

ТЕПЛОЭНЕРГЕТИКА

УДК 621.187

Андрей Борисович Ларин

ФГБОУВО «Ивановский государственный энергетический университет имени В.И. Ленина», доктор технических наук, доцент кафедры химии и химических технологий в энергетике, Россия, Иваново, телефон (4932) 26-96-08, e-mail: yaandy_81@mail.ru

Евгений Александрович Карпычев

ФГБОУВО «Ивановский государственный энергетический университет имени В.И. Ленина», кандидат технических наук, доцент кафедры химии и химических технологий в энергетике, Россия, Иваново, телефон (4932) 26-96-08, e-mail: karpuchev3108@bk.ru

Наталья Николаевна Ярунина

ФГБОУВО «Ивановский государственный энергетический университет имени В.И. Ленина», кандидат технических наук, доцент кафедры химии и химических технологий в энергетике, Россия, Иваново, телефон (4932) 26-96-08, e-mail: yarunina-nata@yandex.ru

Анна Юрьевна Логинова

ФГБОУВО «Ивановский государственный энергетический университет имени В.И. Ленина», аспирант кафедры химии и химических технологий в энергетике, Россия, Иваново, телефон (4932) 26-96-08, e-mail: krasnogv-anna@yandex.ru

Химическое и мембранное обессоливание природной воды с высоким содержанием железоорганических соединений¹

Авторское резюме

Состояние вопроса. В условиях модернизации российских ТЭС часто вводятся в эксплуатацию водоподготовительные установки на базе импортных мембранных технологий без достаточного учета качества исходной (природной) воды и переменного по производительности режима работы, при этом не принимаются во внимание давно работающие водоподготовительные установки и не учитываются их возможности. В связи с этим себестоимость получаемой добавочной воды оказывается в три и более раза выше, а средняя выработка – соответственно ниже, чем при использовании установок, основанных на традиционных технологиях водоподготовки. Часто не реализуются преимущества установок обратного осмоса, основанные на отказе от использования агрессивных реагентов – серной кислоты и др. Целью исследования является повышение эффективности получения обессоленной

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №20-08-00432.

The project is carried out with financial support of Russian Foundation for Basic Research (RFBR) № 20-08-00432.

воды. Особенно важно проведение таких исследований на природных водах с высоким содержанием железоорганических соединений, характерных для районов центра и севера России.

Материалы и методы. Лабораторные исследования проведены с использованием различных, прежде всего новых, фильтрующих материалов, реagens и аппаратов как на стадиях предварительной очистки воды – осветления, так и на стадиях деминерализации осветленной воды. В качестве объектов исследования выступили водоподготовительные установки подпитки котлов Ивановской ПГУ и Череповецкой ГРЭС.

Результаты. Показано, что при обработке вод с высоким содержанием железоорганических соединений с использованием ионообменной и мембранной технологий водоподготовки может быть получена обессоленная вода высокого качества: с удельной электропроводностью не выше 0,2 мкСм/см и перманганатной окисляемостью не выше 1 мгО/л. Исследования на Ивановских ПГУ и Череповецкой ГРЭС показали целесообразность перехода для таких вод, например, в паводковый период на коагуляцию сульфатом алюминия с применением анионоактивного флокулянта. Применение коагуляции и установок ультрафильтрации перед установками обратного осмоса обеспечивает глубокое удаление из воды органических примесей,

Выводы. На основе полученных результатов исследований даны рекомендации к использованию и внедрению отдельных результатов на водоподготовительных установках Ивановских ПГУ.

Ключевые слова: модернизация ТЭС, водоподготовительная установка, химическое обессоливание, мембранное обессоливание, установка обратного осмоса

Andrey Borisovich Larin

Ivanovo State Power Engineering University, Doctor of Engineering Sciences, Associate Professor of Chemistry and Chemical Technologies in Power Engineering Department, Russia, Ivanovo, telephone (4932) 26-96-08, e-mail: yaandy_81@mail.ru

Evgeniy Alexandrovich Karpychev

Ivanovo State Power Engineering University, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of Chemistry and Chemical Technologies in Power Engineering Department, Russia, Ivanovo, telephone (4932) 26-96-08, e-mail: karpychev3108@bk.ru

Natalia Nikolaevna Yarunina

Ivanovo State Power Engineering University, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of Chemistry and Chemical Technologies in Power Engineering Department, Russia, Ivanovo, phone (4932) 26-96-08, e-mail: yarunina-nata@yandex.ru

Anna Yurievna Loginova

Ivanovo State Power Engineering University, Postgraduate Student of Chemistry and Chemical Technologies in Power Engineering Department, Russia, Ivanovo, phone (4932) 26-96-08, e-mail: krasnogv-anna@yandex.ru

Chemical and membrane desalination of natural water with high content of iron-organic compounds

Abstract

Background. Under the conditions of modernization of Russian thermal power plants (TPP), water treatment plants based on imported membrane technologies are often put into operation without consideration of the quality of the source (natural) water and variable-performance operating modes. At the same time long-running water treatment plants and their capabilities are not considered. In this regard, the cost of additional water is three or more times higher, and the average output is respectively lower than at traditional water treatment plants. Often, one doesn't take the advantages of reverse osmosis installations based on the rejection of the use of aggressive reagents such as sulfuric acid, etc. The aim of the study is to increase the efficiency of desalinated water production. It is especially important to conduct studies of natural waters with high content of iron-organic compounds characteristic of the regions of the center and north of Russia.

Materials and methods. The authors have carried out laboratory studies of various, primarily new filter materials, reagents, and devices, both at the stages of pre-purification of water i.e., clarification, and at the stages of demineralization of clarified water. Water treatment plants of Ivanovo combined-cycle plant (CCP) and Cherepovets state district power station (GRES) are considered as the subject of the research.

Results. It is found out that if one applies ion-exchange and membrane water treatment technologies to treat water with high content of iron-organic compounds, high-quality desalinated water can be obtained. The

properties of water are the following: specific electrical conductivity of no more than 0,2 mcm/cm and permanganate oxidizability of no more than 1 MgO/l. Results of studies at the Ivanovo CCP and Cherepovets GRES have shown practicability to coagulate water with aluminum sulfate using an anionactive flocculant, for example, during the flood period. Application of coagulation and ultrafiltration units before reverse osmosis installation ensures removing organic impurities from the water.

Conclusions. Based on the obtained research results, recommendations are given for the implementation of the results at Ivanovo water treatment plants.

Key words: modernization of thermal power plant, water treatment plants, water treatment plant, chemical desalination, membrane desalination

DOI: 10.17588/2072-2672.2021.6.005-018

Введение. Более половины тепловых электрических станций (ТЭС) России на текущий момент подошли или перевалили за 50-летний рубеж эксплуатации [1]. Необходим вывод из эксплуатации отработавших мощностей и ввод нового перспективного оборудования. Базовым направлением модернизации принят монтаж энергоблоков с парогазовыми установками (ПГУ) [2]. Как правило, такие энергоблоки строятся на действующих ТЭС, обеспеченных необходимой инфраструктурой, с восполнением потерь водного теплоносителя часто на установках мембранной технологии. Таким объектом являются Ивановские ПГУ (ИвПГУ), построенные на базе «ветерана» энергетики – ИвГРЭС, введенной в строй в 1930 году по плану ГОЭЛРО. Подобными объектами являются и Череповецкая ГРЭС (п. Кадуй), где в 1990 году введен в эксплуатацию энергоблок ПГУ-450, и ряд других электростанций центра и севера России, источником водоснабжения которых является природная вода с повышенным (высоким) содержанием железоорганических примесей. Часто в этих условиях возникают проблемы с подготовкой добавочной воды в связи с крайне жесткими требованиями к ее качеству. Применение мембранных технологий, усложнение технологических схем существенно повышает себестоимость обессоленной воды, как правило, не повышая коэффициент установленной мощности (КИУМ) водоподготовительного оборудования [3].

Методика исследования. Первый энергоблок на ИвГРЭС был введен в эксплуатацию в 2008 году, второй – в 2012 году. С 1 января 2013 года установленная электрическая мощность станции составляет 325 МВт (в работе находится энергоблок №2, энергоблок №1 переведен в режим консервации). На блоке установлены два

котла-утилизатора: Е-148/35-6,7/0,6-493/229 и Е-155/35-7,2/0,7-501/231, а также две газовые турбины ГТЭ-110 и паровая турбина К-110-6,5. Для подпитки котлоутилизаторов на ИвПГУ эксплуатируется водоподготовительная установка (ВПУ), выполненная на базе установки обратного осмоса (УОО).

Высокое содержание железоорганических веществ в исходной воде (р. Ухтоhma) (табл. 1), значительные сезонные изменения качества воды и частые изменения расхода обрабатываемой воды потребовали реконструкции всей технологической схемы ВПУ. В 2009–2012 годах была проведена реконструкция ВПУ путем перевода предочистки в режим коагуляции сульфатом алюминия, последовательного включения Na-катионитных фильтров и двухступенчатой УОО, доукомплектации схемы одной ступенью Н-ОН-ионирования в качестве резерва обессоливающей части с выбором ионитов для обработки воды с высоким содержанием железоорганических веществ [4]. Принципиальная схема модернизации ВПУ ПГУ-325 приведена на рис. 1.

Наладка режима коагуляции в осветлителе ВТИ-100 и рабочего режима в других аппаратах ВПУ позволили организовать работу с качеством воды по ступеням (табл. 2) без включения резервной группы фильтров Н-ОН-ионирования. На начальном этапе пуско-наладочных работ было установлено, что органопоглощительный фильтр (ФОП) работает недостаточно эффективно. В связи с этим были установлены фильтры тонкой очистки (ФТО) для более глубокого удаления железа перед УОО.

В табл. 1–3 приведены показатели качества воды по стадиям обработки в 2012–2019 гг.

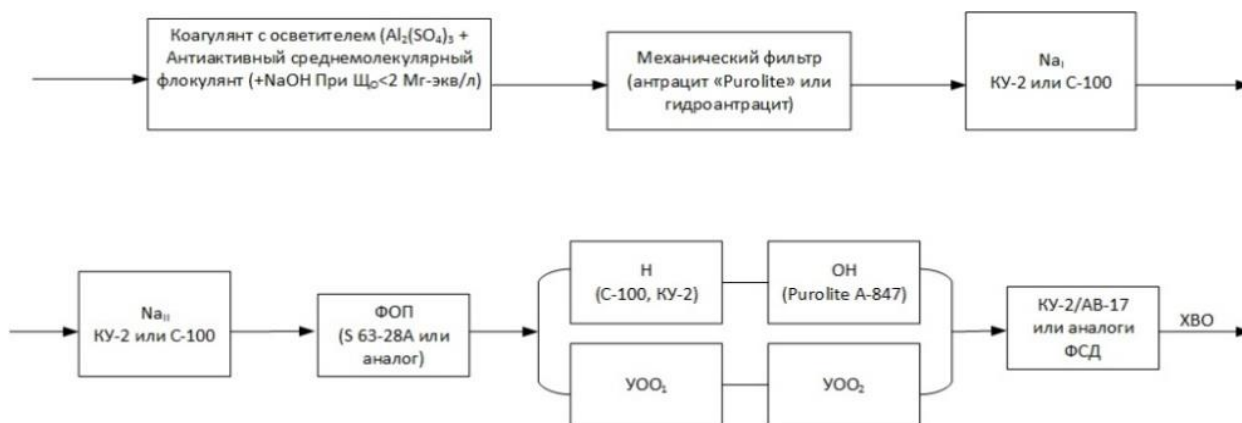


Рис. 1. Принципиальная схема модернизации ВПУ ПГУ-325

Таблица 1. Показатели качества обрабатываемой воды на водоподготовительной установке Ивановских ПГУ (31.01.12–14.12.12) при коагуляции FeSO_4 и известковании в осветлителе

Контролируемый показатель	Точка отбора пробы					
	исходная вода	осветленная	Na _{II} выход	ФОП выход	УОО выход (пермеат)	ФСД выход
Ж _с , мкг-экв/л	3700–4500	1600–1800	25	–	0,2	0,2
Щ _с , мкг-экв/л	3300–3700	450–500	–	–	14,2	–
pH	7,3–7,7	10,1–10,7	–	10,3–10,4	8,3–8,6	7,5–8,2
[Na ⁺], мкг/л	10230–14100	–	–	–	587–2190	7,5–9,5
[SiO ₂], мкг/л	273–1863	–	–	–	174–276	7,6
[Fe], мкг/л	821–1340	1155–2139	250–784	148–470	40–60	23–30
[Cl ⁻], мкг/л	7500–17500	–	15000–17000	–	3	2–6
Окисляемость, мгО/л	13,6–16,8	11,2	7,2–8,8	–	0,32	0,4

Таблица 2. Показатели качества обрабатываемой воды на водоподготовительной установке Ивановских ПГУ (04.02.14–02.09.14)

Контролируемый показатель	Точка отбора пробы					
	исходная вода	осветленная	Na _{II} выход	ФОП выход	УОО выход (пермеат)	ФСД выход
Ж _с , мкг-экв/л	2800–4400	2800–4400	–	–	0,2	0,2
Щ _с , мкг-экв/л	2500–3200	1650–1850	–	–	30–480	4–40
pH	7,3–7,7	6,55–6,84	–	7,4–7,8	6,2–7,8	7,3–7,8
[Na ⁺], мкг/л	11200–14100	–	–	–	440–1410	0,3–1,3
[SiO ₂], мкг/л	386–1524	–	–	–	4–38	2
[Fe], мкг/л	924–1054	226–278	92–147	65–74	20–28	15–23
[Cl ⁻], мкг/л	11000–26950	–	13000–23000	–	5,1	2,1
Окисляемость, мгО/л	18,4	5,6–8,8	–	–	0,7	0,66

Анализ приведенных показателей показывает, что в течение 2012–2019 гг. качество исходной (сырой) и осветленной вод Ивановских ПГУ существенно не изменилось и характеризуется значительными сезонными колебаниями показателей, к которым относятся, прежде всего, общая жесткость и содержание соединений железа. В 2019 году отмечено высокое содержание органических примесей в весенний

период, содержание железа при этом повышается до 6974 мкг/л и общей жесткости – до 5000 мкг-экв/л.

В табл. 4 представлены показатели работы ВПУ УОО за 2012 и 2020 гг.

Показатели качества получаемой на ВПУ глубокообессоленной воды для котлов-утилизаторов ПГУ в сравнении с принятым нормируемыми значениями представлены в табл. 5.

Таблица 3. Показатели качества обрабатываемой воды на водоподготовительной установке Ивановских ПГУ (03.04.19–11.12.19)

Контролируемый показатель	Точка отбора пробы						
	исходная вода	осветленная	Na _{II} выход	ФОП выход	ФТО 2	УОО выход (пермеат)	ФСД выход
Ж _с , мкг-экв/л	3200–5000	–	2–10	2–10	2–10	0,2	<0,2
Щ _с , мкг-экв/л	2800–4250	1700–3350	–	–	2200–3300	112–140	2–4
pH	7,4–7,8	6,6–7,06	7,0–7,2	7,1–7,3	7,0–7,3	5,8–6,1	6,7–7,4
[Na ⁺], мкг/л	1800–6400	–	20000–64200	20000–64200	20000–64200	120–181	0,1–0,15
[SiO ₂], мкг/л	2050–2800	1680–1920	–	–	1600–1800	54–120	<5
[Fe], мкг/л	922–6974	340–500	202–258	155–196	92–94	40–45	23–27
[Cl ⁻], мкг/л	17200–18700	–	–	8200–13800	8,2–13,8	<5	<2
[SO ₄ ²⁻], мг/л	16,2–16,4	38,8–48,6	–	–	36,2–36,4	<5	<1
Окисляемость, мгО/л	12,8–16,4	6,8–8,6	6,70	1,5–2,1	1,5–2,0	<0,5	<0,5

Таблица 4. Показатели работы ВПУ с УОО за 2012 и 2020 гг.

Показатель	Значения	
	2012 г.	2020 г.
Производительность установки (проектная = фактической), м ³ /ч	18	22
Суммарный часовой расход воды, поступающей на УОО, м ³ /ч	22	27
Выход концентрата, м ³ /ч	4	5
Производительность осветлителя ВТИ-100, м ³ /ч	29	34
Фильтроцикл ФСД, м ³	63720	2500–4000
Удельный расход H ₂ SO ₄ в пересчете на 1 м ³ обессоленной воды, г/м ³	–	174
Удельный расход NaOH в пересчете на 1 м ³ обессоленной воды, г/м ³	–	240

Таблица 5. Показатели качества глубокообессоленной воды установки ВПУ с двухступенчатой УОО

Показатель	Фактические значения			Нормируемые показатели, не более
	2012 г.	2014 г.	2019 г.	
Содержание соединений железа ([Fe]), мкг/дм ³	23–30	15–23	23–27	20
Содержание ионов натрия ([Na ⁺]), мкг/дм ³	7,5–9,5	0,3–1,3	0,1	10
Удельная электрическая проводимость, мксм/см	0,1–0,6	0,1–0,4	0,1–0,2	0,2

Проведенное исследование показало, что применение мембранных технологий для подготовки добавочной воды на ИвПГУ позволяет получить воду высокого качества, однако дает превышение нормы по содержанию железа вследствие его высокого содержания в исходной воде.

По данным за 2012 г., себестоимость обессоленной воды составляла примерно 300 руб/м³, при этом годовой отпуск химически обессоленной воды составил 157680 м³/год, а в 2020 г. – 12180 м³/год ввиду длительных простоев энергоблока.

Таким образом, отпуск химически обессоленной воды в 2020 г. уменьшился более чем в 10 раз по сравнению с 2012 г.,

а себестоимость существенно увеличилась.

На основе проведенного исследования можно сделать следующее заключение по работе установки подготовки добавочной воды ИвПГУ:

- малая выработка обессоленной воды, длительные простои оборудования (до 3 месяцев);
- высокое качество обессоленной воды, однако с превышением норм по железу;
- высокая себестоимость обессоленной воды.

В целях технологического совершенствования можно предложить следующие пути модернизации ВПУ ИвПГУ:

- внедрение мероприятий, повышающих эффективность предочистки для снижения концентрации железоорганических примесей;

- повышение эффективности работы фильтров органопоглотителей (ФОП);

- подбор ионитов в фильтрах смешанного действия (ФСД) для увеличения фильтроцикла;

- включение в работу установленных Н-ОН-ионитных фильтров для регулирования нагрузки по обессоленной воде.

Результаты исследования. Как показал анализ технологии водоподготовки на Ивановских ПГУ, первоначальной задачей модернизации ВПУ является повышение эффективности предочистки, т. е. обработки природной воды в осветлителях. Проведенные лабораторные исследования и промышленные испытания по коагуляции железоорганических веществ воды реки Ухтоhma на Ивановских ПГУ с использованием различных коагулянтов и флокулянтов показали [4], что наибольший эффект дает использование сульфата алюминия с дозой от 1,2 до 1,25 мг-экв/л в присутствии анионоактивного средномолекулярного флокулянта марки AN923VHM с дозой 0,1–0,2 мг/л, а также подщелачивание воды в случае значительного уменьшения ее щелочности. Следующей стадией обработки осветленной воды в рамках

предварительной очистки является фильтрация на механических напорных фильтрах (МФ). Исследования фильтрации воды с разными фильтрующими материалами показали, что для воды с высоким содержанием железоорганических примесей лучшие сорбционные свойства показал материал фирмы Purolite, несколько хуже – гидроантрацит и еще хуже – кварцевый песок.

Повышение эффективности предочистки на примере ВПУ Череповецкой ГРЭС. Схема обессоливающей установки Череповецкой ГРЭС производительностью 125 т/ч представлена на рис. 2.

Исходной водой для ВПУ является вода реки Суда, которая характеризуется следующими показателями качества: $\text{Щ}_0 = 0,5\text{--}4,4$ мг-экв/дм³; $\text{Ж}_0 = 0,8\text{--}4,6$ мг-экв/дм³; $[\text{Cl}^-] = 1,2\text{--}2,8$ мг/дм³; $[\text{SiO}_2] = 3,2\text{--}10$ мг/дм³; окисляемость 2,0–60 мгО/дм³.

Предварительная очистка воды р. Суда Череповецкой ГРЭС (п. Кадуй) осуществляется в двух осветлителях ЦНИИ-1 номинальной производительностью 250 м³/ч.

Большую часть года при повышенных значениях жесткости исходной воды предварительная очистка ВПУ эксплуатируется в режиме известкования с коагуляцией. Качество известково-коагулированной воды в этом режиме соответствует нормативным требованиям СТО ВТИ 37.002-2005.

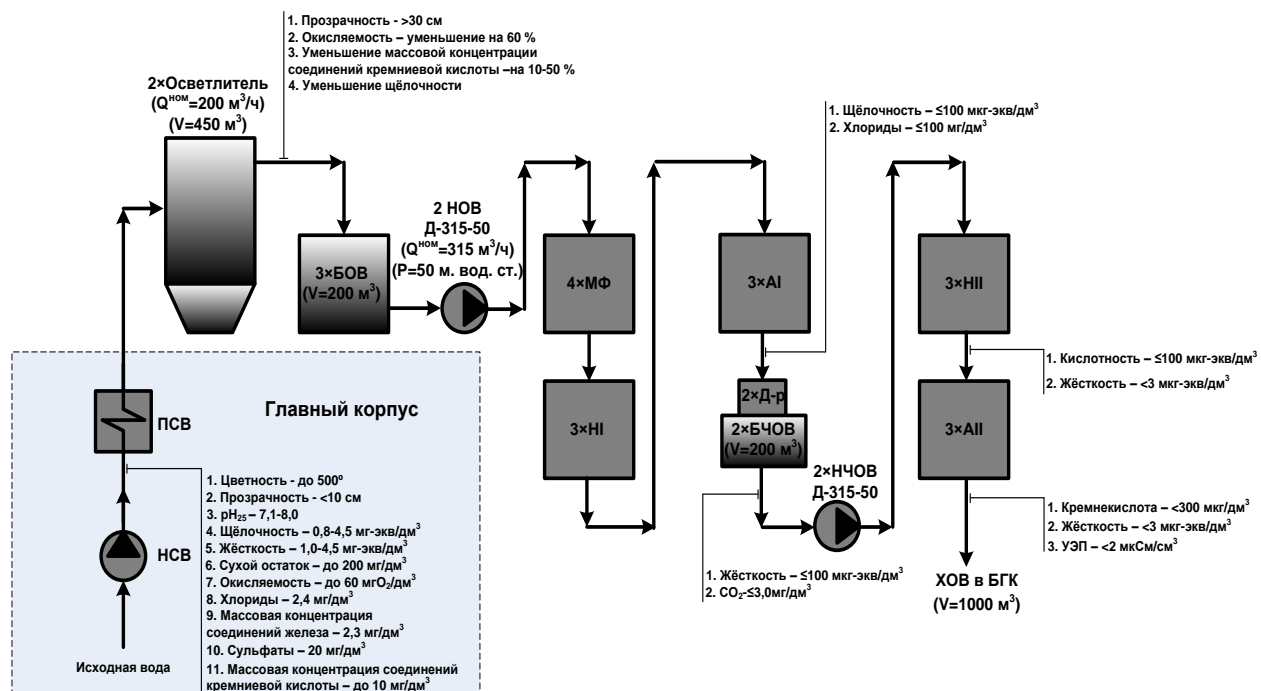


Рис. 2. Принципиальная схема химводоочистки

В паводковый период осветлители эксплуатируются в режиме коагуляции сульфатом алюминия с дозировкой полиакриламида (ПАА). В таком режиме эксплуатации установки предварительной очистки воды фиксируются превышения значений показателей качества коагулированной воды над допустимыми рекомендуемыми значениями (табл. 6).

Основная причина ухудшения показателей качества осветленной воды при коагуляции связана с легкостью образующегося шлама гидроксида алюминия и увеличенным гидравлическим выносом его при средней и близкой к максимальной нагрузке на осветлитель.

В целях повышения эффективности предочистки в условиях Череповецкой ГРЭС проведены лабораторные исследо-

вания коагуляции воды с использованием наиболее дешевого коагулянта, используемого на ГРЭС (сульфата алюминия), и новых альтернативных полиакриламиду флокулянтов производства компании SNF (Франция).

В пределах дозировки сульфата алюминия 0,44–1,64 мг-экв/л были определены эффективные значения pH и дозы коагулянта. Результаты выполненных двух серий опытов представлены в табл. 7–9 и на рис. 3, 4.

С уменьшением значений pH₂₅ эффективность удаления органических соединений из воды увеличивается.

Приемлемый результат визуально и по показателям качества проб воды удалось получить в пробе №6 (pH₂₅ = 5,8).

Таблица 6. Показатели качества известково-коагулированной и коагулированной воды

Проба воды	Ок, мгО/дм ³	[Fe], мг/дм ³	Жо, мг-экв/дм ³	[Al], мкг/дм ³	Що, мг-экв/дм ³	Содержание взвешенных веществ, мг/дм ³
Режим известкования с коагуляцией						
Исходная	10,1	0,84	3,8	–	2,26	2,4
Известково-коагулированная	2,8	0,33	2,0	–	0,45	0,1
Режим коагуляции (паводок)						
Исходная	38,4	1,1	2,0	58	1,7	2,2
Коагулированная	7,16	0,13	2,0	523	0,51	0,8

Таблица 7. Показатели качества коагулированной воды в серии опытов №1 (6 проб)

Показатель	№ пробы						Исходная вода
	1	2	3	4	5	6	
pH ₂₅	6,7	6,5	6,3	6,2	6,0	5,8	7,5
[Al], мкг/дм ³	373	377	373	379	375	378	58
Ок, мгО ₂ /дм ³	26	22	20	19	18	6	38

Таблица 8. Условия серии опытов №2

Характеристика реагента	№ пробы							Исходная вода
	1	2	3	4	5	6	7	
Доза коагулянта, мг-экв/дм ³	0,44	0,64	0,84	1,04	1,24	1,44	1,64	0
Доза кислоты, мг-экв/дм ³	1,2	1,0	0,8	0,6	0,4	0,2	–	0

Таблица 9. Показатели качества коагулированной воды в серии опытов №2

Показатель	№ пробы							Исходная вода
	1	2	3	4	5	6	7	
pH ₂₅	5,9	5,9	5,8	5,9	5,9	5,9	6,0	7,5
[Al], мкг/дм ³	425	427	430	432	427	426	429	58
Ок, мгО ₂ /дм ³	31	29	25	15	9	6	7	38

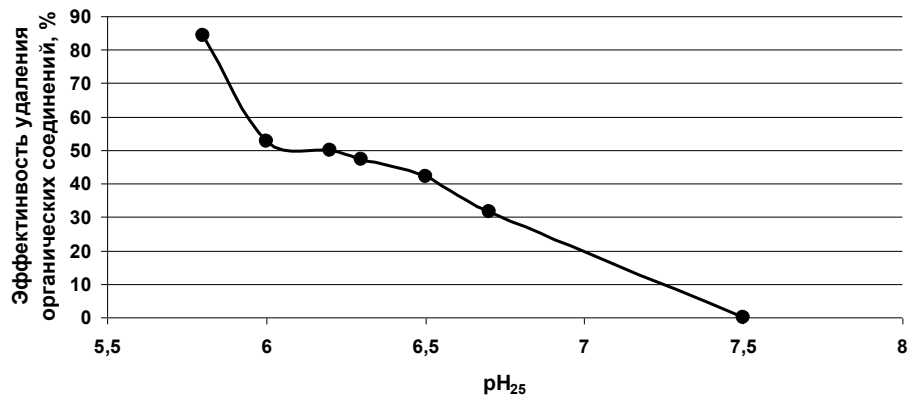


Рис. 3. Зависимость эффективности удаления органических соединений из исходной воды р. Суда от pH_{25} коагулированной воды

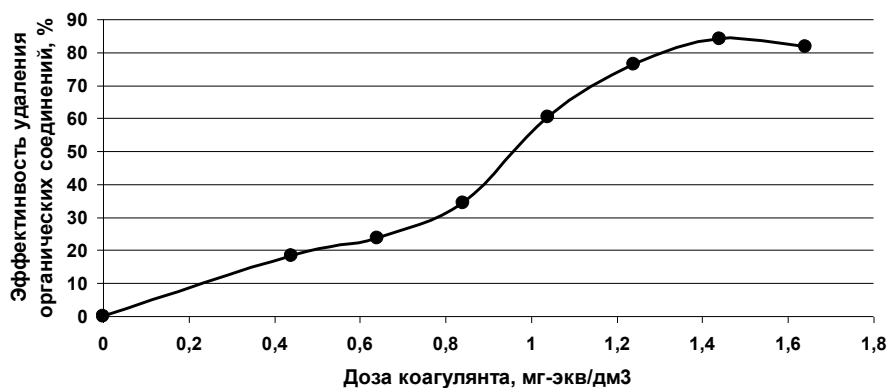


Рис. 4. Зависимость эффективности удаления органических соединений из исходной воды р. Суда от дозы коагулянта

С увеличением дозы коагулянта при постоянном значении pH_{25} эффективность удаления органических соединений увеличивается. Оптимальное сочетание дозы кислоты и дозы коагулянта, исходя из результатов анализов, удалось получить в пробе под №6.

Подбор импортного флокулянта в сравнении с ПАА проводился в 3-й и 4-й сериях опытов при условиях, подобных

условиям серии №2. Результаты выполненного исследования представлены в табл. 10–13.

Опыты серии №3 проводились в следующих условиях: дозы коагулянта – 1,24 мг-экв/дм³, кислоты – 0,4 мг-экв/дм³, флокулянта – 0,2 мг/дм³; в пробу №1 вводился флокулянт марки AN 910 PWG, №2 – FA 920 PWG, №3 – FO 4140 PWG, №4 – ПАА.

Таблица 10. Характеристики флокулянтов, используемых в исследовании

Тип, марка флокулянта	Молекулярность, а. е. м.	Направленность заряда
AN 910 PWG	$6 \cdot 10^6$	Анионактивный
FA 920 PWG	$6 \cdot 10^6$	Катионактивный
FO 4140 PWG	$6 \cdot 10^6$	Неионогенный
ПАА	$1,5 \cdot 10^6$	Неионогенный

Таблица 11. Показатели качества коагулированной воды в серии опытов №3

Показатель	№ пробы				Исходная вода
	1	2	3	4	
pH_{25}	6,2	6,2	6,2	6,2	7,5
[Al], мкг/дм ³	210	180	250	384	58
Ок, мгО ₂ /дм ³	6	6	8	7	38

Таблица 12. Условия серии опытов № 4

Характеристика	№ пробы				
	1	2	3	4	5
Доза флокулянта, мг/дм ³	0,1	0,2	0,3	0,4	–

Таблица 13. Показатели качества осветленной воды в серии опытов № 4

Показатель	№ пробы					Исходная вода
	1	2	3	4	5	
pH ₂₅	6,2	6,2	6,2	6,2	6,3	7,5
[Al], мкг/дм ³	250	174	166	186	462	58
Ок, мгО ₂ /дм ³	8	6	6	6	6	38

Визуально наиболее эффективные результаты получены при коагуляции с флокулянтom FA 920 PWG. В пробах под №1 и №4 вода осветлилась плохо: уровень шлама составил примерно 1 см. В пробе под №3 степень осветления воды тоже низкая (уровень шлама примерно 1 см), проба под №2 осветлилась очень хорошо (уровень шлама составил примерно 1,5 см).

Подбор оптимальной дозы флокулянта марки FA 920 PWG был выполнен в 4-й серии опытов при условиях серии опытов №3. Опыты серии №4 проводились при дозе коагулянта 1,24 мг-экв/дм³, кислоты – 0,4 мг-экв/дм³.

Анализ полученных результатов показывает, что наиболее эффективна по показаниям анализов проба под №3 (при дозе флокулянта 0,3 мг/дм³). Однако по экономическим соображениям можно рекомендовать флокулянт марки FA 920 PWG с дозой флокулянта 0,2 мг/дм³.

Таким образом, можно сделать следующие выводы.

1. Проведенные исследования на Ивановских ПГУ и Череповецкой ГРЭС показали целесообразность перехода от известкования воды с высоким содержанием железоорганических примесей в осветлителе к коагуляции сульфатом алюминия с подбором эффективного флокулянта.

2. Отработана методика «пробной коагуляции», позволяющая найти наиболее эффективные дозировки коагулянта и флокулянта. В частности, для условий работы ВПУ Череповецкой ГРЭС можно дать следующие рекомендации:

– наиболее эффективным диапазоном рабочих значений pH₂₅ является (5,5–6,0);

– доза сульфата алюминия не должна быть ниже 1,6 мг-экв/дм³;

– замена полиакриламида более эффективным по результатам лабораторных исследований флокулянтom FA 920 PWG дозой, равной 0,2 мг/дм³, позволит получить коагулированную воду более высокого качества.

3. Реализация результатов исследования на ИВПГУ позволила получить осветленную воду, отвечающую требованиям к питательной воде установок обратного осмоса.

Повышение эффективности обработки осветленной воды. Основной проблемой обессоливания осветленной воды с высоким исходным содержанием железоорганических примесей является уменьшение перманганатной окисляемости (до значений менее 1 мгО/л) и концентрации железа. На ВПУ с УОО, что характерно для энергоблоков ПГУ, например Ивановские ПГУ, концентрация железа в поступающей на УОО воде должна быть менее 100 мкг/л. Для характеристики такой воды введен коллоидный индекс SDI, значение которого должно быть менее 3 ед. и определяется фильтрацией пробы в фиксированных условиях. Для вод названного типа значение SDI < 3 можно оценить значением окисляемости – менее 5 мгО/л.

Снижение содержания железоорганических примесей в воде перед УОО может быть получено при ее предварительной обработке на установке ультрафильтрации (УУФ) или на фильтре органопоглопителе (ФОП). Стоимость УУФ производительностью, равной с УОО, в два раза выше стоимости самой УОО, что изначально дает преимущества технологии фильтрации через органопоглопительный анионит на ФОП.

В рамках настоящего исследования большое внимание уделялось оценке сорбционных характеристик ряда рекомендуе-

мых импортных ионитов и, прежде всего, аниониту марки LEWATIT S6328A (фирма BAYER), загруженному в ФОР на ВПУ Ивановских ПГУ.

По рекомендациям завода-изготовителя смолы-органопоглотителя LEWATIT S6328A, удельная емкость смолы в пересчете на окисляемость не должна превышать 4–5 гО/л на один литр смолы. Количество воды, которое можно пропустить до окончания фильтроцикла, составит

$$V_{\text{ф.ц}} = \frac{4 \cdot 5000}{O_{\text{к}^{\text{вх}}} - O_{\text{к}^{\text{вых}}}},$$

где 4 – регламентированная органоемкость смолы, гО/л; 5000 – объем анионита в фильтре, л (5 м³); (O_{к^{вх}} – O_{к^{вых}}) – органическая нагрузка, мгО/л.

Например, если O_{к^{вх}} = 9,5 мгО/л, O_{к^{вых}} = 3 мгО/л, то

$$V_{\text{ф.ц}} = \frac{4 \cdot 5000}{O_{\text{к}^{\text{вх}}} - O_{\text{к}^{\text{вых}}}} = \frac{4 \cdot 5000}{9,5 - 3} \cong 3000 \text{ м}^3.$$

Далее можно рассчитать время работы фильтра (фильтроцикл), если принять расход обрабатываемой воды через фильтр Q_ф, равным 30 м³/ч:

$$T_{\text{ф.ц}} = \frac{V_{\text{ф.ц}}}{Q_{\text{ф}}} = \frac{3000}{30} = 100 \text{ ч}.$$

В процессе проведения наладочных работ были отработаны режимы регенерации:

- определен расход воды на взрыхляющую промывку – 25–27 м³/ч;
- определен необходимый удельный расход: NaCl – 200 кг/м³, NaOH – 40 кг/м³;
- по рекомендациям завода-изготовителя, установлено время выдержки регенерационного раствора в фильтре – не менее 12 ч;
- определен показатель окончания регенерации $\Sigma_{\text{вх}} = \Sigma_{\text{вых}}$, окисляемость – не менее 5 мгО/л;
- определен показатель включения второй ступени ФОР – окисляемость более 5 мгО/л.

По итогам проведения работ по режимной наладке были скорректированы режимные карты по эксплуатации фильтров-органопоглотителей.

Исследования представительных проб анионита LEWATIT S6328A из ФОР были проведены в лаборатории кафедры ХХТЭ ИГЭУ и специализированной лаборатории Смоленской АЭС.

Полученные результаты подтвердили высокие сорбционные характеристики анионита-органопоглотителя после года эксплуатации в ФОР на химводоочистке ИвПГУ (табл. 14).

Таблица 14. Результаты эксплуатационного контроля слабоосновного анионита фирмы Lewatit

Наименование показателей	Результаты испытаний	Допустимые изменения показателей качества ионитов согласно СТПЭО 0005-01
Марка ионита	LEWATIT	
Тип и форма товарного ионита	Слабоосновный анионит технического класса (органопоглотитель)	
Внешний вид	Смесь сферических непрозрачных зерен от желтого до коричневого цвета	
Объемная доля рабочей фракции (0,315–1,25 мм), %	99,8	–
Доля целых гранул, %	95,4	Не менее 80
Полная статическая обменная емкость, ммоль/см ³	0,84	Снижение не более чем на 30 % от нормы 1,6 ммоль/см ³ (до 1,12 ммоль/см ³)
Осмотическая стабильность, %	100 ± 8,0	–
Время оседания гранул, с	9,5	–
Механическая прочность, г/гранула	823,0 ± 1,65	Не менее 200
Окисляемость фильтрата, мгО/дм ³	0,188 ± 0,094	–
Содержание железа, мг/см ³	< 0,06	–

Таблица 15. Результаты лабораторных испытаний смол-органопоглотителей

Исходная вода			PUROLITE A-500P			AMBERLITE IRA 958CI			DOWEX MARATHON 11		
V, л	Ок, мгО/л	[СГ], мг/л	Ок, мгО/л	[СГ], мг/л	ΣОЕ, мгО	Ок, мг/л	[СГ], мг/л	ΣОЕ, мгО	Ок, мгО/л	[СГ], мг/л	ΣОЕ, мгО
0,14	10,2	14	1,4	86	12,0	1,0	80	12,4	0,64	96	13,0
16,4	10,2	9,3	1,4	48	140	1,4	55	139	1,3	50	141
55,9	9,8	8,7	2,5	8,5	442	2,5	7,5	449	2,1	11,5	454

Такие регенерации позволили вытеснить из смол следующее количество органических веществ: из MARATHON – 78 %; из IRA-958CI – 83 % от общего количества сорбированных органических веществ за фильтроцикл.

Проведенные опыты показали высокую эффективность применения анионитов-органопоглотителей для снижения окисляемости обрабатываемой воды. Однако следует обратить внимание на сложный характер регенераций таких смол, мало чем отличающихся от такого же рода регенераций для анионитов, загруженных в первую ступень установки химического обессоливания. Применение органопоглотителей в предвключенных фильтрах-скавангерах требует хорошей предварительной механической очистки, т. е. не исключает наличия в схеме предвключенных осветлительных (механических) фильтров. Содержание окислителей в поступающей на органопоглотительный фильтр воде не рекомендуется более 0,1 мг/л в пересчете на железо. Загрязненные железом, медью и катионами тяжелых металлов воды способствуют необратимому разрушению смолы [5, 6].

В случае относительно невысокой перманганатной окисляемости исходной

(природной) воды (до 10 мгО/л) значительное снижение концентрации органических веществ может быть перенесено на анионитный фильтр первой ступени при выборе органоемкого и глубоко регенерируемого анионита. Исследование показало, что такими ионитами могут служить: аниониты AMBERLITE IRA-67 и PUROLITE A-847 (A-845) [7].

Так, на ВПУ Смоленской АЭС к 2003 г. все ОН-анионитные фильтры первой ступени были заменены слабоосновными анионитами PUROLITE A-847 и A-845, что дало возможность отказаться от предварительной очистки исходной воды методом коагуляции в осветлителях. Результаты испытаний опубликованы в [7, 8]. На рис. 5 приведены данные анализов окисляемости за один год эксплуатации [8]. Эти результаты показывают высокую эффективность очистки речной воды от органических веществ. В настоящее время эксплуатация ионитов А-845, А-847 в ОН-анионитных фильтрах первой ступени продолжается.

В результате замены анионита АН-31 на PUROLITE А-847 в ОН-анионитных фильтрах первой ступени в 4 раза сократился и общий расход щелочи на регенерацию.

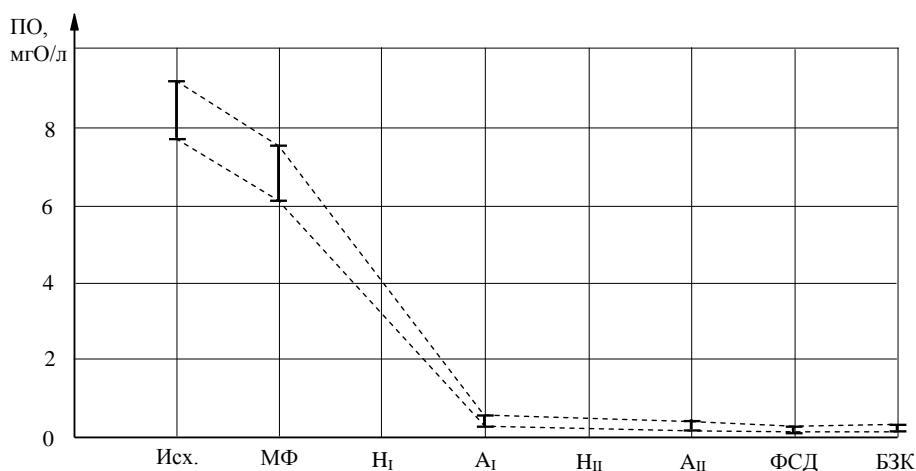


Рис. 5. Среднегодовые значения окисляемости воды по стадиям химического обессоливания на ХВО Смоленской АЭС при работе без осветлителей и с загрузкой в фильтр А_I анионитов PUROLITE A-845 и PUROLITE A-847

Возможности мембранных технологий водоподготовки в удалении органических примесей из природной воды. Ввод в эксплуатацию энергоблоков ПГУ на Российских ТЭС часто сопровождается вводом водоподготовительных установок, основанных на мембранных технологиях. Часто установки обратного осмоса в схемах ВПУ предваряются установками ультрафильтрации [9, 10]. Применение УУФ в схемах обратноосмотического обессоливания воды позволяет стабилизировать качество осветленной воды. При этом почти полностью задерживаются: тонкодисперсные и коллоидные примеси до остаточной концентрации менее $0,2 \text{ мг/дм}^3$; железо и марганец – до остаточной концентрации менее $0,1 \text{ мг/дм}^3$. Эффективность задержания ультрафильтрационными мембранами органических соединений зависит от фактического молекулярно-массового распределения органических соединений в используемом водоисточнике, а также от характеристик мембран и обычно находится в интервале 15–35 %. Интегральный показатель фильтруемости воды SDI стабилизируется на уровне 1–3 единицы. Это обеспечивает близкую к номинальной производительность обратноосмотических установок в течение 4–6 месяцев эксплуатации. Ультрафильтрационные мембраны имеют поры размером 10–100 нанометров и задерживают макромолекулы органических соединений с молекулярной массой от 100 до 500 кДа и более.

Одновременно с постепенным загрязнением поверхности вследствие образования отложений происходит закупоривание пор мембран органическими и минеральными частицами, имеющими размеры, сопоставимые с порами мембран. Прогрессирующее снижение производительности ультрафильтрационных мембран объясня-

ется присутствием в обрабатываемой воде значительного количества мелкодисперсных гуминовых соединений [11].

Предварительное коагулирование или флокулирование позволяет связать мелкие частицы в более крупные агломераты, что уменьшает закупорку пор ультрафильтрационной мембраны, и, соответственно, замедлит снижение удельной производительности. В качестве примера это иллюстрируется кривыми, приведенными на рис. 6. На примере фильтрования воды р. Десны установлено, что мембраны с отсечением до 150–200 кДа снижают обусловленную наличием природных органических соединений цветность природной воды на 20–25 %, а предварительная коагуляция обрабатываемой воды обеспечивает задержание 60–70 % органических соединений [10].

Полученные данные [10], как и результаты других исследований [12], позволяют считать ультрафильтрацию надежным способом задержания крупных органических макромолекул, а также тонкодисперсных взвесей и коллоидных примесей. При задержании низкомолекулярных органических соединений, определяющих цветность воды, возможности ультрафильтрации ограничены.

Выводы. Анализ результатов исследований и промышленных испытаний разных лет по обработке на ВПУ ТЭС природных вод с высоким содержанием железоорганических соединений, характерных для водоисточников центра и севера России, показал, что с использованием ионообменной и мембранной технологий водоподготовки может быть получена обессоленная вода высокого качества: с удельной электропроводностью не выше $0,2 \text{ мкСм/см}$ и перманганатной окисляемостью не выше 1 мг/л .

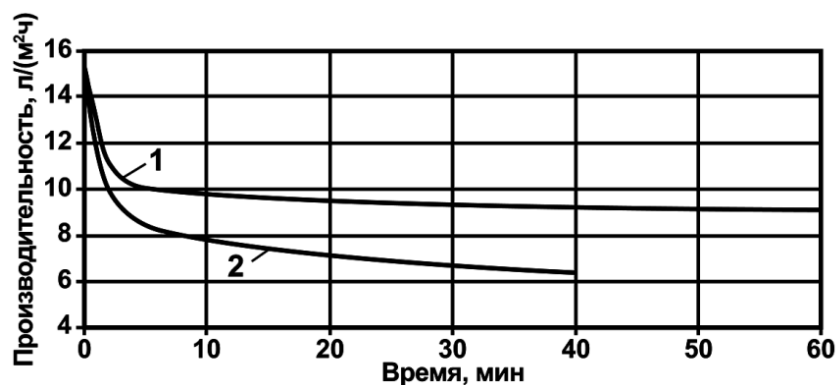


Рис. 6. Снижение удельной производительности ультрафильтрационной мембраны УАМ-150 при фильтровании воды р. Десна: 1 – с предварительной коагуляцией; 2 – без коагуляции

Значительное увеличение окисляемости (до 20–40 мгО/л) в паводковые периоды в условиях переменных нагрузок по обессоленной воде предъявляет высокие требования к организации предварительной очистки воды. Исследования на Ивановских ПГУ и Череповецкой ГРЭС показали целесообразность перехода для таких вод (например, в паводковый период) на коагуляцию серноокислым алюминием с применением анионоактивного флокулянта, что дает преимущество при использовании в механических фильтрах гранулированного материала PUROLITE или гидроантрацита вместо антрацита или кварцевого песка.

Большие возможности по снижению окисляемости осветленной воды могут быть реализованы с использованием органомных анионитов в фильтрах-органопоглотителях (LEVATIT 56328 A) или в фильтрах первой ступени химического обессоливания (PUROLITE A-847, AMBERLITE IRA-67) при периодических щелочных промывках смолы. Применение установок ультрафильтрации перед установками обратного осмоса обеспечивает глубокое удаление из воды органических примесей, но не исключает использование осветлителей в составе схемы предочистки природной воды с высоким содержанием железоорганических веществ.

Список литературы

1. Филиппов С.П., Дильман М.Д. ТЭЦ в России // Теплоэнергетика. – 2018. – № 11. – С. 5–22.
2. Копсов А.Я. Особенности развития инвестиционных проектов в российской энергетике // Теплоэнергетика. – 2010. – № 8. – С. 4–7.
3. Ларин Б.М., Юрчевский Е.Б. Проблемы реализации ионообменных и мембранных технологий обработки воды в энергетике // Теплоэнергетика. – 2019. – № 10. – С. 66–73.
4. Совершенствование технологии обработки воды с высоким содержанием железоорганических примесей для энергоблока ОАО «Ивановские ПГУ» / Б.М. Ларин, А.Н. Коротков, М.Ю. Опарин, А.Б. Ларин // Вестник ИГЭУ. – 2009. – Вып. 2. – С. 51–56.
5. Славинская Г.В., Куренкова А.А. Изменение физико-химических и технологических характеристик ионообменных материалов в установках кондиционирования природных вод // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2013. – Т. 13, № 3. – С. 322–331.
6. Ларин Б.М., Морыганова Ю.А. Органические соединения в теплоэнергетике. – Иваново, 2001. – 143 с.
7. Гостьков В.В., Ларин Б.М. Контроль и восстановление свойств ионитов блочной обессоливающей установки // Вестник ИГЭУ. – 2006. – Вып. 6. – С. 12–16.
8. Обработка воды на ТЭС и АЭС / Б.М. Ларин, Е.Б. Юрчевский, В.В. Гостьков и др. – Иваново, 2010. – 348 с.
9. Schafer A.I., Fane A.G., Waite T.D. Cost factors and chemical pretreatment effects in the membrane filtration of waters containing natural organic matter // Water Resources. – 2001. – Vol. 35, No. 6. – P. 1509–1517.
10. Юрчевский Е.Б., Первов А.Г., Пичугина М.А. Очистка воды от органических загрязнений с использованием мембранных технологий водоподготовки // Энергосбережение и водоподготовка. – 2016. – № 5. – С. 32–45.
11. Taylor J.S. Proceedings of the 1991 Ninth Annual Membr. Conf., Boston, Nov. 4–6, 1991.
12. Bian R., Yamamoto K., Watanabe Y. The effect of shear rate on controlling the concentration polarization and membrane fouling // Proc. on the Conf. On Membranes in Drinking and Industrial Water Production. – Paris, France, 3–6 October 2000. – Vol. 1. – P. 421–432.

References

1. Filippov, S.P., Dil'man, M.D. TETs v Rossii [Combined heat and power supply plant in Russia]. *Teploenergetika*, 2018, no. 11, pp. 5–22.
2. Kopsov, A.Ya. Osobennosti razvitiya investitsionnykh proektov v rossiyskoy energetike [Features of development of investment projects in Russian energy sector]. *Teploenergetika*, 2010, no. 8, pp. 4–7.
3. Larin, B.M., Yurchevskiy, E.B. Problemy realizatsii ionoobmennyykh i membrannykh tekhnologiy obrabotki vody v energetike [Issues of implementation of ion-exchange and membrane technologies for water treatment in the power industry]. *Teploenergetika*, 2019, no. 10, pp. 66–73.
4. Larin, B.M., Korotkov, A.N., Oparin, M.Yu., Larin, A.B. Sovershenstvovanie tekhnologii obrabotki vody s vysokim soderzhaniam zhelezooorganicheskikh primesey dlya energobloka Ivanovskikh PGU [The improvement of water treatment IV PGU for natural waters with high contents of iron-organic substances]. *Vestnik IGEU*, 2009, issue 2, pp. 51–56.
5. Slavinskaya, G.V., Kurenkova, A.A. Izmenenie fiziko-khimicheskikh i tekhnologicheskikh kharakteristik ionoobmennyykh materialov v ustanovkakh konditsionirovaniya prirodnykh vod [Changes of physicochemical and technological characteristics of ion-exchange materials in natural water conditioning installations]. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2013, vol. 13, no. 3, pp. 322–331.
6. Larin, B.M., Moryganova, Yu.A. *Organicheskie soedineniya v teploenergetike* [Organic compounds in power engineering]. – Ivanovo, 2001. – 143 p.

ic compounds in heat power engineering]. Ivanovo, 2001. 143 p.

7. Gost'kov, V.V., Larin, B.M. Kontrol' i vostanovlenie svoystv ionitov blochnoy obessolivayushchey ustanovki [Control and restoration of properties of ion exchangers in modular desalting plant]. *Vestnik IGEU*, 2006, issue 6, pp. 12–16.

8. Larin, B.M., Yurchevskiy, E.B., Gost'kov, V.V., Larin, A.B., Bushuevr, E.N. *Obrabotka vody na TES i AES* [Water treatment at TPP and NPP]. Ivanovo, 2010. 348 p.

9. Schafer, A.I., Fane, A.G., Waite, T.D. Sost factors and chemical pretreatment effects in the membrane filtration of waters containing natural organic matter. *Water Resources*, 2001, vol. 35, no. 6, pp. 1509–1517.

10. Yurchevskiy, E.B., Pervov, A.G., Pichugina, M.A. Ochistka vody ot organicheskikh zagryazneniy s ispol'zovaniem membrannykh tekhnologiy vodopodgotovki [Water purification against organic impurities using membrane water treatment technologies]. *Energoberezhnie i vodopodgotovka*, 2016, no. 5, pp. 32–45.

11. Taylor, J.S. Proceedings of the 1991 Ninth Annual Membr. Conf., Boston, Nov. 4–6, 1991.

12. Bian, R., Yamamoto, K., Watanabe, Y. The effect of shear rate on controlling the concentration polarization and membrane fouling. Proc. on the Conf. On Membranes in Drinking and Industrial Water Production. Paris, France, 3–6 October 2000, vol. 1, pp. 421–432.