
На правах рукописи



КАРПЫЧЕВ Евгений Александрович

**ИССЛЕДОВАНИЕ КОАГУЛЯЦИИ ПРИРОДНЫХ ВОД С
ПОВЫШЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ЖЕЛЕЗООРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ**

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

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Иваново 2013

Работа выполнена на кафедре «Химия и химические технологии в энергетике» федерального государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Ивановский государственный энергетический университет имени В.И. Ленина»

Научный руководитель:

Виноградов Владимир Николаевич, кандидат технических наук, доцент

Официальные оппоненты:

Шувалов Сергей Ильич, доктор технических наук, профессор кафедры «Тепловые электрические станции», ФГБОУ ВПО «Ивановский государственный энергетический университет им. В.И. Ленина»

Богловский Александр Викторович, кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник, кафедры «Технологии воды и топлива на ТЭС и АЭС» Национального исследовательского университета "Московский энергетический институт"

Ведущая организация:

Открытое акционерное общество «Зарубежэнергопроект», г. Иваново

Защита состоится « 23 » декабря 2013 года в 11 часов на заседании диссертационного совета Д 212.064.01 при ФГБОУ ВПО «Ивановский государственный энергетический университет имени В. И. Ленина» по адресу: 153003, Иваново, Рабфаковская, 34, корпус «Б», аудитория 237.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью организации, просим направлять по адресу: 153003, Иваново, Рабфаковская, 34, Ученый совет ИГЭУ. Тел.: (4932) 38-57-12, 26-98-61, факс: (4932) 38-57-01. E-mail: uch_sovet@ispu.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Ивановского государственного энергетического университета. Автореферат размещен на сайте www.ispu.ru

Автореферат разослан « 22 » ноября 2013 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.064.01,
доктор технических наук, доцент

Бушуев Евгений Николаевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Практически все природные поверхностные источники водоснабжения ТЭС Нечерноземья и Севера России существенно загрязнены коллоидными железоорганическими соединениями. В последние годы заметно прогрессируют загрязнения подземных вод, которые проникают со сточными и производственными водами в водоносные горизонты и из них в поверхностные водотоки.

Основным технологическим приёмом удаления из воды грубодисперсных примесей, находящихся во взвешенном состоянии, и коллоидных органических загрязнений, присутствующих в воде в растворённом виде, является коагуляция, протекающая при введении в воду коагулянта.

Строительство парогазовых ТЭС, использование для получения добавочных вод противоточных ионитных фильтров и мембранных аппаратов ужесточают требования к системам предварительной очистки вод. Изменяется температурный режим водоподготовительных установок (ВПУ). Уменьшается скрытый резерв их производительности. В этих условиях традиционно применяемые технологии и режимы обработки воды являются в большинстве случаев недостаточно эффективными. Чаще всего располагаемая производительность аппаратов ВПУ, в первую очередь, осветлителей оказывается недостаточной. Нормальной работе водоподготовительных установок препятствуют участвовавшие в последние годы случаи непредвиденного ухудшения качества воды вследствие аварийных ситуаций и сброса в водоёмы жидкостей, содержащих повышенные концентрации загрязнений и веществ, препятствующих процессу коагуляции.

Действующие водоподготовительные установки в этих условиях не могут обеспечить надлежащего удаления из воды химических загрязнений.

Основными причинами технологических затруднений на большинстве существующих и новых водоподготовительных установок ТЭС, помимо продолжающегося загрязнения водоисточников, являются следующие.

1. Принятая схема очистки не всегда соответствует качеству воды водоисточника. Так для обработки коагулянтам вод с увеличенным содержанием железоорганических соединений часто применяют отстаивники или осветлители с взвешенным осадком, в которых отстаивания воды не происходит, а взвешенный слой не образуется, например, из-за флотации шлама. В таких случаях только за счёт совершенствования реагентной обработки воды не всегда удается исправить ситуацию.

2. ВПУ с большим сроком эксплуатации работают недостаточно эффективно вследствие износа их аппаратов и несовершенства АСУ ТП.

3. Технологические процессы коагуляции вод с увеличенным содержанием железоорганических соединений изучены недостаточно, что обуславливает риск неэффективных действий персонала при возникновении эксплуатационных затруднений.

Целью работы является повышение эффективности коагуляционной очистки вод с увеличенным содержанием железоорганических соединений на водоподготовительных установках ТЭС с горизонтальными и вертикальными

осветлителями путём предотвращения гидравлического и флотационного выноса шлама при использовании флокулянтов и дегазации воды.

Для достижения поставленной цели в работе сформулированы следующие задачи лабораторных и опытно-промышленных исследований.

1. Исследовать закономерности коагуляции сульфатом алюминия с использованием флокулянтов с различными знаком и плотностью заряда с целью определения области их эффективного применения для вод с увеличенным содержанием железоорганических соединений.

2. Исследовать влияние характерных признаков вод Нечерноземья и Севера России (типа исходных вод ТЭС с увеличенным содержанием железоорганических соединений по классификации МЭИ) и флокулянтов на вынос шлама. Оценить сорбционные свойства шлама в отношении органического вещества и соединений железа.

3. Исследовать эффективность аэрации воды и типового воздухоотделителя для подавления флотационного выноса шлама из осветлителей.

4. Получить оценки максимальных допустимых скоростей подъёмного движения воды в горизонтальных и вертикальных осветлителях в зависимости от их конструктивных особенностей, типа исходных вод, применяемого флокулянта.

Соответствие диссертации паспорту специальности. Диссертация соответствует паспорту специальности 05.14.14 – «Тепловые электрические станции, их энергетические системы и агрегаты»:

в части формулы специальности – «Научная специальность, объединяющая...проблемы совершенствования действующих и обоснования новых технологий производства...водоподготовки.

В рамках специальности проводятся работы по совершенствованию действующих и обоснованию новых типов и конструкций основного и вспомогательного оборудования тепловых электрических станций.

Ведется поиск приемов и методов оптимизации рабочих режимов оборудования, разрабатываются вопросы водоиспользования и водных режимов...;

в части области исследования – п. 2: «Исследование...процессов, протекающих в агрегатах, системах...тепловых электростанций»; п. 3: «Разработка, исследование, совершенствование действующих и освоение новых технологий...водных и химических режимов...»; п.6: «Разработка вопросов эксплуатации систем и оборудования тепловых электростанций».

Научная новизна работы состоит в следующем:

1. Определены зависимости эффективности удаления загрязняющих веществ из воды с увеличенным содержанием железоорганических соединений при её коагуляции в осветлителях сульфатом алюминия с флокулянтами от их плотности и знака заряда.

2. Изучено влияние барботажной аэрации на декарбонизацию при коагуляции воды сульфатом алюминия в осветлителях.

3. Определена удельная сорбционная ёмкость шламов при коагуляции сульфатом алюминия по органическим соединениям и соединениям железа.

Практическая значимость работы заключается в следующем. При использовании результатов работы:

- достигаются: 1) уменьшение поступления с коагулированной водой загрязняющих веществ на последующие стадии водообработки и увеличение располагаемой производительности осветлителей; 2) продление срока службы расходных материалов ВПУ (ионитов, мембранно-осмотических модулей);

- получены оценки максимальных допустимых скоростей подъёмного движения воды в горизонтальных и вертикальных осветлителях в зависимости от их конструктивных особенностей, типа вод с увеличенным содержанием железоорганических соединений, применяемого флокулянта.

Достоверность и обоснованность результатов работы обеспечивается использованием поверенных приборов и стандартизованных методов измерений и обработки их результатов; большим объёмом опытных данных лабораторных и промышленных испытаний и сходимостью их результатов; совпадением отдельных результатов с данными других авторов.

Автор защищает:

1. Зависимость эффективности удаления железоорганических соединений из воды с их увеличенным содержанием при коагуляции в осветлителях сульфатом алюминия с применением флокулянтов от их плотности и знака заряда.

2. Зависимость остаточной концентрации свободной углекислоты в коагулированной воде от интенсивности и длительности барботажной аэрации.

3. Результаты оценки сорбционной ёмкости шламов при коагуляции сульфатом алюминия.

Реализация результатов работы. Результаты работы внедрены на ТЭЦ-ПВС ЧерМК ОАО «Северсталь» при разработке мероприятий по увеличению располагаемой производительности горизонтальных осветлителей СК за счёт дегазации воды и использования флокулянта и ТЭО их реконструкции; на ТЭЦ-2 Ивановского филиала ТГК-6 для предпроектной проработки вариантов реконструкции системы предварительной очистки воды для подпитки теплотрассы. Результаты работы используются также в учебном процессе Ивановского государственного энергетического университета на кафедре «Химия и химические технологии в энергетике» в лабораторном практикуме и лекционном курсе «Наладка и эксплуатация водоподготовительных установок и водно-химического режима».

Личный вклад автора заключается:

- в организации лабораторных и опытно-промышленных исследований коагуляции сульфатом алюминия;

- в обработке опытных данных и получении научно-значимых результатов исследований;

- в участии в реализации результатов работы на ТЭС.

Апробация работы. Основные положения и результаты работы представлялись на следующих конференциях: Четвертая международная молодежная конференция «Гинчюринские чтения» г. Казань: «Изменение технологии предварительной обработки воды филиала ОАО «Интер РАО ЕЭС» Ивановские ПГУ»; Пятая региональная научно-техническая конференция студентов и аспирантов: «Исследование коагуляции и флокуляции на модельных рас-

творах с повышенным содержанием железорганических веществ»; пятая международная молодежная научная конференция «Тинчуринские чтения»: «Исследование условий и подбор эффективных реагентов для коагуляции воды на ТЭЦ-ПВС ОАО «Северсталь»»; Шестнадцатая международная научно-техническая конференция студентов и аспирантов: «Выбор условий и эффективных реагентов для коагуляции воды на ТЭЦ-ПВС ОАО «Северсталь»»;

Публикации. Основное содержание работы отражено в 18 публикациях, в том числе, в 3 научных статьях, 4 докладах и 11 тезисах докладов.

Содержание и объём работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, характеристики основных результатов работы и списка литературы, включающего 105 наименований и 5 приложений. Работа изложена на 212 страницах.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи диссертации, обоснована принадлежность диссертации заявленной научной специальности, реализация полученных результатов, их научная новизна, практическая значимость и, основные положения, выносимые на защиту, достоверность результатов и дана общая характеристика структуры работы.

В первой главе на основе аналитического обзора литературных данных выбрана функционально-ориентированная классификация вод Нечерноземья и Севера России, предложенная МЭИ. Основными признаками типа воды с увеличенным содержанием железорганических примесей в этой классификации являются её щёлочность, рН и окисляемость (цветность). В качестве дополнительного признака типа воды автором использовано её солесодержание, влияющее на коагулируемость примесей воды. К числу контролируемых химических параметров в данной классификации относятся также окисляемость, щёлочность и массовая концентрация соединений железа.

Выполнен анализ справочных данных о показателях качества указанных вод, показавший наличие взаимосвязей между значениями параметров их качества, определяющими тип воды (в качестве примера см. рис. 1, 2). Существование этих взаимосвязей позволило использовать тип воды в качестве параметра, определяющего условия эффективной коагуляции и предположить симбатность зависимостей значений критериев эффективности от параметров коагуляции в отношении этих показателей качества вод.

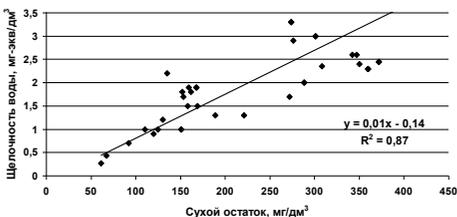


Рис. 1 Взаимосвязь сухого остатка и щёлочности природных вод Нечерноземья и Севера России

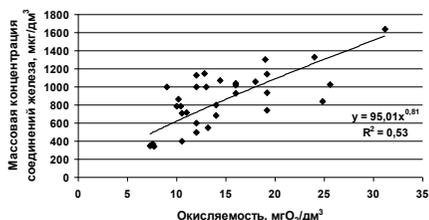


Рис. 2 Взаимосвязь окисляемости и концентрации соединений железа природных вод Нечерноземья и Севера России

Рассмотрены назначение и технологическая схема системы предварительной очистки воды, генезис и коллоидно-химические свойства природных органических примесей вод. Показано, что состав минеральных примесей воды и, следовательно, её соледержание существенно влияет на коагулируемость её органических примесей. При этом наиболее велико положительное воздействие трёх- и двухзарядных ионов, в частности сульфат-ионов и катионов алюминия. С этим связана плохая коагулируемость маломинерализованных вод. Количественные оценки влияния солевого состава воды на эффективность коагуляции в литературе не приводятся.

Закономерности образования при коагуляции оксигидратов алюминия, их свойства и характеристики изначально исследовались зарубежными учеными: Akitt J. W., Greenwood N. N., Lester G. D., Fripiat J. J., Van Gauwelaert F., Bosmans H., Grunwald E., Fong Dodd-Wing, Hsu Pa Ho, Bates T. F., Thomas A. W., Tai A. P., Frink C. R., Peech M. Pohl K., Meissner D., Steinert W. В России достаточно подробным изучением этих соединений занимались Кандыкин Ю. М., Егоров Ю. В. Значимо и должно учитываться в описании коагуляции наблюдение ученых о том, что гидролиз сульфата алюминия идет через промежуточные формы $Al(OH)^{2+}$, $Al_6(OH)_{12}^{6+}$. В области $4 < pH < 7$ образуются крупные полимеры $Al_{10}(OH)_{22}^{8+}$, $Al_{24}(OH)_{60}^{12+}$ и $Al_{54}(OH)_{144}^{18+}$, а в области $8 < pH < 11$ образуются устойчивые кристаллические формы. Заметный вклад в изучение и совершенствование коагуляции для энергетики внесли Мартынова О.И. (МЭИ) и Квятковский В.М., Баулина А.И. (ВТИ).

В технической литературе много места отведено описанию стадий процесса коагуляции, указаны области значений химических показателей для оптимального применения коагуляции сульфатом алюминия. Особое внимание уделяется прикладному описанию стадии гидролиза солей алюминия и железа и его продуктов - оксигидратов. В частности, рассмотрены свойства оксигидратов алюминия, образующихся при гидролизе его сульфата, и, в этой связи, возможность контроля доз коагулянта по изменению щёлочности и (или) массовой концентрации сульфатов в воде. Тем самым учтён источник систематической погрешности, значение которой зависит от pH коагулированной воды.

При обсуждении эффектов коагуляции говорится о большой сорбционной активности свежего оксигидратного шлама. Эту активность можно охарактеризовать значением удельной «сорбционной» ёмкости шлама, определяемой аналитическим и расчётным путём. Для сопоставления данных о сорбционной ёмкости шлама по органическим веществам и об эффективности уменьшения окисляемости воды при коагуляции с использованием опубликованных материалов отобрана эмпирическая формула для расчётного определения массовой концентрации гуматов по окисляемости воды ($C_{орг} = 2,15 \text{ Ок}$). Информация о сорбционной ёмкости «свежих» оксигидратов, образующихся при коагуляции в осветлителях в области $4 < pH < 7$, не обнаружена.

Проблемой коагуляции сульфатом алюминия в системе предварительной очистки воды применительно к ВПУ с противоточными ионитными фильтрами и установками обратного осмоса является недостаточная технологическая эффективность коагуляции. Незавершённость коагуляции, вынос её продук-

тов из осветлителя (гидравлический и флотационный выносы шлама) приводят к тому, что коагулированную воду надлежащего качества можно получить лишь при уменьшенной производительности осветлителя.

Для оценки коагуляции сульфатом алюминия в осветлителях избрана система критериев эффективности ВТИ (СТО 70238424.27.100.013-2009), дополненная удельным показателем – максимальной допустимой скоростью подъёмного движения воды. Эта расширенная система учитывает взаимосвязь гидравлической нагрузки осветлителя и качества коагулированной воды и позволяет получить более объективную характеристику коагуляции.

Приведена характеристика вертикальных (на примере осветлителя ЦНИИ-2 и реконструированного осветлителя ВТИ) и горизонтальных осветлителей воды (на примере осветлителей SK и Actiflo). Показано, что совершенствование осветлителей направлено на одновременное улучшение качества коагулированной воды и увеличение их располагаемой производительности.

Определены наиболее распространённые причины ограничений технологической эффективности осветлителей:

- неэффективность газоотделения (отсутствие воздухоотделителя или его неэффективность). Горизонтальные осветлители SK не имеют конструктивного элемента с функцией дегазации. Воздухоотделители большинства вертикальных осветлителей недостаточно эффективны и подвергаются реконструкции;

- неучтённое ухудшение показателей качества исходной воды, обусловленное либо природными явлениями, или антропогенным воздействием и требующее оперативной коррекции режима коагуляции;

- использование реагентов (коагулянтов и флокулянтов) в неоптимальных условиях, например, неучёт существенного влияния водородного показателя на эффективность коагуляции (этот фактор может привести к образованию мелкого шлама и его гидравлическому выносу); ввод коагулянта в осветлитель после воздухоотделителя, вызывающий флотацию шлама.

Для увеличения технологической эффективности осветлителей при одновременном ужесточении требований к качеству обработанной воды практикуются применение новых коагулянтов и флокулянтов, совершенствование конструкции осветлителей, в частности, их воздухоотделителей, установка тонкослойных сепараторов шлама. Сведения об эффективности последних противоречивы.

В качестве новых коагулянтов в процессах водоподготовки внедряются неорганические полимерные соединения, среди которых особо популярен полиоксихлорид алюминия (ПОХА) $Al_m(OH)_nCl_{3m-n}$. По сравнению с сернокислым алюминием, ПОХА имеет существенные преимущества: в меньшей степени уменьшает щёлочность и pH воды, что позволяет применять его при обработке вод с малой щёлочностью без предварительного их подщелачивания и, ускоряя образования крупных флокулов, увеличивает скорость их осадения. Выделение свободной углекислоты в случае применения ПОХА меньше, чем при использовании сульфатов алюминия и железа. Отмеченные преимущества ПОХА не могут быть реализованы для коагуляции вод типов

1, 2 с повышенной щёлочностью, так как при этом потребуется или увеличение его дозы, или подкисление воды серной кислотой, а это увеличит затраты на водоприготовление. Сульфат алюминия остаётся коагулянтом массового применения.

Для улучшения коагуляционной обработки воды сульфатом алюминия (СА) используются органических флокулянты. В России наиболее часто применяли полиакриламид ПАА, который не всегда оказывался эффективен. В настоящее время производят множество флокулянтов, отличающихся свойствами (молекулярная масса, знак и плотность заряда, диапазон рН₂₅ для эффективного применения, товарная форма). Влияние этих характеристик флокулянтов на эффективность коагуляционной обработки вод изучено недостаточно. В основном, новые типы флокулянтов используются на очистных сооружениях МУП «Водоканал». Как пример можно привести испытания флокулянта Феннопол А-321 с коагулянтами гидроксихлоридом алюминия и сульфатом алюминия на водопроводной станции г. Новочеркасска (р. Дон); на Рублевской водопроводной станции «Мосводоканала» (р. Москва) испытания пилотной установки компании «Дегремон» для очистки воды с применением бинарных реагентов – сульфата и оксихлорида алюминия (ОХА) с анионным флокулянтом ASP 25; испытания анионного флокулянта Праестол 2515 в сочетании с СА при очистке воды р. Волга на водопроводной станции КУП «Водоканал» г. Казани и др. Отдельные испытания некоторых типов флокулянтов на ТЭС показали неплохие результаты (Печорская ГРЭС, FLOPAM™ FO 4240 SSH производства фирмы SNF).

Для подавления флотации шлама наиболее эффективна дегазация воды. С этой целью используются методы атмосферной и вакуумной, плёночной и струйной, капельной дегазации. Может оказаться успешной дегазация при барботажной аэрации.

На основании анализа литературных данных определены цели и задачи работы.

Во второй главе описаны условия и методика лабораторных и опытно-промышленных экспериментальных исследований.

Для изучения закономерностей коагуляции использован общепринятый метод исследований – метод пробной коагуляции. Пробная коагуляция проводилась в лабораторных условиях в двух вариантах: при вводе реагентов в пробу воды и при использовании воды из трубопровода перед осветлителем, обработанной реагентами. Основные результаты лабораторных опытов подвергались опытно-промышленной проверке при испытаниях осветлителей по утверждённым программам.

В качестве исходных вод использованы воды трёх типов: вода типа 1 – вода р. Увель (г. Иваново); вода типа 2 – воды рек Шексны (г. Череповец) и Волги (г. Волгореченск); вода типа 3 – Нигозеро (г. Кондопога).

Опытно-промышленные исследования проведены на осветлителях электростанций: на горизонтальных осветлителях SK (Германия) до и после их реконструкции и на вертикальных осветлителях ЦНИИ-3.

В качестве критериев эффективности коагуляции использованы критерии эффективности ВТИ (СТО 70238424.27.100.013-2009): показатели

эффективности удаления из воды органики, соединений железа и алюминия; предельные допустимые значения показателей качества коагулированной воды, условия коагуляции (температура и относительный расход воды непрерывной продувки), дополненные удельным показателем – максимальной допустимой скоростью подъёмного движения воды.

Химические анализы выполнены с использованием стандартизованных методов. Их метрологические характеристики приведены в приложении к главе 2 диссертации. Расходы воды, температуры, значения pH, оптическая плотность проб воды измерены поверенными приборами.

В исследованиях для определения стадии и качественной оценки хлопьеобразования использован и метод визуального контроля без применения оптических приборов. Определялось наличие видимых невооруженным глазом частиц и узнаваемых стадий процесса, проводилась приблизительная оценка линейных размеров частиц шлама, процесса хлопьеобразования.

Задачами третьей главы являлось лабораторное изучение влияния на эффективность коагуляционной обработки природных вод с увеличенным содержанием железозоорганических примесей типа, знака и плотности заряда флокулянтов, дозы коагулянта, pH₂₅ коагулированной воды.

На основании результатов лабораторных исследований уточнены значения указанных параметров для эффективной коагуляции природных вод с увеличенным содержанием железозоорганических примесей.

Результаты исследования влияния типа, знака и плотности заряда флокулянтов на эффективность удаления железозоорганических соединений из воды, выполненного с использованием модельного раствора, качество которого соответствует качеству вод типа 2, приведены на рис. 3.

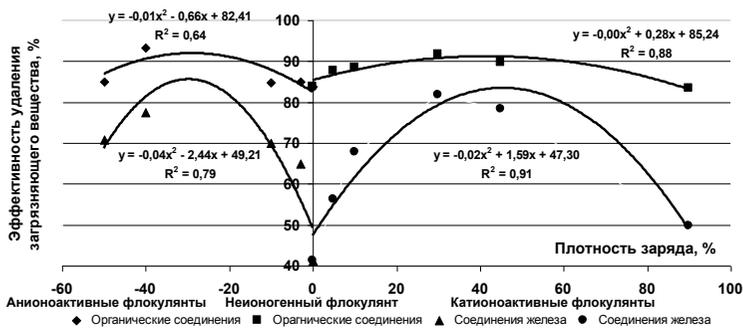


Рис. 3 Зависимость эффективности удаления из воды при коагуляции сульфатом алюминия органических соединений (определена по окисляемости) и соединений железа от знака и плотности заряда флокулянтов марок AP и CP (представлены фирмой GE). Вода типа 2: солесодержание 160 мг/дм³, щёлочность 2,4 мг-экв/дм³, Ок=23,2 мг/дм³, Fe = 1,8 мг/дм³, доза коагулянта 1,9 мг-экв/дм³, доза флокулянта 0,2 мг/дм³, температура 30 °С, длительность отстаивания 1 ч, отбор пробы из мерного цилиндра вместимостью 1 дм³ сифоном с глубины 5 см, без фильтрации.

В условиях опытов без применения флокулянта получены следующие значения эффективностей удаления загрязняющих веществ; органики по окисляемости 70 %, соединений железа 50 %. Данные рис. 3 показывают положительное влияние катионактивных и анионактивных флокулянтов на эффективность коагуляции, наличие максимумов у полученных зависимостей и наибольшую эффективность катионактивных и анионактивных флокулянтов со средней плотностью заряда (30-50 %). Причиной уменьшения положительного эффекта может являться при малых плотностях заряда – их недостаток, а при больших плотностях заряда – избыток этих зарядов, приводящие к изменению радиуса и потенциала мицеллы. Менее эффективным оказался неионогенный флокулянт. Для практического применения подходят как катионные, так и анионные флокулянты.

Исследование влияния дозы флокулянта на эффективность коагуляции вод типов 1, 2, 3 показало, что для практических целей вполне достаточна доза, равная 0,2 мг/дм³.

Следующие лабораторные исследования были посвящены изучению влияния доз сульфата алюминия; рН вод; флокулянтов Праестол (Ashland, Англия), SNF (Франция), - на эффективность коагуляции вод типа 2 рек Шексна (г. Череповец), Волга (г. Волгореченск), воды типа 1 реки Уводь (г. Иваново). По их результатам установлено следующее:

- лабораторная коагуляция более эффективна при меньших значениях рН₂₅ коагулированной воды: относительное уменьшение окисляемости воды при коагуляции с рН₂₅ воды, равном 5,5, в среднем на 25 % более, чем при рН₂₅, равном 6,9;

- качество нефилтрованной коагулированной в лабораторных условиях воды хуже, чем фильтрованной. Этот факт свидетельствует о незавершённости процесса флокуляции и отстаивания (осаждения) и необходимости его принудительного ускорения, например, за счёт дополнительной обработки воды флокулянтom. Использование флокулянтов для укрупнения мелких флоккул, образующихся при увеличенных значениях рН₂₅ коагулированных вод более 6,6, целесообразно при относительно малых дозах коагулянта и относительно большой щёлочности исходной воды;

- практическая симбатность зависимостей от доз коагулянта, относительной плотности зарядов флокулянтов эффективности коагуляции воды, определённой по уменьшению окисляемости и концентрации соединений железа, указывает на преобладающее присутствие последних в виде железоорганических комплексов;

- коагуляцию воды р. Шексна целесообразно проводить сульфатом алюминия с дозой 1,0-1,2 мг-экв/дм³ с использованием анионактивных флокулянтов Праестол 2520 TR или AN 910 PWG. При этом качество обработанной воды соответствует требованиям критериев эффективности;

- при коагуляции воды р. Волга наилучшие лабораторные результаты получены при дозе сульфата алюминия от 1,1 до 1,2 мг-экв/дм³ и применении флокулянтов AN 910 и FO 4240 с дозами 0,2 мг/дм³. Эти флокулянты в срав-

нении с использовавшимся на Костромской ГРЭС неионогенным флокулянт-ом ПАА позволят уменьшить гидравлический вынос шлама и получить коагулированную воду лучшего качества при большей производительности осветлителей;

- из воды р. Уводь удалось получить без подкисления серной кислотой воду требуемого качества при коагуляции сульфатом алюминия с дозой от 1,2 до 1,6 мг-экв/дм³ и использовании катионактивного флокулянта Праестол 853 ВС с дозой 0,2 мг/дм³. Эти дозы коагулянта значительно более ориентировочно рекомендуемой дозы 0,07 Ок, равной в условиях опытов 0,6 мг О₂/дм³. Причиной являются увеличенные значения щёлочности (около 3,0 мг-экв/дм³) и рН₂₅ (около 8,0) исходной воды. Из-за больших значений рН₂₅ коагулируемой воды при умеренных дозах коагулянта процесс коагуляции малоэффективен и коагулирующая способность сульфата алюминия мала. Её можно увеличить, используя подкисление воды серной кислотой. При этом следует уменьшить дозу сульфата алюминия и вводить серную кислоту с дозой, компенсирующей уменьшение подачи коагулянта (рис. 4). Хорошие результаты получены при коагуляции воды р. Уводь с дозой коагулянта 0,8 мг-экв/дм³ и дозой кислоты 0,4 мг-экв/дм³.

Глава 4. При коагуляционной обработке воды р. Уводь (тип 1) в лабораторных условиях происходит выделение свободной углекислоты и в цилиндрах наблюдается флотация шлама. Эта же флотация происходит из-за отсутствия условий эффективного выделения из вод типов 1, 2 свободной углекислоты в осветлителях, не имеющих конструктивно выделенных воздухоотделителей, и при вводе коагулянта в поток воды после воздухоотделителя. Требуется разработка мероприятий для предотвращения флотационного выноса шлам.

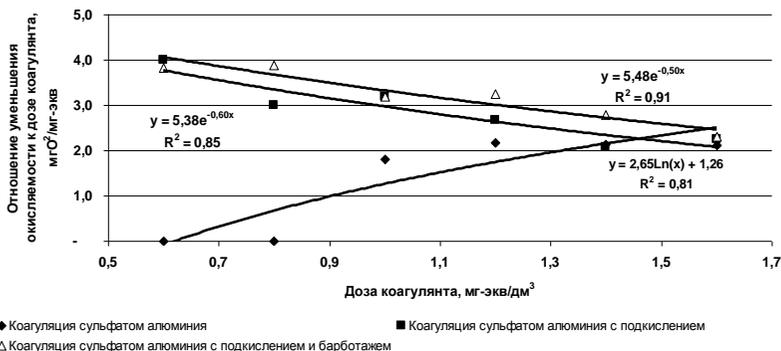


Рис. 4 Влияние дозы сульфата алюминия, подкисления воды серной кислотой и барботажной аэрации воды на коагулирующую способность в пересчёте на коагулянт

Лабораторное исследование коагуляции сульфатом алюминия при воздушной барботажной дегазации воды выполнено в условиях ТЭЦ-ПВС ОАО «Северсталь».

Исходной водой в опытах являлась вода р. Шексна (тип 2):

- после ввода сульфата алюминия, отобранная на входе в осветлитель СК. Доза сульфата алюминия равнялась его эксплуатационной «экономной» дозе $0,85 \pm 0,10$ мг-экв/дм³;

- после ввода сульфата алюминия и флокулянтов: катионактивного Праестол 853 ВС или анионактивного Праестол 2530 TR, отобранная на входе в осветлитель (о подборе флокулянтов см. главу 3. Доза флокулянта $0,2$ мг/дм³);

- из трубопровода исходной воды с дозировкой в цилиндр (имитатор осветлителя) сульфата алюминия и флокулянтов Праестол 853 ВС или Праестол 2530 TR.

При лабораторном исследовании установлено следующее.

- При вводе коагулянта одновременно с началом воздушного барботажа:

- относительное (по отношению к исходной концентрации) значение эффекта удаления свободной углекислоты из воды уменьшается примерно на 20 %. Это обусловлено незавершённостью процесса гидролиза коагулянта и газовыделения свободной углекислоты;

- достигается позднее осаждение шлама, что может быть объяснено преобладанием скорости зарождения флоккул над скоростью их роста.

- При коагуляции воды в отсутствие флокулянта (рис. 5) и времени барботажной аэрации (до 90 сек.) не обеспечивается эффективное осветление воды: в объёме воды над осевшим шламом содержится много мелких частиц неосевшего шлама; объём осевшего шлама мал.

- При коагуляции воды в присутствии флокулянта (рис. 5, верхние кривые) и при увеличенном времени барботажной аэрации (не менее 30 сек.) обеспечивается эффективное осветление воды: в осадок переходит весь шлам; в объёме воды над осевшим шламом отсутствуют видимые флоккулы. При увеличении длительности аэрации до 90 сек. происходит увеличение полноты осаждения флоккул и объёма осадка. Оптическая плотность коагулированной воды в верхней части цилиндра при длительности отстаивания более 45 мин становится менее 0,04.

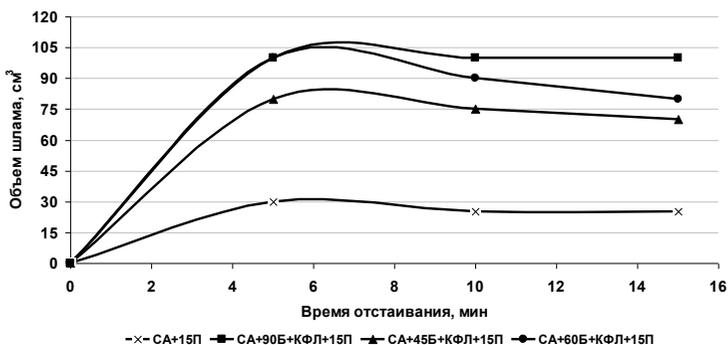


Рис. 5 Влияние времени отстаивания, длительности барботажной аэрации и флокулянта на объём осевшего шлама

- Объёмная доля шламowego осадка в цилиндре с водой при коагуляции с применением флокулянта, составляет от 7,5 до 10 % от начального объёма воды в цилиндре и не зависит от длительности барботажной аэрации.

- Барботажная аэрационная дегазация воды при удельном расходе воздуха не менее $1,5 \text{ м}^3/\text{м}^3$ (длительность барботажа не менее 45 сек.) обеспечивает подавление флотации шлама. Для практических условий рекомендуется принять увеличенные в запас надёжности длительность барботажа 60 сек. и удельный расход воздуха на барботаж $2,25 \text{ м}^3/\text{м}^3$.

- Вследствие декарбонизации при барботажной аэрации маломинерализованной воды р. Шексна происходит заметное увеличение её pH_{25} (например, при дозе коагулянта $1,3 \text{ мг-экв}/\text{дм}^3$ от 6,0 до 6,7), способствующее образованию мелких флоккул. Применение флокулянта позволяет подавить этот сопутствующий негативный эффект декарбонизации.

Лабораторные опыты (рис.6) показали, что увеличение до 90 сек. продолжительности барботажной аэрации воды с интенсивностью от $1,5$ до $2,25 \text{ дм}^3/(\text{ч} \cdot \text{дм}^3)$, предварительно обработанной сульфатом алюминия, и удельного расхода воздуха на эту аэрацию приводит к двух-трёхкратному уменьшению массовой концентрации в воде свободной углекислоты. В опытных условиях не достигнуто уменьшение массовой концентрации в воде свободной углекислоты до равновесного значения.

На основании лабораторных опытных данных ТЭЦ-ПВС ЧерМК предложены варианты дегазации воды, обработанной коагулянтом, для горизонтальных скоростных осветлителей СК, не имеющих конструктивного элемента с функцией воздухоотделителя: 1) аэрация воды; 2) дегазация с применением малогабаритного деаэратора, - использованные для ТЭО.

В пятой главе приведены условия и результаты опытно-промышленных исследований коагуляции в горизонтальных осветлителях с тонкослойными сепараторами (на примерах осветлителей СК максимальной проектной производительностью $300 \text{ м}^3/\text{ч}$, ВПУ ТЭЦ-ПВС ОАО «Северсталь», р. Шексна, вода типа 2 и ТЭС ОАО «КБК», Нигозеро, вода типа 3), в типовых вертикальных осветлителях (на примере осветлителя ЦНИИ-3, $450 \text{ м}^3/\text{ч}$, р. Увody, вода типа 1).

Основной задачей опытно-промышленных исследований было определение условной сорбционной ёмкости шламов и зависимости максимальной допустимой скорости подъёмного движения воды в зонах сепарации или зонах взвешенного шлама осветлителей МД СПДВ (следовательно, и их располагаемой производительности) от химико-технологических и конструктивных факторов при условии соблюдения требований к качеству коагулированной воды.

В этих исследованиях установлено следующее.

1. Основной причиной ухудшения качества коагулированной воды является вынос шлама: гидравлический и флотационный. Это подтверждается симпатностью зависимостей окисляемости, концентраций соединений железа и алюминия в коагулированной воде от факторов выноса шлама.

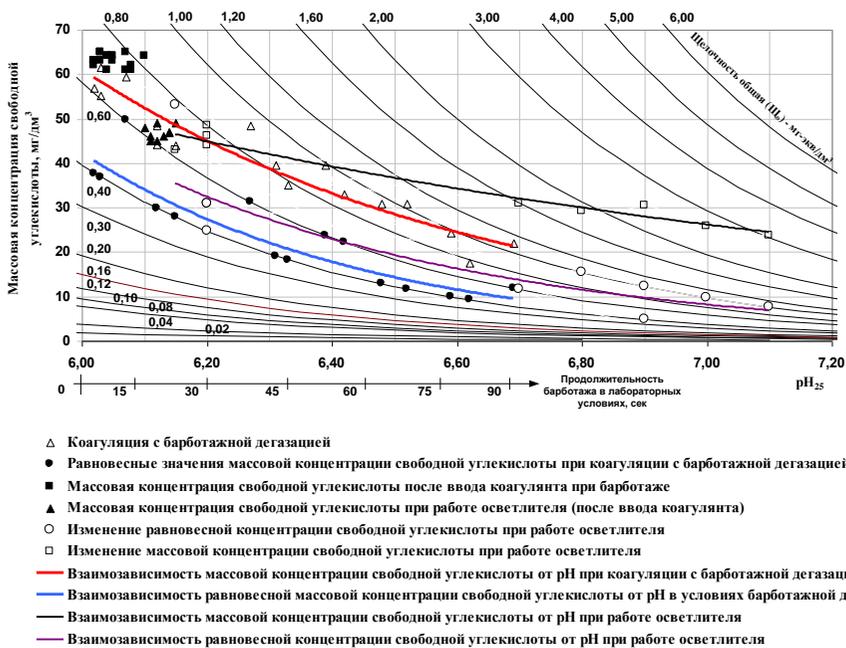


Рис. 6 Взаимозависимость щёлочности воды, массовой концентрации свободной углекислоты и pH₂₅. выделение свободной углекислоты при барботажной дегазации в лабораторных условиях и при работе осветлителя

2. При коагуляционной обработке маломинерализованной воды типа 3 в отсутствие флокулянта, несмотря на отсутствие флотации шлама и наличие тонкослойного сепаратора, увеличен его гидравлический вынос из горизонтального осветлителя из-за малых линейных размеров флоккул даже при pH₂₅ воды в интервале от 5,0 до 6,0. При этом МД СПДВ может быть принята равной 1,6 м/ч (рис. 7). Для увеличения МД СПДВ и располагаемой производительности осветлителя требуется использование флокулянта.



Рис. 7 Влияние типа воды, режимных и конструктивных факторов на максимальную допустимую скорость подъёмного движения воды в горизонтальных и вертикальных осветителях.

3. При коагуляционной обработке вод типа 2 без применения флокулянта реконструкция осветителя с установкой системы сбора всплывшего шлама с его рециркуляцией на вход осветителя увеличивает (рис.7) его МД СПДВ от 2,3 до 3,4 м/с (увеличение располагаемой производительности на 48 %).

Использование флокулянта (рис.7) обеспечивает дополнительное увеличение МД СПДВ реконструированного осветителя от 3,4 до 4 м/ч, что соответствует дополнительному увеличению его располагаемой производительности на 18 %).

4. Для подавления флотационного выноса шлама из горизонтальных осветителей наряду с другим способом эффективной дегазации может быть использована аэрация воды в приёмной камере с интенсивностью подачи воздуха в барботажную зону до $2,25 \text{ дм}^3/(\text{ч} \cdot \text{дм}^3)$ в течение 90 с. Дегазация воды обеспечит её лучшее качество (рис. 6, 8).

5. При коагуляционной обработке вод типа 1 в вертикальном осветителе без тонкослойного сепаратора перенос штуцера ввода коагулянта в точку на трубопроводе исходной воды за 50-60 м перед воздухоотделителем позволит существенно уменьшить риск флотации шлама и обеспечит получение коагулированной воды надлежащего качества. Применение флокулянта при условии выполнения переноса штуцера ввода коагулянта позволит увеличить МД СПДВ и располагаемую производительность осветителя на 30 %.

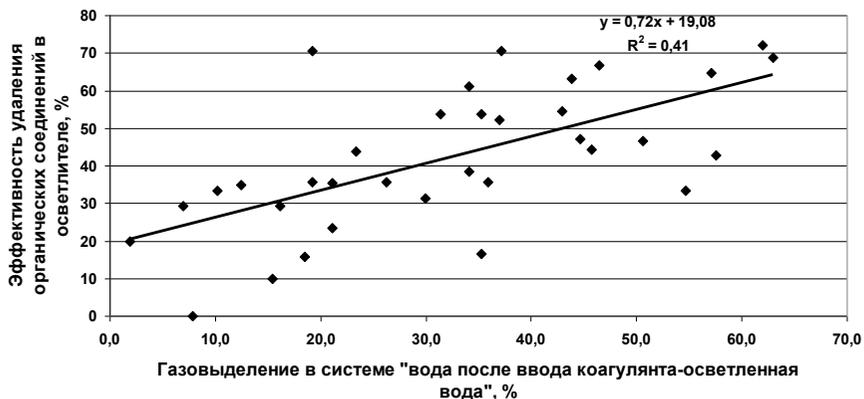


Рис. 8 Зависимость эффективности удаления органических соединений из воды от эффективности удаления из неё свободной углекислоты (для соединений железа получена аналогичная зависимость)

б. Оптимальные значения доз сульфата алюминия при коагуляции:

- маломинерализованных вод типа 3 менее рекомендуемых ориентировочно (0,07·Ок), что подтверждается большим значением удельной сорбционной ёмкости шлама 2,24 г/г по органической массе;
- вод типов 2 и 1 более рекомендуемых ориентировочно (0,07·Ок). Это подтверждается меньшим значением удельной сорбционной ёмкости шлама от 1,3 – 1,5 до 0,7 – 1,0 г/г по органической массе (рис.8).

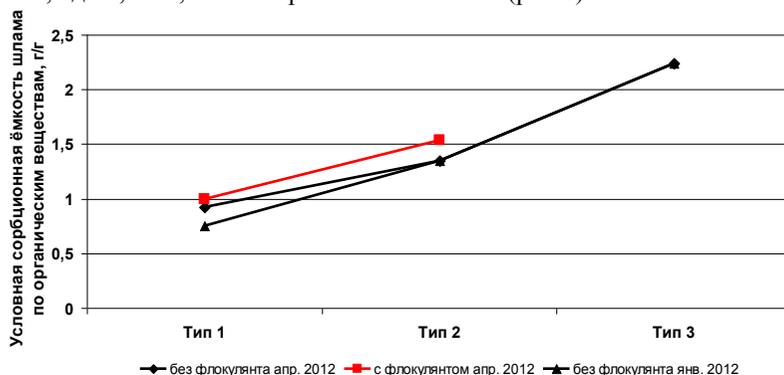


Рис. 9. Условная сорбционная ёмкость шлама при коагуляции сульфатом алюминия, г/г

Увеличение условной удельной сорбционной ёмкости шламов при переходе от типа 1 к типу 2 и 3 вод (см. рис.1, 2, 9) соответствует увеличению коагулирующей способности сульфата алюминия. Для вод типа 1 коагулянт используется менее эффективно из-за необходимости подкисления им щелочной воды. Потребность в сульфате алюминия при коагуляционной обработке вод типов 2 и 1 можно уменьшить при использовании серной кислоты. Дозу серной кислоты принять приблизительно равной разности между опти-

мальной дозой сульфата алюминия для режима без подкисления и рекомендуемой ориентировочно дозой (0,07·Ок) и уточнить в лабораторном и промышленном эксперименте.

На рис. 7 показано влияние типа воды, флокулянта, реконструкции осветлителя (устройство сбора флотированного шлама и его рециркуляции на вход горизонтального осветлителя SK) на максимальные допустимые скорости подъёмного движения воды в горизонтальных осветлителях с тонкослойными сепараторами и вертикальных осветлителях (ЦНИИ-3 с гидравлической неравномерностью восходящего водного потока). Опытные данные свидетельствуют о необходимости и возможности подавления флотации шлама при коагуляции вод типов 1, 2 и его гидравлического выноса при коагуляции вод типа 3.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

1. В лабораторных и опытно-промышленных исследованиях коагуляции поверхностных вод основных типов с увеличенным содержанием железоорганических соединений и применением критериев эффективности коагуляции ВТИ получены следующие результаты:

1.1 Исследованы зависимости окисляемости, концентрации соединений алюминия и железа в коагулированных водах, степени очистки воды и доли выноса шлама от доз сульфата алюминия и знака и плотности заряда флокулянтов. Определено влияние скорости подъёмного движения воды на вынос шлама, определены её максимальные допустимые значения и располагаемые производительности горизонтальных SK и вертикальных осветлителей при коагуляции вод.

1.2 Определены зависимости эффективности удаления загрязняющих веществ из обрабатываемой воды от плотности и знака заряда флокулянтов.

1.3 Исследовано влияние флокулянтов на уменьшение выноса шлама. Показано, что при их использовании можно увеличить максимальную допустимую скорость подъёмного движения воды в осветлителях на 30-50 %.

1.4 Установлено положительное влияние барботажной аэрации воды на стадиях её смешения с коагулянтом и зарождения флоккул на её декарбонизацию и подавление флотации шлама. Определены для условий коагуляции зависимости остаточной концентрации свободной углекислоты от интенсивности и длительности барботажной аэрации, эффективности очистки воды от железоорганических соединений от степени декарбонизации.

1.5. Определена зависимость удельной «сорбции» органических соединений и соединений железа шламом от типа вод. Сформулированы рекомендации по выбору дозы коагулянта и места его ввода с учётом типа исходной воды.

2. С использованием результатов работы:

2.1 Определены оптимальные условия и предложено оборудование для дегазации воды при коагуляции сульфатом алюминия в осветлителях. Разработаны и переданы для реализации ряду предприятий энергетики (ИвТЭЦ-2, ОАО «Северсталь», ЗАО «Регион-Бизнес» и др.) рекомендации по использованию флокулянтов.

2.2 Определены условия и флокулянты для эффективного ведения коагуляции на Ивановской ТЭЦ-2.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ: Научные статьи, опубликованные в изданиях по списку ВАК

1. Ларин, Б. М. Исследование и выбор условий коагуляции воды на ТЭЦ ОАО «Северсталь» / Б. М. Ларин, М. Ю. Опарин, **Е. А. Карпычев** // Теплоэнергетика. – 2010. – № 7, С. 7-10.

2. Виноградов, В. Н. Обобщение опытов предварительной очистки воды на ТЭС / В. Н. Виноградов, А. В. Жадан, Б. А. Смирнов, О. В. Смирнов, В. К. Аван, **Е. А. Карпычев** // Вестн. Ивановского гос. энергетич. ун-та. – 2011. – вып. 1. – С. 10-16.

3. Опарин, М. Ю. Анализ и пути повышения эффективности работы предварительной очистки ВПУ ТЭЦ-5 филиала ОАО ТГК-5 «Кировский» / М. Ю. Опарин, **Е. А. Карпычев**, М. А. Овчинникова // Теплоэнергетика. – 2012. – № 7, С. 22-26.

Публикации в других изданиях

4. **Карпычев, Е. А.** Изменение технологии предварительной обработки воды филиала ОАО «Интер РАО ЕЭС» Ивановские ПГУ / **Е. А. Карпычев**, И. А. Сюткин, М. Ю. Опарин // Материалы докл. IV междунар. мол. научн. конф. «Тинчуринские чтения», 22-24 апр. 2009 г. / Под общ. ред. д-ра физ.-мат. наук, проф. Ю. Я. Петрушенко. В 4 т. Т. 2. – Казань: Казан. гос. энерг. ун-т, 2009 – 236 с. С. 149-150.

5. **Карпычев, Е. А.** Совершенствование работы ламельного сепаратора / **Е. А. Карпычев**, Л. С. Мекерова, М. Ю. Опарин // Теплоэнергетика. Материалы региональной научно-технической конференции студентов и аспирантов. «Энергия – 2009». Иваново, 28 апреля 2009 г. Т 1. – Иваново: ГОУ ВПО «Иван. гос. энерг. ун-т им. В. И. Ленина», 2009. Т 1. С. 49-51.

6. **Карпычев, Е. А.** Исследование работы ламельного сепаратора / **Е. А. Карпычев**, М. Ю. Опарин // Материалы междунар. науч. – техн. конф. «XV Бенардосовские чтения» «Состояние и перспективы развития энерготехнологии». Иваново, 27-29 мая 2009 г. В 2 т. Т 1 / Под ред. С. В. Тарарыкина, В. В. Тютикова, А. В. Мошкарин и др. – Иваново: ГОУ ВПО «Иван. гос. энерг. ун-т им. В. И. Ленина», 2009. – 284 с. С. 218-219.

7. **Карпычев, Е. А.** Исследование процесса коагуляции и флокуляции воды на модельных растворах с повышенным содержанием железоорганических веществ / **Е. А. Карпычев**, М. Ю. Опарин // Материалы региональной научно-технической конференции студентов и аспирантов. «Энергия – 2010». Иваново, 21 апреля 2010 г. Т 1. – Иваново: ГОУ ВПО «Иван. гос. энерг. ун-т им. В. И. Ленина», 2010. – 156 с. С. 74-75.

8. **Карпычев, Е. А.** Выбор условий и эффективных реагентов для коагуляции воды на ТЭЦ-ПВС ОАО «Северсталь» / **Е. А. Карпычев**, М. Ю. Опарин // Тез. докл. XVI Междунар. науч.-техн. конф. студентов и аспирантов «Радиоэлектроника, электроника и энергетика». В 3-х т. – М.: Изд. дом МЭИ, 2010. Т. 3. – 538 с. С. 160-162.

9. **Карпычев, Е. А.** Исследование условий и подбор эффективных реагентов для коагуляции воды на ТЭЦ-ПВС ОАО «Северсталь» / **Е. А. Карпычев**, И. М. Курдакова, М. Ю. Опарин // Материалы докл. V междунар. мол. научн. конф. «Тинчуринские чтения», 28-29 апр. 2010 г. / Под общ. ред. д-ра физ.-мат. наук, проф. Ю. Я. Петрушенко. В 4 т. Т. 2. – Казань: Казан. гос. энерг. ун-т, 2010 – 260 с. С. 149-150.

10. Жадан, А. В. Сравнение способов предварительной очистки воды на ТЭС. Ультрафильтрация и обработка в осветлителях и механических фильтрах / А. В. Жадан, Б.А. Смирнов, О.В. Смирнов, В.Н. Виноградов, В.К. Аван, **Е.А. Карпычев** // Повышение эффективности энергетического оборудования // V Всерос. науч.-практ. конф.: 1-2 нояб. 2010 г. Материалы конференции. / Под ред. А. В. Мошкарин. – Иваново: ГОУ ВПО «Иван. гос. энерг. ун-т им. В. И. Ленина», 2010 – 376 с. С. 118-126.

11. Жадан, А. В. Сравнение способов предварительной очистки воды на ТЭС. Флотация, микрофильрование и обработка в осветлителях с микросеском / А. В. Жадан, Б.А. Смирнов, О.В. Смирнов, В.Н. Виноградов, В.К. Аван, **Е.А. Карпычев** // Повышение эффективности энергетического оборудования // V Всерос. науч.-практ. конф.: 1-2 нояб. 2010 г. Материалы конференции. / Под ред. А. В. Мошкарина. – Иваново: ГОУ ВПО «Иван. гос. энерг. ун-т им. В. И. Ленина», 2010 – 376 с. С. 126-134.

12. **Карпычев, Е. А.** Анализ и пути повышения эффективности работы предварительной очистки ВПУ филиала «ОГК-3» «Костромская ГРЭС» / **Е. А. Карпычев**, М. Ю. Опарин, Н. А. Максимов // Тез. докл. рег. науч.-техн. конф. студентов и аспирантов. – Иваново.: ГОУ ВПО Иван. гос. энерг. ун-т им. В. И. Ленина. 2011 – 152 с. С.68-70.

13. **Карпычев, Е. А.** Выбор коагулянта и флокулянта для коагуляции воды на базе пластинчатого осветлителя / **Е. А. Карпычев**, М. Ю. Опарин // Тез. докл. рег. науч.-техн. конф. студентов и аспирантов. – Иваново.: ГОУ ВПО Иван. гос. энерг. ун-т им. В. И. Ленина. 2011 – 152 с. С.70-72.

14. **Карпычев, Е. А.** Исследование процесса выделения свободной углекислоты из исходной воды при её коагуляции сульфатом алюминия в установках предварительной очистки / **Е. А. Карпычев**, Б. М. Ларин // Материалы докл. VI междунар. мол. научн. конф. «Гинчуринские чтения», 27-29 апр. 2011 г. / Под общ. ред. д-ра физ.-мат. наук, проф. Ю. Я. Петрушенко. В 4 т. Т. 2. – Казань: Казан. гос. энерг. ун-т, 2010 – 239 с. С. 137-138.

15. **Карпычев, Е. А.** Проверка эффективности реконструкции системы сбора шлама осветлителя с тонкослойным пластинчатым сепаратором / **Е. А. Карпычев**, Б. М. Ларин, М. Ю. Опарин // Материалы междунар. науч.-техн. Конф. «XVI Бенардосовские чтения» «Состояние и перспективы развития энерготехнологии». Иваново, 1-3 июня 2011 г. В 2 т. Т 2 / Под ред. С. В. Тарарыкина, В. В. Тютикова, А. В. Мошкарина и др. – Иваново: ГОУ ВПО «Иван. гос. энерг. ун-т им. В. И. Ленина», 2011 – 344 с. С. 112-115.

16. Опарин, М. Ю. Исследование эффективности флокулянтов для увеличения располагаемой производительности осветлителей в режиме коагуляции сульфатом алюминия / М. Ю. Опарин, **Е. А. Карпычев**, М. В. Овчинникова // Повышение эффективности энергетического оборудования // VI международная науч.-практ. конф.: 6-7 декаб. 2011 г. Материалы конференции. / Под ред. А. В. Мошкарина. – Иваново: ГОУ ВПО «Иван. гос. энерг. ун-т им. В. И. Ленина», 2011 – 516 с. С. 290-293.

17. **Карпычев, Е. А.** Оптимизация процесса коагуляции воды на базе пластинчатого осветлителя / **Е. А. Карпычев**, М. Ю. Опарин // Тез. докл. XVII Междунар. науч.-техн. конф. студентов и аспирантов «Радиоэлектроника, электроника и энергетика». В 3-х т. – М.: Изд. дом МЭИ, 2011. Т. 3. – 468 с. С. 161-163.

18. **Карпычев, Е. А.** Подбор оптимального флокулянта для коагуляции воды в осветлителях ВТИ-400 ВПУ ТЭЦ-5 Кировского филиала ОАО «ТГК-5» в условиях р. Вятка / **Е. А. Карпычев**, Б. М. Ларин // Материалы докл. VII междунар. мол. научн. конф. «Гинчуринские чтения», 27-29 апр. 2011 г. / Под общ. ред. канд. техн. наук Э. Ю. Абдуллазянова. В 4 т. Т. 2. – Казань: Казан. гос. энерг. ун-т, 2012 – 250 с. С. 139-140.

КАРПЫЧЕВ Евгений Александрович
ИССЛЕДОВАНИЕ КОАГУЛЯЦИИ ПРИРОДНЫХ ВОД С ПОВЫШЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ
ЖЕЛЕЗООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

АВТОРЕФЕРАТ диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук

Подписано в печать Формат 60x84^{1/16}

Печать плоская. Усл. Печ. л. 1,16. Тираж 100 экз. Заказ №.....

ФГБОУВПО «Ивановский государственный энергетический университет им. В.И. Ленина»

153003, Иваново, ул. Рабфаковская, 34.

Отпечатано в УИУНЛ ИГЭУ.