

**Акционерное общество
«Научно-производственная компания Медиана-Фильтр»**

На правах рукописи

Смирнов Александр Александрович

**ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ УСТАНОВОК ОБРАТНОГО
ОСМОСА**

2.6.15. Мембраны и мембранная технология

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
кандидат химических наук,
Смирнов Владимир Брониславович

Москва – 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. ОБЗОР СПОСОБОВ СНИЖЕНИЯ КОЛИЧЕСТВА КОНЦЕНТРАТА УСТАНОВОК ОБРАТНОГО ОСМОСА.....	15
1.1 Реагентные способы уменьшения количества концентрата.....	15
1.2 Безреагентные баромембранные способы уменьшения количества концентрата.....	17
1.2.1 Прямой осмос	17
1.2.2 Обратный осмос с осмотической поддержкой	22
1.2.3 Обратный осмос полупериодического действия.....	25
1.2.4 Обратный осмос с пульсирующим потоком	28
1.2.5 Вибрационноусиленный обратный осмос.....	30
ГЛАВА 2. ПРЕДЛАГАЕМЫЙ СПОСОБ УМЕНЬШЕНИЯ КОЛИЧЕСТВА КОНЦЕНТРАТА	33
2.1 Обоснование предлагаемого способа уменьшения количества концентрата	33
2.2 Результаты математического моделирования предлагаемого способа уменьшения количества концентрата	40
2.3. Ограничения предлагаемого способа уменьшения количества концентрата	44
2.4 Оценка экономической эффективности от внедрения предлагаемого способа по снижению количества концентрата	50
2.5 Выводы по главе.....	52
ГЛАВА 3. ВЛИЯНИЕ КОЛЛОИДНЫХ ПРИМЕСЕЙ НА ОБРАТНООСМОТИЧЕСКИЕ МЕМБРАНЫ.....	54
3.1 Обзор способов оценки влияния коллоидных примесей на обратноосмотические мембраны	54
3.1.1 Коллоидный индекс (индекс плотности осадка) SDI.....	57

3.1.2 Модифицированный индекс загрязнения MFI	61
3.1.3 Модификации SDI и MFI	66
3.2 Математическое описание процесса загрязнения мембраны коллоидными частицами.....	70
3.3 Цели исследования.....	78
3.4 Описание экспериментальной установки.....	78
3.5 Методика проведения эксперимента и обработка результатов	80
3.6 Выводы по главе.....	93
ГЛАВА 4. ОСОБЕННОСТИ ОБЕССОЛИВАНИЯ ВОДЫ В КОМБИНИРОВАННЫХ СИСТЕМАХ ВОДОПОДГОТОВКИ.....	96
4.1 Системы глубокого обессоливания воды на основе комбинации процессов обратного осмоса и ионного обмена	96
4.2 Экспериментальное определение динамики регенерации катионита в комбинированной системе обессоливания.....	99
4.3 Выводы по главе.....	105
ГЛАВА 5. УГЛЕКИСЛОТА В СИСТЕМАХ ОБЕССОЛИВАНИЯ НА ОСНОВЕ ОБРАТНОГО ОСМОСА.....	108
5.1 Влияние углекислоты на глубину обессоливания воды в двухступенчатом обратном осмосе.....	108
5.2 Способы удаления углекислоты из воды	111
5.3 Экспериментальные данные по удалению углекислоты из воды и влияние на качество воды	119
5.4 Выводы по главе.....	127
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	128
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	130

ПРИЛОЖЕНИЕ. АКТ О ВНЕДРЕНИИ РЕЗУЛЬТАТОВ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ В ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ АО «НПК МЕДИАНА-ФИЛЬТР»	143
---	-----

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. По мере роста численности населения планеты и сокращения доступного количества пресной воды для хозяйственно-бытовых нужд, а также интенсивного развития промышленности, потребности в пресной и обессоленной воде постоянно растут. Так, по данным авторов [1] совокупная мощность всех станций опреснения в мире в 2020 году составила 100 млн м³/сутки и каждый год увеличивается на 5 млн м³/сутки. Для опреснения используется несколько технологий – электродиализ, термическая дистилляция и обратный осмос. Среди всех технологий наиболее быстро растущей по производительности с 1990-х годов является обратный осмос. Эта технология получила широкое распространение из-за сравнительно низких затрат электроэнергии по сравнению с термическими способами обессоливания в силу отсутствия фазового перехода воды и устойчивостью к загрязнениям в отличие от электродиализа [2]. На обратный осмос приходится 69% (65,5 млн м³/сутки) от общего объема опресненной воды в мире, 25% опреснённой воды вырабатывается при помощи дистилляционных установок, оставшиеся 6% выработки опреснённой воды приходятся на установки нанофильтрации (3%), электродиализа (2%) и электродеионизации (менее 1%). [1].

В энергогенерирующем оборудовании рабочим телом является водяной пар с давлением от 1 до более чем 22,5 МПа [3]. Примеси в природной воде вызывают коррозию сталей и сплавов, из которых состоит пароконденсатный контур энергогенерирующих агрегатов; формируют накипные отложения, препятствующие теплопередаче, и могут приводить к локальному перегреву с последующим разрушением поверхностей теплообмена; образуют отложения на лопатках турбинных агрегатов, снижая их эффективность, и могут приводить к поломке этих дорогостоящих агрегатов вследствие разбалансировки рабочих колес или отрыва лопаток.

Высокие параметры пара диктуют повышенные требования к питательной воде по содержанию примесей. Качество питательной воды оказывает

существенное влияние не только на надежность функционирования и эксплуатационную эффективность энергетических комплексов, но и на показатели энергосбережения и эффективности энергооборудования. Современные методы водоподготовки на российских энергогенерирующих объектах включают использование ионитов, термическое обессоливание и мембранные процессы. Изначально обработка подпиточной воды осуществлялась методом испарительного дистиллирования, однако вследствие расширения масштабов деятельности теплоэлектростанций (ТЭС), увеличивших объемы отпускаемого промышленного пара, и внедрения системы централизованного теплоснабжения испарительные установки уступили место химическому обессоливанию. В настоящее время на большинстве российских ТЭС приготовление подпиточной воды паровых котлов производится посредством последовательного прохождения стадий химической очистки — коагуляция (зачастую совмещена с известкованием) и фильтрация через цепочки Н-катионитовых и ОН-анионитовых фильтров. Для подготовки подпиточной воды сетей центрального отопления применяется двухступенчатый процесс обработки, включающий предварительное осветление, коагуляцию (при необходимости — совместно с известкованием) и последующую обработку на катионите в натриевой форме в одностадийном режиме.

Постоянное повышение стандартов водоотведения обуславливает необходимость повышения эффективности водопользования, сокращения объемов потребляемой воды и минимизации загрязнений природных водоемов вследствие сброса минеральных и нагретых промышленных стоков [4, 5]. Таким образом, задача оптимизации процессов подготовки воды должна решаться совместно с разработкой комплексных решений по очистке и переработке образовавшихся загрязнённых сточных вод [6, 7].

Реализация предложенного решения возможна посредством внедрения безреагентных технологий очистки среди которых перспективным представляется применение термообессоливающих методик, позволяющих существенно сократить расход воды на ТЭС [8]. Испарительные установки позволяют создать бессточные или практически бессточные системы водоподготовки, эффективно снижающие

экологические риски [9, 10], одновременно обеспечивая получение высококачественной деминерализованной воды, соответствующей требованиям норм эксплуатации паровых турбин с рабочим давлением 13,8 МПа [11]. Тем не менее, значительное увеличение массы конструкций аппаратуры, высокий уровень энергозатрат (особенно при малой производительности водоочистных установок), а также потребность в регулярной ресурсоемкой очистке теплообменных поверхностей снижают общую эффективность метода из-за перечисленных недостатков.

В последние 30 лет в качестве первичного обессоливания подпиточной воды на предприятиях химической, нефтехимической, теплоэнергогенерирующей отрасли активно применяются промышленные установки обратного осмоса, замещая полностью или частично ионообменные фильтры.

Обратный осмос – это процесс мембранного разделения, в котором растворитель под воздействием внешнего приложенного давления избирательно перемещается через полупроницаемую мембрану против градиента концентрации растворённого вещества.

Установки обратного осмоса обладают рядом преимуществ [12]:

- они являются оборудованием непрерывного действия;
- они занимают сравнительно небольшую площадь для размещения, которая мало зависит от производительности, что позволяет свободно изменять эксплуатационные характеристики оборудования;
- не требуют специального подогрева исходной воды;
- в процессе обессоливания не происходит фазового перехода;
- позволяют получить воду высокого качества путем применения двухступенчатого обратного осмоса;
- химические реагенты требуются только для очистки поверхности мембраны от отложений и загрязнений, снижающих ее проницаемость;
- они не приносят в сбрасываемый поток концентрата дополнительных по сравнению с исходной водой загрязнителей;

- в процессе их работы не происходит образование высокоминерализованных стоков.

Но, по сравнению с ионообменными фильтрами, имеют и несколько недостатков:

- обратный осмос целесообразно применять в качестве первой и второй ступени деминерализации с получением фильтрата качества не менее 0,5-1 мкСм/см;
- объем сбрасываемого концентрата от установок обратного осмоса заметно выше, чем объем сточных вод от ионообменных фильтров;
- установки обратного осмоса требуют тщательной предварительной подготовки исходной воды, оптимально использование процесса ультрафильтрации для решения этой задачи;
- высокая восприимчивость мембран к загрязнениям;
- ограниченный температурный интервал применения (5-35°C).

Для получения воды с качеством менее 0,5 – 1 мкСм/см используют комбинированные схемы, состоящие из одной или двух ступеней обратного осмоса и ступени финишного обессоливания на Н-ОН фильтрах или фильтрах смешанного действия [13]. При этом, принципы и порядок эксплуатации ионообменных фильтров в этих системах остаются такими же, как и в традиционных системах водоподготовки. Внедрение установок обратного осмоса в качестве первой ступени обессоливания на ВПУ Шатурской ГРЭС с дообессоливанием на фильтрах Н-ОН, имеющей производительность 250 м³/ч, снизило потребление кислоты с 950 до 40 т/год, щелочи с 450 до 12 т/год [14], что дало экономию реагентов 95,6% и 97,7% соотв.

Хорошей альтернативой ионному обмену в качестве финишной ступени обессоливания после одной или нескольких ступеней обратного осмоса является процесс непрерывной электродеионизации (СЕДИ) [15], который позволяет провести глубокое обессоливание воды до удельной электропроводимости 0,055

мкСм/см (при 25 гр. С), что является теоретическим пределом удаления минеральных примесей из воды.

Обычно, в промышленных установках обратного осмоса поток сбрасываемого концентрата первой ступени составляет 25-30 % от потока исходной воды [12], что определяет необходимую производительность системы предподготовки, которую можно сократить, замещая часть потока исходной воды концентратом УОО второй ступени для его повторного использования. Таким приемом в системе двухступенчатого обратного осмоса можно снизить объем воды на собственные нужды до 15-20 %, что дает экономию затрат на установку и эксплуатацию системы предподготовки. Дальнейшее сокращение расхода воды на собственные нужды является актуальной задачей на вновь проектируемых и работающих системах водоподготовки.

Цель работы: Разработка комплексного подхода по снижению количества концентрата установок обратного осмоса с одновременным улучшением качества пермеата, повышением надежности и снижением расходов на эксплуатацию систем обессоливания воды.

Задачи работы:

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Выделить и исследовать факторы, определяющие поток концентрата установок обратного осмоса.
2. Провести детальный анализ работы комбинированных систем обессоливания воды на основе комбинации процессов обратного осмоса и ионного обмена.
3. Экспериментальным путем установить эффективность способа улучшения качества пермеата установок обратного осмоса, основанного на двухступенчатом удалении углекислоты физико-химическим способом.
4. Разработать и апробировать надежный и обоснованный способ оценки пригодности исходной воды по содержанию коллоидных примесей для подачи на мембраны ОО.

Научная новизна работы состоит в следующем:

1. Разработан новый комплексный подход, позволяющий минимизировать поток концентрата в обратноосмотических установках при обработке вод с солесодержанием до 2 г/л, основанный на поддержании минимально необходимого потока воды над мембраной, оценке предельной степени концентрирования труднорастворимых веществ и оценке пригодности воды по коллоидной нагрузке математически обоснованным способом.

2. Впервые разработана математическая модель методики определения коллоидного индекса, на основе которой введено понятие обобщенного коллоидного индекса.

3. Для комбинированных систем обессоливания воды, включающих технологию обратного осмоса и противоточного ионного обмена, установлены неочевидные отличительные особенности работы фильтров ионного обмена на доочистке пермеата обратного осмоса.

4. Разработан новый комплексный подход к построению системы двухступенчатого обратного осмоса по пермеату с двухступенчатым удалением углекислоты на основе комбинации физического и химического способов

Теоретическая и практическая значимость работы состоит в следующем:

1. Разработан простой и экономически эффективный способ увеличения степени извлечения фильтрата установок обратного осмоса непрерывного типа; определены факторы, лимитирующие степень извлечения фильтрата и определены пути преодоления их влияния.

2. Разработан и апробирован новый метод определения качества и пригодности исходной воды для подачи на обратноосмотические мембраны по содержанию в ней коллоидных частиц – обобщенный коллоидный индекс.

3. Установлены важные для эксплуатации систем водоподготовки отличия процесса регенерации катионообменных фильтров, в которых они являются второй ступенью обессоливания воды после одноступенчатых установок

обратного осмоса, и разработаны рекомендации по эксплуатации таких систем водоподготовки.

4. Разработана методика и представлен высокоэффективный способ улучшения качества фильтрата двухступенчатых установок обратного осмоса, основанный на применении сочетания физического и химического способов удаления углекислоты из воды в мембранных установках.

Методология и методы исследования. Для достижения цели работы были использованы:

1. Теоретические методы. Анализ литературы, математический анализ уравнения фильтрации воды при определении коллоидного индекса.

2. Расчетные методы. Исследование влияния технологических параметров работы двухступенчатой (по пермеату) установки обратного осмоса на качество получаемого фильтрата, стабильность и количество концентрата при очистке поверхностных вод разного состава путем математического моделирования процесса.

3. Экспериментальные методы. Исследование динамики фильтрования воды разного качества при определении коллоидной нагрузки объемным и весовым методом, исследование динамики десорбции ионов из катионита, работающего на пермеате установки обратного осмоса.

4. Аналитические методы. Определение содержания общей жесткости и углекислоты в воде (титриметрический), определение содержания ионов натрия, кальция, магния, железа (спектрометрия).

5. Экспериментальная установка. Для определения динамики фильтрации воды через тестовую мембрану – на базе емкости, насоса, регулятора давления, корпуса тестовой мембраны, расходомера и датчика веса пробы; для определения динамики сорбции ионов в комбинированной ВПУ и удаления углекислого газа – на промышленной системе водоподготовки, включающей в себя установки обратного осмоса.

6. Обработка данных. Статистический и графический анализ полученных данных.

Положения, выносимые на защиту:

1. Комплексный подход, включающий влияние гидродинамики, склонности к загрязнению поверхности мембран коллоидными частицами, динамический фактор образования трудно- и нерастворимых минеральных веществ при концентрировании растворов на обратноосмотической мембране. Предложен способ повышения эффективности при проведении обратноосмотических процессов, заключающийся в уменьшении потока образующегося концентрата и, как следствие, более полном использовании исходной воды с увеличением выхода пермеата.

2. Результаты расчетно-экспериментального исследования по определению практических пределов по каждому влияющему фактору на возможное увеличение степени извлечения пермеата обратноосмотической установки с учетом изменяющегося состава воды.

3. Результаты расчетно-экспериментального исследования влияния степени отбора пермеата на изменение его состава, динамику отложения труднорастворимых соединений на поверхности обратноосмотической мембраны, качества пермеата второй ступени обратного осмоса (по пермеату).

4. Математический анализ методики определения коллоидного индекса и качественно иной способ оценки пригодности исходной воды по содержанию коллоидных примесей, математическая модель для описания кинетики фильтрования коллоидных систем, ограничения стандартной методики измерения коллоидного индекса (SDI) и новая методика определения обобщенного коллоидного индекса (ОКИ).

5. Результаты апробирования разработанной методики определения обобщенного коллоидного индекса на воде после разных стадии предварительной очистки, границы практического применения предлагаемого способа.

6. Эффект аномального интенсивного падения потока воды через тестовую мембрану.

7. Высокоэффективный способ декарбонизации воды с умеренно-высокой карбонатной жесткостью в многоступенчатых обратноосмотических

установках, основанный на сочетании физического и химического способов удаления растворенной и нерастворенной углекислоты, результаты апробации предложенного способа на промышленных установках.

8. Методические указания и условия регенерации катионитовых фильтров в комбинированных системах обессоливания воды, необходимость применения ступенчатой регенерации катионообменного фильтра в такой системе при использовании серной кислоты в качестве регенеранта.

Достоверность полученных результатов подтверждается использованием стандартных, апробированных в лабораторных и промышленных условиях, современных методов анализа и обработки полученных результатов.

Личный вклад автора состоит в разработке нового подхода к уменьшению объёма концентрата установок обратного осмоса непрерывного типа на основе гидродинамики и контроля осадкообразования; разработке новой методики оценки влияния коллоидных частиц на процессы фильтрования, в том числе пригодности исходной воды для подачи на обратноосмотические мембранные элементы; разработке нового эффективного способа устранения негативного влияния растворённой углекислоты на качество фильтрата и эксплуатационные затраты в ВПУ на базе установок обратного осмоса; внедрении результатов исследований в проектные решения при создании технологических и схемных решений при проектировании новых и модернизации действующих ВПУ.

Апробация работы. Основные положения и результаты работы докладывались на V Международном Водно-Химическом Форуме. (НИУ «МЭИ», г. Москва, 2012 г.), XI и XII международных научно-технических конференциях «Международный водно-химический форум» (г. Минск, 2018 г., 2024 г.), IV международной конференции «Современные проблемы теплофизики и энергетики» (НИУ «МЭИ», г. Москва, 2024 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 9 научных работ, в том числе 3 статьи в изданиях, индексируемых в международных базах данных Web of

Science, Scopus, Chemical Abstracts, 4 работы в материалах международных конференций.

Содержание и объём работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы из 117 источников и приложения. Работа изложена на 144 страницах машинописного текста и включает 40 рисунков, 14 таблиц и 47 формул.

ГЛАВА 1. ОБЗОР СПОСОБОВ СНИЖЕНИЯ КОЛИЧЕСТВА КОНЦЕНТРАТА УСТАНОВОК ОБРАТНОГО ОСМОСА

В первой главе выполнен обзор реагентных и безреагентных баромембранных способов уменьшения количества концентрата, представлены принципы их реализации, приведены практические примеры их использования, перечислены основные преимущества и недостатки каждого из них.

1.1 Реагентные способы уменьшения количества концентрата

Для решения этой задачи применяются в основном реагентные способы обработки первичного концентрата установок с целью подготовки его к дальнейшему концентрированию.

В [16] описан способ повышения степени извлечения фильтрата благодаря удалению карбонатной жёсткости воды путём образования в концентрате установок обратного осмоса минеральных «затравок», как центров кристаллообразования карбоната кальция. Затравку получают путём ввода щёлочи в поток концентрата перед мембранным аппаратом с открытым каналом, после роста кристаллов до определённого размера они выпадают в осадителе. Такой способ позволяет сконцентрировать исходную водопроводную воду в 6-8 раз, что соответствует степени извлечения фильтрата 83-87,5%. Авторы отмечают, что введение ингибитора осадкообразования для работы обратноосмотических мембран замедляет процесс кристаллообразования карбоната кальция в 2-3 раза. Обратноосмотические мембранные элементы с открытым каналом выпускают всего несколько компаний в мире, например ROCHEM Technical Services GmbH [17], что затрудняет их широкое распространение.

Аналогичный способ применили авторы [18] для обессоливания шахтных вод на трубчатых мембранных элементах и достигли впечатляющих показателей степени извлечения фильтрата на уровне 92-96%.

Для уменьшения концентрации карбоната кальция применяют вихревые реакторы [19, 20], которые устанавливают на потоке концентрата установок обратного осмоса. В вихревых реакторах производят реагентное умягчение на заправке из песка или дроблёного карбоната кальция. Полученный частично-умягчённый концентрат направляют на дальнейшее концентрирование в ещё одну или несколько установок обратного осмоса.

В ряде работ [21, 22] описано применение установок нанофильтрации для предварительного умягчения воды или обработки концентрата с целью подготовки его для дальнейшего концентрирования на установках обратного осмоса.

Высокоэффективный обратный осмос (High efficiency reverse osmosis, HERO) [23] все чаще используется для опреснения воды, особенно для обработки вод, содержащих высокие уровни растворенного кремния [24, 25]. В процессе HERO значение pH воды, подаваемой в установку обратного осмоса, повышается до значения более 9 ед., что значительно снижает загрязнение мембраны обратного осмоса и, как было обнаружено, позволяет извлекать пермеат со степенью извлечения до 99% [26].

Первый этап процесса HERO включает удаление ионов кальция и магния с использованием слабокислотной катионообменной смолы, на втором этапе удаляют растворенный углекислый газ, что снижает дозировку щелочи, необходимую для поднятия pH. После декарбонизации вода подается на установку обратного осмоса с предварительным подщелачиванием до уровня $\text{pH} \geq 9$. Умягчение воды и декарбонизация предотвращают образование карбонатных отложений на поверхности мембраны. При высоком уровне pH кремний переходит в растворимую анионную форму, а также происходит образование отрицательного заряда на поверхности обратноосмотической мембраны. Отрицательный заряд на мембране предотвращает загрязнение коллоидными частицами, растворенным кремнием и растворенными органическими веществами, которые также имеют отрицательный заряд при повышенных значениях pH. Кроме того, высокий pH в потоке концентрата предотвращает биологическое загрязнение посредством как биоцидного, так и электростатического эффектов.

Процесс HERO был применен для очистки грунтовых вод, содержащих большое количество растворенного кремния, и было отмечено, что системы HERO работают с концентрацией кремния в потоке концентрата до 1500 мг/л без загрязнения мембраны [25].

1.2 Безреагентные баромембранные способы уменьшения количества концентрата

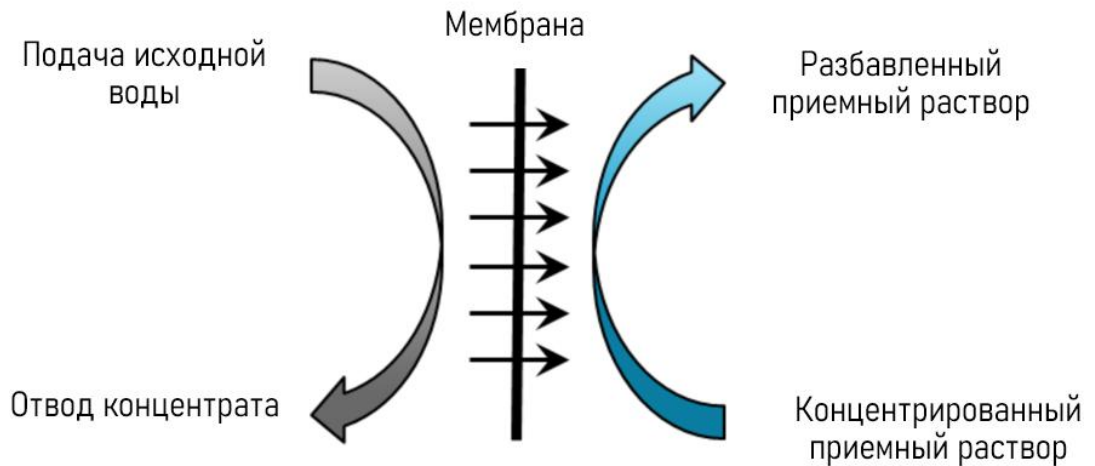
Наряду с реагентными существуют и безреагентные баромембранные способы уменьшения объёма концентрата.

Все баромембранные осмотические процессы можно разделить на несколько групп:

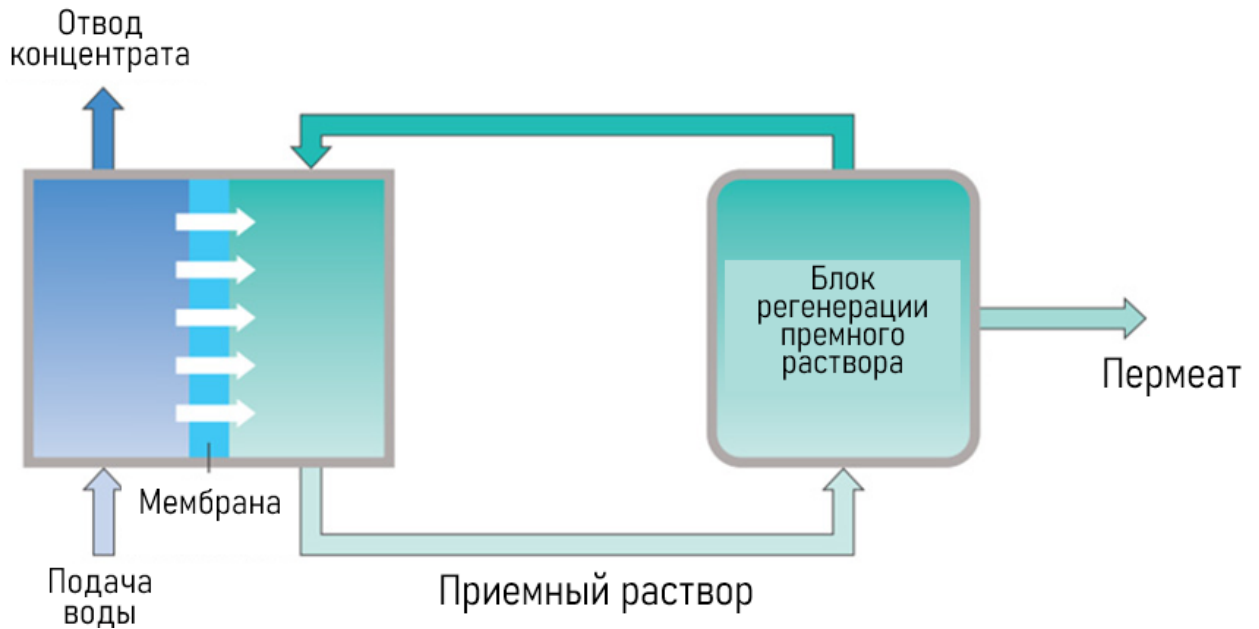
- 1) по движущей силе процесса: разность химических потенциалов (прямой осмос) и разность давлений (обратный осмос);
- 2) по динамике поступления исходной воды: непрерывного действия, полупериодического действия и периодического действия.

1.2.1 Прямой осмос

Прямой осмос (Forward Osmosis, FO, ПО) — это осмотический процесс, в котором перенос растворителя (как правило, воды) через полупроницаемую мембрану происходит самопроизвольно под действием разности химических потенциалов, обусловленной градиентом осмотического давления между двумя растворами. Это происходит из-за стремления системы к термодинамическому равновесию, выражающееся в выравнивании химических потенциалов растворителя по обе стороны мембраны.



а)



б)

Рисунок 1 - Схематическое изображение: а) механизма переноса растворителя при прямом осмосе; б) обобщенная схема гибридной системы на основе прямого осмоса с регенерацией приемного раствора

Как иллюстрирует рисунок 1а, в типичной конфигурации процесса исходный раствор (feed solution), требующий концентрирования, и высококонцентрированный приемный раствор (draw solution) разделены селективной мембраной. Растворитель перемещается из зоны с низким осмотическим давлением (исходный раствор) в зону с высоким осмотическим

давлением (приемный раствор). Это приводит к концентрированию исходного потока и одновременному разбавлению приемного раствора.

Ключевым преимуществом прямого осмоса перед такими процессами, как обратный осмос, является отсутствие необходимости приложения значительного внешнего давления для осуществления переноса.

Небольшое внешнее давление со стороны исходного и приемного раствора прикладывается только для компенсации гидравлических потерь напора, возникающих при перекачивании растворов вдоль мембраны. Такое сочетание естественной движущей силы и низкого внешнего давления дает существенно более низкое энергопотребление процесса по сравнению с обратным осмосом, и по оценкам [27] составляет $0.25 \text{ кВт}\cdot\text{ч}/\text{м}^3$. Небольшое приложенное давление также снижает скорость загрязнения поверхности мембран.

По мере протекания процесса прямого осмоса происходит разбавление приемного раствора водой, прошедшей через мембрану из исходного раствора. В результате этого осмотическое давление со стороны исходного раствора повышается, а со стороны приемного раствора понижается, что приводит к снижению интенсивности переноса растворителя через мембрану, вплоть до полной остановки процесса. Для устранения последствий разбавления и создания непрерывного процесса прямой осмос дополняют системой регенерации приемного раствора (рисунок 1б). Назначение этой стадии - концентрирование разбавленного приемного раствора и его возврат в цикл, а также одновременное получение чистого продукта (пермеата).

Для регенерации приемного раствора применяются различные технологии, выбор которых зависит от его состава:

- обратный осмос - для регенерации растворов нелетучих солей;
- мембранная дистилляция или первапорация - для термочувствительных составов или летучих соединений;
- испарительные градирни или термическое испарение - в случаях, когда допустимы высокие энергозатраты или используются тепловые потоки, предназначенные для отвода в окружающую среду;

Исторически в качестве приемного раствора широко применялись растворы неорганических солей, таких как хлориды или сульфаты натрия и магния, благодаря их высокой растворимости и, как следствие, способности создавать значительное осмотическое давление. В последнее время акцент исследований сместился в сторону разработки легко регенерируемых растворов (например, термо- или магниточувствительных полимеров, солей аммония), которые могут быть выделены из приемного раствора с минимальными энергозатратами [28]. Также перспективным направлением является использование природных осмотических агентов, таких как морская вода, с последующим прямым сбросом разбавленного потока, что эффективно для предварительного концентрирования сложных стоков или обезвоживания продуктов биосинтеза [29].

Удельный съем пермеата в процессе прямого осмоса находится в диапазоне 3-12 л/(м²·ч) и зависит от структуры селективного слоя мембраны, типа и концентрации приемного раствора, состава исходного раствора.

В силу указанных выше преимуществ процесса (отсутствие высокого давления) и низкой скорости загрязнения поверхности мембран, прямой осмос применяется для:

- предварительного концентрирования промышленных и сточных вод перед дальнейшим концентрированием;
- концентрирования и выделения продуктов, чувствительных к напряжениям сдвига, в пищевой, биотехнологической и фармацевтической промышленности.

Целесообразность применения рассматриваемого процесса подтверждается примерами промышленного применения. Как показано в исследованиях [30 - 32], комбинация процессов прямого и обратного осмоса, применяемая для опреснения морской воды, снизила удельное энергопотребление на 60% (4.9 кВт·ч/м³ против 8.5 кВт·ч/м³ для стадии обратного осмоса) и увеличила общую степень извлечения пермеата с 25% до 35%.

На рынке коммерческие мембранные модули и установки прямого осмоса предлагаются рядом компаний, включая Porifera, FTS H₂O, HTI и Toyobo, что свидетельствует о переходе технологии из лабораторной стадии в стадию коммерциализации. В обзоре процесса прямого осмоса [33] приводятся данные по энергопотреблению пилотных и промышленных установок в диапазоне от 1,3 до 3,0 кВт/м³ в схемах «прямой осмос – обратный осмос», отмечая при этом, что на стадию прямого осмоса затраты электроэнергии составляют всего от 0.01 до 0.1 кВт ч/м³.

Для интенсификации процесса прямого осмоса и увеличения удельной производительности была разработана его модификация - прямой осмос с приложением давления (Pressure Assisted Forward Osmosis, PAFO). Данная гибридная технология сочетает в себе принципы прямого и обратного осмоса.

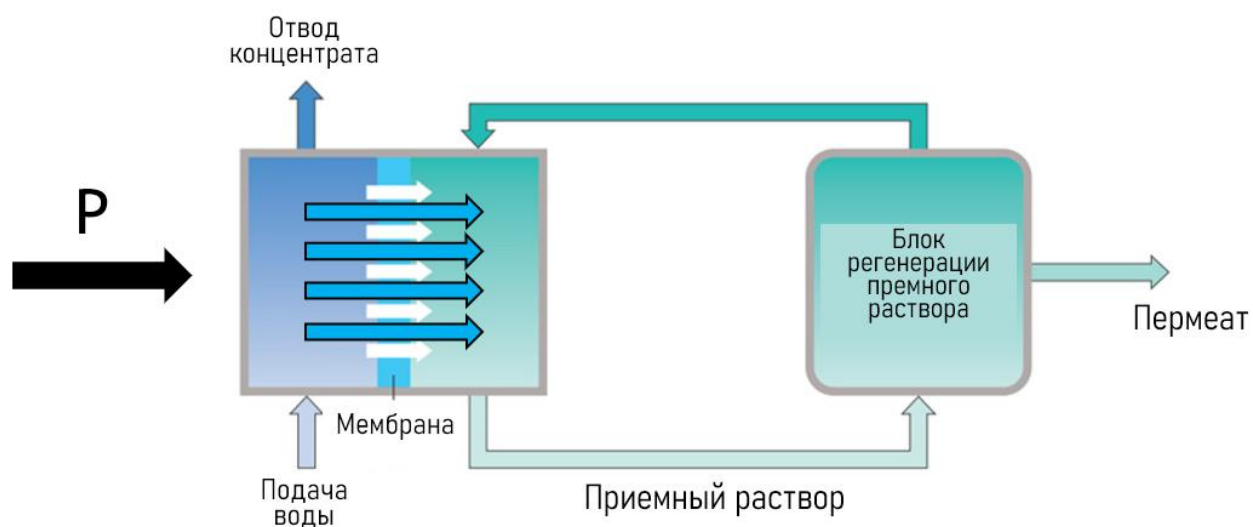


Рисунок 2 - Иллюстрация механизма прямого с приложением давления (Pressure Assisted Forward Osmosis, PAFO)

Как показано на рисунке 2, в процессе PAFO на сторону концентрируемого исходного раствора, помимо осмотического градиента, создаваемого приемным раствором, прикладывается внешнее давление умеренной величины (как правило, до 20 бар [34]). Это дополнительное давление увеличивает результирующую

движущую силу процесса, что приводит к значительному росту потока воды через мембрану по сравнению с традиционным прямым осмосом.

Ключевым преимуществом PAFO является возможность достижения более высоких значений удельного съёма пермеата, что позволяет уменьшить требуемую площадь поверхности мембран и, следовательно, снизить капитальные затраты на оборудование для достижения той же производительности.

Однако, у данного метода есть и существенный недостаток: приложение внешнего давления со стороны питающего раствора интенсифицирует процессы формирования поляризационного слоя и загрязнения мембраны. В отличие от классического прямого осмоса, где низкая склонность к загрязнению является ключевым преимуществом, PAFO по устойчивости к загрязнениям приближается к обратному осмосу. Вследствие этого, область применения PAFO в основном ограничивается задачами концентрирования растворов с относительно низким загрязняющим потенциалом.

Таким образом, PAFO представляет собой компромиссное решение, позволяющее повысить производительность мембранного процесса ценой повышенного риска загрязнения мембраны и необходимости более частых химических промывок.

1.2.2 Обратный осмос с осмотической поддержкой

Обратный осмос с осмотической поддержкой (Osmotically Assisted Reverse Osmosis, OARO) относится к баромембранным осмотическим процессам, движущей силой которых является приложенное внешнее давление в сочетании с градиентом осмотического давления.

На рисунке 3а схематично изображен хорошо известный процесс обратного осмоса, в котором слева от мембраны под давлением подается концентрируемый раствор, а пермеат отводится для дальнейшего использования.

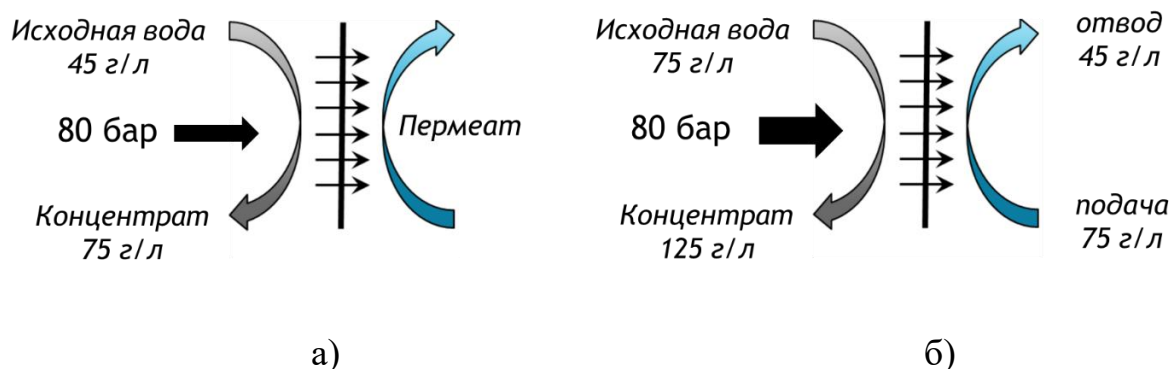


Рисунок 3 - Иллюстрация механизма обратного осмоса (а) и обратного осмоса с осмотической поддержкой (б)

Этот процесс на данный момент довольно хорошо отработан, но имеет практическое ограничение по прилагаемому давлению в 120 бар [34 - 36], обусловленное конструкцией обратноосмотического мембранного элемента. При превышении этого давления происходит смятие подложки, падает производительность мембраны и может произойти повреждение селективного слоя мембраны. Для преодоления этого барьера был разработан процесс обратного осмоса с осмотической поддержкой (рисунок 3б). Его ключевое отличие заключается в том, что со стороны пермеата подается не чистая вода, а раствор с определенным осмотическим давлением. Это позволяет целенаправленно уменьшить результирующую разность осмотических давлений ($\Delta\pi$) по обе стороны мембраны. Это можно продемонстрировать уравнением переноса растворителя (1)

$$J_w = A(\Delta P - \Delta\pi) \quad (1)$$

в котором ΔP – разность приложенного внешнего давления, ограниченная конструкцией мембранного элемента, а $\Delta\pi$ – разность осмотического давления растворов по обе стороны мембраны, которая уменьшается в ОАРО. Таким образом, движущая сила процесса переноса воды может оставаться положительной при предельном концентрировании рассолов за счет снижения разности осмотических давлений.

Технологическая реализация ОАРО обычно предусматривает многостадийную конфигурацию для последовательного концентрирования

раствора. Так, в [37] приведены ожидаемые результаты многоступенчатого концентрирования раствора хлорида натрия, полученного при помощи установки обратного осмоса: при давлении процесса OARO 70 бар концентрация хлорида натрия увеличивается с 70 до 170 г/л и далее подается на систему кристаллизации. Приемный раствор с каждым этапом становится все более концентрированным, что позволяет поддерживать достаточный осмотический градиент на последующих мембранах.

В 2023 году в Индонезии [38] был введен в эксплуатацию завод по переработке морской воды с получением 27120 м³/сут. пресной воды и 220 тыс. т/год кристаллического хлорида натрия. Исходная морская вода проходит предварительную очистку на установках ультрафильтрации, затем проходит обработку на установках нанофильтрации для отделения одновалентных хлорид-ионов и ионов натрия от других компонентов морской воды. Полученный раствор хлорида натрия с концентрацией 27 г/л подается на установку обратного осмоса (с мембранами класса SW), где концентрируется до 50 г/л и подается на блок установок обратного осмоса с осмотической поддержкой, где раствор концентрируется до 179 г/л, а далее подается на выпарную установку. Расчетная величина осмотического давления полученного раствора хлорида натрия (179 г/л) при 25 гр. С составляет 151,6 бар, это демонстрирует преимущество рассматриваемого процесса перед обычным обратным осмосом, при помощи которого такую концентрацию хлорида натрия получить технически невозможно.

Удельный съем на ступенях концентрирования в OARO снижается от 10 л/(м²·ч) на первой ступени концентрирования до 0,2 л/(м²·ч) [39] на последней из-за усиливающегося влияния концентрационной поляризации по мере концентрирования. Энергопотребление процесса концентрирования на OARO составляет 2,2 кВт/м³ (по исходному раствору) [38], что значительно ниже затрат при использовании исключительно термических методов.

1.2.3 Обратный осмос полупериодического действия

Обратный осмос полупериодического действия (Semi-batch Reverse Osmosis, SBRO) представляет собой баромембранный процесс, характеризующийся цикличностью работы. В отличие от систем непрерывного действия, где исходная вода постоянно подается, а концентрат и пермеат отводятся, в SBRO исходная вода подается непрерывно, а концентрат не отводится до завершения стадии концентрирования. Это коренным образом отличает его от установок периодического действия, оперирующих с фиксированным объемом.

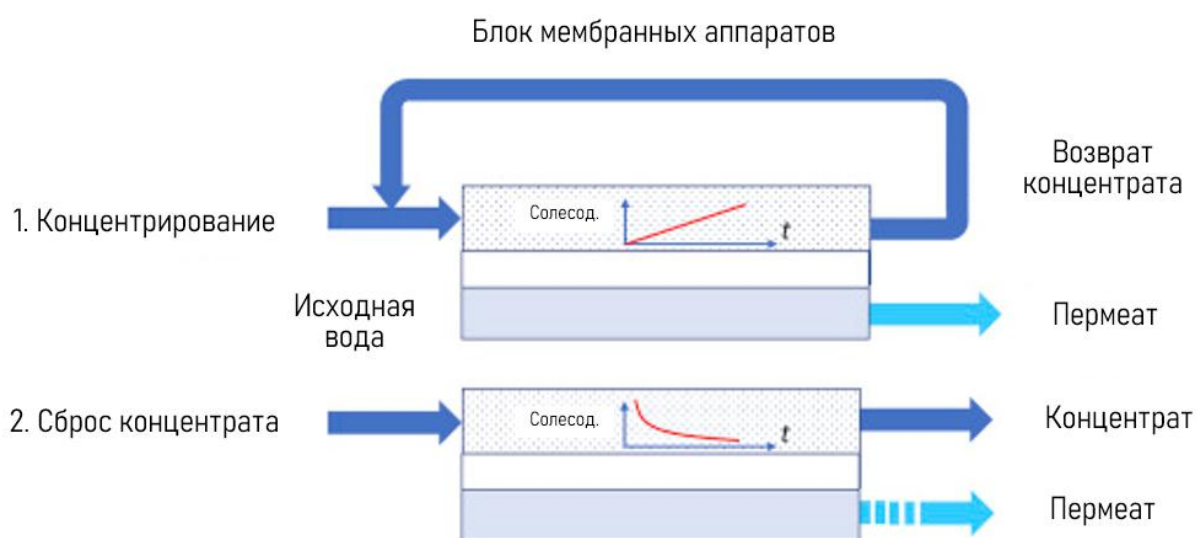


Рисунок 4 - Этапы проведения процесса обратного осмоса полупериодического действия

Работа установки SBRO (рисунок 4) состоит из двух повторяющихся этапов:

- 1) Концентрирование.** Исходная вода подается в замкнутый контур высоконапорным насосом, создающим рабочее давление. Разделение на пермеат и концентрат происходит в мембранных аппаратах. Весь объем образующегося концентрата не сбрасывается, а возвращается циркуляционным насосом в начало контура, который компенсирует гидравлические потери. Это поддерживает высокую скорость потока вдоль поверхности мембраны, минимизируя явления концентрационной

поляризации и загрязнения. В течение этапа длительностью от 5 до 120 минут рабочее давление постоянно возрастает для поддержания заданного потока пермеата, в который преобразуется практически вся подаваемая исходная вода.

- 2) Сброс. После достижения заданной концентрации растворенных веществ цикл останавливается. Накопившийся концентрат в течение 1-2 минут вытесняется из системы под небольшим давлением порцией исходной воды, после чего цикл повторяется.

Динамика ключевых параметров процесса (потоков и давления) в течение цикла представлена на рисунке 5.

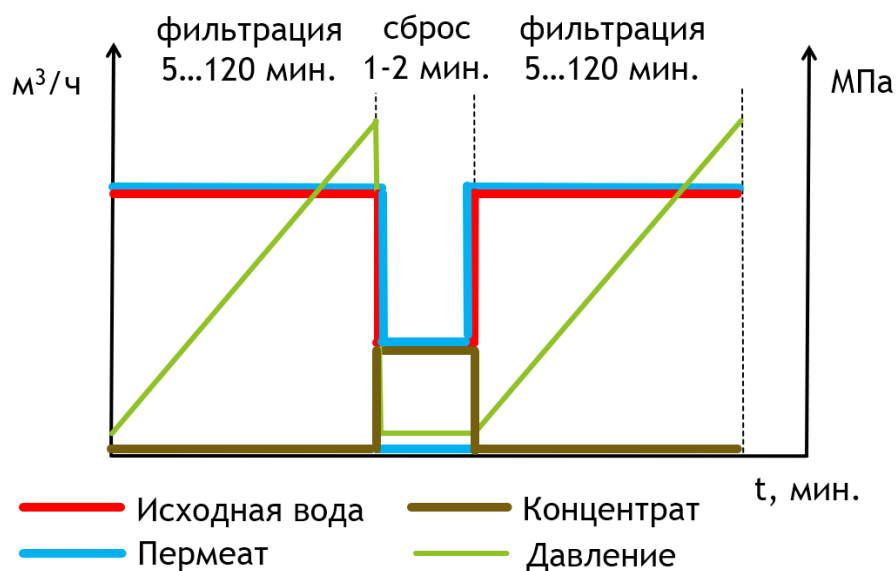


Рисунок 5 - Потоки исходной воды, концентрата, пермеата и давление фильтрации в этапах работы установки обратного осмоса полупериодического действия

Коммерческое воплощение данной технологии известно как Closed Circuit Reverse Osmosis (CCRO) (компания Desalitech). В России разработки в этом направлении ведет, в частности, АО «НПК Медиана-Фильтр», создавая тупиково-циркуляционные установки обратного осмоса [40].

Главным преимуществом SBRO является очень высокая степень извлечения пермеата - до 98% [41], что существенно превышает показатели традиционных

установок обратного осмоса непрерывного действия (50-80%). Это достигается за счет работы в режиме контролируемого пересыщения растворов труднорастворимых соединений (карбонатов, сульфатов и фосфатов кальция, кремнекислоты). Критическим фактором является время индукции (induction time) [42] - период между достижением пересыщения и началом активного образования осадка и кристаллизации [43]. Этот интервал, составляющий от минут до часов, зависит от температуры, состава воды, гидродинамических условий и наличия ингибиторов.

Цикл SBRO специально проектируется так, чтобы его длительность этапа концентрирования была короче времени индукции основных склонных к образованию отложений солей.

Обратный осмос полупериодического действия по удельному энергопотреблению близок к теоретическому минимуму в $1,6 \text{ кВт/м}^3$ [44] при опреснении морской воды с солесодержанием 35 г/л и степени извлечения 50%, показывая в тех же условиях удельное энергопотребление от 1,9 до $2,2 \text{ кВт/м}^3$ [45]. В обзоре применения технологии SBRO [46] приводится перечень действующих установок, которые на практике демонстрируют высокие степени извлечения пермеата – до 95% при приемлемом интервале между химическими промывками. Из приведенных примеров видно тенденцию на снижение возможной степени извлечения при увеличении солесодержания исходной воды и то, что для этого процесса применимо то же ограничение по конечному солесодержанию концентрата, что и для обратного осмоса.

Обратный осмос полупериодического действия требует большего количества вспомогательного оборудования и более сложной системы управления, но привлекателен тем, что позволяет концентрировать соединения выше их степени растворимости.

1.2.4 Обратный осмос с пульсирующим потоком [47]

Разработчиком обратного осмоса с пульсирующим потоком (Pulse Flow Reverse Osmosis, PFRO) является компания IDE Technologies (Израиль) [47]. Данный процесс является разновидностью обратного осмоса периодического действия в рамках отдельно взятого мембранного аппарата и процессом непрерывного обратного осмоса в рамках всей установки.

В стандартной установке ОО мембранные аппараты, как правило, соединены последовательно в каскады с одной общей точкой отвода концентрата (рисунок 6а). В системе PFRO все аппараты подключены параллельно, и каждый из них имеет независимую линию для отвода концентрата (рисунок 6б).

Работа каждого мембранного элемента происходит в повторяющемся цикле, состоящем из двух фаз:

1. фильтрация (20–50 секунд): отвод концентрата прекращается, и процесс происходит в тупиковом режиме, что приводит к концентрированию раствора внутри аппарата.
2. сброс (2–5 секунд): кратковременно открывается линия сброса концентрата для удаления накопившегося рассола.

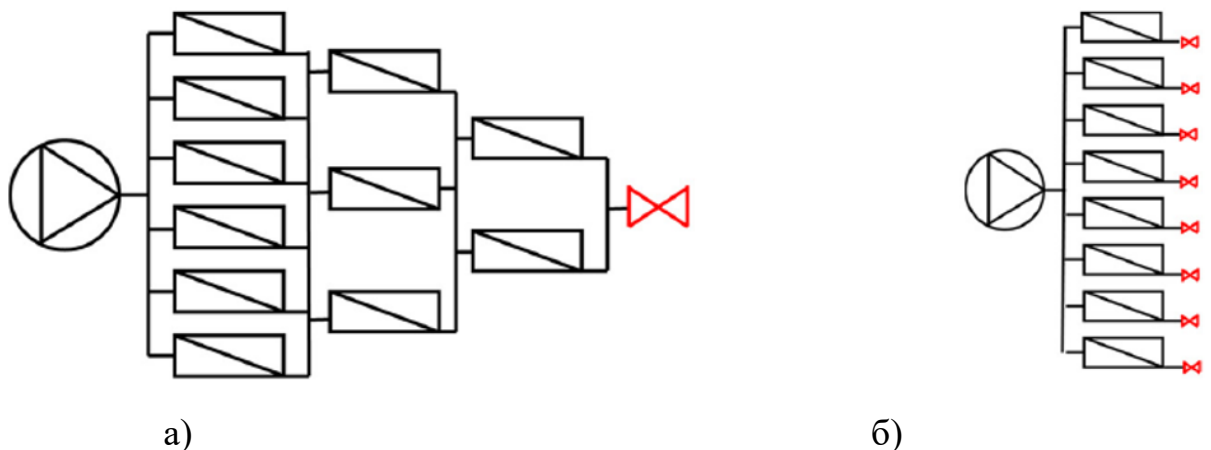


Рисунок 6 - Схема соединения мембранных аппаратов в установке обратного осмоса непрерывного действия (а) и в установке обратного осмоса с пульсирующим потоком (б)

Циклы работы отдельных аппаратов синхронизированы таким образом, что в любой момент времени сброс концентрата происходит только из одного элемента, что обеспечивает стабильный общий поток пермеата и питающего раствора на установке в целом.



Рисунок 7 - Механизм очистки поверхности мембраны в установке обратного осмоса с пульсирующим потоком

Кратковременный импульсный сброс концентрата выполняет не только функцию удаления рассола, но и эффективно очищает поверхность мембраны за счет нескольких физических механизмов [48] (рисунок 7):

1. высокое напряжение сдвига: быстрое открытие клапана создает резкий скачок скорости потока, который сдвигает и уносит накопившиеся загрязнения.

2. прямой осмос: после сброса давления возникает значительный градиент концентрации между концентрированным раствором у поверхности мембраны и очищенным потоком в линии сброса. Это вызывает кратковременный обратный поток воды (из мембраны наружу), который вымывает загрязнения.

3. механические колебания: быстрое изменение давления вызывает вибрацию поверхности мембраны, способствующую отслоению частиц.

Эффективность технологии PFRO была подтверждена в ходе продолжительных пилотных испытаний на очистке сточных вод после стадии микрофльтрации [47]. Установка, состоящая из 7 мембранных элементов

FILMTEC™ ECO PRO-400 в одном корпусе, работала при степени извлечения 85–87%.

Значимым результатом стала низкая склонность к загрязнению: в течение 200 дней эксплуатации потребовалась всего одна профилактическая химическая промывка. Анализ мембран после испытаний показал, что количество накопившихся отложений на первой мембране в корпусе составило 9 г/м², а на последней - 2 г/м².

1.2.5 Вибрационноусиленный обратный осмос

В основе технологии вибрационноусиленного обратного осмоса (Vibratory Shear Enhanced Process) [49] лежит фильтрование растворов под давлением через обратноосмотическую мембрану особой конструкции, корпус которой совершает вращательные движения в направлении по касательной к поверхности мембраны с частотой 50 Гц и амплитудой 10-15 мм, создавая высокое напряжение сдвига, эффективно удаляющее взвешенные вещества и предотвращающее загрязнение поверхности мембран. В пределах технология VSEP обеспечивает фильтрацию жидкости до тех пор, пока она остается жидкостью с достаточной вязкостью, чтобы проходить через межмембранные пространства внутри мембранного корпуса.

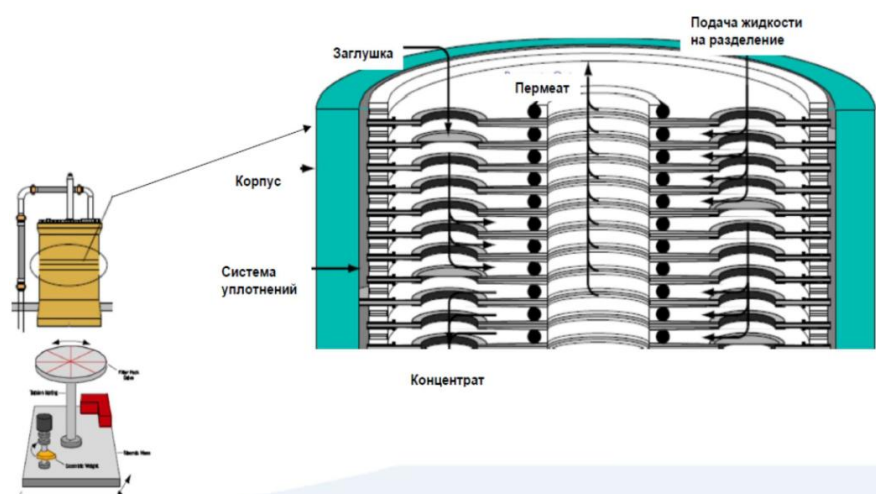


Рисунок 8 - Принцип работы мембранного аппарата VSEP

Благодаря такому механизму очистки технология VSEP обеспечивает интенсивность фильтрования в 3-5 раз больше (50-150 л/(м²·ч)) по сравнению с традиционными мембранными методами очистки и для удаления загрязнений не требуется специально создавать тангенциальный поток над поверхностью мембраны.

Установки на базе модулей VSEP могут применяться для обработки высоконагруженных по коллоидным веществам и склонных к осадкообразованию растворов, таких как фильтраты полигонов ТБО, концентраты обратного осмоса, растворы в пищевой промышленности [50] и проч.

В [51] достигнута степень извлечения фильтрата 90% при обработке солоноватой воды с солесодержанием 1,2 г/л, при этом удельная производительность мембраны снизилась на 55% от начальной. На сайте разработчика процесса приводится много результатов пилотных испытаний при обработке разных жидкостей на пилотных установках VSEP [52], но массового применения этой технологии в промышленности нет, т.к. степень извлечения фильтрата 80-90% сравнима с другими, более простыми баромембранными способами обработки воды.

Резюмируя данный обзор, можно сказать, что для повышения степени выхода фильтрата есть разные баромембранные осмотические процессы, которые имеют свою область применения, свои преимущества и недостатки. Прямой осмос (FO) и его разновидность с приложением внешнего давления (PAFO) целесообразно применять для концентрирования сложных загрязненных вод, идеальным случаем его применения будет система с природным источником соленой воды в качестве приемного раствора с последующим сбросом без регенерации. Но такой ресурс есть не всегда и использование прямого осмоса зачастую сопряжено с необходимостью предусматривать систему регенерации, например, на основе обратного осмоса, что повышает капитальную стоимость и стоимость эксплуатации такой системы.

Обратный осмос с осмотической поддержкой (OARO) позволяет преодолеть предел концентрирования на обратноосмотических мембранных элементах и

достигать предела растворимости солей. Из-за сильного влияния эффекта концентрационной поляризации, интенсивность переноса воды через мембрану на порядок меньше, чем в обратноосмотической мембране, что требует большой площади фильтрации и, соответственно, высоких капитальных затрат. Но это окупается при эксплуатации - использование этого процесса позволяет в 5 раз сократить затраты энергии на концентрирование по сравнению с многокорпусной дистилляцией [37].

Полупериодический обратный осмос (CCD, CCRO, тупиково-циркуляционный обратный осмос) представляет хорошую альтернативу привычному обратному осмосу, позволяя достичь высокой степени концентрирования (до 95%), благодаря высокой скорости потока над мембраной и фильтрования пересыщенного раствора труднорастворимых веществ в каналах концентрирования в пределах времени индукции отложений. Это требует дополнительного высоконапорного циркуляционного насоса и современной системы автоматизации.

Высокая степень извлечения (до 87%) в процессе обратного осмоса с пульсирующим потоком (PFRO) также, как и в полупериодическом обратном осмосе, основана на работе в режиме пересыщения труднорастворимых веществ, но отличие заключается в том, что рециркуляции в каналах концентрирования не осуществляется. Это заметно упрощает аппаратное оформление процесса (не требуется циркуляционный насос и циркуляционный контур в отличие от CCRO), но невыраженная гидродинамика существенно снижает время фильтрации (не более 50 сек), что ограничивает максимальную степень концентрирования. Недостаток гидродинамики компенсируется комплексным механизмом очистки поверхности мембраны при сбросе концентрата. Очевидны негативные последствия столь частых гидроударов для мембранных элементов и трубопроводной обвязки установки в горизонте эксплуатации 3-5 лет, типичных для срока службы обратноосмотических мембранных элементов.

ГЛАВА 2. ПРЕДЛАГАЕМЫЙ СПОСОБ УМЕНЬШЕНИЯ КОЛИЧЕСТВА КОНЦЕНТРАТА

Во второй главе представлен предлагаемый способ безреагентного уменьшения количества концентрата, приведено его обоснование, границы применимости и результаты математического моделирования.

2.1 Обоснование предлагаемого способа уменьшения количества концентрата

Обычно промышленные установки обратного осмоса, работающие на воде с небольшим солесодержанием, проектируются на значение степени извлечения фильтрата $R = 70-75\%$. Рассмотрим на примере детального расчёта промышленной установки производительностью $Q_{\text{общ}} = 50 \text{ м}^3/\text{ч}$ как получается это значение. Примем следующий состав исходной воды: солесодержание - 500 мг/л, рН - 7,2 ед., концентрации ионов кальция - 50 мг/л, концентрация гидрокарбонат-ионов – 160 мг/л.

Граничные условия проектирования установок на базе МЭ 8040 для солоноватой поверхностной воды с $SDI_{15} < 5$ следующие [53]:

- средняя удельная производительность $J_{\text{ср}} - 25 \text{ л}/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$;
- степень отбора фильтрата R_i^{max} на мембранном элементе – не более 15%;
- максимальный поток фильтрата на каждом элементе – 1,3 м³/ч;
- минимальный поток концентрата с мембранного элемента – 3,4 м³/ч;
- максимальный поток исходной воды на мембранный элемент - 12 м³/ч;
- максимальный перепад давления на мембранном элементе – не более 0,9 бар;
- максимальный перепад давления на мембранном аппарате – не более 3,4 бар;

- максимальное рабочее давление – не более 41 бар;
- индекс Ланжелье – не более 2.6 ед [54].

При проектировании необходимо в обязательном порядке учитывать все эти условия. Для дальнейшего рассмотрения необходимо акцентировать внимание на максимальную степень отбора фильтрата $R_i^{max} = 15\%$ на одном мембранном элементе и значение минимального потока концентрата. При использовании ингибитора индекс Ланжелье в концентрате должен составлять не более 2,6 ед.

При площади мембранного элемента типоразмера 8040 $A = 37 \text{ м}^2$ поток фильтрата $Q_{\text{п}}^{\text{ср}}$ по формуле (2) составит $0,93 \text{ м}^3/\text{ч}$.

$$Q_{\text{п}}^{\text{ср}} = A J_{\text{ср}} \quad (2)$$

Тогда, необходимое количество мембранных элементов для получения потока пермеата $Q_{\text{п}}^{\text{общ}} = 50 \text{ м}^3/\text{ч}$ по формуле (3) составит $N = 54$ шт.

$$N = Q_{\text{п}}^{\text{общ}} / Q_{\text{п}}^i \quad (3)$$

Обычно, мембранные элементы последовательно размещают в мембранных аппаратах по 6 штук. В силу того, что поток исходной воды от элемента к элементу будет уменьшаться наибольшее значение степени отбора будет наблюдаться на последнем – шестом по счету мембранном элементе. Используя формулу 4 и максимальную степень извлечения фильтрата $R_i^{max} = 15\%$, можно рассчитать, что поток исходной воды $Q_{\text{и}}^{i=6}$ на последний мембранный элемент должен составлять $6,15 \text{ м}^3/\text{ч}$,

$$R_i^{max} = Q_{\text{п}}^{i=6} / Q_{\text{и}}^{i=6} * 100 \% \quad (4)$$

поток концентрата $Q_{\text{к}}^{i=6}$ при этом составит $5,22 \text{ м}^3/\text{ч}$

$$Q_{\text{к}}^i = Q_{\text{и}}^i - Q_{\text{п}}^i \quad (5)$$

Проведя подобные расчеты потоков и степени извлечения фильтрата от шестого к первому мембранному элементу с учетом падения давления при прохождении воды получим следующие результаты:

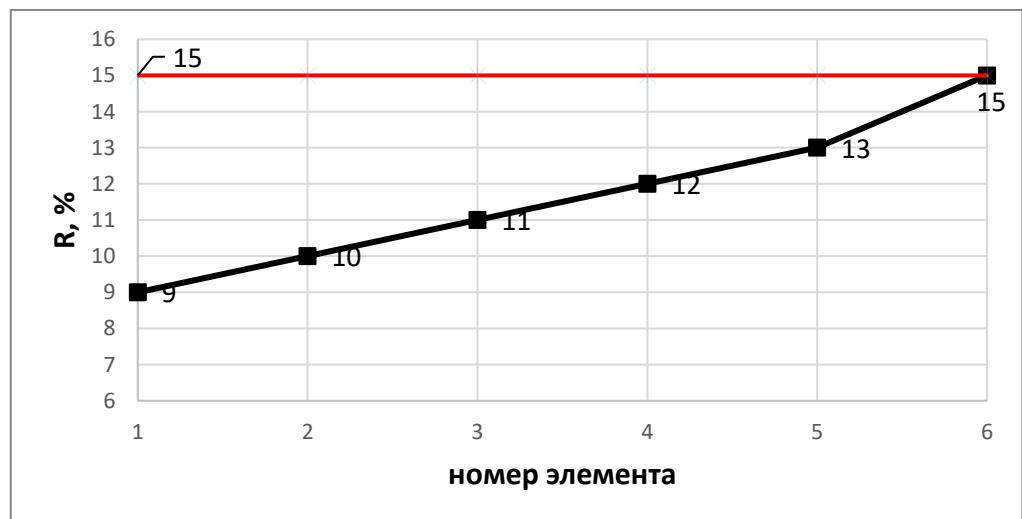
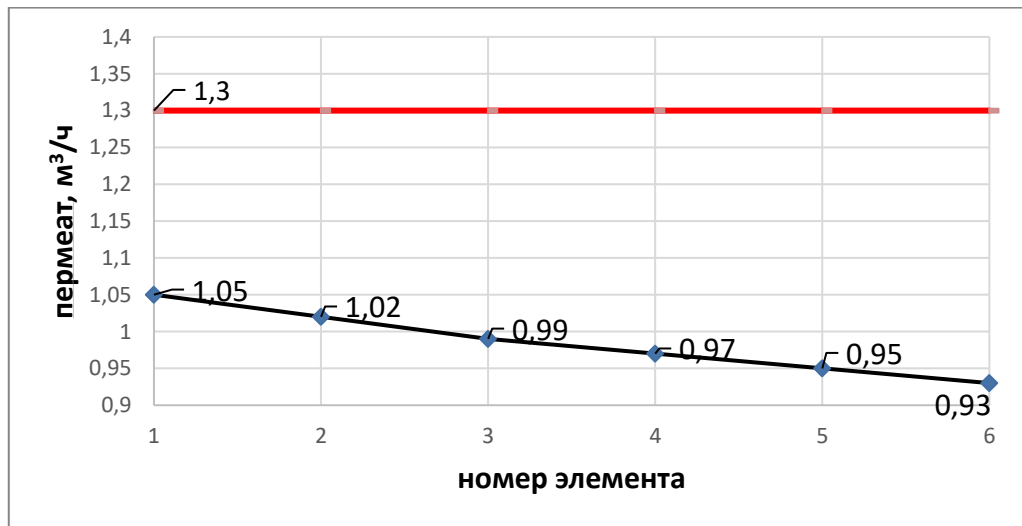
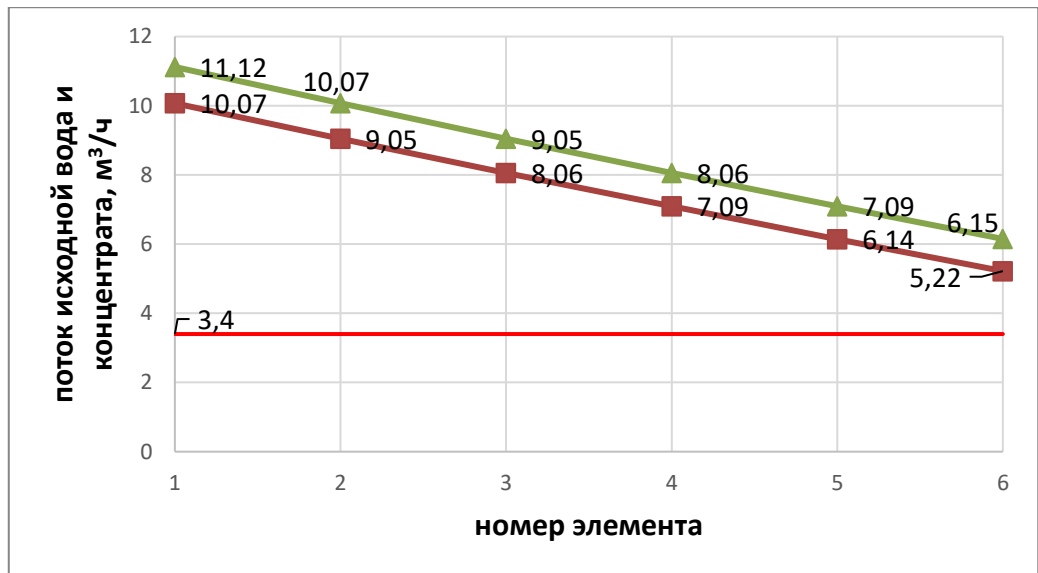


Рисунок 9 - Значения потоков и степени извлечения фильтрата на каждом мембранном элементе

На рисунке 9 красными линиями указаны максимальная степень извлечения фильтрата на мембранном элементе, минимальный поток концентрата и максимальный поток фильтрата на каждом элементе. Видно, что все граничные условия соблюдаются, общая степень извлечения фильтрата составит 53%. Рассчитаем значение индекса Ланжелье в концентрате по формулам (6, 7) [55]:

$$LSI = pH - pH_s \quad (6)$$

$$pH_s = 8,2 + 0,11 \lg(OCC) - \lg([Ca][Щ]) - 0,02t \quad (7)$$

где pH – измеренное значение pH пробы, OCC – общее солесодержание [мг/л], [Ca] и [Щ] – концентрация кальция и щелочность воды [мг-экв/л], t – температура воды [°C].

Значение индекса Ланжелье в концентрате составит 0,7 ед., что значительно меньше предельного 2,6 ед. Следовательно, можно 9 мембранных аппаратов скомпоновать каскадом 6 + 3 (соотношение 2:1 является оптимальным для формирования каскадных схем) и произвести расчет повторно. Результаты расчета второго каскада (из 3 параллельно собранных мембранных аппаратов) представлены на рисунке 10.

Поток фильтрата на мембранах второго каскада уменьшается из-за продольного концентрирования и уменьшения давления воды в концентратном канале. Полученные результаты показывают, что граничные условия по потокам соблюдаются, общая степень извлечения фильтрата составит 75%. Значение индекса Ланжелье в концентрате каскадной схемы составит 1,13 ед., что меньше предельного значения в 2,6 ед.

По индексу Ланжелье еще есть значительный запас и можно попробовать скомпоновать мембранный блок в три каскада, но за счет концентрирования солей и гидравлического сопротивления мембран рабочее давление на мембранах третьего каскада будет низким, и они будут давать сравнительно небольшой поток фильтрата. Мембраны третьего каскада будут использоваться неэффективно, поэтому трехкаскадные схемы применяют редко, в основном, для решения отдельных специальных задач.

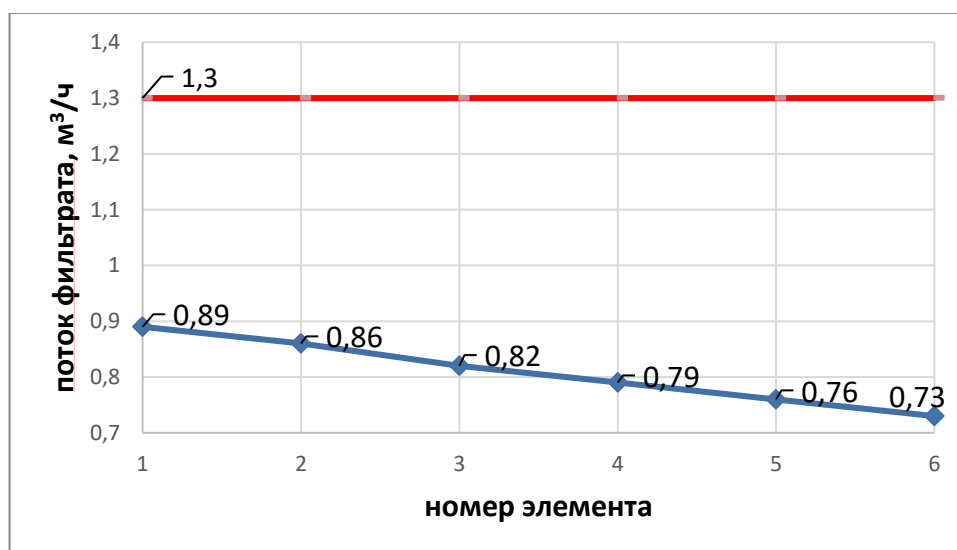
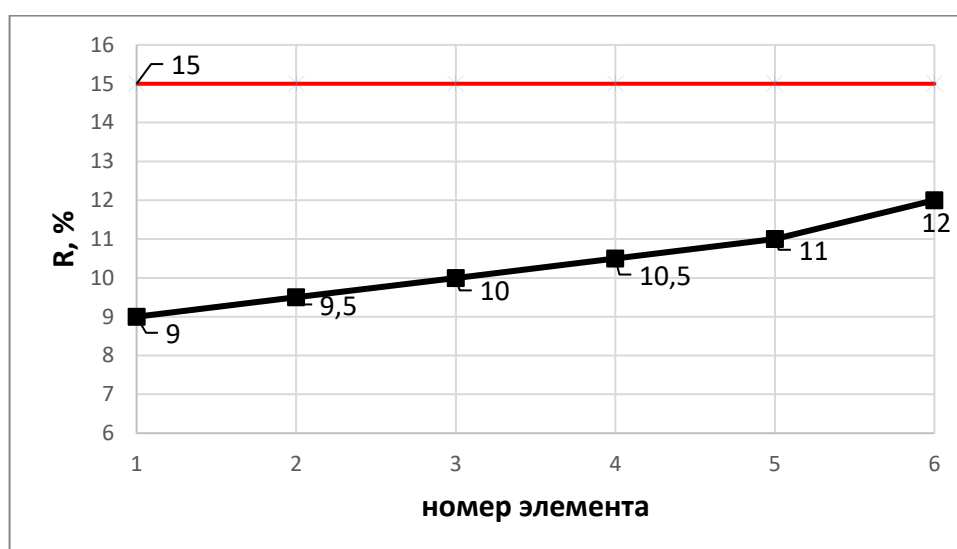
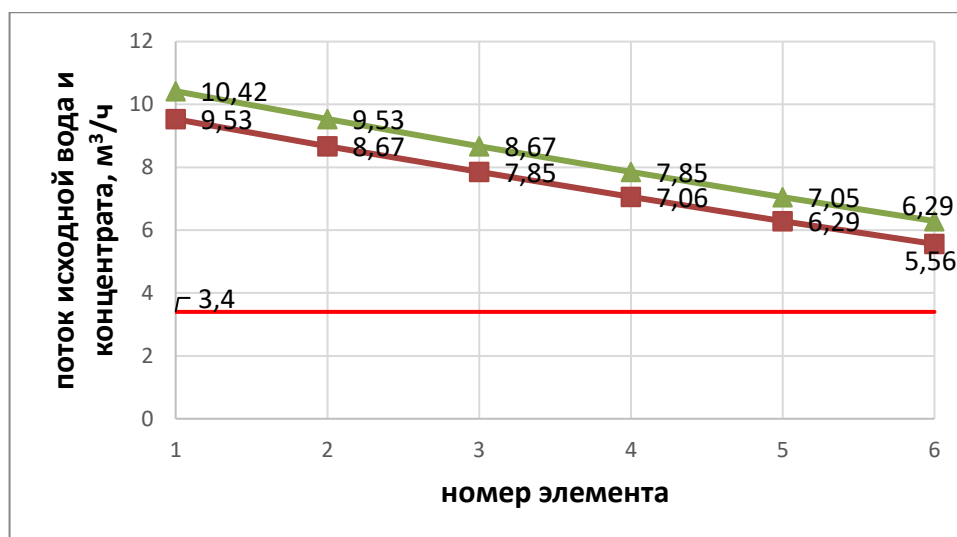


Рисунок 10 - Значения потоков и степени извлечения фильтрата на каждом мембранном элементе на втором каскаде

Рассмотрим потенциал увеличения степени извлечения фильтрата в установках обратного осмоса непрерывного действия. На рисунке 11 схематично показана схема двухступенчатой установки обратного осмоса с потоками исходной воды, пермеата, концентрата и рециркуляции – $Q_{и}$, $Q_{п}$, $Q_{к}$ и $Q_{р}$ соотв., $C_{и}$, $C_{п}$, $C_{к}$ – концентрация загрязнителей в линиях исходной воды, пермеата и концентрата соотв. $Q_{вх}$ и $C_{вх}$ – поток и концентрация загрязнителей в потоке на входе в мембранный блок, H – насос. Индексы «1» и «2» указывают на соответствующий параметр первой и второй ступени.

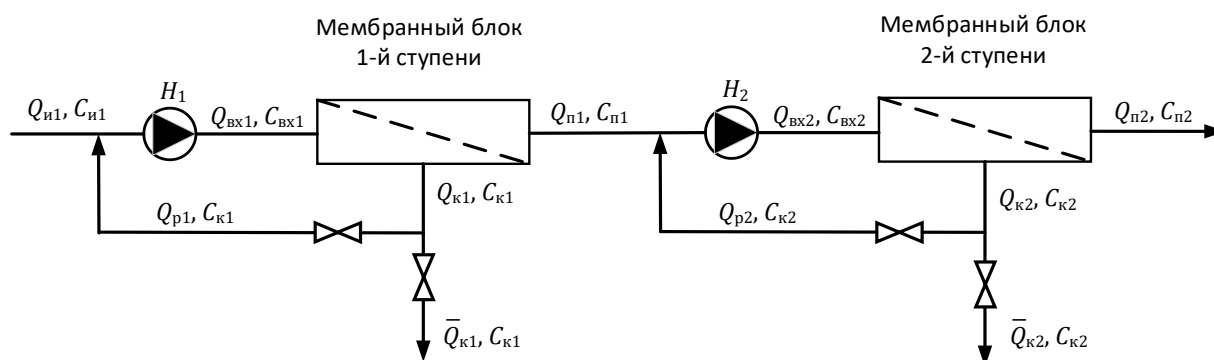


Рисунок 11 - Схема двухступенчатой установки обратного осмоса (по пермеату)

Эксплуатация мембранных элементов обратного осмоса требует поддержания строгих гидродинамических условий в каналах концентрирования для обеспечения долговременной стабильности процесса. Так, в работах [56, 57] показано, что минимальная скорость потока воды над мембраной 0,2-0,3 м/с обеспечивает минимальное загрязнение ее поверхности. Поддержание потока вдоль поверхности мембраны выше минимального значения, которое составляет 3,5–4,0 м³/ч для поверхностных вод регламентируется производителями мембран. Данное требование обусловлено необходимостью минимизации явления концентрационной поляризации и предотвращения формирования отложений за счет создания высоких касательных напряжений в примембранном слое.

Параллельно необходимо ограничивать максимальную степень извлечения фильтрата на каждом отдельном элементе значением не более 15% (для первой ступени обессоливания после системы предподготовки). Для одновременного выполнения этих условий в установках малой и средней производительности часто применяют рециркуляцию концентрата, позволяющую увеличить расход через элементы без превышения допустимого отношения пермеата к входному потоку. В крупных промышленных установках производительностью свыше 20 м³/ч с общей степенью извлечения 70–75% необходимость в рециркуляции обычно отсутствует, поскольку последовательное соединение большого количества элементов и рабочее давление естественным образом обеспечивают соблюдение обоих критериев, о чем подробно рассказано выше. Следует учитывать, что по длине мембранного элемента происходит прогрессирующее увеличение концентрации раствора и снижение рабочего давления в силу гидравлического сопротивления каналов, что приводит к уменьшению движущей силы процесса (активной разности давлений) и закономерному снижению удельного потока пермеата - например, с 1100 до 900 л/ч на высокоселективных элементах типоразмера 8040.

Используя формулу определения выхода фильтрата R для отдельно взятого мембранного элемента (8),

$$R = \frac{Q_{\text{п}}}{Q_{\text{и}}} * 100 \% \quad (8)$$

можно определить необходимый минимальный поток концентрата с последнего мембранного элемента первой ступени УОО в установке по формуле (9):

$$Q_{\text{к}} = Q_{\text{и}} - Q_{\text{п}} = \frac{100\% * Q_{\text{п}}}{R} - Q_{\text{п}} \quad (9)$$

который составит 5,1 м³/ч при потоке пермеата 0,9 м³/ч. Полученный поток концентрата с последней мембраны больше, чем минимальный поток, указанный выше, поэтому при проектировании и эксплуатации установок обратного осмоса необходимо опираться на него.

2.2 Результаты математического моделирования предлагаемого способа уменьшения количества концентрата

С использованием программного комплекса NanoTechPRO выполнено моделирование рабочих параметров двухступенчатой промышленной установки обратного осмоса, где в качестве критерия оптимизации принято обеспечение минимального расхода концентрата на выходе из каждого терминального мембранного элемента не менее 5,1 м³/ч. Исследование проведено для вод различных солевых составов, характерных для рек Волхов (Великий Новгород, общее солесодержание 195,6 мг/л), Сочи (г. Сочи, 490,6 мг/л) и озера Балхаш (г. Балхаш, 1877,6 мг/л). Конфигурация установки включает первую ступень из 54 мембранных элементов типа КС-8040 С1, собранных в корпуса по 6 элементов с каскадным соотношением 2:1, и вторую ступень из 42 элементов того же типа, организованных по схеме 5:2. Исходная вода перед подачей на первую ступень подвергалась предварительной подготовке для достижения коллоидного индекса не более 5 (15 мин.) и подогреву до 20 °С. Перед второй ступенью в пермеат первой ступени дозировался раствор щелочи для повышения рН до 8,5 с целью перевода растворенной углекислоты в гидрокарбонат-ион и его последующего задержания мембранами. В ходе моделирования варьировалась степень извлечения фильтрата на первой ступени в диапазоне от 65 до 90% при фиксированном значении 85% на второй ступени. Для соблюдения заданного минимального потока в конце каждого корпуса применялась рециркуляция концентрата, параметры которой (расход рециркуляции и конечный поток концентрата) представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Поток рециркуляции и концентрата в зависимости от выхода пермеата

СИФ, %	Поток рециркуляции концентрата, м ³ /ч	Поток концентрата с торца последнего мембранного элемента, м ³ /ч
65	0	8,98
70	0	7,15
75	0	5,56
80	2,6	5,10
85	6,3	5,10
90	9,5	5,10

Целью моделирования является расчет показателей качества пермеата первой и второй ступени УОО, результаты представлены на рисунке 12, 13.

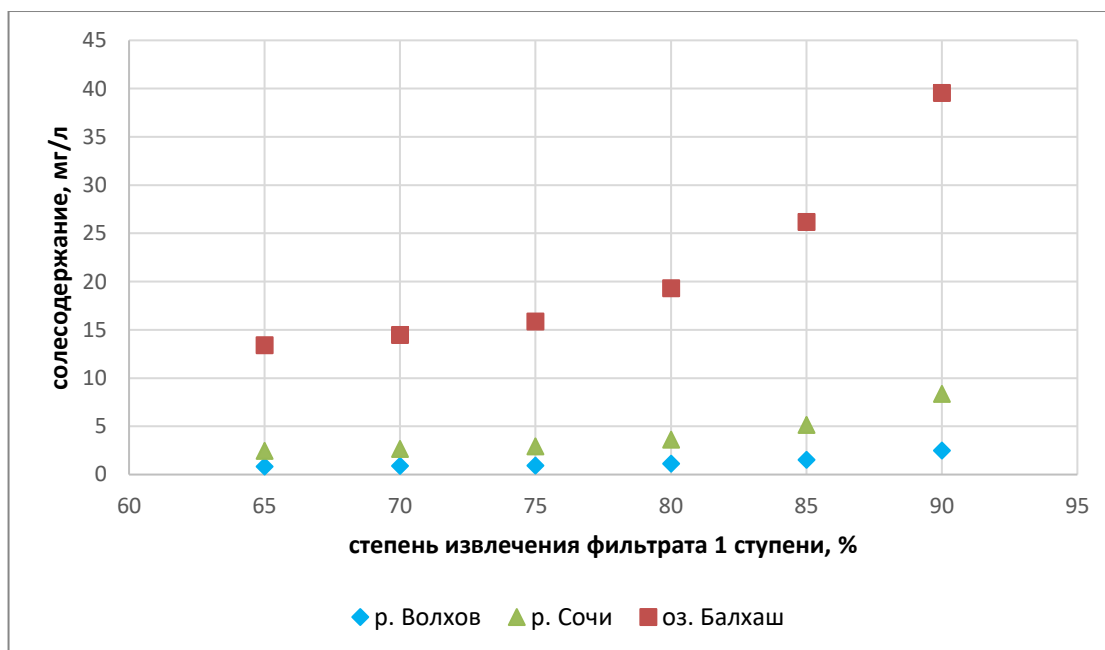


Рисунок 12 - Зависимость солесодержания первой ступени УОО от степени извлечения первой ступени

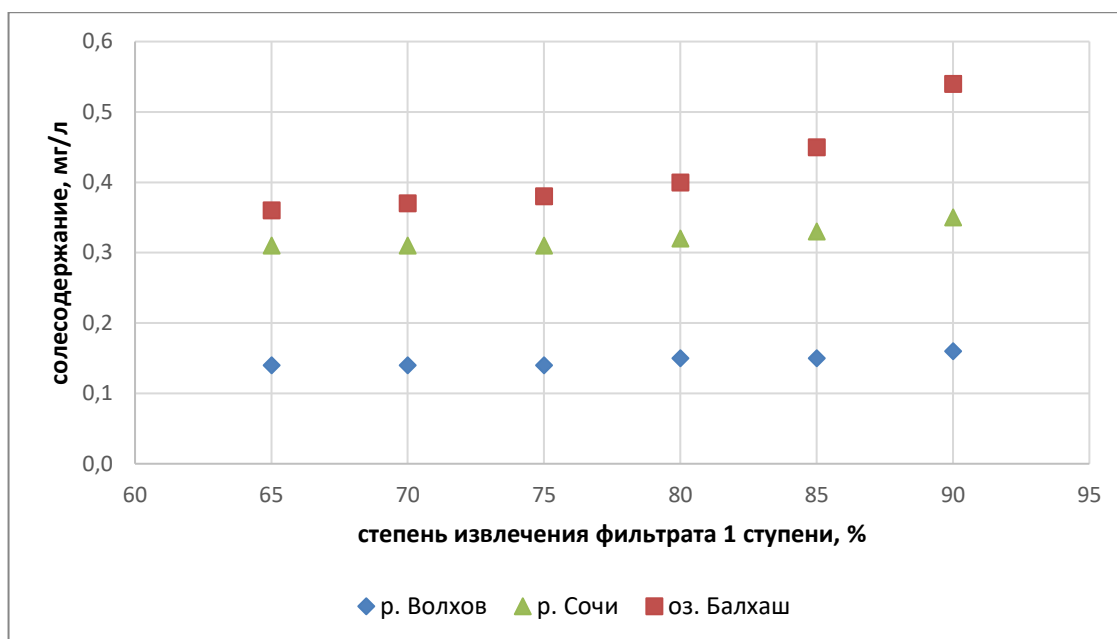


Рисунок 13 - Зависимость солесодержания второй ступени УОО от степени извлечения фильтрата первой ступени

Как наглядно демонстрируют результаты моделирования, представленные на рисунке 12 и 13, наблюдается ожидаемая зависимость роста солесодержания пермеата как на первой, так и на второй ступенях очистки по мере увеличения степени извлечения фильтрата. При этом степень влияния данного фактора находится в прямой корреляции с исходной минерализацией обрабатываемой воды: более высокое начальное солесодержание приводит к более значительному и выраженному ухудшению качественных показателей пермеата на обеих технологических ступенях. Характер обнаруженных зависимостей до момента введения рециркуляции можно охарактеризовать как близкий к линейному, тогда как после реализации рециркуляционного режима наблюдается существенное изменение динамики процесса с переходом к нелинейному характеру изменения основных рабочих параметров.

Несмотря на значительное увеличение солесодержания пермеата первой ступени, солесодержание второй ступени в абсолютных единицах увеличивается слабо – на самой «сложной» исходной воде из оз. Балхаш солесодержание пермеата второй ступени увеличивается с 0,36 мг/л до 0,54 мг/л во всем исследуемом

диапазоне степени извлечения фильтрата. На других источниках воды с меньшим содержанием изменения качества пермеата практически не происходит.

Результаты проведенного компьютерного моделирования показывают, что вторая ступень обратного осмоса выполняет важную функцию стабилизации качества пермеата и является «нормирующей», обеспечивая высокое, практически не меняющееся, качество пермеата при изменении степени извлечения фильтрата на первой ступени в широком диапазоне.

Практическая значимость проведенного исследования заключается в том, что добавление относительно небольшого (до 10-15% от исходной воды) потока рециркуляции по линии концентрата в установках обратного осмоса позволяет сократить потребление исходной воды до 20% при практически неизменном качестве пермеата.

Данное техническое решение позволяет:

1. сократить потребление исходной воды на величину до 20%;
2. уменьшить капитальные и эксплуатационные затраты на систему предварительной очистки воды;
3. уменьшить объем сбросного концентрата первой ступени на величину до 60%, что является актуальной задачей как в обычных схемах, так и в бессточных системах обессоливания.

В совокупности это позволяет улучшить экологические показатели работы установки обратного осмоса повысить общую эффективность работы системы обессоливания воды. Предлагаемое решение можно реализовать и в существующих системах обратного осмоса путем добавления линии рециркуляции концентрата с расходомером и регулирующей ручной арматурой для настройки потока рециркуляции. Это позволит снизить нагрузку на существующее оборудование подготовки, улучшив показатели качества его работы.

При проектировании или дооснащении установки обратного осмоса линией рециркуляции необходимо обеспечивать не только надлежащие

гидродинамические условия над поверхностью мембраны и соблюдение всех граничных величин по потокам, но и обеспечивать условия для работы ингибитора отложений, дозируемого перед первой ступенью обратного осмоса.

2.3. Ограничения предлагаемого способа уменьшения количества концентрата

Кристаллизация и осаждение минеральных отложений происходит, когда концентрация веществ в растворе превышает их предел растворимости, причем важно и то, насколько раствор пересыщен – чем выше пересыщение, тем быстрее идет формирование нерастворимых отложений.

Образование минеральных отложений происходит посредством поверхностной и объемной кристаллизации [58]. Поверхностная кристаллизация происходит из-за бокового роста кристаллов на поверхности мембраны, что приводит к блокировке ее поверхности и снижению потока фильтрата. Объемная кристаллизация возникает в объёме жидкой фазы, когда кристаллические частицы образуются из-за столкновения ионов с механическими включениями и вторичная кристаллизация происходит на поверхности этих инородных тел, присутствующих в воде.

Несмотря на то, что растворы концентрата обычно пересыщены, образование минеральных отложений на мембране в основном определяется наличием достаточного количества центров зародышеобразования, которыми могут быть как уже образовавшиеся кристаллы, так и механические включения, в том числе коллоидные частицы. Время индукции τ - время, необходимое для образования обнаруживаемых кристаллов - имеет решающее значение для образования отложений на поверхности мембраны. Объемная кристаллизация может происходить одновременно с поверхностной кристаллизацией, но в результате образуются слабосвязанные отложения частиц.

Рабочие условия, такие как pH, температура, рабочее давление, скорость фильтрации, скорость потока и присутствие других солей металлов могут влиять на образование отложений. Важно отметить, что концентрационная поляризация

играет важную роль в образовании отложений в мембранных системах, поскольку она характеризует повышение концентрации солей вблизи поверхности мембраны.

При низком рабочем давлении поток фильтрата и концентрационная поляризация остаются низкими и степень поверхностной кристаллизации также низкая. При увеличении скорости поперечного потока над мембраной концентрационная поляризация уменьшается, что приводит к замедлению скорости поверхностной кристаллизации [59]. Поверхностная кристаллизация увеличивается при низких скоростях потока над мембраной и высоком рабочем давлении, в то время как объемная кристаллизация более распространена при более высоких скоростях поперечного потока и высоких рабочих давлениях, поскольку усиленная поперечным потоком обратная диффузия от мембраны увеличивается по мере продвижения воды вдоль канала концентрирования.

Типы минеральных отложений, встречающихся на мембранах обратного осмоса, можно в целом разделить на щелочные, нещелочные и силикатные отложения. Они представлены карбонатом кальция (CaCO_3), сульфатом кальция ($\text{CaSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), сульфатом бария (BaSO_4), сульфатом стронция (SrSO_4), силикатами, фосфатом кальция (Ca_3PO_4) и алюмосиликатами.

Карбонат кальция относится к щелочному типу отложений и является одним из самых распространенных видов отложений. Карбонат кальция существует в шести формах: три безводные кристаллические полиморфные формы: кальцит, арагонит и ватерит, и три гидратированные формы: аморфный карбонат кальция (АКК), моногидрат карбоната кальция (МКК) и гексагидрат карбоната кальция (ГКК) [60]. Средний размер частиц кальцита обычно составляет около 10 мкм. Кластеры арагонита имеют форму агломератов с ориентированными наружу иглами, по-видимому, выходящими из общего базового кристалла. Ватерит обычно имеет сферическую форму с диаметрами от 0,05 до 5 мкм. Среди трех кристаллических полиморфов кальцит является наиболее термодинамически стабильной, а ватерит наименее стабильной формой. Фактическая кристаллизация CaCO_3 начинается с термодинамически нестабильного аморфного карбоната кальция и кристаллизуется спонтанно, когда присутствует в водном растворе при

комнатной температуре. Этот процесс протекает быстро и зависит от таких факторов, как температура, рН и концентрация, что приводит к образованию кальцита, арагонита или ватерита. Образование аморфного карбоната кальция продолжается менее 5 минут, образование кальцита и ватерита продолжается в течение последующих 3 часов.

В [61] было установлено, что ионы магния оказывают сильное ингибирующее действие на осаждение карбоната кальция. После 4 ч. на поверхности мембраны в основном наблюдались мелкие кристаллы арагонита с началом роста кристаллов кальцита. Через 14 ч. фильтрации кристаллы кальцита были видны по всей поверхности мембраны вместе с арагонитом. Образование ватерита не наблюдалось из-за присутствия значительного количества ионов магния, присутствующего в исходной воде.

Сульфат кальция является наиболее распространенным видом отложений нещелочного типа и осаждается в трех формах: гипс или дигидрат сульфата кальция, полугидраты сульфата кальция и безводный сульфат кальция [62]. При температуре 20°C гипс является наиболее распространенной формой и встречается в двух основных формах: игольчатые и пластинчатые кристаллы, с моноклинной и призматической структурами. Сульфатные отложения нерастворимы компонентами широко используемых очищающих растворов, поэтому обычно процесс ведут в условиях, не допускающих превышения растворимости сульфата кальция, которая в нейтральной области рН составляет 2 г/л.

Растворенный оксид кремния присутствует в природных исходных водах либо в кристаллической, либо в аморфной форме. Отложения аморфного кремния являются результатом полимеризации мономеров кремния при высоких концентрациях. Образование кремниевых отложений зависит от рН и концентрации кремния в растворе. Общая форма кремния - низкомолекулярная метакремниевая кислота $(\text{H}_2\text{SiO}_3)_n$, которая является слабой кислотой и остается недиссоциированной при $\text{pH} < 7$. Отложение кремния на поверхности мембраны происходит, когда перенасыщенная кремниевая кислота полимеризуется с образованием нерастворимого коллоидного или гелеобразного кремния. При $\text{pH} > 7$

кремниевая кислота диссоциирует с образованием силикатных анионов, $(\text{SiO}_3^{2-})_n$, которые затем образуют нерастворимые силикаты при реакции с ионами металлов, такими как кальций, железо, марганец и алюминий, причем присутствие в воде указанных ионов приводит к образованию отложений оксида кремния даже ниже предела насыщения. В большинстве случаев растворимость оксида кремния составляет 110-120 мг/л при нейтральном pH и резко возрастает в щелочной среде.

Образование отложений на мембранах при опреснении определяется составом исходного раствора, характеристиками поверхности мембраны и гидродинамикой системы. Гидродинамика играет важнейшую роль в процессе кристаллизации. Низкая скорость перемешивания не способствует равномерному распределению кристаллов в объеме. В то время как высокая скорость перемешивания увеличивает напряжение сдвига, уменьшает размер кристаллов из-за увеличения вторичного зародышеобразования и, таким образом, препятствует осаждению кристаллов. Таким образом, оптимизация скорости перемешивания – важный фактор для кристаллизации отложений.

Для обобщённой количественной оценки склонности воды к осадкообразованию обычно применяют два показателя – индекс Ланжелье (Langelier Saturation Index, LSI) при солесодержании воды до 10 г/л и индекс Стиффа и Дэвиса (Stiff and Davis Stability Index, S & DSI), определяемые по методикам ASTM D3739-19 [63] и ASTM D4582-23 [64].

Значение индекса Ланжелье рассчитывается по формулам (6, 7). Отрицательное значение индекса указывает на минимизацию риска образования осадков карбоната кальция и вода стабильна. Положительное значение индекса показывает, что образование карбоната кальция вероятно и может произойти его осаждение. Значения индекса, близкие к нулю, указывают на пограничный потенциал образования накипи. Индекс является равновесным и связан только с термодинамическими движущими силами образования карбоната кальция и не дает никаких указаний на то, сколько карбоната фактически выпадет в осадок или с какой скоростью это произойдет.

Индекс насыщения Стиффа и Дэвиса (S&DSI) учитывает влияние высокой минерализации на растворимость CaCO_3 при заданной температуре. Этот индекс был разработан для оценки стабильности морской воды. Уравнения (8), (9) отражают связь величины pH, кальция, общей щелочности, растворенных минеральных веществ и температуры, поскольку они связаны с растворимостью CaCO_3 :

$$S\&DSI = pH - pH_s \quad (8)$$

$$pH_s = -\lg [Ca] - \lg [Щ] + K \quad (9)$$

где pH – измеренное значение pH пробы, [Ca] и [Щ] – концентрация кальция и щелочность воды [мг-экв/л], K - фактор, который учитывает ионную силу и температуру. Если индекс меньше нуля, то вода считается стабильной, при положительном значении индекса – вероятно образуется карбонат кальция.

Обычно, производители ингибитора указывают максимальное рабочее значение индекса Ланжелье LSI не более 2,6 [54]. В случае обработки воды ингибитором перед установками обратного осмоса значение индекса рассчитывают в потоке концентрата, т.к. в нем наибольшая концентрация ионов.

На рисунке 14 показана зависимость индекса от степени извлечения на ОО первой ступени.

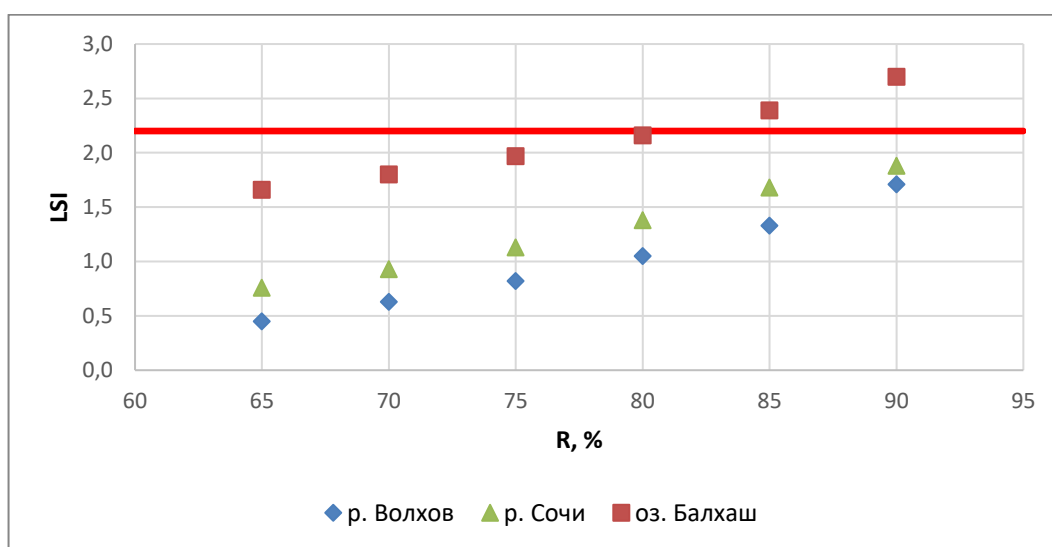


Рисунок 14 - Зависимость индекса Ланжелье (LSI) концентрата первой ступени УОО от выхода пермеата первой ступени УОО

Как видно из представленного графика, установка обратного осмоса первой ступени, работающая на исходной воде из р. Волхов и р. Сочи будет работать стабильно вплоть до значения степени извлечения фильтрата 90%, так как значение индекса Ланжелье в потоке концентрата будет ниже 2.2 ед. (с запасом от максимального значения 2,6) и ингибитор будет предотвращать осадкообразование на поверхности хвостовых мембранных элементов. Та же установка, работающая на исходной воде из оз. Балхаш сможет стабильно работать при степени извлечения фильтрата до ~ 80%.

При оценке максимального рабочего значения степени извлечения фильтрата необходимо вводить запас этого параметра на случай сезонного ухудшения качества воды или изменения величин потоков внутри установки при колебаниях температуры. Для достижения максимальной эффективности можно работать по верхней границе допустимого диапазона при условии постоянного мониторинга индекса насыщения и оперативной перенастройке потоков в установке.

Также при оценке необходимо учитывать вероятность образования других нерастворимых соединений, таких как сульфаты кальция и магния, кремневой кислоты. Концентрация начала осадкообразования кремневой кислоты при нейтральном значении рН составляет 100...120 мг/л.

Как следует из формул (6, 7), снижение значения индекса Ланжелье может быть достигнуто путем коррекции рН концентрата. На практике данная задача реализуется посредством дозирования минеральной кислоты в поток исходной воды, что представляет собой технологически простой и эффективный прием. Использование данного метода позволяет существенно увеличить выход фильтрата в установках обратного осмоса, оборудованных системами рециркуляции, обеспечивая при этом соблюдение всех требований к эксплуатационной безопасности и надежности процесса.

2.4 Оценка экономической эффективности от внедрения предлагаемого способа по снижению количества концентрата

Проведём оценку экономической эффективности от внедрения предлагаемого решения на примере установки обратного осмоса производительностью 50 м³/ч по фильтрату, рассмотренной в начале главы, исходная вода – р. Сочи. Для сравнения возьмём два режима работы установки – типовой, со степенью извлечения фильтрата 75% и без рециркуляции концентрата, и со сниженным потоком концентрата, рециркуляцией концентрата, степенью извлечения фильтрата 92%.

Как видно из таблицы 2, стоимость эксплуатации установки обратного осмоса с применением предлагаемого способа снижения концентрата составляет 2185,45 руб/ч против 2989,7 руб/ч при типовом значении степени извлечения. Экономия составит 804,25 руб/ч или 26,9%, что является существенной величиной.

Экономическая эффективность оценена только в рамках установки обратного осмоса, не учитывая изменения в подготовке, которые очевидным образом снизят капитальные и эксплуатационные затраты. При расчёте учтено, что после введения потока рециркуляции концентрата солесодержание в потоке концентрата возрастает, следовательно возрастает и рабочее давление, и учтено, что дозировка ингибитора антискаланта при переводе установки на режим с пониженным сбросом концентрата будет ниже за счёт повышения его концентрации в воде внутри мембранного элемента. При увеличении солесодержания сточных вод выше 3 г/л стоимость сброса 1 м³ потока концентрата увеличивается в 1,5 раза.

Таблица 2 - Расчет стоимости эксплуатации установки обратного осмоса

Параметр	СИФ = 75%	СИФ = 92%
Поток фильтрата, м ³ /ч	50	50
Поток исходной воды, м ³ /ч	66,7	54,3
Поток концентрата, м ³ /ч	16,7	4,3
Поток рециркуляции концентрата, м ³ /ч	0	11
Поток воды на мембранный блок, м ³ /ч	66,7	65,3
Рабочее давление, м.в.ст.	160	170
Затраты электроэнергии, кВт	34,2	35,6
Дозировка антискаланта, г/м ³	4	2
Стоимость исходной воды, руб/м ³	32	32
Стоимость сброса концентрата, руб/м ³	25	37,5
Стоимость электроэнергии, руб/кВт	5	5
Стоимость антискаланта, руб/кг	1000	1000
Затраты на исходную воду, руб/ч	2134,4	1737,6
Затраты на сброс концентрата, руб/ч	417,5	161,2
Затраты на электроэнергию, руб/ч	171	178
Затраты на антискаланта, руб/ч	266,8	108,6
ИТОГО, руб/ч:	2989,7	2185,4

2.5 Выводы по главе

1. Предложенный способ безреагентного уменьшения количества концентрата установки обратного осмоса непрерывного типа заключается в поддержании оптимального гидродинамического режима для минимизации концентрационной поляризации и отложения солей на поверхности мембраны, а именно – поток концентрата с каждого элемента типоразмера 8040 не должен быть ниже 5,1 м³/ч. Для этого необходимо добавить в установку линию рециркуляции части концентрата обратно на вход в установку и регулируя величину потока добиться нужного минимального значения потока концентрата.
2. Приведены результаты математического моделирования промышленной установки обратного осмоса непрерывного типа первой ступени производительностью 50 м³/ч при подаче на вход воды с разным солесодержанием – от 195,6 мг/л до 1877,6 мг/л, и разных степенях отбора фильтрата – от 65% до 90% с минимально необходимым потоком рециркуляция концентрата. Результаты моделирования показывают, что солесодержание пермеата увеличивается в 3-3,5 раза.
3. Приведены результаты математического моделирования промышленной установки обратного осмоса непрерывного типа второй ступени, работающей на пермеате установки, описанной в п.2. Результаты моделирования показывают, что солесодержание пермеата второй ступени при увеличении степени отбора фильтрата в том же диапазоне увеличивается на величину от 12% до 50% (с 0,35 мг/л до 0,54 мг/л).
4. Расчетами показано, что при использовании предлагаемого способа увеличения эффективности установок обратного осмоса необходимо ограничивать степень извлечения фильтрата при достижении предельной концентрации труднорастворимых веществ в концентрате, например, по максимальному значению индекса Ланжелье, при котором ингибитор осадкообразования сохраняет свою стабилизирующую способность. Для

рассматриваемого случая с солесодержанием исходной воды 1877,6 мг/л максимальная степень извлечения фильтрата предлагаемым способом может составлять 80%, в двух других случаях – может достигать 90% и более.

5. Результаты математического моделирования предлагаемого способа повышения эффективности установки обратного осмоса непрерывного типа показывают уменьшение количества образующегося концентрата на величину от 20% до 60% в зависимости от солесодержания исходной воды.
6. Стоимость эксплуатации при реализации предлагаемого способа уменьшения потока концентрата на примере установки обратного осмоса производительностью 50 м³/ч снижается на 26,7%.

ГЛАВА 3. ВЛИЯНИЕ КОЛЛОИДНЫХ ПРИМЕСЕЙ НА ОБРАТНООСМОТИЧЕСКИЕ МЕМБРАНЫ

В третьей главе представлен обзор способов оценки влияния коллоидных примесей на обратноосмотические мембраны, представлены принципы их реализации, перечислены основные преимущества и недостатки каждого из них. Представлено математическое описание наиболее широко распространенного способа оценки пригодности воды для подачи на обратноосмотические мембраны - SDI (коллоидный индекс). Предложено понятие обобщённого коллоидного индекса (ОКИ), приведены результаты определения его значения в водах различного качества.

3.1 Обзор способов оценки влияния коллоидных примесей на обратноосмотические мембраны

Эффективность технологии обратного осмоса снижается из-за загрязнения мембран. Загрязнение поверхности уменьшает производительность мембран, что приводит к увеличению энергопотребления, частоты очистки и потребления химических реагентов, замены мембран и, следовательно, стоимости очистки воды. Таким образом, крайне важно минимизировать или предотвратить загрязнение, чтобы улучшить показатели применения технологии обратного осмоса.

Существует несколько подходов к мониторингу влияния загрязняющих веществ в частности оценка склонности исходной воды к загрязнению мембран и оценка состояния мембран в процессе эксплуатации [65]. При использовании первого подхода устройство для наблюдения устанавливают на анализируемом потоке, анализировать таким способом можно как исходную воду, так и потоки внутри установки обратного осмоса. Анализ можно проводить как непосредственно в потоке, так и в отобранной пробе. Вывод о склонности воды к загрязнению делают на основании предварительно установленной зависимости скорости фильтрования воды на тестовом объекте системы в предположении о том,

что динамика снижения производительности тестового объекта будет идентична динамике снижения производительности рабочих обратноосмотических мембран с поправкой на разные условия работы.

При использовании второго подхода установку обратного осмоса оснащают тестовыми мембранными модулями, которые, в зависимости от поставленной задачи, могут быть установлены в одном или нескольких каскадах параллельно работающих мембранных аппаратах (т.н. «канареечные» мембранные элементы) [65]. На тестовых мембранных элементах создают те же рабочие условия, что и на рабочих мембранах. По характеру загрязнения, скорости и влиянию на параметры работы тестового мембранного модуля делают вывод о влиянии качества исходной воды на работу установки в целом.

Использование комбинации этих двух методов позволяет:

- подобрать оптимальный режим работы системы предварительной очистки;
- спрогнозировать работу установки обратного осмоса в долгосрочной перспективе;
- составить план проведения химической очистки установок;
- скорректировать режим работы установки обратного осмоса для повышения его эксплуатационных характеристик;
- заблаговременно без необратимых последствий отключить установку обратного осмоса в случае недопустимого ухудшения качества исходной воды.

Применительно к технологии обратного осмоса выделяют несколько типов загрязнений:

- загрязнения механическими примесями и коллоидными частицами;
- загрязнения неорганическими веществами вследствие превышения произведения растворимости трудно- и малорастворимых веществ;
- загрязнения органическими веществами из-за действия Ван-Дер-Ваальсовых сил и сродства компонентов загрязнителя с полимером селективного слоя обратноосмотической мембраны;

- загрязнения биопленками, которые формируются на поверхности селективного слоя мембраны.

Коллоиды представляют собой основной класс загрязнителей, которые вызывают серьезные проблемы при работе мембран обратного осмоса. Они обычно достаточно малы, чтобы пройти большую часть процесса предварительной подготовки, но при этом достаточно велики, чтобы удерживаться и накапливаться на поверхности мембраны обратного осмоса, тем самым вызывая серьезное загрязнение [66]. Примерами коллоидных загрязнений являются частицы глины, оксида железа, кремнезема, макромолекулы, такие как белки, полисахариды и органические вещества, бактерии и вирусы (биоколлоиды). Размер этих частиц обычно находится в диапазоне 1–1000 нм [67, 68]. Исследованиями показано, что коллоидные частицы малого размера в первую очередь формируют коллоидное загрязнение поверхности мембраны, в то время как частицы большего размера не влияют на загрязнение так сильно из-за силы лобового сопротивления потоку воды вблизи поверхности мембраны.

Помимо снижения потока пермеата за счет блокировки поверхности мембраны Ноек and Elimelech [69] обнаружили еще один механизм загрязнения, названный авторами эффектом осмотического давления, вызванного слоем осадка (cake-enhanced osmotic pressure (CEOP) effect). По мнению авторов данный эффект обуславливает снижение потока пермеата и селективности мембраны в большей степени, чем гидравлическое сопротивление слоя осадка, формируемого на поверхности мембраны.

В настоящее время известно несколько основных способов оценки влияния коллоидными частицам на процесс фильтрации – Silt Density Index (SDI, коллоидный индекс) и Modified Fouling Index (MFI, модифицированный индекс загрязнения) и их разновидности – SDI+, MFI-UF и другие. Определяя значения этих индексов, можно:

- классифицировать воду по загрязняющей способности;
- определить подходит ли вода для постоянной подачи на установку обратного осмоса;

- оценить скорость уменьшения потока пермеата во времени и продолжительность работу установки обратного осмоса до проведения процедуры химической очистки.

3.1.1 Коллоидный индекс (индекс плотности осадка) SDI

В 60-х годах прошлого века в США начали активно внедряться обратноосмотические устройства для очистки воды – пермеаторы Permasep компании DuPont [70]. Основной проблемой при эксплуатации этих устройств стало засорение сепарирующих шнуров из нетканого волокна между полволоконными обратноосмотическими мембранами, что приводило к неравномерному распределению потоков исходной воды внутри модуля, быстрому росту концентрационной поляризации и, в конечном итоге забиванию модуля минеральными отложениями. Поэтому, требовалось найти простой и эффективный метод оценки пригодности воды для подачи ее на установки обратного осмоса. Инженеры компании DuPont разработали и предложили методику измерения коллоидного индекса, SDI, который характеризует склонность загрязнения обратноосмотической (нанофльтрационной) системы коллоидными и взвешенными частицами, которая легла в основу стандарта ASTM 4189 [71].

Для определения КИ используется установка, схема которой представлена на рисунке 15. Вода прокачивается через мембранный фильтр диаметром 47 мм с размером пор 0.45 мкм при давлении 0.207 МПа и температуре $20 \pm 1^\circ\text{C}$. Значение коллоидного индекса вычисляют по формуле (10)

$$\text{КИ}_\tau = \frac{100}{\tau} \left(1 - \frac{t_1}{t_2} \right), \quad (10)$$

где t_1, t_2 – длительность фильтрования пробы воды объемом $V_{\text{пр}} = 500 \text{ см}^3$ до начала и по окончании эксперимента; τ – длительность эксперимента. Физический смысл найденного значения заключается в осредненной скорости падения производительности тестовой мембраны, выраженной в [%/мин]. Принятые

стандартные длительности проведения измерения составляют 15, 10 и 5 мин. При большом количестве коллоидных частиц в анализируемой пробе время фильтрования второй порции может быть бесконечно большим, что дает предельные значения индексов $SDI_{15} = 6.67$, $SDI_{10} = 10$, $SDI_5 = 20$. При получении значения больше 75% от предельного результата считается недостоверным и необходимо использовать меньшее время эксперимента или объем фильтруемой пробы [71].

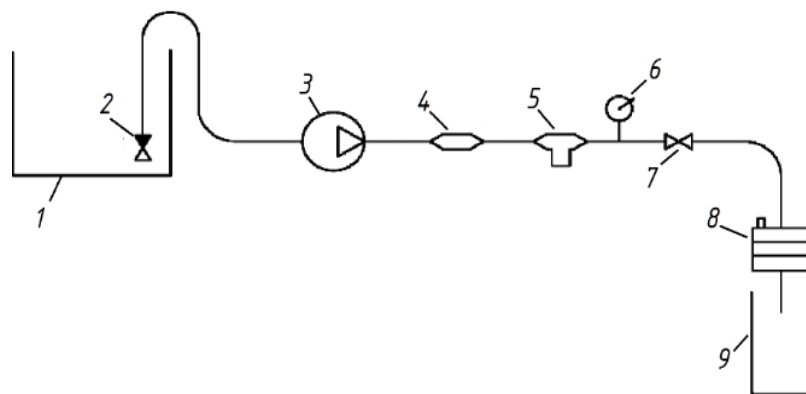
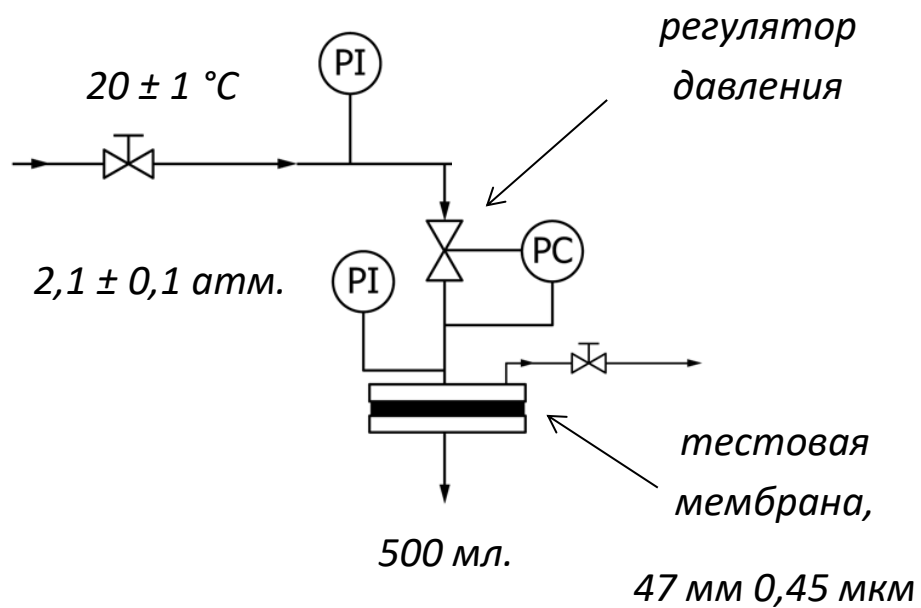


Рисунок 15 - Схема установки для определения коллоидного индекса

1 – емкость с исследуемой водой; 2 – обратный клапан; 3 - насос; 4 – дроссель; 5 – редуктор; 6 – манометр; 7 – регулировочный вентиль; 8 – мембранный фильтр; 9 – мерная емкость для сбора фильтрата

Полученное в результате измерений значение SDI для прогнозирования тенденции к загрязнению учитывается следующим образом: при значении SDI менее 1 можно ожидать работу мембран без загрязнений коллоидами в течение многих лет, при значении SDI в диапазоне от 1 до 3 потребуются мероприятия по очистке мембран с периодичностью в 3-6 мес., при значении SDI в диапазоне от 3 до 5 потребуются мероприятия по очистке мембран с периодичностью 1-3 мес., при значении SDI более 5 необходима дополнительная предварительная очистка воды, т.к. загрязнение коллоидными частицами будет значительным и потребует частых процедур по очистке мембран [72].

Большинство производителей обратноосмотических мембранных элементов ограничивают содержание коллоидных частиц в воде значением индекса < 5 , рекомендуют подавать воду с значением индекса не более 3 [53, 73, 74].

Несмотря на то, что SDI уже много лет является стандартом отрасли для прогнозирования загрязнения мембран, он не имеет строгой теоретической основы. При вычислении значения коллоидного индекса не учитывается динамика процесса фильтрации, вместо этого скорость падения принимается постоянной во время эксперимента и используется только начальная и конечная точка процесса, что в большинстве случаев является очень грубой аппроксимацией.

Использование в стандартной методике измерения коллоидного индекса микрофильтрационной мембраны с рейтингом фильтрации 0,45 мкм также вызывает ряд вопросов, т.к. значительная доля коллоидных частиц имеет размер меньше, чем может задержать тестовая мембрана, в то время как рейтинг фильтрации обратноосмотической мембраны составляет около 0,0001 мкм, что на три порядка меньше, чем у тестовой мембраны.

В ряде исследований авторами показано неожиданное поведение коллоидного индекса – при увеличении мутности исходной воды значение индекса понижалось. Mosset [75] приводит сравнение динамики изменения значения мутности предварительно очищенной морской воды и ее коллоидного индекса. Графики наглядно демонстрируют непропорциональное изменение значения

коллоидного индекса при незначительном изменении мутности воды (рисунок 16 (а) и 16 (б)).

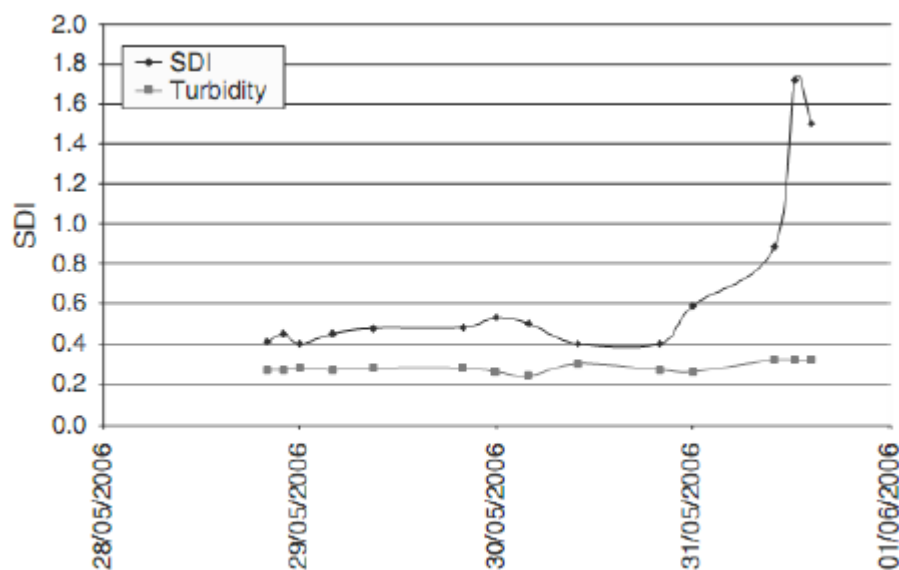


Рисунок 16 (а) - Динамика изменения мутности и значения коллоидного индекса SDI_{15} предварительно очищенной морской воды [75]

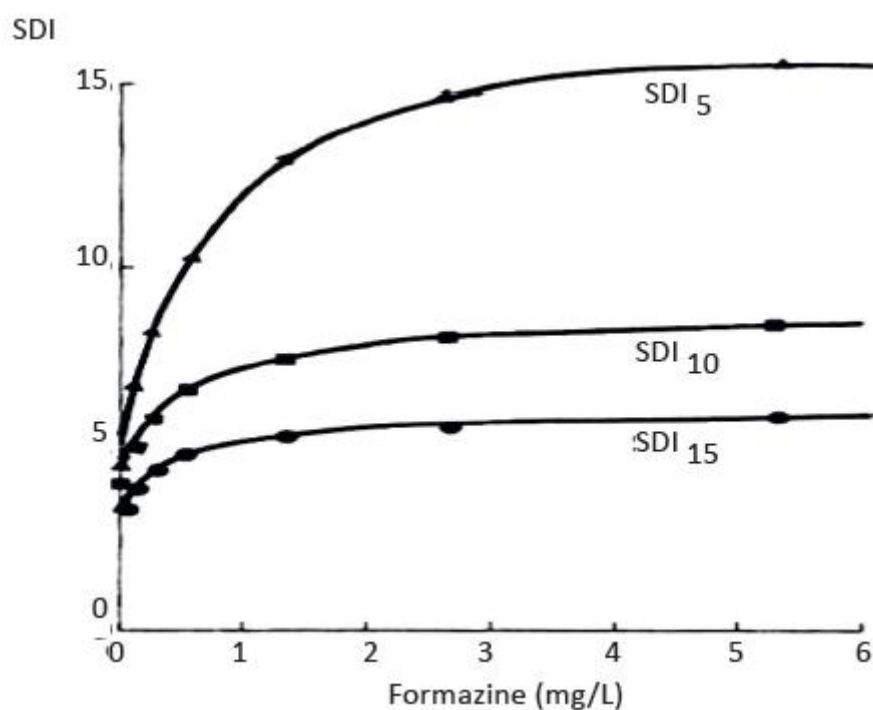


Рисунок 16 (б) - Изменение значения 5-, 10- и 15-ти минутного коллоидного индекса в тестовых растворах формазина [75]

Такую динамику можно попытаться объяснить, исходя из предположения, что при мало меняющейся мутности воды мог поменяться в сторону уменьшения размер коллоидных частиц, что выразилось в более плотном и менее проницаемом слое частиц на поверхности тестовой мембраны. Но замеры коллоидного индекса на тестовых растворах формазина [76] не подтверждают это предположение, что подкрепляет доводы об изъянах данного показателя.

Также при измерении коллоидного индекса SDI необходимо строго соблюдать условия проведения измерения [71]:

- давление фильтрации 0,207 МПа;
- температуру пробы 20 ± 1 °С;
- определенный тип тестовой мембраны;
- подача пробы на гладкую сторону тестовой мембраны;
- одинаковое время выдержки пробы перед началом измерения.

Трудность в соблюдении всех этих условий, отсутствие методик нормализации результатов измерений при отклонении от стандартных условий и, главное, отсутствие физической модели в основе самой методики измерения SDI подталкивало исследователей к поиску новых, более обоснованных, интегральных показателей качества воды для оценки ее пригодности перед подачей на УОО.

3.1.2 Модифицированный индекс загрязнения MFI

В 1980 году Schippers и Verdouw предложили [76] использовать разработанный ими показатель Modified Fouling Index (MFI, модифицированный индекс загрязнения) для оценки пригодности воды перед подачей на УОО. В основе методики лежит уравнение фильтрации через слой осадка

$$\frac{t}{V} = \frac{\mu R_m}{\Delta P A_m} + \frac{\mu I}{2 \Delta P A_m^2} V \quad (11)$$

где t – время [с], V – объем фильтрата [л], μ – вязкость фильтрата [Па·с], ΔP – перепад давления [Па], A_m – площадь мембраны [м²], R_m – гидравлическое сопротивление мембраны [м⁻¹], I – коэффициент сопротивления слоя осадка [м⁻²].

Уравнение 11 описывает как меняется объем фильтрата во времени, первый член уравнения описывает вклад мембраны в процесс фильтрования, второй – осадка.

Иллюстрация процесса фильтрования представлена на рисунке 17.

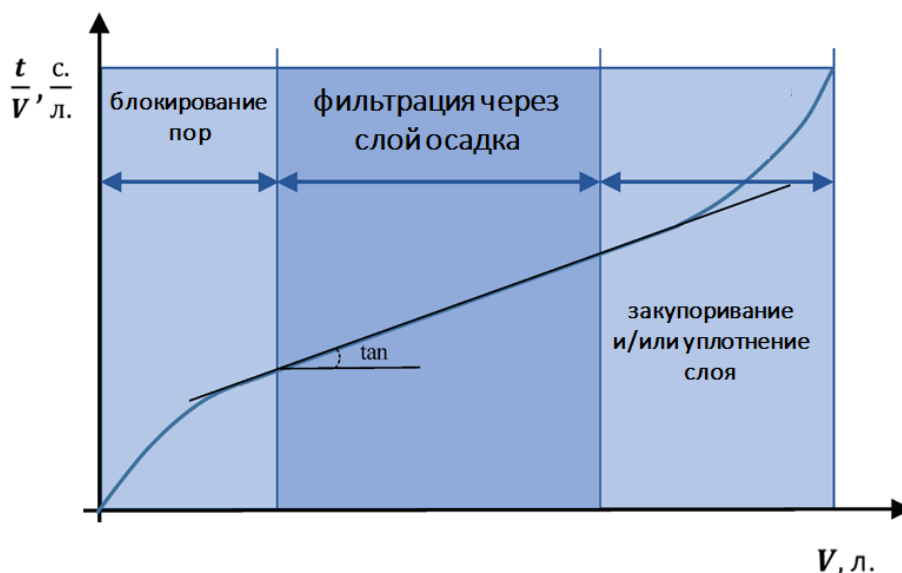


Рисунок 17 - Зависимость удельного времени фильтрования от объема фильтрата

В начальный момент времени происходит формирование слоя осадка на поверхности мембраны (стадия блокирования пор). На этом этапе удельное время фильтрования нелинейно увеличивается до момента окончательного формирования слоя осадка. Затем происходит стадия фильтрации через слой осадка, которая характеризуется линейным увеличением удельного времени фильтрования через слой осадка. На третьей стадии вследствие возрастающего перепада давления на слое осадка его структура рушится, слой схлопывается и удельная скорость фильтрования нелинейно возрастает.

Для расчета MFI выделяют линейную часть зависимости и определяют тангенс угла ее наклона, который численно равен выражению (12):

$$MFI = \frac{d\frac{t}{V}}{dV} = \frac{\mu I}{2 \Delta P A_m^2} \quad (12)$$

В этом выражении заранее неизвестен коэффициент сопротивления слоя осадка I [м^{-2}], поэтому MFI определяют экспериментальным способом.

Коэффициент сопротивления слоя осадка I связан с удельным сопротивлением слоя и концентрацией частиц. Применяя уравнение Кармана-Козени для сферических частиц, можно выразить MFI через пористость слоя осадка ε , истинную плотность ρ_d и диаметр частиц осадка d_d и концентрацию частиц в растворе C_b [77], формула (13)

$$MFI = \frac{\eta_{20} 90 (1-\varepsilon) C_b}{\rho_d d_d^2 \varepsilon^3 \Delta P A^2} \quad (13)$$

Для определения значения MFI экспериментальным способом используется то же оборудование, что и для определения коллоидного индекса. Пробу анализируемой воды с постоянным давлением 0,207 МПа пропускают через тестовую мембрану диаметром 47 мм с размером пор 0,45 мкм и фиксируют объем полученного фильтрата через равные промежутки времени (обычно 30 сек.). Затем строят график зависимости удельного времени фильтрования $\frac{t}{V}$ [с/л] от общего количества фильтрата V [л] и определяют тангенс угла наклона линейной части зависимости.

Эта методика была стандартизована и легла в основу стандарта ASTM D8002 [78]. Некоторые производители мембранных элементов [53] приводят следующие критерии приемлемости качества исходной воды для подачи на обратноосмотические мембраны – рекомендуемое значение MFI должно быть менее 1 с/л², допустимое значение MFI не должно превышать 1 с/л².

Исследования изменения значения MFI на модельных растворах формазина показали его соразмерное линейное изменение при изменении концентрации коллоидных частиц в растворе (рисунок 18).

Уравнение, по которому вычисляется значение MFI, позволяет учесть отклонения в температуре пробы, давлении фильтрования, площади тестовой мембраны относительно стандартных значений и привести полученное значение к стандартным условиям (формула (14)):

$$\frac{MFI_0}{MFI} = \left(\frac{\mu_0}{\mu}\right) \left(\frac{\Delta P}{\Delta P_0}\right) \left(\frac{A}{A_0}\right)^2 \quad (14)$$

где μ_0 и μ - вязкость воды при 20 гр. С и температуре проведения измерения [Па·с] соотв., ΔP_0 и ΔP – стандартный перепад давления 207 кПа и перепад давления при проведении измерения [кПа] соотв., A_0 и A – площадь стандартной мембраны и тестовой [м²] соотв.

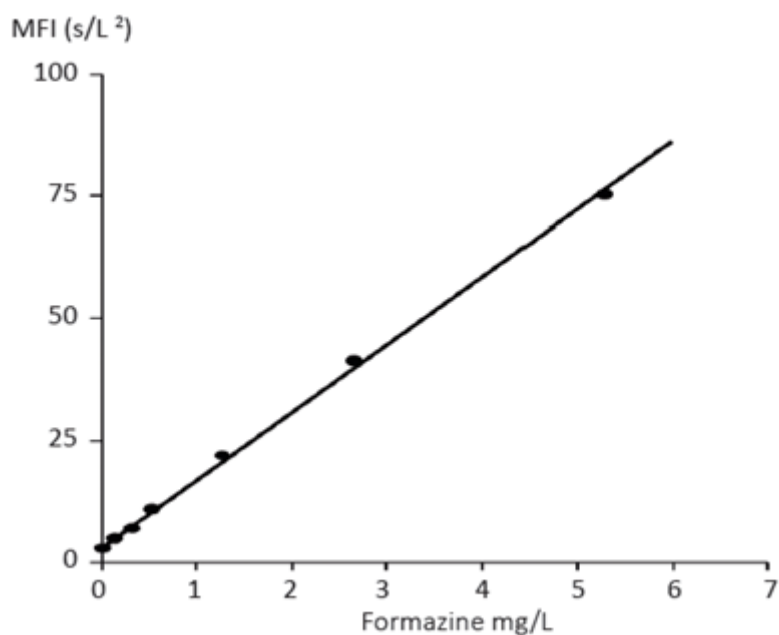


Рисунок 18 - Изменение индекса MFI при различных концентрациях формазина в модельном растворе [76]

Таким образом, модифицированный индекс загрязнения MFI, имея в своей основе уравнение фильтрации и линейную часть процесса при экспериментальном определении, является гораздо более обоснованным показателем, чем коллоидный индекс SDI. Но, как и в случае с коллоидным индексом под сомнение ставится несколько параметров процесса:

- 1) Применение тестовых мембран с рейтингом фильтрации 0,45 мкм, что гораздо больше, чем рейтинг фильтрации обратноосмотических мембран
- 2) Тупиковая фильтрация при определении SDI и MFI, что устраняет воздействие напряжения сдвига, которое присутствует в реальных условиях работы мембран

В работе [79] показано распределение коллоидных частиц по размерам в пробе воды подаваемой на тестовую мембрану 0,45 мкм и в фильтрате после этой мембраны. Как видно из графика, большое число частиц размером менее 0,45 мкм проходит через мембрану.

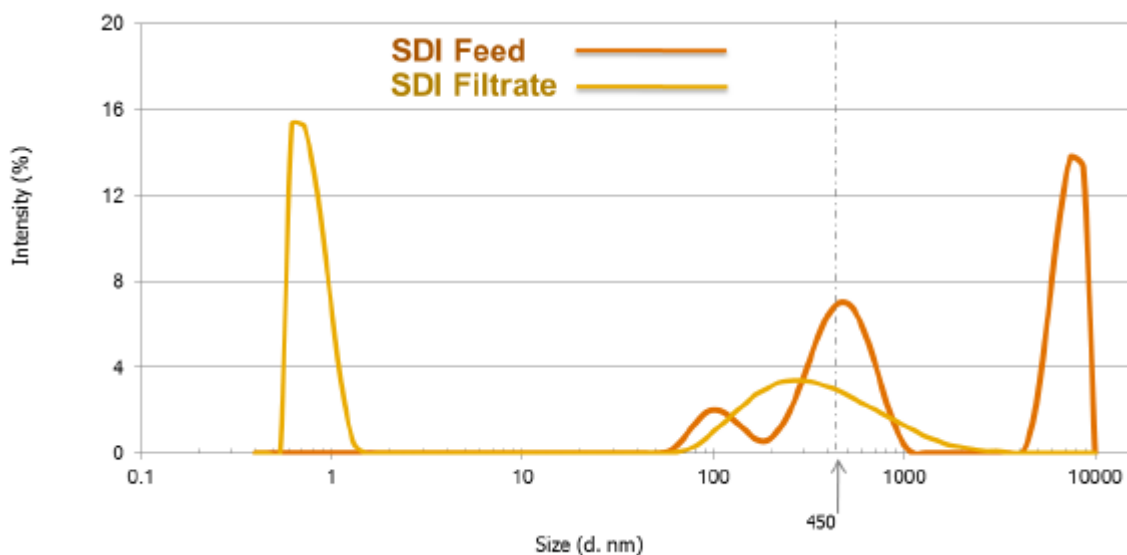


Рисунок 19 - Распределение коллоидных частиц по размерам в пробе воды подаваемой на тестовую мембрану 0,45 мкм и в фильтрате после этой мембраны [79]

Помимо оценки пригодности воды для подачи на обратноосмотические мембраны, коллоидный индекс SDI и модифицированный индекс загрязнения MFI могут быть использованы для того, чтобы спрогнозировать скорость ухудшения рабочих характеристик мембран из-за загрязнения их поверхности коллоидными частицами. Так, для SDI = 3, начального удельного съема фильтрата с тестовой мембраны 1600 л/м²ч и среднего удельного съема с обратноосмотической мембраны 20 л/м²ч можно получить скорость падения производительности обратноосмотической мембраны на уровне 20 %/ч [70]. В работах [80, 81] для значения MFI = 1 с/л² приводится расчетное время для увеличения перепада давления на обратноосмотической мембране на 0,1 МПа, которое составляет около 100 лет. Однако, обе эти оценки далеки от реальности.

Этот, а также другие недостатки, описанные выше, побуждали исследователей искать другие способы оценки качества воды и прогнозирования

влияния коллоидных частиц на рабочие характеристики обратноосмотических мембран.

3.1.3 Модификации SDI и MFI

С момента разработки методики определения коллоидного индекса SDI в научных трудах обнаруживается только одна модификация этого индекса – нормализованный SDI (SDI⁺), описанный в работе Alhadidi и соавторов [82], которые построили математическую модель формирования слоя осадка на поверхности мембраны и вывели математическое выражение для вычисления SDI через известное значение MFI в предположении 100% задержания коллоидных частиц тестовой мембраной 0,45 мкм. Полученная математическая зависимость позволяет учесть влияние температуры пробы, перепада давления и гидравлического сопротивления тестовой мембраны.

Проверка полученного выражения на модельных растворах гидроокиси алюминия показала хорошую сходимость измеренных и рассчитанных значений SDI при изменении давления в диапазоне от 0,2 до 0,3 МПа, но при давлении 0,05 МПа было зафиксировано расхождение в 2 раза. Сравнение экспериментальных и расчетных значений при изменении температуры пробы показало расхождение до 1 %/мин., что является довольно большим отклонением. Аналогичный вывод можно сделать и в экспериментах с изменением параметров тестовой мембраны.

Модификаций индекса MFI в научных трудах больше и связаны они с изменением рейтинга фильтрации тестовой мембраны, гидродинамических условий проведения измерения и фракционирования загрязнений на тестовых мембранах с разным рейтингом с последующим анализом результатов.

Voerlage и соавторы [81] разработали MFI-UF индекс в котором, в отличие от изначальной методики, тестовая мембрана с размером пор 0,45 мкм заменена на ультрафильтрационную мембрану для учета влияния коллоидных частиц размером менее 0,45 мкм. Было обнаружено, что MFI-UF воды, подаваемой на установку обратного осмоса, в 700–1900 раз [81] превышает значение, измеренное с помощью

теста $MFI_{0,45}$, из-за задержания мелких коллоидных частиц ультрафильтрационной мембраной. Для двух систем водоподготовки на основе обратного осмоса по результатам измерений MFI-UF было спрогнозировано, что снижение потока фильтрата на 15% займет 327 и 31 день. Аналогичный прогноз по значению $MFI_{0,45}$ показал, что ожидаемое время снижения потока фильтрата на 15% займет от 327 до 1617 лет (на основе двух измерений MFI) и 327 лет, соответственно, для тех же пилотных установок. Очевидно, что MFI-UF дает более реалистичный прогноз работы установки.

Однако, ввиду многократно меньшего потока через тестовую ультрафильтрационную мембрану процесс тестирования занимает порядка 20 часов, что практически невозможно в применении к оперативному контролю на станции опреснения. Авторы обратили внимание на то, что проведение измерения MFI-UF происходит при постоянном давлении, что не в полной мере соотносится с процессом фильтрации на мембранной установке, который протекает при постоянном потоке. Измененная в связи с этим методика определения MFI-UF с постоянным потоком (constant flow MFI-UF) показала лучшую сходимость оценки снижения потока фильтрации в рабочей мембранной установке, чем MFI-UF с постоянным давлением. К тому же, поддержание постоянного потока сократило время проведения измерения до 2 часов.

В работе [83] авторы предположили, что для повышения точности при определении индекса MFI необходимо приблизить гидродинамические условия в тестовой ячейке к условиям в реальном процессе мембранной фильтрации. Согласно гипотезе исследователей, в отличие от тупиковой фильтрации, при которой все коллоидные частицы формируют слой загрязнения, при тангенциальной фильтрации слой загрязнений формируется из более мелких по размеру частиц, в то время как крупные частицы увлекаются потоком над слоем и не участвуют в его формировании. В отличие от более ранних работ в этом направлении [84, 85] было предложено проводить измерение индекса MFI-UF непосредственно после пробоотборника с тангенциальной фильтрацией. Эта

модификация индекса была названа авторами Crossflow Sampler Modified Fouling Index Ultrafiltration (CFS-MFIUF).

Ее суть заключается в использовании пробоотборника с тангенциальной фильтрацией и направлением полученного фильтрата на тупиковую ячейку для определения индекса MFI-UF при постоянном потоке. Пробоотборник с тангенциальной фильтрацией представляет собой проточную камеру, в которой установлена микрофильтрационная мембрана с крупными порами (5 мкм и выше), которая отделяет крупные коллоидные частицы и пропускает через себя мелкие, которые играют ведущую роль в процессе коллоидного загрязнения мембран. Подготовленная таким образом проба подается на ячейку измерения MFI-UF с постоянным потоком 25 л/м²ч.

Испытания новой методики на модельных растворах показали, что модифицированный индекс CFS-MFIUF позволяет точнее прогнозировать рост перепада давления на мембранном модуле.

Группой авторов из Южной Кореи [86] была предложена модификация индекса MFI под названием комбинированный индекс загрязняемости (CFI, combined fouling index). Для лучшего прогнозирования потенциала загрязнения поверхности обратноосмотических и нанофильтрационных мембран они предложили использовать комбинацию различных тестовых мембран - две микрофильтрационные тестовые мембраны (гидрофильную и гидрофобную) и одну ультрафильтрационную (гидрофильную) для оценки влияния различных загрязняющих веществ в исходной воде. CFI рассчитывали как сумму индексов загрязнения для каждого мембранного фильтра. Привлекательность этого метода заключается в его способности одновременно учитывать вклад частиц, коллоидов и органических веществ в загрязнение мембраны. В своем исследовании авторы установили линейную зависимость между скоростью уменьшения удельного съема нанофильтрационной мембраны и CFI, что указывает на то, что CFI может успешно прогнозировать снижение потока, учитывая влияние различных загрязнителей.

Еще одна модификация MFI была предложена группой авторов [87] и названа MMFI (multiple modified fouling index). В основе этой методики лежит

последовательное определение MFI на трех тестовых мембранах – микрофльтрационной, ультрафльтрационной и нанофльтрационной. Последовательная установка мембран позволяет оценить вклад крупных коллоидов, мелких коллоидов и органических молекул в процесс снижения производительности рабочих мембран. Определение индекса MMFI на пилотной установке обратного осмоса с подачей на вход морской воды показало возможность более точного прогноза снижения рабочих показателей обратноосмотической мембраны, чем при помощи SDI.

3.2 Математическое описание процесса загрязнения мембраны коллоидными частицами

Проведенный анализ научных публикаций показал, что самая распространенная на сегодняшний день базовая методика измерения склонности воды к коллоидному загрязнению мембран, SDI, не имеет в своей основе достаточно «прочного» основания, описанного в виде математических зависимостей физических явлений.

Второй по распространенности и упоминаемости параметр для оценки пригодности воды для подачи на мембраны - MFI. Однако, при проведении данного испытания воды после построения зависимости $t/V - V$, особенно, при испытании воды с высоким содержанием коллоидных частиц возникают трудности с интерпретацией полученного графика и выделении зоны установившегося режима фильтрования. Из-за этого при оперативном контроле на станции водоподготовки эксплуатирующий персонал с высокой долей вероятности определит значение индекса MFI с большой погрешностью, что может повлечь за собой неправильные выводы о качестве воды и неверные интерпретации при анализе данных прошедший период эксплуатации.

Другие указанные способы определения склонности воды к коллоидному загрязнению мембран слишком сложны для оперативного контроля.

Проведем математический анализ формулы (15) расчета коллоидного индекса SDI (КИ).

$$\text{КИ}_\tau = \frac{100}{\tau} \left(1 - \frac{t_1}{t_2}\right) \quad (15)$$

При $\tau = 15$ мин это выражение преобразуется в (16)

$$\text{КИ}_{15} = \frac{100}{15} \left(1 - \frac{t_1}{t_2}\right) \approx 6.67 \left(1 - \frac{t_1}{t_2}\right) \quad (16)$$

Очевидно, что результат вычислений существенно зависит от времени τ , в течение которого производится моделирование процесса образования осадка. Стандартная длительность эксперимента составляет 15 мин, в этом случае индекс зачастую не указывается. Поскольку состав, размер, вид и природа взвешенных частиц (в том числе коллоидов) могут сильно варьироваться, вычисление осредненной характеристики (коллоидного индекса) позволяет проводить лишь качественную оценку общего содержания взвешенных частиц в пробе.

Из выражения (16) видно, что максимальное значение KI_{15} составляет 6.67 и соответствует полному закупориванию микрофилтра, когда за разумное время не удастся второй раз профильтровать тестовый объем пробы $V_{пр}$, т.е. $t_2 \rightarrow \infty$. Это означает, что KI_{15} плохо подходит для характеристики недостаточно очищенной воды. В этом случае необходимо уменьшать время накопления загрязнения на фильтре τ до 10 или 5 мин и вычислять соответственно KI_{10} или KI_5 . Максимальные значения KI_{15} , KI_{10} и KI_5 составляют 6,67, 10 и 20 ед. соответственно, однако для практического применения следует ограничиваться 75% этих значений. То есть результат изменений KI более 5, 7,5 и 15 не является достоверным и необходимо переходить на меньшее время измерения.

При проведении анализа могут использоваться микрофилтры и ультрафилтры с разным рейтингом, поэтому можно ввести обобщение для понятия “коллоидного индекса”, сводящееся к измерению показателя KI_{τ}^{ζ} (здесь ζ – рейтинг).

Другое обобщение связано с физическим смыслом KI_{τ}^{ζ} который описывает изменение удельной производительности микрофилтра $\bar{Q}_{мф}$ за время τ . Одним из показателей качества воды является количество взвешенных и коллоидных частиц в единице объема, т.е. их концентрация $n_{кол}$. Она определяет количество задержанных мембраной частиц $N_{кол}$ за время фильтрования $t_{ф}$:

$$N_{кол} = \theta n_{кол} \int_0^{t_{ф}} Q(t) dt, \quad (17)$$

где θ – доля задержанных частиц; Q – расход воды.

Расход воды вычисляют по выражению 18:

$$Q = \bar{Q}_{\text{мф}} S = \Delta V / \Delta t, \quad (18)$$

где S – площадь микрофильтра; ΔV – объем отфильтрованной пробы воды за короткий промежуток времени Δt .

В соответствии с теоремой о среднем, формула (17) может быть записана в виде

$$N_{\text{кол}} = \theta n_{\text{кол}} Q_{\text{ср}} t_{\text{ф}}, \quad (19)$$

где $Q_{\text{ср}}$ – средний расход воды в течение времени $t_{\text{ф}}$.

Однако очевидно, что уменьшение производительности микрофильтра ΔQ пропорционально числу задержанных частиц за время $t_{\text{ф}}$

$$\Delta Q \sim N_{\text{кол}} \sim - \frac{d\bar{Q}_{\text{мф}}}{dt} S t_{\text{ф}}. \quad (20)$$

С учетом соотношения $\frac{d\bar{Q}_{\text{мф}}}{dt} S = \frac{dQ}{dt}$ и выражений (19), (20) можно получить

$$\text{КИ}_{\tau} = \frac{100}{\tau} \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}. \quad (21)$$

Изменение характеристики фильтрационного процесса (скорость потока воды $\frac{dQ}{dt}$) пропорционально концентрации коллоидных и взвешенных частиц. При определении расхода воды Q через микрофильтр в описанной выше методике измерения коллоидного индекса за короткий промежуток времени в выражении (18) Δt принимает значение t_1 или t_2 , а $\Delta V = V_{\text{пр}}$. С учетом этого обстоятельства формулу (15) можно представить в виде

$$\text{КИ}_{\tau} = \frac{100}{\tau} \frac{t_2 - t_1}{t_2} = \frac{100}{\tau} \frac{\frac{V_{\text{пр}}}{Q_2} - \frac{V_{\text{пр}}}{Q_1}}{\frac{V_{\text{пр}}}{Q_2}} \quad (22)$$

или

$$\text{КИ}_{\tau} = \frac{100}{\tau} \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}. \quad (23)$$

Это выражение объясняет физический смысл коллоидного индекса КИ_{τ} – он описывает относительное уменьшение производительности микрофильтра за время τ с нормировочным множителем $c = 100$. Переписав выражение (23) следующим образом:

$$\text{КИ}_{\tau} = \frac{c}{Q_1} \frac{Q_1 - Q_2}{\tau}, \quad (24)$$

можно дать новую интерпретацию KI_{τ} . В формуле (24) вторая дробь описывает аппроксимацию производной

$$\frac{Q_1 - Q_2}{\tau} \approx -\frac{dQ}{dt}. \quad (25)$$

Для KI_{τ} можно выполнить дифференциальное обобщение

$$KI_{\tau} \approx -\frac{c}{Q_1} \frac{dQ}{dt}. \quad (26)$$

Таким образом, выражение (24) является аппроксимацией формулы (26). В предположении, что расход фильтрата мало изменяется в течение цикла, можно записать

$$\Delta Q = Q_1 - Q_2 \ll Q_1. \quad (27)$$

При $Q_1 \approx Q_{\text{ср}}$ выражение (26) выглядит следующим образом:

$$KI_{\tau} = -\frac{100}{Q_1} \cdot \frac{dQ}{dt} \sim -\frac{1}{\bar{Q}} \cdot \frac{dQ}{dt} \sim n_{\text{кол}} \quad (28)$$

Это соотношение доказывает, что параметр KI является хорошим показателем для оценки наличия в воде коллоидных и взвешенных частиц. Оно также позволяет понять достоинства и недостатки формулы (15). Для воды с низким содержанием взвешенных и коллоидных частиц расход воды через микрофильтр изменяется медленно и хорошо выполняется условие (27). Поэтому, чтобы измерить $\frac{dQ}{dt}$, экспериментальное дифференциальное время τ должно быть значительным, например 15 мин. Если вода содержит большое количество частиц, то расход быстро уменьшается, и оценка при $\tau = 15$ мин перестает быть корректной. Соответственно $t_2 \gg t_1$ и условие (27) не выполняется, что означает практическую невозможность определения KI_{15} . Поэтому, общее время эксперимента необходимо уменьшать и проводить дополнительные измерения. Таким образом, формула (15) является аппроксимацией выражения (26).

Выражение (26) допускает очевидное обобщение:

$$ОКИ^{\zeta} = -c(\zeta) \frac{1}{Q} \frac{dQ}{dt} \quad (29)$$

где $c(\zeta)$ - нормировочная константа, ζ - означает рейтинг мембраны, через которую осуществляется фильтрация, а $ОКИ$ – «обобщенный коллоидный индекс».

Учитывая $Q = \frac{dV}{dt}$ преобразуем (29):

$$\text{ОКИ}^\zeta = -c(\zeta) \frac{1}{\frac{dV}{dt}} \frac{dQ}{dt} = -c(\zeta) \frac{dQ}{dV} \quad (30)$$

В практическом использовании она допускает простую линейную аппроксимацию

$$\text{ОКИ}^\zeta = -c(\zeta) \frac{dQ}{dV} = -c(\zeta) \frac{\Delta Q}{V_\phi} \quad (31)$$

Здесь $\Delta Q = Q_0 - Q_k$, Q_0 и Q_k – потоки в начале и конце фильтрования воды объёмом V_ϕ , и предполагается, что скорость фильтрования меняется медленно: $\Delta Q \ll Q_0$.

Далее принимается: $\zeta = 0.45$ мкм, $c(0.45) = c$, $\text{ОКИ}^{0.45} = \text{ОКИ}$ и функциональная зависимость от рейтинга фильтрования не рассматривается. На значения ΔQ и t_0 для мембраны влияет отклонение ее характеристик от номинала, присущего всей партии мембран при производстве. Начальный скачок ΔQ не связан или очень мало связан с засорением мембраны. Поэтому промежуток времени t_0 должен быть исключен из измерения, что является важным практическим наблюдением. Тогда коллоидный индекс определяется по выражению

$$\text{ОКИ} = -c \frac{1}{Q(t_0)} \frac{dQ(t_0)}{dt} \quad (32)$$

При $c = 6000$, $\tau = 900$ с выражение для обобщенного коллоидного индекса КИ_{15} имеет вид

$$\text{ОКИ} = -6000 \frac{1}{Q(t_0)} \frac{dQ(t_0)}{dt} \quad (33)$$

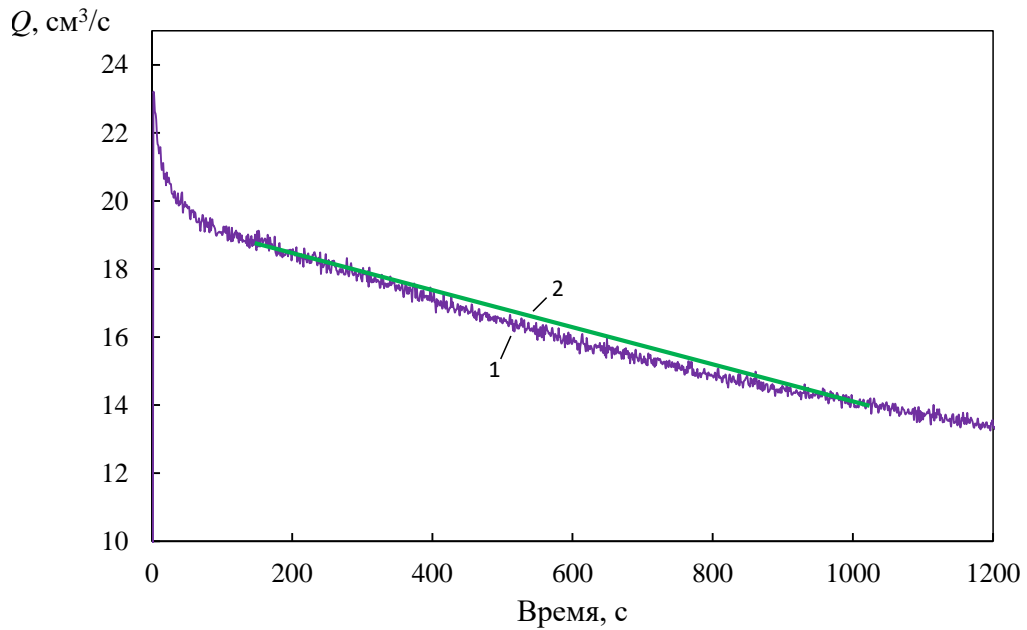
При линейном приближении производная $\frac{dQ(t_0)}{dt}$ выглядит следующим образом:

$$\frac{dQ(t_0)}{dt} = -\Delta Q / \Delta t = -\text{tg } \alpha, \quad (34)$$

где $\Delta Q = Q(t_0) - Q(t_0 + \Delta t)$ – диапазон измерения; α – угол наклона линейной аппроксимации $Q(t)$ к оси времени.

С учетом (34) формула (33) преобразуется к виду

$$\text{ОКИ} = \text{КИ}_Q(t_0) = \frac{6000 \Delta Q}{Q(t_0) \Delta t} \quad (35)$$



a)

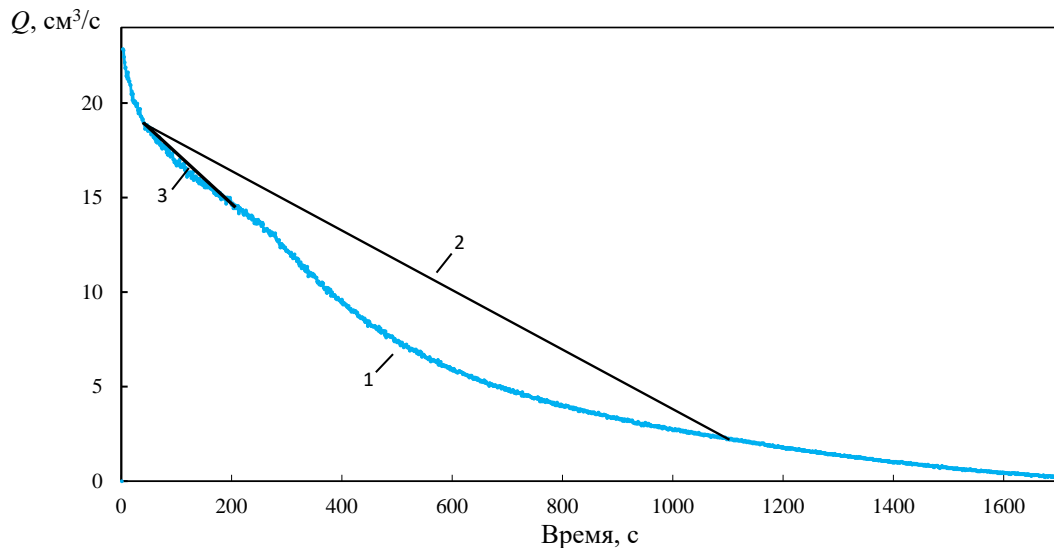


Рисунок 20 - Зависимость расхода воды от времени в эксперименте с хорошо очищенной (а) и недостаточно очищенной (б) водой. 1 – экспериментальная зависимость производительности тестовой мембраны от времени; 2 – линейная аппроксимация по стандартной методике; 3 – линейная аппроксимация по модифицированной методике. t_0 , с: а – 86; б – 50; KI_{15} : а – 1.8; б – 5.7

Для хорошо подготовленной воды при $KI_{15} = 1.8$ (см. рисунок 20а) $Q(50) = 19.8 \text{ см}^3/\text{с}$, $\Delta Q = 1.0 \text{ см}^3/\text{с}$ при $\Delta t = 120 \text{ с}$. Из формулы (35) следует: $KI_Q(50) = 2.5$ при погрешности около 7%. При $t_0 = 86 \text{ с}$ и $\Delta t = 200 \text{ с}$ можно получить $\Delta Q = 1.7 \text{ см}^3/\text{с}$ и соответственно $KI_Q(86) = 1.9$. Это указывает на то, что время стабилизации

расхода хорошо подготовленной воды выше, но его можно подобрать оптимальным для воды с широким диапазоном качества. Кроме того, $\tau = 900$ с в методике измерения KI_{15} выбирали после измерения t_1 . Таким образом, методика измерения ОКИ – более универсальная и точная, чем методика измерения KI_τ .

Рассчитанное по (35) для эксперимента, результаты которого представлены на рисунке 20б, при $t_0 = 50$ с значение коллоидного индекса составило $KI_Q(50) = 9.4$ с погрешностью 10% (близко к $KI_2 = 9.8$). Таким образом, измеренное значение коллоидного индекса по стандартной методике занижено на 3.7 ед., что имеет серьезное значение для принятия решения о возможности использования такой воды для питания установки обратного осмоса, воду с $KI > 5$ не рекомендуется без предварительной подготовки направлять на установку обратного осмоса.

Формулы (30) и (32) допускают следующее обобщение:

$$\text{ОКИ} = -c \frac{1}{\frac{dV}{dt}} \frac{dQ}{dt} = -c \frac{dQ(t_0)}{dV}. \quad (36)$$

В практическом использовании по аналогии с формулой (35) эта дифференциальная форма допускает простую линейную аппроксимацию

$$\text{ОКИ} \approx c \frac{\Delta Q}{\Delta V}, \quad (37)$$

где $\Delta Q = Q(t_0) - Q(t_0 + \Delta t) = Q(V_0) - Q(V_0 + \Delta V)$ – разность расходов воды (объемом ΔV) в начале и конце фильтрования;

$$\Delta V = \int dV = \int Q dt. \quad (38)$$

В аппроксимации (37) заложено предположение, что скорость фильтрования изменяется медленно ($\Delta Q \ll Q_0$). Значение нормировочного множителя c принимается равным 6000 для ΔV , см³, чтобы соответствовать общепринятой методике при $\tau = 15$ мин и выражениям (22), (23). Если выражать объем ΔV в дм³, то нормировочный множитель составит $c = 6$. Формулу для коллоидного индекса, измеренного объемным методом, можно представить в виде

$$\text{ОКИ}_V(V_0) = 6 \frac{\Delta Q}{\Delta V} \quad (39)$$

Для изучения полученных зависимостей была собрана экспериментальная установка и проведена серия экспериментов.

Задавшись критерием приемлемости воды для подачи на обратноосмотические мембраны $KИ < 5$, выражениями (26) и (30) можно вычислить предельное приемлемое значение ОКИ воды для подачи на мембраны. Значение $KИ < 5$ означает изменение производительности тестовой мембраны не более, чем на 5% за 1 мин., следовательно в пределе

$$Q_2 = 0,95 Q_1 \quad (40)$$

$$\Delta Q = Q_1 - Q_2 = 0,05 Q_1 \quad (41)$$

$$V_2 = V_1 + \left(\frac{Q_1 + Q_2}{2} 60 \right) \quad (42)$$

$$\Delta V = V_2 - V_1 = 58,5 Q_1 [\text{мл}] = 0,0585 Q_1 [\text{л}] \quad (43)$$

$$\frac{\Delta Q}{\Delta V} = \frac{0,05 Q_1}{0,0585 Q_1} = 0,8547 \left[\frac{\text{мл}}{\text{с} / \text{л}} \right] \quad (44)$$

Таким образом, задавшись привычным критерием пригодности воды для подачи на УОО, было получено предельное значение тангенса угла наклона зависимости изменения производительности тестовой мембраны от объема фильтрата, которое удобно использовать на практике, и соответствующее ему значение $ОКИ = 6 * 0,8547 = 5,13$.

Для определения производительности тестовой мембраны и объема фильтрата можно использовать два метода – метод определения мгновенного расхода при помощи расходомера и метод определения объема фильтрата, вычисленного по массе. У каждого из этих методов есть свои преимущества и недостатки, обусловленные погрешностью измерения физической величины и последующей обработки полученных данных.

При использовании расходомера для измерения мгновенного расхода суммарный объем фильтрата является расчётной величиной на основании предыдущих показаний прибора. Погрешность определения мгновенного расхода и преобразования физической величины в сигнал приведёт к накоплению ошибки при суммировании полученных данных в общий объем фильтрата. Однако, система

определения коллоидного индекса, построенная на базе расходомера, является компактной и не требует ёмкости для накопления фильтрата.

При использовании метода с непрерывным измерением массы фильтрата накопление ошибки не происходит, так как погрешность тензодатчика является постоянной во всём диапазоне измерения. Но система определения коллоидного индекса, построенная на этом принципе, требует большего места для размещения ёмкости фильтрата.

3.3 Цели исследования

Цели исследования:

- экспериментальное определение значений обобщённого коллоидного индекса и значений коллоидного индекса SDI_{15} , полученных по стандартной методике
- проверка теоретически рассчитанного предельного значения обобщённого коллоидного индекса в качестве критерия применимости исходной воды для подачи на установку обратного осмоса путём сравнения с предельным значением коллоидного индекса по стандартной методике
- сравнение значений коллоидного индекса при разном времени проведения эксперимента SDI_5 , SDI_{10} , SDI_{15}
- сравнение экспериментально полученных значений коллоидного индекса по стандартной методике и обобщённого коллоидного индекса, определённых по расходомеру и по объёму фильтрата для определения различий в полученных значениях этими двумя способами.

3.4 Описание экспериментальной установки

Экспериментальная установка представляет собой модернизированную установку для измерения SDI .

Принципиальная схема установки представлена на рисунке 21

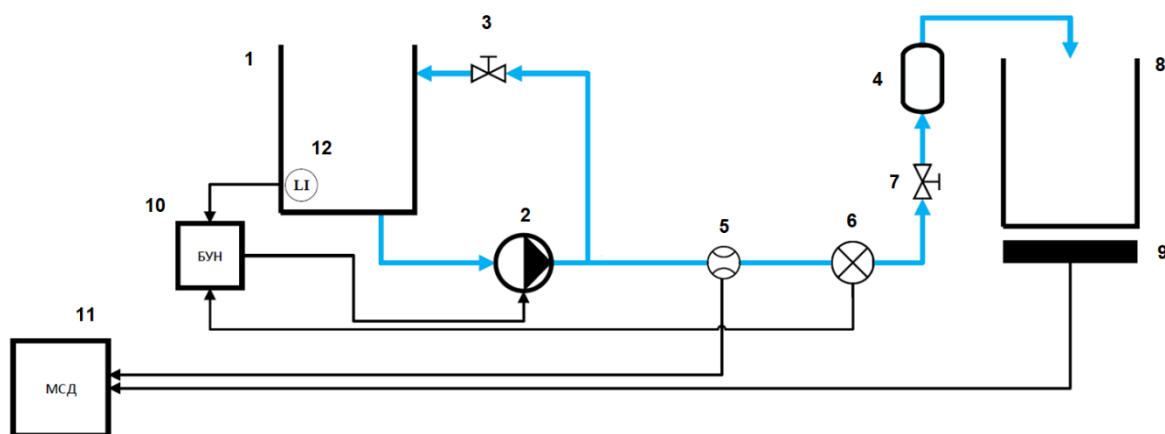


Рисунок 21 – Принципиальная схема экспериментальной установки

Из ёмкости (1) вода поступает в насос (2), который повышает давление и обеспечивает перекачивание жидкости. Далее вода поступает либо через кран (3) обратно в ёмкость, либо в измерительную ячейку (4). На линии перед ячейкой установлен расходомер (5) и датчик давления (6). Кран перед ячейкой (7) позволяет отключить ячейку от потока жидкости для смены мембраны. Прошедшая через измерительную ячейку с мембраной жидкость поступает в накопительную ёмкость фильтрованной воды (8), которая расположена на весовой платформе (9). Данные от весовой платформы и расходомера поступают в модуль сбора данных МСД (11). Сигнал от датчика уровня (12) и датчика давления (6) поступают в блок управления насосом БУН (10).

В состав установки входят следующие устройства:

1) Расходомер турбинный DIGMESA FNKU 939-7520/F01 (2 мм), диапазон измерения 0,1-2,4 л/мин, импульсным выходом (вес импульса 1.0117 мВ/имп) служит для измерения расхода жидкости и устанавливается непосредственно перед измерительной ячейкой.

2) модуль аналогового ввода сигналов тензодатчиков (с интерфейсом RS-485) MB110-224.1ТД, предназначен для преобразования сигнала с тензодатчика весового модуля в значение физической величины и передачи результатов измерения в сеть RS-485 в модуль сбора данных МСД-200. Конфигурирование

модуля осуществляется с помощью программы "Конфигуратор M110" с помощью адаптера RS-485-USB;

3) модуль сбора данных ОВЕН МСД-200 предназначен для обработки сигналов от приборов - расходомера и тензодатчика весовой платформы. Модуль сбора данных архивирует полученные данные со всех каналов измерения на запоминающее устройство с периодичностью 1 с;

4) датчик давления WIKA А-10 с диапазоном измерения 0...10 бар предназначен для контроля давления непосредственно перед ячейкой, в которой располагается тестовая мембрана. Датчик давления соединён с измерителем-регулятором ТРМ-10 фирмы ОВЕН;

5) ПИД регулятор ОВЕН ТРМ10 предназначен для измерения давления и управления по пропорционально-интегрально-дифференциальному (ПИД) закону частотным преобразователем привода насоса. Регулятор поддерживает стабильное давление на тестовой мембране на уровне $2,1 \pm 0,05$ бар;

6) тестовые мембранные фильтры Millipore HAWP04700 диаметром 47 мм и рейтингом фильтрации 0,45 мкм (таблица 3).

Таблица 3 – Характеристики тестовой мембраны

Производитель	Артикул	Точка пузырька, атм	Удельный поток, мл/мин·см ²	Пористость, %	Толщина, мкм
Millipore	HAWP04700	2,2	60	79	180

7) Насос TMFR 30-200 (Fluid-O-Tech) с встроенным преобразователем частоты, позволяющим менять подачу насоса в диапазоне от 30 до 550 л/ч с давлением до 16 бар.

3.5 Методика проведения эксперимента и обработка результатов

Серия экспериментов включает в себя измерения SDI, MFI и ОКИ для различных типов вод с различным значением SDI.

15-20 л. исследуемой пробы с температурой 20 ± 1 гр. С заливают в емкость (1), на 10 с. включают насос (2) для заполнения трубопроводов и вытеснения остатков предыдущей пробы. После отключения насоса в измерительную ячейку (4) пинцетом гладкой стороной вверх (к стороне подачи пробы) помещают тестовую мембрану, смачивают пробой всю поверхность тестовой мембраны, закрывают ячейку и выжидают 2 мин. для набухания материала мембраны. После этого, перекрывают краном (7) подачу пробы на ячейку, включают блок управления насосом (10) на поддержание тестового давления $2,1 \pm 0,05$ бар, после установления заданного давления краном (7) открывают подачу пробы на тестовую мембрану. Прошедшая через измерительную ячейку с тестовой мембраной жидкость поступает в накопительную ёмкость фильтрованной воды (8), которая расположена на весовой платформе (9). Данные от весовой платформы и расходомера поступают в модуль сбора данных МСД (11), где фиксируются в памяти прибора. Фильтрация через тестовую ячейку продолжается 20 минут, после чего насос (2) отключают и проводят визуальный осмотр тестовой мембраны, поверхность которой должна быть однородной по цвету. Если этот критерий не соблюдается, то фильтрация шла не через всю поверхность мембраны и эксперимент следует повторить. Данные из модуля сбора выгружаются на ПК и обрабатываются в программе Microsoft Excel: по показаниям расходомера и весовой платформы вычисляется SDI_5 , SDI_{10} , SDI_{15} при отсчете с 1-й и 50-й от начала эксперимента, строится зависимость производительности тестовой мембраны от объема фильтрата, по которой производится вычисление ОКИ.

Объектом исследования была вода разного состава с разной концентрацией коллоидных частиц: водопроводная вода (г. Москва), фильтрат после фильтров обезжелезивания, пермеат установки обратного осмоса и смесь пермеата и исходной воды в разных пропорциях для получения разной концентрации коллоидных частиц (таблица 4)

Таблица 4 – Описание составов воды для экспериментальной части

№	Состав воды
1	пермеат, пропущенный дважды через тестовую мембрану
2	пермеат
3	пермеат
4	пермеат (3 ч.) и исходная вода (1 ч.)
5	пермеат (3 ч.) и исходная вода (1 ч.)
6	пермеат (2 ч.) и исходная вода (1 ч.)
7	пермеат (2 ч.) и исходная вода (1 ч.)
8	пермеат (1 ч.) и исходная вода (1 ч.)
9	вода после фильтра обезжелезивания
10	вода после фильтра обезжелезивания
11	исходная вода
12	исходная вода

Полученные экспериментальные данные характеризуются разбросом значений между соседними записями, обусловленным погрешностями преобразования физических величин в первичных и вторичных преобразователях расходомера и тензомодуля. Поэтому, при обработке данных, использовались средние значения интервала между двумя предыдущими и двумя последующими значениями величины, участвующей в расчетах. Для сглаживания зависимости изменения расхода от накопленного объема фильтрата при определении ОКИ использовались средние значения десяти предыдущих значений величины (скользящее среднее), прямолинейная часть зависимости для расчета ОКИ определялась визуально.

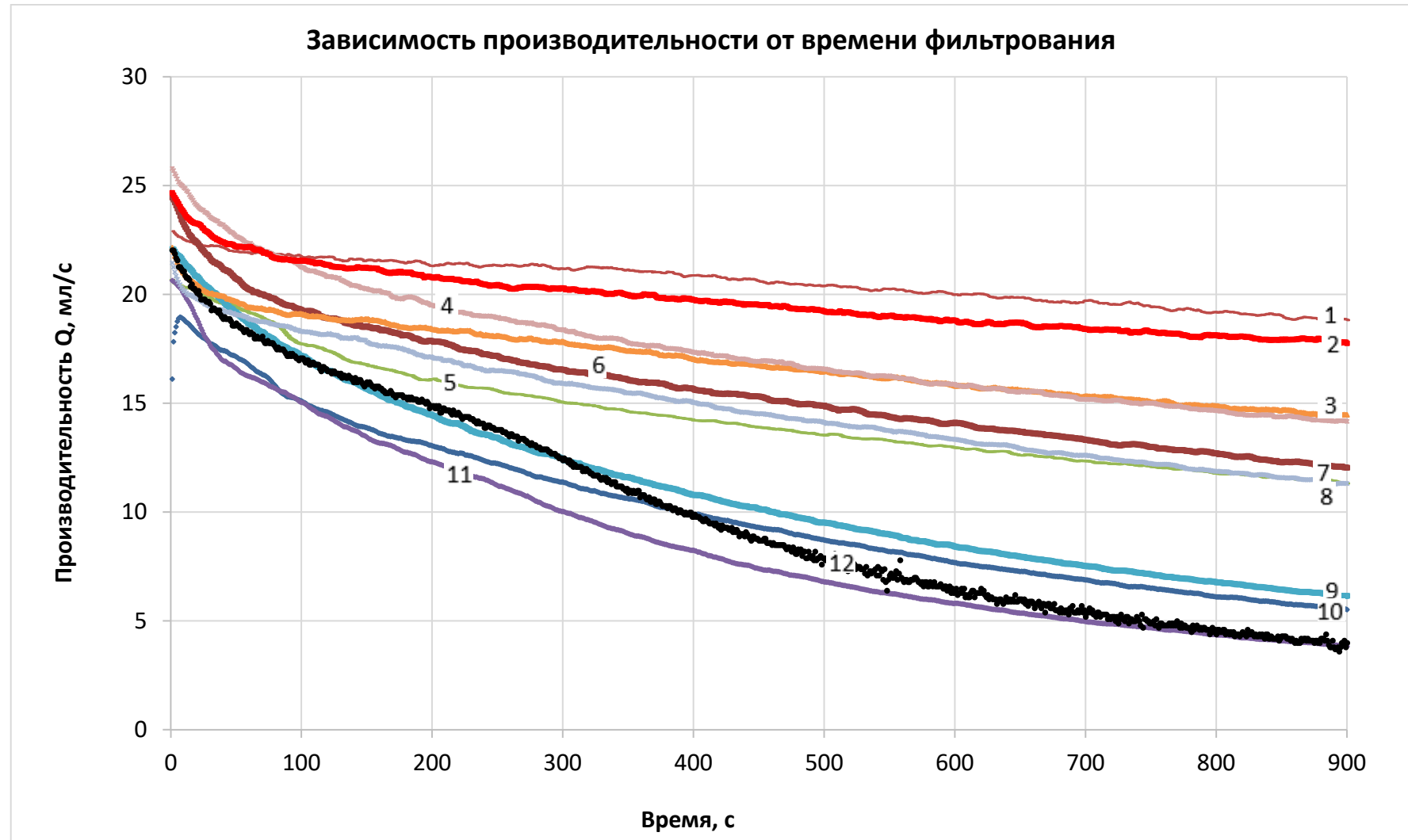


Рисунок 22 - Зависимость производительности тестовой мембраны от времени фильтрования

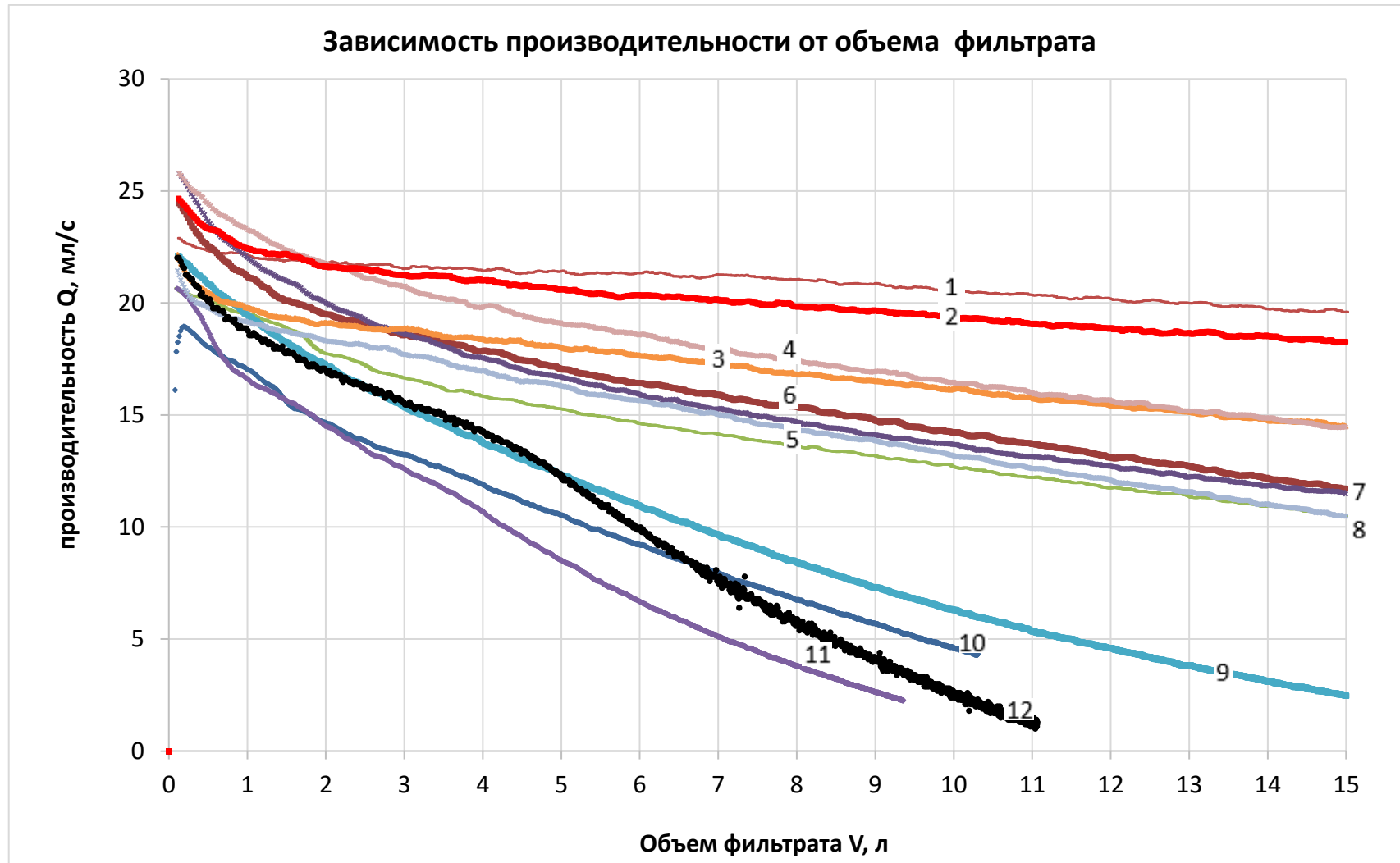


Рисунок 23 - Зависимость производительности тестовой мембраны от объема фильтрата

По полученным данным для всех экспериментов были рассчитаны значения SDI_5 , SDI_{10} , SDI_{15} (таблица 5). Вопреки предположению о равенстве этих трех показателей для одного и того же эксперимента, которое следует из определения параметра, разница SDI_5 и SDI_{15} составляет в среднем 75% и находится в диапазоне 16 – 110%.

Таблица 5 – Результаты определения значений SDI

№	SDI_5	SDI_{10}	SDI_{15}	$\Delta (SDI_5 / SDI_{15}), \%$
1	1,50	1,15	1,15	44
2	2,40	1,85	1,23	30
3	2,20	2,19	1,90	94
4	5,00	3,44	2,78	16
5	5,29	3,59	2,96	80
6	5,81	3,89	3,17	79
7	4,38	3,42	2,96	83
8	7,50	4,74	3,57	48
9	8,57	6,13	4,78	10
10	7,83	5,88	4,72	79
11	10,57	7,28	5,48	66
12	8,64	7,34	5,74	93

В совокупности с экспериментально установленной зависимостью производительности тестовой мембраны от времени фильтрования это еще подтверждает изначальную предпосылку о том, что коллоидный индекс по стандартной методике является очень грубой линейной аппроксимацией зависимости $Q(t)$.

По полученным экспериментальным данным были определены значения коллоидного индекса, полученные на основе данных о мгновенном расходе (по расходомеру) и накопленной массе фильтрата (таблица 6).

Таблица 6 – Результаты определения SDI весовым и объемным методом

№	SDI ₅		SDI ₁₀		SDI ₁₅		Δ (SDI ₅ расход / SDI ₅ масса), %	Δ (SDI ₁₀ расход / SDI ₁₀ масса), %	Δ (SDI ₁₅ расход / SDI ₁₅ масса), %
	расход	масса	расход	масса	расход	масса			
1	1,50	1,60	1,15	1,20	1,15	1,23	-6	-4	-7
2	2,40	2,61	1,85	1,92	1,23	1,37	-8	-4	-10
3	2,20	2,14	2,19	2,19	1,90	1,76	3	0	8
4	5,00	5,19	3,44	3,75	2,78	2,86	-4	-8	-3
5	5,29	4,85	3,59	3,42	2,96	2,79	9	5	6
6	5,81	5,33	3,89	3,71	3,17	3,09	9	5	3
7	4,38	4,52	3,42	3,51	2,96	3,03	-3	-3	-2
8	7,50	7,10	4,74	4,59	3,57	3,49	6	3	2
9	8,57	8,00	6,13	5,86	4,78	4,59	7	5	4
10	7,83	7,73	5,88	5,71	4,72	4,57	1	3	3
11	10,57	10,00	7,28	6,99	5,48	5,27	6	4	4
12	8,64	8,10	7,34	7,02	5,74	5,50	7	5	4

Как видно, отклонение рассчитанных значений коллоидного индекса на основе данных о мгновенном расходе (по расходомеру) и накопленной массе фильтрата отличаются в среднем на $\pm 5\%$. Такой уровень отклонения сравним с относительной погрешностью общепромышленных расходомеров крыльчатого типа, что позволяет сделать вывод об идентичности и достоверности данных, полученных обоими этими способами. Способ измерения коллоидного индекса при помощи расходомера является более простым с точки зрения аппаратного оформления и более устойчивым к внешним воздействиям и аккуратности при проведении измерения.

Ввиду небольшого отклонения дальнейшие результаты экспериментов приводятся на основе измерения мгновенного расхода.

Результаты измерений $Q(t)$ показали резкое снижение расхода воды в течение промежутка времени $t_0 < 100$ с., что указывает на зависимость значения SDI от этого параметра. Для ряда экспериментов был оценен вклад начального

времени отсчета t_0 на итоговый результат вычисления значения коллоидного индекса (таблица 7).

Таблица 7 – Влияние времени начала отсчета на значение SDI

Проба	t_0 , с	SDI ₁₅	Δ
пермеат (1 ч.) и исходная вода (1 ч.)	0	3,26	0,59
	10	3,10	0,43
	20	2,95	0,28
	30	2,88	0,21
	40	2,73	0,06
	50	2,73	0,06
	60	2,73	0,06
	70	2,65	-0,02
	80	2,67	0,00
	90	2,67	0,00
	100	2,67	0,00
исходная вода	0	5,45	0,26
	10	5,41	0,22
	20	5,33	0,14
	30	5,35	0,16
	40	5,28	0,09
	50	5,28	0,09
	60	5,25	0,06
	70	5,24	0,05
	80	5,24	0,05
	90	5,22	0,03
	100	5,19	0,00

В зависимости от содержания коллоидных частиц стабилизация результатов расчета в пределах $\pm 2\%$ происходит через 30-40 сек., что не учитывается стандартной методикой измерения коллоидного индекса, что вносит искажение в получаемое значение, а следовательно, может влиять на прогнозы устойчивой работы установок обратного осмоса. Учитывая этот факт, был проведен расчет значений коллоидного индекса SDI_5 , SDI_{10} , SDI_{15} с пропуском первых 50 сек. измерения (таблица 8).

Таблица 8 – Значения SDI с временем отсчета $t_0 = 50$ с

№	$SDI_{5(0)}$	$SDI_{5(50)}$	$SDI_{10(0)}$	$SDI_{10(50)}$	$SDI_{15(0)}$	$SDI_{15(50)}$	Δ ($SDI_{5(0)}$ - $SDI_{5(50)}$)	Δ ($SDI_{10(0)}$ - $SDI_{10(50)}$)	Δ ($SDI_{15(0)}$ - $SDI_{15(50)}$)
1	1,50	1,40	1,15	1,15	1,15	1,05	0,1	0	0,1
2	2,40	2,31	1,85	1,48	1,23	1,31	0,09	0,37	-0,08
3	2,20	2,07	2,19	2,12	1,90	1,85	0,13	0,07	0,05
4	5,00	4,14	3,44	3,03	2,78	2,52	0,86	0,41	0,26
5	5,29	4,57	3,59	3,25	2,96	2,75	0,72	0,34	0,21
6	5,81	4,38	3,89	3,24	3,17	2,79	1,43	0,65	0,38
7	4,38	3,64	3,42	3,25	2,96	2,75	0,74	0,17	0,21
8	7,50	5,45	4,74	3,85	3,57	3,03	2,05	0,89	0,54
9	8,57	8,00	6,13	5,85	4,78	4,64	0,57	0,28	0,14
10	7,83	7,76	5,88	5,83	4,72	4,69	0,07	0,05	0,03
11	10,57	9,49	7,28	6,90	5,48	5,29	1,08	0,38	0,19
12	8,64	8,80	7,34	7,31	5,74	5,74	-0,16	0,03	0

Из полученных данных видно, что наибольшее отклонение значения коллоидного индекса в образцах воды со средним содержанием коллоидных частиц - $SDI_{15(50)}$ находится в диапазоне от 2,52 до 4,64, а максимальная величина отклонения составляет 0,54 ед., что является существенной погрешностью измерения (17,8 % от рассчитанного значения). Из полученных значений $SDI_{15(50)}$ можно сделать вывод о том, что вода с составом № 11 и № 12 не подходит для длительной работы обратноосмотических мембран и требует предварительной подготовки.

Для определения величины обобщенного коллоидного индекса на зависимостях $Q(V)$ выделялся прямолинейный участок зависимости и определялся тангенс его наклона (рисунки 24 - 26).

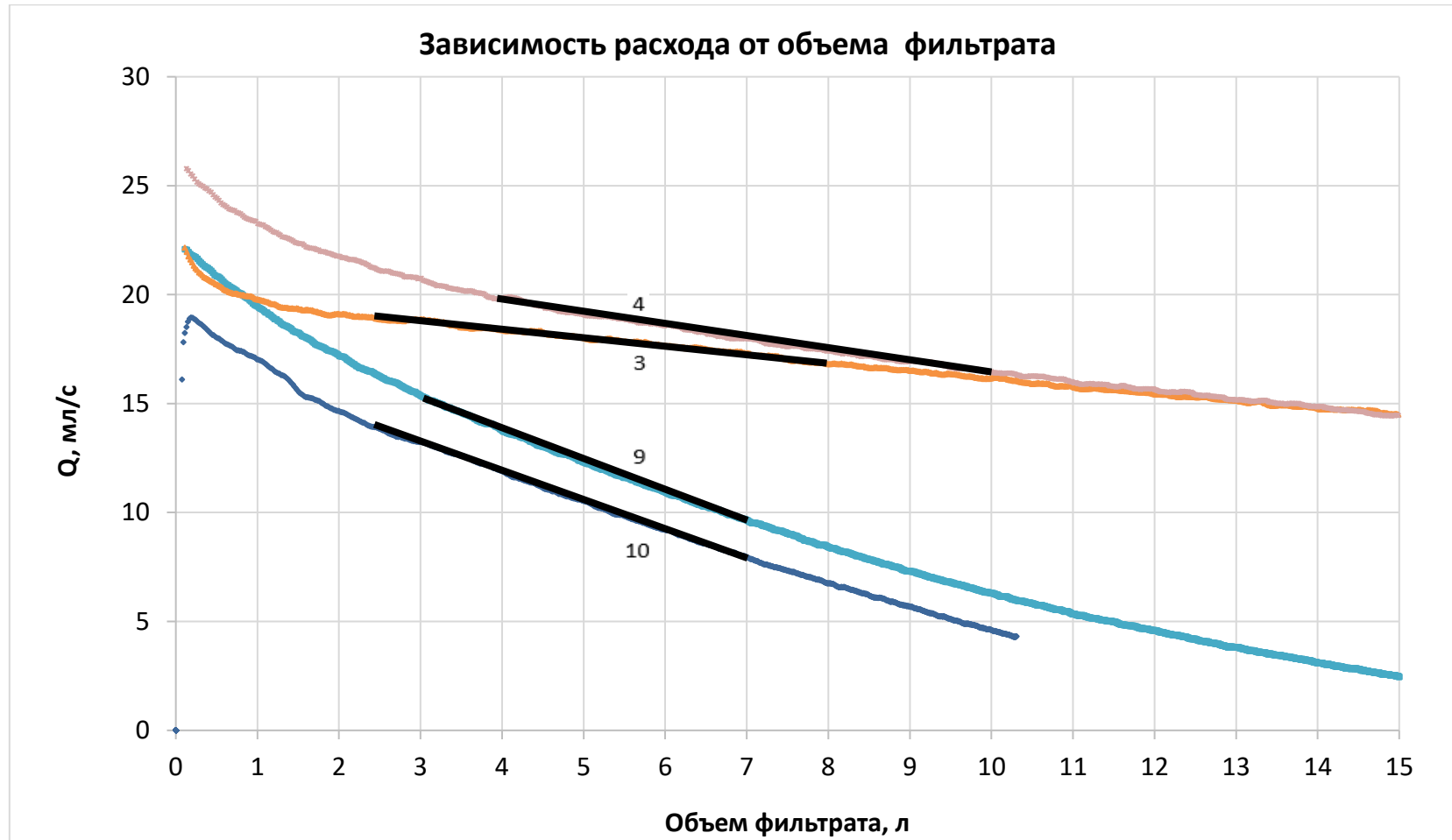


Рисунок 24 - Линейные участки зависимости расхода от объема фильтрата для определения ОКИ для составов воды №№ 3, 4, 9, 10

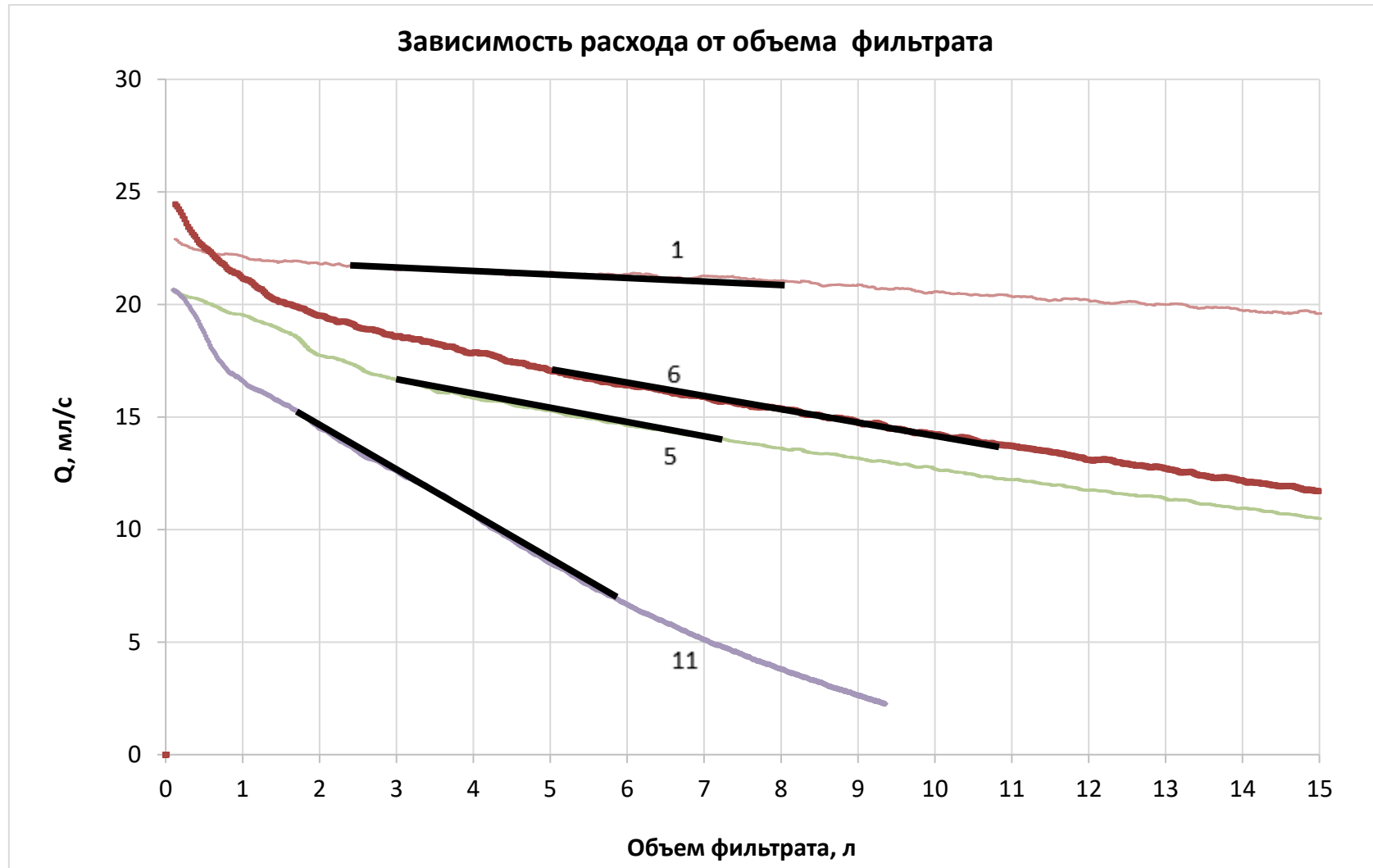


Рисунок 25 - Линейные участки зависимости расхода от объема фильтрата для определения ОКИ для составов воды №№ 1, 5, 6, 11

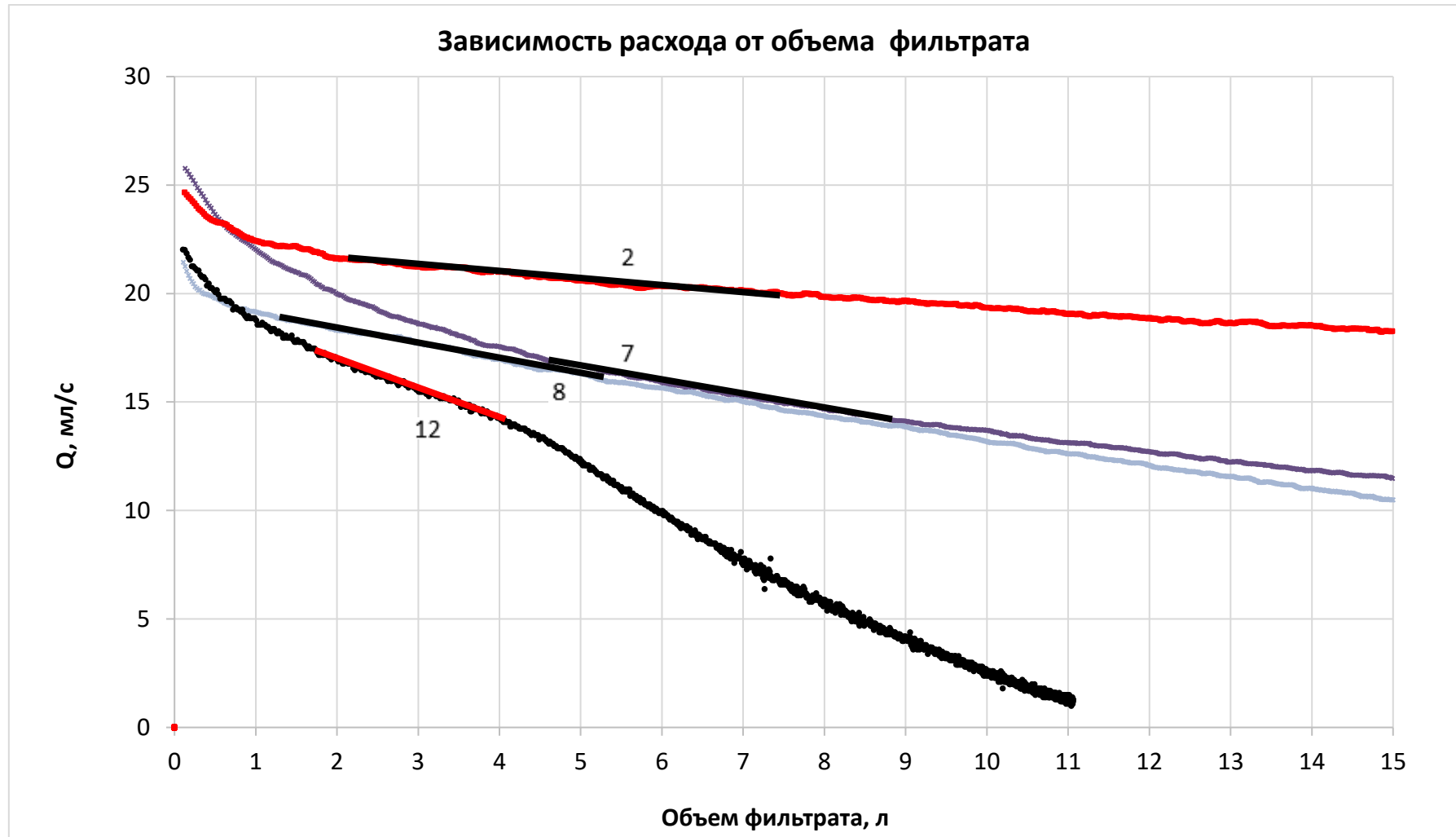


Рисунок 26 - Линейные участки зависимости расхода от объема фильтрата для определения ОКИ для составов воды №№ 2, 7, 8, 12

Таблица 9 - Значения ОКИ, SDI и MFI

№	ОКИ	SDI _{15 (50)}	MFI, с/л ²
1	0,84	1,05	0,03
2	1,74	1,31	0,92
3	2,16	1,85	1,02
4	3,72	2,52	2,14
5	2,88	2,75	2,73
6	3,30	2,79	2,41
7	4,50	2,75	2,60
8	3,42	3,03	2,92
9	9,12	4,64	7,49
10	7,80	4,69	10,67
11	11,04	5,29	11,60
12	8,28	5,74	5,66

По данным расчетов (таблица 9) видно, что вода из экспериментов №№ 9-12 не подходит для подачи воды на обратноосмотические мембраны по ранее установленному критерию $ОКИ \leq 5.13$, что для проб воды с составом №№11-12 подтверждается значением SDI_{15} . Для дополнительной проверки были рассчитаны значения модифицированного индекса загрязнений MFI, как и значения ОКИ, для проб воды №№9-12 показали непригодность для подачи на обратноосмотические мембраны (критерий пригодности $MFI \leq 4$ с/л²). Из чего можно сделать вывод, что оценка пригодности воды по значению обобщенного коллоидного индекса ОКИ является более точной, чем привычная оценка по значению SDI_{15} .

3.6 Выводы по главе

1. Апробирована предложенная методика определения обобщенного коллоидного индекса на воде с разным содержанием коллоидных частиц, по итогам которой экспериментальным путем установлена состоятельность теоретических выводов, лежащих в ее основе. Установленное предельное значение $ОКИ = 5.13$, как критерий

пригодности воды для подачи на обратноосмотические мембраны, подтверждено критериями пригодности по значениям коллоидного индекса SDI_{15} и модифицированного индекса загрязняемости MFI.

2. По полученным значениям зависимостям и значениям SDI_5 , SDI_{10} , SDI_{15} подтверждено нелинейное протекание процесса фильтрации воды через тестовую мембрану, что подтверждает изначальное предположение о том, что стандартная методика определения коллоидного индекса SDI_{15} является грубой аппроксимацией зависимости $Q(t)$ и чем больше коллоидных частиц в воде, тем грубее такая аппроксимация.
3. Проведено сравнение экспериментально полученных значений коллоидного индекса по стандартной методике и обобщённого коллоидного индекса, определённых по расходомеру и по объёму фильтрата, которое показало среднее расхождение между полученными значениями SDI_5 , SDI_{10} , SDI_{15} , ОКИ составляет не более $\pm 5\%$, что является допустимым отклонением в практическом применении. Это позволяет с уверенностью использовать приборы для измерения мгновенного объемного расхода для определения значений коллоидных индексов воды в установках с меньшими габаритами и большей устойчивостью к внешним воздействиям, нежели чем при определении индексов по накопленной массе фильтрата.
4. Обнаружено резкое падение производительности тестовой мембраны на всех испытанных образцах воды, которое вносит существенный вклад в итоговое значение коллоидного индекса воды SDI_5 , SDI_{10} , SDI_{15} (до 2,05 для SDI_5 и до 0,54 для SDI_{15}) что не учитывается стандартной методикой измерения. Проведено сравнение значений SDI_{15} при смещении начала измерений в диапазоне от 0 до 100 сек. для двух разных типов вод и установлено, что стабилизация значений в пределах $\pm 2\%$ происходит через 30-40 сек. от начала измерений. Предложено модифицировать стандартную методику измерения

коллоидного индекса SDI для учета наблюдаемого явления путем сдвига начала измерений на 50 сек. от момента подачи пробы на тестовую мембрану.

Обобщенный коллоидный индекс имеет под собой фундаментальную основу, а не феноменологическое представление о процессе фильтрования воды в случае стандартной методики определения коллоидного индекса. Обобщенный коллоидный индекс $\frac{dQ}{dV}$ непосредственно связан с количеством коллоидных частиц, содержащихся в воде, так как является зависимостью от профильтрованного объема воды. ОКИ, как способ оценки пригодности воды для подачи на обратноосмотические мембраны, показал свою состоятельность на разных типах вод. Однако, предельное значение показателя ОКИ = 5,13 было рассчитано из предположения о линейном падении производительности. В дальнейших исследованиях необходимо провести определение обобщенного коллоидного индекса на большем количестве составов воды и уточнить предельное значение ОКИ для подачи на обратноосмотические мембраны, путём сравнения полученных значений со значениями SDI₁₅ и MFI. Также необходимо предложить универсальный способ математической обработки массива полученных экспериментальных данных для точного нахождения линейной части зависимости $\frac{dQ}{dV}$ взамен визуального определения. Это позволит создать автоматизированные комплексы для безошибочного определения как стандартных индексов, так и предложенного обобщенного коллоидного индекса без участия квалифицированного персонала.

ГЛАВА 4. ОСОБЕННОСТИ ОБЕССОЛИВАНИЯ ВОДЫ В КОМБИНИРОВАННЫХ СИСТЕМАХ ВОДОПОДГОТОВКИ

В четвертой главе представлено описание распространённого способа получения глубоко обессоленной воды в системах водоподготовки, основанного на комбинации процесса обратного осмоса в качестве первой ступени обессоливания и ионного обмена в качестве второй, приведены преимущества этого способа, приведены результаты экспериментального исследования процесса регенерации катионита в такой системе.

4.1 Системы глубокого обессоливания воды на основе комбинации процессов обратного осмоса и ионного обмена

Обратноосмотические мембранные технологии получили широкое промышленное применение для обессоливания воды. Одноступенчатые конфигурации установок обратного осмоса, обеспечивающие степень обессоливания 98-98,5%, применяются для частичного удаления солей. Характерные значения удельной электропроводности (далее - УЭП) пермеата таких установок составляют 15-20 мкСм/см при обработке воды с исходной УЭП 500-700 мкСм/см. Однако, полученный пермеат обладает ограниченной применимостью в технологических процессах вследствие относительно высокого содержания минеральных примесей.

Для достижения более высоких показателей очистки применяют многоступенчатые схемы обработки. Введение второй ступени обратного осмоса, работающей на пермеате первой ступени, позволяет получить воду с УЭП менее 1 мкСм/см, что существенно расширяет область её промышленного использования. Как демонстрируется в исследовании [88], двухступенчатые системы эффективны для подготовки подпиточной воды котлов среднего давления.

Дальнейшее увеличение количества ступеней обессоливания не обеспечивает значительного улучшения качества пермеата. Согласно данным работы [89], при обработке морской воды с УЭ 59000 мкСм/см:

- первая ступень обеспечивает УЭ пермеата 280 мкСм/см;
- вторая ступень снижает этот показатель до 26 мкСм/см;
- третья ступень демонстрирует незначительное улучшение до 12 мкСм/см.

Для поверхностных вод разница в качестве пермеата между ступенями будет менее выраженной. На основании проведенного анализа можно заключить, что в большинстве случаев экономически целесообразно ограничиваться двухступенчатой схемой очистки, поскольку дальнейшее увеличение количества ступеней не приводит к существенному улучшению качества воды при значительном росте капитальных и эксплуатационных затрат.

Для получения обессоленной воды с УЭП менее 1 мкСм/см применяют несколько способов:

- традиционные системы обессоливания на основе двух или трех ступеней очистки воды в ионообменных фильтрах;
- мембранные системы обессоливания на основе двухступенчатых установок обратного осмоса с последующей доочисткой воды на установках электродеионизации;
- комбинированные системы обессоливания с мембранными установками на первых ступенях и ионообменные фильтры для глубокого обессоливания полученной воды.

Комбинированные системы обессоливания представляют собой технологически продвинутый подход, интегрирующий преимущества мембранных и ионообменных технологий. Данные системы сочетают экологическую эффективность мембранных установок, характеризующихся минимальным потреблением реагентов в процессе эксплуатации, с исключительной способностью ионообменных установок обеспечивать

стабильно высокое качество очищенной воды с удельной электропроводностью менее 0,5 мкСм/см и лучше.

Ключевым технологическим преимуществом комбинированных систем является оптимальное распределение стадий очистки: обратноосмотические мембраны удаляют 98-99% растворенных солей из исходной воды, в то время как на долю ионообменной стадии, требующей использования реагентов для регенерации, приходится всего 1-2% солей. Такое распределение нагрузок позволяет значительно сократить объемы используемых химических реагентов и уменьшить количество сточных вод, образующихся в процессе регенерации.

Комбинированные системы обессоливания приобретают все большее распространение в различных отраслях промышленности благодаря своим технологическим и экологическим преимуществам. Данные системы успешно интегрируют мембранные и ионообменные технологии, что позволяет достичь высокой степени очистки воды при значительном снижении эксплуатационных расходов и минимизации воздействия на окружающую среду.

Технологически такие системы могут быть реализованы на основе одно- или двухступенчатых установок обратного осмоса для первичной деминерализации с последующей глубокой доочисткой на Н-ОН фильтрах или установках финишной ступени деминерализации (фильтры смешанного действия, ФСД). Подобные технологические решения успешно внедрены и эксплуатируются на ряде крупных промышленных и энергетических объектов, включая ТЭЦ-21, ТЭЦ-22, ТЭЦ-23 в Москве, Ставропольскую ГРЭС, Невинномысскую ГРЭС, Шатурскую ГРЭС, а также на производственных мощностях ПАО «Акрон» в Великом Новгороде.

Процесс регенерации ионообменных смол в таких системах осуществляется с использованием стандартных реагентов - натриевой щелочи и серной кислоты. Типичный процесс регенерации включает применение 4% масс. раствора щелочи и 3-5% масс. раствора серной кислоты. Процесс

регенерации осуществляется методом одноступенчатого пропуска раствора постоянной концентрации через фильтр с ионообменной смолой, что обеспечивает эффективное восстановление её емкости поглощения.

Такая технологическая схема позволяет достичь баланса между эксплуатационной эффективностью и экологической безопасностью, обеспечивая при этом стабильно высокое качество обессоленной воды с удельной электропроводностью менее 0,5 мкСм/см. Однако, процесс обработки воды на ионообменных смолах в традиционных и комбинированных схемах имеет принципиальное различие, заключающееся в динамике поглощения ионов смолами. Рассмотрим это различие на примере катионообменной смолы.

4.2 Экспериментальное определение динамики регенерации катионита в комбинированной системе обессоливания

Экспериментальная часть проводилась на действующей ВПУ с параллельноточным Н-фильтром, переведенным на противоток без зажатия слоя с предварительным сбросом водяной подушки, схема которой представлена на рисунке 27. При штатной регенерации 4% раствором H_2SO_4 наблюдалась загипсовка зерен катионита, рабочая обменная емкость не превышала 550 мг-экв/л.

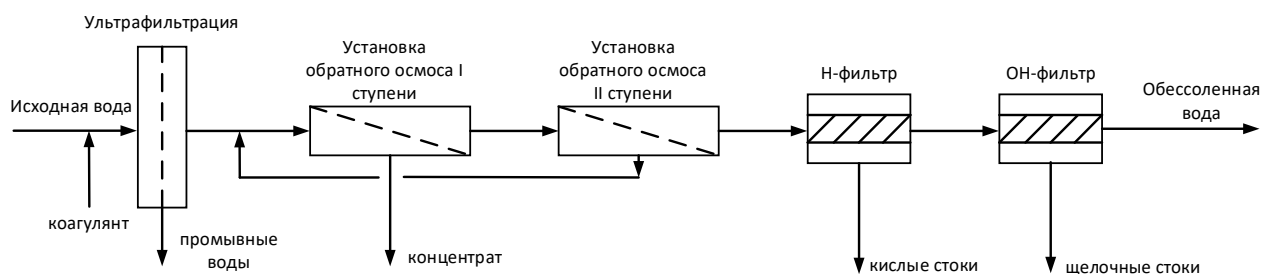


Рисунок 27 - Схема системы обессоливания

Анализ состава сорбированных ионов выполнен на пробе катионита объемом 5 л, отобранной из середины слоя катионита перед плановой регенерацией после обнаружения факта проскока ионов натрия. Для

количественного определения общего содержания ионов жесткости, сорбированных на катионите, проводили регенерацию соляной кислотой. Выбор соляной кислоты в качестве регенеранта обусловлен ее преимуществами перед серной кислотой: более высокой эффективностью регенерации и исключением риска образования нерастворимых осадков (сульфат кальция обладает ограниченной растворимостью, в отличие от хорошо растворимого хлорида).

Регенерация проводилась следующим образом: 1 л ионообменной смолы был помещён в колонку и подвергнут регенерации 10% масс. соляной кислоты. Расчетная обменная емкость катионита принималась равной 1000 мг-экв/л. От этой ёмкости количество кислоты взято в 4-х кратном избытке для наиболее полного вытеснения поглощенных ионов. Регенерационный раствор пропусклся снизу-вверх с предварительным сбросом водяной подушки. Скорость пропуска раствора составляла 1,5-2 м/ч для увеличения времени контакта. Первая проба регенеранта отбиралась после пропуска одного колоночного объёма V_c , остальные через $0,5 V_c$, в каждой пробе регенерационного раствора титриметрическим способом определяли общую жесткость после предварительной нейтрализации раствором щелочи до $pH = 7 \pm 0.2$ ед. В таблице 10 приведены полученные значения общей жёсткости в пробах:

Таблица 10 - Концентрации ионов общей жесткости в пробах

№ пробы	Объем регенеранта, колоночных объемов	Жесткость общая J_0 , мг-экв/л
1	$1,0 V_c$	123
2	$1,5 V_c$	115
3	$2,0 V_c$	172
4	$2,5 V_c$	149
5	$3,0 V_c$	33
6	$3,5 V_c$	24

Весь объём регенерационного раствора собирался в ёмкость, из которой после перемешивания была отобрана усредненная проба. Анализ усредненной пробы показал, что в ней содержится 85 мг-экв/л солей жёсткости, т.е. всего с 1 л катионита было вымыто 340 мг-экв ионов жесткости. Если принять, что рабочая обменная ёмкость катионита составляет 1000 мг-экв/л, то чуть более трети всех сорбированных ионов составляют ионы солей жёсткости, что является нехарактерным для Н-фильтров второй ступени, т.к. они работают в основном на поглощение ионов натрия.

Очевидно, что ионная нагрузка в фильтре завышена. Вытесненное количество ионов солей жёсткости при регенерации соляной кислотой оказалось в 3,5 раза больше, чем при штатной регенерации 4% раствором серной кислоты, взятой с трёхкратным избытком относительно регламентной обменной ёмкости катионита 526 мг-экв/л и в 2 раза больше, чем при регенерации двумя порциями серной кислоты 1,5 % масс. и 4 % масс. взятой с 4-х кратным избытком относительно расчётной обменной ёмкости 700 г-экв/м³. Таким образом, при регенерации в штатном режиме в катионите наблюдается значительное (в условиях длительного фильтроцикла) накопление солей жёсткости, которое приводит к преждевременному проскоку ионов натрия и получению фильтрата неприемлемого качества.

Для проверки эффективности регенерации колонка с катионитом была отмыта и введена в работу в паре с анионитом. Электропроводность исходной воды составила 6-8 мкСм/см, электропроводность фильтрата при скорости фильтрации 12 м/ч составила 0,35 мкСм/см, что говорит о качественно проведённой регенерации. Таким образом, рабочая обменная ёмкость катионита может быть существенно выше текущей эксплуатационной. При полной обменной ёмкости 1600 мг-экв/л, рабочая обменная ёмкость может составить не менее 1000-1200 мг-экв/л.

Для поиска оптимального режима регенерации был проведен эксперимент по регенерации катионита тремя порциями серной кислоты.

Принята расчетная обменная ёмкость катионита 1200 мг-экв/л, относительно этой величины взят четырёхкратный избыток кислоты. Для улучшения качества регенерации и исключения загипсовки ионита, регенерационный раствор был разделен на три части. Первый объём кислоты с концентрацией 1,0 % масс., второй - 4 % масс., третий – 8% масс. Регенерационный раствор пропусклся снизу-вверх со скоростью 1,5-2 м/ч с предварительным сбросом водяной подушки. Регенерация происходила в три этапа с нарастающей концентрацией кислоты, данные по каждому этапу представлены в таблице 11.

Таблица 11. Параметры этапов пропуска регенерационного раствора

№ этапа	Концентрация серной к-ты, % масс.	Кол-во серной кислоты, мг-экв.	Объем рег. раствора, л.
1	1	800	3,92
2	4	1900	3,32
3	8	2100	1,28

Пробы на жёсткость отбирались через $0,5 V_c$, (первая через $1 V_c$). Результаты измерений концентрации ионов жесткости представлены на рисунке 28.



Рисунок 28 - Динамика вытеснения солей жёсткости из пробы катионита раствором серной кислоты нарастающей концентрацией

Из графика на рисунке 28 видно, что при пропуске 1%-ого раствора, наблюдается максимум на уровне 27 мг-экв/л, после пропуски около $2,0 V_c$ концентрация начинает снижаться до 9 мг-экв/л. Это говорит о достижении наибольшей степени регенерации при данной концентрации кислоты. Резкое, почти пятикратное, повышение концентрации жёсткости в регенерате после пропуски 4%-ого раствора говорит о том, что процесс регенерации не закончился на предыдущей стадии и при увеличении концентрации кислоты продолжился с новой силой.

Далее, при пропуске 4% раствора кислоты, жёсткость стабилизируется на уровне 50 мг-экв/л, после чего скачкообразно увеличивается до 66 мг-экв/л при регенерации 8% раствором кислоты. Далее фиксируется снижение жёсткости в регенерате. В пробах №9 и №10, а также №13 и №14 наблюдалось выпадение осадка через 30-40 мин после отбора. Сбор наиболее концентрированной части регенерата показал, что в процессе регенерации вытеснено 274 мг-экв солей жёсткости, что близко к значению, полученному при регенерации соляной кислотой (340 мг-экв). Отмывка и включение колонки в работу в паре с анионитом дало электропроводность фильтрата на уровне 0,2 мкСм/см при исходной 10 мкСм/см, что является хорошим результатом для фильтров второй ступени.

На основе полученных данных был скорректирован режим регенерации катионообменного фильтра, который апробировали на фильтре диаметром 3400 мм с объемом загрузки 9000 л., из которого брали пробу катионита для исследований в колонке. Для проведения ступенчатой регенерации приняты следующие условия:

- рабочая обменная ёмкость катионита принята равной 1000 мг-экв/л;
- взят четырёхкратный избыток кислоты от рабочей обменной емкости;
- концентрация серной кислоты первой порции 1,5 % масс., второй – 4 % масс., третьей – 6 % масс., скорость пропуски раствора в противотоке – 2,2 м/ч.

В ходе регенерации производился отбор проб, в которых на атомно-абсорбционном спектрометре определяли концентрации ионов кальция, магния, натрия и железа. Результаты анализов приведены на рисунке 29.

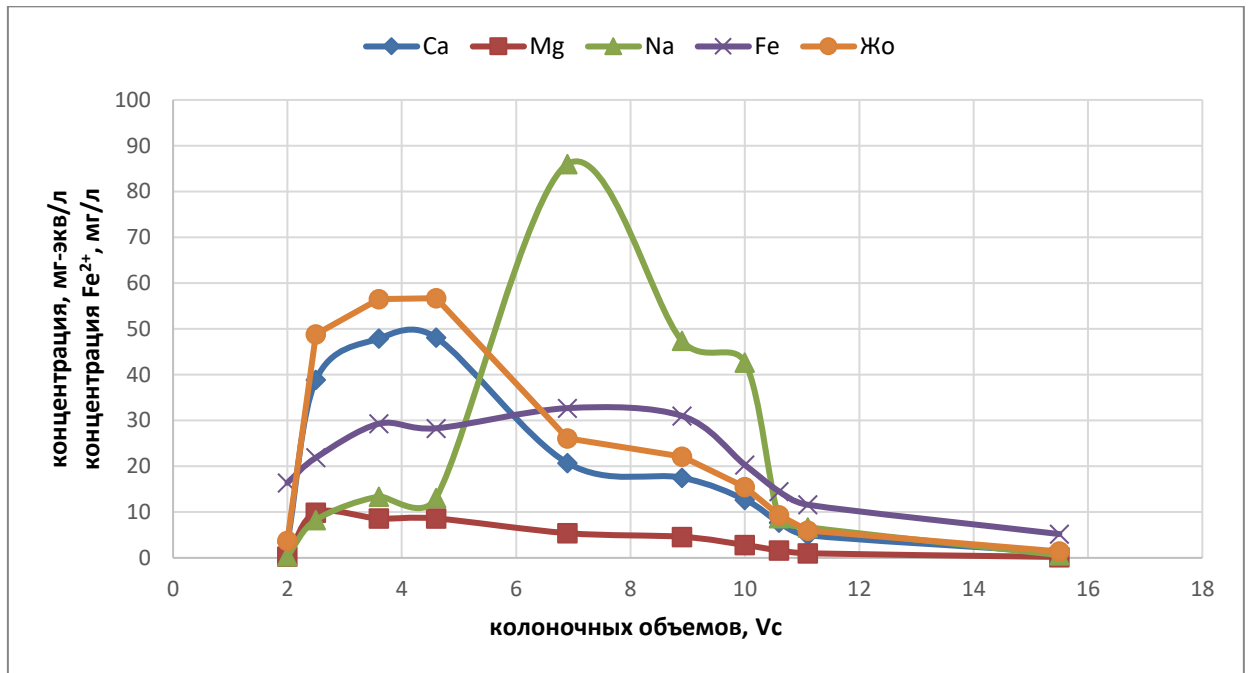


Рисунок 29 - Выходные кривые регенерации катионита в промышленном фильтре

Для наглядности на рисунке 30 приведено количество десорбированных ионов, из которого видно, что количество вытесненных ионов натрия и ионов жесткости практически одинаково.

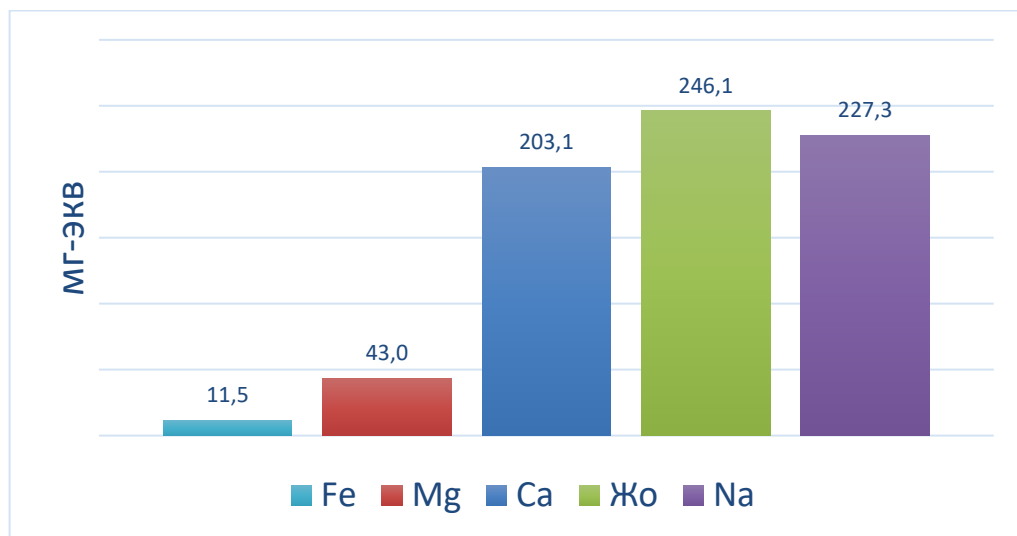


Рисунок 30 - Общее количество вытесненных в ходе регенерации катионов

4.3 Выводы по главе

Полученные результаты показывают важное отличие в характере работы ионообменных фильтров в традиционных и комбинированных схемах обессоливания воды.

В типичной поверхностной воде, которая подается на систему обессоливания, соотношение содержания эквивалентов ионов натрия и жесткости составляет 1:(4...6). На первой ступени обессоливания в слое сильнокислотного катионита при поглощении ионов происходит их фракционирование из-за разной селективности катионита к указанным ионам – ионы жесткости имеют коэффициент селективности в 3 раза больше, чем ионы натрия [90].

Ионообменный фильтр 1 ступени отключают при снижении кислотности фильтрата на 0,3 – 0,5 мг-экв/л относительно начального значения, при превышении рабочей обменной емкости появляется проскок ионов натрия. Таким образом, на первой ступени фильтров обессоливания практически полностью удаляются ионы кальция и магния, в то время как содержание ионов натрия составляет 1-1,5 мг/л. Катионнообменный фильтр второй ступени работает в основном на удаление оставшихся ионов натрия.

В пермеате установки обратного осмоса первой ступени комбинированной системы для поверхностной воды происходит снижение концентрации ионов натрия в 100 раз, содержание ионов кальция и магния – в 200 раз. На второй ступени обратного осмоса концентрация ионов натрия падает еще в 10-20 раз, ионов жесткости – в 30-50 раз. Суммарно, на двух ступенях обратноосмотических мембран, содержание ионов натрия уменьшается в 2000 раз, ионов жесткости – в 10 000 раз, и итоговое соотношение эквивалентов ионов натрия и жесткости в пермеате двухступенчатой установки обратного осмоса составляет 1 : 1...1,5.

Таким образом, катионитовый фильтр, установленный в комбинированной схеме обессоливания воды, работает на воде с близким

соотношением количества ионов кальция и натрия в отличие от традиционной схемы обессоливания на ионитах.

Установленные в экспериментальной части работы параметры регенерации (необходимый избыток регенеранта, концентрации на этапах регенерации) относятся к конкретной рассматриваемой системе обессоливания и требуют уточнения при проектировании, наладке, техническом перевооружении комбинированных систем обессоливания.

На основе полученных данных можно сделать несколько важных практических выводов для проектирования и эксплуатации ионообменных фильтров в комбинированных системах обессоливания:

- регенерацию катионита серной кислотой необходимо проводить ступенчато, применяя на первом этапе раствор с концентрацией не более 1,5 % масс. для исключения образования гипса на поверхности гранул катионита и вывода его из работы;
- при техническом перевооружении для катионитовых фильтров в комбинированных ВПУ необходимо определять дозу регенеранта, достаточную для вытеснения ионов жесткости вместо использования нормативных значений ввиду возможной неоптимальной конструкции фильтра в новом месте технологической цепочки.

Проведенный анализ демонстрирует существенные различия в работе ионообменных фильтров при использовании традиционных и комбинированных систем обессоливания, что обусловлено существенным отличием ионного состава воды после мембранных ступеней очистки и первой ступени ионообменных фильтров. В традиционных схемах обработки поверхностных вод характерное соотношение эквивалентов ионов натрия и жесткости составляет 1:(4-6), тогда как в комбинированных системах после двухступенчатого обратного осмоса это соотношение изменяется до 1:(1-1,5).

Реализация указанных мер позволяет предотвратить загипсовку зерен катионита, преждевременное превышение расчетной обменной емкости катионита и обеспечить стабильное получение обессоленной воды.

ГЛАВА 5. УГЛЕКИСЛОТА В СИСТЕМАХ ОБЕССОЛИВАНИЯ НА ОСНОВЕ ОБРАТНОГО ОСМОСА

В пятой главе описано влияние углекислоты на качество получаемой обессоленной воды в системах обратного осмоса, представлен обзор способов удаления углекислоты из воды, предложен эффективный физико-химический способ ее удаления в баромембранных системах, приведены преимущества этого способа и результаты применения в промышленных установках обратного осмоса.

5.1 Влияние углекислоты на глубину обессоливания воды в двухступенчатом обратном осмосе

Углекислый газ, присутствующий в воде, свободно проникает через полупроницаемые мембраны благодаря своей низкой молекулярной массе и отсутствию заряда. Как и другие инертные растворенные газы, углекислота проходит через мембрану беспрепятственно. По данным авторов [91] у ацетатцеллюлозных мембран селективность по углекислоте составляет менее 10%. Это фундаментально отличает CO_2 от ионизованных загрязнителей, которые эффективно задерживаются мембраной. При растворении в воде углекислый газ образует угольную кислоту (H_2CO_3), которая диссоциирует с образованием ионов бикарбоната (HCO_3^-) и карбоната (CO_3^{2-}), что существенно влияет на pH воды. Ионизированные формы углекислоты в воде хорошо задерживаются обратноосмотической мембраной, в то время как растворённый углекислый газ свободно проходит через неё. После обратноосмотической очистки pH воды снижается, что связано с преобладанием углекислоты над карбонат-ионом и гидрокарбонат-ионом.

Наличие большого количества углекислоты в пермеате установок обратного осмоса увеличивает скорость коррозии трубопроводов и

емкостного оборудования, изготовленного из углеродистой стали, требует введения дополнительных стадий очистки при необходимости получения обессоленной воды с низкой УЭП, а также увеличивает затраты на эксплуатацию последующих ступеней очистки. Как было указано ранее, для более глубокого обессоливания воды можно установить вторую ступень обработки воды на базе установки обратного осмоса, ионообменных фильтров или установки электродеионизации. Вторая ступень обратного осмоса будет также неэффективна для удаления углекислоты. В случае использования ионообменных фильтров или установок электродеионизации для дальнейшего обессоливания при общей щёлочности исходной воды более 3 мг-экв/л прошедшая через первую ступень обратного осмоса углекислота будет являться основной ионной нагрузкой на этих стадиях. В случае ионообменных фильтров это приведёт к таким негативным последствиям как:

- снижение фильтроцикла;
- увеличение объёма ионообменных смол для сохранения фильтроцикла;
- трата большей части реагентов при регенерации на вытеснение поглощённой углекислоты;

На рисунке 31 представлена зависимость между содержанием растворенной углекислоты в воде и ее вкладом μ_{CO_2} в общую электропроводность μ .

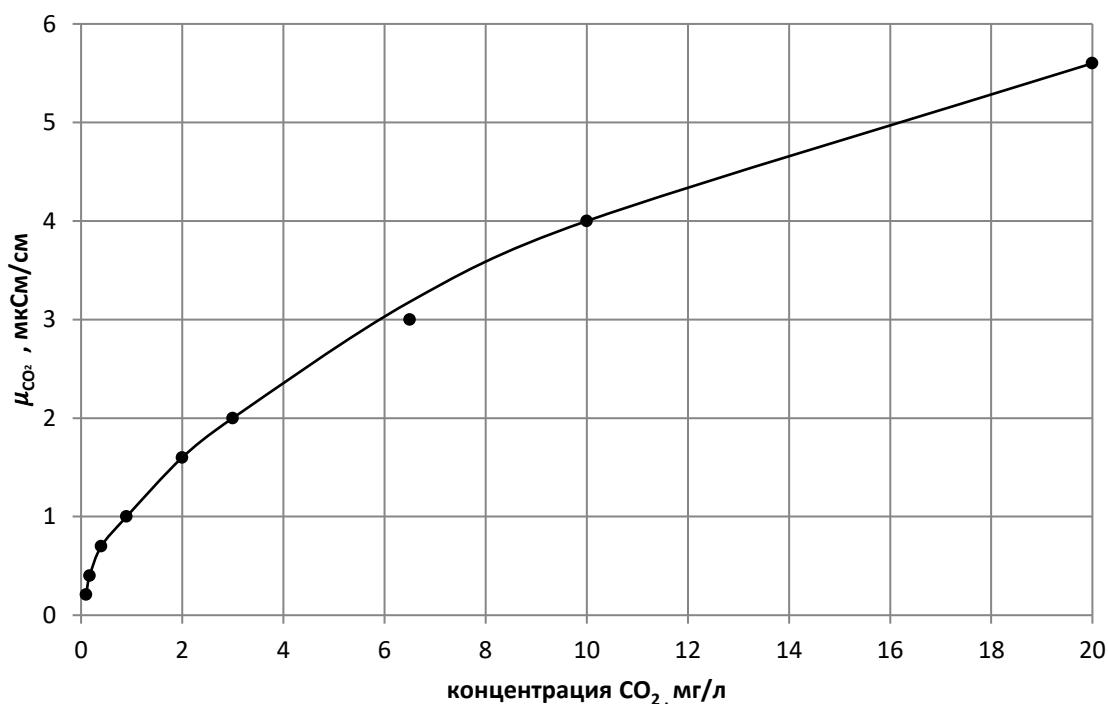
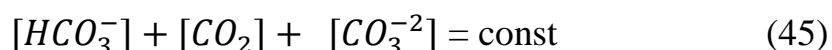


Рисунок 31 - Зависимость электропроводности раствора углекислоты от концентрации [53]

Из рисунка 31 видно, что даже невысокое содержание CO_2 , порядка 2-3 мг/л, существенно, на 1.5-2 мкСм/см, увеличивает электропроводность воды. Уже на этапе подготовки воды перед УОО должны быть проведены мероприятия по удалению избыточных газов, в том числе по возможности и CO_2 . Хорошо известно, что фильтрат УОО имеет, как правило, существенно более низкий pH_f , чем pH исходной воды. В некоторых случаях понижение достигает 1.5-2 единиц. Причина этого в том, что происходит перераспределение форм углекислоты в воде:



Обратноосмотическая мембрана хорошо задерживает ионы, которые окружены большой гидратной оболочкой, а незаряженная молекула CO_2 проходит почти свободно. Далее она связывается с водой и переходит в форму гидрокарбоната:



Образовавшийся протон понижает рН фильтрата.

5.2 Способы удаления углекислоты из воды

Для удаления CO_2 могут быть применены физические и химические методы. К физическим методам следует отнести:

- механический,
- термический.

Работа декарбонизационных аппаратов, основанных на физических методах, базируется на процессе десорбции - переходе растворенных газов из жидкой фазы в газообразную. Ключевым физическим принципом, определяющим данный процесс, является закон Генри, который устанавливает зависимость между молярной концентрацией растворенного газа в жидкости и его парциальным давлением в равновесной газовой фазе:

$$P_r = K_r \cdot C_r \quad (47)$$

где P_r – давление данного газа над водой, Па;

K_r – постоянная Генри;

C_r – концентрация газа в воде, моль/дм³.

Значение постоянной Генри зависит от нескольких факторов, таких как природа газа и растворителя, наличие примесей в растворителе, ионной силы раствора, температуры. Температурная зависимость постоянной Генри носит экспоненциальный характер – при повышении температуры значение постоянной сильно падает. Этот эффект используется в декарбонизаторах термического типа. Аппараты термического типа для установки обратного осмоса неприменимы, так как эффективность обессоливания методом обратного осмоса существенно снижается с повышением температуры [92,

93], а температура 45 °С является предельной рабочей по рекомендации производителей обратноосмотических мембранных элементов.

В декарбонизаторах механического типа для уменьшения содержания растворенной углекислоты в воде снижается ее парциальное давление. Для этого можно создать разрежение над водой, но для эффективной десорбции CO₂ из воды достаточно обеспечить большую площадь контакта воды и атмосферного воздуха, т.к. концентрация углекислого газа в воздухе составляет не более 0,05%.

Механическое удаление углекислоты основано на процессе интенсификации массообмена между жидкой и газовой фазами. Ключевым аспектом технологии является создание развитой поверхности контакта фаз в сочетании с принудительной вентиляцией газовой среды (воздухом или азотом), что в сочетании с градиентом концентрации из-за разности парциальных давлений приводит к активному переносу несвязанной углекислоты из воды в газовую фазу.

Физический метод декарбонизации обобществляют в:

- пленочных декарбонизаторах с использованием различных насадок и воздуходувок [94],
- эжекционно-струйных декарбонизаторах [94],
- мембранных дегазаторах [95].

Начиная с середины прошлого века основным способом удаления углекислоты на ТЭС стали пленочные декарбонизаторы [96 – 98]. В этих аппаратах обрабатываемая вода подаётся в верхнюю часть колонны и распределяется по поверхности насадочного материала, формируя тонкую плёнку и развитую поверхность массообмена. Воздушный поток, подаваемый вентилятором снизу-вверх, обеспечивает положительный градиент концентраций углекислоты, как в противоточном массообменном аппарате и увеличивает время контакта двух фаз (рисунок 32).

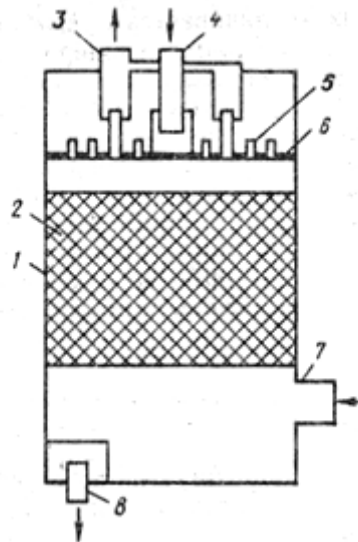


Рисунок 32 – Схема работы пленочного декарбонизатора

1 – корпус аппарата, 2 – насадка, 3 – отвод воздуха, 4 – подача исходной воды, 5 – распределительная система, 6 – разделительный щит, 7 – подача воздуха, 8 – отвод декарбонизованной воды

За последние десятилетия в научно-технической литературе неоднократно отмечались существенные недостатки традиционных пленочных декарбонизаторов [99-101]. К числу основных недостатков относятся их значительные габаритные размеры, высокая стоимость изготовления и монтажа, а также повышенная трудоемкость эксплуатационного обслуживания и ремонтных работ.

Важным технологическим ограничением является необходимость строгого поддержания расчетного соотношения расходов воды и воздуха, отклонение от которого ведет к существенному понижению эффективности процесса. При продолжительной эксплуатации наблюдается нарастающее загрязнение элементов насадки, приводящее к неравномерному распределению потока воды по сечению аппарата. Данное явление вызывает формирование локальных зон с недостаточной гидродинамикой при одновременной перегрузке других участков, что в совокупности снижает общую эффективность десорбции диоксида углерода.

Период наиболее активного исследования и совершенствования процессов декарбонизации в нашей стране пришелся на 60 – 80-е гг. прошлого

века. В качестве альтернативы пленочным декарбонизаторам было предложено ряд технологических и конструктивных решений: барботажные (одно- и двухсекционные) [102], пенные [103], распылительные [104] и эжекционные декарбонизаторы [105] (рисунок 33).

Несмотря на то, что распылительные аппараты до сих пор производятся и успешно эксплуатируются на ряде ТЭС, только эжекционные декарбонизаторы смогли составить явную конкуренцию пленочным десорберам. Так, например, эжекционный метод декарбонизации был применен, в частности, на установке водоподготовки Адлерской ТЭС [106]. Применение таких аппаратов стало важным этапом в развитии отечественных технологий водоподготовки и продемонстрировало перспективность использования эжекционных систем в промышленных масштабах.

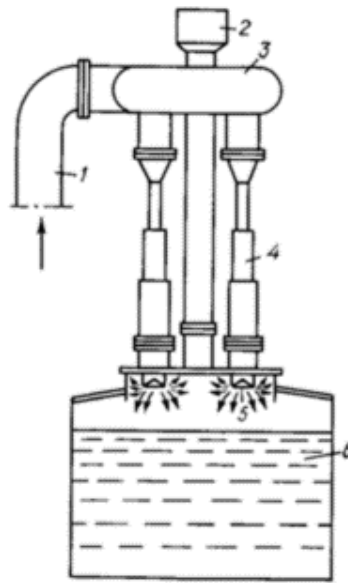


Рисунок 33 – Схема работы эжекционного декарбонизатора

1 – патрубок для ввода воды; 2 – трубопровод для удаления воздуха, насыщенного углекислотой; 3 – распределительный коллектор; 4 – многоступенчатый эжектор; 5 – распределительная пластина; 6 – бак для воды

Принцип работы эжекционного декарбонизатора основан на явлении эжекции – всасывания воздушного потока в аппарат при формировании области пониженного давления за счет прохождения воды через сужающееся сопло с высокой скоростью. Для увеличения эффективности процесса декарбонизации используют многоступенчатые эжекционные аппараты. В каждой последующей ступени происходит повторное диспергирование и перемешивание фаз, что значительно увеличивает как площадь контакта, так и время межфазного взаимодействия по сравнению с традиционными насадочными колоннами.

Преимущества эжекционных аппаратов:

- отсутствие насадочных элементов;
- низкая материалоемкость и компактность – в конструкции эжекционных аппаратов нет массивных корпусов и насадочного материала, что снижает капитальные затраты и занимаемую площадь;
- отсутствие вспомогательного оборудования - для подачи воздуха не требуется отдельный вентилятор или компрессор, так как воздух эжектируется за счет энергии воды, что повышает надежность и снижает энергозатраты;

Как показывают эксплуатационные данные, одноступенчатый эжекционный декарбонизатор производительностью 50 м³/ч обеспечивает снижение концентрации CO₂ с 15–20 мг/л до 3,5–5,0 мг/л. Многоступенчатые модификации аналогичной производительности демонстрируют более высокую эффективность, позволяя достичь остаточной концентрации ниже 2,0 мг/л даже при высоких исходных концентрациях CO₂ (120–150 мг/л), что подтверждает перспективность применения данной технологии для глубокой декарбонизации на объектах энергетики и промышленности.



Рисунок 34 – Эжекционные декарбонизаторы

Мембранная дегазация представляет собой высокоэффективную альтернативную технологию удаления растворенного диоксида углерода из водных сред. В отличие от традиционных методов, широко применяемых в энергетике, данный подход получил распространение преимущественно в областях, предъявляющих повышенные требования к чистоте воды: микроэлектронике, фармацевтике, медицине и пищевой промышленности (производство напитков) [107].

Принцип работы технологии основан на использовании полуволоконных мембранных модулей, состоящих из тысяч гидрофобных полимерных волокон с диаметром 0,2-0,3 мм. Обрабатываемая вода подается с внешней стороны волокон, в то время как во внутреннем пространстве создается вакуум, продувается газ-носитель (например, азот) или используется комбинация этих способов. Гидрофобность материала мембран и малый

размер пор предотвращают проникновение жидкости внутрь волокон, высокая пористость мембран обеспечивает большую площадь контакта фаз для протекания массообмена - удельная поверхность мембранного модуля достигает величины $3000 \text{ м}^2/\text{м}^3$.

Преимущества мембранных контакторов:

- компактность;
- отсутствие фазового перехода;
- высокая эффективность массопереноса даже при низких концентрациях газов;
- гибкость степени удаления растворенных газов;

Мировым лидером в производстве мембранных контакторов является компания 3М, выпускающая их под торговой маркой Liqui-Cel [108]. Эффективность удаления углекислоты в них достигает 99,9%, они успешно применяются в различных отраслях промышленности. В последние 15 лет производители из КНР также освоили и начали выпуск мембранных контакторов схожей конструкции [109, 110].

Перспективы внедрения мембранной дегазации в энергетике связаны с разработкой:

- термостойких материалов для изготовления мембран;
- модулей с большой площадью мембран для высоких расходов;
- гибридных систем комбинирования с традиционными методами.

Экономические расчеты показывают, что при производительностях свыше $100 \text{ м}^3/\text{ч}$ мембранные системы могут конкурировать с традиционными декарбонизаторами по совокупности затрат.

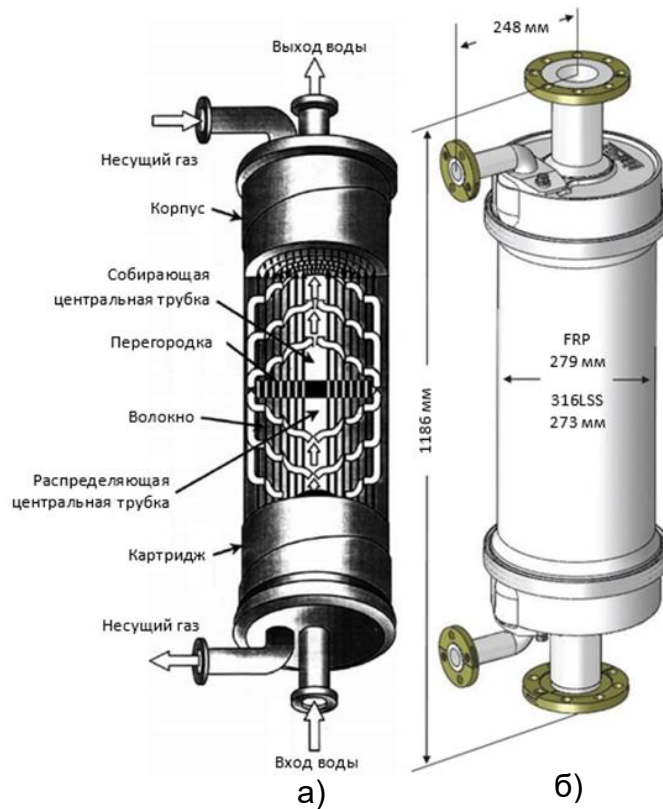


Рисунок 35 – Схема работы мембранные контактора Liqui-Cel Extra-Flow (а) и габаритные размеры модуля производительностью до 50 м³/ч (б)

Как было отмечено выше, мембранная дегазация не нашла широкого применения в энергетике. В первую очередь это связано со стоимостью данной технологии, которая кажется неоправданно высокой, особенно если учитывать наличие уже упоминавшихся деаэраторов в конденсатно-питательном тракте ТЭС. Однако мембранная дегазация может быть весьма эффективна в установках водоподготовки для бездеаэраторных схем паротурбинных энергоблоков, т.к. данная технология позволяет снизить концентрацию растворенных газов практически до нуля. Также стоит отметить весьма малые габариты установок мембранной дегазации: на рисунке 36 представлена фотография, на которой приводится сравнение мембранной и классической дегазации в башенном аппарате как раз на объектах энергетики.

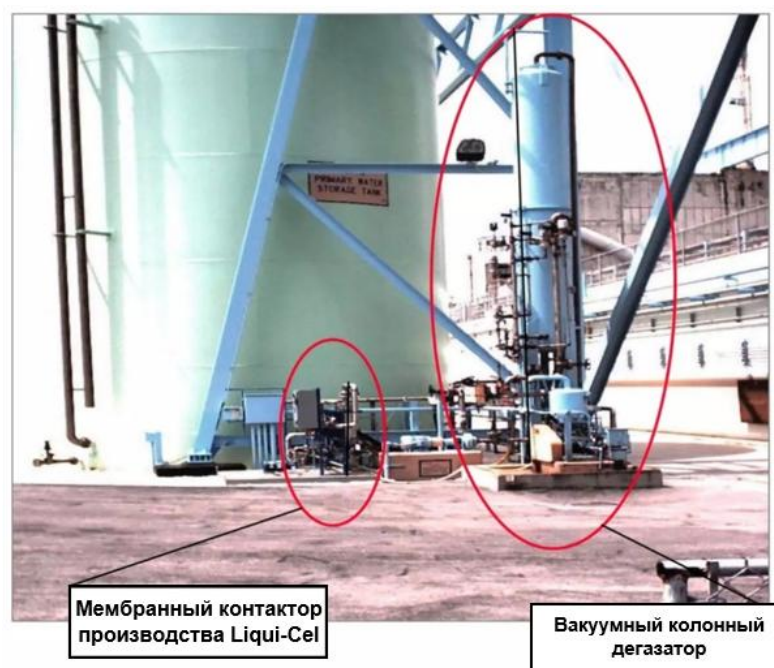


Рисунок 36 – Сравнение размеров мембранного и колонного дегазаторов

5.3 Экспериментальные данные по удалению углекислоты из воды и влияние на качество воды

Для исследования эффективности процесса декарбонизации на вакуумно-эжекционных аппаратах несколько промышленных двухступенчатых установок обратного осмоса были дооснащены вакуумно-эжекционными аппаратами производства АО «НПК Медиана-Фильтр» подходящей производительности. При рабочем давлении аппаратов 2,5 атм. коэффициент эжекции воздуха составляет 25:1. Декарбонизаторы были установлены на бак пермеата первой ступени обратного осмоса (рисунок 37).

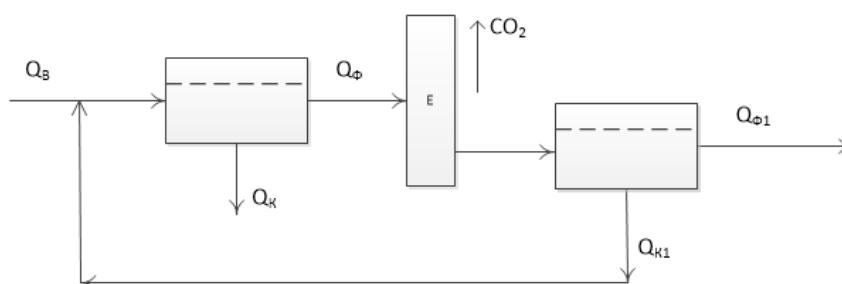


Рисунок 37 - Схема двухступенчатой установки обратного осмоса

Экспериментальные данные, полученные на этих системах, приведены в Таблице 12.

Таблица 12 - Значения концентраций CO_2 в воде после ее обработки методами обратного осмоса и эжекционно-струйной декарбонизации.

	Эксперимент		
	№1	№2	№3
Концентрация CO_2 в воде после 1-ой ступени осмоса, мг/л	20	30	50
Концентрация CO_2 в воде после декарбонизатора	2.7	3.2	3.5

Эффективность декарбонизации находится в прямой зависимости от исходной концентрации растворенной углекислоты в фильтрате и конструктивных особенностей декарбонизационного аппарата. Достижение глубокой степени удаления CO_2 (≤ 1 мг/л) с использованием традиционных технологий, таких как пленочные и эжекционно-струйные декарбонизаторы, сопряжено со значительными техническими сложностями и требует проведения специализированных исследований и разработки оптимизированных конструктивных решений.

В практических условиях применение указанных методов часто не позволяет достичь требуемых показателей электропроводности пермеата $\mu_{пр}$, из-за повышенного остаточного содержания CO_2 . В данном контексте мембранная дегазация демонстрирует высокую технологическую

эффективность, обеспечивая снижение концентрации углекислоты до значений < 1 мг/л. Однако внедрение данной технологии сопровождается существенными капитальными и эксплуатационными затратами, что ограничивает её широкое применение в промышленных масштабах.

Таким образом, выбор метода декарбонизации требует комплексного технико-экономического обоснования с учетом требуемой глубины очистки и экономической целесообразности.

Содержание углекислоты тесно связано с щёлочностью воды и может быть описано выражением (48):

$$[CO_2] = [HCO_3^-] / 10^{pH-6.35} \quad (48)$$

из которого видно, что повышение рН (например, дозированием натриевой или калиевой щелочи) до уровня 8.35 единиц понижает содержание углекислоты в сто раз и делает очень низким. Ионы, образующиеся при дозировании щелочи Na^+ , K^+ , HCO_3^- и CO_3^{2-} , высокоэффективно удаляются второй ступенью УОО. Этот способ, часто обозначаемый как «химическая декарбонизация», является самым простым и дешевым методом как по капитальным, так и по эксплуатационным затратам.

Схема стандартной двухступенчатой УОО представлена на рисунке 38.

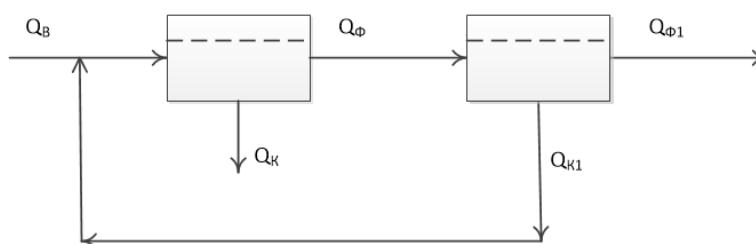


Рисунок 38 - Схема стандартной двухступенчатой УОО

Данная система реализует принцип последовательной очистки воды с рециркуляцией концентрата второй ступени на вход первой ступени. Такая организация процесса позволяет не только обеспечить ресурсосберегающий

режим эксплуатации, но и снизить общее солесодержание исходной воды благодаря относительно низкой минерализации возвращаемого потока.

Для достижения максимальной степени обессоливания рециркуляция концентрата первой ступени исключается. Вместо этого применяется каскадная организация процесса, при которой исходная вода параллельно подается на несколько мембранных корпусов первой ступени, а образующийся пермеат последовательно направляется на последующие ступени очистки. Наиболее распространены конфигурации с соотношением потоков 2:1 (два корпуса первой ступени на один корпус второй ступени), 3:2 и 6:3, что позволяет оптимизировать гидродинамические параметры и обеспечить высокое качество очистки при минимальных энергозатратах.

Рециркуляция концентрата (второй ступени) для решения поставленной в данной работе задачи может быть полезным приёмом. На рисунке 39 представлена схема соответствующей УОО.

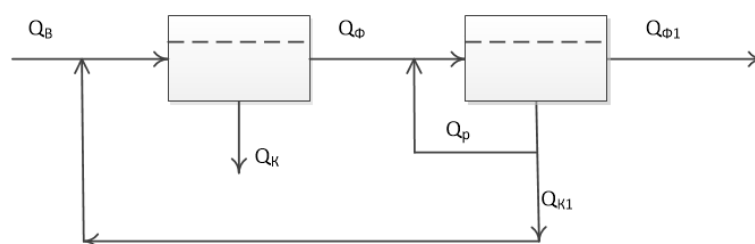


Рисунок 39 - Схема двухступенчатой УОО с рециркуляцией концентрата на второй ступени

Анализ представленной технологической схемы выявляет ряд специфических особенностей. Применение подщелачивания исходной воды на входе в первую ступень УОО демонстрирует эффективность преимущественно при обработке хорошо умягченной воды. В случае использования ингибиторной защиты от солеотложений, являющейся доминирующим методом в промышленных обратноосмотических установках, повышение рН может привести к значительному снижению эффективности

ингибиторов и последующему образованию отложений солей жесткости на поверхности мембран.

Воздействие подщелачивания на рабочие параметры УОО характеризуется дополнительными негативными аспектами:

- снижение селективности мембран по отношению к солям;
- рост общего солесодержания, особенно ионов натрия;
- повышение концентрации натрия в пермеате.

Однако, при этом его удельное сопротивление может и понизится, так как устраняется вклад удалённой углекислоты. Таким образом, применение подщелачивания требует тщательного технико-экономического обоснования с учетом конкретного состава воды и применяемых реагентов.

Для высокоэффективного удаления CO_2 в ВПУ на основе двухступенчатых УОО было исследовано двухступенчатое последовательное применение физического и химического методов декарбонизации.

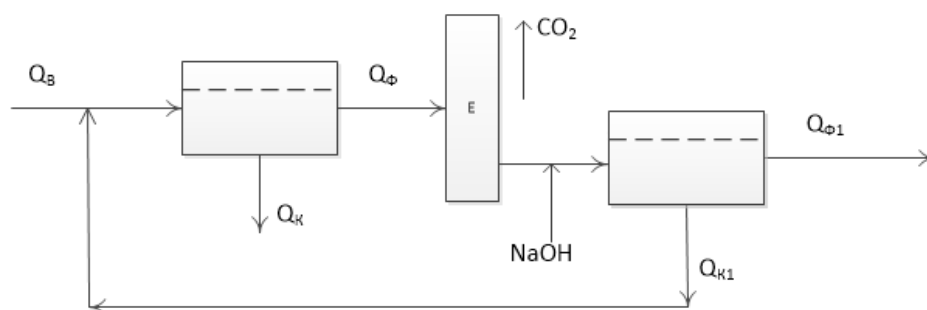


Рисунок 40 - Схема двухступенчатой УОО с комбинированным способом декарбонизации

Установка, схема которой показана на рисунке 40, включала промышленную систему, построенную на базе 18 высокоселективных обратноосмотических мембран типоразмера 8040. Мембранная установка состояла из трех шестимембранных корпусов, соединённых по каскадной схеме 2:1: исходная вода подаётся на два корпуса, а выходящий из них поток

подаётся на третий корпус. В схеме задействованы три установки на первой ступени и две на второй ступени. Пермеат первой ступени проходит через эжекционные декарбонизаторы, где удаляется большая часть углекислоты. Для связывания оставшейся углекислоты перед второй ступенью обратного осмоса в поток воды вводится щёлочь для поддержания значения рН на уровне 8,5 ед., при этом вся оставшаяся углекислота переводится в карбонат- и гидрокарбонат-ионы.

На базе подобной схемы, с небольшими вариациями, на четырёх площадках были проведены эксперименты, результаты которых приведены в таблице 13.

Во всех представленных случаях декарбонизация осуществлялась комбинацией физического удаления углекислоты на эжекционно-струйных аппаратах после установок первой ступени обратного осмоса и химического путем подщелачивания частично обессоленной воды перед установками обратного осмоса второй ступени.

Таблица 13 - Параметры качества воды на разных ступенях обработки

Параметр	Производственная площадка			
	№1	№2	№3	№4
Электропроводность исходной воды, мкСм/см	170	410	220	1600
рН исходной воды	6.7	7.7	6.9	8.3
Концентрация CO_2 перед декарбонизатором, мг/л	9.0	10	16.2	< 0,1
Концентрация CO_2 после декарбонизатора, мг/л	2.5	3.0	2.8	н.о.
Концентрация CO_2 после второй ступени УОО, мг/л	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Электропроводность фильтрата Д-УОО, мкСм/см	0.5	0.8	0.6	1.2

Результаты, представленные в таблице 13, показывают, что такая комбинация позволяет достичь стабильного качества обессоленной воды с $\mu_{\text{пр}}$ менее 1.5 мкСм/см, даже если на вход двухступенчатой установки обратного осмоса поступает вода с электропроводностью 1600 мкСм/см. Вода такой степени очистки по качеству подходит для подпитки котлов с естественной циркуляцией давлением 13,8 МПа, на которые необходимо подавать воду с удельной электропроводностью $\mu_{\text{пр}}$ менее 2.0 мкСм/см [11]. Альтернативным вариантом получения воды такого качества с применением установок обратного осмоса могло быть сочетание обратного осмоса и ионообменных фильтров или обратного осмоса и электродеионизации, при этом качество получаемого фильтрата было бы значительно выше, чем требуется – менее 0,1 мкСм/см. Таким образом, предложенный двухэтапный подход к удалению углекислоты позволяет существенно оптимизировать схемное решение системы водоподготовки на базе установок обратного осмоса.

Оценим влияние углекислоты на эксплуатационные затраты в системах глубокого обессоливания воды с использованием предложенного подхода. Полученные в таблице 13 результаты по качеству воды после второй ступени УОО характеризуются наименьшим содержанием примесей и отсутствием углекислоты. Примем их отправной точкой для расчёта трёх вариантов системы:

- 1) две ступени обратного осмоса (система №1);
- 2) две ступени обратного осмоса с промежуточной декарбонизацией на вакуумно-эжекционных декарбонизаторах (система №2);
- 3) две ступени обратного осмоса с глубокой декарбонизацией на вакуумно-эжекционных декарбонизаторах и вводом щелочи перед второй ступенью УОО (система №3).

Так как содержание углекислоты практически равно нулю, то в качестве упрощения можно принять, что УЭП в пермеате обратного осмоса второй ступени все ионы представлены ионами натрия и хлорид-ионами, ионная

нагрузка во всех системах (для случая, когда УЭП исходной воды составляет 410 мкСм/см) представлена в таблице 14.

Из полученных результатов расчёта видно, что система №2 с промежуточной декарбонизацией на вакуумно-эжекционных декарбонизаторах даёт в пять раз большую нагрузку на последующую стадию ионного обмена, а система №1 без декарбонизации даёт нагрузку более чем в 14 раз. Это наглядно демонстрирует практическое преимущество предложенной комбинации физического удаления углекислоты на эжекционно-струйных аппаратах после установок первой ступени обратного осмоса и химического путем подщелачивания частично обессоленной воды перед установками обратного осмоса второй ступени.

Таблица 14 – Результаты расчета ионной нагрузки

Параметр	Система		
	№1	№2	№3
Электропроводность исходной воды, мкСм/см	410	410	410
Электропроводность пермеата УОО 2 ступени без вклада CO_2 , мкСм/см	0,8	0,8	0,8
Концентрация CO_2 в пермеате УОО 1 ступени, мг/л	10	10	10
Концентрация CO_2 в пермеате УОО 2 ступени, мг/л	10	3,0	< 0,1
Эквивалентная концентрация NaCl в пермеате УОО 2 ступени, мг/л	0,4	0,4	0,4
Эквивалентная концентрация NaCl в пермеате УОО 2 ступени, ммоль/л	0,017	0,017	0,017
Концентрация CO_2 в пермеате УОО 2 ступени, ммоль/л	0,227	0,0682	<0,002
Итоговая ионная нагрузка пермеата УОО 2 ступени, ммоль/л	0,244	0,0852	0,017
Относительная ионная нагрузка пермеата УОО 2 ступени (система №3 взята за базу), ммоль/л	14,35	5,01	1

5.4 Выводы по главе

1. Представлены экспериментальные данные удаления углекислоты при помощи многоступенчатых вакуумно-эжекционных декарбонизаторов – концентрация растворенной углекислоты уменьшается с 50 мг/л до 3.5 мг/л
2. Представлены результаты промышленной апробации предлагаемого способа глубокого удаления растворенной углекислоты, основанный на применении сочетания физического и химического способов удаления углекислоты из воды в мембранных установках. Во всех случаях остаточное содержание углекислоты составило менее 0,1 мг/л.
3. Проведен сравнительный расчет затрат реагентов на эксплуатацию финишной ступени обессоливания на ионообменных фильтрах в случае применения предлагаемого способа удаления растворенной углекислоты. Ионная нагрузка на финишную ступень снижается в 14,35 раза.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам выполненных исследований сформулированы следующие **выводы**:

1. Предложенный способ безреагентного уменьшения количества концентрата УОО непрерывного типа путем поддержания необходимой гидродинамики и предотвращения формирования осадков труднорастворимых веществ позволяет увеличить выход фильтрата до 80% при солесодержании исходной воды 1877,6 мг/л, а при 195 мг/л - 92%, что приводит к уменьшению количества образующегося концентрата на величину от 20% до 60% в зависимости от солесодержания исходной воды.
2. Разработанная впервые методика определения обобщенного коллоидного индекса ОКИ апробирована на воде с разным содержанием коллоидных частиц, по итогам которой экспериментальным путем установлена состоятельность теоретических выводов, лежащих в ее основе. Установленное предельное значение ОКИ = 5.13, как критерий пригодности воды для подачи на обратноосмотические мембраны, подтверждено критериями применимости по значениям коллоидного индекса SDI_{15} и модифицированного индекса загрязняемости MFI.
3. Обнаружено резкое падение производительности тестовой мембраны в первоначальный период фильтрации на всех испытанных образцах воды, которое вносит существенный вклад в итоговое значение коллоидного индекса воды SDI. Экспериментальным путем показано, что сдвиг начала измерений на 50 сек. от момента подачи пробы на тестовую мембрану существенно повышает точность измерений по стандартной методике.
4. Результаты химического анализа регенерационного раствора катионообменного фильтра, работающего на доочистке пермеата УОО показали, что катионит в такой схеме поглощает значительное

количество ионов жесткости (до 30-40% от общей емкости), в отличие от традиционных Н-фильтров второй ступени, где преимущественно происходит поглощение ионов натрия (85-90%). Эта особенность работы требует проведения ступенчатой регенерации ионообменных фильтров для исключения загипсовывания загрузки.

5. Предложенный способ улучшения качества фильтрата двухступенчатых УОО, основанный на двухступенчатом удалении растворенной углекислоты физическим и химическим способом, дает возможность получения пермеата с УЭП менее 1 мкСм/см при солесодержании исходной воды до 1 г/л и обеспечивает экономию до 14 раз на реагентах для регенерации ионообменных фильтров в комбинированных системах глубокого обессоливания воды.

В качестве перспективного направления развития работы предлагается рассмотреть применение предложенного способа сокращения количества концентрата на водоисточниках с общим солесодержанием до 5 г/л для применения в западной и юго-западной части РФ, в южных странах СНГ.

Вторым направлением развития темы может быть исследование применения ОКИ как метода оценки качества воды на разных стадиях очистки воды в системах водоподготовки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jones E. The state of desalination and brine production: A global outlook / E. Jones, M. Qadir, M.T.H. van Vliet, V. Smakhtin, S. Kang // *Science of the Total Environment*. – 2019. – V. 657. – P. 1343–1356.
2. Рябчиков Б.Е. Современная водоподготовка. – Москва: ДеЛи плюс, 2013. – 680 с.
3. Копылов А.С. Водоподготовка в энергетике / А.С. Копылов, В.М. Лавыгин, В.Ф. Очков. – Москва: Издательство МЭИ, 2006. – 320 с.
4. McDonald J. Is Zero Liquid Discharge Really Possible? / J. McDonald // *Ultrapure Water*. – 2014. – № 3. – P. 33–34.
5. Бушуев Е.Н. Выбор экологически эффективной технологии водоподготовки на Заинской ГРЭС / Е.Н. Бушуев, А.С. Новоселова // *Вестник ИГЭУ*. – 2008. – № 4. – С. 8–12.
6. Малахов И.А. Технологические аспекты выбора оптимальных схем обессоливания питательной воды парогенераторов ТЭС и промышленных предприятий / И.А. Малахов, А.А. Аскерния, И.И. Боровкова [и др.] // *Теплоэнергетика*. – 2004. – № 7. – С. 19–24.
7. Wong J.M. Reuse, Treating an Industrial Wastewater to High-Purity Water Quality Using Membrane and IX Technologies / J.M. Wong // *Ultrapure Water*. – 2014. – № 5. – P. 22–26.
8. Седлов А.С. Унификация технических решений при создании малоотходных установок термохимического обессоливания сточных вод ТЭС / А.С. Седлов, В.В. Кудрявый, А.Я. Копсов [и др.] // *Вестник МЭИ*. – 1999. – № 4. – С. 22–26.
9. Седлов А.С. Выбор оптимального метода водоподготовки для тепловых электростанций / А.С. Седлов, В.В. Шищенко, Б.С. Федосеев [и др.] // *Теплоэнергетика*. – 2005. – № 4. – С. 54–60.
10. Загретдинов И.Ш. Современные подходы при строительстве ВПУ с использованием технологий термического обессоливания / И.Ш.

Загретдинов, В.В. Тропин, А.В. Жадан [и др.] // Повышение эффективности энергетического оборудования : материалы V Всероссийской научно-практической конференции, Иваново, 1–2 ноября 2010 г. / под ред. А.В. Мошкарина. – Иваново : ГОУ ВПО ИГЭУ, 2010. – С. 113–118.

11. Правила технической эксплуатации электрических станций и сетей Российской Федерации: приказ Минэнерго РФ от 19.06.2003 № 229. Зарегистрирован в Минюсте России 20.06.2003 № 4799.

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

13. Рябчиков Б.Е. Ионный обмен в водоподготовке / Б.Е. Рябчиков, А.А. Пантелеев, С.Ю. Ларионов. – Москва: ДеЛи плюс, 2018. – 398 с.

14. Пантелеев А.А. Проектные решения водоподготовительных установок на основе мембранных технологий / А.А. Пантелеев, Б.Е. Рябчиков, А.В. Жадан // Теплоэнергетика. – 2012. – № 1. – С. 30–35.

15. Ахмедов Ш.Н. Анализ современных технологий водоподготовки на ТЭС / Ш.Н. Ахмедов // Энергетическая безопасность: сборник научных статей II Международного молодежного конгресса, Курск, 28–29 ноября 2017 года. – Курск: ЗАО "Университетская книга", 2017. – С. 126–128.

16. Малахов Г.И. Утилизация концентрата установок обратного осмоса в схемах ВПУ / Г.И. Малахов, Г.К. Абдуллаева // Энергосбережение и водоподготовка. – 2022. – № 4 (138). – С. 34–36.

17. Rochem™ PF-Module [Электронный ресурс] – URL: <https://www.rts-rochem.de/our-products/water-treatment-systems/rochem-modules-products/rochem-pf-module/> (дата обращения: 15.09.2024).

18. Harries R.C. A field trial of seeded reverse osmosis for the desalination of a scaling type mine water / R.C. Harries // Desalination. – 1985. – V. 56. – P. 227–236.

19. Veespreni S. Getting this last drop: new technology for treatment of concentrate / S. Veespreni, R. Bond // Proceedings of the IDA World Congress on

Desalination and Water Reuse 2013, Tianjin, China. – 2013. – Paper No. TIAN 13-357.

20. Sahinkaya E. Concentrate minimization and water recovery enhancement using pellet precipitator in a reverse osmosis process treating textile wastewater / E. Sahinkaya, A. Sahin, M. Kitis // *Journal of Environmental Management*. – 2018. – V. 220. – P. 473–483.

21. Niewersch C. Nanofiltration for sulphate elimination in groundwater affected by open coal mining / C. Niewersch, B. Zayat-Vogel, T. Melin, M. Wessling // *The conference book of the 6th IWA Specialist Conference on Membrane Technology for Water and Wastewater Treatment, 4–7 October, Aachen, Germany*. – 2011. – P. 151–257.

22. Первов А.Г. Сокращение расходов концентратов установок обратного осмоса, используемых для очистки сточных вод, содержащих органические загрязнения / А.Г. Первов, Т.Н. Ширкова // *Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов*. – 2021. – № 4 (132). – С. 36–50.

23. Subramani A. Treatment technologies for reverse osmosis concentrate volume minimization: A review / A. Subramani, J.G. Jacangelo // *Separation and Purification Technology*. – 2014. – V. 122. – P. 472–489.

24. Peñate B. Current trends and future prospects in the design of seawater reverse osmosis desalination technology / B. Peñate, L. García-Rodríguez // *Desalination*. – 2012. – V. 284. – P. 1–8.

25. Oren Y. Pilot studies on high recovery BWRO-EDR for near zero liquid discharge approach / Y. Oren, E. Korngold, N. Daltrophe, R. Messalem, Y. Volkman, L. Aronov, M. Weismann, N. Bouriakov, P. Glueckstern, J. Gilron // *Desalination*. – 2010. – V. 261. – № 3. – P. 321–330.

26. Ahmed M. Brine disposal from reverse osmosis desalination plants in Oman and the United Arab Emirates / M. Ahmed, W.H. Shayya, D. Hoey, J. Al-Handaly // *Desalination*. – 2001. – V. 133. – № 2. – P. 135–147.

27. McGinnis R.L. Energy requirements of ammonia–carbon dioxide forward osmosis desalination / R.L. McGinnis, M. Elimelech // *Desalination*. – 2007. – V. 207. – P. 370–382.
28. Abounahia N. Desalination by the forward osmosis: Advancement and challenges / N. Abounahia, I. Ibrar, T. Kazwini, A. Altaee, A.K. Samal, S.J. Zaidi, A.H. Hawari // *Science of the Total Environment*. – 2023. – V. 886. – P. 163901.
29. Xu Y. A Comprehensive Review on Forward Osmosis Water Treatment: Recent Advances and Prospects of Membranes and Draw Solutes / Y. Xu, Y. Zhu, Z. Chen, J. Zhu, G. Chen // *International Journal of Environmental Research and Public Health*. – 2022. – V. 19. – № 13. – P. 8215.
30. FO plant completes 1-year of operation // *Water Desalination Report*. – 2010. – 15 Nov. – P. 2–3. [Электронный ресурс] – URL: <https://www.desalination.com/articles/fo-plant-completes-1-year-of-operation> (дата обращения: 15.09.2024).
31. Altaee A. Energy efficiency of hollow fibre membrane module in the forward osmosis seawater desalination process / A. Altaee, A. Braytee, G.J. Millar, O. Naji // *Journal of Membrane Science*. – 2019. – V. 587. – P. 117165.
32. Forward Osmosis – A Brief Introduction [Электронный ресурс] – URL: <https://idadesal.org/wp-content/uploads/2018/11/140824-Nicoll-IDA-White-Paper-Forward-Osmosis-A-Brief-Introduction.pdf> (дата обращения: 30.09.2024).
33. Андрианов А.П. Прямой осмос сегодня: перспективы и ограничения / А.П. Андрианов, О.В. Янцен, Р.В. Ефремов // *Мембраны и мембранные технологии*. – 2023. – Т. 13. – № 4. – С. 312–325.
34. Blandin G. Validation of assisted forward osmosis (AFO) process: impact of hydraulic pressure / G. Blandin, A. Verliefde, C.Y. Tang, A.E. Childress, P. Le-Clech // *Journal of Membrane Science*. – 2013. – V. 447. – P. 1–11.
35. FilmTec™ Fortilife™ XC160 Reverse Osmosis Element [Электронный ресурс] – URL: https://www.dupont.com/content/dam/water/amer/us/en/water/showpad_only/docu

ments/en/RO-FilmTec-Fortilife-XC160-PDS-45-D04904-en.pdf (дата обращения: 30.09.2024).

36. Toray zero liquid discharge/minimal liquid discharge reverse osmosis membranes [Электронный ресурс] – URL: https://www.water.toray/products/ro/pdf/TorayRO_TZD-HP.pdf (дата обращения: 30.09.2024).

37. Toyobo MC membrane module for brine concentration [Электронный ресурс] – URL: https://www.toyobo-mc.jp/wordpress/wp-content/uploads/2023/10/TMC-Brochure_BC_2305.pdf (дата обращения: 07.10.2024).

38. Innovative brine concentration using osmotically assisted reverse osmosis (OARO) process and advanced hollow fiber membrane [Электронный ресурс] – URL: http://worldwatersummit.in/presentation/2023/Day-1/Takahhito_nako.pdf (дата обращения: 15.10.2024).

39. Ju J. Theoretical and Experimental Analysis of Osmotically Assisted Reverse Osmosis for Minimum Liquid Discharge / J. Ju, S. Lee, Y. Kim, H. Cho, S. Lee // *Membranes*. – 2023. – V. 13. – № 8. – P. 814.

40. Пантелеев А.А. Высокоэффективные УОО с мембранными элементами рулонного типа / А.А. Пантелеев, А.А. Пантелеев, Б.Е. Рябчиков, А.Р. Сидоров, В.Б. Смирнов // *Новое в российской электроэнергетике*. – 2024. – № 8. – С. 15–25.

41. Boyd M. Twenty-first century reverse osmosis disrupts traditional technology / M. Boyd // *World Water*. – 2019. – V. 4. – P. 26–28.

42. Матусевич Л.Н. Кристаллизация из растворов в химической промышленности. – Москва: Химия, 1968. – 304 с.

43. Qian L. Inorganic scaling in reverse osmosis (RO) desalination: Mechanisms, monitoring, and inhibition strategies / L. Qian, X. Guo-Rong, D. Rasel // *Desalination*. – 2019. – V. 468. – P. 114065.

44. Elimelech M. The future of seawater desalination: energy, technology, and the environment / M. Elimelech, W.A. Phillip // *Science*. – 2011. – Т. 333. – № 6043. – P. 712–717.
45. Gal Z. CCD series no. 18: record low energy in closed-circuit desalination of ocean seawater with NanoH₂O elements without ERD / Z. Gal, A. Efraty // *Desalination and Water Treatment*. – 2015. – V. 57. – № 20. – P. 9180–9187.
46. Kim J. Current progress in semi-batch reverse osmosis for brackish water desalination / J. Kim, L. Ding, S. Lee, K. Park // *Desalination*. – 2024. – V. 578. – P. 117434.
47. Liberman B. Pulse Flow RO - The new RO technology for waste and brackish water applications / B. Liberman, E. Lior, G. Greenberg // *Desalination*. – 2020. – V. 479. – P. 114336.
48. Liberman B. Three methods of forward osmosis cleaning for RO membranes / B. Liberman // *Desalination*. – 2018. – V. 431. – P. 22–25.
49. Jaffrin M.Y. A review of applications of rotating and vibrating membranes systems: Advantages and drawbacks / M.Y. Jaffrin, L. Ding // *Journal of Membrane and Separation Technology*. – 2015. – V. 4. – № 3. – P. 134–148.
50. Akoum O. Treatment of dairy process waters using a vibrating filtration system and NF and RO membranes / O. Akoum, M.Y. Jaffrin, L. Ding, P. Paullier, C. Vanhoutte // *Journal of Membrane Science*. – 2004. – V. 235. – № 1-2. – P. 111–122.
51. Shi W. Effect of shear rate on fouling in a Vibratory Shear Enhanced Processing (VSEP) RO system / W. Shi, M.M. Benjamin // *Journal of Membrane Science*. – 2011. – V. 366. – № 1-2. – P. 148–157.
52. VSEP Case Studies & Application Notes [Электронный ресурс] – URL: <https://www.vsep.com/downloads/case-studies-application-notes/> (дата обращения: 14.02.2024).
53. FilmTec™ Reverse Osmosis Membranes Technical Manual [Электронный ресурс] – URL:

<https://www.dupont.com/content/dam/water/amer/us/en/water/public/documents/en/RO-NF-FilmTec-Manual-45-D01504-en.pdf> (дата обращения: 01.06.2024).

54. Genesys LF. Data sheet [Электронный ресурс] – URL: <https://www.genesysro.com/product-datasheets> (дата обращения: 01.06.2024).

55. Пантелеев А.А. Вода и водные растворы. – Москва: Издательский дом МЭИ, 2023. – 137 с.

56. Herzberg M. Biofouling of reverse osmosis membranes: Role of biofilm-enhanced osmotic pressure / M. Herzberg, M. Elimelech // *Journal of Membrane Science*. – 2007. – V. 295. – № 1-2. – P. 11–20.

57. Mitranescu A. Flow characteristics and concentration polarization of surface-patterned reverse osmosis membranes in spacer-filled feed channels: A CFD modeling study / A. Mitranescu, A. Deutsch, M. Amin, J.E. Drewes // *Journal of Water Process Engineering*. – 2024. – V. 76. – P. 108229.

58. Antony A. Scale formation and control in high pressure membrane water treatment systems: A review / A. Antony, J.H. Low, S. Gray, A.E. Childress, P. Le-Clech, G. Leslie // *Journal of Membrane Science*. – 2011. – V. 383. – № 1-2. – P. 1–16.

59. Lee S. Analysis of CaSO₄ scale formation mechanism in various nanofiltration modules / S. Lee, J. Kim, C.-H. Lee // *Journal of Membrane Science*. – 1999. – V. 163. – № 1. – P. 63–74.

60. Tzotzi C. A study of CaCO₃ scale formation and inhibition in RO and NF membrane processes / C. Tzotzi, T. Pahiadaki, S.G. Yiantsios, A.J. Karabelas, N. Andritsos // *Journal of Membrane Science*. – 2007. – V. 296. – № 1-2. – P. 171–184.

61. Reddy M.M. The crystallization of calcium carbonate: IV. The effect of magnesium, strontium and sulfate ions / M.M. Reddy, G.H. Nancollas // *Journal of Crystal Growth*. – 1976. – V. 35. – № 1. – P. 33–38.

62. Lee S. Effect of operating conditions on CaSO₄ scale formation mechanism in nanofiltration for water softening / S. Lee, C.-H. Lee // *Water Research*. – 2000. – V. 34. – № 15. – P. 3854–3866.

63. Standard Practice for Calculation and Adjustment of the Langelier Saturation Index for Reverse Osmosis: ASTM D3739-19. – West Conshohocken, PA: ASTM International, 2019. – 4 p.
64. Standard Practice for Calculation and Adjustment of the Stiff and Davis Stability Index for Reverse Osmosis: ASTM D4582-23. – West Conshohocken, PA: ASTM International, 2023. – 5 p.
65. Lee N.S. A review of fouling indices and monitoring techniques for reverse osmosis / N.S. Lee, T.H. Chong, A.H. Taheri, S.T.V. Sim, L. Lai, W.B. Krantz, A.G. Fane // *Desalination*. – 2018. – V. 434. – P. 169–188.
66. Greenlee L.F. Reverse osmosis desalination: water sources, technology, and today's challenges / L.F. Greenlee, D.F. Lawler, B.D. Freeman, B. Marrot, P. Moulin // *Water Research*. – 2009. – V. 43. – № 9. – P. 2317–2348.
67. Elimelech M. Particle Deposition and Aggregation: Measurement, Modelling and Simulation / M. Elimelech, J. Gregory, X. Jia, R.A. Williams. – Woburn: Butterworth-Heinemann, 1995. – 441 p.
68. Gregory J. Particles in Water: Properties and Processes / J. Gregory. – Boca Raton: CRC Press, 2006. – 286 p.
69. Hoek E.M.V. Cake-enhanced concentration polarization: a new fouling mechanism for salt-rejecting membranes / E.M.V. Hoek, M. Elimelech // *Environmental Science & Technology*. – 2003. – V. 37. – № 24. – P. 5581–5588.
70. Schippers J.C. Why MFI is edging SDI as a fouling index / J.C. Schippers, S.G. Salinas-Rodriguez, M.D. Kennedy, S.F.E. Boerlage // *Desalination & Water Reuse*. – 2014. – V. 24. – № 2. – P. 28–32.
71. Standard Test Method for Silt Density Index (SDI) of Water: ASTM D4189-07. – West Conshohocken, PA: ASTM International, 2014.
72. Rachman R.M. Assessment of Silt Density Index (SDI) as Fouling Propensity Parameter in Reverse Osmosis Desalination / R.M. Rachman. – Enschede: University of Twente, 2010. – 150 p.
73. Toray Technical manual. – Tokyo: Toray Industries, Inc., 2018.

74. Техническое руководство по мембранным элементам РМ Нанотех. – Москва: РМ Нанотех, 2021.
75. Mosset A. The sensitivity of SDI analysis: from RO feed water to raw water / A. Mosset, V. Bonnelye, M. Petry, M.A. Sanz // *Desalination*. – 2008. – V. 222. – № 1-3. – P. 17–23.
76. Schippers J.C. The modified fouling index, a method of determining the fouling characteristics of water / J.C. Schippers, J. Verdouw // *Desalination*. – 1980. – V. 32. – P. 137–148.
77. Prihasto N. The sensitivity of SDI and MFI to a change in particle concentration and properties under saline conditions / N. Prihasto, S.-H. Kim // *Journal of Water Reuse and Desalination*. – 2012. – V. 2. – № 4. – P. 210–221.
78. Standard Test Method for Modified Fouling Index (MFI-0.45) of Water: ASTM D8002-15. – West Conshohocken, PA: ASTM International, 2015.
79. Rachman R.M. Assessment of silt density index (SDI) as fouling propensity parameter in reverse osmosis (RO) desalination systems / R.M. Rachman, N. Ghaffour, F.M. Wali, G. Amy // *Desalination and Water Treatment*. – 2013. – V. 51. – P. 1091–1103.
80. Boerlage S.F.E. The MFI-UF as a water quality test and monitor / S.F.E. Boerlage, M.D. Kennedy, M.P. Aniyee, E.M. Abogrean, Z.S. Tarawneh, J.C. Schippers // *Journal of Membrane Science*. – 2003. – V. 211. – № 2. – P. 271–289.
81. Salinas-Rodriguez S.G. The Modified Fouling Index Ultrafiltration (MFI-UF) – a practical, accurate and sensitive tool to assess fouling potential / S.G. Salinas-Rodriguez, M.D. Kennedy, G. Amy, J.C. Schippers // *Desalination and Water Treatment*. – 2012. – V. 42. – № 1-3. – P. 155–162.
82. Alhadidi A. Silt Density Index and Modified Fouling Index relation, and effect of pressure, temperature and membrane resistance / A. Alhadidi, A.J.B. Kemperman, B. Blankert, J.C. Schippers, M. Wessling, W.G.J. van der Meer // *Desalination*. – 2011. – V. 273. – № 1. – P. 48–56.

83. Sim L.N. Crossflow Sampler Modified Fouling Index Ultrafiltration (CFS-MFI UF) - An alternative Fouling Index / L.N. Sim, Y. Ye, V. Chen, A.G. Fane // *Journal of Membrane Science*. – 2010. – V. 360. – № 1-2. – P. 174–184.
84. Adham S.S. Crossflow Sampler Fouling Index / S.S. Adham, A.G. Fane. – Fountain Valley: National Water Research Institute, 2008.
85. Javeed M.A. Effect of pre-treatment on fouling propensity of feed as depicted by the modified fouling index (MFI) and cross-flow sampler-modified fouling index (CFS-MFI) / M.A. Javeed, K. Chinu, H.K. Shon, S. Vigneswaran // *Desalination*. – 2009. – V. 238. – № 1-3. – P. 98–108.
86. Choi J.-S. A systematic approach to determine the fouling index for a RO/NF membrane process / J.-S. Choi, T.-M. Hwang, S. Lee, S. Hong // *Desalination*. – 2009. – V. 238. – № 1-3. – P. 117–127.
87. Jin Y. Application of multiple modified fouling index (MFI) measurements at full-scale SWRO plant / Y. Jin, H. Lee, Y.O. Jin, S. Hong // *Desalination*. – 2017. – V. 407. – P. 24–32.
88. Пантелеев А.А. Получение подпиточной воды для барабанных котлов методом двухступенчатого обратного осмоса / А.А. Пантелеев, А.А. Смирнов, В.Б. Смирнов // *Теплоэнергетика*. – 2019. – № 6. – С. 86–94.
89. Mitsubishi's World's First Large Full Triple-Pass RO Seawater Desalination Plant // *Mitsubishi Heavy Industries Technical Review*. – 2009. – V. 46. – № 1. – P. 29–35.
90. Ion Exchange Resins Selectivity [Электронный ресурс] – URL: <https://www.dupont.com/content/dam/dupont/amer/us/en/water-solutions/public/documents/en/IER-Selectivity-TechFact-45-D01458-en.pdf> (дата обращения: 25.01.2024).
91. Milstead C.E. Rejection of carbon dioxide and pH effects in reverse osmosis desalination / C.E. Milstead, A.B. Riedinger, H.K. Lonsdale // *Desalination*. – 1971. – V. 9. – № 3. – P. 217–223.
92. Мулдер М. Введение в мембранную технологию / М. Мулдер; пер. с англ.; под ред. С.И. Япольского, В.П. Дубяги. – Москва: Мир, 1999. – 513 с.

93. Рябчиков Б.Е. Современная водоподготовка. – Москва: ДеЛи плюс, 2013. – 680 с.
94. Петрова Т.И. Физико-химические процессы в водяном теплоносителе электростанций: учебник / Т.И. Петрова, В.Н. Воронов, Ф.В. Дяченко. – Москва: Издательство МЭИ, 2021. – 384 с.
95. Цанев С.В. Газотурбинные и парогазовые установки тепловых электростанций: учебное пособие для вузов / С.В. Цанев, В.Д. Буров, А.Н. Ремезов; под ред. С.В. Цанева. – 2-е изд., стер. – Москва: Издательский дом МЭИ, 2006. – 584 с.
96. Громов С.Л. Водоподготовка в энергетике: учебник / С.Л. Громов, Е.К. Долгов, К.А. Орлов, В.Ф. Очков. – Москва: Издательство МЭИ, 2021. – 576 с.
97. Первов А.Г. Технологии очистки природных вод: учебник. – Москва: Издательство АСВ, 2020. – 600 с.
98. Гурвич С.М. Оператор водоподготовки / С.М. Гурвич, Ю.М. Кострикин. – 2-е изд., перераб. и доп. – Москва: Энергоиздат, 1981. – 304 с.
99. Галустов В.С. О декарбонизации воды / В.С. Галустов // Акватерм. – 2004. – № 5 (21). – С. 76–79.
100. Шарапов В.И. Декарбонизаторы / В.И. Шарапов, М.А. Сивухина. – Ульяновск: УлГТУ, 2000. – 204 с.
101. Рябчиков Б.Е. Процессы и аппараты в современной водоподготовке. – 3-е изд. – Москва: ДеЛи, 2023. – 403 с.
102. Баулин А.И. Обработка воды на тепловых электростанциях / А.И. Баулин, С.М. Гурвич, В.М. Квятковский [и др.]; под общ. ред. В.А. Голубцова. – Москва; Ленинград: Энергия, 1966. – 488 с.
103. Клячко В.А. Очистка природных вод / В.А. Клячко, И.Э. Апельцин. – Москва: Стройиздат, 1971. – 579 с.
104. Галустов В.С. Модель процессов водоподготовки в прямоточных распылительных аппаратах / В.С. Галустов, И.Э. Феддер // Теплоэнергетика. – 1986. – № 5. – С. 58–60.

105. Комарчев И.Г. Эжекционный метод удаления свободной углекислоты из подпиточной воды / И.Г. Комарчев, А.А. Захаров, Н.И. Комарчева, А.Б. Вайнман // Теплоэнергетика. – 1978. – № 2. – С. 60–61.

106. Очков В.Ф. Комплексное применение мембранных технологий очистки воды в энергетике на примере Адлерской ТЭС / В.Ф. Очков, С.С. Гавриленко // Новое в Российской электроэнергетике. – 2012. – № 10. – С. 26–34.

107. Абдуллин И.Ш. Мембранные контакторы в процессе разделения газообразных и жидких веществ / И.Ш. Абдуллин, Е.С. Нефедьев, Р.Г. Ибрагимов, Р.Т. Галлямов, Э.М. Саматова, Г.Ш. Музафарова // Вестник Казанского технологического университета. – 2015. – № 14. – С. 167–173.

108. 3M™ Liqui-Cel™ Technology for Degassing Liquids [Электронный ресурс]. – URL: https://www.3m.com/3M/en_US/liquicel-us/ (дата обращения: 01.06.2024).

109. ArrayForce™ Membrane Contactor [Электронный ресурс] – URL: <https://cobetter.com/industrial/arrayforce-membrane-contactor.html> (дата обращения: 01.06.2024).

110. Darlly Membrane Contactor Inks [Электронный ресурс] – URL: <https://darllyfiltration.com/product/darlly-membrane-contactor-inks> (дата обращения: 01.06.2024).

111. Пантелеев А. А. Новая методика измерения коллоидного индекса. / А.А. Пантелеев, А.А. Смирнов, В.Б. Смирнов, В. П. Коваленко. // Теплоэнергетика. 2021. № 9. С. 71

112. Смирнов А.А. Обзор безреагентных методов уменьшения количества концентрата установок обратного осмоса / А.А. Смирнов, В.Б. Смирнов // Мембраны и мембранные технологии. 2025. т. 15, № 1, с. 76–86

113. Смирнов А.А. Повышение эффективности двухступенчатых установок обратного осмоса / А.А. Смирнов, В.Б. Смирнов // Новое в российской электроэнергетике. 2024. № 7. С. 24

114. Смирнов А.А. Особенности эксплуатации комбинированных систем обессоливания воды / А.А. Смирнов, В.Б. Смирнов, С.Ю. Ларионов, А.А. Пантелеев // Новое в российской электроэнергетике. 2025. № 2. С. 16

115. Смирнов А.А. Перспективные способы удаления диоксида углерода из подпиточной воды для тепловых электростанций. / Смирнов А.А., Костин С.С., Петрова О.А. // Вестник МЭИ. 2023. №5. С. 63-70.

116. Смирнов А.А., Смирнов В.Б. Повышение эффективности установок обратного осмоса. // [Электронный ресурс] – URL: <https://ifoch.by/wp-content/uploads/2024/05/mvhf-2024-sbornik-materialov.pdf>. Минск: Институт физико-органической химии НАН Беларуси, 2024. Сборник материалов XII Международного водно-химического форума, 21-24 мая 2024 г., Минск: Институт физико-органической химии НАН Беларуси, 2024, С. 68-71.

117. Смирнов А.А., Чудова Ю.В, Смирнов В.Б. Повышение эффективности установок обратного осмоса на ТЭС. IV Международная конференция «Современные проблемы теплофизики и энергетики». // Материалы IV Международной конференции «Современные проблемы теплофизики и энергетики» (СПТЭ). Москва, 21-25 октября 2024 г. – М.: Издательство МЭИ, 2024. С. 417-418

ПРИЛОЖЕНИЕ. АКТ О ВНЕДРЕНИИ РЕЗУЛЬТАТОВ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ В ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ АО «НПК МЕДИАНА-ФИЛЬТР»

МЕДИАНА-ФИЛЬТР

НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННАЯ КОМПАНИЯ, АО

Тел.: +7 (495) 66-00-77-1 | Ф.: +7 (495) 66-00-77-2 | www.mediana-filter.ru | info@mediana-filter.ru | Россия, 105318, Москва, Ткацкая ул., 1

«УТВЕРЖДАЮ»

генеральный директор
АО «НПК Медиа-Фильтр»
А.А. Смирнов В.Б.

« 01 » генеральный директор 2025 г.



АКТ

о внедрении результатов диссертационной работы в деятельность АО «НПК МЕДИАНА-ФИЛЬТР»

Мы, нижеподписавшиеся, представители АО «НПК МЕДИАНА-ФИЛЬТР» (далее: Общество): генеральный директор Смирнов В.Б., технический директор Бобинкин В.В., составили настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы Смирнова А.А. «ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ УСТАНОВОК ОБРАТНОГО ОСМОСА» в период 2023-2025 гг. нашли применение в деятельности Общества в следующем виде:

1. Принципы сокращения количества концентрата установок обратного осмоса внедрены в методические указания технического департамента Общества;
2. Предлагаемый способ уменьшения концентрата установок обратного осмоса применен в промышленной системе производительностью 300 м³/ч, в результате поток концентрата уменьшен на 50%;
3. Представленная методика определения обобщенного коллоидного индекса (ОКИ) используется в серийно выпускаемых установках измерения коллоидного индекса МФ КИ-47 по ТУ 4859-006-46824383-2005;
4. Предлагаемый способ измерения ОКИ для оценки пригодности исходной воды при подаче на установки обратного осмоса помог перенастроить режим работы системы предварительной фильтрации вода и увеличил интервал между химическими очистками установками обратного осмоса на 20-40% (до 4 мес.);

5. Предложенный комплексный подход к построению системы двухступенчатого обратного осмоса по пермеату с двухступенчатым удалением углекислоты на основе комбинации физического и химического способов успешно применяется в промышленных системах обессоливания, в результате чего качество фильтрата улучшается с 4-5 мкСм/см до 0,8-2 мкСм/см;
6. Описанные в работе особенности регенерации ионообменных фильтров в комбинированных системах обессоливания используются при составлении режимных карт работы оборудования и технических регламентов эксплуатации комбинированных систем водоподготовки и позволили увеличить фильтроцикл катионообменных фильтров на 30%.

Генеральный директор
АО «НПК МЕДИАНА-ФИЛЬТР»

Технический директор
АО «НПК МЕДИАНА-ФИЛЬТР»



Смирнов В.Б.

Бобинкин В.В.