

На правах рукописи



Сайтов Станислав Радикович

**ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ТЕХНОЛОГИИ
БАРОМЕМБРАННОГО ОБЕССОЛИВАНИЯ ВОДЫ
НА ТЕПЛОВЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СТАНЦИЯХ**

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Казань – 2021

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Казанский государственный энергетический университет», на кафедре «Тепловые электрические станции»

Научный руководитель: Доктор химических наук, профессор
Чичиров Андрей Александрович

Официальные оппоненты: **Веселовская Елена Вадимовна**, доктор технических наук, профессор кафедры «Тепловые электрические станции и теплотехника», Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова».

Одоевцева Марина Вячеславовна, кандидат технических наук, профессор кафедры «Теплоэнергетика и теплотехника» филиала Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский университет «МЭИ» в г. Волжском

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Иркутский национальный исследовательский технический университет», г. Иркутск

Защита состоится « 09 » сентября 2021 г. в 11 час. 00 мин. на заседании диссертационного совета Д 212.082.02 при ФГБОУ ВО «Казанский государственный энергетический университет» (420066, РТ, Казань, ул. Красносельская, д. 51, зал заседаний диссертационного совета Д-225)

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью организации, просим направлять по адресу: 420066, г. Казань, ул. Красносельская, 51, КГЭУ, Ученому секретарю диссертационного совета Д 212.082.02.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Казанский государственный энергетический университет» и на сайте <http://www.kgeu.ru/>.

Автореферат диссертации разослан « 17 » июня 2021 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.082.02,
кандидат технических наук



Власов Сергей Михайлович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Подготовка воды на ТЭС является важной задачей. Традиционно эта задача решается химическими и термическими методами обессоливания. В последние два десятилетия наблюдается рост популярности современных баромембранных (БМ) технологий подготовки воды. На сегодняшний день на отечественных электростанциях и в котельных работают десятки БМ водоподготовительных установок (ВПУ). Только за прошедший год БМ технологии были реализованы сразу на семи электростанциях: Сургутской ГРЭС-1, Затонской, Талаховской, Маяковской, Севастопольской и Симферопольской ПГУ-ТЭС.

Растущий интерес к использованию установок обратного осмоса, микро- и ультрафильтрации вызван тем, что благодаря своей компактности они удачно комплектуются в составе современных блоков ПГУ и модульных котельных, при этом высокая автоматизация таких установок позволяет снизить трудозатраты в процессе водоподготовки, сократить численность персонала в химцехе и повысить культуру производства. Вместе с этим, в ходе непродолжительной эксплуатации данных установок, были обнаружены их серьезные недостатки: большой объем сточных вод; проблемы реагентного обеспечения; необходимость глубокой предварительной очистки исходной воды; небольшой срок службы мембран вследствие осадкообразования в порах и на их поверхности; чувствительность мембран к сезонным изменениям качества воды. Поэтому исследования с применением математических моделей, а также научно-технические решения по повышению эффективности технологии обессоливания воды на баромембранных установках являются актуальными для современных ПГУ-ТЭС и котельных.

Несмотря на большой интерес ученых к данной тематике, задачи повышения эффективности работы установок обратного осмоса и ультрафильтрации являются недостаточно разработанными.

Степень научной разработанности проблемы. Совершенствованием технологии получения обессоленной воды методом обратного осмоса в России занимались: Пантелеев А.А., Рябчиков Б.Е., Хоружий О.В., Громов С.Л., Первов А.Г., Очков В.Ф., Федоренко В.И., Андрианов А.П., Аскерния А.А., Кремневская Е.А., Черкасов С.В., Орлов Н.С., Углов С.А., Юрчевский Е.Б., Ларин А.Б., Ларин Б.М.

Среди зарубежных ученых можно выделить: Hans-Curt Flemming (Германия), Christopher Wend (США), Kwang-Ho Choo (Южная Корея), Andrea Iris Schäfer (Австралия), Ramila Peiris (Канада), Cheng-Fang Lin (Тайвань), Bingzhi Dong (Китай), Maria Joao Rosa (Португалия), Juan López-Ramírez (Испания), Markus Maurer (Швейцария), Andreas Weis (Великобритания), Małgorzata Kabsch-Korbutowicz (Польша), Johannes Simon Vrouwenveldera (Нидерланды), Toraj Mohammadi (Иран), Kouji Kimura (Япония), Darren Sun (Сингапур) и др.

В течение последних десятилетий проводились масштабные исследования мембранных загрязнений, с целью предотвращения их возникновения. Однако в научных трудах до сих пор отсутствует комплексная методика определения состава отложений, применимая для всех типов мембранных загрязнений; не представлены математические модели и программы расчета оптимальных режимов функционирования БМ ВПУ.

Цель работы: повышение эффективности работы баромембранных установок подготовки котловой воды за счет оптимизации водно-химических и технологических режимов путём математического моделирования и физико-химических исследований процессов, протекающих на аппаратах предочистки и внутри мембранных модулей.

Объект исследования: технологические схемы БМ ВПУ.

Задачи исследования:

1. Разработать методику определения физико-химического состава и характера распределения отложений по мембранному пакету и апробировать на реальном объекте энергетики.

2. Выполнить термодинамическое моделирование химических и физико-химических равновесных процессов, протекающих при реагентной предочистке питательной воды БМ ВПУ, с целью оптимизации режимов предочистки.

3. Разработать эффективный ВХР для группы БМ ВПУ на основе унифицированного набора химических реагентов.

4. Разработать математическую модель расчета технологических схем ВПУ с БМ модулями и апробировать на реальном объекте энергетики.

5. Разработать компьютерную программу на основе математической модели и выполнить расчет оптимальных технологических режимов БМ ВПУ ТЭС.

Соответствие диссертации паспорту специальности 05.14.14. «Тепловые электрические станции, их энергетические системы и агрегаты» по формуле специальности: исследования по проблемам водоподготовки. По областям исследований: п.1. разработка научных основ методов расчета, выбора и оптимизации параметров, показателей качества и режимов работы агрегатов, систем и тепловых электростанций в целом; п.2. исследование и математическое моделирование процессов, протекающих в агрегатах, системах и общем цикле тепловых электростанций; п.3. разработка, исследование, совершенствование действующих и освоение новых технологий, водных и химических режимов, способов снижения влияния работы тепловых электростанций на окружающую среду; п.5. повышение надежности и рабочего ресурса агрегатов, систем и тепловых электростанций в целом; п. 6. разработка вопросов эксплуатации систем и оборудования тепловых электростанций.

Научная новизна работы состоит в следующем:

1. Научно обоснована методика определения состава, структуры и характера распределения отложений на мембранах, включающая современные методы физико-химического анализа – сканирующую электронную и атомно-силовую микроскопию, энергодисперсионную рентгенофлуоресцентную и инфракрасную спектроскопию.

2. Из полученного массива экспериментальных данных на основе разработанной методики определена закономерность распределения отложений и их физико-химическая структура в объемно-пористой матрице рулонного фильтрующего элемента (РФЭ).

3. Разработаны математические модели физико-химических процессов, протекающих на стадии предочистки и в БМ аппаратах при фильтрации воды из тангенциального потока, отличающиеся структурой базиса.

4. Разработаны математическая модель функционирования технологических схем ВПУ с БМ модулями, алгоритм и метод оптимизации режимов работы БМ модулей при номинальных и частичных нагрузках.

Теоретическая и практическая значимость полученных результатов.

Полученные модель и метод расчета технологических схем ВПУ с БМ модулями могут быть использованы для определения оптимальных режимов работы БМ установок при их номинальных и частичных нагрузках. На основании полученного метода разработана компьютерная программа, которая может быть использована для управления процессом обработки воды в составе АСУ. Программа может быть адаптирована под конкретную ТЭС, независимо от сложности конфигурации её системы водоподготовки.

Предложенные способ ведения водно-химического режима баромембранных водоподготовительных установок и унифицированный коррекционно-отмывочный состав могут применяться на ПГУ-ТЭС и в котельных и приняты к внедрению.

Достоверность и обоснованность полученных результатов подтверждается использованием апробированных методов математического моделирования химических равновесий в многокомпонентных средах; согласованием результатов расчета по разработанной математической модели с данными суточного контроля рабочих параметров водоподготовительной установки действующей станции.

Автор защищает:

1. Методику определения и результаты экспериментального исследования структуры и характера распределения отложений в модулях БМ ВПУ.

2. Математическую модель, методику и результаты расчета физико-химических процессов, протекающих при реагентной предочистке питательной воды БМ ВПУ ТЭС.

3. Универсальный способ ведения водно-химического режима БМ ВПУ и унифицированный коррекционно-отмывочный набор химических реагентов.

4. Математическую модель, методику и программу расчета технологических схем БМ ВПУ ТЭС.

5. Результаты расчета оптимальных технологических режимов БМ ВПУ ТЭС, полученные на основе разработанной математической модели.

Реализация результатов работы. Универсальный способ ведения водно-химического режима баромембранных установок и унифицированная коррекционно-отмывочная композиция используются в филиалах ООО «Теплоэнергосервис» котельные «Ашальчи» и «Ашальчи-2».

Компьютерная программа расчета физико-химических процессов в схемах водоподготовки ТЭС с баромембранными модулями рекомендована для внедрения в составе АСУ Уфимской ТЭЦ-1.

Личное участие автора. Основные результаты получены автором лично под руководством доктора химических наук, профессора Чичирова А.А.

Апробация работы. Основные результаты опубликованы и обсуждались на 16 конференциях: XVII-XXI аспирантско-магистерских научных семинарах, посвященных Дню энергетика (г. Казань, 2013-2017 гг); IX-XIII Международных молодежных научных конференциях «Тинчуринские чтения» (г. Казань, 2014-

2018 г.); Ярославском энергетическом форуме «Молодежные идеи и проекты, направленные на повышение энергоэффективности и энергосбережения» (г. Ярославль, 2014 г.); Национальном конгрессе по энергетике (г. Казань, 2014 г.); IX и X школе-семинаре молодых ученых и специалистов академика РАН В.Е. Алемасова «Проблемы теплообмена и гидродинамики в энергомашиностроении» (г. Казань, 2014 и 2016 гг.); VII Межвузовской научно-методической конференции «Актуальные вопросы инженерного образования: содержание, технологии, качество», посв. 70-летию Ю.Г. Назмеева (г. Казань, 2016 г.); XIII МНТК «Совершенствование энергетических систем и теплоэнергетических комплексов» (г. Саратов, 2016 г.); XXIII и XXIV МНТК студентов и аспирантов «Радиоэлектроника, электротехника и энергетика» (г. Москва, 2017 и 2018 гг.); X и XI Международном водно-химическом форуме (г. Москва, 2017 г.; г. Казань, 2018 г.); VII МНТК «ЭНЕРГОСБЕРЕЖЕНИЕ в городском хозяйстве, энергетике, промышленности (г. Ульяновск, 2017 г.); XII МНТК студентов, аспирантов и молодых ученых «Энергия-2017», (г. Иваново, 2017 г.); Международном форуме «ТИМ БИРЮСА-2017» (г. Красноярск, 2017 г.); III Молодежной научно-практической конференции «Повышение надежности и эффективности эксплуатации электрических станций и сетей» (г. Казань, 2018 г.); VIII Всероссийской научно-методической конференции (г. Казань, 2018 г.); IX МНТК «Электроэнергетика глазами молодежи» (г. Казань, 2018 г.).

Публикации. Основное содержание диссертации изложено в 33 работах, из которых 3 опубликованы в научных журналах из перечня ВАК Минобрнауки России, 4 в международных базах цитирования Scopus и Web of Science, 1 патент на изобретение, 1 патент на полезную модель, 2 свидетельства о регистрации программы ЭВМ, 22 работы в виде тезисов и материалов докладов на научных конференциях.

Содержание и объем работ. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, списка использованных источников из 243 наименований и приложений. Работа изложена на 205 страницах машинописного текста и включает 45 рисунков, 18 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность рассматриваемой проблемы, изложены научная новизна, цели и задачи исследования, практическая значимость работы, основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе выполнен анализ опыта внедрения баромембранных технологий на ТЭС Российской Федерации.

Анализ показал, что современная эксплуатация баромембранных установок, как правило, не отвечает требованиям надежности (преждевременный выход из строя фильтрационных модулей вследствие мембранного загрязнения) и экономичности (высокий процент стоков от общего количества потребляемой воды и перерасход химреагентов). Связано это, в первую очередь, с тем, что поставка мембранного оборудования на отечественные станции и котельные осуществлялась без предварительного анализа местных условий и в комплектации, рекомендованной зарубежными производителями.

Выполнен обзор существующих решений аналогичных проблем за рубежом. Показано, что надежность эксплуатации баромембранных установок во многом зависит от эффективности предварительной обработки исходной воды и грамотности организации их водно-химического режима. На основании проведенных анализа и литературного обзора сформулированы цель и задачи исследования.

Во второй главе представлено описание объектов (котельные «Ашальчи» и «Ашальчи-2», Уфимская ТЭЦ-1), предметов и методов исследования.

Раскрыты подробности процедуры подготовки и исследования мембранных образцов из отработанных обратноосмотических фильтрационных модулей установки переработки сточных вод (УПСВ) котельной «Ашальчи», назначение которой – производство обессоленной воды объемом 75 т/ч для паровых котлов ДЕ-25-24 котельной «Ашальчи-2», на предмет мембранного загрязнения.

Предложена методика определения типа и состава мембранных загрязнений, включающая сканирующую электронную (SEM) и атомно-силовую (AFM) микроскопии, энергодисперсионную рентгенофлуоресцентную (EDS) и инфракрасную (FTIR) спектроскопии. Описаны характеристики приборов, с помощью которых осуществлялись экспериментальные исследования.

Представлены теоретические основы моделирования физико-химических процессов, протекающих в установках ультрафильтрации (УУФ) и обратного осмоса (УОО). Предложен метод математического моделирования технологических схем ВПУ ТЭС с БМ модулями.

Фильтрация во всех УОО (и в большинстве УУФ) осуществляется из тангенциального потока исходной воды, который подается вдоль поверхности мембраны и по мере прохождения над ней разделяется на два: пермеат (очищенный раствор) и концентрат, содержащий основную часть задержанных мембраной примесей:

$$Q_{\text{исх}} = Q_{\text{перм}} + Q_{\text{конц}} \quad (1)$$

Отношение расхода пермеата к количеству исходной воды называется коэффициентом преобразования (конверсией) i -го модуля:

$$K_i = Q_{\text{перм } i} / Q_{\text{исх } i} \quad (2)$$

Селективность i -го мембранного модуля – доля концентрации j -го компонента примесей, перешедшего из исходной воды в концентрат:

$$R_{i,j} = \frac{C_{j \text{ исх } i} - C_{j \text{ перм } i}}{C_{j \text{ исх } i}} \quad (3)$$

Солепроницаемость i -го мембранного модуля – доля концентрации j -го компонента примесей, попавшего из исходной воды в пермеат:

$$SP_{i,j} = \frac{C_{j \text{ перм } i}}{C_{j \text{ исх } i}} = \frac{(1 - (1 - K_i)^{1-\varphi_j})}{K_i} = 1 - R_{i,j} \quad (4)$$

Константа селективности мембранного модуля – величина, отражающая долю задерживаемых примесей j -го компонента на мембране:

$$\varphi_j = \frac{C_{j \text{ конц } i} \cdot Q_{\text{конц } i}}{C_{j \text{ исх } i} \cdot Q_{\text{исх } i}} \quad (5)$$

Константа селективности определяется экспериментально, либо по паспорту РФЭ.

Представим идеализированный мембранный модуль в качестве простейшего элемента математической модели (рис. 1). Тогда все возможные схемы баромембранных ВПУ можно рассматривать как набор этих простейших элементов, физико-химические процессы внутри и между которыми описываются универсальными функциями:

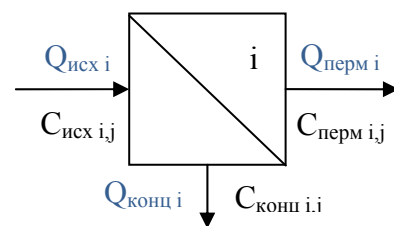


Рис. 1. Элемент модели

– из (2) – расход пермеата i -го модуля:

$$Q_{\text{перм } i} = Q_{\text{исх } i} \times K_i \quad (6)$$

– из (1) и (2) – расход концентрата i -го модуля:

$$Q_{\text{конц } i} = Q_{\text{исх } i} \times (1 - K_i) \quad (7)$$

– из (4) – концентрация j -го компонента в пермеате i -го модуля:

$$C_{\text{перм } i,j} = C_{\text{исх } i,j} \times SP_{i,j} \quad (8)$$

– из (2), (3) и (4) – концентрация j -го компонента в концентрате i -го модуля:

$$C_{\text{конц } i,j} = C_{\text{исх } i,j} \times R_{i,j} = \frac{C_{\text{исх } i,j} \times (1 - SP_{i,j} \times K_i)}{1 - K_i} \quad (9)$$

Данные функции (6-9) могут быть использованы для расчета водокомпонентного баланса как простейшей одноступенчатой УОО, так и многоступенчатой схемы ВПУ со сложной конфигурацией.

В третьей главе представлены результаты экспериментального исследования по выявлению типа, состава и характера распределения мембранного загрязнения, проведенного по методике, описанной во второй главе.

Согласно результатам исследования, состав отложений на мембранах обратного осмоса УПСВ котельной «Ашальчи» представлен органическими и неорганическими загрязнениями. Расшифровка FTIR-спектров (рис. 2) показала, что органическое загрязнение обусловлено наличием гумусовых веществ в исходной камской воде. SEM-снимки (рис. 3) и EDS-спектры позволили определить компоненты неорганических загрязнений (табл. 1). Ими оказались: фосфаты, хлориды, сульфаты, катионы кальция и алюминия. С помощью AFM-сканирования (рис. 4) был установлен характер распределения отложений на мембранах.

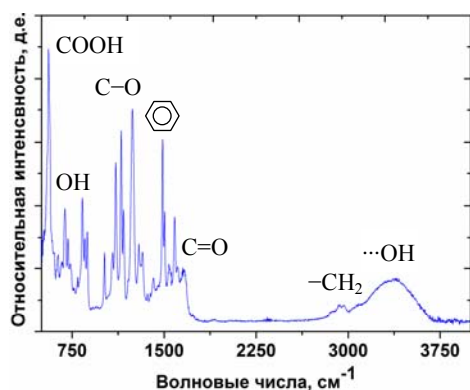


Рис. 2. FTIR-спектр образца мембраны на входе в модуль

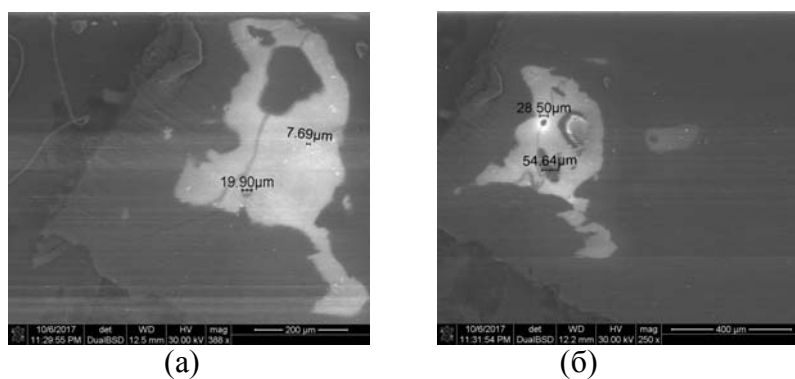


Рис. 3. SEM-снимки образцов: а) на входе и б) на выходе из мембранного модуля

Элементный состав и массовая доля неорганических компонентов мембранного загрязнения обратноосмотических модулей УПСВ котельной «Ашальчи» (без учета SiO_2 и CO_3^{2-})

Массовая доля элементов, %					
Образец на входе в РФЭ		Образец в центре РФЭ		Образец на выходе из РФЭ	
Основные компоненты					
Ti	23.35	Ti	32.44	Ti	3.44
Al	14.50	Al	18.07	Al	15.61
P _x	8.29	P _x	11.82	P _x	11.88
Cl	5.06	Cl	7.69	Cl	5.16
Ca	3.47	Ca	3.78	Ca	3.12
Дополнительные примеси					
S _x	1.06	S _x	1.02	S _x	1.55
Zn	0.718	Zn	0.976	Zn	1.09
Fe	0.341	Fe	0.770	Fe	0.828
K	0.311	K	0.329	K	0.458
W	0.180	W	0.247	W	0.248
Следовые примеси					
Sb	0.115	Sb	0.161	Sb	0.174
Sn	0.0174	Sn	0.0324	Sn	0.046
Sr	–	Sr	–	Sr	0.035
Pd	–	Pd	0.0246	Pd	0.0271

Анализ результатов эксперимента показал, что основными источниками мембранного загрязнения для УПСВ являются растворимые формы алюминия, очевидно, "проскочившие" из-за некорректного pH с этапа предочистки коагуляцией полиоксихлоридом алюминия (ПОХА), антискалянт на основе фосфоната, препарат активного хлора (NaClO), гумусовые вещества и соли кальция из природных вод. Таким образом, первопричина мембранного загрязнения – неудовлетворительный водно-химический режим (ВХР) химводоподготовки котельной.

В этой же главе определены граничные условия математической модели и константы селективности мембранных модулей.

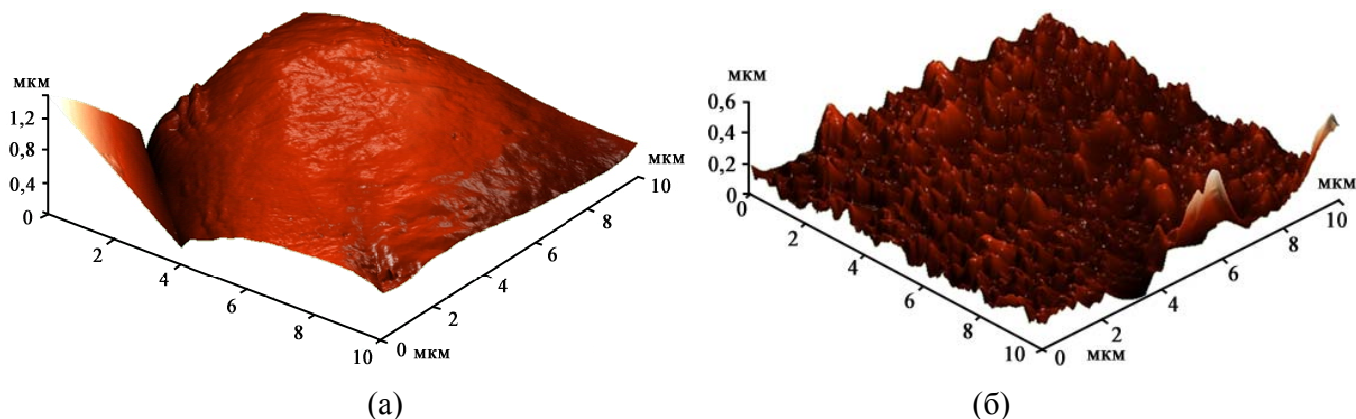


Рис. 4. Рельеф поверхности мембраны: а) на входе в модуль, б) на выходе из модуля

Константы селективности мембранных модулей (ϕ_i) определялись по натурным данным об эксплуатации ВПУ Уфимской ТЭЦ-1. Поскольку среди этих данных отсутствовала информация по всем j -м компонентам примесей, в расчетах, вместо концентраций, использован другой косвенный параметр – удельная электропроводность (α_j). На основе этих же данных установлены граничные условия применимости модели:

- верхний и нижний пределы конверсии блоков;
- максимальная производительность (пропускная способность) основных и дожимного блоков, ВПУ в целом;
- предельно допустимая удельная электропроводность (УЭП) потоков.

В четвертой главе выполнены расчеты по термодинамическому моделированию равновесного состава коагулированной камской воды.

В качестве исходных данных для расчета принимались молярные концентрации базовых компонентов (H^+ , OH^- , CO_3^{2-} , NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , SiO_4^{4-} , Fe^{2+} и органических соединений), находящихся в исходной воде, и дополнительных элементов, приносимых в систему в процессе реагентной обработки (Al^{3+} вместе с $Al_2(OH)_nCl_{6-n}$, Na^+ вместе с $NaOH$, Cl^- вместе с $NaClO$, SO_4^{2-} вместе с H_2SO_4 и PO_4^{3-} вместе с фосфатным антискалянтом). Органические соединения в системе моделировались салициловой кислотой (H_2Sal), которая является ближайшим мономером гуминовых кислот. Её концентрация в растворе рассчитывалась по перманганатной окисляемости (ПО).

Расчет равновесного состава сводится к численному решению системы нелинейных уравнений (СНУ) и неравенств: баланса масс для многофазной системы (10); баланса зарядов для водной фазы (11); равновесий по закону действующих масс (12); условия соосаждения или растворения малорастворимых соединений (13); условия неотрицательности концентраций (14).

$$\begin{cases} b_j = \sum_{i=1}^n v_{ij} \cdot x_i; & (10) \end{cases}$$

$$\begin{cases} \sum_{i=1}^n x_i \cdot z_i = 0; & (11) \end{cases}$$

$$\begin{cases} \prod_{i=1}^n (x_i \cdot \gamma_i)^{v_{il}} = K_l(T, \mu); & (12) \end{cases}$$

$$\begin{cases} \prod_{i=1}^n (\gamma_i \cdot x_i)^{v_{ig}} \leq PR_g; & (13) \end{cases}$$

$$\begin{cases} x_i \geq 0, & (14) \end{cases}$$

где: b_j – вектор базисных компонентов; x_i – молярная концентрация i -го иона моль/дм³; v_{il} – стехиометрический коэффициент i -ой частицы в l -ой реакции; z_i – заряд i -го иона; i – индекс равновесных форм; j – индекс базисных компонентов; l – индекс равновесных реакций по закону действующих масс; γ_i – коэффициент активности i -ой частицы; K – константы термодинамических равновесий; PR_g – произведение растворимости g -ого осадка; v_{ig} – стехиометрический коэффициент i -ой частицы в реакции образования g -ого осадка.

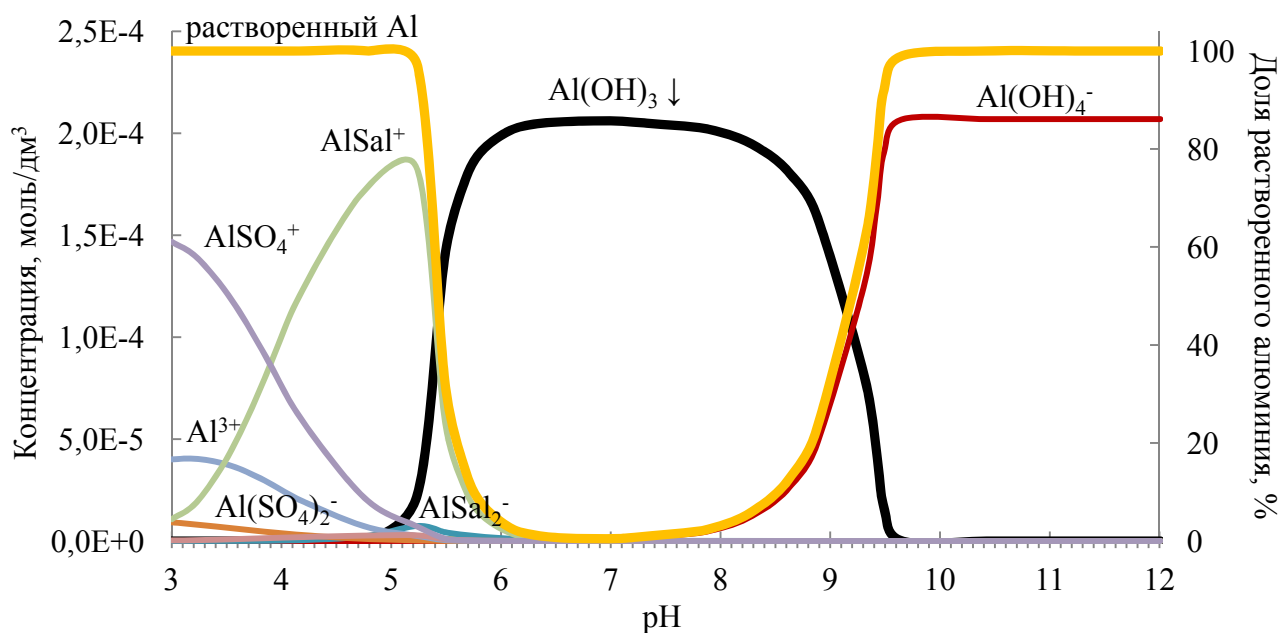


Рис. 6. Распределение равновесных растворимых и нерастворимых форм Al^{3+} в коагулированной воде котельной «Ашальчи». Исходное содержание ПОХА – 2×10^{-4} моль/дм³, ПО – 3,53 мг O_2 /дм³

Термодинамическое моделирование равновесного состава раствора по результатам коагуляции ПОХА показало, что наиболее интенсивно комплексообразование алюминия протекает с гидроксил-, сульфат- и органическими ионами (рис. 6). При этом, взаимодействия с хлоридами и силикатами выражены слабо, из-за чего соответствующие формы на рис. 6 отсутствуют.

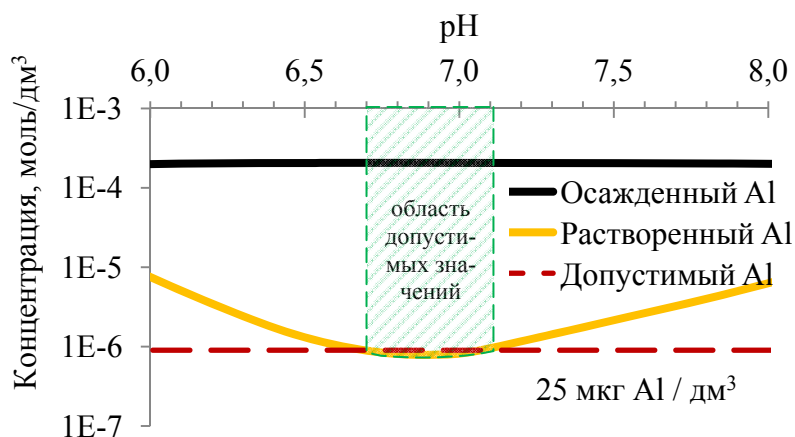


Рис. 7. Оптимальный диапазон pH при коагуляции ПОХА

Также, согласно результатам расчета, в диапазоне $\text{pH } 6,9 \pm 0,2$ концентрация остаточного алюминия в коагулированном растворе не превышает предельно допустимую норму, установленную для исходной воды систем ультрафильтрации и обратного осмоса (рис. 7). При более низких значениях pH образуются растворимые комплексы Al^{3+} с органическими ионами и сульфатами, при $\text{pH} > 7,1$ – растворимые гидроксокомплексы типа $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ (рис. 6). Данный диапазон ($\text{pH } 6,9 \pm 0,2$) является оптимальным, поскольку позволяет не только свести к минимуму образование растворимых форм Al^{3+} , но и замедлить органическое загрязнение мембран за счет сохранения отрицательного заряда гуминовых кислот.

Расширить рабочий диапазон pH и исключить проскок растворимого алюминия через фильтры (особенно в периоды сезонного изменения качества воды) возможно путём замены используемого коагулянта (ПОХА) на хлорид железа (рис. 8). Содержание растворимых форм железа в коагулированной воде на несколько порядков ниже остаточного содержания алюминия при коагуляции

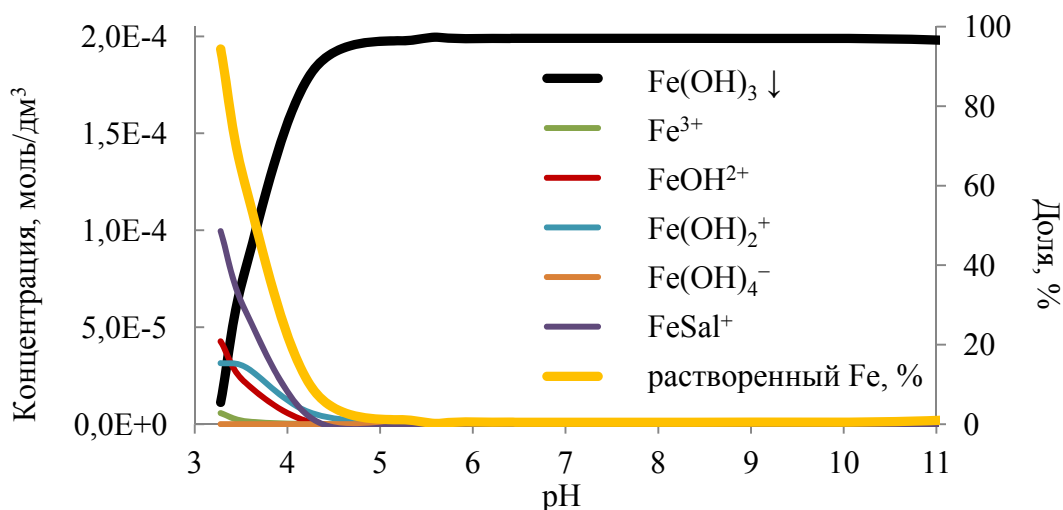


Рис. 8. Распределение равновесных растворимых и нерастворимых форм Fe^{3+} в коагулированной воде котельной «Ашальчи». Исходное содержание $\text{FeCl}_3 - 2 \times 10^{-4}$ моль/дм³, ПО – 3,53 мг O_2 /дм³

ПОХА (рис. 9). Кроме того, образующийся на поверхности мембраны слой из гидроксида железа обладает рыхлой структурой и низким показателем удельного сопротивления (менее 0,01% от удельного сопротивления самой мембраны), в отличие от плотного гелеобразного слоя гидроксида алюминия.

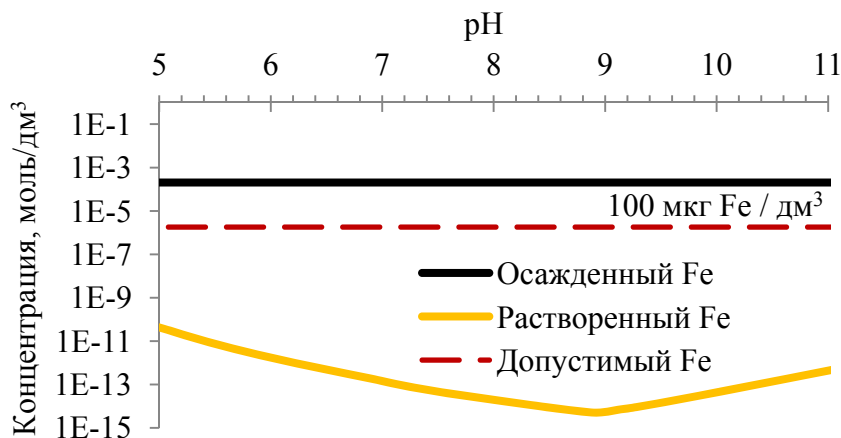


Рис. 9. Остаточное содержание железа в коагулированной FeCl_3 воде

Далее, на основании проведенного анализа по результатам эксперимента по выявлению типа и состава мембранного загрязнения, а также литературного и патентного обзоров, подбирался состав коррекционно-отмывочных реагентов.

Поскольку водозабор для химводоподготовки (ХВП) и УПСВ котельных «Ашальчи» и «Ашальчи-2» осуществляется из общего водосточника – реки Кама, было предложено сократить перечень используемых коммерческих составов (АминатTM, ScaleMateTM и АкварезалтTM) до одного, самого распространенного и доступного. Данный состав стал компонентом унифицированного коррекционно-отмывочного набора химических реагентов, разработанного для группы БМ ВПУ котельных «Ашальчи» и «Ашальчи-2», работающих по схожей технологии.

На основе рекомендаций, полученных по результатам термодинамического моделирования, разработан универсальный способ ведения ВХР группы баромембранных ВПУ подготовки котловой воды для котлов среднего давления с использованием унифицированного коррекционно-отмывочного набора, включающий схемы химических промывок УУФ и УОО и режимную карту ХВП и УПСВ котельных «Ашальчи» и «Ашальчи-2». Предложенный способ позволит отказаться от неэффективного потребления реагентов (NaClO , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, коагулянта

ПОХА), продлить срок службы мембранных модулей, упростить и удешевить реагентное обеспечение ХВП котельных.

В пятой главе выполнено математическое моделирование технологической схемы ВПУ Уфимской ТЭЦ-1 по методу, описанному во второй главе.

Данная схема была выбрана в качестве примера благодаря своей сложной конфигурации (рис. 10). ВПУ состоит из трех основных и одного дожимного блока (ДБ). Работа блоков организована по 3-х ступенчатой схеме, последовательно по концентрату и параллельно по пермеату.

На основании технических характеристик применяемого в схеме оборудования и граничных условий, полученных в 3 главе, разработан алгоритм распределения исходной воды между блоками системы. Согласно данному алгоритму, в случае глубокого снижения требуемого расхода обессоленной воды происходит поэтапное отключение блоков. Блоки с более низкой селективностью и конверсией выводятся из работы в первую очередь. Тем самым исключается минимальный проток с малой степенью извлечения пермеата, а следовательно и концентрационная поляризация.

Все параметры системы (расход и УЭП потоков перед и за модулями) можно рассчитать с помощью выражений (6-9). Но для этого необходимо знать расход и УЭП исходной воды.

Удельная электропроводность исходной воды, после её смешения со вторичным пермеатом, определена путём решения частных выражений (15), (16) и (17), сформулированных под рассматриваемую схему (рис. 10):

$$ae_{исх} = \frac{ae_{исх}^0 \cdot Q_{исх}^0 + ae_{перм}^{дб} \cdot Q_{перм}^{дб}}{Q_{исх}} = \frac{ae_{исх}^0 \cdot Q_{исх}^0}{Q_{исх}^0 + Q_{перм}^{дб} \cdot (1 - \tau \cdot \psi)}, \quad (15)$$

где:

$$\tau = \left[\begin{array}{l} Q_{конц}^C \cdot \frac{1 - SP_A \cdot K_A}{1 - K_A} \cdot \frac{1 - SP_B \cdot K_B}{1 - K_B} \cdot \frac{1 - SP_C \cdot K_C}{1 - K_C} + \\ Q_{конц}^F \cdot \frac{1 - SP_D \cdot K_D}{1 - K_D} \cdot \frac{1 - SP_E \cdot K_E}{1 - K_E} \cdot \frac{1 - SP_F \cdot K_F}{1 - K_F} + \\ Q_{конц}^J \cdot \frac{1 - SP_G \cdot K_G}{1 - K_G} \cdot \frac{1 - SP_H \cdot K_H}{1 - K_H} \cdot \frac{1 - SP_J \cdot K_J}{1 - K_J} + \end{array} \right], \quad (16)$$

$$\psi = \frac{SP_W \cdot Q_{перм}^W + \frac{1 - SP_W \cdot K_W}{1 - K_W} \cdot \left(SP_Y \cdot Q_{перм}^Y + \frac{1 - SP_Y \cdot K_Y}{1 - K_Y} \cdot SP_Z \cdot Q_{перм}^Z \right)}{Q_{исх}^{дб} \cdot Q_{перм}^{дб}}. \quad (17)$$

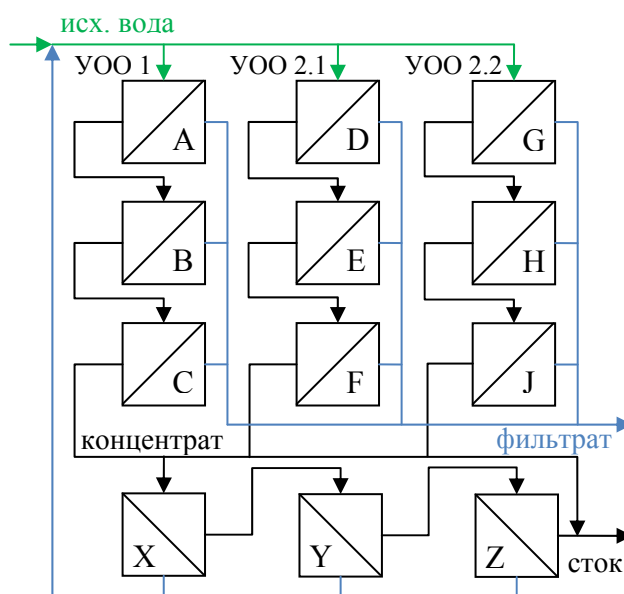


Рис. 10. Схема 3-х ступенчатой ВПУ с ДБ

Для сокращения неэффективного потребления исходной воды установкой сформулированы условия оптимизационной задачи (т.н. критерии оптимизации):

– целевая функция:

$$Q_{\text{конц}}^{\text{дб}} / Q_{\text{исх}}^0 \rightarrow \min; \quad (18)$$

– балансовое уравнение:

$$Q_1 + Q_{21} + Q_{22} = V, \quad (19)$$

где: $Q_1 = f(K_1, V)$; $Q_{21} = f(K_{21}, V)$; $Q_{22} = f(K_{22}, V)$ – расходы первичного пермеата с основных блоков ОО.

– ограничения (3 глава):

$$\begin{aligned} \alpha_{12} &\leq 25 \\ \alpha_{\text{перм}}^{\text{дб}} &\leq 250 \\ \alpha_{\text{исх}}^{\text{дб}} &\leq 2500 \end{aligned} \quad (20)$$

На основании полученной математической модели разработана компьютерная программа, позволяющая по заданным исходным параметрам (коэффициенты преобразования блоков и требуемый расход обессоленной воды) рассчитать необходимый расход исходной воды, расход и УЭП пермеата и концентрата во всех узлах схемы, количество и процент стоков. Кроме того, программа даёт возможность определить и рассчитать оптимальные режимы работы баромембранных модулей при номинальных и частичных нагрузках ВПУ УТЭЦ-1, позволяющие сократить размер стоков в системе с 10-12% до 4-7% (рис. 11).

Проведена верификация математической модели путем сравнения расчетных параметров программы с контрольными показателями ВПУ УТЭЦ-1. Усредненная погрешность составила 0,14%, среднеквадратичное отклонение экспериментальных значений от среднеарифметического выборки – 0,036 мкСм/см.

Учитывая параметрическое и технологическое (схематическое) совпадение с существующим объектом, возможно рекомендовать разработанную программу как основу для автоматизированного управления.

Благодаря своей модульной структуре программа может быть адаптирована под конкретную схему ВПУ, независимо от сложности её конфигурации.

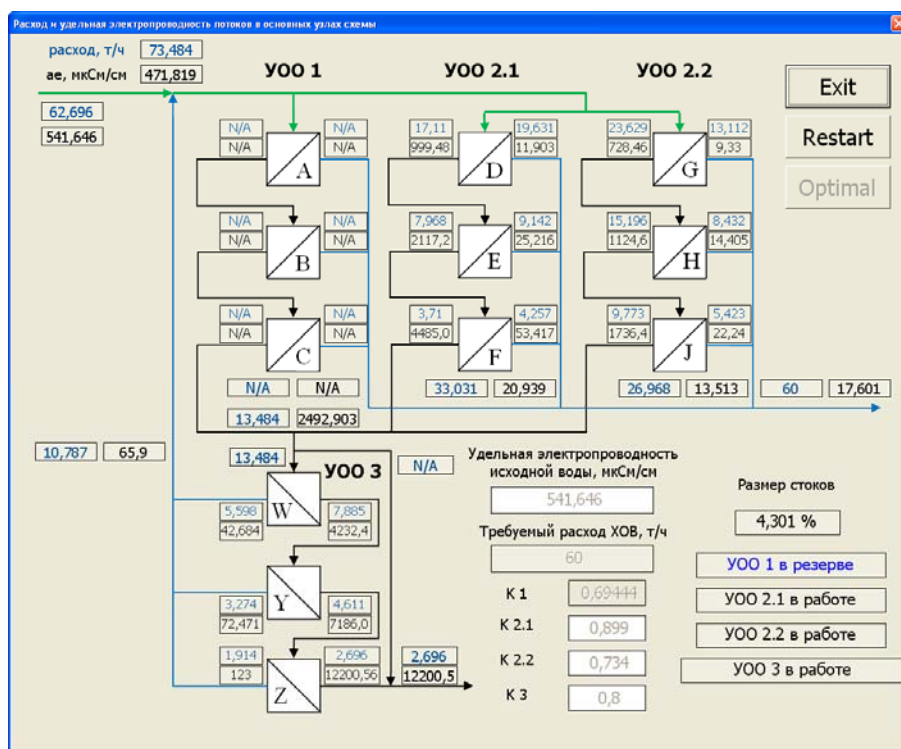


Рис. 11. Пример расчета программы при частичной нагрузке ВПУ

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. На основе комплекса микро- и спектроскопических методов анализа разработана методика определения физико-химического состава, структуры и характера распределения отложений в объеме рулонного фильтрующего элемента.

2. С помощью разработанной методики показано, что отложения на поверхности и в порах мембран и связанные с ними низкая эффективность баромембранных модулей, частая замена фильтрующих элементов и существенный перерасход реагентов на проведение химических отмывок обусловлены некорректным ведением ВХР БМ ВПУ.

3. Термодинамическое моделирование химических и физико-химических равновесных процессов, протекающих в коагулированной воде предочистки, позволило определить основные причины образования отложений на мембранах – прорыв малорастворимых соединений и органических веществ со стадии предочистки, и разработать рекомендации по оптимизации режима предочистки.

4. Разработан универсальный ВХР группы БМ ВПУ на основе унифицированного коррекционно-отмывочного набора химических реагентов, позволяющий продлить срок службы мембранных модулей, упростить и удешевить реагентное обеспечение ВПУ ТЭС.

5. Разработана математическая модель расчёта технологических схем БМ ВПУ, включающая аналитическое решение системы нелинейных уравнений, граничные условия и экспериментально определенные константы селективности мембранных модулей.

6. На основе математической модели разработана прикладная компьютерная программа, позволяющая рассчитывать оптимальные технологические режимы БМ ВПУ, обеспечивающие существенный энергоресурсосберегающий эффект при сохранении качества обессоленной воды.

Дальнейшее развитие работы связано с разработкой универсального способа ведения водно-химического режима и унифицированной коррекционно-отмывочной композиции для баромембранных установок подготовки котловой воды для котлов высокого и сверхкритического давлений.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Научные статьи, опубликованные в рецензируемых журналах из перечня ВАК Минобрнауки России:

1. Чичирова, Н.Д. Анализ опыта внедрения баромембранных технологий на ТЭС РФ / Н.Д. Чичирова, А.А. Чичиров, С.Р. Сайтов, А.Г. Филимонов, А.А. Гирфанов // **Труды Академэнерго**. – 2013. - №4 – С. 70-82.

2. Сайтов, С.Р. Баромембранные технологии в схеме водоподготовки Уфимской ТЭЦ-1 / С.Р. Сайтов, Н.Д. Чичирова, А.А. Чичиров // **Вестник Казанского государственного энергетического университета**. – 2017. - №2(34). – С. 58-67.

3. Чичирова, Н.Д. Моделирование и оптимизация схемы водоподготовки ТЭС с обратноосмотическими модулями / Н.Д. Чичирова, А.А. Чичиров, С.Р. Сайтов // **Труды Академэнерго**. – 2016. - №2 – С. 60-72.

Научные статьи, опубликованные в международных базах цитирования Scopus и Web of Science:

4. Chichirova N.D. Enhancing the Ecological and Operational Characteristics of Water Treatment Units at TPPs Based on Baromembrane Technologies / N.D. Chichirova, A.A. Chichirov, A.A. Filimonova, S.R. Saitov // **Thermal Engineering**. – 2017. - №12(64). – С. 920-930.

5. Chichirova N.D. Problems of reliability and economy work of thermal power plants water treatment based on baromembrane technologies / N.D. Chichirova, A.A. Chichirov, S.R. Saitov // Journal of Physics: Conf. Series 891 (2017) 012276.

6. Chichirova N.D. Atomic force microscopy and IR spectrometry application in detecting the type and nature of contaminants on reverse osmosis membrane elements / N.D. Chichirova, A.A. Chichirov, S.R. Saitov // Earth and Environ. Sci. 288 (2019) 012007.

7. Saitov S.R. Investigation of the composition and causes of membrane fouling of reverse osmosis / S.R. Saitov, N.D. Chichirova // E3S Web of Conf. 216 (2020) 01072.

Патенты и свидетельства о государственной регистрации:

8. Водоподготовительная установка тепловой электроцентрали / А.А. Чичиров, Н.Д. Чичирова, А.А. Гирфанов, А.Г. Филимонов, С.Р. Саитов // пат. №2551499 Рос. Федерация. №2014103424; заявл. 31.01.2014; опубл. 27.05.2015. Бюл.№15. 9 с.

9. Водоподготовительная установка тепловой электроцентрали / А.А. Чичиров, Н.Д. Чичирова, А.А. Гирфанов, А.Г. Филимонов, С.Р. Саитов // пат. №144905 Рос. Федерация. №2013158691; заявл. 27.12.2013; опубл. 27.09.2014. Бюл.№27. 2 с.

10. Программа расчета физико-химических процессов в схемах водоподготовки ТЭС с обратноосмотическими модулями / С.Р. Саитов, Н.Д. Чичирова, А.А. Чичиров // Программа для ЭВМ номер регистрации №2016615906 Рос. Федерация. Заявка: №2016611869 от 09.03.2016. Дата публикации 20.07.2016.

11. Программа расчета состава исходной воды, пермеата и концентрата установки обратного осмоса / С.Р. Саитов, Н.Д. Чичирова, А.А. Чичиров // Программа для ЭВМ номер регистрации №2018611499 Рос. Федерация. Заявка: №2017662788 от 08.12.2017. Дата публикации 02.02.2018.

и другие публикации.