхляемом фильтре закрыть арматуру № 1 и 2, открыть воздушник;
- б) открыть арматуру на бак сбора кислых вод К-26' или ВВ-7 в БОСВ № 1 для 1 очереди, К-28 для 2 очереди;
- в) на взрыхляемом фильтре открыть арматуру № 3 и 4;
- г) арматурой подачи воды на взрыхление H-14 для 1 очереди, Ч-18 для 2 очереди отрегулировать расход на взрыхление.
- д) по окончанию взрыхления закрыть арматуру H-14 или Ч-18, воздушник и арматуру № 4, 3 на фильтре и арматуру BB-7 или K-26', для 2 очереди K-28.

При взрыхлении с отмывочного фильтра: выполнить а), б), в) п. 4.1.6, открыть арматуру РК-4, РК-1 или РК-2, если взрыхление производиться с 1 ступени, открыть арматуру № 3 на отмываемом фильтре и арматурой № 1 на нем отрегулировать расход воды на взрыхление[80].

#### Регенерация.

Регенерация катионита 1 ступени производится в два этапа: первая половина необходимого количества серной кислоты пропускается концентрацией 0,6 - 0,8 %, затем, когда основная масса катионов кальция и магния вытеснена, концентрацию увеличивают до 3,5 - 4 %.

Регенерация крепким раствором кислоты на 1 этапе, прекращение подачи воды при пропуске кислоты или на начальной стадии отмывки приведет к гипсованию фильтрующего материала.

Концентрация кислоты ниже нормы затягивает время регенерации и ухудшает реакцию обмена[81].

Так как на H-катионитовых фильтрах 2 ступени поглощаются в основном катионы  $Na^+$  и незначительное количество катионов  $Ca^{2+}$  и  $Mд^{2+}$ , регенерация H-катионитовых фильтров 2 ступени производится одноступенчато концентрацией 3,5 - 4,0%.

Количество кислоты, необходимое на регенерацию каждого фильтра, указано в режимной карте. При недостаточном количестве кислоты происходит неполное вытеснение ранее поглощенных катионов, и обменная емкость катионита снижается. При избыточном количестве - не вступившая в реакцию обмена кислота теряется, сбрасываясь в БСКВ.

При проведении регенерации необходимо выдерживать скорости, указанные в п.5.

При меньшей скорости образовавшийся гипс (CaSO<sub>4</sub>) не успевает вымываться и оседает на зернах катионита, при большей скорости - реакция ионного обмена протекает не полностью.

Регенерационный раствор для Н-катионитовых фильтров 1 очереди готовится эжектором кислоты № 1, для 2 очереди - эжектором кислоты № 2.

Через перемычку К-20, К-35 между дренажными коллекторами Н-катионитовых фильтров 1 и 2 очереди регенерацию Н-катионитовым фильтрам 1 очереди можно выполнить эжектором кислоты № 2 и наоборот.

Для более полной утилизации кислоты регенерация Н-катионитовым фильтрам 1 и 2 ступени проводится совместно с Н-катионитовыми предвключенными фильтрами по прямоточно-противоточной схеме.

Н-катионитовые фильтры 1 ступени № 1 - 5 регенерируются совместно с Н-катионитовыми предвключенными фильтрами 2 и 3 блока. Кислые воды после Н-катионитовых фильтров № 1 - 5 направляются на нижний дренажный коллектор 2 блока (арматура РК-5) и 3 блока (арматура РК-7) Н-катионитовых предвключенных фильтров.

Н-катионитовые фильтры 1 ступени № 6 - 9 и Н-катионитовые фильтры 2 ступени № 1 - 3 регенерируются совместно с Н-катионитовыми предвключенными фильтрами 3 блока. Регенерационные воды Н-катионитовых фильтров 1 ступени и Н-катионитовых фильтров 2 ступени заведены в верхний дренажный коллектор Н-катионитовых предвключенных фильтров (арматура РК-6).

Н-катионитовые фильтры 1 ступени № 10 - 18 (через арматуру РК-1, РК-2) и Н-катионитовые фильтры 2 ступени № 4 - 7 (через арматуру РК-4) регенерируются совместно с Н-катионитовыми предвключенными фильтрами 2 блока с подачей кислых вод на нижний (через арматуру РК-5′) или верхний (через арматуру РК-3) дренажный коллектор.

Для проведения регенерации необходимо:

а) мерник заполнить необходимым количеством кислоты. Мерник кислоты №
 1 заполняется самотеком от баков хранения кислоты через арматуру К-10 на линии заполнения.

Мерник кислоты № 2 заполняется насосом перекачки кислоты. Для этого необходимо на мернике открыть арматуру К-13. В реагентном хозяйстве 1 очереди открыть арматуру К-6, К-2, К-4 на всасе и нагнетании НПК, включить насос и перекачать необходимое количество кислоты.

Связь между реагентными хозяйствами осуществляется по телефонам: 11-10 в реагентном хозяйстве 1 очереди и 11-20 в реагентном хозяйстве 2 очереди.

Запрещается во избежание перелива отвлекаться и совмещать заполнение мерника кислоты с другими работами.

После заполнения мерника насос необходимо отключить, арматуру K-4 и K-2 закрыть и после прекращения поступления кислоты в мерник закрыть арматуру K-13;

- б) открыть арматуру на бак сбора кислых вод К-25 или К-26 для 1 очереди, К-29 или К-32 для 2 очереди, К-28' для 2 очереди 2 ступени Н-катионитовых фильтров;
- в) открыть арматуру № 3 и 4 на фильтре;
- г) открыть арматуру на узле управления К-17 или К-18 для 1 очереди, К-16 или К-16' для 2 очереди, К-19 для 2 очереди 2 ступени Н-катионитовых фильтров;
- д) открыть арматуру 0-16 для 1 очереди или 0-31 для 2 очереди на трубопроводах перед эжекторами кислоты;
- е) включить НЭЖВ № 3 для 1 очереди, НЭЖВ № 4 для 2 очереди, проверить расход воды через эжектор по расходомеру;
- ж) открыть арматуру K-11 от мерника к эжектору кислоты № 1 или K-15 к эжектору кислоты № 2 и отрегулировать концентрацию (см. п. 5) кислоты по концентратомеру.

В начальный период регенерации происходит активный обмен катионов водорода на ранее поглощенные катионы  $Ca^{2+}$ ,  $Mд^{2+}$ ,  $Na^{+}$  и выход их из катионита в фильтрат. Поэтому при пропуске кислоты продукты регенерации сначала сбрасывают в бак сбора кислых вод.

По мере насыщения катионита водородом появляется избыток кислоты. Момент появления избытка кислоты для большинства фильтров совпадает с окончанием пропуска кислоты, поэтому после пропуска кислоты регенерационные воды с Н-катионитовых фильтров 1 ступени переводятся на Н-катионитовые предвключенные фильтры. Для этого:

- 1) на Н-катионитовом предвключенном фильтре открыть арматуру № 3 и 4 (арматура № 1 и 2 должна быть закрыта и фильтр предварительно взрыхлен);
- 2) на дренажном коллекторе 2 блока открыть арматуру РК-5 от Н-катионитовых фильтров 1 ступени № 1 5 (или РК-5' от Н-катионитовых фильтров 2 очереди) и К-38 при подаче регенерационного раствора снизу вверх или РК-3 от Н-катионитовых фильтров 2 очереди и К-37 при регенерации сверху вниз. Открыть РК-1 или РК-2 или РК-4 на дренажном коллекторе с Н-катионитовых фильтров 2 очереди.

Закрыть соответственно арматуру в БСКВ на дренажном коллекторе: К-25 (Н-катионитовые фильтры 1 ступени № 1 - 5) или К-28′ (Н-катионитовые фильтры 2 ступени № 4 - 7) или К-29 (Н-катио-нитовые фильтры 1 ступени № 10 - 14) или К-32 (Н-катионитовые фильтры 1 ступени № 15 - 18;

3) на дренажном коллекторе Н-катионитовых предвключенных фильтров 3 блока открыть арматуру РК-6 при регенерации Н-катионитовых фильтров № 6 - 9 и Н-катионитовых фильтров 2 ступени № 1 - 3 и К-39 на БСКВ или РК-7 при регенерации Н-катионитовых фильтров 1 ступени № 1 - 5 и К-40; К-26 или К-25 закрыть.

После пропуска кислоты, для того, чтобы не осталось застойных зон, необходимо "сорвать" сифон открытием арматуры K-11' (мерник кислоты № 1) или K-15' (мерник кислоты № 2).

После «срыва» сифона закрыть K-11 или K-15. Затем линию регенерационного раствора промыть в течение 10 - 15 минут водой от

эжектора и фильтр поставить на отмывку совместно с Н-катио-нитовыми предвключенными фильтрами 2 или 3 блока.

#### Отмывка.

Отмывка должна проводиться сразу после регенерации во избежание гипсования катионита. Отмывка катионита производится с целью удаления из него вытесненных продуктов регенерации и избытка кислоты. Скорости отмывки указаны в п.5. При меньшей скорости возможно образование гипса, при большей - катионит не успеет восстановить свою обменную способность.

Для проведения отмывки Н-катионитовых фильтров необходимо:

- а) закрыть арматуру на нагнетании насосов и отключить насос эжектирующей воды № 3 или № 4, закрыть арматуру 0-16 к эжектору кислоты № 1 или 0-31 к эжектору кислоты № 2;
- б) на регенерируемом фильтре закрыть арматуру № 4, открыть арматуру № 1, удалить воздух через воздушник и по расходомеру отрегулировать расход на отмывку в соответствии с п.5;
- в) закрыть арматуру на линии разбавленной кислоты К-17 (для Н-катионитовых фильтров 1 ступени № 1 5), или К-18 (для Н-катионитовых фильтров 2 ступени № 1 3 и для Н-катионитовых фильтров 1 ступени № 6 9), или К-16, К-16' (для Н-катионитовых фильтров 1 ступени 2 очереди), или К-19 (для Н-катионитовых фильтров 2 ступени 2 очереди). Если пропуск кислоты осуществлялся через перемычку, то закрыть К-20 и К-35.

Контроль отмывки катионита ведется по показателям жесткости и кислотности. См. п. 5.

Если Н-катионитовый фильтр 1 или 2 ступени отмылся, а Нпредвключенный нет, то отмывка основного фильтра закрывается, а Нпредвключенный фильтр ставится на отмывку. Для этого:

а) на основном фильтре закрыть арматуру № 1 и № 3, если фильтр ставится в резерв, или закрыть арматуру № 3 и открыть № 2, если включается в работу;

б) на H-предвключенном фильтре закрыть арматуру № 4, открыть арматуру № 1 и К-37 (или К-39) на нижнем дренажном коллекторе в БСКВ. Закрыть арматуру на линии подачи отмывочных вод с основных фильтров РК-3, РК-5' РК-2, РК-1, РК-7, РК-6, РК-4, РК-5.

После окончания отмывки на дренажном коллекторе закрыть арматуру в БСКВ.

Если Н-катионитовый фильтр 1 или 2 ступени ставится в резерв, то его отмывку можно прекратить при более высоких показателях жесткости и кислотности.

## Н-катионирование.

Перед включением фильтра из резерва, его следует предварительно отмыть согласно п.4.3 до показателей, указанных в п. 5.

Для включения в работу на фильтре открывают арматуру № 1 и 2 и устанавливают необходимый расход воды по расходомеру. Скорости фильтрации каждой группы фильтров указаны в п.5.

Химконтроль работы фильтров ведется согласно утвержденному графику. Во время работы во избежание "оголения" катионита следует 2 - 3 раза в смену спускать воздух из фильтра через воздушник.

Отключают фильтры при достижении показателей в соответствии с п.5. Для отключения на фильтре закрывают арматуру № 1 и 2.

Н-катионитовый фильтр 1 ступени № 8 при работе на отмывочной воде отключается на регенерацию при снижении кислотности до  $10 \text{ мкг-экв/дм}^3$ .

При большой выработке воды и больших скоростях катионит может сильно уплотняться - возрастает перепад давления, и фильтр перестает нагружаться, в этом случае фильтр также отключается.

Операции и регламентирующи й показатель  1 Фильтр. материал Высота слоя, м.		Н-катионитовые предвключенные фильтры № 8 -20 (без 14) 3 тип КУ-2 0,8 - 1,0 очий цикл фильтра 10 - 14	Н-катионитовые фильтры 1 ступени № 1 - 18 4 тип КУ-2 1,8 - 2,3	H- катионитовые фильтры 2 ступени № 1 - 7 5 тип КУ-2 0,8 - 1,0	
фильтрования, м/ч Расход, т/ч	10 - 14			25 - 30	
Отключение на регенерацию	90 - 125 Через 16-18 часов или увеличение перепада давления 1,0 кг/см и более	90 - 125 Через 16-18 часов, с Н-кат. фильтром 1 или 2 ступени	70 – 100 (90 -125) Кислотность на 0,1 - 0,2 мг-кв/дм <sup>3</sup> ниже, чем на рабо тающих фильтрах	175 - 210 15000 тонн или при увеличении УЭП Ан. фильтров 2 ступени	
Взрыхление					
Применяемая вода	Осветленная	После предвключенных фильтров, отмывочная предвключ. фильтров	После предвключ. фильтров, отмывочная H-кат. ф-в с $\mathbb{K} \leq \mathbb{K}$ осв. воды	ЧОВ, осветленная, отмывочная Н-кат. фильтров с Ж < Жосв. воды	
Скорость, м/ч	15 - 20	12 - 14	12 - 15 (14)	12-15	
Расход, т/ч	135 - 180	110 - 125	85 - 105 (110 – 125)	85 - 105	
Продолжительность,	30 - 40	20 - 30	20 - 30	20 - 30	
мин до чистой прозрачной воды					
Сброс воды от взрыхления	в осветлитель № 1, 3, 4	в осветлитель № 1, 3, 4 <b>Регенерация</b>	в БСКВ № 1, 2, в БОСВ № 1	в БСКВ № 1, 2, в БОСВ №1	
Применяемая вода					
Скорость, м/ч	-	10	10	10	
Концентрация раствора кислоты, %	-	-	0,6 - 0,8 3,5 - 4,0	3,5-4,0	
Сброс регенерационного раствора	-	в БСКВ № 1, 2	на Н-кат. предвключенные фильтры для повторного использования		
Отмывка					
Применяемая вода	-	Осветленная	После Н предвключенных фильтров	Частично- обессоленная	
Скорость, м/ч	-	8 - 10	8 - 10	10-12	
Расход, т/ч	-	55 - 90	55 – 70 (65 – 90)	70 - 85	
Окончание отмывки с включением в работу	-	Кислотность на $0,1$ - $0,2$ мг-экв/дм <sup>3</sup> выше, чем на работающих ф-х, $\mathbb{X} \leq \mathbb{X}$ осв.	Кис-ть на $0,1-0,2$ выше кислотности работающих H-кат. $\phi$ -в 1 ст., жесткость не $> 50$ мкг-экв/дм <sup>3</sup>	До кислотности работающих фильтров 2 ст., жесткости не $>$ 3 мкг-экв/дм <sup>3</sup> .	
Сброс отмывочных вод	-	в БСКВ № 1, 2	на Н предвключенн повторного использ		

# Таблица 2.1 – показатели работы Н-катионитных фильтров

# 2.2.3 Анионитовые фильтры

Анионитовые фильтры предназначены для удаления из H-катионированной воды анионов сильных и слабых кислот:  $CL^{-}$ ,  $SO_4^{-2}$ ,  $NO_3^{-}$ ,  $HCO_3^{-}$ ,  $HSiO_3^{-}$ .

Аниониты представляют собой искусственно приготовленные ионообменные смолы, которые обладают способностью поглощать из водных растворов анионы, выделяя взамен гидроксильный анион ОН, присутствующий в твердой фазе анионита.

Анионит способен более полно поглощать анионы, если они находятся в виде кислот. Поэтому перед подачей обрабатываемой воды на анионитовые фильтры ее подвергают Н-катио-нированию. В результате все содержащиеся в воде соли переводятся в соответствующие кислоты:

При фильтровании Н-катионированной воды через слой анионита происходит обмен анионов сильных и слабых кислот на гидроксильный ион, содержащийся в анионите:

$$2ROH + H_2SO_4 \rightarrow R_2SO_4 + 2H_2O$$
,  $ROH + HCL \rightarrow RCL + H_2O$ ,

$$ROH + H_2CO_3 \rightarrow RHCO_3 + H_2O$$
,  $ROH + H_2SiO_3 \rightarrow RHSiO_3 + H_2O$ ,

где R - сложный нерастворимый в воде комплекс анионита.

В результате обмена образуются молекулы воды, а анионы, содержащиеся в Н-катионированной воде, поглощаются анионитом и остаются в фильтре.

Аниониты характеризуются неодинаковой способностью к поглощению различных анионов, так ион  $SO_4^{-2}$  поглощается легче  $CL^-$ , ион  $CL^-$  легче  $NO_3^-$ ,  $NO_3^-$  легче  $HCO_3^-$ ,  $HCO_3^-$  легче  $HSiO_3^-$ .

В общем виде это можно выразить следующим соответствием анионов, показывающим, что каждый предыдущий анион поглощается лучше, чем последующий:

$$SO_4^{-2} > CL^- > NO_3^- > HCO_3^- > HSiO_3^-$$

По мере насыщения анионита ионами  $SO_4^{-2}$  и  $CL^-$  начинается вытеснение ими ранее поглощенных анионов  $HSiO_3^-$  и  $HCO_3^-$ . Постепенно насыщаясь анионами, анионит теряет способность к ионному обмену.

При фильтрации через анионит раствора нейтральных солей в токе фильтруемой воды возникает некоторая концентрация иона "OH-", одноименного с обменным анионом анионита (противоион):

$$ROH + NaCL \rightarrow RCL + NaOH, 2ROH + Na_2CO_3 \rightarrow R_2CO_3 + 2NaOH$$

Так как анионит, как слабое основание, способен диссоциировать лишь при условии малой концентрации одноименных ионов в водном растворе, окружающем зерна анионита, TO при определенной концентрации противоиона в растворе диссоциация анионита подавляется за счет протекания обратной реакции, и анионит теряет ионообменные свойства. При ЭТОМ ухудшается качество воды: повышается щелочность, солесодержание, и, следовательно, возникает необходимость отключения Нкатионитовых фильтров по "проскоку" нейтральных солей.

Для восстановления обменной способности анионит регенерируют раствором едкого натра. При регенерации происходит обогащение анионита гидроксильным анионом ОН<sup>-</sup> и вытеснение из анионита поглощенных ранее анионов, которые переходя в раствор удаляются:

$$R_2SO_4 + 2NaOH \rightarrow 2ROH + Na_2SO_4$$
, RCL + NaOH  $\rightarrow$  ROH + NaCL,

$$RHSiO_3 + 2NaOH \rightarrow ROH + Na_2SiO_3 + H_2O$$
,  $RHCO_3 + NaOH \rightarrow ROH + NaHCO_3$ 

Все аниониты делятся на слабоосновные и сильноосновные.

Слабоосновные аниониты поглощают анионы сильных кислот:  $SO_4^{-2}$ ,  $CL^-$ ,  $NO_3^-$ . Анионы слабых кислот этими анионитами не поглощаются. Поэтому слабоосновные аниониты используются только в фильтрах 1 ступени. К слабоосновным анионитам относятся аниониты марок: Амберлит JRA-67, Дауэкс MWA-1, Леватит МП-62 и т.д.

К сильноосновным анионитам относятся аниониты марок: AB-17, Варион AT-660, Дауэкс SBR, Вофатит SBW, Леватит М500, Леватит М510. Эти аниониты поглощают как анионы сильных, так и анионы слабых кислот. Они способны, в отличие от слабоосновных, к обмену анионов в нейтральной среде и загружаются в Анионитовые фильтры 2 ступени.

Промежуточное положение занимают среднеосновные аниониты марок: Варион - АД, Вофатит АД-41 и другие, их основность ниже, чем анионита AB-17, но выше, чем у низкоосновных фильтрующих материалов.

Основными технико-экономическими показателями работы анионитов являются: рабочая емкость поглощения и удельный расход щелочи на регенерацию анионита. Чем выше рабочая емкость поглощения анионита и ниже удельный расход щелочи, тем экономичнее работает фильтр.

Рабочая емкость поглощения - это количество анионов, выраженное в грамм - эквивалентах, которое поглощается 1 м<sup>3</sup> анионита за время работы фильтра.

Рабочая емкость поглощения слабоосновного анионита рассчитывается по формуле:

$$Ep = \frac{\mathbf{Q} * \mathbf{K}}{\mathbf{V}} \ \Gamma - \mathsf{ЭKB./M}^3$$

где: Q - количество H-катионированной воды, пропущенное через анионитовый фильтр 1 ступени

до момента отключения его на регенерацию, м<sup>3</sup>;

К - средняя кислотность Н-катионированной воды, мг-экв/дм<sup>3</sup>;

V - объем анионита, загруженного в фильтр,  $M^3$ .

Удельный расход щелочи - это количество граммов щелочи, израсходованной при регенерации на вытеснение одного грамм-эквивалента анионов, поглощенных ранее анионитом.

$$q = \frac{\text{B NaOH } \cdot 1000}{\text{Q} \cdot \text{K}}$$

где:  $B(N_{AOH})$  - количество 100% щелочи, израсходованной на регенерацию фильтра, кг;

Q - количество воды, выданное фильтром за фильтроцикл, м<sup>3</sup>;

K - средняя кислотность H-катионированной воды, подаваемой на фильтр,  $M\Gamma$ -экв/ZM $^3$ .

Все аниониты подвержены явлению так называемого "старения", в результате которого значительно снижается их обменная емкость. Причиной "старения" анионита является поглощение анионитом органических веществ, содержащихся в обрабатываемой воде. Органические вещества поглощают как сильноосновные, так и слабоосновные аниониты.

Эксплуатация анионитового фильтра сводится к последовательному проведению следующих операций: взрыхление, регенерация, отмывка и анионирование (рабочий цикл).

Задачей эксплуатации является правильное проведение указанных операций, обеспечивающее максимальную рабочую обменную емкость фильтра при заданном качестве обработанной воды.

Перед проведением операций необходимо выполнить проверку арматуры фильтра на плотность, для чего необходимо закрыть всю арматуру на фильтре и "сбросить" через воздушник и точки отбора давление на фильтре до нуля. Затем пробоотборные точки и воздушник закрыть и убедиться в отсутствии на фильтре давления. При наличии давления - выявить дефектную арматуру и устранить дефект.

Для обеспечения безаварийной работы операции взрыхления, регенерации и отмывки производятся при давлении на 0,2 кгс/см² ниже, чем на работающих фильтрах.

## Взрыхление.

Операция взрыхляющей промывки имеет цель устранить уплотнение слежавшейся массы анионита и тем самым обеспечить более свободный доступ регенерационного раствора к зернам анионита.

Кроме этого, осуществляется удаление из слоя анионита загрязнений и мелких частиц, образовавшихся вследствие постепенного разрушения анионита в процессе эксплуатации фильтра.

При проведении взрыхления необходимо тщательно следить за выносом частиц анионита с взрыхляющей водой. Для этого отбираются пробы сбрасываемой воды, и в них визуально определяется содержание мелочи и мутность. Во время взрыхления не должно быть выноса крупных зерен анионита. Появление крупных частиц указывает о чрезмерной интенсивности взрыхления. При появлении крупных быстро оседающих частиц анионита расход воды на взрыхление следует уменьшить.

При взрыхлении слой анионита сильно расширяется, поэтому скорость взрыхления следует поддерживать согласно п.5. Щелочность воды, используемой на взрыхление, не должна быть более 5 мг-экв/дм<sup>3</sup> по ф.ф. Время взрыхления для каждой группы фильтров указаны в п.5. Взрыхление продолжается до прекращения выноса мелочи и прозрачной воды.

Зная необходимую скорость взрыхления и площадь поперечного сечения фильтра (S), можно рассчитать расход воды на взрыхление:

- для фильтров d 3040 мм (S = 7,1 м²) при скорости 12 м/ч расход составит: 12 м/ч х 7,1 м² = 85 м³/ч;

- для фильтров d 3400 мм (c S = 9,1 м<sup>2</sup>): 12 м/ч х 9,1 м<sup>2</sup> = 110 м<sup>3</sup>/ч.

Взрыхление анионитовых фильтров производится водой с отмывочного фильтра через арматуру ВВ-8 или Щ-21, Щ-25 (Щ-25') для 1 ступени 1 очереди, арматуру Щ-40, Щ-41 для 1 ступени 2 очереди, арматуру Щ-30, Щ-25 (Щ-25') для 2 ступени 1 очереди, арматуру Щ-48' для 2 ступени 2 очереди. На отмывочном фильтре должна быть открыта арматура  $\mathbb{N}$  1 и 3, на взрыхляемом -  $\mathbb{N}$  3 и 4.

## Регенерация.

Регенерация анионитовых фильтров производится путем пропуска через анионит раствора щелочи, приготовленного на отмывочной или частично-обессоленной воде. Расход щелочи на регенерацию каждого фильтра указан в режимной карте, концентрация раствора щелочи и скорость регенерации - в п. 5.

Использование для регенерации фильтров 1 ступени отработанных регенерационных вод фильтров 2 ступени дает значительную экономию щелочи. Поэтому анионитовые фильтры 2 ступени должны регенерироваться совместно с фильтрами 1 ступени.

Учитывая, что анионитом 2 ступени поглощается лишь 15% прошедшей через него щелочи, производится, используя данные режимной карты, расчет необходимого количества щелочи для совместной регенерации.

Для этого берется количество 100% щелочи, необходимое для регенерации анионитового фильтра 1 ступени, плюс 15% от количества щелочи, необходимого для фильтра 2 ступени.

Например: 1. Для регенерации фильтра 1 ступени требуется 1000 кг NaOH, для регенерации анионитового фильтра 2 ступени - 900 кг, следовательно, для совместной регенерации потребуется: 1000 + 135 = 1135 кг, где 135 кг - это 15% от 900 кг.

2. Если на 2 ступень необходимо 1000 кг, а для регенерации 1 ступени - 700 кг, то необходимо пропустить 1000кг.

Для пропуска регенерационного раствора щелочи необходимо заполнить мерник необходимым количеством щелочи:

для 1 очереди: открыть арматуру Щ-7 и арматуру от расходного БЩ и заполнить мерник.

для 2 очереди: открыть арматуру от расходного БЩ, арматуру Щ-2, заполнить насос перекачки щелочи, открыть арматуру Щ-11, Щ-4 и включить НПЩ.

Включение НПЩ производится слесарем по обслуживанию оборудования по команде аппаратчика после открытия всей арматуры, связь между ними осуществляется по телефону.

Во избежание перелива мерника щелочи запрещается отвлекаться и совмещать заполнение мерника с другими работами.

После этого необходимо собрать схему и выполнить регенерацию, для чего следует открыть арматуру:

для 1 ступени 1 очереди - Щ-17, Щ-25 (Щ-25'), Щ-20, Щ-22, Щ-26 или Щ-17', Щ-25 (Щ-25'), Щ-31 для 2 ступени и открыть арматуру Ч-19, Щ-13 до и после эжектора щелочи  $\mathbb{N}_2$  1,

для 1 ступени 2 очереди - Щ-38, Щ-41, Щ-41', Щ-33', или Щ-48', Щ-43 для 2 ступени и открыть арматуру Ч-19', Щ-13' до и после эжектора щелочи № 2.

На регенерируемом фильтре открыть арматуру № 3 и 4, включить НЭЖВ № 1 или 2 и отрегулировать необходимый расход воды через эжектор.

Открыть арматуру Щ-12 от мерника к эжектору щелочи № 1 или Щ-12′ к эжектору № 2 и отрегулировать по концентратомеру согласно п.5 концентрацию регенерационного раствора, которую во время регенерации необходимо поддерживать постоянной.

Верхние коллекторы фильтров обеих очередей соединены между собой через арматуру Щ-15 (2 ступень), Щ-15' (1ступень), поэтому щелочь можно пропускать с одной очереди на другую.

Для этого на заранее взрыхленном анионитовом фильтре 1 ступени открыть арматуру 4 и 3, на узле управления 1 очереди открыть арматуру Щ-24 на совместную регенерацию, арматуру Щ-31 закрыть, на 2 очереди - Щ-44, Щ-33 открыть, Щ-48' закрыть.

По окончании пропуска щелочи арматуру от мерника Щ-12 (или Щ-12') закрыть. Линию подачи регенерационного раствора промыть эжектирующей водой в течение 15-20 минут.

Затем отключить насос эжектирующей воды, закрыть арматуру на насосе, эжекторе и узле управления 1 очереди - Щ-17, Ч-19, Щ-13 для 1 ступени, Щ-17', Ч-19, Щ-13 для 2 ступени или 2 очереди - Щ-33', Ч-19', Щ-13' для 1 ступени, Щ-43, Ч-19', Щ-13' для 2 ступени.

Закрыть арматуру № 4 на фильтре и поставить фильтр на отмывку со входа через арматуру № 1.

При выполнении совместной регенерации необходимо первые 15 минут щелочные воды с фильтра 2 ступени сбросить в БСЩВ, затем перевести раствор щелочи на фильтр 1 ступени.

#### Отмывка.

Для проведения отмывки необходимо: сбросить воздух из фильтра через воздушник, арматурой  $\mathbb{N}_2$  3 отрегулировать необходимый расход воды на отмывку, установив давление на фильтре на 0,2 - 0,3 атм. ниже, чем на работающих фильтрах.

Отмывка анионита от продуктов регенерации и избытка щелочи производится Н-катиони-рованной водой. Скорости отмывки указаны в п.5.

При Щф.ф. < 5,0 мг-экв/дм $^3$  и CL < 5 мг/дм $^3$  отмывочные воды должны направляться в БОтВ для повторного использования.

Для этого необходимо закрыть арматуру на БСЩВ или на совместную регенерацию и открыть арматуру в БОтВ: для 1 ступени 1 очереди - Щ-19, Щ-23, для 1 ступени 2 очереди - Щ-34 (или Щ-34<sup>1/</sup>), для 2 ступени 1 очереди - Щ-23, Щ-23', для 2 ступени 2 очереди - Щ-45.

Разделение фильтров при проведении совместной отмывки производится при снижении Щф.ф. с фильтра 2 ступени до 5,0 мг-экв/дм<sup>3</sup>. Отмывку с фильтра 2 ступени переводят в БОтВ, а 1 ступень ставят на отмывку со входа сначала в БСЩВ, затем в бак отмывочных вод.

При снижении щелочности в отмывочных водах фильтра 2 ступени до 0,2 мг-экв/дм<sup>3</sup> отмывку необходимо перевести в БЧОВ через арматуру Ч-12 на 1 очереди или Ч-8 на 2 очереди, арматуру на БОтВ закрыть.

Отмывка фильтров заканчивается при достижении показателей, указанных в п.5.

# Анионирование (рабочий цикл).

Если анионитовый фильтр перед включением в работу находится в резерве, то его следует предварительно отмыть.

Для включения в работу на фильтре открывают арматуру N = 1, 2 (арматура 3, 4, должна быть закрыта) и регулируют расход воды по расходомеру.

Контроль работы фильтра в процессе работы должен производиться согласно утвержденному графику химического контроля.

Во время работы фильтра, чтобы не было «оголения» анионита, необходимо 1 - 2 раза в смену открывать воздушник для удаления из фильтра воздуха.

В течение всего рабочего цикла вода после 2 ступени обладает небольшой щелочностью по реакции со смешанным индикатором, которая объясняется, во-первых, постепенным вымыванием щелочи, попадающей вглубь зерен во время регенерации и, во-вторых, протеканием реакции

обмена между анионитом и нейтральными солями, проскочившими в Н-катионированную воду.

Увеличение щелочности по ф.ф. и УЭП во время работы фильтра свидетельствует о проскоке анионов натрия с H-катионитовых фильтров.

В середине и в конце фильтроцикла вода может обладать некоторой кислотностью, которая создается органическими кислотами.

В процессе работы, постепенно насыщаясь анионами, анионит теряет способность к ионному обмену. Для отключения фильтра арматуру № 1 и 2 закрывают.

Операции и регламентируемые	Анионитовые	Анионитовые			
показатели	фильтры 1 ступени	фильтры 2 ступени			
Марка ионита,	тип Ан-31	тип АВ-17			
h слоя ионита, м	1,8 - 2,0	1,8 - 2,0			
Рабочий цикл фильтра					
Скорость фильтрования, м/ч	10 - 14	10 - 14			
Отключение на регенерацию	$CL^{-} > 3 \text{ мг/дм}^{3}$ ,	$SiO_3^- > 100 \text{ мкг/дм}^3$			
	УЭП > 20 мкСм/см	УЭП > 1,0 мкСм/cм			
Взрыхление					
Применяемая вода	отмывочная со Щ $\phi$ . $\phi$ . $< 10$ мг-экв/дм $^3$				
Скорость взрыхления, м/ч	5 - 7 - в начале, 10 - в конце				
Продолжительность, мин	20 - 30 мин, до светлой прозрачной воды				
Сброс воды от взрыхления	в БСЩВ, 1 ступень 1 очереди - в БОСВ				
Регенерация					
Применяемая вода	отмывочная или частичная				
Скорость, м/ч 5 - 6		5 - 6			
Концентрация регенерационного раствора, %	2 - 4	4			
Расход 100% щелочи на 1 м <sup>3</sup> , кг/м <sup>3</sup>	50 - 80	100			
Сброс регенерационного раствора	в БСЩВ	в БСЩВ, на Ан.ф-р 1 ст.			
Отмывка					
Применяемая вода	после Н-кат. ф-ров.1 ст.	после Н-кат. ф-ров 2 ст.			
Скорость, м/ч	5 - 6 - в начале, 10 - в конце				
Сброс отмывочных вод	в БСЩВ, в БОтВ	в БСЩВ, в БОтВ, в БЧОВ			
Окончание отмывки и включение в работу	Щ $\phi$ . $\phi$ . $< 0,2$ мг-экв/дм <sup>3</sup> , Щ $< 0/6$ мкг-экв/дм <sup>3</sup> ,				
	$CL^2 < 3 \text{ мг/дм}^3$ ,	$SiO_3^- < 100$ мкг/дм <sup>3</sup> ,			
	УЭП < 20 мкСм/см	УЭП < 1,0 мкСм/см			

Таблица 2.2 – Показатели работы анионитных фильтров

## 2.2.4 Декарбонизаторы

Декарбонизаторы служат для удаления свободной углекислоты. При Нкатионировании воды вследствие распада бикарбонатов происходит выделение из воды свободной углекислоты. Чем больше бикарбонатная жесткость воды, тем выше содержание в воде свободной углекислоты.

Удаление углекислоты необходимо для сохранения емкости поглощения анионитовых фильтров 2 ступени по кремнекислоте и уменьшению расхода щелочи на ОУ.

Декарбонизатор представляет собой цилиндрический резервуар диаметром 3070 мм, высотой 4510 мм.

В верхней части резервуара расположена трубная доска с низкими и высокими патрубками, служащими: низкие - для равномерного распределения воды по всему сечению декарбонизатора, высокие - для сбора воздуха с удаляемой углекислотой.

В нижней части резервуара расположен дырчатый лист (решетка) для равномерного распределения воздуха, поступающего в декарбонизатор от вентилятора, и для поддерживания керамических колец "Рашига", размером 25x25x5 и 50x50x10, загруженных в декарбонизатор для увеличения поверхности соприкосновения воды с воздухом. Вес загрузки 10,9т. Расход воздуха - 40 м<sup>3</sup> на тонну воды.

На верхней крышке резервуара расположен брызгоотделитель, представляющий собой цилиндрический резервуар диаметром 1500мм, высотой 1916 мм с конусом внизу, предназначенный для отделения воды, уносимой с воздухом.

Гидрозатвор, расположенный в нижней части декарбонизатора, служит для поддержания уровня воды в декарбонизаторе. Внутренняя поверхность декарбонизатора и брызгоотделителя покрыта перхлорвиниловым лаком.

Декарбонизатор работает по принципу противотока. Вода подается сверху на трубную доску, распределяется по всему сечению декарбонизатора, проходит через кольца "Рашига", где соприкасаясь с воздухом, поступающим от вентилятора, освобождается от углекислоты за

счет разности парциального давления. Углекислота вместе с воздухом, пройдя брызгоотделитель, уходит в атмосферу, а вода собирается в нижней части декарбонизатора и отводится через гидрозатвор в баки ЧОВ.

Остаточное содержание углекислоты после декарбонизатора не должно превышать 5  $\text{мг/дм}^3$ .

Для включения декарбонизатора в работу необходимо: открыть шибер на воздухопроводе вентилятора к декарбонизатору (для № 1 и 2), включить вентилятор декарбонизатора и подать воду с анионитовых фильтров 1 ступени. Отключение декарбонизатора производить в обратном порядке.

Эксплуатация схемы нейтрализации — смотри инструкцию по эксплуатации установки нейтрализации.

## 2.3 Материалы и реагенты, применяемые в водоподготовке ТЭЦ

В осветлителях применяются известковое молоко и коагулянт.

На водоочистке применяются отечественные и импортные ионообменные смолы.

Отечественные: катионит сильнокислотный КУ-2-8, высокоосновной анионит AB-17.

Импортные: сильнокислотные катиониты - Вофатит KRS, Амберлит-IRA-120, Фаралит, Варион KS, Дауэкс HCR, Леватит C-100, слабоосновные аниониты - Дауэкс MWA-1, Амберлит IRA-67, Леватит MP-62, сильнооосновные аниониты - Варион AT-660, Вофатит SWB, Дауэкс SBR-P, Леватит M-510, M-500.

Катиониты поставляются в набухшем состоянии, в Na+ или H+ форме, аниониты - в CL $^-$  или OH $^-$  форме. Для перевода материала в H+ или OH $^-$  форму регенерацию проводят повышенным расходом серной кислоты или едкого натра (200-250 кг/м $^3$ ).

На последующие регенерации количество кислоты и щелочи для каждого конкретного фильтра рассчитывается исходя из объема загрузки

фильтра и рекомендаций завода-изготовителя фильтрующего материала и указано в режимных картах.

Максимально допустимая температура среды, в которой работают катиониты, -  $120^{\circ}$ C, аниониты - 40 -  $45^{\circ}$ C.

### 2.3.1 Известковое молоко

Необходимые реактивы:

- 1. 0,5M (1,0N) раствор серной кислоты( $H_2SO_4$ )
- 2. 1% спиртовой раствор фенолфталеина.

Ход определения:

В колбу объемом 100 мл отобрать пипеткой 10 мл известкового молока, добавить 2-3 капли 1% фенолфталеина, титровать 0,5М раствором серной кислоты до первого исчезновения окраски.

Расчет % 
$$CaO = \frac{a \cdot M \cdot 56 \cdot 100}{V \cdot 1000} = a \cdot 0,28,$$
где

а - количество кислоты, пошедшее на титрование,  $cm^3$ 

М - молярность раствора серной кислоты - 0,5

56 - молекулярный вес СаО, мг

V - количество пробы, взятой для анализа, см<sup>3</sup>

100 - перевод в %

1000 - перевод мг в г

К-во мл	CaO %						
$H_2SO_4$		$H_2SO_4$		$H_2SO_4$		$H_2SO_4$	
2	0,56	10	2,8	18	5,04	26	7,28
3	0,84	11	3,08	19	5,82	27	7,56
4	1,12	12	3,36	20	5,5	28	7,84
5	1,4	13	3,64	21	5,88	29	8,12
6	1,68	14	3,92	22	6,16	30	8,14
7	1,96	15	4,2	23	6,42		
8	2,24	16	4,48	24	6,72		

_						
1.0	1 2 52	17	1 1 70	1 25	170	l
9	1 2) 2	1 1 /	14.70	L 23	1 / . ()	l
	_,~_	_ ·	.,,,		.,0	ı

Таблица 2.3 – определение концентрации известкового молока

# 2.3.2 Коагулянт

При текущем контроле концентрацию коагулянта( $FeSO_4$ ) и дозу определяют по плотности ареометром или кислотности (титрованием).

Необходимые реактивы:

- 1. NaOH, 0,1M (0,1N) раствор
- 2. 1% раствор фенолфталеина.

Ход определения:  $1 \text{ см}^3$  раствора коагулянта отбирают пипеткой в коническую колбу V=250 см<sup>3</sup> доливают до  $100 \text{ см}^3$  дважды обессоленной водой, вводят 5-6 капель 1% раствора фенолфталеина и титруют 0,1M раствором щелочи до появления розового окрашивания.

Процентное содержание безво	дного Удельный вес водного раствора
вещества, % FeSO <sub>4</sub>	$FeSO_4 Mr/cm^3$
1	1,009
2	1,018
4	1,038
6	1,058
8	1,079
10	1,100

Таблица 2.4 - Определение концентрации коагулянта ареометром при 18<sup>0</sup>C

### 2.3.3 Катионит КУ-2-8

Этот вид ионообменных смол используется для смягчения, очистки, деминерализации, обессоливания и подготовки воды не питьевого назначения на промышленных предприятиях или в бытовых целях. В сельском хозяйстве с помощью КУ-2-8 выделяют органические и неорганические вещества из различных растворов и биологического сырья. Кроме того, катионит применяется в гидрометаллургии для избирательного

извлечения поливалентных металлов, а также регенерирует отходы гальванической техники и металлообработки[82].

Производство ионообменной смолы – катионита осуществляется строго в соответствии с ГОСТом 20298-74.

Свойства катионита КУ-2-8.

Катионит КУ-2-8 обладает множеством преимуществ и положительных качеств:

- Безопасен для человеческого организма.
- Не выделяет ядовитых паров, не содержит токсичных, озоносодержащих или радиоактивных веществ.
- Не поддается плавлению и горению, не взрывоопасен.
- Не растворяется в воде.
- Устойчив к механическим, химическим и термическим воздействиям.
- Устойчив к щелочи.
- Обладает осмотической стабильностью.
- Имеет объемную емкость и кислотность.

Катионит выпускается в виде зернистой массы, цвет смолы КУ-2-8, как правило, может варьироваться от светло-желтого до темно-коричневого.

Наименование показателя		Норма для марки и сорта			
		КУ-2-8			
	Высший	Первый	84C		
1. Внешний вид		Сферические зерна от желтого до темно- коричневого цвета			
<ol> <li>Гранулометрический состав: а) размер зерен, мм б) содержание рабочей фракции, %, не менее в) эффективный размер зерен, мм, не более г) коэффициент однородности, не более</li> </ol>	0.315- 1.25 96 0.40- 0.55 1.7	0.315- 1.25 95 0.35- 0.55 1.8	0.4- 1.25 96 0.45- 0.65 1.7		
3. Массовая доля влаги, %	48-58	48-58	48-58		
4. Удельный объем в H+-форме, см³/г, не более	2.8	2.8	2.7		
5. Полная статическая обменная емкость, ммоль/см³ (мг-экв/см³), не менее	1.80	1.65	1.80		
6. Динамическая обменная емкость, моль/м³ (г-экв/м³), не менее с полной регенерацией ионита с заданным расходом регенерирующего вещества	526	520	1600		
7. Окисляемость фильтрата в пересчете на кислород, мг/г, не более	1.7	-	0.5		
8. Осмотическая стабильность, %, не менее	94.5	85.0	96.0		
9. Величина рН фильтрата, не менее	-	-	4.5		
10. Массовая доля железа, %, не более		-	0.03		
11. Массовая доля хлорид-иона Cl-, мг/см³, не более	-	-	0.001		

Таблица 2.5- Физико-химические свойства КУ-2-8

### 2.3.4 Леватит МР-62

Анионит Lewatit MP 62 относится к группе макропористых анионитов с очень слабой основностью (100% содержание третичных аминогрупп) и стандартным распределением размеров гранул. Высокая обменная емкость и отличная механическая стабильность дают возможность для применения Lewatit MP 62 в установках обессоливания в сочетании с сильноосновным анионитом, что обеспечивает низкую величину проскока кремневой кислоты. Благодаря своей макропористой структуре, Lewatit MP 62 эффективно адсорбирует и десорбирует органические вещества, т. е. устойчив к загрязнению органикой[83].

Анионит Lewatit MP 62 рекомендуется для использования в следующих процессах:

- обессоливание для промышленного производства пара с использованием прямоточных или современных противоточных технологий
- удаление органических веществ, особенно из поверхностных вод

Для уменьшения потерь смолы при взрыхлении (из-за низкой плотности 1,02 г/мл) мы рекомендуем осуществлять первое взрыхление после 2-3 рабочих циклов. Максимальная скорость при взрыхлении составляет 3 м/ч (при наличии 100 % свободного пространства).

## Вывод по второй главе

Водоподготовка на ТЭЦ – процесс, предполагающий анализ многих показателей. То, какие именно манипуляции будут проводиться с водой, зависит от жёсткости воды, наличия в ней примесей и так далее.

На тольяттинской ТЭЦ продуктивная и надежная система водоподготовки. Она состоит из нескольких ступеней фильтров Н-катионирования и анионирования. В процесс водоподготовки входит осветление воды, обессоливание и декорбанизация. Схема не является устаревшей, но её вполне можно улучшить.

# 3 РАЗРАБОТКА МЕРОПРИЯТИЙ ПО УЛУЧШЕНИЮ ПОКАЗАТЕЛЕЙ РАБОТЫ СУЩЕСТВУЮЩЕЙ СХЕМЫ ВОДОПОДГОТОВКИ

# 3.1 Исследование работы сооружений предварительной водоподготовки

Подготовка воды для восполнения невозврата конденсата от потребителей, а также потерь конденсата в пароводяном цикле ТЭЦ производится в химическом цехе (ХВО-1 и ХВО-2). Исходной водой для ХВО-1 и ХВО-2 является вода Куйбышевского водохранилища (добавочная вода) и циркуляционная вода градирен.

На химводоочистку сырая вода, подогретая до 35°C, подается насосами, установленными в котлотурбинном цехе, по трем трубопроводам. Всасывающий коллектор насосов сырой воды соединен со сбросным коллектором охлаждающей воды после конденсаторов коллектором добавочной воды. Если температура сырой воды, поступающей из турбинного цеха, ниже  $35^{0}$ C, то она может быть подогрета на подогревателях  $(\Pi CB)$ , сырой воды установленных входящих на трубопроводах сырой воды в химцехе. Сырая вода поступает в осветлители № 1, 2, 3, 4, 5 производительностью 300 - 450 т/час, которые предназначены для удаления из воды грубодисперсных и коллоидных веществ.

Подогретая сырая вода направляется в осветлители. Вода содержит вещества различной степени дисперсности:

- а) грубодисперсные;
- б) коллоидно-дисперсные;
- в) молекулярно-дисперсные.



Рисунок 3.1 – Здание осветлителя ТоТЭЦ

В таблице 3.1 приведены показатели сырой воды и воды после осветлителей.

Помолого	Ступень обработки			
Показатель	Исходная вода	После осветлителей		
Взвешенные вещ-ва	присутствуют	следы		
Виды щелочности, мкг-э /кг	карбонатная бикарбонатная 1450-3500	гидратная карбонатная 500/800; 500/900		
Виды жесткости, мкг-э /кг	кальциевая магниевая карбонатная 2600-5900	некарбонатная увеличенная на d <sub>к</sub> 2000-2600		
Окисляемость, мг/кг	6-9	3-4		
СО₂, мг/кг	70-80	5-10		
SO4 <sup>-2</sup> , мг/кг	50-70	60-80		
CL <sup>-</sup> , мг/кг	25-45	25-45		
PH	7,8-8,1	10,1-10,3		
SiO3 <sup>-2</sup> , мкг/кг	4000-10000	3000-6000		
Na, мкг/кг	10000-25000	10000-25000		
Fe <sup>3</sup> , мкг/кг	400-600	200-300		

Таблица 3.1 – Состав воды по ступеням обработки

Предварительная очистка воды осуществляется методом известкования и коагуляции.

Известкование осуществляется введением в воду гашеной извести  $Ca(OH)_2$  в виде водной суспензии, так называемого "известкового молока". При известковании воды происходит снижение ее жесткости, уменьшение солесодержания, удаление растворенной углекислоты, механических примесей, части органических соединений кремниевой кислоты.

Процессы, происходящие при известковании:

1) удаляется свободная углекислота, с образованием труднорастворимого осадка:

$$CO_2 + Ca(OH)_2 = CaCO_3 \downarrow + H_2O;$$

2) удаляется кальциевая карбонатная жесткость:

$$Ca(HCO_3) + Ca(OH)_2 = 2CaCO_3 \downarrow + 2H_2O;$$

3) удаляется магниевая некарбонатная жесткость:

$$MgCL_2 + Ca(OH)_2 = Mg(OH)_2 \downarrow + CaCL_2;$$

4) происходит переход бикарбонатов в карбонаты:

$$OH^{-} + HCO_{3}^{-} = CO_{3}^{-2} + H_{2}O.$$

Образующиеся в процессе известкования  $CaCO_3$  и  $Mg(OH)_2$  выпадают в виде шлама, причем  $Mg(OH)_2$  адсорбирует часть содержащейся в воде кремнекислоты.

Для полноты протекания реакций в воде должен поддерживаться избыток извести, т.е. создаваться избыточная гидратная щелочность, равная 0,1 - 0,2 мг-экв/дм<sup>3</sup>. Такой режим известкования называется гидратным.

С целью углубления процесса снижения щелочности и процесса удаления из воды грубодисперсных и коллоидных примесей одновременно с известкованием применяют коагуляцию. На XBO в качестве коагулянта

используется сернокислое закисное железо  $FeSO_4$  х  $7H_2O$  (железный купорос).

Гидролиз  $FeSO_4$  в осветлителях с образованием гидрата закиси железа  $Fe(OH)_2$  протекает при pH = 8,2 следующим образом:

$$FeSO_4 + Ca(OH)_2 = CaSO_4 + Fe(OH)_2$$

При значении РН более 10,2 - 10,5 под действием кислорода, растворенного в воде, образовавшийся гидрат закиси железа окисляется в трудно растворимый гидрат окиси железа Fe(OH)<sub>3</sub>, который и обладает коагулирующим действием:

$$4Fe(OH)_2 + O_2 + H_2O = 4Fe(OH)_3$$

Fe(OH)<sub>3</sub> - это коллоидная частица, имеющая положительный заряд и способная адсорбировать на себе равное количество коллоиднодисперсных веществ, находящихся в исходной воде и несущих отрицательный заряд. В результате слипания образуется нейтральная частица - «мицелла».

Мицеллы, соединяясь, образуют хлопья (шлам), которые поддерживаются во взвешенном состоянии восходящим потоком воды в виде шламового «фильтра». При достижении веса, когда восходящий поток уже не может поддерживать их во взвешенном состоянии, они оседают на дно осветлителя.

С помощью коагуляции удаляется до 50% кремниевой кислоты и до 70% органических веществ, а некарбонатная постоянная жесткость осветленной воды при этом увеличивается на дозу коагулянта за счет образования CaSO<sub>4</sub>.

На этой стадии водоподготовки сотрудники ТЭЦ сталкиваются с первой проблемой — шлам, образующийся в осветлителях, недостаточно тяжёлый. Часть шлама выносится из осветлителей с осветленной водой и оседает в БОСВ и фильтрах первой ступени. Это приводит к дополнительным расходам на чистку баков, промывку фильтрующего

материала и дренажных систем. Для улучшения процесса коагуляции и предотвращения выноса молекулярно-дисперсного шлама необходимо дополнительно предусмотреть флокуляцию.

После БОСВ вода через предвключенные фильтры поступает на Нкатионитные фильтры 1 ступени, загруженные фильтрующими материалами марки КУ-2 и его импортными аналогами.

Катионный обмен воды основан на способности катионитов вступать в реакцию обмена с солями, поглощая из воды их катионы и отдавая в раствор эквивалентное количество катионов водорода. При этом происходит образование в эквивалентных количествах свободных минеральных кислот - серной, соляной, угольной и т.д.

$$2 HR + CaSO_4 = CaR_2 + H_2SO_4$$

Далее Н-катионированная вода поступает на анионитные фильтры 1ступени, загруженные низкоосновными и среднеосновными анионитами: Вофатит АД-41, Дауэкс MWA-1, Леватит MP-62 и др. Низкоосновные аниониты поглощают анионы сильных кислот:  $SO_4^{-2}$ ,  $CL^-$ ,  $NO_3^{-}$  и др., происходит реакция обмена анионов сильных кислот на анион  $OH^-$  содержащийся в анионите:

$$H_2SO_4 + 2ROH^- = R_2SO_4 + 2 H_2O_7$$

где ROH - сложный органический комплекс.

Вода, прошедшая 1 ступень анионирования, направляется в декарбонизаторы, где производится удаление углекислоты из воды за счет соприкосновения ее с воздухом в процессе десорбции. Углекислота с воздухом выбрасывается в атмосферу, а вода через гидрозатвор декарбонизатора поступает в баки частично-обессоленной воды. Остаточное содержание CO<sub>2</sub> после декарбонизатора не должно превышать 3-5 мг/дм<sup>3</sup>.

Из БЧОВ вода поступает на H-катионитные фильтры 2 ступени, загруженные катионитом КУ-2 или типа КУ-2.

Н-катионитные фильтры 2 ступени предназначены для поглощения остаточных катионов  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Na}^{+}$ , проскочивших с Н-катионитных фильтров 1 ступени. Химизм поглощения аналогичен Н-катионитным фильтрам 1 ступени. Вода с Н-катионитных фильтров 2 ступени поступает на анионитные фильтры 2 ступени, предназначенные для удаления из воды анионов кремневой кислоты, угольной кислоты и анионов сильных кислот  $\text{SO}_4^{-2}$ , CL-,  $\text{NO}_3$ -, оставшихся в воде после анионитных фильтров 1 ступени.

Тут мы сталкиваемся со второй проблемой. При подходе к анионитным фильтрам 2 ступени вода содержит большое количество кремневой кислоты, что приводит к повышенной нагрузке на анионитные фильтры и сниженным фильтроциклам.

После анионитных фильтров 2 ступени вода собирается в баки обессоленной воды.

Итак, на сегодняшний день ТоТЭЦ испытывает следующие трудности с водоподготовкой:

- 1) вынос лёгкого шлама за пределы осветлителей;
- 2) недостаточное удаление коллоидной кремневки на подходе к анионитным фильтрам второй ступени.

Далее будут представлены варианты решения данных проблем.

# 3.2. Подбор флокулянтов для повышения эффективности работы системы водоподготовки

В том случае, когда одной коагуляцией не достигается достаточная степень очистки воды, необходимо применение специальных реагентов - флокулянтов для ускорения образования и укрупнения хлопьев.

В качестве флокулянта применяется выпускаемый химической промышленностью полиакриламид (ПАА). Он представляет собой продукт полимеризации моноакриламида и солей акриловой кислоты.

ПАА поставляется в виде тягучего вещества желтого и зеленоватого цвета, содержащего от 4 до 9% активного полимера, а также некоторое количество примесей (гипса или сульфата аммония) и мономера. Применяется два сорта ПАА: известковый и аммонийный[84].

Содержание мономера в обоих сортах не должно превышать 2,8% содержания полимера, т.е. 0,22% для 8%-ного продукта. Известковый ПАА содержит до 0,5% гипса, аммонийный до 13-14% сульфата аммония.

Необходимая доза ПАА и получаемый эффект от его ввода выявляются экспериментально и зависят от физико-химических свойств обрабатываемой воды, в частности, от ее мутности, дозы коагулянта, а также от схемы установки для предварительной очистки (коагуляция в осветлителях или непосредственно в механических фильтрах). Обычно дозы ПАА находятся в пределах 0,1-1,0 мг/л полимера (в расчете на 100%-ный продукт), причем меньшие дозы соответствуют меньшей мутности исходной воды.

Флокулянты Flopam (концерн SNF Floerger) используются совместно с коагулянтами. Имея высокую молекулярную массу, такие флокулянты характеризуются слабой катионностью – до 15 % или анионностью – 0–50 %. Неионный флокулянт Flopam – это акриламидный гомополимер, который получается путем полимеризации акриламидных мономеров. Анионный флокулянт Flopam получается путем сополимеризации мономеров акриламида и акрилата натрия. Катионный флокулянт Flopam получается путем сополимеризации мономеров акриламида и метилхлорида. Анионный и неионный флокулянты Flopam серии PWG (Potable Water Grade – класс питьевой воды), выпускаются в виде порошка и имеют различную плотность заряда и молекулярные массы[85].

Флокулянты Magnafloc LT (производств швейцарской фирмы Ciba Specialty Chemicals) были разработаны для оптимизации производительности очистительных установок воды.

Флокулянт	Ионный характер	Молекулярная масса
MAGNAFLOC LT20	неионогенный	высокая
MAGNAFLOC LT22	средне-/слабокатионный	высокая
MAGNAFLOC LT22S	средне-/слабокатионный	очень высокая
MAGNAFLOC LT24	слабокатионный	средняя
MAGNAFLOC LT25	слабоанионный	высокая
MAGNAFLOC LT25S	слабоанионный	высокая

Таблица 3.2 Флокулянты серии Magnafloc

Свойства флокулянта Magnafloc LT 27:

физическая форма — белый гранулированный порошок;

насыпная плотность  $-0.75 \text{ г/см}^3$ ;

рН 1% раствора – 7,0 при 25 °C;

остаточное содержание акриламида — менее 0,025%;

рекомендуемые концентрации маточного раствора: 0,25-0,5%;

рекомендуемые концентрации рабочего раствора: 0,025-0,05%;

срок хранения маточного раствора: 1-2 суток.

Эти флокулянты содержат менее 0,025 % свободного акриламидного мономера. Они вводятся непосредственно после коагуляции. При этом рекомендуется избегать повышенной турбулентности, разрушающей образовавшиеся хлопья. Важно также правильное дозирование флокулянта. Так, хлопья больших размеров не гарантируют хорошего результата: при недостаточном перемешивании высокие дозы флокулянта могут «упускать» наиболее мелкие загрязнения [86].

Флокулянты "SUPERFLOC" представляют собой полиэлектролиты, которые производятся компанией "Kemira". Технологический процесс производства флокулянтов "SUPERFLOC" был разработан для получения продукции, ориентированной на конкретные потребности заказчиков и предназначенной для применения в системах очистки воды.

Флокулянты "SUPERFLOC" используются для повышения эффективности процессов флокуляции и осаждения при очистке сырой воды, технической воды и сточных вод, а также обезвоживании иловых осадков сточных вод.

# Подготовка рабочего раствора

Флокулянты "SUPERFLOC" поставляются в виде порошка, который необходимо растворить в воде перед применением. Мы рекомендуем использовать для этого питьевую воду с температурой от +10 до +40 оС. Растворение осуществляется в три этапа: увлажнение, растворение до товарной концентрации, растворение до рабочей концентрации[87].

Увлажнение производится с целью обеспечения контакта отдельных твердых частиц флокулянта "SUPERFLOC" с водой. Для успешного осуществления этой операции лучше всего использовать соответствующее дисперсионное оборудование, например, автоматический эжекторный аппарат-растворитель. В случае отсутствия такого оборудования допускается использование растворяющей воронки.

Если раствор готовится вручную, смесительный резервуар заполняется примерно на 1/3 объема. После этого включается мешалка, и "SUPERFLOC" добавляется в воду с необходимой скоростью. После добавления флокулянта контейнер заполняется водой для получения раствора необходимой товарной концентрации, т.е. 0,3 - 1% в зависимости от типа флокулянта "SUPERFLOC". Время растворения составляет 30 - 60 мин. в зависимости от вида продукта.

После этого товарный раствор разбавляется для получения рабочего раствора с концентрацией 0,05 - 0,1%. Рабочий раствор обычно вводится дозами во впускное отверстие отстойника или сразу же после шламового насоса во впускное отверстие центрифуги или фильтр-пресса.

"SUPERFLOC" поставляется в виде порошка в мешках по 20 кг или в больших мешках по 500 кг.

При попадании порошка или раствора на пол его поверхность может стать очень скользкой в случае контакта с водой. С дополнительными инструкциями можно ознакомиться в Перечне технических данных по безопасности продукта.

Свойства продукта.

Спецификация.

Внешний вид: Грязно-белый, гранулированный, сыпучее твердое вещество

Мин. – Макс. Единица

Заряд Анионный 17 - 21 %

Сухое вещество < 87 %

Нерастворимые < 0,5 %

Размер частиц < 0,15 мм < 4 %

Размер частиц > 2,1 мм < 1 %

Остаточный акриламид < 500 ррт

Стандартная вязкость 4,2 - 5,6 с $\Pi$  или м $\Pi$ а/с

### 3.3 Система Actiflo

первой проблемы ОДНИМ вариантом решения является реконструкция старого осветлителя, либо замена на новую модель. Компания « Kruger » (Veolia) разработала усовершенствованную систему под названием Актифло (Actiflo) с вводом микропеска для утяжеления осадка (Sand-Ballasted Flocculation Technology), в которой стадии смешения реагентов, коагуляции и флокуляции разделены и оптимизированы по времени контакта перемешивания[89]. интенсивности По И данным фирмы производительности эти установки превышают в 10 раз традиционные. Основная идея процесса Актифло состоит в использовании микропеска заданного фракционного состава, который оптимален для ускорения процессов коагуляции и отстаивания, в подаче всей полученной пульпы на гидроциклон, отделяющий песок от осадка и возврат песка в процесс. Для процесса используют специальный кварцевый микропесок (Actisand) в качестве затравочных зерен для хлопьеобразования. Он обеспечивает развитую поверхность, которая усиливает флокуляцию и одновременно является балластом или весом, ускоряющим осаждение. Это обеспечивает проведение интенсивной контактной коагуляции и быстрое осаждение её продуктов. Хлопья, утяжеленные микропеском, обладают уникальной характеристикой осаждения: вертикальная скорость для питьевой воды достигает 40-80 м/ч[90,91].

Процесс отличается от традиционного осветления тем, что он предусматривает на стадии хлопьеобразования добавление микропеска в качестве балластного агента. В технологическом процессе микропесок выполняет несколько важных функций:

- высокое отношение удельной поверхности к объёму частиц микропеска служит предпосылкой для формирования хлопьев;
- «присадка» из микропеска и флокулянта способствует сцеплению взвешенных веществ и приводит к формированию больших устойчивых хлопьев;
- относительно высокий удельный вес микропеска (-2,65 кг/л) служит балластом для образования хлопьев высокой плотности;
- высокая концентрация микропеска в технологическом процессе эффективно снижает влияние изменений качества исходной воды;
- химически нейтральный микропесок не вступает в реакцию с химическими веществами, участвующими в процессе, что обеспечивает его эффективное удаление из химического ила и повторное использование в процессе.

Эти факторы в совокупности обеспечивают получение процесса, который эффективен при очистке «сложных» вод, устойчив к изменениям качества исходной воды.

В целом использование микропеска приводит к образованию хлопьев, значительно более плотных и устойчивых, чем хлопья, получающиеся при использовании обычных технологий осветления. Эти хлопья обладают значительно более высокой скоростью осаждения, что позволяет значительно увеличить производительность. Это ведет к сокращению объема установок, занимаемой системой площади и снижению затрат на общестроительные работы.

Исходная вода поступает в первую камеру быстрого смешения (камера коагуляции). Здесь для дестабилизации взвешенных и коллоидных веществ в воду, поступающую на очистку, добавляется коагулянт. Интенсивное перемешивание, предусмотренное на этой стадии процесса, служит для полного равномерного введения коагулянта в исходную воду. Обычно время пребывания в камере коагуляции составляет около двух минут. После коагуляции вода поступает во вторую камеру быстрого смешения (камера ввода микропеска), в которой происходит добавление микропеска. Он служит в качестве «присадки» для образования хлопьев и развития процесса на следующем этапе технологического процесса. Обычно время пребывания в камере ввода микропеска составляет около двух минут.

Обработка воды продолжается при ее прохождении через нижний канал из камеры ввода микропеска в камеру созревания, в которую вводится флокулянт, необходимый для обеспечения прилипания хлопьев к частицам песка. В камере созревания организовано сравнительно более мягкое смешение, которое обеспечивает идеальные условия для образования полимерных цепочек между микропеском и дестабилизированными взвешенными веществами. Данный процесс усиливается за счет большой удельной поверхности песка, которая увеличивает возможность образования

полимерных цепочек и сцепления микропеска и хлопьев, уже присутствующих во взвешенном состоянии. Обычно время пребывания в камере созревания составляет около шести минут.

Полностью сформированные и содержащие балластный песок хлопья поступают из камеры созревания в зону отстаивания. Здесь поток разделяется на шлам, оседающий на дно, и восходящий ламинарный поток воды, который проходит через тонкослойные элементы, обеспечивающие быстрое и эффективное удаление остаточных хлопьев микропеска/осадка. Осветлённая вода выходит из системы Actiflo через ряд коллекторных выходов или водосливов.

Балластная смесь хлопьев с песком и шламом накапливается в нижней части камеры отстойника и удаляется с помощью центробежного гуммированного шламового насоса и подается в гидроциклон для сепарации. В гидроциклоне за счет центробежных сил обеспечивается отделение флокул шлама от микропеска, обладающего более высокой плотностью. После сепарирования микропесок собирается в нижней зоне гидроциклона, откуда он возвращается во вторую камеру установки для повторного использования. Шлам с более низкой плотностью выводится из верхней части гидроциклона и направляется на шламоуплотнители или на захоронение.

Осадок, выходящий из гидроциклона, содержит от 1 до 6 г/л взвешенных твердых частиц и вследствие этого нуждается в последующем сгущении.

При промышленной эксплуатации системы Актифло установлено, что:

- производительность осветлителя практически не влияет на эффективность очистки воды;
- мутность коагулированной воды и массовая концентрация в ней взвешенных веществ меньше 1 мг/л. Это позволяет надеяться на малый расход воды на собственные нужды механических фильтров,

устанавливаемых после осветлителя, и допустить их эксплуатацию с повышенными скоростями фильтрования, в том числе перед противоточными ионитными фильтрами. Кварцевый песок в достаточной степени стоек к истиранию в вихревом слое: затраты микропеска невелики (до 3 г/м 3 обработанной воды).

Опыты со ступенчатым увеличением относительной производительности осветлителя от 75 до 135%, от номинальной, показали сохранение в переходном процессе её высокого качества[92]. Недостатками системы Актифло являются его потребность в микропеске и возможность эрозионного износа насосов рециркуляции микропеска. Системы Актифло нашли применение на сотнях зарубежных водоподготовительных установок. В настоящее время ведется строительство нескольких таких установок разной производительности на отечественных ГРЭС и ТЭЦ.

Проведенные отечественными компаниями исследования на пилотных установках различных вариантов конструкций отстойников-осветлителей показали высокую эффективность предлагаемых решений в плане существенного повышения производительности и улучшения качества очистки, возможности варьирования производительностью в широком диапазоне. При этом установлено, что, как любые интенсифицированные процессы, современные технологии требуют надежной работы всех обслуживаемых их систем. Так при времени пребывания в камере смешения с коагулянтом 2-3 минуты остановка насоса-дозатора и прекращение подачи коагулянта или флокулянта на такое же время приводит к полному проскоку загрязнений в данной порции воды[93].

Ввод в эксплуатацию первой промышленной установки типа Актифло на ЗАО «Сибурхимпром» производительностью 320 м 3 /ч подтвердил как высокую ее эффективность, так и указанные требования к надежности работы всего вспомогательного оборудования.

### 3.4 Выбор метода удаления кремниевой кислоты

Состав кремниевой кислоты mSiO ·nH О может изменяться во времени. Она является веществом агрегативно неустойчивым и может переходить из коллоидного в истинно растворенное состояние и наоборот. В настоящее время нет способов определения состояния дисперсии кремниевой кислоты, известно, однако, что в ионной форме она является вполне реакционноспособной к взаимодействию с молибдатом аммония. Поэтому на основании аналитических определений различают реакционноспособную и нереакционноспособную кремниевую кислоту. В природных поверхностных источников содержатся также другие соединения кремния, алюмосиликаты различного состава разной например степени дисперсности, в том числе и коллоидной.

Кремниевая кислота хорошо сорбируется на хлопьях гидроксидов магния, железа и алюминия. Как показали результаты исследований О. Н. Шемякиной и В. А. Клячко, кремниевая кислота не извлекается из воды в результате обменной адсорбции на слабоосновных анионитах, а средне- и сильноосновными анионитами сорбируется при отсутствии в воде сильных и слабых кислот (особенно угольной).

Сущность анионитового метода обескремнивания и одновременного обессоливания воды заключается в следующем: воду пропускают через Н-катионитовые фильтры, где из нее извлекаются катионы Ca(II), Mg(II), K(1) и Na(I). Затем вода проходит через фильтры со слабоосновным анионитом, где она избавляется от анионов сильных кислот (SO<sub>4</sub><sup>2</sup>, Cl, NO<sub>2</sub>). После дегазации воды для удаления из нее оксида углерода (IV) ее пропускают через фильтры с сильноосновным анионитом, где удаляется слабая кремниевая кислота. Для получения воды с общим содержанием соли менее 1 мг/л, в том числе с общим содержанием кремниевой кислоты менее 0,03 мг/л, применяют трехступенчатые схемы ионирования. К недостаткам этого метода следует отнести его сравнительно высокую стоимость, что объясняется большим

расходом едкого натра на регенерацию и быстрым уменьшением в процессе эксплуатации кремнеемкости высокоосновных анионитов. Это вынуждает заменять их через каждые 1,5 - 2 года.

## Вывод по третьей главе

В данный момент система водоподготовки тольяттинской ТЭЦ имеет две основные проблемы: вынос шлама из осветлителя в баки осветленной воды и большая нагрузка на анионитовые фильтры второй ступени из-за повышенного содержания в воде коллоидной кремневки. Эти проблемы не являются критическими, но влекут за собой постоянные экономические издержки.

В третьей главе были рассмотрены наименее радикальные способы улучшения производственного процесса. Было предложено добавление в воду флокулянтов, рассмотрены наиболее подходящие марки флокулянтов, среди которых был выбран полиакриламид. Также был рассмотрен вариант замены старого осветлителя на систему Актифло с применением микропеска и произведен выбор метода удаления кремниевой кислоты.

### **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Для долгой и бесперебойной работы технического оборудования на тепловых станциях нужна вода без примесей. Добавочная вода для нужд энергетических предприятий забирается из водоемов. Качество воды в водоемах с каждым годом ухудшается, старые водоподготовительные установки на тепловых станциях уже плохо справляются со своими задачами. Следовательно, совершенствование методов подготовки добавочной является важной и актуальной задачей.

В данной диссертационной работе были рассмотрены технологии, применяющиеся в водоподготовке энергетических предприятий нашей страны. К ним относятся: осветлители, механические фильтры, мембранные технологии, фильтры ионного обмена, противоточные ионообменные технологии, декарбонизаторы. Наибольшее распространение получили схемы ВПУ на основе ионного обмена. Катионитовые и анионитовые фильтры применяются на ТЭЦ с середины прошлого века. Тольяттинская ТЭЦ, построенная в 1960-м году, не стала исключением. Фильтры здесь установлены в 2 ступени, в целях предварительной очистки воды применяются осветлители старого образца.

Схема водоподготовки ТоТЭЦ, рассмотренная во второй главе данной диссертации, за время эксплуатации не подвергалась кардинальным изменениям. Несмотря на это, она достаточно эффективно справляется со своими обязанностями. Имеются некоторые проблемы, но они не являются критическими. К этим проблемам следует отнести периодический вынос шлама из осветлителей и повышенная концентрация кремниевой кислоты в воде на подходе к анионитовым фильтрам второй ступени. В целях решения этих проблем в третьей главе были предложены:

- 1. применение флокулянтов для усиления процессов коагуляции в осветлителях;
- 2. замена осветлителей старого образца на систему Actiflo с применением микропеска;
  - 3. методы удаления кремниевой кислоты.

Предлагаемые конструктивные решения позволят оптимизировать работу ВПУ и сократить расходы на чистку аппаратов.

# Список использованных источников

- 1. Поташников Ю.М. Утилизация отходов производства и потребления. Тверь: Издательство ТГТУ, 2004. 107 с.
- 2. Амосова Э.Г., Долгополов П.И. Методы декарбонизации и умягчения воды для подпитки тепловых сетей // Энергосбережение и водоподготовка. 2000г. С.59-62.
  - 3. Медведев В.Т. Инженерная экология. М.: Гардарики, 2002. 687 с.
- 4. Дворкин Л.И., Дворкин О.Л. Строительные материалы из отходов промышленности. Ростов н/Д.: Феникс, 2007. 368 с.
- 5. Инженерно-экологический справочник / под ред. А.С. Тимонина. Калуга: Издательство Н. Бочкаревой, 2003. Т.3. 1024 с.
- 6. Лобачева Г.К. Состояние вопроса об отходах и современных способах их переработки. Волгоград: Изд-во ВолГУ, 2005. 176 с.
- 7. Ветошкин А.Г. Защита литосферы от отходов. Пенза: Изд-во Пенз. гос. ун-та, 2005. 182 с.
- 8. Найман С.М. Твердые отходы и их переработка. Казань: КГЭУ, 2006. 332 с.
- 9. Васина Л.Г., Богловский А.В., Меньшикова В.Л., Шипилова О.В. Оценка эффективности коагуляции воды оксихлоридом алюминия на Шатурской ГРЭС-5 // Энергосбережение и водоподготовка. 2000. №1. c.51-55.
- 10. Василенко Л.В., Никифоров А.Ф., Лобухина Т.В. Методы очистки промышленных сточных вод. Екатеринбург: Урал. гос. лесотехн. университет, 2009. 174 с.
- 11. Гужулев Э.П., Шалай В.В., Гриценко В.И. Водоподготовка и воднохимические режимы в теплоэнергетике. Омск: Изд-во ОмГТУ, 2005. 384c.
- 12. Водоподготовка: Справочник / С.Е. Беликов. М.: Аква-Терм, 2007. 240 с.

- 13. Повышение эффективности осветлителей для коагуляционной обработки воды / В.Н. Виноградов, Б.А. Смирнов, А.В. Жадан [и др.] // Теплоэнергетика. 2010. №8. С.14–16.
- 14. Беспалов В.И., Беспалова С.У., Вагнер М.А. Природоохранные технологии на ТЭС. Томск: Издательство томского политехнического университета, 2007. 240 с.
- 15. Проектные решения водоподготовительных установок на основе мембранных технологий / А.А. Пантелеев, Б.Е. Рябчиков, А.В. Жадан [и др.] // Теплоэнергетика. 2012. №7. С.30–36.
- 16. Рябчиков Б.Е. Современные методы подготовки воды для промышленного и бытового использования. М.: ДеЛи принт, 2004. 328 с.
- 17. Инженерно-экологический справочник / под ред. А.С. Тимонина. Калуга: Издательство Н. Бочкаревой, 2003. Т.2. 884 с.
- 18. Пуск системы водоподготовки ПГУ-410 на Краснодарской ТЭЦ / А.А. Пантелеев, А.В. Жадан, С.Л. Громов [и др.] // Теплоэнергетика. 2012. №7. С.37–39.
- 19. Михалева З.А., Коптев А.А., Таров В.П. Методы и оборудование для переработки сыпучих материалов твердых отходов. Тамбов: Изд-во Тамб. гос. ун-та, 2002. 64 с.
- 20. Алексеев Л.С. Контроль качества воды: Учебник. 3-е изд., перераб и доп. М.: ИНФРА-М, 2004. 154 с.
- 21. Жадан, А.В. Практическая реализация противоточной технологии ионного обмена // А.В. Жадан, Е.Н. Бушуев / Вестник ИГЭУ. Вып. 5, 2012, С.10–15.
- 22. Воронов Ю.В., Яковлев С.В. Водоотведение и очистка сточных вод / Учебник для вузов. М.: Издательство Ассоциации строительных вузов, 2006. 704 с.
- 23. Обобщение опытов предварительной очистки воды на ТЭС / В.Н. Виноградов, А.В. Жадан, Б.А. Смирнов [и др.] // Вестник ИГЭУ. Вып. 1, 2011, С.10–16.

- 24. Лаптев А.Г., Фарахов М.И. Гидромеханические процессы в нефтехимии и энергетике. Казань: Изд-во Казанск. гос. ун-та, 2008. 729 с.
- 25. Бушуев, Е.Н. Анализ современных технологий водоподготовки на ТЭС / Е.Н. Бушуев, Н.А. Еремина, А.В. Жадан // Вестник ИГЭУ. Вып. 1, 2013, С.8–14.
- 26. Жадан, А.В. Особенности практической реализации эффективных ионообменных систем / А.В. Жадан // Энергетик. 2013. №2. С.35–38.
- 27. Новиков А.В., Женихов Ю.Н. Улучшение качества природных и очист- ка сточных вод: учеб. пособие. Тверь: Изд-во ТГТУ, 2006. 112 с.
- 28. Воронов Ю.В., Алексеев Е.В., Саломеев В.П., Пугачев Е.А. Водоотведение: учебник. М.: ИНФРА-М, 2007. 415 с.
- 29. Жадан, А.В. Особенности практической реализации эффективных ионообменных систем / А.В. Жадан // Энергетик. 2013. №2. С.35–38.
- 30. Каменщиков Ф.А., Богомольный Е.И. Нефтяные сорбенты. М.-Ижевск: НИЦ Регулярная и хаотическая динамика, 2005. 268 с.
- 31. Шлè кова И.Ю. Экологическая эффективность биосорбционного способа очистки промышленных сточных вод ОАО «Газпромнефть-ОНПЗ»: дис. ... канд. биол. наук. Омск, 2009. 145 с.
- 32. Григорян М.Г., Свергузова С.В. Очистка железо- и цинксодержащих сточных вод шлаком // Экология и промышленность России. 2010. №9. С.45-47.
- 33. Лупандина Н.С., Кирюшина Н.Ю., Свергузова Ж.А., Ельников Д.А. Использование производственных отходов для очистки сточных вод // Экология и промышленность России. 2010. №5. С. 38-41.
- 34. Сорбент для удаления нефтехимических загрязнений из жидких сред и способ его получения: пат 2459660 Рос. Федерация. № 2010145676/05; заявл. 09.11.2010; опубл. 27.08.2012, Бюл. № 24. 9 с.
- 35. Марченко Л.А., Боковикова Т.Н., Белоголов Е.А., Марченко А.А. Новый неорганический сорбент для очистки сточных вод // Экология и промышленность России. 2010. №1. С. 57-59.

- 36. Крылов И. О., Луговская И. Г., Коровушкин В. В., Макеев Д. Б. Влияние термической обработки на сорбционные и каталитические свойства шунгитовых пород // Экология и промышленность России. 2008. № 10. С.24-27.
- 37. Ермаков Д.В., Свиридов А.В., Ибатулина Ю.Р. Извлечение катионов меди (II) с помощью коллоидных сорбентов // Известия Челябинского научного центра УрО РАН. 2004. № 1. С. 164-167.
- 38. Свиридов А.В., Ганебных Е.В., Елизаров В.А. Алюмосиликатные сорбенты в технологиях очистки воды // Экология и промышленность России. 2009. № 11. С. 28-30.
- 39. Гранулированный наносорбент и способ его получения: пат. 2428249 Рос. Федерация. № 2009126840/05; заявл. 13.07.2009; опубл. 10.09.2011, Бюл. № 25. 10 с.
- 40. Боковикова Т.Н., Пирузян А.В., Найденов Ю.В. Сорбционная очистка сточных вод мясоперерабатывающих предприятий // Экология и промышленность России. 2009. № 6. С. 26-27.
- 41. Ксеник Т.В., Юдаков А.А., Перфильев А.В. Новый сорбент для очистки сточных вод от органических загрязнений // Экология и промышленность России. 2009. № 4. С. 19-21.
- 42. Способ получения гидрофобного алюмосиликатного адсорбента: пат. 2462304 Рос. Федерация. № 2011115589/05; заявл. 20.04.2011; опубл. 27.09.2012, Бюл. 27. № 9 с.
- 43. Способ получения гранулированного сорбента: пат. 2462305 Рос. Федерация. № 2011112339/05; заявл. 01.04.2011; опубл. 27.09.2012, Бюл. № 27.11с.
- 44. Балтренас П.Б., Вайшис В.И., Бабелите В.И. Натуральное сырье для производства сорбента нефтепродуктов // Экология и промышленность России. 2004. № 5. С. 36-39.
- 45. Щепакин М.Б., Гафаров И.Г., Мишулин Г.М., Исрафилов И.Х. Эколого-технологический комплекс для очистки гидросферы от нефти и

- нефтепродук- тов // Экология и промышленность России. 2000. № 11. С. 41-44.
- 46. Собгайда Н.А., Ольшанская Л.Н., Кутукова К.Н., Макарова Ю.А. Использование отходов производства в качестве сорбента нефтепродуктов // Экология и промышленность России. 2009. № 1. С. 36-38.
- 47. Yang J., Wang S., Lu Zh., Lou Sh. Converter slag—coal cinder columns for the removal of phosphorus and other pollutants // Journal of hazardous materials. 2009. V. 168. Is. 1. P. 331-337.
- 48. Devi R., Dahiya R.P. Chemical oxygen demand (COD) reduction in domestic wastewater by fly ash and brick kiln ash // Water, air and soil pollution. 2006. V. 174. P. 33-46.
- 49. Mendez A., Barriga S., Fidalgo J.M., Gasco G. Adsorbent materials from paper industry waste materials and their use in Cu(II) removal from water // Journal of Hazardous Materials. 2009. V. 165. Is. 1-3.— P. 736-743.
- 50. Radjenovic A. Removal of Ni(II) from Aqueous Solution by Low-Cost Adsorbents // The Holistic Approach to Environment. 2011. V. 3. Is.1. P.109-120.
- 51. Netpradit S., Thiravetyan P., Towprayoon S. Evaluation of metal hydroxide sludge for reactive dye adsorption in a fixed-bed column system // Water Res. 2004. V. 38. P. 71–78.
- 52. Netpradit S., Thiravetyan P., Towprayoon S. Adsorption of three azo reactive dyes by metal hydroxide sludge: effect of temperature, pH and electrolytes // J. Colloid Int. Sci. 2004. V. 270. P. 255-261.
- 53. Ortiz N.M., Pires A.F., Bressiani J.C. Use of steel convertor slag as nickel adsorbent to wastewater treatment // Waste Menage. 2001. V. 21. P. 631-635. 126
- 54. Radjenovic A., Malina J., Štrkalj A. Removal of Ni2+ from aqueous solution by blast furnace sludge as an adsorbent // Desal. Water Treat. 2010. V. 2. Is.1. P.286- 294.

- 55. Сироткин А.С., Понкратова С.А., Шулаев М.В. Современные технологические концепции аэробной очистки сточных вод. Казань: Изд-во КГТУ, 2002. 164 с.
- 56. Кошкина Л.Ю., Сироткин А.С., Гуляев В.В., Алексеева Т.А., Емельянов В.М. Биосорбционная очистка ПАВ-содержащих сточных вод с микробной регенерацией адсорбента // Химическая промышленность. 2001. № 9. С. 40-43.
- 57. Воробьева Т.Г., Шлè кова И.Ю. Эколого-биологическое обоснование применения биосорбционного метода очистки сточных вод на Омском нефтеперерабатывающем заводе // Вестник Челябинского государственного педагогического университета. 2009. № 2. С. 296-305. 127
- 58. Безрукова Ж.Н. Разработка процесса и технологии извлечения серебра из растворов биосорбентами: автореф. дис. ... канд. техн. наук. М., 2006. 24 с.
- 59. Ahalya N., Ramachandra T.V., Kanamadi R.D. Biosorption of Heavy Metals // Res. J. Chem. Environ. 2003. V. 7. Is. 4. P. 71-79.
- 60. Yahaya Y.A. Biosorption of selected heavy metals by free and immobilized pycnorus san-guineus batch and column studies. Malaysia: Universiti Sains Malaysia, 2008. 165 p.
- 61. Wirojanagud W., Tantemsapya N., Tantriratna P. Precipitation of heavy metals by lime mud waste of pulp and paper mill // Songklanakarin J. Sci. Technol. 2004. V. 26. Is. 1. PP. 45-53.
- 62. Norton L., Baskaran K., McKenzie T. Biosorption of zinc using aqueous solutions using biosolids // Advances in Environmental Research. 2004. V. 8. PP. 629-635.
- 63. Alam M.Z. Biosorption of phenol from aqueous solution by biosolids // The Medical journal of Malaysia. 2004. V. 59. PP. 216-217.
- 64. Jaikumar V., Ramamurthi V. Effect of biosorption parameters kinetics isotherm and thermodynamics for acid green dye biosorption from aqueous

- solution by brewery waste // International journal of chemistry. 2009. V. 1. PP. 2-12.
- 65. Tabak H.H., Lens P., van Hullebusch E.D., Dejonghe W. Microbiolal processes and mechanisms affecting bioremediation of metal contamination and influencing meal toxicity // Rev. Environ. Sci. Biotechnol. 2005. V. 4. PP. 115-156.
- 66. Malik A. Metal bioremediation through growing cells // Environ. Int. 2004. V.30. Is. 2. PP. 261-278.
- 67. Воробьева Т.Г., Шлè кова И.Ю. Минимизация техногенного воздействия на гидросферу в промышленных центрах / Состояние биосферы и здоровье людей: сб. научн. тр. Пенза, 2007. С. 48-51.
- 68. Бородай Е.Н. Ресурсосберегающая технология утилизации шлама водоподготовки на ТЭС: дис. ... канд. техн. наук. Казань: КГЭУ, 2011. 155 с.
- 69. Недзвецкая (Исхакова) Р.Я. Шлам осветлителей ТЭС реагент совместной биологической очистки сточных вод промышленных предприятий / Радиоэлектроника, электротехника и энергетика: сб. науч. тр. М.: МЭИ, 2010. Т. 3. С. 167-168.
- 70. ГОСТ 2093-82 Топливо твердое. Ситовый метод определения гранулометрического состава. М.:ИПК Издательство стандартов, 2001. 20 с.
- 71. ГОСТ 29304-92 Нитрат аммония технический. Метод определения содержания аммонийного азота (титриметрический) после дистилляции. М.: ИПК Издательство стандартов, 2004. 6 с.
- 72. Николаева Л.А., Исхакова Р.Я. Ресурсосбережение в технологии очистки сточных вод промышленных предприятий / Энергоресурсоэффективность и энергосбережение (Казань, 18-20 марта, 2014 г.): сб. науч. тр. Казань: ТаГраф, 2014. С. 102-106
- 73. Николаев С.Г. Отходы осветлителей ТЭС, как возможный реагент дефосфатизации сточных вод [Электронный ресурс] // Электронный журнал

- «Энергорынок». 2007. № 7. URL: http://www.e-m.ru/er/2007-03/23158/ (дата обращения: 02.12.2013 г.) 129
- 74. Применение шлама, образующегося на водоподготовительной установке ТЭС, в качестве сорбента при биологической очистке сточных вод: пат. 2443636 Рос. Федерация. № 2010122769; заявл. 03.06.2010; опубл. 27.02.2012, Бюл. № 6. 7 с.
- 75. ПНД Ф 14.1:2.100-97 Методика выполнения измерений химического потребления кислорода в пробах природных и очищенных сточных вод титриметрическим методом.— М., 2004. 10 с.
- 76. РД 52.24.420-2006 Биохимическое потребление кислорода в водах. Методика выполнения измерений скляночным методом. Ростов н/Д: Росгидромет, 2006. 14 с.
- 77. ПНД Ф 14.1:2.248-07 Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовых концентраций ортофосфатов, полифосфатов и фосфора общего в питьевых и сточных водах фотометрическим методом. М., 2007. 11 с.
- 78. Недзвецкая (Исхакова) Р.Я. Биосорбционные свойства шлама ТЭС в процессе биологической очистки сточных вод / Радиоэлектроника, электротехника и энергетика: сб. науч. тр. М.: МЭИ, 2011. Т. 3. С. 167-169.
- 79. Недзвецкая (Исхакова) Р.Я. Ресурсосберегающая технология утилизации шлама теплоэлектростанций при биологической очистке сточных вод промышленных предприятий / Республиканский конкурс научных работ студентов и аспирантов на соискание премии им. Н.И. Лобачевского: материалы. Казань: Научный издательский дом, 2011. С. 399.
- 80. ГОСТ Р 52407-2005 Вода питьевая. Метод определения общей жесткости.— М.: Стандартинформ, 2007. 11 с.
- 81. ГОСТ 8.134-98 Шкала pH водных растворов. –М:Стандартинформ, 2007. 7 с.

- 82. РД 52.24.402-2005 Массовая концентрация хлоридов в водах. Методика выполнения измерений меркуриметрическим методом. М., 2005.– 15 с.
- 83. ГОСТ 4011-72 Вода питьевая. Методы измерения массовой концентрации общего железа. М.: Стандартинформ, 2008. 7 с. 130
- 84. ГОСТ 18164-72 Вода питьевая. Метод определения содержания сухого остатка. М.: ИПК Издательство стандартов, 2003. 3 с.
- 85. Исхакова Р.Я. Повышение эффективности биологической очистки сточных вод промышленных предприятий с применением отходов энергетики / I Республиканская молодежная экологическая конференция (Казань, 10-11 апреля, 2014 г.): сб. науч. тр. Казань: Отечество, 2014. С. 42-47.
- 86. Жмур Н.С. Технологические и биохимические процессы очистки сточных вод на сооружениях с аэротенками. М.: АКВАРОС, 2003. 512 с.
- 87. Николаева Л.А., Сотников А.В., Недзвецкая (Исхакова) Р.Я. Сорбционные свойства шлама осветлителей ТЭС при биологической очистке сточных вод промышленных предприятий // Энергетика Татарстана. 2010. № 3. С.76-80.
- 88. Николаева Л.А., Недзвецкая (Исхакова) Р.Я. Биосорбционная технология очистки сточных вод промышленных предприятий / Химические решения для водооборотных систем промышленных предприятий (Казань, 6-9 сентября 2011 г.): материалы. М.: Перо, 2011. С. 24-28.
- 89. Сироткин А.С. Технологические и экологические основы биосорбционных процессов очистки сточных вод: дис. ... докт. техн. наук. Казань, 2003. 283 с.
- 90. Черногорова А.Е., Сухарев Ю.И., Багриновцева Е.О. Биосорбционные явления на глауконите при нитрификации в процессе очистки сточных вод активным илом // Известия Челябинского научного центра. 2000. №1. С.68-72.

- 91. Николаева Л.А., Исхакова Р.Я. Исследование кинетики биосорбционной очистки сточных вод промышленных предприятий шламом XBO ТЭС // Энергосбережение и водоподготовка. 2013. № 6. С.21-23. 131
- 92. Ветрова О.В., Бурметьева М.С., Гавриленко М.А. Закрепление гуминовых кислот на поверхности силикагеля через слой полиметиленгуанидина // Известия Томского политехнического университета. 2013. Т. 322, № 3. С. 18-21.
- 93. Маслов С.Г., Тарновская Л.И. Термодинамика адсорбции соединений на гуминовых кислотах // Известия Томского политехнического университета. 2006. Т. 309, № 1. С. 98-103.
- 94. Шишкин Я.С. Снижение экологической нагрузки полигонов ТБО на объекты гидросферы на завершающих этапах жизненного цикла: дис. ... канд. техн. наук. Пермь, 2007. 124 с.