



ПРИЕМЫ СИСТЕМНОГО АНАЛИЗА И РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИЕ ЭЛЕКТРОМЕМБРАННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПРИ СОЗДАНИИ МАЛОСТОЧНОЙ СИСТЕМЫ ВОДОПОЛЬЗОВАНИЯ ОБЪЕКТОВ ЭНЕРГЕТИКИ РЕСПУБЛИКИ ТАТАРСТАН

Чичиров А.А., Филимонова А.А., Чичирова Н.Д., Минибаев А.И.

Казанский государственный энергетический университет,
г. Казань, Россия
aachichirova@mail.ru

Резюме: ЦЕЛЬ. теоретическое обоснование ресурсосберегающих технологий и разработка «концевых» электромембранных установок при создании малосточной системы водопользования объектов энергетики Республики Татарстан. МЕТОДЫ. В работе использовались приемы системного анализа и была разработана математическая модель для описания движения водных потоков и концентраций веществ в них. Описано задействованное оборудование, сконструированное для экспериментальной и промышленной отработки предлагаемых технологий с техническими характеристиками разработанных аппаратов и установок. РЕЗУЛЬТАТЫ. На тепловых электрических станциях по результатам проведенного системного анализа была показана возможность утилизации отходов водоподготовительных установок. Для переработки отходов испарительной водоподготовительной установки Казанской ТЭЦ-3 была реализована электромембранная технология очистки и разделения на двух последовательно соединенных аппаратах диффузионного диализа и электродиализа, позволяющие отделение щелочи от сточных вод и ее концентрирования. Конечными продуктами электромембранной переработки являются щелочной раствор с рН 13,86 и концентрацией ОН ионов 2,7% (до 4%) и умягченный щелоче-солевой раствор. Присутствие солевых компонентов в щелочном растворе обнаруживается в пределах 2% по массе. Щелочной раствор может использоваться в цикле станции для регенерации анионитных фильтров I ступени. Щелоче-солевой раствор не содержит ионов жесткости и может подаваться на подпитку теплотрассы. Электромембранная установка позволяет перерабатывать за час 0,5 м³ щелочных отходов испарительной водоподготовительной установки. Образуются на выходе концентрированный щелочной раствор и щелоче-солевой раствор в пропорции - 1:9. Электромембранная установка потребляет 6 кВт*ч электроэнергии на переработку 1 м³ сточных вод. Работа установки характеризуется безотходностью и безреагентностью. На ионитной водоподготовительной установке Нижнекамской ТЭЦ-1 был предложен метод, разработана технология и смонтирована экспериментальная опытно-промышленная установка для переработки щелочных отработанных регенерационных растворов анионитных фильтров. Электродиализатор перерабатывает. Производительность установки составляет 1,5 м³ в час щелочных сточных вод с получением 0,15 тонн 4% щелочного раствора и потреблением электроэнергии - 4 кВт*ч на 1 м³ щелочных отработанных растворов. При работе установки отмечается полное отсутствие отходов с безреагентным процессом утилизации сточных вод. ЗАКЛЮЧЕНИЕ. Возврат регенерированных растворов щелочи и умягченной воды в производственный цикл позволяет получить значительное улучшение показателей, характеризующих экологичность и ресурсосбережение без использования химических реагентов.

Ключевые слова: электромембранные технологии; утилизация сточных вод; ТЭС; экономия воды и реагентов.

Для цитирования: Чичиров А.А., Филимонова А.А., Чичирова Н.Д., Минибаев А.И. Приемы системного анализа и ресурсосберегающие электромембранные технологии при создании малосточной системы водопользования объектов энергетики Республики Татарстан // Известия высших учебных заведений. ПРОБЛЕМЫ ЭНЕРГЕТИКИ. 2022. Т.24. № 3. С.66-82. doi:10.30724/1998-9903-2022-24-3-66-82.

SYSTEM ANALYSIS METHODS AND RESOURCE-SAVING ELECTROMEMBRANE TECHNOLOGIES IN CREATING A LOW-FLOW WATER SYSTEM USING OF TATARSTAN REPUBLIC ENERGY FACILITIES

AA. Chichirov, AA. Filimonova, ND. Chichirova, AI. Minibaev

Kazan State Power Engineering University, Kazan, Russia

aachichirova@mail.ru

Abstract: *THE PURPOSE.* theoretical substantiation of resource-saving technologies and development of "terminal" electromembrane installations when creating a low-flow water use system for energy facilities of the Republic of Tatarstan. *METHODS.* In the work, the methods of system analysis were used and a mathematical model was developed to describe it. The description and technical characteristics of the developed devices and installations for testing the proposed technologies are presented. *RESULTS.* At Kazan CHPP-3, a technology was developed and a pilot electromembrane plant was installed for the disposal of blowdown water from the thermal desalination complex. As a result of the operation of the electromembrane unit, a transparent alkaline solution is formed with a pH of 13.86 and a concentration of OH ions of 2.7% (up to 4%). The content of salt components in the concentrate is 2% by weight. The resulting concentrated alkaline solution can be used in the cycle of the station for the regeneration of anion exchange filters of the 1st stage. The softened saline solution is fed to the heating network. The electromembrane plant processes 0.5 tons per hour of alkaline wastewater with a ratio of concentrated alkaline solution to softened brine of 1:9. The specific power consumption is 6 kWh per 1 ton of blowdown water. The operation of the plant is characterized by the complete absence of waste and bezreagosti. At the ion-exchange water treatment plant of the Nizhnekamsk CHPP-1, a method was proposed, a technology was developed, and an experimental pilot plant was installed for processing alkaline spent regeneration solutions of anion-exchange filters. The electromembrane plant processes 1.5 tons per hour of alkaline waste. The capacity of the plant is 0.1 tons of 4% alkaline solution. Specific power consumption - 4 kWh per 1 ton of alkaline waste solutions. During the operation of the installation, there is a complete absence of waste with a reagent-free wastewater disposal process. *CONCLUSION.* The return of regenerated alkali solutions and softened water to the production cycle makes it possible to obtain a significant improvement in indicators that characterize environmental friendliness and resource saving without the use of chemical reagents.

Keywords: *electromembrane technologies; wastewater disposal; thermal power plants; water and reagents saving .*

For citation: Chichirov AA., Filimonova AA., Chichirova ND., Minibaev AI. System analysis methods and resource-saving electromembrane technologies in creating a low-flow water system using of Tatarstan Republic energy facilities. *Power engineering: research, equipment, technology.* 2022; 24(3):66-82. doi:10.30724/1998-9903-2022-24-3-66-82.

Введение

Предприятие энергетического сектора, как и любой другой промышленный объект, потребляет природную воду и сбрасывает загрязненные стоки. Однако, объемы воды, которыми оперирует тепловая электрическая станция (ТЭС), особенно в случае отпуска пара, не сравнятся ни с одним другим промышленным потребителем, что, несомненно, оказывает неблагоприятное воздействие на экологию водоисточников региона воздействия. В соответствии с Государственным докладом «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2019 году», подготовленным Минприроды России, а также согласно данным Федерального агентства водных ресурсов и отдела водных ресурсов по Республике Татарстан (РТ) Нижне-Волжского бассейнового водного управления Федерального агентства водных ресурсов (Росводресурсы) [1], электроэнергетика является самым значимым российским водопользователем (табл. 1, рис. 1).

Таблица 1

Ежегодное воздействие на водные ресурсы энергосистемы регионального и федерального масштабов

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

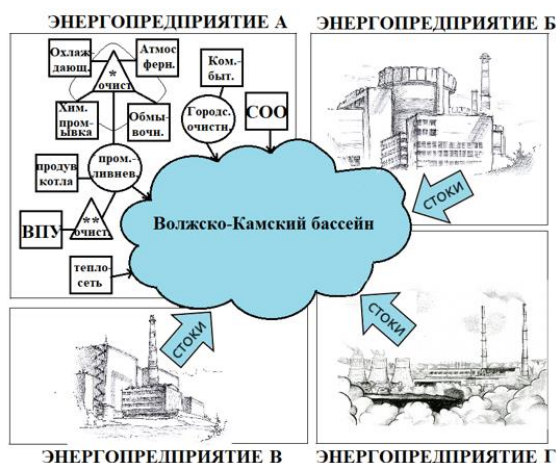


Рис. 1. Схематичный рисунок энергосистемы региона РТ *Fig. 1. Schematic drawing of the Tatarstan Republic energy system*

Структура сточных вод энергопредприятий представлена 51,1% - нормативно-чистыми, 7,4% - загрязненными, 3,9% - нормативно-очищенными.

Больше всего в стоках из загрязняющих веществ содержатся сульфаты и хлориды, попадающие, в том числе со сточными водами водоподготовительных установок объектов энергетики [2]. «По данным Управления Федеральной службы по надзору в сфере природопользования по Республике Татарстан более 80% предприятий, имеющих очистные сооружения и осуществляющих сброс сточных вод в водоёмы, не выполняют их очистку до показателей, заложенных в проектах нормативов допустимых сбросов, определяющих максимальную концентрацию вредных веществ.» из Государственного доклада «О состоянии природных ресурсов и об охране окружающей среды Республики Татарстан в 2020 году», который был опубликован в 2021 г.

Анализ обращения с отходами для предприятий энергетического сектора показывает, что от 10 до 30% их общего количества повторно потребляется на самих энергопредприятиях. Продувка системы оборотного охлаждения используется в качестве исходной воды для водоподготовительной установки, промывочные воды фильтров применяются для последующего их взрыхления, сжигание нефтесодержащих отходов в котлах и недопал извести проводится для планировки территории и др. От 10 до 45% общего количества отходов вывозится на санкционированные свалки. Около 50% общего количества отходов размещается в шламохранилищах и объектах временного хранения электростанций [3].

В странах Европы и США создание бессточной ТЭС основано преимущественно на технологии выпаривания стоков с получением обезвоженных отходов [4]. Очевидные преимущества этого метода, заключающиеся в простоте, отсутствии сложных многосоставных схем переработки, минимальном количестве стоков, получении твердых отходов, пригодных для последующего сжигания или захоронения, все же не делают выпаривание оптимальным решением по обращению со сточными водами. Технология, основанная на термическом подходе, являет собой пример экологического максимализма и оправдана при использовании дешевых и экологически чистых топливных ресурсов, например, сбросного тепла ТЭС. В противном случае в соответствии со вторым и третьим законами динамического внутреннего равновесия Б. Коммонера уменьшаются сбросы в одном регионе за счет несоизмеримо больших сбросов в других. Также выпаривание стоков не решает глобальную проблему работы водоподготовительных установок, заключающуюся в превышении предельно допустимых концентраций (ПДК) по загрязняющим веществам в сбрасываемых водах.

Другое крайнее решение в области водоподготовки - экономический максимализм (стремление к минимуму затрат на очистку воды) связано со стремлением получить от природы максимум возможностей с минимумом затрат с учетом того, что будущее принесет новые возможности. При реализации данного подхода оказывается, что технология, рассчитанная на обессоливание воды среднего уровня минерализации, через некоторое время уже становится неприемлемой к обессоливанию воды из данного водоисточника из-за повышения его минерализации за счет сброса высокоминерализованных стоков. Примером экономического максимализма является решение разбавления стоков до норм ПДК на конкретном энергопредприятии.

Альтернативным подходом, основанным на экологичном подходе ко всему природопользованию, является концепция повышения коэффициента водооборота на станциях [5, 6]. Согласно данной концепции необходимо осуществление полной переработки сточных вод, производящихся на объекте энергетики, с получением отдельных ценных ресурсов и воды, и последующий возврат их в производственный цикл.

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

- Вода;
- Химические реагенты;
- Металлы;
- Органические вещества;
- Нефтепродукты;
- Топливо;
- Расходные материалы;
- Оборудование.

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

Ресурсосберегающие операции с утилизацией отходов, возможно, разделить на три большие группы по механизму переработки:

- Использование высокоэффективных и технологичных установок по переработке стоков и отходов «в конце» цикла;
- Использование приемов химической технологии;
- Совершенствование имеющихся схем, технологий и аппаратов.

Электромембранные технологии наилучшим образом подходят для реализации концепции экономики замкнутого цикла тепловых электрических станций в качестве ключевого оперативного инструмента достижения поставленных целей, сфокусированных преимущественно на проблеме уменьшения объемов захоронения отходов [7], в частности при создании «бессточных» и «малосточных» ТЭЦ и рациональном использовании водных ресурсов в тепло- и электроэнергетике. В этой связи электродиализные аппараты (установки) идеально встраиваются в процесс водоподготовки в «конце» цикла [8, 9].

Промышленная деминерализация и очистка сточных вод ТЭЦ являются наиболее важными направлениями применения электромембранных аппаратов в энергетическом секторе.

Одним из главных преимуществ электромембранных технологий можно считать возможность селективного удаления практически любых ионов из растворов, в том числе ионов кальция и магния, т.е. жесткости [10-13]. Следовательно, в водах, в которых отсутствуют нефтепродукты (теплосетевой, продувочной оборотной системы охлаждения, сточных с водоподготовительной установки и др.), с помощью электродиализа реально становится достижимой концепция «бессточности» с циркуляцией ценных ресурсов по замкнутому циклу [14, 15].

Одно из наиболее ценных и уникальных приложений электромембранных технологий - это возможность селективного разделения веществ. К направлениям, предназначенным исключительно для разделения компонентов смесей, производства новых соединений, концентрирования и селективного извлечения ионов или молекул из растворов и пр., относятся биполярный электродиализ, диффузионный диализ, электродиализ Доннана, селективный электродиализ, электродиализный метатезис и др. [16-19]. На ТЭЦ эти направления используются, в том числе, с целью утилизации отработанных регенерационных и отмывочных растворов ионитной водоподготовительной установки, т.е. преобразования высокоминерализованных солевых растворов в кислоту и щелочь [20]. Электродиализное концентрирование соляной кислоты из отработанных растворов Н-катионитных фильтров на электродиализной установке с получением 5% раствора было проведено в работе [24]. Этой концентрации кислоты достаточно для повторного использования при регенерации катионита. В качестве дополнительного продукта получается сильно разбавленный раствор, который легче утилизировать или повторно использовать. Диффузионный диализ применяется за рубежом в бумажной

промышленности, при обработке отходов травления алюминии. Он редко применяется для разделения щелочесодержащих растворов, в основном для разделения кислотосодержащих. Ни диффузионный диализ, ни электродиализ для разделения щелочных отработанных растворов на ТЭЦ ранее не применялись.

Энергопотребление для переработки концентрированных сточных вод с разделением их биполярным электродиализом в среднем составляет 2,5 – 2,7 кВт·ч/кг [21]. В связи с большими энергозатратами, последние исследования направлены на разработку решений, связанных с потреблением меньшего количества энергии. Например, Занг с соавторами [22] объединили диффузионный диализ, электродиализ и биполярный электродиализ, чтобы сократить время операции и снизить потребление энергии. Некоторые литературные данные показывают, как биполярный электродиализ может работать с очень низкими энергозатратами, особенно при использовании идеально проводящих и проницаемых мембран [23]. Тем не менее, при выходе с лабораторного уровня на промышленный, энергопотребление становится значительно больше за счет фактического омического сопротивления мембранного пакета, диффузионных потерь и неидеальной проницаемости гомополярных и биполярных мембран.

Несмотря на явные экологические и экономические преимущества, ресурсосберегающие приложения электродиализа сталкиваются с рядом технических и материальных трудностей. К ним относятся стоимость и неидеальные характеристики мембран (ограниченная проницаемость и электроосмос), а также проблемы, связанные с недостаточной чистотой выходящих продуктов.

Исходя из срока эксплуатации мембранных модулей, можно прийти к выводу, что данные технологии не подходят для переработки больших объемов сильно загрязненных сточных вод. Гораздо эффективнее их применять для узконаправленных целей, например, по выделению ценных компонентов либо использовать в комбинации с другими методами очистки (баромембранными, ионным обменом и др.). Такие комбинации потенцируют взаимное действие, способствуя достижению максимального эффекта очистки, с наименьшими экологическими и материальными затратами, одновременно позволяя применять все положительные эффекты совокупности задействованных методов водообработки.

Электромембранные методы показали себя в качестве эффективных технологий в области охраны окружающей среды. К неоспоримым преимуществам электромембранных технологий относится их значительное разнообразие, что дает возможность выбрать определенный метод для конкретных целей по переработке и очистке выбросов энерготехнологических комплексов и даже получать в результате переработки стоков электроэнергию [25]. В начале 1950-х годов Паттл создал концепцию способа выработки энергии за счет разности концентраций между солоноватой водой и высокоминерализованными рассолами или речной водой и морской водой – обратный электродиализ (*RED*) [26, 27]. В 2013 году появились первые лабораторные исследования по получению электроэнергии с помощью технологии *RED*. Исследователи определили *RED* как новый способ производства возобновляемой электроэнергии. В 1980-х годах проходили испытания пилотной промышленной установки *RED* на очистной установке крупного нефтеперерабатывающего завода *STANIC Industria Petrolifera* в г. Ливорно (Италия) [28], с целью изучения возможности утилизации стоков, ранее сбрасывающихся в море. Было продемонстрировано, что установка *RED* эффективна для регенерации сточных вод, что позволяет их повторное использование для подачи в градирни и питания бойлерной установки. На основании полученных результатов было решено проведение строительства полномасштабной *RED* станции с производительностью 170–190 м³/ч по обессоленной воде.

Таким образом, ресурсосберегающие технологии, направленные на утилизацию сточных вод и отходов энергопредприятия, показывают значительные экологические и экономические преимущества в сравнении с методами очистки стоков без утилизации и выделения ценных ресурсов. А разработка «бессточных» и «малосточных» проектов для предприятий энергетической и промышленной сферы с использованием новых методов и их комбинаций (электро-, баромембранных, ионообменных и др.), несмотря на некоторые сложности при реализации и сопутствующие ограничения, является актуальной проблемой.

Научная новизна и практическая значимость работы заключается в развитии идеи комплексной переработки жидких отходов энергетических предприятий, выделения из них химических компонентов, что позволяет повторно использовать воду и ценные ресурсы в технологических процессах.

В связи с вышесказанным, с целью создания ресурсосберегающих малосточных систем водопользования объектов энергетики, необходимо проведение анализа и отбора водных сбросных потоков на ТЭС, пригодных для переработки «концевыми» электромембранными установками с выделением из них ценных компонентов с последующей их утилизацией и апробация предлагаемых технологий в промышленных масштабах.

Материалы и методы

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

Этапы проведения системного анализа энерготехнологической системы:

1. Выделение элементов, определяющих свойства энерготехнологической системы, изучаемых на проводимом этапе исследования и разработки технологического процесса, к которым можно отнести отдельный аппарат или их совокупность.

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

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

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

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

Сохранения массы для потоков

$$\sum G_{j, \text{вх}} = \sum G_{l, \text{вых}} \quad (1)$$

Сохранение массы для каждого i -го компонента

$$\sum G_{ij, \text{вх}} + \sum G_{ik, \text{ист}} = \sum G_{il, \text{вых}} \quad (2)$$

Сохранение энергии

$$\sum Q_{j, \text{вх}} + \sum Q_{k, \text{ист}} = \sum Q_{l, \text{вых}}, \quad (3)$$

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

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

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

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

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

Предлагаемые ресурсосберегающие технологии разрабатывались и экспериментально отрабатывались на специально сконструированных для этих целей аппаратах и установках различного уровня инженерно-конструкторского воплощения - лабораторном, макетном, опытно-промышленном, промышленном. Для исследований лабораторного уровня была создана электромембранная ячейка, в которой общее количество рабочих камер не превышало 5 (рис. 2).

Для проведения испытаний по электромембранной переработке модельных и промышленных растворов действующей ТЭЦ макетного уровня был разработан лабораторный электромембранный стенд (рис. 3), представленный электродиализатором с общим количеством камер 120, и максимальной производительностью по одному тракту до 1000 дм³/час.



Рис. 2. Лабораторная электромембранная ячейка с тремя камерами

Fig. 2. Laboratory electromembrane cell with three chambers



Рис. 3. Лабораторный электромембранный стенд
Fig. 3. Laboratory electromembrane stand

Отработка промышленного уровня апробации технологий проводилась на Нижнекамской ТЭЦ-1. В химцехе была построена экспериментальная опытно-промышленная установка, в которой количество камер составило 200 штук, было осуществлено чередование катион-, анионообменных мембран, а способность перерабатывать высокоминерализованные растворы составила $1,5 \text{ м}^3/\text{час}$ по сточным водам (рис. 4).

На Казанской ТЭЦ-3 опытно-промышленная электромембранная установка по переработке и утилизации продувочных вод испарительного водоподготовительного комплекса включала блок электромембранных аппаратов. В каждом аппарате количество рабочих камер составляло 200. Производительность установки по переработке высокоминерализованных растворов сточных вод составляла $0,5 \text{ м}^3$ в час (рис. 5).



Рис. 4. Устройство и состав оборудования электромембранной установки переработки высокоминерализованных отходов ионитной водоподготовительной установки Нижнекамской ТЭЦ-1.

Fig. 4. The device and composition of the electromembrane plant equipment for the processing of highly mineralized waste of the ion-exchange water treatment plant of the Nizhnekamsk CHPP-1.



Рис. 5. Устройство и состав оборудования электромембранной установки переработки высокоминерализованных отходов испарительной водоподготовительной установки Казанской ТЭЦ-3.

Fig. 5. The device and composition of the electromembrane plant equipment for the processing of highly mineralized waste from the evaporative water treatment plant of Kazan CHPP-3.

Результаты

Отработавшие в водном цикле энергопредприятия растворы содержат ценные компоненты и/или являются потенциальным источником чистой воды, но в большинстве случаев повторный ввод в оборот уже однократно использованных растворов осложняется их значительной загрязненностью. Необходима предварительная коррекция их состава для возможности повторного включения в водооборотный цикл энергопроизводства.

Для энергопредприятий наибольший потенциал с экономической точки зрения имеют жидкие щелочные отходы в связи с рядом причин: высокой ценой на щелочь, большими объемами концентрированных щелочных стоков с разных узлов и аппаратов, возможностью выделения отдельно натриевой щелочи, а не щелочной смеси, как в случае с разделением кислот.

По результатам анализа различных типов щелочных отходов, образующихся при работе ТЭЦ наиболее перспективными для утилизации являются отработанные регенерационные растворы ОН-фильтров и продувочные воды испарительных установок.

На Казанской ТЭЦ-3 была разработана уникальная технология и с 2011 года успешно функционировала опытно-промышленная установка по безотходной электромембранной переработке продувочной воды испарительной ВПУ с получением щелочного и умягченного солевого растворов [29]. В настоящее время процесс остановлен в связи с выводом из эксплуатации испарительной ВПУ.

При работе испарительной ВПУ образуются продувочные воды, составляющее в среднем 2% от производительности ВПУ или 0,8-1 м³/ч. Продувочная вода представляет собой высокоминерализованный раствор, содержащий в основном натриевые соли (хлориды, сульфаты) до 40 г/дм³ и большое количество малорастворимых примесей – соединений железа 1,5 мг/дм³, меди до 1,2 мг/дм³, кремния до 440 мг/дм³. В сточных водах обнаруживаются высокомолекулярные органические вещества из почвы (соединения гумуса до 150 мг/дм³). Эти примеси находятся преимущественно в коллоидном состоянии, возможен переход их в коллоидное состояние в процессе обработки воды.

Концентрация щелочи составляет 4 – 8 г/ дм³, что позволяет рассматривать продувочную воду испарителей в качестве перспективного объекта для электромембранной переработки.

Образцы отложений с испарительной установки были проанализированы методами элементного анализа и инфракрасной спектроскопии (ИК). По данным элементного анализа образцы являются преимущественно неорганическими соединениями с содержанием углерода – 9%, а золы, характеризующей неорганические вещества – 60 %.

В ИК-спектрах (рис. 6) образцов кроме полос поглощения (ПП), характерных для воды и кальцита имеется довольно сильная ПП при 1000 см⁻¹ с хорошо выраженным плечом в области ~1070 см⁻¹. Эта полоса лежит в области валентных колебаний связей Si-O. Имеются также хорошо выраженные полосы в низкочастотной области при 628, 563 и 458 см⁻¹. Кроме того, в высокочастотной области наряду с широкой полосой при 3420 см⁻¹ имеются две узкие слабые полосы при 3690 и 3650 см⁻¹, которые относятся к валентным колебаниям связей О-Н гидроксильных групп. Подобная совокупность полос характерна для минералов группы серпентина (тальк, хризолит, антигорит и т.д.). Таким образом, образцы отложений испарительной установки представляют собой смесь кальцита, минералов группы серпентина и небольшого количества органических примесей, что согласуется с результатами анализов продувочной воды испарителей.

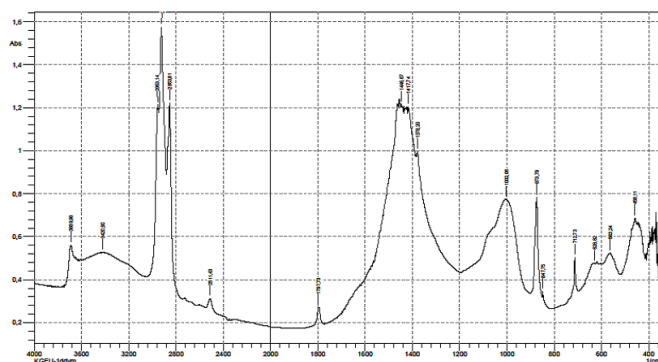


Рис. 6. ИК спектр образца отложений испарительной ВПУ (эмульсия в вазелиновом масле) Fig 6. IR spectrum of the sediment sample of the evaporative WPU (emulsion in vaseline oil)

Для утилизации продувочных вод испарительного термообессоливающего комплекса (ТОК) на Казанской ТЭЦ-3 был разработан метод, технологическая схема и создана опытно-промышленная электромембранная установка, включающая:

- Блок предварительной очистки и накопления продувочной воды;
- Блок рециркуляции рабочих растворов;
- Блок электромембранных аппаратов;
- Блок насосной группы перекачки готовых продуктов (рис. 7).

Перед электромембранным блоком подаваемый раствор проходит предочистку в виде фильтрования через двухслойный фильтр. На основном этапе проводится электромембранная двухэтапная переработка в виде отделения щелочи от исходного раствора в первом аппарате и концентрирования щелочного раствора во втором аппарате (рис. 7). Оба аппарата работают одновременно в проточном режиме.

На установку подаются продувочные воды термообессоливающего комплекса и обессоленная вода. Образуются щелочной раствор и щелоче-солевой раствор.

Первый аппарат - диффузионно-диализный экстрактор DDE (электродиализатор с одноименными катионообменными мембранами) (ЭМА-120/2) содержит 118 рабочих камер и 2 приэлектродные камеры. Второй — электродиализный концентратор EDC (электродиализатор с чередующимися анионообменными и катионообменными мембранами) (ЭМАК-120) содержит 118 рабочих камер и 2 приэлектродные камеры.

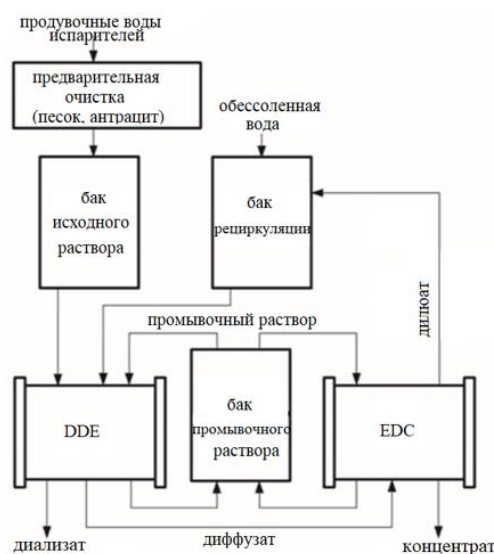


Рис. 7. Технологическая схема электромембранной утилизации продувочной воды термообессоливающего водоподготовительного комплекса Казанской ТЭЦ-3 с разделением на концентрированную щелочь и нейтральный солевой раствор в двух аппаратах

Fig. 7. Technological scheme of electromembrane utilization of purge water of the thermal desalination water treatment complex of Kazan CHPP-3 with separation into concentrated alkali and neutral saline solution in two apparatuses

Аппарат DDE необходим преимущественно для эффективного разделения, подаваемого на переработку раствора на щелочной экстракт (диффузат) и частично обессоленную воду (диализат). При работе аппарата отмечается интересный факт повышения степени разделения продуктов без наложения электрического поля, что дает отсылку на технологию RED. При подаче напряжения на аппарат DDE возрастает скорость процесса разделения.

При диффузионно-диализной переработке продувочной воды испарителей происходит эффективное отделение щелочи, количество которой в диффузате составляет до 60 % от ее содержания в исходном растворе. Другие соединения натрия (соли) переходят в диффузат медленнее щелочи. Степень разделения щелочи и других соединений натрия возрастает с течением времени и показана на рисунке 8.

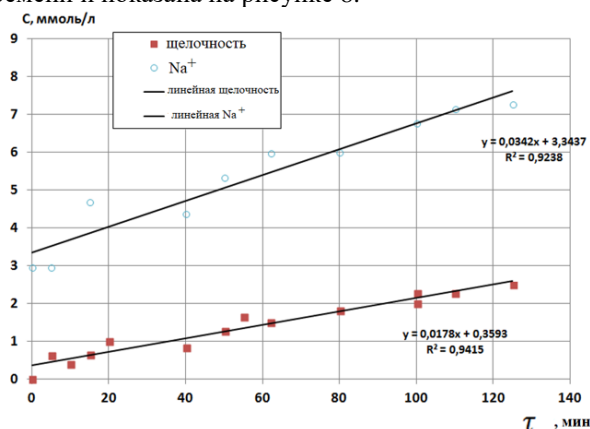


Рис. 8. Зависимость изменения концентрации соединений натрия (щелочи и солей) и щелочи от времени диффузионного диализа

Fig. 8. Dependence of changes in the concentration of sodium compounds (alkali and salts) and alkali on the time of diffusion dialysis

Второй аппарат *EDC* в технологической схеме электромембранной утилизации продувочной воды термообессоливающего водоподготовительного комплекса Казанской ТЭЦ-3 применяется для ускорения процесса получения частично обессоленной воды (дильоат) и щелочного концентрата, пригодных для использования в технологическом цикле ТЭЦ (рис. 9).

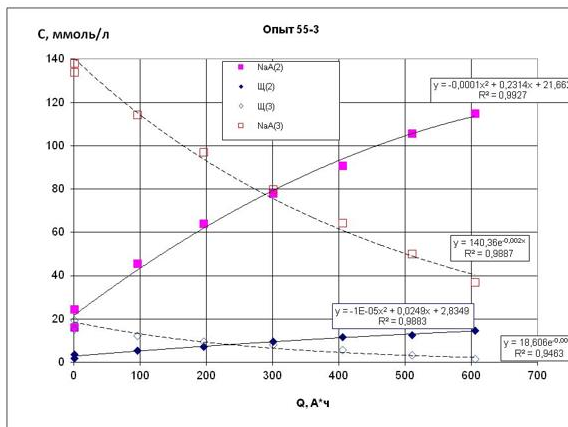


Рис. 9. Зависимость изменения концентрации растворов от количества электричества, прошедшего через аппарат. Щ (2), Щ(3) – концентрация щелочи в линиях концентрата (2) и дильоата (3); NaA(2), NaA(3) – концентрация натриевых солей в линиях концентрата (2) и дильоата (3)

Fig 9. Dependence of the change in the concentration of solutions on the amount of electricity that has passed through the apparatus. Shch (2), Shch(3) – alkali concentration in lines of concentrate (2) and diluate (3); NaA(2), NaA(3) – concentration of sodium salts in the lines of concentrate (2) and diluate (3).

Гидроксид-ионы более подвижны и легче переносятся через заряженные мембраны в сравнении с сульфат- и хлорид-ионами, что обуславливает движущую силу процесса. Селективность процесса *EDC* значительно ниже *DDE*, однако скорость выше, поэтому второй этап протекает быстрее первого, но со снижением качества разделения. Таким образом, получаемый щелочной раствор содержит некоторое количество солей исходного раствора.

Суммарно при одновременной работе двух аппаратов селективность и скорость электромембранного разделения возрастает во времени, что связано с заменой в мембранах противоионов второго порядка на OH^- ионы.

В результате работы электромембранной установки в проточном режиме с рециклом и последовательным переключением аппаратов по гидравлической схеме *DDE* - *EDC* конечным продуктом является практически бесцветный щелочной раствор с pH 13,86 и концентрацией OH^- ионов до 4%, что на порядок превосходит содержание их в подаваемом на установку растворе. В щелочном концентрате в допустимых пределах присутствуют загрязняющие вещества (органические компоненты, железо). Солесодержание представлено сульфатами и хлоридами натрия, без ионов жесткости, и не превышает 2% по массе.

По результатам химического анализа показано, что образующийся щелочной концентрат соответствует требованиям по степени очистки для повторного использования в цикле станции в качестве регенерационного раствора анионитных фильтров I ступени. Второй продукт электромембранной установки солевой раствор средней минерализации, не содержащий ионов жесткости, может подаваться на подпитку теплотрассы.

Электромембранная двухступенчатая установка перерабатывает за час $0,5 \text{ м}^3$ щелочных отходов термообессоливающего водоподготовительного комплекса. Продуктами переработки являются $0,05 \text{ м}^3$ щелочного концентрата и $0,45 \text{ м}^3$ среднеминерализованного солевого раствора. Удельный расход электроэнергии составляет $6 \text{ кВт}\cdot\text{ч}$ на 1 м^3 продувочной воды. Отношение щелочного концентрата к среднеминерализованному солевому раствору составляет 1/9. Экологичность процесса разработанной электромембранной технологии связана с полным отсутствием отходов и безреагентным процессом утилизации продувочных вод.

Щелочные отработанные регенерационные растворы (ЩОРР) и отмывочные воды после регенерации анионитных фильтров водоподготовительной установки также являются перспективными для электромембранной утилизации в связи с высоким содержанием щелочи и отсутствием ионов жесткости.

Для определения возможности использования электромембранной переработки и утилизации щелочных отработанных регенерационных растворов (ЩОРР) и промывочных вод был проведен предварительный анализ их качественного и количественного состава. Поскольку теоретически предсказать результат трудно из-за недостаточности изученности вопроса, были выполнены прямые эксперименты. В ходе ряда регенераций на четырех различных «полупечках» были проведены замеры химического состава на входе/выходе анионитовых фильтров. Регенерация анионитных фильтров осуществляется совместно по схеме ЩРР- An_{II} - An_I -бак нейтрализатор (табл. 2).

Таблица 2

Баланс расхода щелочного регенерационного расхода (ЩРР) при регенерации анионитовых фильтров «полупечек» водоподготовительной установки Нижнекамской ТЭЦ-1

№	№ «полу- печки»	Концентрация щелочи в ЩРР, масс. %	Расход ЩРР, т/ч	Расход щелочи на регенерацию An_{II} , % от исх.	Расход щелочи на регенерацию An_I , % от исх.	Избыток щелочи, % от исх.
1	18	2,9	45	11,6	39,8	48,5
2	18	2,4	37	5,0	45,4	49,6
3	14	2,2	37	8,6	53,6	37,7
4	13	3,6 - 0,8	47	-1,5	52,1	49,3
	среднее			6,0	47,8	46,3

По проведенным расчетам на регенерацию фильтров An_{II} расходуется $6 \pm 3\%$ от исходного количества подаваемой на регенерацию щелочи. Основное количество подаваемой щелочи (до 50 %) расходуется на регенерацию фильтров An_I . Коэффициент использования щелочи непосредственно на регенерацию - чуть более 50 %, удельный расход щелочи – около 80 г/моль-эквивалент анионов или 2 моль-экв/моль-экв). Потери щелочи, отправляемой на нейтрализацию, составляют около 50 % от суммарного расхода на регенерацию. Учитывая большой годовой расход щелочи на всю станцию, а это в денежном выражении более 200 млн. рублей, борьба за экономию щелочи экономически целесообразна.

Следующая группа вопросов связана с химическим составом избыточных щелочных растворов, их чистотой, наличием примесей, возможностью очистки (если необходимо) и перспективам повторного использования в цикле станции. Ниже представлены результаты по входным/выходным концентрациям примесей в ЩОРР и отмывочных водах «полупечек» при регенерации и их анализ. Поскольку избыток щелочи на сброс (нейтрализацию) отправляется после An_I будем считать состав на выходе с An_I соответствующим входному составу. На рисунке 10 приведены типичные выходные концентрационные кривые с An_I при регенерации. Кривые нормированы для лучшего восприятия - концентрации щелочи и хлоридов уменьшены в 10 раз.

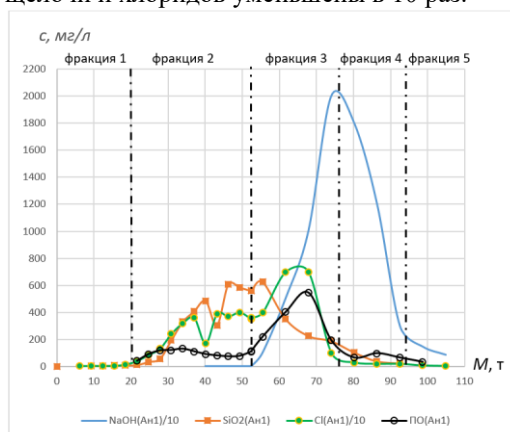


Рис. 10. Выходные концентрационные кривые с An_I при регенерации «полупечки» № 14 водоподготовительной установки Нижнекамской ТЭЦ-1

Fig. 10. Output concentration curves with An_I during regeneration of "half-chain" No. 14 of the water treatment plant of Nizhnekamsk CHPP-1

Видно, что вода с An_I выходит с переменным составом (по фракциям). Сначала – до 20 т (или 30 – 35 мин.) выходит практически чистая, нейтральная вода (фракция 1, «чистая» вода). Это остатки отмывочных вод, вытесняемых с фильтров. Далее, выходят 30 – 35 т (или следующие 50 мин.) нейтрального солевого раствора. Это в основном натриевые соли анионов сильных кислот (серной и соляной) с примесями в основном «кремневки» (фракция

2, нейтральный «мягкий» раствор). Далее на выходе появляется щелочь в объеме примерно 20 т (или 30 мин. прохода фракции) так называемой «грязной» щелочи. Это щелочной раствор черного цвета, сильно загрязненный «снятыми» с фильтров примесями – анионами сильных кислот и органическими веществами (фракция 3, «грязная» щелочь). После этого содержание примесей резко снижается, а концентрация щелочи возрастает. Начинает выходить фракция «условно чистой» щелочи примерно 20 т (по времени минут 30). Это фракция 4, «чистая» щелочь.

И последняя фракция (фракция 5, ЩОВ) – щелочные отмывочные воды с низким содержанием и примесей и щелочи.

Доля щелочи в 4-ой фракции («чистая» щелочь) составляет порядка 30 % от исходного количества щелочи, подаваемой на регенерацию, а концентрация в ней примесей составляет не более 5 масс. %. Также интересно отметить, что относительная чистота щелочи в щелочных отмывочных водах (фракция 5) получилась меньше, чем в «чистой» щелочи (фракция 4).

Таким образом, вода после (в ходе) регенерации анионитовых «полупечочек» выходит с An_1 в виде примерно равных по объему отдельных фракций с характерным химическим составом:

- 1 – «чистая» вода,
- 2 – нейтральный солевой («мягкий») раствор,
- 3 – «грязный» щелочной раствор,
- 4 – «чистая» щелочь,
- 5 – щелочные отмывочные воды.

Учитывая химический состав, все фракции после блочной регенерации анионитовых фильтров имеют перспективы для повторного использования. Первую фракцию возможно вернуть в «голову» обессоливающей водоподготовительной установки, например, в бак осветленной воды после осветлителя. Фракция №2 (нейтральные «мягкие» соленые воды) можно использовать в процессе предрегенерации предвключенного Н-катионитного фильтра обессоливающей водоподготовительной установки для перевода катионита в Na-форму или для регенерации Na-катионитовых фильтров установки умягчения воды при ее наличии на ТЭЦ. Фракцию №3 («грязная» щелочь) на ТЭЦ, как правило, сбрасывают. Но возможно повторное использование при условии очистки от вредных примесей, прежде всего органических. Фракция №4 и 5 (соответственно, крепкие и слабые щелочные воды) на некоторых ТЭЦ собирают отдельно и используют повторно только для предрегенерации An_1 , несмотря на присутствие некоторого количества загрязнений. Основная проблема с утилизацией и повторным использованием ЩОРР и ЩОВ связана с наличием загрязнений, среди которых наиболее опасные для материала анионита – органические, кремний- и железосодержащие.

Доля щелочи в 4-ой фракции («чистая» щелочь) составляет порядка 30 % от исходного количества щелочи, подаваемой на регенерацию, а концентрация в ней примесей не более 5 масс. %

По результатам проведенных анализов фракций ЩОРР электромембранному разделению подвергали наиболее концентрированные щелочные фракции (№3, 4, 5), содержащие до 20 г/л щелочи.

По результатам проведенного системного анализа разработан метод электромембранной утилизации ЩОРР по технологии электродиализации, разработана технологическая схема и сконструирована экспериментальная опытно-промышленная установка. В химическом цехе №2 Нижнекамской ТЭЦ-1 была смонтирована экспериментальная опытно-промышленная установка с аппаратом ЭМА 200/2Т, с количеством камер 200, с чередованием катион-, анионообменных мембран для переработки щелочных отработанных регенерационных растворов. Мембраны использовались химически стойкие катионообменные с сильнокислотным катионитом и анионообменные с сильноосновным анионитом. Производительность электромембранной установки составляет до 1,5 м³/час.

Для определения селективности и скорости диализа компонентов был рассчитан полный материальный баланс для линий диализата и концентрата (табл. 3). Кратность разделения определяет пропорции компонентов электролита в концентрате. Кратность концентрирования характеризует отношение концентрации анализируемого компонента в концентрате к его концентрации в диализате, т.е. накопление за единицу времени. Кратность снижения показывает остаточное соотношение компонентов в линии диализата после периода электродиализа. Удельная энергоёмкость диализа характеризует эффективность электропереноса, т.е. энергозатраты при проведении электродиализа,

необходимые на перенос вещества электролита из линии диализата в линию концентрата за единицу времени.

Таблица 3

Рассчитанные индексы (показатели) соотношений разделения, селективности, снижения, электропереноса компонентов промышленных отходов анионитных фильтров (фракция № 4) через мембранную пару. S_k – концентрация анализируемого компонента в концентрате, S_d – концентрация анализируемого компонента в диализате, $S_{исх}$ – исходная концентрация анализируемого компонента в диализате

Показатель	Кратности			Удельная энергоёмкость диализа (моль-экв/Ф за 1 час)
	Разделения, $K_p = S_k/S_d$ через 1,5 часа	Концентрирования, $K_k = S_k/S_{исх}$ через 1,5 часа	Снижения, $K_s = S_{исх}/S_d$ через 1,5 часа	
ОС	10,4	3,09	3,38	
Na^+	9,4	2,87	3,27	0,76
Щф/ф	8,5	2,85	3	0,76
Cl^-	3,45	1,5	2,28	0,23
SO_4^{2-}	1,65	1,3	1,25	0,012
SiO_3^{2-}	1,25	0,62	2,02	0,004
ОВ	0,59	0,47	1,24	0,0012
Fe^{2+}	0,6	0,52	1,15	0,0006

Селективность переноса однозарядных ионов из диализата в концентрат при превышает таковую для двухзарядных и существенно превышает селективность переноса основных загрязняющих компонентов – органических, кремне- и железосодержащих соединений (табл. 4). Следовательно, во время электромембранной переработки отмечается относительное снижение содержания органических, кремне- и железосодержащих соединений в концентрате. На выходе из аппарата образуется щелочной раствор, в котором содержание загрязняющих веществ в 10 раз меньше, чем в подаваемых на аппарат щелочесодержащих отходах ионитной водоподготовительной установки.

Итогом электродиализной переработки являются щелочной концентрат - 3,1 % щелочной раствор и дилуат – щелоче-солевой раствор в пропорции 1:4. Щелочной раствор в зависимости от условий содержит 20-60 г/л NaOH и до 10 % солей. Дилуат состоит из раствора исходных солей и остатков щелочи и не содержит ионов жесткости.

Таблица 4

Селективность переноса ионов при электромембранной переработке

S_0 = концентрация компоненты/общее солесодержание

компонента	S_0
ОС	1
Cl^-	1,5±0,2
Na^+	1±0,1
OH^-	1±0,1
SO_4^{2-}	0,3±0,05
CO_3^{2-}	0,25±0,05
SiO_3^{2-}	0,25±0,05
Орг. вещества	0,2±0,05
Fe^{n+}	0,15±0,03

Электромембранная установка перерабатывает 1,5 тонны в час щелочных отходов химобессоливающей водоподготовительной установки. Производительность установки составляет 4 кг 100 % щелочи/час, что соответствует 0,1 тонне 4% щелочного раствора. Удельный расход электроэнергии электромембранной установки - 4 кВт·ч на 1 м³ сточных вод. Работа установки характеризуется полным отсутствием отходов, безреагентным процессом утилизации сточных вод.

Таким образом, возврат регенерированных растворов щелочи и умягченной воды в производственный цикл позволяет получить значительное улучшение показателей, характеризующих экологичность и ресурсосбережение.

Выводы

1. Среди всех социальных и промышленных потребителей Республики Татарстан энергосистема занимает лидирующие позиции: потребление природной воды составляет

35,4%, сброс сточных вод составляет 39 %, загрязненных сточных вод - около 7%, что оказывает негативное влияние на экологию региона. В системе водопользования энергообъектов наибольший вклад в общий сток станции вносят отходы водоподготовительных установок.

2. В работе представлена методология и проведен системный анализ структуры водооборота объектов энергетики Республики Татарстан. На основе разработанной методологии определены источники, объем и состава жидких отходов узлов и установок технологического водопользования. По результатам системного анализа структуры водооборота энерготехнологических систем республики Татарстан определены основные проблемы и необходимость создания и применения технических решений для водо- и ресурсосбережения.

3. Для создания ресурсосберегающих малоотходных энерготехнологических систем применены «концевые» установки на циклах водооборота энергопредприятия. В качестве «концевых» установок предлагаются электромембранные в различных вариантах исполнения.

4. Для утилизации продувочных вод испарительной водоподготовительной установки разработана безотходная электромембранная технология по схеме последовательного соединения аппаратов диффузионного диализа и электродиализа для эффективного извлечения и концентрирования щелочного продувочного раствора. Полученные продукты электромембранной переработки щелочной концентрат и умягченный солевой раствор возможно повторно использовать в цикле станции.

5. Для утилизации щелочных отработанных и отмывочных вод ионитной водоподготовительной установки разработана электромембранная технология в варианте традиционного электродиализа, которая позволяет извлекать, концентрировать щелочь из жидких отходов аппаратов. Результатом электродиализной переработки являются щелочной концентрат и частично обессоленная вода, которые могут быть повторно использованы в технологическом цикле объекта энергетики.

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта «Проведение фундаментальных научных исследований малыми отдельными научными группами» № 22-29-01300.

Литература

1. Росводресурсы [Электронный ресурс]. Доступно по : <https://voda.gov.ru/>
2. Долматов И.А. Обоснование уровня ставок платы за пользование водными объектами, находящимися в федеральной собственности, для ТЭЦ, использующих прямоточные системы технического водоснабжения: отчет о НИИР. Москва: Высшая школа экономики, 2018. 112 с.
3. Печников А.Ф, Шупарский А.И. Образование и утилизация токсичных отходов тепловых электростанций // Электрические станции. 2001. №4. С. 19-20.
4. Zhang C., Zhong L., Fu X., Wang J., Wu Z. Revealing water stress by the thermal power industry in China based on a high spatial resolution water withdrawal and consumption inventory // Environ. Sci. Technol. 2016. №50 (4). P. 1642–1652.
5. Бойко Н.И., Одарюк В.А., Сафонов А.В. Основные направления безотходных и малоотходных технологий // Технологии гражданской безопасности. 2015. Т.12. № 1 (43). С. 68-72.
6. Salgot M., Folch M. Wastewater treatment and water reuse // Curr. Opin. Environ. Sci. Heal. 2018. №2. P. 64–74.
7. Yaqub M., Lee W. Zero-liquid discharge (ZLD) technology for resource recovery from wastewater: A review // Science of the total environment. 2019. №681. P. 551 –563.
8. Закиров И.А., Королев А.Г., Чичирова Н.Д., Чичиров А.А., Власов С.М., Паймин С.С. Ресурсосберегающие технологии при создании замкнутых систем водопользования на ТЭС // Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики. 2013. № 11-12. С. 55-60.
9. Филимонова А.А. Электромембранные технологии в теплоэнергетике и промышленности // Мембраны и мембранные технологии. 2020. Т. 10. № 4. С. 237-248.
10. Handojo L. Electro-membrane processes for organic acid recovery // RSC Adv. 2019. № 9. P. 7854 –7869.
11. Reig M. Selectrodialysis and bipolar membrane electrodialysis combination for industrial process brines treatment: monovalent-divalent ions separation and acid and base production // Desalination. 2016. №399. P. 88–95.
12. Scarazzato T. Water reclamation and chemicals recovery from a novel cyanide-free copper plating bath using electrodialysis membrane process // Desalination. 2018. №436. P. 114–124.
13. Ward A.J. Nutrient recovery from wastewater through pilot scale electrodialysis // Water Res. 2018. №135. P. 57–65.

14. Патент 2666425 С2 РФ. Способ снижения карбонатной жесткости воды и устройство для этого / А.М. Фридкин, Н.Р. Гребенчиков, А.В. Пименов, В.М. Сафин, М.М. Бубнов, М.И. Серушкин // Изобретения. Полезные модели. 2018. №25.
15. Антонов А.А., Михайленко В.Г. Очистка промышленных стоков методом электромембранного умягчения // В сборнике: Экология и рациональное природопользование агропромышленных регионов. Сборник докладов III Международной молодежной научной конференции. Белгород, 2015. С. 17-19.
16. Breytus A. Ion exchange membrane adsorption in Donnan dialysis // Separation and Purification Technology. 2019. №226. P. 252–258.
17. Camacho L.M. Optimization of electrodialysis metathesis (EDM) desalination using factorial design methodology // Desalination. 2017. №403. P. 136–143.
18. Pedersen-Bjergaard S. Electromembrane extraction—Recent trends and where to go // Journal of pharmaceutical analysis. 2017. №7. P. 141–147.
19. Zhang Y.F., Liu L., Du J., Fu R., Van der Bruggen B., Zhang Y. Fracsis: ion fractionation and metathesis by a NF-ED integrated system to improve water recovery // J. Membr. Sci. 2017. №523. P. 385–393.
20. Davis J.R., Chen Y., Baygents J.C., Farrell J. Production of acids and bases for ion exchange regeneration from dilute salt solutions using bipolar membrane electrodialysis // ACS Sustainable Chem. Eng. 2015. №3 (9). P. 2337–2342.
21. Tian W., Wang X., Fan C., Cui Z. Optimal treatment of hypersaline industrial wastewater via bipolar membrane electrodialysis // ACS Sustainable Chem. Eng. 2019. №7. P. 12358–12368.
22. Zhang J., Niu D., Zhang X., Hu S. An economical process to recover sulfuric acid and tetrabutylammonium ions from acidic saline wastewater with organics // Desalin. Water Treat. 2018. №129. P. 149–159.
23. Koter S. Transport of simple electrolyte solutions through ion-exchange membranes – the capillary model // J. Memb. Sci. 2002. № 206 (1-2). P. 201-215.
24. Bejanidze I., Pohrebennyk V., Kharebava T., Koncelidze L., Jun S. Correction of the chemical composition of the washing waters received as a result of H- cation exchange of ion-exchange resin // International Multidisciplinary Scientific GeoConference, SGEM, Sofia. 2019. №19. P. 133-140.
25. Филимонова А.А., Чичиров А.А., Чичирова Н.Д. Утилизация жидких высокоминерализованных отходов химобессоливающей водоподготовительной установки ТЭС с генерацией электроэнергии методом обратного электродиализа // Мембраны и мембранные технологии. 2021. Т. 11. № 5. С. 382-390.
26. Mei Y., Tang C.Y. Recent developments and future perspectives of reverse electrodialysis technology: A review // Desalination. 2018. №425. P. 156–174.
27. Rijnaarts T., Moreno J., Saakes M., deVos W.M., Nijmeijer K. Role of anion exchange membrane fouling in reverse electrodialysis using natural feed waters // Colloids and Surfaces A. 2019. № 560. P. 198–204.
28. Gioli P., Silingardi G.E., Ghiglio G. High quality water from refinery waste // Desalination. 1987. №67. P. 271-282.
29. Вафин Т.Ф., Чичирова Н.Д., Чичиров А.А., Закиров И.А. Технологические схемы утилизации стоков водоподготовительных испарительных установок с использованием электромембранных аппаратов // Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики. 2012. № 1-2. С. 182-186.
30. Седлов А.С. Исследование и отработка процесса использования продувочной воды многоступенчатой испарительной установки в цикле водоподготовки // Теплоэнергетика. 1991. №7. С. 22-26.

Авторы публикации

Чичиров Андрей Александрович – д-р хим. наук, профессор, заведующий кафедрой «Химия и водородная энергетика», Казанский государственный энергетический университет.

Филимонова Антонина Андреевна – канд. мед. наук, доцент кафедры «Химия и водородная энергетика», Казанский государственный энергетический университет.

Чичирова Наталия Дмитриевна – д-р химич. наук, профессор, заведующий кафедрой «Атомные и тепловые электрические станции», Казанский государственный энергетический университет.

Минибаев Азамат Ильшатович – старший преподаватель кафедры «Атомные и тепловые электрические станции», Казанский государственный энергетический университет.

References

1. Rosvodresursy [Electronic resource]. Available at: <https://voda.gov.ru/>
2. Dolmatov I.A. Justification of the level of fees for the use of federally owned water bodies for CHPPs using direct-flow service water supply systems: NIIR report. Moscow: Higher School of Economics. 2018. 112 p.
3. Pechnikov A.F., Shuparsky A.I. Formation and utilization of toxic wastes of thermal power plants // *Electric stations*. 2001;4:19-20.
4. Zhang C., Zhong L., Fu X., Wang J., Wu Z. Revealing water stress by the thermal power industry in China based on a high spatial resolution water output and consumption inventory // *Environ. sci. Technol.* 2016;50 (4):1642–1652.
5. Boyko N.I., Odaryuk V.A., Safonov A.V. The main directions of non-waste and low-waste technologies // *Civil Security Technologies*. 2015;12;1(43):68-72.
6. Salgot M., Folch M. Wastewater treatment and water reuse // *Curr. Opin. Environ. sci. Heal.* 2018;2:64–74.
7. Yaqub M., Lee W. Zero-liquid discharge (ZLD) technology for resource recovery from wastewater: A review // *Science of the total environment*. 2019;681:551–563.
8. Zakirov I.A., Korolev A.G., Chichirova N.D., Chichirov A.A., Vlasov S.M., Paimin S.S. Resource-saving technologies in the creation of closed water use systems at thermal power plants // *News of higher educational institutions. Energy problems*. 2013; 11-12: 55-60.
9. Filimonova A.A. Electromembrane technologies in heat power engineering and industry // *Membranes and membrane technologies*. 2020;4:237-248.
10. Handojo L. Electro-membrane processes for organic acid recovery // *RSC Adv.* 2019; 9:7854–7869.
11. Reig M. Selectrodialysis and bipolar membrane electrodialysis combination for industrial process brines treatment: monovalent-divalent ions separation and acid and base production // *Desalination*. 2016;399:88–95.
12. Scarazzato T. Water reclamation and chemicals recovery from a novel cyanide-free copper plating bath using electrodialysis membrane process // *Desalination*. 2018;436:114–124.
13. Ward A.J. Nutrient recovery from wastewater through pilot scale electrodialysis // *Water Res.* 2018;135:57–65.
14. Patent 2666425 C2 RF. A method for reducing the carbonate hardness of water and a device for this / A.M. Fridkin, N.R. Grebenschikov, A.V. Pimenov, V.M. Safin, M.M. Bubnov, M.I. Serushkin. *Inventions. Useful models*. 2018;25.
15. Antonov A.A., Mikhailenko V.G. Purification of industrial wastewater by the method of electromembrane softening // In the collection: Ecology and rational environmental management of agro-industrial regions. Collection of reports of the III International Youth Scientific Conference. Belgorod, 2015;17-19.
16. Breytus A. Ion exchange membrane adsorption in Donnan dialysis // *Separation and Purification Technology*. 2019;226:252–258.
17. Camacho L.M. Optimization of electrodialysis metathesis (EDM) desalination using factorial design methodology // *Desalination*. 2017;403:136–143.
18. Pedersen-Bjergaard S. Electromembrane extraction—Recent trends and where to go // *Journal of pharmaceutical analysis*. 2017;7:141–147.
19. Zhang Y.F., Liu L., Du J., Fu R., Van der Bruggen B., Zhang Y. Fracsis: ion fractionation and metathesis by a NF-ED integrated system to improve water recovery. *J. Membr. sci.* 2017;523:385–393.
20. Davis J.R., Chen Y., Baygents J.C., Farrell J. Production of acids and bases for ion exchange regeneration from dilute salt solutions using bipolar membrane electrodialysis // *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2015;3(9):2337–2342.
21. Tian W., Wang X., Fan C., Cui Z. Optimal treatment of hypersaline industrial wastewater via bipolar membrane electrodialysis. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2019;7:12358–12368.
22. Zhang J., Niu D., Zhang X., Hu S. An economical process to recover sulfuric acid and tetrabutylammonium ions from acidic saline wastewater with organics // *Desalin. water treatment*. 2018;129:149–159.
23. Koter S. Transport of simple electrolyte solutions through ion-exchange membranes – the capillary model. *J. Membr. sci.* 2002;206(1-2):201-215.
24. Bejanidze I., Pohrebennyk V., Kharebava T., Koncelidze L., Jun S. Correction of the chemical composition of the washing waters received as a result of H-cation exchange of ion-exchange resin. International Multidisciplinary Scientific GeoConference, SGEM, Sofia. 2019;19:133-140.

25. Filimonova A.A., Chichirov A.A., Chichirova N.D. Utilization of highly mineralized liquid wastes of a chemically desalinated water treatment plant at a thermal power plant with electricity generation by reverse electrodialysis. *Membrans and membrane technologies*. 2021;5:382-390.
26. Mei Y., Tang C.Y. Recent developments and future perspectives of reverse electrodialysis technology: A review. *Desalination*. 2018;425:156–174.
27. Rijnaarts T., Moreno J., Saakes M., deVos W.M., Nijmeijer K. Role of anion exchange membrane fouling in reverse electrodialysis using natural feed waters. *Colloids and Surfaces A*. 2019;560:198–204 .
28. Gioli P., Silingardi G.E., Ghiglio G. High quality water from refinery waste. *Desalination*. 1987;67:271-282.
29. Vafin T.F., Chichirova N.D., Chichirov A.A., Zakirov I.A. Technological schemes for the utilization of wastewater from water treatment evaporative plants using electromembrane devices. *Izvestia of higher educational institutions. Energy problems*. 2012;1-2:182-186.
30. Sedlov A.S. Research and development of the process of using blowdown water of a multistage evaporation plant in the water treatment cycle. *Thermal Engineering*. 1991; 7:22-26.

Authors of the publication

Andrey A. Chichirov – Kazan State Power Engineering University.

Antonina A. Filimonova – Kazan State Power Engineering University.

Natalya D. Chichirova – Kazan State Power Engineering University.

Azamat I. Minibaev – Kazan State Power Engineering University.

Получено

02.06.2022г.

Отредактировано

06.06.2022г.

Приято

06.06.2022г.