

Dorota SAŃKOL¹

ZALEŻNOŚCI POMIĘDZY WYBRANYMI PARAMETRAMI WODY SUROWEJ A DŁUGOŚCIĄ CYKLI PRACY JEDNOSTKI MIKROFILTRACJI

Streszczenie. W PKE SA Elektrownia „Łagisza” wodę zdemineralizowaną do obiegu kotłowego produkuje się za pomocą technologii membranowych. W celu wstępnego przygotowania wody przed membranami RO zastosowano mikrofiltrację. Wskutek skracania się cykli pracy jednostek mikrofiltracji w okresie letnim, przeprowadzono analizę składu zanieczyszczeń na powierzchni membran oraz analizę statystyczną zmienności parametrów wody surowej w cyklu rocznym.

DEPENDENCE OF THE LENGTH OF THE MICROFILTRATION UNIT RUN UPON SELECTED PARAMETERS OF RAW WATER

Summary. The demineralization of water in „Łagisza” Power Station is operated using membranes technologies. Microfiltration has been applied for the pretreatment of the raw water before RO membranes. Reduction of the run length of the microfiltration units has been observed. The paper presents the results of inorganic contaminations analysis and statistical tests carried out on the selected parameters of the raw water.

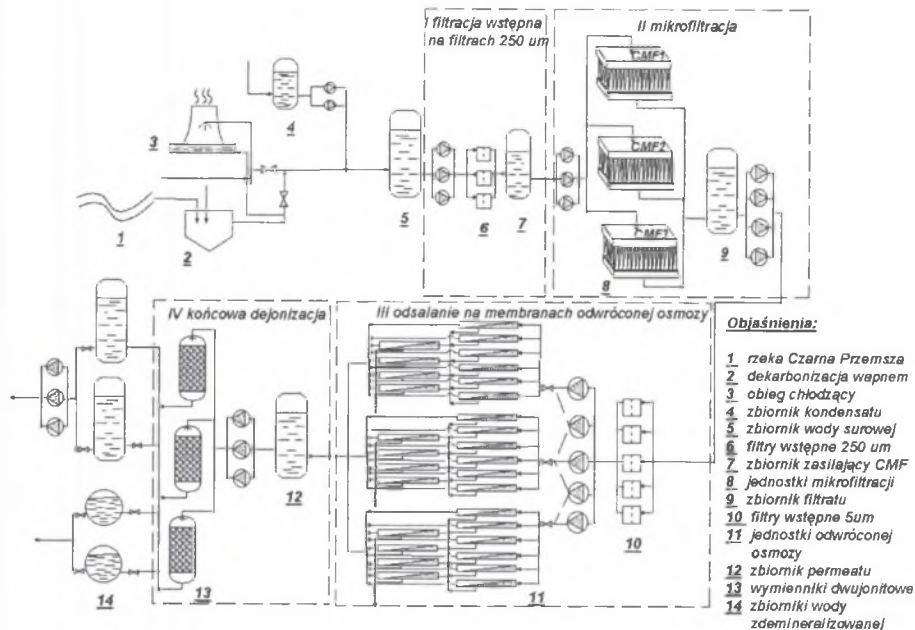
1. Wprowadzenie

Instalacja pracująca w Elektrowni „Łagisza”, służąca do produkcji wody dodatkowej do obiegu kotłowego, jest specyficzna co najmniej z dwóch względów:

- wodę surową stanowią odsoliny z obiegu chłodzącego, a więc ścieki technologiczne,

¹ Południowy Koncern Energetyczny S.A. Elektrownia „Łagisza”, Wydział Wodno-Chemiczny, ul. Pokoju 14, 42-504 Będzin, e-mail: sakold@elektrownia-lagisza.com.pl

- mikrofiltracja ciśnieniowa, poprzedzona wstępną filtracją na filtrach 250 μm , zastępuje konwencjonalne techniki przygotowania wody przed membranami RO (rys.1.)



Rys.1. Etapy wstępnego przygotowania wody przed membranami RO w PKE SA Elektrownia „Łagisza”

Fig.1. Steps of the preparation of the raw water before RO membrans in PKE SA „Łagisza” Power Plant

2. Krótki opis techniczny instalacji

Projekt instalacji zakładał produkcję wody zdemineralizowanej w trzech etapach:

- mikrofiltracja poprzedzona filtrami 250 μm , wydajność $3 \times 80\text{--}90 \text{ m}^3/\text{h}$,
- odwrócona osmoza - odsalanie w 99,6%, wydajność $3 \times 50 \text{ m}^3/\text{h}$,
- wymienniki dwujonitowe – odsalanie do poziomu 0,2 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (rys. 1.).

Każda z trzech jednostek mikrofiltracji posiada po 90 modułów membranowych.

Jednostki mikrofiltracji włączają się do pracy automatycznie w zależności od aktualnego zapotrzebowania na wodę [1, 2]. Czasy pracy jednostek są takie same. Jednostki mikrofiltracji pracują ze stałą wydajnością. W czasie pracy stopniowo wzrasta ciśnienie transmembranowe.

Tabela 1

Charakterystyka membran mikrofiltracyjnych

Typ membrany	M10C, kapilarna
Kierunek filtracji	od zewnątrz do środka, („dead end”)
Cutoff	0,2µm
Materiał membrany	polipropylen
Średnica wewnętrzna membrany	0,31mm

Dlatego też okresowo wykonywane jest tzw. płukanie wsteczne („backwash”), a w razie braku jego skuteczności – czyszczenie chemiczne. Płukanie wsteczne odbywa się w określonych interwałach czasowych. Przez cykl pracy rozumiemy okres czasowy pomiędzy dwoma kolejnymi czyszczeniami chemicznymi, w którym to jednostka produkowała wodę lub też była w stanie gotowości do produkcji.

3. Wyniki obserwacji i badań membran mikrofiltracyjnych po trzy-letniej eksploatacji

Problemy ze skracaniem się cykli pracy jednostek mikrofiltracji pojawiły się już w 1998 r., czyli w rok po uruchomieniu pierwszej jednostki. W latach 1999 i 2000 problem pogłębił się, co doprowadziło do wymiany modułów membranowych na jednostkach CMF2 i CMF3 w styczniu 2001 r.

3.1. Wyniki obserwacji makroskopowych modułu membranowego

Przeprowadzono obserwacje makroskopowe modułu membranowego po rozcięciu modułu wzdłuż osi podłużnej i poprzecznej. Zaobserwowano nierównomierny rozkład zanieczyszczeń wewnątrz modułu (rys. 2).



Rys. 2. Rozkład zanieczyszczeń w module membranowym

Fig. 2. Distribution of contaminations inside the membrane module

3.2. Wyniki obserwacji mikroskopowych i jakościowego badania składu chemicznego osadu na powierzchni membran pod kątem obecności substancji nieorganicznych

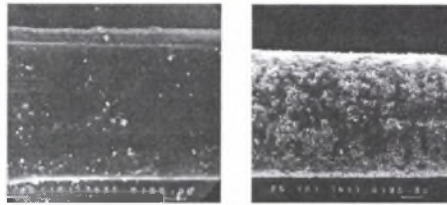
3.2.1. Metodyka badawcza

Obserwacja włókien membranowych - za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego JSM35 (energia elektronów wiązki pierwotnej 25 keV, natężenie prądu absorpcji 2×10^{-10} A, sygnał elektronów wtórnych (SEI)).

Analiza składu chemicznego zanieczyszczeń - spektrometr promieniowania rentgenowskiego z dyspersją energii LINK860 (detektor Si-Li) (czas pomiaru 100 s, identyfikacja pierwiastków przez porównanie pozycji linii spektralnych na wykresach z tablicowymi położeniami linii na skali energii, seria widmowa K).

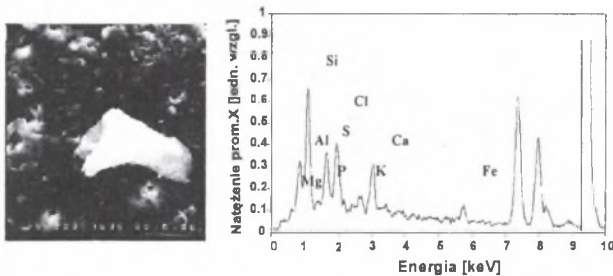
3.2.2. Wyniki badań

Wybrane wyniki badań przedstawiają rys. 3-4 (50% rzeczywistej skali powiększenia).



Rys. 3. Mikrofotografia włókna oryginalnego (po lewej) i włókna po trzyletniej eksploatacji (po prawej), (pow. 100×)

Fig. 3. Photomicrography of the new hollow fiber membrane and the membrane after three years operation



Rys. 4. Mikrofotografia włókna po eksploatacji (pow. 2 000×) i jakościowy skład chemiczny cząstki w centrum

Fig. 4. Photomicrography of the new hollow fiber membrane after operation and chemical constitution of the particle in the center

4. Analiza statystyczna parametrów wody surowej

4.1. Wybór parametrów wody surowej

Wskutek stwierdzenia na powierzchni membran mikrofiltracyjnych zanieczyszczeń nieorganicznych, analizie statystycznej poddano zmienność stężenia siarczanów, krzemionki ogólnej i twardości ogólnej. Stężenie krzemionki pozostaje w związku z rozwojem życia biologicznego [3], i zmienia się w ciągu roku wraz z cyklem życiowym okrzemek.

Ponadto analizie statystycznej poddano zmienność stężenia amoniaku (azotu amonowego) oraz utlenialności KMnO_4 jako wskaźnika występowania związków organicznych w wodzie surowej. Omawiane dane pochodzą z roku 1998.

4.2. Kryterium podziału roku na okresy

Dokonano podziału roku na okresy przyjmując jako kryterium zmienność długości cykli pracy jednostki CMF1 jako najdłużej pracującej w chwili pojawienia się problemów spowodowanych foulingiem membran mikrofiltracyjnych.

Tabela 2

Średnie długości cykli pracy i parametry wody surowej w poszczególnych okresach 1998 r.

Parametr	Okres I 01.01.-07.05.		Okres II 08.05.-01.08.		Okres III 02.08.-12.09.		Okres IV 13.09.-31.12.	
	średnia	s	średnia	s	średnia	s	średnia	s
Dł. cyklu CMF1 [h]	829,3	515,9	315,8	184,0	14,5	11,2	42,8	31,8
Siarczany [mg/l]	241	32	300	33	290	22	271	30
Twardość og. [mval/l]	8,1	1,1	9,2	1,0	9,3	1,1	8,7	1,0
Utl. [mgKMnO ₄ /l]	30,1	5,1	27,7	5,1	30,9	3,4	31,6	3,4
Azot amonowy [mgN/l]	0,22	0,07	0,19	0,04	0,19	0,07	0,22	0,08
Krzemionka og. [mg/l]	8,6	2,3	6,5	0,4	10,9	3,3	10,9	2,2

s – odchylenie standardowe

4.3. Wybór metod statystycznych

Celem stwierdzenia, czy wartości średnie poszczególnych parametrów różnią się w sposób statystycznie istotny, przeprowadzono analizę wariancji ANOVA, a gdy rozkład odbiegał od normalnego – ANOVę Kruskala-Wallisa. Posłużono się następującymi testami na normal-

ność rozkładu: test Kołmogorowa-Smirnowa z poprawką Lilieforsa (K-S,L) i test W Shapiro-Wilka (S-W). Aby stwierdzić równości wariancji wykonano test Levene'a.

Aby stwierdzić, które pary średnich różnią się w sposób statystycznie istotny, przeprowadzono testy post-hoc Tuckeya (wariant Spjotvolla – Stolinea) oraz dla twardości ogólnej również test Sheffe'go.

Dla wszystkich wymienionych testów przyjęto poziom istotności $p=0,05$. W obliczeniach posłużono się programem Statistica firmy StatSoft.

4.4. Wyniki testów statystycznych

Tabela 3

Wyniki testów normalności rozkładu i testu na brak różnic między średnimi

Parametr	Okres I		Okres II		Okres III		Okres IV	
	K-S, L	S-W	K-S, L	S-W	K-S, L	S-W	K-S, L	S-W
Siarczany Levene 0,9616	$p>0,20$	$p<0,2330$	$p>0,20$	$p<0,4171$	$p>0,20$	$p<0,0197$	$p<0,15$	$p<0,0003$
Twardość og. Levene 0,3542	$p<0,10$	$p<0,1682$	$p>0,20$	$p<0,5247$	$p>0,20$	$p<0,3503$	$p<0,05$	$p<0,0102$
Utlenialność Levene 0,0724	$p<0,05$	$p<0,1677$	$p<0,01$	$p<0,0007$	$p>0,15$	$p<0,0882$	$p>0,20$	$p<0,6252$
Azot amonowy Levene 0,5222	$p<0,10$	$p<0,1243$	$p>0,20$	$p<0,1922$	$p<0,10$	$p<0,1243$	$p>0,20$	$p<0,2235$
Krzem. og. Levene 0,0155	$p>0,20$	$p<0,3684$	$p>0,20$	$p<0,9234$	$p>0,20$	$p<0,7711$	$p>0,20$	$p<0,8422$

Tabela 4

Wyniki analizy wariancji ANOVA i ANOVy Kruskala-Wallisa (poziom istotności)

	ANOVA	ANOVA K-W
Siarczany	0,0000	0,0000
Twardość ogólna	0,0004	0,0003
Utlenialność KMnO_4	0,0180	0,0051
Amoniak	0,8129	

Tabela 5

Wyniki testu post-hoc Tuckeya (Spjotvolla- Stolinea) oraz testu Sheffe'go dla twardości ogólnej

	Okres I/II	Okres I/III	Okres I/IV	Okres II/III	Okres II/IV	Okres III/IV
Siarczany	0,0001	0,0002	0,0006	<i>0,8011</i>	0,0049	<i>0,2679</i>
Twardość og.	0,0052	0,0549	<i>0,1742</i>	<i>0,9985</i>	<i>0,3268</i>	<i>0,5241</i>
Twardość og.	0,0032	0,0200	<i>0,2107</i>	<i>0,9982</i>	<i>0,3335</i>	<i>0,4290</i>
Utl.KMnO ₄	<i>0,2725</i>	<i>0,9754</i>	<i>0,5162</i>	<i>0,3754</i>	0,0187	<i>0,9849</i>

5. Omówienie wyników

Testy statystyczne wskazują na istotność różnic pomiędzy średnimi wartościami siarczaków (VI) pomiędzy okresami I-II, I-III, I-IV i II-IV. Podobnie dla twardości ogólnej, test Tuckeya wskazuje na różnice pomiędzy okresem I i II oraz słabą istotność pomiędzy okresem I i III. Test Sheffe'go wskazuje na istotność różnic także pomiędzy średnimi z okresu I i III.

Pomimo faktu, iż na membranach mikrofiltracyjnych znaleziono znaczne ilości związków krzemu, wynik testu Levene'a nie zezwala na przeprowadzenie analizy wariancji dla SiO₂. Sytuacja ta może być związana ze zbyt małą ilością wyników analiz wody surowej pod kątem zawartości SiO₂.

W przypadku utleniałości KMnO₄ testy statystyczne wskazują na różnicę jedynie pomiędzy okresami II i IV. Wiąże się to poniekąd z obserwacją stanu faktycznego - większa skuteczność czyszczeń chemicznych roztworami kwasowymi w okresie II niż w okresie III.

6. Wnioski

Z przeprowadzonych analiz włókien membranowych jednoznacznie wynika, że za zjawisko foulingu badanych membran odpowiadają także substancje nieorganiczne.

Wyniki analiz wskazują, że zmiana parametrów wody surowej w cyklu rocznym pozostaje w ścisłym związku z pracą jednostek mikrofiltracji. Zmianie charakteru wody towarzyszy bowiem zmiana składu chemicznego mikrozwiesin odkładanych na powierzchni i wewnątrz porów membrany. Dlatego też konieczne jest prowadzenie ciągłej kontroli analitycznej wody surowej pod kątem stężenia substancji o charakterze osadotwórczym.

Wobec zmienności parametrów wody surowej w cyklu rocznym konieczne będzie przeprowadzenie analogicznych analiz statystycznych dla lat następnych oraz wykonanie tzw. analizy trendów dla tych parametrów, których zmiana w cyklu rocznym okaże się istotna.

Literatura

1. Krain F., Szałol D., Wawrzyńczyk J., Zsirai I.: Z chłodni do kotła. VII konferencja „Udział chemii energetycznej we wzroście efektywności urządzeń”, Mat. konf. s.93, Szczyrk 20-23.05.1998.
2. Krain F., Szałol D.: Wykorzystanie technologii membranowych w jednoczesnym procesie produkcji wody zdemineralizowanej i odsalania obiegu chłodzącego. III Ogólnopolska Konferencja Naukowa „Membrany i procesy membranowe w ochronie środowiska”, Mat. Konf. cz.I s.83, Szczyrk 21-23.10.1999.
3. Dojlido J.: Chemia wód powierzchniowych, WEiŚ. Białystok 1995.
4. Stanisław A.: Przystępny kurs statystyki. StatSoft Polska, Kraków 2000.
5. Czermiński J., Iwasiewicz A.: Metody statystyczne dla chemików. PWN, Warszawa 1992.

Abstract

The demineralization of water in „Łagisza” Power Station in Będzin (Poland) is operated in three steps: microfiltration with prefiltration on 250 μ m filters, reverse osmosis, removing the rest of dissolved salts in mixbeds (Fig.1.) Surface blow – off water from the cooling system constitute raw water for the process of boiler water production.

Reduction of the interval between each two succeeding processes of chemical cleaning of the microfiltration membranes has been observed. That was the reason why it was necessary to carry out statistical tests of chemical parameters of the raw water.

The basic information of the kind of inorganic contaminations on the membranes surface was provided by the scanning microscope JSM35.

The investigation on the sulfates (VI), total hardness, oxygen consumption, silica and ammonia was carried out. The year 1998 – first year of problems with the production of water – was divided into four periods according to the behavior of microfiltration units. The statistically significant results were observed in the following cases: sulfates (VI) – between periods I-II, I-III, I-IV i II-IV, total hardness – between periods I-II, I-III and oxygen consumption – between periods II-IV.