

УДК 628.164.081.312.32

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ВОДОПОДГОТОВКИ НА ТЭС

Ивашко Е.В.

Научный руководитель – к.т.н., доцент Чиж В.А.

Тепловые станции, источником водоснабжения которых служат открытые водоемы: реки, озера, водохранилища нуждаются в очистке данной воды.

Их воды содержат грубодисперсные (взвешенные вещества), коллоидные примеси и истинно-растворенные вещества.

Затраты на водоподготовку – это неотъемлемая часть эксплуатационных расходов предприятий в промышленности и энергетике. Задача сокращения эксплуатационных расходов на водоподготовку усложнена за счет воздействия таких тенденций как:

- Рост тарифов за водопользование;
- Непрерывное ухудшение качественных показателей воды (например, рост солесодержания), в источниках пригодных для промышленного использования;
- Ужесточение нормативов по количественным и качественным показателям для сбрасываемых стоков;
- Повышение требований к качеству обработанной воды, используемой в технологическом цикле.

Перспективные технологии позволят потребителям снизить издержки при получении деминерализованной или умягченной воды.

Мембранные технологии являются одними из наиболее перспективных технологий водоподготовки на ТЭС.

Первым этапом при обработке поверхностных вод является предварительная очистка (ПО), обеспечивающая удаление из воды взвешенных и коллоидных веществ, а также, в частных случаях, обезжелезивание, уменьшение жёсткости, щёлочности и солесодержания.

Перспективным техническим решением является замена осветления поверхностных вод методом известкования с коагуляцией на обработку воды методом ультрафильтрации, с последующим обессоливанием обратным осмосом. К преимуществам метода ультрафильтрации относятся: резкое сокращения количества стоков и потребление реагентов, повышение качества предварительно очищенной воды по содержанию взвешенных веществ (в 100-150 раз), коллоидных веществ (в 10-15 раз), соединений железа (в 12-15 раз), цветности и мутности (в 100 и 130 раз соответственно).

Ультрафильтрация – процесс мембранного разделения, а также фракционирования и концентрирования растворов. Он протекает под действием разности давлений (до и после мембраны) растворов высокомолекулярных и низкомолекулярных соединений.

Ультрафильтрация заимствовала у обратного осмоса способы получения мембран, а также во многом подобна ему и по аппаратному исполнению. Отличие заключается в гораздо более высоких требованиях к отводу от мембранной поверхности концентрированного раствора вещества, способного формировать в случае ультрафильтрации гелеобразные слои и малорастворимые осадки. Ультрафильтрация по схеме ведения процесса и параметрам – промежуточное звено между фильтрованием и обратным осмосом.

Технологические возможности ультрафильтрации во многих случаях гораздо шире, чем у обратного осмоса. Так, при обратном осмосе, как правило, происходит общее задержание почти всех частиц. Однако на практике часто возникает задача селективного разделения компонентов раствора, то есть фракционирования. Решение этой задачи является очень важным, поскольку возможны отделение и концентрирование весьма ценных или редких веществ (белки, физиологически активные вещества, полисахариды, комплексы редких металлов и т.д.).

Ультрафильтрацию в отличие от обратного осмоса используют для разделения систем, в которых молекулярная масса растворенных компонентов намного больше молекулярной

массы растворителя. Например, для водных растворов принимают, что ультрафильтрация применима тогда, когда хотя бы один из компонентов системы имеет молекулярную массу от 500 и больше.

Движущей силой ультрафильтрации является разность давлений по обе стороны мембраны. Обычно ультрафильтрацию проводят при сравнительно невысоких давлениях: 0,3–1 МПа.

В случае ультрафильтрации значительно повышается роль внешних факторов. Так, в зависимости от условий (давление, температура, интенсивность турбулизации, состав растворителя и т.д.), на одной и той же мембране можно добиться полного разделения веществ, невозможного при другом сочетании параметров.

К ограничениям ультрафильтрации относятся: узкий технологический диапазон – необходимость точного поддержания условий процесса; сравнительно невысокий предел концентрирования, который для гидрофильных веществ обычно не превышает 20–35%, а для гидрофобных – 50–60%; небольшой (1–3 года) срок службы мембран вследствие осадкообразования в порах и на их поверхности. Это приводит к загрязнению, отравлению и нарушению структуры мембран или ухудшению их механических свойств.

Ультрафильтрационные мембраны имеют поры размером от $2 \cdot 10^{-9}$ до $20 \cdot 10^{-9}$ м и задерживают макромолекулы органики с молекулярной массой от 100 до 500 кДа. Для процесса ультрафильтрации характерно доминирование ситовой модели задержания, находящихся в обрабатываемой воде примесей, в соответствии с которой размер пор мембраны должен быть достаточен для пропуска молекул воды, но мал для прохождения взвесей, коллоидов и крупных органических молекул. В соответствии с ситовой моделью фильтрования применение мембран с меньшим размером пор обеспечивает более глубокую очистку обрабатываемой воды. В этом можно убедиться рассмотрев табл. 1.

Таблица 1 - Эффективность задержания примесей поверхностной воды на ультрафильтрационных мембранах с порами различных размеров

Показатель качества	Исходная вода	Вода после мембран с отсечением по молекулярной массе			
		20000	50000	150000	200000
Торфяная вытяжка					
Цветность, градус	18,7	-	-	18,4	-
Речная вода 1					
Мутность, мг/л	17,4	-	до 0,5	-	-
Цветность, градус	67,9	-	18,9	-	-
Окисляемость, мгО ₂ /л	5,1	-	3,9	-	-
Железо общее, мг/л	6,2	-	0,2	-	-
Речная вода 2					
Мутность, мг/л	5,8	до 0,5	до 0,5	до 0,5	до 0,5
Цветность, градус	28,4	10,2	12,2	22,5	23,8
Окисляемость, мгО ₂ /л	6,8	4,8	5,4	6,5	6,6
Железо общее, мг/л	0,4	0,1	0,1	0,1	0,1
Речная вода 2 с флокуляцией ПАА					
Мутность, мг/л	18,9	до 0,5	до 0,5	до 0,5	до 0,5
Цветность, градус	9,8	3,9	4,2	4,6	4,8

Показатель качества	Исходная вода	Вода после мембран с отсечением по молекулярной массе			
		20000	50000	150000	200000
Окисляемость, мгО ₂ /л	7,8	2,0	2,7	6,2	6,4
Железо общее, мг/л	0,5	до 0,5	до 0,5	до 0,5	до 0,5
Прудовая вода, осень					
Мутность, мг/л	3,9	до 0,5	-	-	-
Цветность, градус	20,6	8,8	-	-	-
Окисляемость, мгО ₂ /л	3,7	3,5	-	-	-
Прудовая вода, весна					
Мутность, мг/л	3,9	до 0,5	-	-	-
Цветность, градус	20,6	8,8	-	-	-
Окисляемость, мгО ₂ /л	3,7	3,5	-	-	-
Прудовая вода, весна, с коагуляцией					
Мутность, мг/л	10,4	до 0,5	-	-	-
Цветность, градус	28,0	13,0	-	-	-
Окисляемость, мгО ₂ /л	4,7	3,4	-	-	-

Как видно из табл. 1, ультрафильтрационные мембраны с отсечением до 150-200 кДа эффективны для снижения мутности и очистки от соединений железа, но лишь незначительно (около 20%) снижают цветность и перманганатную окисляемость, обусловленные наличием природной органики. Повышение эффективности очистки воды по всем компонентам, включая цветность и окисляемость, наблюдается со снижением «молекулярной отсечки» мембран. Это объясняется фактическим молекулярно-массовым разделением природных органических соединений в исходной воде. Остаточные цветность и окисляемость определяются органическими соединениями с молекулярной массой менее 150 кДа. При использовании мембран с более мелкими размерами пор типа УАМ-200, УАМ-300 и УАМ-500 эффективность задержания гумусовых кислот возрастает, но для достаточно глубокого удаления мутности и железа мелкие размеры пор не требуются, а удельная производительность (проницаемость) мембран при равном давлении снижается с уменьшением размера пор. Для повышения эффективности удаления органики с помощью ультрафильтрационной технологии применяется предварительная коагуляция и флокуляция обрабатываемой воды, что, как следует из Табл. 1, обеспечивает задержание до 60-70% содержащейся в обрабатываемой воде органики.

Предварительная флокуляция, и коагуляция обрабатываемой воды связывает малоразмерные загрязнения в более крупные агломераты, что увеличивает эффективность очистки и уменьшает риски загрязнения пор мембраны.

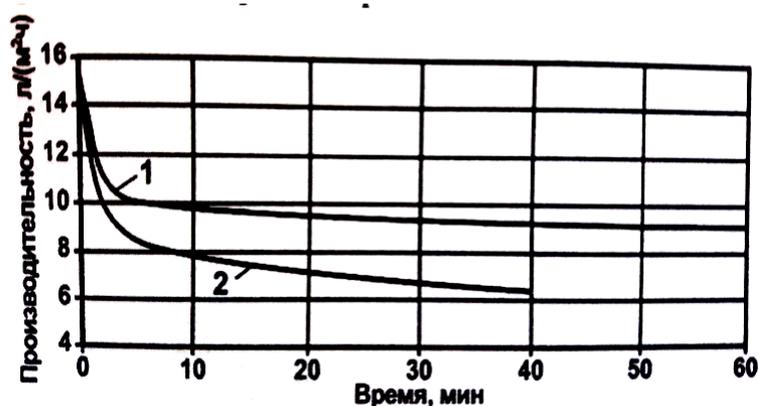


Рисунок. 1 Снижение производительности мембран УАМ-150 при фильтрации воды р. Десны: 1-с предварительной коагуляцией; 2-без коагуляции.

Как видно из Рис. 2, в течение 30 мин. Фильтрования без предварительной коагуляции производительность мембран падает примерно на 70% по сравнению с исходной. При предварительной коагуляции производительность ультрафильтрационных мембран за 30 минут снизилась приблизительно на 35%. Приведенные выше результаты экспериментов относятся к «тупиковому» режиму ультрафильтрации, когда поток обрабатываемой воды направляется перпендикулярно фильтрующей поверхности и полностью проходит через фильтрующую поверхность. При работе ультрафильтрационной установки в циркуляционном режиме процесс осадкообразования и снижения производительности идет гораздо медленнее. При наличии транзитного потока определенной скорости происходит отрыв частиц от поверхности мембраны, что позволяет предотвратить загрязнение мембран или значительно замедлить этот процесс. При сравнении тупикового и циркуляционного режимов ультрафильтрации в отношении качества очистки следует учитывать две тенденции: с одной стороны, при работе с тангенциальным потоком уменьшается влияние концентрационной поляризации и часть загрязнений постоянно выводится из объема воды над мембраной; с другой стороны, при тупиковой фильтрации образуется слой осадка, который сам по себе обладает задерживающими свойствами в отношении органики и других примесей. Поэтому суммарный эффект будет зависеть от вида загрязнений и меняться, например, при добавлении коагулянта в исходную воду.

Факторы, влияющие на протекание процесса ультрафильтрации:

1. *Поток на мембранной поверхности:*

Скорость фильтрата увеличивается с увеличением потока жидкости по поверхности мембраны. Скорость потока особенно важна для жидкостей, содержащих эмульсии или суспензии. Высокая скорость потока жидкости также ведет к высоким потреблению энергии и мощным насосам. Увеличение скорости потока также уменьшает загрязнение поверхности мембраны. Как правило, оптимальная скорость потока достигается компромиссом между мощностью насоса и увеличением скорости фильтрата.

2. *Рабочее давление:*

Скорость фильтрата прямо пропорциональна приложенному давлению на поверхности мембраны. Однако из-за увеличения загрязнения и его уплотнения на поверхности мембраны, рабочее давление редко превышает 0,69 МПа и обычно составляет 0,34 МПа. В некоторых из мембранных модулей ультрафильтрации капиллярного типа рабочие давления ещё ниже из-за ограничения физической силы, прикладываемой к мембранному модулю.

3. *Рабочая температура:*

Скорости фильтрата увеличиваются с увеличением температуры. Однако, температура обычно не является контролируемой величиной. Важно знать влияние температуры на удельную проницаемость мембраны, чтобы видеть зависимость между падением проницаемости и падением температуры, а также влиянием других параметров.

Работа и обслуживание процесса ультрафильтрации схожа с процессом обратного осмоса. Ежедневно необходимо вести записи подачи жидкости и потока фильтрата, давления и температуры подачи, а также падения давления, которое должно оставаться постоянным. Мембраны следует очищать, когда скорость фильтрации системы падает на 10% и более. Подача потока жидкости имеет решающее значение для работы процесса ультрафильтрации. Падение подачи может возникнуть из-за проблемы в фильтре предварительной очистки (если он есть), с клапаном управления потоком или с самим насосом. [1]

Второй этап – предварительное умягчение воды, благодаря которому снижается концентрация примесей или частичная деминерализация. Стоит отметить, что методы обработки, особенности технологического процесса, определение требований качества напрямую зависят от исходного состава вод, типа и параметров электростанции.

Обратный осмос является одним из наиболее перспективных методов обработки воды, который применяется для обессоливания вод с содержанием до 40 г/л, причем границы его использования постоянно расширяются. Принцип обратного осмоса основан на явлении осмоса – самопроизвольного перехода растворителя через полупроницаемую мембрану в раствор.

Чтобы осуществить обработку высокоминерализованной воды обратным осмосом, нужно, создав (в отсеке с раствором) избыточное давление, превышающее осмотическое, заставить молекулы воды диффундировать через полупроницаемую мембрану в направлении, противоположном прямому осмосу, т.е. со стороны высокоминерализованной воды в отсек чистой воды (рис.2).

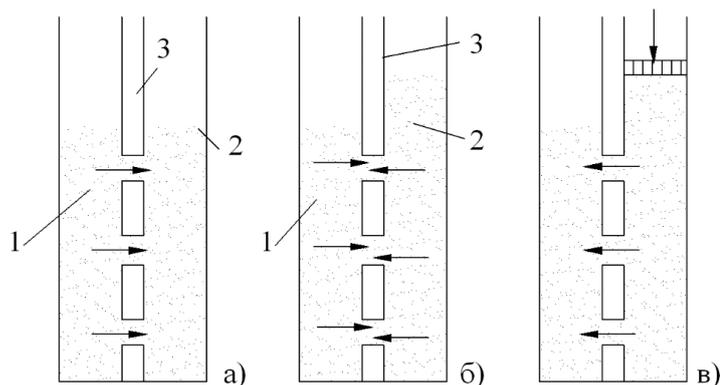


Рисунок 2. Принципиальная схема прямого и обратного осмоса:
а) начало осмотического переноса; б) равновесное состояние; в) обратный осмос;
1 – пресная вода; 2 – солёная вода; 3 – мембрана

Эффективность процесса обратного осмоса определяется главным образом свойствами мембран, которые должны характеризоваться высокой разделяющей способностью, селективностью и удельной проницаемостью, быть химически стойкими и механически прочными, иметь низкую стоимость. При обработке водных растворов материал полупроницаемой мембраны должен обладать также гидрофильными свойствами.

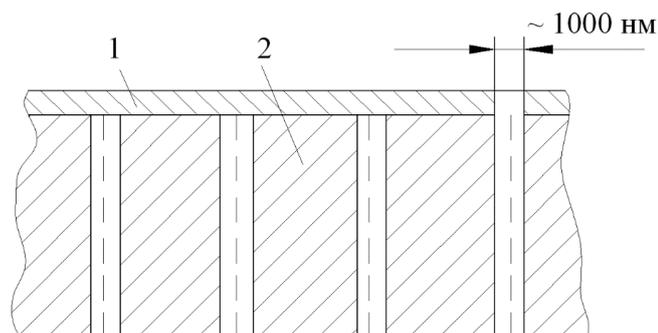


Рисунок 3. Структура ацетилцеллюлозной мембраны:
1 – активный слой; 2 – поддерживающий слой

Для обратноосмотических установок применяют мембраны, изготовленные из ацетилцеллюлозы (смесь моно-, ди- и триацетата) и ароматических полиамидов. Для ацетилцеллюлозных мембран характерна высокая удельная производительность. Полиамидные мембраны имеют более низкую удельную производительность. Однако полиамидные мембраны очень устойчивы к воздействию химических и биологических факторов, что обеспечивает большую долговечность их по сравнению с ацетилцеллюлозными мембранами.

По способу укладки мембран существуют: плоскокамерные, рулонные, волоконные и трубчатые аппараты. Они должны иметь большую поверхность мембран в единице объема аппарата и быть простыми в сборке и монтаже ввиду периодической смены мембран.

Преимущества:

- очень высокое качество получаемой воды;
- неограниченная производительность и – одновременно - небольшие габариты;
- относительно низкие эксплуатационные расходы;
- малый расход ингибиторов отложений и реагентов для отмывки отложений на мембранах;
- низкая энергоемкость;
- возможность почти во всех случаях сброса концентрата в канализацию без обработки.

Недостатки:

- необходима тщательная подготовка воды для обеспечения большой производительности мембран и длительного срока их службы;
- большой объем сбрасываемого концентрата и, следовательно, значительный расход исходной воды;
- большие капитальные затраты;
- желательный непрерывный режим работы установок.

Литература

1. Гурина, Н.С. Водоподготовка: традиционные и альтернативные методы очистки воды энергетических установок: метод. Рекомендации /Н.С. Гурина. –Минск: Газ-институт, 2014. –44с.
2. Плотников, В.Д. Водоподготовка и водный режим в котельной: практ. пособие / В.Д. Плотников. – 3-е изд. – Минск: Газ-институт,2014. –20с.
3. Gaudet, P.W. "Point-of-use Ultrafiltration of Deionized Water and Effects of Microelectronics Device Quality, American Society for Testing and Materials", 1984. Mode of access: <https://www.appliedmembranes.com/back-to-basics-about-ultrafiltration-uf.html> Date of access: 13.05.2018
4. Водоподготовка и вводно-химические режимы в теплоэнергетике: Учеб. пособие / Э.П. Гужулев [и др.]; под общей ред. Э.П.Гужулева, Омск: Изд-во ОмГТУ, 2005. – 384 с.