восстановленного типов Донецкого бассейна / [Л.Ф. Бутузова, Г.П. Маценко, С.П. Маринов и др.] // Химия твердого топлива. – 2002. – № 2. – С. 11 – 22. **6.** Бутузова Л.Ф. Статистические характеристики состава и свойств низкометаморфизованных углей Донбасса разных генетических типов / [Л.Ф. Бутузова, О.Н. Турчанина, Е.И. Збыковский и др.] // Углехимический журнал. – 2003. – № 3 – 4. – С. 7 – 12. **7.** Бутузова Л.Ф. Полукоксование углей разных генетических типов: збірка доповідей науково-практ. конференції ["Охорона навколишнього середовища та раціональне використання природних ресурсів"], (Донецк, 13 – 15 апреля 2001 г.) / Л.Ф. Бутузова, О.Н. Турчанина. – Донецк, 2001. – Т. 2. – С. 175 – 176. **8.** Бутузова Л.Ф. Петрографическая и химическая характеристика углей Донбасса маловосстановленного и восстановленного типов / [Л.Ф. Бутузова, *С. Маринов, О.Н. Турчанина и др.*] // Наукові праці ДонНТУ. – 2002. – Вип. 44. – С. 75 – 79. **9.** Виtuzova L. Effect of the coal genetic type on the pyrolysis products composition and structure / [L. Butuzova, O. Turchanina, L. Isaeva and oth.]: Proc. 9th Coal Geology Conf., (Prague, Czech Republic). – Prague, 2001. – Р. 4.

Поступила в редколлегию 22.03.10

УДК 66.013.7:628.1

Ф. ФЕНДРИ, **Т.Е. МИТЧЕНКО**, докт. техн. наук, **З.В. МАЛЕЦКИЙ**, НТУУ "КПИ", г. Киев, Украина

ОПТИМИЗАЦИЯ СОВРЕМЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ДЕМИНЕРАЛИЗАЦИИ МОРСКОЙ ВОДЫ ДЛЯ НУЖД ЭЛЕКТРОЭНЕРГЕТИКИ

Стаття присвячена розробці економічно оптимальної технології демінералізації морської води для потреб електроенергетики. Показана економічна доцільність застосування двостадійної зворотьньоосмотичної технології з використанням мембран середнього і низького тиску для демінералізації води Чорного моря. Запропонована енергоефективна технологія отримання питної води з морської, що не вимагає постремінералізації.

Economical effectiveness of seawater desalination process for power producing industry is considered in the article. It is shown that double-stage reverse osmosis utilizing low and middle pressure membranes is the most preferable for demineralization of Black Sea water. Energy effective membrane technology for drinking water producing is suggested, which is cost-effective due to needless of remineralization stage.

Перечень сокращений

BW – (англ. – Brackish Water) обозначение мембран для обессоливания солоноватых вод;

NF – (англ. – NanoFiltration) обозначение нанофильтрационных мембран;

SW – (англ. – Sea Water) обозначение мембран для обессоливания морской воды;

TW – (англ. – Тар Water) обозначение мембран для обессоливания водопроводной воды;

ИО – ионный обмен;

ОСС – общее солесодержание;

ОЭЗ – основные эксплуатационные затраты;

СВ – сточные воды;

ФСД – ионообменный фильтр смешанного действия;

ХВО – химическая водоочистка;

Введение. Тепловые и атомные электростанции относятся к крупным промышленным водопользователям. Необходимость применения в технологических процессах этих предприятий глубоко деминерализованной воды продиктована высокими тепловыми нагрузками на оборудование, использующее воду в качестве рабочего тела (парогенерирующие установки) или теплоносителя (контуры охлаждения). Технологические потери в оборотных циклах ТЭЦ и АЭС восполняются за счет подпиточной воды, кондиционирование которой производится на станции ХВО производительностью 150 – 300 м³/ч [1].

Необходимость разрешения энергетических проблем регионов прибережной зоны морей и океанов привело к появлению энергогенерирующих объектов, для обеспечения водного цикла которых используется морская вода с солесодержанием 10 – 45 г/дм³. Технологии деминерализации в этих случаях, как правило, двухстадийные: обратноосмотические либо комбинированные, включающие стадии обратного осмоса и ионного обмена (Н-катионирование на сильнокислотном катионите и ОН-анионирование на высокоосновном анионите) [2]. Повышенные требования к качеству деминерализованной воды во всех случаях обеспечиваются включением в технологию стадии финишной очистки – ФСД либо электродеионизации.

На рис. 1 приведена многостадийная принципиальная схема процесса кондиционирования морской воды для нужд электроэнергетики.

С точки зрения оптимизационного анализа экономических и экологических параметров наибольший интерес представляет стадия деминерализации воды, так как именно на этой стадии формируется основная часть эксплуатационных и энергетических затрат, а также образуются стоки, определяющие экологию процесса в целом. В настоящее время для обессоливания морской воды широкое распространение получили обратноосмотические технологии, основанные на применении мембран типа SW и насосов высокого давления с рекуперацией энергии [3], которые обеспечивают возможность снижения минерализации морской воды с исходным ОСС ~ 40 г/дм³ до значений ~100 – 500 мг/дм³ в одну стадию. С экономической точки зрения наиболее уязвимым местом данной технологии является большой расход электроэнергии, в основном потребляемой насосами высокого давления, а также значительные капитальные и эксплуатационные затраты, обусловленные высокой стоимостью мембран типа SW [4].



Рис. 1. Принципиальная схема процесса кондиционирования морской воды для нужд электроэнергетики. Технологии, считающиеся менее приоритетными, однако, достаточно распространенные в практике, показаны на схеме серым пунктиром

С точки зрения экологии мембранная группа методов может быть оха-

рактеризована как сравнительно благополучная, поскольку требует применения минимального количества химических реагентов. Однако, все мембранные процессы сопровождаются сбросом в море в качестве СВ концентратов мембранного разделения с содержанием минеральных компонентов не менее чем в 2 – 3 раза превышающим ОСС морской воды. Это оказывает негативное влияние на морскую флору и фауну. В соответствии с рядом исследований, допустимым может считаться ОСС СВ не превышающее минерализацию природной морской водой более чем в 1,5 – 2 раза [5].

Интенсивное развитие в области исследования и создания новых мембранных материалов существенно расширило возможности оптимизации процесса мембранной деминерализации за счет использования мембран различной плотности – высокой (SW), средней (BW) и низкой (TW, LE и NF).

Так, в работе [6] показана экономическая целесообразность применения нанофильтрационных и обратноосмотических мембран низкой и средней плотности взамен морских для опреснения воды Каспийского моря с OCC ~ 10 г/дм³.

Цель работы. В рамках настоящей работы проведен оптимизационный анализ основных эксплуатационных затрат процессов деминерализации воды Черного моря, реализованных с использованием одностадийного обратного осмоса с применением мембран высокой плотности, двухстадийного обратного осмоса с применением мембран низкой и средней плотности и комбинированных схем, включающих обратноосмотическую и ионообменную стадии.

Объекты и методы расчетов. В качестве исходной воды рассмотрена вода Черного моря, типичный состав которой приведен в табл. 1.

Таблица 1

типичный состав воды черного моря [8]				
Компонент	Содержание, мг/дм ³			
Ca ²⁺	146			
Mg ²⁺	548			
$Na^+ + K^+$	4530			
HCO ₃	81			
SO4 ²⁻	1305			
Cl	8626			
Сухой остаток	15000			

Типичный состав воды Черного моря [8]

В качестве основных эксплуатационных затрат обратноосмотической технологии рассматривали главные ценообразующие параметры [7]:

 приведенную стоимость мембранных элементов с учетом их срока службы в контрольных условиях, определенных производителем в технических спецификациях;

- приведенные энергетические затраты.

В качестве основных эксплуатационных затрат ионообменной технологии рассматривали:

 приведенную стоимость ионообменной смолы с учетом дополнительного ежегодного расхода (10 % от общего объема);

 приведенную стоимость регенерирующих агентов (кислоты и щелочи).

Оценка экологических рисков, связанных с эксплуатацией технологий деминерализации включает следующие факторы:

объем образующихся СВ или их удельный объем, отнесенный к 1 м³ полученного пермеата;

 – ОСС СВ, отражающее изменение природного ОСС морской воды в местах сброса СВ;

 удельный сброс солей со CB, отнесенный к 1 м³ пермеата, который дает количественную массовую оценку экологического влияния.

В качестве варьируемых параметров рассматривали типы используемых мембран, как для мембранных, так и для комбинированных схем. В работе рассматривались материалы производства компании Dow Chemical – обратноосмотические и нанофильтрационные элементы Filmtec и ионообменные смолы Dowex, как одни из наиболее надежных и широко используемых. К деминерализованной воде, поступающей на стадию ионного обмена в смешанном слое, применялось ограничение OCC $\leq 100 \text{ мг/дм}^3$.

Расчеты проводили для производительности 200 $M^3/4$ по деминерализованной воде с использованием систем автоматизированного расчета мембранных (ROSA) и ионообменных (CADIX) установок, разработанных компанией Dow Chemical [9, 10].

Для расчетов одностадийных мембранных схем нами были выбраны два типа элементов Filmtec SW30XHR-400i и Filmtec SW30XLE-400i, характеристики которых представлены в табл. 2. В элементах SW30XHR-400i применяются поликомпозитные полиамидные мембраны наивысшей плотности, следовательно, характеризующиеся наиболее высоким солеизвлечением.

Таблица 2

Характеристика	Filmtec SW30XHR-400i	Filmtec SW30XLE-400i
Активная площадь, м ²	37	37
Производительность по пермеату, м ³ /сут.	23	34
Солеизвлечение, %	99,8	99,7

Характеристика мембранных элементов высокой плотности (SW) [9, 10]

Элементы типа Filmtec SW30XLE-400i на основе менее плотных мембран аналогичного состава характеризуются более высокой производительностью по пермеату при меньшем солеизвлечении, за счет чего данный тип элементов является наиболее экономичным по ОЭЗ в классе морских мембран. Технологическая схема с применением данного типа элементов построена на принципе непрерывного разделения (рис. 2).



Рис. 2. Технологическая схема мембранной деминерализации морской воды с применением мембран высокой плотности

Технологии деминерализации морской воды, основанные на применении мембран низкой и средней плотности, отличаются, прежде всего, принципом компоновки схем: пермеат первой стадии является исходной водой второй стадии, при этом чаще всего концентрат второй стадии замыкается в линию подачи исходной воды (рис. 3).

Расчеты проведены для трех схем, использующих пять типов мембранных элементов: для первой стадии – Filmtec BW30LE-440, NF90-400, NF270-400, для второй стадии – Filmtec BW30-400, LE-400.

Необходимо отметить существенное различие между нанофильтрационными (NF) и обратноосмотическими (BW, LE) элементами, заключающееся в разной плотности мембран – нанофильтрационные мембраны значительно менее плотные, чем обратноосмотические, что одновременно снижает процент солеизвлечения и энергетические затраты. Среди рассмотренных элементов наименее плотная мембрана применяется в элементах NF270-400, а наиболее плотная в BW30-400.



Рис. 3. Технологическая схема мембранной деминерализации морской воды с применением мембран низкой и средней плотности

Характеристики мембранных элементов приводятся в табл. 3.

Таблица 3

Tura a day tayara	Активная	Производительность по пермеату,	Солеизвлечение,
тип элемента	площадь, м ²	м ³ /сут.	%
	Нано	фильтрационные элементы	
NF270-400	37	80	40-60
NF90-400	37	48,4	85-95
Обратноосмотические элементы (для солоноватых вод)			д)
BW30LE-440	41	44	99
BW30-400	37	40	99,5
LE-400	37	44	99,3

Характеристики мембранных элементов низкой и средней плотности [9, 10]

Расчеты двухстадийных комбинированных технологий проводились для схем обратный осмос – ионный обмен. Конфигурация первой стадии была такой же, как в технологиях двухстадийного обратного осмоса, а для второй стадии использована последовательность Н-катионирование – ОН-анионирование с противоточной технологией регенерации UPCORE (рис. 4).

Характеристика ионообменных смол, использованых в комбинированной технологии, приводится в табл. 4.

При расчетах стадии финишной деминерализации воды в ФСД в качестве исходной воды рассматривали пермеаты, полученные после различных технологий. ОСС воды после ФСД принимали не более 0,019 мг/дм³ (электропроводность – 0,2 мкСм/см). Характеристика ионитов, использованных при расчете стадии ФСД, приводится в табл. 5.



Рис. 4. Комбинированная технология деминерализации морской воды

Таблица 4

Характеристики ионообменных смол [9, 10]			
Vaparrapuarura	Катионит Dowex UPCORE	Анионит Dowex UPCORE	
Ларактеристика	Mono C-600	Mono A2-500	
Тип	Катионит сильнокислотный	Анионит сильноосновный тип-II	
Функциональные группы	Сульфогруппы	Диметилэтаноламинные	
Полная обменная ёмкость, г-экв/дм ³	1,8	1,2	
Влагосодержание, %	50 - 56	46 - 55	
Гранулометрический тип	Моносферный		
Насыпной вес, г/дм ³	800 690		

Таблица 5

Характеристика	и ионитов,	использованных	в ФСД	[9,	10]
----------------	------------	----------------	-------	-----	-----

Vapartanuatura	Катионит Dowex	Анионит Dowex
Характеристика	Monosphere 650C	Monosphere 550A
Тип	Катионит	Анионит сильно-
1 //11	Катионит Dowex Monosphere 650C Катионит сильнокислотный Сульфогруппы 2,0 46-51 Монос 785	основный тип-І
Функциональные группы	Сульфогруппы	Четвертичные аминные
Полная обменная ёмкость, г-экв/дм ³	2,0	1,1
Влагосодержание, %	46-51	55-65
Гранулометрический тип	Моносферный	
Насыпной вес, г/дм ³	785	657
Объемное соотношение, катионит/анионит	т 1/1,7	

Обсуждение результатов. Результаты расчетов обратноосмотической стадии технологии кондиционирования морской воды для нужд электроэнер-гетики с применением мембран высокой плотности приводятся в табл. 6.

Таблица 6

деминерализации морской воды при использовании мембран высокой плотности					
№ технологии	Тип элементов	ОЭЗ, \$/м ³	ОСС пермеата, мг/дм ³	Приведенный объем CB, м ³ -CB/м ³ -перм.	ОСС СВ, г/дм ³
1	SW30XHR-400i	0,134	30	1	29,94
2	SW30XLE-400i	0,106	83	1	29,89

Результаты расчетов экономических и экологических параметров стадии деминерализации морской воды при использовании мембран высокой плотност

Как следует из таблицы 6, применение элементов типа SW30XHR-400i с более плотной мембраной, чем в SWXLE-400i, позволяет получать пермеат в > 2 раза ниже по солесодержанию, однако ОЭЗ при этом выше на 26 %.

Результаты расчетов обратноосмотической стадии технологии кондиционирования морской воды для нужд электроэнергетики с применением мембран низкой и средней плотности приводятся в таблице 7.

Таблица 7

Результаты расчетов экономических и экологических параметров стадии деминерализации морской воды

No		Тип	0.33	OCC	Приведенный	OCC
	Стадия		$\frac{0.05}{4}$	пермеата,	объем СВ,	CB,
Технологии		JICMCHIOB	Ф/ М	мг/дм ³	м ³ -СВ/м ³ -перм.	г/дм ³
3	Ι	BW30LE-440	0.115	423	1 17	27.80
3 II BW30-400	BW30-400	0,115	9	1,17	27,00	
4	Ι	NF90-400	0.091	1611	1 43	25.47
	II	LE-400	0,071	56	1,75	23,77
5	Ι	NF270-400	0.089	5650	2.08	22.12
5	II	LE-400	0,007	156	2,00	22,12

при использовании мембран низкой и средней плотности

Как следует из табл. 7, вода, прошедшая двухстадийную деминерализацию по схеме № 5, не соответствует критерию, предъявляемому к воде, поступающей на $\Phi C \mathcal{I}$ (OCC $\leq 100 \text{ мг/дм}^3$), следовательно, такая схема не может применяться для глубокой деминерализации. В тоже время, OCC 156 мг/дм³ соответствует требованиям, предъявляемым к воде хозяйственно-бытового назначения. Таким образом, этот метод можно использовать для того чтобы

получать из морской воду питьевого качества, не требующую последующей реминерализации. Эти данные показывают, что себестоимость воды питьевого качества, полученной по технологии № 5, на 15 – 35 % ниже, чем воды, полученной при использовании традиционных технологий № 1 и № 2, даже без учета затрат на реминерализацию.

Результаты расчетов стадии деминерализации технологии кондиционирования морской воды для нужд электроэнергетики с применением комбинированной обратноосмотической-ионообменной схемы приводятся в табл. 8.

Таблица 8

№ технологии	Конфигурация схемы	ОЭЗ, \$/м ³	ОСС пермеата, мг/дм ³	Приведенный объем CB, м ³ -CB/м ³ -перм.	ОСС СВ, г/дм ³
6	BW30LE-440 ИО	1,043	0,38	0,88	31,97
7	NF90-400 ИО	2,781	0,38	1,27	26,21

Результаты расчетов экономических и экологических параметров стадии деминерализации морской воды при использовании комбинированной схемы

Анализ данных табл. 8 показывает, что переход на нанофильтрационные элементы в комбинированных технологиях приводит к росту ОЭЗ более чем в 2,5 раза с одновременным ухудшением экологии процесса. ОЭЗ комбинированных технологий контрастируют со значениями, полученными для мембранных технологий (табл. 6, 7), однако вместе с тем солесодержание деминерализованной воды минимально.

Результаты расчетов, полученные для различных конфигураций стадии деминерализации морской воды (табл. 6, 7, 8), были взяты за основу для оценочного расчета стадии финишной очистки в ФСД. Суммарные результаты расчетов представлены в табл. 9.

Как показали полученные данные (табл. 9), оптимальной технологией деминерализации морской воды для нужд электроэнергетики является технология \mathbb{N}_{2} 3, основанная на применении мембран средней плотности BW30LE-440 – BW30-400. Так, использование данной технологии позволяет снизить ОЭЗ на 15 – 30 % по сравнению с традиционными схемами обессоливания морской воды на мембранах высокой плотности (\mathbb{N}_{2} 1 и \mathbb{N}_{2} 2). В то же время использование комбинированных технологий, включающих стадию ионного обмена (\mathbb{N}_{2} 6 и \mathbb{N}_{2} 7), увеличивает ОЭЗ на 60 – 80 % по сравнению со

схемой № 3. Следует отметить, что технология № 4, основанная на применении пары мембранных элементов NF90-400 – LE-400 по экономическим показателям близка к традиционным схемам № 1 и № 2.

Таблица 9

253

демине	рализации морской воды с	применение	м различных техн	юлогий,
	включая стадию ф	ринишной оч	нистки в ФСД	
№ технологии	Параметры технологии	ОЭ 3 , \$/м ³	ОСС СВ, г/дм ³	Объем CB, м ³ /ч
	Одностадийные мен	мбранные те	хнологии	
1	SW30XHR-400i	0,821	29,93	200
2	SW30XLE-400i	0,973	29,89	200
	Двухстадийные мен	мбранные те	хнологии	
3	BW30LE-440 BW30-400	0,700	27,79	234
4	NF90-400 – LE-400	0,863	25,47	286
	Комбинирован	ные технол	огии	
6	ВW30LE440 – ИО	1 662	31.97	175

Результаты расчетов экономических и экологических параметров стадии

Данные по экологической оценке рассматриваемых технологий приведены на рис. 5.

3,400

26,21

NF90-400 - ИО

7



Рис. 5. Экологическая оценка различных технологий деминерализации морской воды

Как свидетельствуют данные, представленные на рис. 5 и в табл. 9, с точки зрения экологии оптимальный вариант среди рассмотренных технологий отсутствует. Так, наименьшую минерализацию имеют CB, сбрасываемая при эксплуатации схемы № 4 (превышение ОСС морской воды в ~ 1,8 раз), однако, при этом максимальными являются приведенный объем CB – ~ 1,5 м³/м³-перм. и приведенный сброс солей – > 35 г/дм³.

Наиболее концентрированные СВ (превышение ОСС морской воды в ~ 2,3 раза) сбрасываются в объеме 175 м³/ч при эксплуатации комбинированной технологии № 6.

Следует отметить, что в случае экономически оптимальной технологии № 3, превышение ОСС морской воды не выходит за рамки допускаемой величины, а по приведенному объему и сбросу солей занимает среднее положение среди рассмотренных схем.

Выводы.

Таким образом, на основе результатов проведенных расчетов, установлено что:

применение двухстадийной обратноосмотической технологии с использованием мембран среднего и низкого давления для деминерализации воды Черного моря является экономически целесообразным по сравнению с традиционным подходом, основанном на применении SW мембран высокой плотности;

– экономически оптимальной технологической схемой деминерализации черноморской воды для нужд электроэнергетики является схема с применением двухстадийного обратного осмоса с мембранами средней плотности Filmtec BW30LE-440 – BW30-400 и финишной очисткой в фильтре смешанного действия. Эксплуатационные расходы для указанной технологии на 15 – 28 % ниже, чем для традиционной, а солесодержание образующихся сточных вод превышает ОСС морской воды в 1,85 раза.

– обессоливание воды Черного моря с применением двухстадийной мембранной технологии, основанной на использовании низкоплотных мембран NF-270-400 – LE-400, позволяет получать воду хозяйственно-бытового назначения, не требующую последующей реминерализации. При этом эксплуатационные расходы могут быть снижены на 15 – 35 % по сравнению с традиционной технологией, даже без учета расходов на реминерализацию.

70

Список литературы: 1. Кишневский В.А. Системы обработки воды в энергетике / В.А. Кишневский. – Одесса: Астропринт, 2003. – 158 с. 2. Akili D. Khawaj. Advances in seawater desalination technologies / D. Khawaji Akili, K. Kutubkhanah Ibrahim, Wie Jong-Mihn // Desalination. - 2008. - № 221. - P. 47 - 69. 3. Richard L. Stover. Energy recovery devices for seawater reverse osmosis / L. Stover Richard // ERI Technology office. - 2006. 4. Lauren F. Greenlee. Reverse osmosis desalination: Water sources, technology, and today's challenges / F. Greenlee Lauren, F. Lawler Desmond, D. Freeman Benny // Water Research. – 2009. – № 43. – P. 2317 – 2348. 5. Al-Barwani H.H. Re-assessing the impact of desalination plants brine discharges on eroding beaches / H.H. Al-Barwani, Anton Purnama // Desalination. – 2007. – № 204. – P. 94 – 101. 6. Pervov A. A new solution for the Caspian Sea desalination: low-pressure membranes / A. Pervov // Desalination. – 2003. – № 157. – P. 377 – 384. 7. Fritzmann C. State-of-the-art of reverse osmosis desalination / C. Fritzmann, J. Löwenberg, T. Wintgens // Desalination. - 2007. - № 216. - Р. 1 - 76. 8. Рябчиков Б.Е. Современные методы подготовки воды для промышленного и бытового использования / Б.Е. Рябчиков. – М.: ДеЛи Принт, 2004. – 301 с. 9. Dow. Chem. Corp. Filmtec Reverse Osmosis Membranes Technical Manual / Dow Water Solutions. - Dow: Chemical, 2008. 10. Техническая информация по ионообменным смолам DOWEX и мембранам Filmtec [Электронный ресурс] / Dow Chemical Corporation // Dow Water Solutions. – 2009. – Режим доступа: www.dowwatersolutions.com.

Поступила в редколлегию 22.03.2010

УДК 628.218(031)

Ю.С. НАГОРНИЙ, канд. техн. наук, *А.Ю. РУЖИНА*, *С.Ю. НАГОРНА*, ДДТУ, м. Дніпродзержинськ, Україна

ПІДГОТОВКА ПИТНОЇ ВОДИ ДЛЯ НАСЕЛЕННЯ МІСТА ДНІПРОДЗЕРЖИНСЬКА

Наведена динаміка зміни якості води у Дніпродзержинському водосховищі в період 2005 – 2008 років, а також виконаний більш глибокий аналіз середньорічних показників якості води за 2008 рік. Визначені вузькі місця в схемі підготовки питної води на Аульському водозаборі. Розроблені заходи для покращення перемішування коагулянту з водою, а також виготовлена у масштабі пілотної установки удосконалена реакційна камера.

The dynamics of the change of the quality of water in Dniprodzerzhinsk water-storage reservoir is presented during the period of 2005 - 2008 years and the richer analysis of the average annual rates of the quality of water for the 2008 year is done. The bottlenecks in the scheme of the drinking-water preparation in Auli intake are determined. Measures for improvement of interfusion of coagulant with water are worked out and the improved reaction chamber is made at scales of pilot facility.