

ТЕПЛОВЫЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СТАНЦИИ, ИХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ И АГРЕГАТЫ (05.14.14)

УДК 628.165

DOI: 10.24160/1993-6982-2020-4-98-112

Недостатки баромембранных методов водоподготовки и способы их устранения в мировой практике

А.А. Филимонова, Э.К. Аракелян, Н.Д. Чичирова, А.А. Чичиров, С.Р. Сайтов, Р.В. Бускин

Подробно рассмотрены критичные проблемы, возникающие при работе баромембранных установок, а именно, отложения на мембранах и большой объем стоков концентрата. Отложения на мембранах разделены на органические, неорганические, коллоидные и микробиологические. Для каждого типа подробно описаны физические и химические свойства, механизмы образования. Представлены способы борьбы с отложениями. К ключевым решениям можно отнести проведение мероприятий по подготовке воды — традиционные способы предочистки, включающие коагуляцию, осветление, флокуляцию, окисление, адсорбцию, и мембранные — микрофильтрацию, ультрафильтрацию, нанофильтрацию. Самым эффективным способом предочистки является сочетание традиционных способов с мембранными.

Качество предочистки исходной воды напрямую зависит от типа реагента (окислителя, коагулянта, адсорбента и т. п.), объема, способа и места его дозирования, химических свойств (гидрофильности, молекулярной массы, плотности заряда и размеров молекул) удаляемых примесей, особенностей мембраны (гидрофобности, заряда и структуры поверхности) и показателей самой воды (ионной силы и рН).

Представлены физические и химические методы очистки мембранных загрязнений, приведена классификация отмывочных химических реагентов и механизмы их воздействия на отложения различных типов. Предложены рекомендации по выбору реагентов. Для решения проблемы утилизации сточных вод изучены известные и применяемые на практике на объектах теплоэнергетики России методы снижения объема концентрата баромембранных установок. В качестве модели замкнутой системы водопользования на базе мембранных технологий взята «бессточная» схема водоподготовки для Казанской ТЭЦ-2. Залогом успешной работы оборудования с высокими экономическими показателями является тщательный предварительный анализ, математические, физические и химические расчеты и моделирование работы установок, основанные на мировом научном опыте.

Ключевые слова: баромембранные методы, отложения, концентрат, химическая очистка, утилизация стоков.

Для цитирования: Филимонова А.А., Аракелян Э.К., Чичирова Н.Д., Чичиров А.А., Сайтов С.Р., Бускин Р.В. Недостатки баромембранных методов водоподготовки и способы их устранения в мировой практике // Вестник МЭИ. 2020. № 4. С. 98—112. DOI: 10.24160/1993-6982-2020-4-98-112.

The Drawbacks of Baromembrane Water Treatment Technologies and Methods Used around the World for Eliminating Them

A.A. Filimonova, E.K. Arakelyan, N.D. Chichirova, A.A. Chichirov, S.R. Saitov, R.V. Buskin

The critical problems encountered during the operation of baromembrane plants, namely, deposits on the membranes and a large amount of concentrate effluents, are discussed in detail. The deposits on membranes are subdivided into organic, inorganic, colloidal and microbiological. For each type of deposit, its physical and chemical properties and formation mechanisms are described in detail. The deposit control methods are presented. The list of key solutions includes, in particular, water pretreatment measures, such as conventional pretreatment methods, including coagulation, clarification, flocculation, oxidation, and adsorption, and membrane methods, including microfiltration, ultrafiltration, and nanofiltration. Combined use of conventional and membrane methods is the most efficient pre-treatment technique. The pre-treatment efficiency is closely linked with the

types of agents (coagulants, adsorbents, oxidizers, etc.), dosage, dosing regimes (batch or continuous), dosage point, mixing methods, temperature, properties (hydrophobicity, charge density, molecular weight and molecule sizes) of aqueous impurities (colloidal or dissolved, organic or inorganic), solution medium (pH and ionic strength), and membrane characteristics (membrane charge, hydrophobicity, and surface morphology). Physical and chemical methods for removing membrane contaminations are outlined, classification of washing chemical reagents is given, and the mechanisms of their influence on various types of deposits are described. Recommendations on selecting the reagents are proposed. To solve the wastewater disposal problem, the methods for reducing the baromembrane concentrate volume have been analyzed, including the known ones and those used at thermal power facilities in Russia. The zero-waste effluent water treatment scheme for the Kazan CHPP-2 is considered as a model of a closed water utilization system based on the use of membrane technologies. A thorough preliminary analysis, mathematical, physical and chemical calculations, and modeling the operation of plants, all based on worldwide scientific experience are the key to successful operation of the equipment with high economic indicators.

Key words: baromembrane methods, fouling, concentrate, chemical treatment, waste effluent disposal.

For citation: Filimonova A.A., Arakelyan E.K., Chichirova N.D., Chichirov A.A., Saitov S.R., Buskin R.V. The Drawbacks of Baromembrane Water Treatment Technologies and Methods Used around the World for Eliminating Them. Bulletin of MPEI. 2020;4:98—112. (in Russian). DOI: 10.24160/1993-6982-2020-4-98-112.

Введение

На сегодняшний день по всему миру баромембранные технологии уверенно занимают лидирующие позиции в числе наиболее перспективных, инновационных и востребованных методов водоподготовки тепловых электрических станций. В России на водоподготовительных установках ТЭС проходит широкомасштабная замена традиционных ионообменных технологий на баромембранные, обладающие рядом технологических и экологических преимуществ [1]. Особую значимость баромембранные методы приобрели в связи с планомерным строительством на ТЭС энергоблоков, основанных на парогазовых технологиях. Известно, что требования к качеству добавочной воды для подпитки пароводяного контура ПГУ особенно высоки [2, 3]. Именно баромембранные технологии водоподготовки считаются ведущим методом для обеспечения необходимых показателей качества обессоленной воды, как по неорганическим примесям, так и по общему органическому углероду. Кроме того, на новых полностью автоматизированных энергоблоках требуется установка компактных модульных аппаратов с высоким уровнем автоматизации и цифровизации для получения высокопроизводительного и удовлетворяющего современным технологическим требованиям результата.

Несмотря на достаточно большой опыт использования мембранных технологий, имеется ряд серьезных проблем, для которых пока не выработано четких стратегий решения. К ним относятся высокие требования к качеству предочистки исходной воды, значительный объем сточных вод, частая несовместимость водно-химического режима мембранного оборудования с исходной водой, чувствительность мембран к сезонным колебаниям химических показателей исходной воды, значительное превышение гарантированного изготовителем срока эксплуатации над реальным сроком службы мембранных модулей вследствие их загрязнения [4, 5]. Можно с уверенностью сказать, что некоторую, а может быть, и значительную часть проблем можно решить, используя системный подход для интегрирования мембранных технологий в работающие схемы водоподготовительных установок или при строительстве новых схем ВПУ. Системный подход должен бази-

роваться на химическом и экономическом расчетах с долгосрочным прогнозированием, обеспечивающим максимальную технологическую, экономическую и экологическую выгоду.

На многих станциях процесс внедрения баромембранных установок проходил через длительный этап проб и ошибок, и самостановление оптимального водно-химического режима работы часто было основано на эмпирических наблюдениях. Для снижения эксплуатационных затрат и предотвращения повышенного износа оборудования в современных условиях возможно использование технологии пилотных испытаний при помощи пробных фильтрующих модулей, моделирующих процесс обессоливания воды [6].

Все перечисленные проблемы можно разделить на два больших направления: проблемы большого объема концентрата и проблемы отложений на мембранах.

Виды отложений на мембранах, причины и механизмы образования

Отложения на поверхности мембран постепенно снижают производительность баромембранных установок, ухудшают качество пермеата, требуют проведения мероприятий по очистке мембран и увеличивают время простоя системы. Вследствие разности давления на различных участках из-за неоднородности отложений мембраны могут повреждаться. В совокупности перечисленные факторы ведут к необходимости замены мембран и увеличению стоимости эксплуатации баромембранного метода водоподготовки.

Мембранные отложения классифицируют по составу, структуре, размеру частиц, а также механизму образования. Исходя из химического строения, традиционно выделяют четыре типа отложений.

Коллоидные частицы вследствие физических и химических свойств образуют гелеподобную пленку, физически закрывая поверхность мембраны, тем самым блокируя поры и препятствуя переносу вещества с формированием слоя кека (жмыха) [7].

Органические соединения представлены высокомолекулярными гумусовыми веществами и низкомолекулярными аллохтонными веществами [8].

Карбонат и сульфат кальция, оксиды металлов, кремнеземы являются наиболее распространенными неорганическими веществами, откладывающимися на поверхности мембранных элементов. Коагулянты/флокулянты после предочистки также могут присутствовать в составе неорганических отложений [9].

Микробиологические организмы охватывают растительные вещества — водоросли, и микроорганизмы (бактерии), которые прилипают к мембранам и вызывают биообрастание (образование биопленки), зависящее от потенциала биологического роста питательной воды [10, 11].

Отложения — результат сложных физических и химических взаимодействий между различными составляющими очищаемых растворов и поверхностью мембраны. В результате массопереноса происходят адсорбция, прикрепление и накопление вещества на поверхности и/или внутри пор мембраны. Можно выделить шесть основных механизмов образования отложений: блокирование пор, образование кека (жмыха), поляризационную концентрацию, органическую адсорбцию, неорганическое осаждение и биологическое загрязнение [7].

Исследования показали, что отложения на мембранах и характеристики загрязнителей определяются составом и концентрацией основных компонентов очищаемой воды (рН, ионной силой и концентрацией катионов и анионов) [7, 12], свойствами мембраны (морфологией поверхности, гидрофобностью, зарядом и молекулярной массой) [13], а также рабочими условиями (температурой, режимными и гидродинамическими характеристиками, включающими начальный поток пермеата и скорость поперечного потока) [7, 14 — 16].

Таким образом, физические и химические факторы, способные изменить гидродинамические характеристики мембранных модулей и химические характеристики питательной воды, влияют на общую производительность мембран. Следовательно, моделируя их, можно контролировать степень связывания отложений с мембранами и разрабатывать стратегии управления отложениями.

Усредненный процентный состав отложений на мембранах баромембранных модулей, работающих с предочисткой на речной воде, представлен в табл. 1 [17].

Органические отложения

Содержание органических веществ в речных водах, использующихся в качестве исходных для большинства ТЭС, составляет по данным перманганатной окисляемости от 10 до 15 мг/дм³ в зависимости от сезонности. Учитывая, что перманганатная окисляемость обнаруживает примерно 50% органических примесей, соотношение органических веществ к неорганическим в природной воде составляет в среднем 1:9.

Классифицировать органический субстрат можно в зависимости от его происхождения в природной воде. Различают природные органические вещества, образу-

Таблица 1

Усредненный процентный состав отложений на мембранах баромембранных модулей, работающих с предочисткой на речной воде

Вещество	Содержание, %
Органические соединения	50,2
Fe ₂ O ₃	7,6
SiO ₂	13,5
Al ₂ O ₃	4,7
CaSiO ₃	3,6
CaCO ₃	3,7
CaSO ₄	2,6
Коллоиды и микробиологические вещества	14,1

ющиеся в результате разложения животного и растительного сырья в окружающей среде, и синтетические органические соединения, получаемые в результате техногенной деятельности человека [18, 19]. Исследования показали, что основная масса (более 90%) техногенных загрязнений воды приходится на долю анионов органических кислот, и лишь незначительная часть относится к нейтральным недиссоциирующим соединениям (фенолы и пр.) [20].

Относительный вклад органических компонентов в общий объем мембранных отложений составляет 26...52% [21], и большая часть представлена природными органическими веществами [22]. Некоторые авторы считают природные органические вещества главным источником отложений в мембранных системах [23].

Органическая фракция выглядит как сложная гетерогенная смесь соединений от небольших гидрофобных кислот, белков и аминокислот до самых крупных гумусовых веществ [24]. Из гумусовых веществ, содержащих более 50% растворенного органического углерода, состоит основная часть органической фракции. Это полимерные соединения (диапазон молекулярной массы от 1000 до 100 000 дальтон) сложного состава природного происхождения, имеют как ароматические, так и алифатические компоненты, включают в себя три обязательные функциональные группы: карбоксильную (-COOH), спиртовую (-OH) и карбонильную (=C=O) [25, 26]. Гумусовые вещества разделяют на гуминовые кислоты, фульвокислоты и гумин в зависимости от их растворимости в кислотах. Внутренняя сложность и неоднородность гумусовых веществ в совокупности с химическим составом питательной воды (наличием кремнезема и кальция, ионной силой и рН раствора) вызывают появление гумусовых отложений на мембране. Некоторые части полимерных молекул являются стойкими органическими загрязнителями, которые можно удалить только химическими реагентами [27].

Негуминовые фракции с небольшой молекулярной массой состоят из органических кислот, белков, аминокислот и углеводов и составляют 20...40% органических отложений на мембранах [28]. Эти вещества склонны к адсорбции на поверхности мембраны и инициированию органического загрязнения с последующим биологическим загрязнением [15, 29].

Таким образом, механизм появления отложений на мембранах органического характера следующий:

— небольшие органические молекулы адсорбируются в порах мембраны и сужают или блокируют проходы, доступные для воды;

— большие органические молекулы (полисахариды, аминокислоты, гумусовые вещества) блокируют доступ к порам, образуя отдельный слой геля на поверхности мембраны [30];

— гуматы — соединения гуминовых и фульвокислот с металлами, образующиеся при взаимодействии с остатками коагулянта с предочистки (солями алюминия или железа), могут создавать рыхлые или гелеобразные отложения [31];

— в случае присутствия коллоидных веществ органические молекулы связывают коллоидные частицы, образуя плотный слой с низкой проницаемостью на поверхности мембраны [27].

Неорганические отложения

Основные виды кристаллических осадков на поверхности мембран или в ее порах — осадки малорастворимых в воде солей: карбонаты, сульфаты, силикаты кальция и магния, гидроксиды железа, алюминия и другие (табл. 2) [32].

Осадкообразование минеральной накипи на мембранах достаточно глубоко изучено [33]. Основной причиной ее образования является пересыщение раствора, т. е. превышение концентрацией соли в обрабатываемой воде предела ее растворимости. В системах нанофильтрации и обратного осмоса концентрация растворенных солей превышает предел растворимости в 4...10 раз. Центрами осадкообразования считаются застойные зоны, концентрация солей в которых может многократно превышать среднюю концентрацию осадкообразователей в обрабатываемой воде. Образующиеся в застойных зонах кристаллы выносятся потоком

обрабатываемой воды и осаждаются на других участках мембран, поэтому отложение минеральной накипи на мембранах зависит в большей степени от качества мембраны (материала, пористости, шероховатости) [34].

Другие причины выпадения неорганических растворенных компонентов в осадок на поверхности мембраны: изменения pH (силикаты, карбонаты), процессы окисления (железо, марганец и диоксид кремния) или реакции необратимого гидролиза солей (соли алюминия, железа).

В большинстве случаев неорганические накипи — первичное звено в процессе формирования сложносоставных многокомпонентных отложений. Они формируют так называемые первичные зародышевые кристаллы, которые затем укрупняются и разрастаются. Первичные кристаллы накипи — связующее звено между мембраной и слоем последующих твердых отложений. Кроме того, неорганические ионы вступают в химические взаимодействия с органическими молекулами, способствуя тем самым разрастанию и укрупнению слоя накипи [15, 31].

Коллоидные отложения

Коллоиды охватывают широкий диапазон размеров: от нескольких нанометров до нескольких микрометров [35]. Водные коллоиды включают продукты коррозии, ил и глину, осажденные кристаллы, коллоидный кремнезем и серу, осажденные соединения железа и алюминия после предочистки. Некоторые высокомолекулярные органические вещества (полисахариды, пептидогликаны, белки и гуминовые агрегаты) и их кластеры (клеточный дебрис) обладают свойствами коллоидных растворов, поскольку многие особенности их поведения являются общими с таковыми неорганических коллоидных частиц [36]. Механизмы образования коллоидных отложений включают блокирование пор, образование кека и концентрационную поляризацию [37].

Для непористых мембран отложения образуются в связи с накоплением частиц на поверхности, что приводит к образованию слоя кека и создает гидравлическое сопротивление потоку пермеата через мембрану. Для пористых мембран закупорка пор твердыми частицами, размер которых меньше размера пор мембраны,

Таблица 2

Наиболее часто встречающиеся неорганические ионы в отложениях на мембранах

Катионы	анионы					
	CO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	SiO ₃ ²⁻	OH ⁻	PO ₄ ³⁻	F ⁻
Ca ²⁺	CaCO ₃	CaSO ₄	CaSiO ₃	Ca(OH) ₂	Ca ₃ (PO ₄) ₂	CaF ₂
Mg ²⁺	MgCO ₃	MgSO ₄	MgSiO ₃	Mg(OH) ₂	Mg ₃ (PO ₄) ₂	MgF ₂
Fe ³⁺	Fe ₂ (CO ₃) ₃	p	Fe ₂ (SiO ₃) ₃	Fe(OH) ₃	FePO ₄	FeF ₃
Al ³⁺	—	p	Al ₂ (SiO ₃) ₃	Al(OH) ₃	AlPO ₄	AlF ₃
Mn ²⁺	MnCO ₃	p	MnSiO ₃	Mn(OH) ₂	Mn ₃ (PO ₄) ₂	MnF ₂

является основным механизмом образования отложений. Доказано, что твердые частицы размером более 0,45 нм незначительно воздействуют на формирование отложений в сравнении с растворенным веществом, так как легко удаляются с помощью физических (гидравлических или пневматических) способов очистки. Наоборот, очень маленькие коллоиды диаметром от 3 до 20 нм считаются важными мембранными загрязнителями [38].

Финальная стадия отложения коллоидов — концентрационная поляризация, выглядящая как явление, характерное для всех типов мембранной фильтрации. Суть процесса состоит в том, что в результате повышения концентрации растворенных веществ на поверхности мембраны происходит их обратная диффузия в объем раствора. Таким образом, увеличение скорости поперечного потока, коэффициента диффузии растворенного вещества или температуры может снизить концентрационную поляризацию в процессе фильтрации [34, 39].

Для процессов обратного осмоса и нанофильтрации концентрационная поляризация не только увеличивает вероятность загрязнения и снижает качество пермеата, но также уменьшает скорость проникновения в результате повышенного осмотического давления. Другими словами, концентрационная поляризация значительно усугубляется из-за наличия коллоидных отложений в связи с затрудненной обратной диффузии остаточных растворенных веществ с поверхности загрязненной мембраны в объем раствора [40, 41]. В конце концов, снижение эффективной обратной диффузии значительно повышает концентрацию и осмотическое давление растворенных веществ на поверхности мембраны, что ведет к потере эффективного трансмембранного давления. Этот эффект в сочетании с гидравлическим сопротивлением слоя коллоидных отложений вносит вклад в общую потерю производительности мембраны.

Микробиологические отложения

Одной из наиболее серьезных эксплуатационных проблем в мембранных аппаратах является микробиологическое обрастание. Оно определяется как нежелательное накопление микроорганизмов на границе раздела фаз (твердое тело–жидкость), получаемое в результате осаждения, роста и метаболизма бактериальных клеток или колоний на мембранах [7].

Считается, что биопленка формируется в несколько последовательных этапов. Сначала происходит подготовка поверхности путем формирования питательного покрытия (макромолекул, белков и т. д.), затем идет прикрепление первичных планктонных клеток к поверхности покрытия и образование микроколоний путем первичной биоадгезии с последующим развитием зрелых биопленок [42]. Микробиологические обрастания преобладают над всеми остальными загрязнениями и появляются в последнюю очередь после

надлежащей подготовки покрытия и формирования питательной среды — матрицы для роста и размножения колоний микроорганизмов. Таким образом, биологические отложения присутствуют в сочетании с органическими, коллоидными и неорганическими отложениями [43, 44].

Биопленка состоит из клеточной биомассы и различных внеклеточных полимерных веществ. Внеклеточная фракция составляет 50...80% от общего количества органического вещества и белка и представляет собой конструкционный материал для микроорганизмов. Они состоят из различных классов органических макромолекул: полисахаридов, белков, гуминовых веществ, нуклеиновых кислот, фосфолипидов и других полимерных соединений. Во внеклеточной фракции присутствуют заряженные (карбоксильные, фосфорные, сульфгидрильные, фенольные и гидроксильные) и полярные (ароматические соединения, алифатические группы в белках и гидрофобные области в углеводах) группы [45, 46].

Способы борьбы с отложениями на мембранах

Выбор технологии предварительной обработки влияет на объем и скорость отложения на мембранах. Для правильного подбора метода предочистки следует основываться, в первую очередь, на результатах качественного анализа состава исходной воды.

Различают традиционные способы предочистки, включающие последовательное проведение всех (некоторых) этапов:

- удаление крупных частиц грубым фильтром;
- окисление, хлорирование;
- удаление ионов жесткости известью;
- осветление флотацией, адсорбцией;
- коагуляция и флокуляция;
- фильтрация;
- корректировка pH;
- дозирование ингибиторов отложений и коррозии

[13].

Традиционная предочистка используется на Нижнекамской ТЭЦ-1, Новомосковской, Новочеркасской и Самарской ГРЭС, Ивановских ПГУ, Затонской ТЭЦ, ТЭЦ-22 (Мосэнерго), ТЭЦ-23 (Мосэнерго), Калининградской ТЭЦ-2, Маяковской ТЭС и др.

К нетрадиционным относят мембранную предочистку — микро-, ультра- и нанофильтрацию.

Микрофильтрация — широко применяющийся метод предварительной обработки перед обратным осмосом, однако размер пор микрофильтрационных мембран (0,1 до 10 мкм) сводит к минимуму его эффективность в отношении биообрастания (микробов) и удаления малорастворимых солей. Диапазон пор ультрафильтрационных мембран — 10...100 нм, они удаляют крупные молекулы, такие как альбумин или пепсин. Нанофильтрационные мембраны также могут быть использованы для предварительной очистки за

счет уникального размера пор (1...2 нм) и химической селективности. Наноструктурные мембраны способны разделять небольшие молекулы, такие как растворенные соли, диссоциированные кислоты и сахар. Нанофильтрация находится на стадии перехода от пилотного к коммерческому/промышленному масштабу, предлагая соответствующие эксплуатационные технологии. Ожидается, что именно ее ионоселективные свойства будут доминировать в технологии мембран для обессоливания, что может стать наиболее экономически эффективным методом в ближайшем будущем [47].

Традиционные технологии предварительной обработки требуют высоких доз химических реагентов, большей площади, рабочей силы и более высоких эксплуатационных затрат, при этом качество производимого продукта значительно ниже и дешевле.

Преимущество мембранной предварительной обработки по сравнению с традиционной заключается:

- в низком содержании взвешенных частиц и биологического субстрата, что приводит к улучшению работы установки обратного осмоса;

- стабилизации давления и скорости потока в системе обратного осмоса, что уменьшает затраты на электроэнергию;

- снижении расходов на очистку обратноосмотической мембраны и экономии химических реагентов;

- увеличении срока службы мембранного модуля.

Количество биопленкообразующих бактерий в очищаемой воде снижается на 30% при использовании традиционной предочистки, в то время как при мембранной предварительной обработке уменьшается почти на 90% [48].

Использование мембранных методов предочистки не предполагает предварительной обработки в случае подготовки воды с низким содержанием органических веществ, например артезианской воды. Однако фактически на всех ТЭС перед мембранной предочисткой вода подвергается коагуляции, сорбции и в меньшей степени другим способам удаления органических примесей. На сегодняшний день мембранная предочистка в сочетании с традиционной в разных вариантах считается наиболее эффективной схемой подготовки воды для подачи на обратноосмотическую установку и применяется на многих ТЭС России: Казанской ТЭЦ-2, Заинской ГРЭС, ТЭЦ-12, ТЭЦ-16, ТЭЦ-21 (Мосэнерго), Ноябрьской ПГЭ, Ставропольской ГРЭС, Севастопольской и Симферопольской ПГУ-ТЭС, Невинномысской, Шагурской, Череповецкой ГРЭС, Волгоградской ТЭЦ-2, Уфимской ТЭЦ-1, Ростовской ТЭЦ-2, Новосибирской ТЭЦ-2, котельных «Ашальчи», «Ашальчи-2» и др.

Коагуляция — успешно применяющийся метод улучшения качества воды не только в сочетании с традиционными технологиями предварительной обработки, но и мембранными технологиями предочистки [49]. Для нее используют соли алюминия и железа со всеми

положительными и отрицательными аспектами применения, включающими качество и скорость седиментации, удобство дозирования, стоимость, отложение на мембранах, влияние на экологию и др.

Результаты исследований показывают, что коагуляция быстро удаляет крупные гидрофобные и нейтральные гидрофильные органические вещества, что увеличивает рабочий поток баромембранной установки [50]. Таким образом, использование коагуляции продлевает срок службы мембран, повышает их производительность и качество воды, минимизируя частоту химических очисток, даже несмотря на тот факт, что не до конца израсходованные коагулянты сами могут откладываться на мембранах.

Для эффективного воздействия коагулянта необходимо определенное время, чтобы произошло выпадение осадка, сформировалась хлопьевидная крупная взвесь, как губка, захватывающая при оседании частицы растворенных загрязнителей. Поэтому традиционно коагуляцию проводят в осветлителе, чтобы иметь возможность для седиментации и последующего фильтрования выпавшего осадка [51]. При дозировании коагулянта в линию проточным способом не выдерживается время взаимодействия для эффективного процесса выпадения осадка с последующей сорбцией взвешенных веществ [13, 52].

В качестве примера можно привести Казанскую ТЭЦ-2, обратноосмотическая установка с предочисткой микрофильтрацией на которой была введена в эксплуатацию в 2010 г. До 2011 г. коагуляция оксихлоридом алюминия проходила проточным способом. После перехода на коагуляцию в осветлителе перед микрофильтрацией было отмечено увеличение периода между регенерациями установки обратного осмоса с 1 недели до 1 месяца.

Иногда коагуляцию дополняют и усиливают процедурами флокуляции — дозированием реагентов, способствующих слипанию хлопьев осадка в более крупные и плотные агрегаты, и флотации — пропусканием через очищаемую воду пузырьков воздуха, выносящих с собой взвешенные частицы. Оба способа способствуют снижению доз коагулянта.

Еще один эффективный метод удаления органических веществ на стадии предочистки — сорбция. Наиболее часто для этих целей применяют антрацит или уголь. Ее считают наиболее подходящим способом для сочетания с микрофильтрацией и ультрафильтрацией, т. к. в отличие от коагуляции с помощью угля на стадии предочистки можно удалить до 70% органических примесей [13]. Это не только крупные полимеры: гуминовые кислоты, фульво- и аминокислоты, белки, полисахариды, но и небольшие органические молекулы — спирты, кислоты, альдегиды, пестициды, которые обычной коагуляцией практически не удаляются [53, 54]. Кроме того, уголь может эффективно удалять свободный хлор, ведущий к деградации обратноосмотической мембраны.

Предварительным окислением называют процесс добавления озона, хлора или перманганата в необработанную воду после удаления грубых примесей [55]. Сильные окислители полезны на разных этапах процесса водоподготовки. Они способствуют дестабилизации и усилению коагуляции природных коллоидных полимеров, контролируют биологический рост и снижают образование отложений на мембранах [12, 40]. Однако при контакте любого окислителя с органическими веществами в воде происходят окислительно-восстановительные химические реакции с образованием различных продуктов, в ряде случаев канцерогенных и агрессивных, способных к повреждению полимерных мембран [56 — 59]. Поэтому предочистку питьевой воды за рубежом не проводят активным хлором, а озон используют только для керамических низконапорных мембран [57].

После предочистки для предотвращения минеральных отложений в обратноосмотических установках используют либо предварительное натрий-катионирование (Нижекамская, Воронежская и Уфимская ТЭЦ-1, Новомосковская ГРЭС, Новосибирская ТЭЦ, Курская ТЭЦ-1) для снижения концентрации иона кальция, либо дозирование антискалянтов — веществ, уменьшающих интенсивность образования осадков (ТЭЦ-23 Мосэнерго, Новочеркасская ГРЭС) [29]. Возможно также дозирование кислоты в исходную воду, что позволяет снизить концентрацию бикарбонат-ионов (Казанская ТЭЦ-2).

На последнем этапе предочистки для контроля образования отложений на мембранах на многих ТЭС дозируют антискалянты (антинакипины), в качестве которых используют полиакрилаты, органофосфонаты и гексаметафосфат натрия.

Основной принцип действия антискалянтов заключается в предотвращении отложений солей на поверхности оборудования и особенно мембран. Предварительная обработка химическими реагентами понижает значения показателей усваиваемого органического углерода и скорости образования биопленки, что ведет к уменьшению рисков биологического обрастания [60]. В [61] есть данные об усилении формирования микробиологических отложений на мембранах. Так, полиакрилат меняет физико-химические свойства мембран, включая гидрофобность, в результате чего поверхность приобретает заряд. Антискалянты на основе полифосфата усиливают биообрастание мембраны, выступая в качестве источника фосфора для строительства питательного матрикса. В публикации [62] показано, что низкие концентрации фосфатов (<0,3 мг/л) в питательной воде ограничивают увеличение перепада давления и накопление биомассы даже в присутствии высоких концентраций органического углерода. С другой стороны, фосфорорганические соединения индуцируют действие коагулянтов на основе алюминия и железа, повышая эффективность процесса коагуляции.

Таким образом, перед применением антискалянтов следует оценивать необходимость их использования

для предотвращения отложений с учетом возможного влияния на биологическое обрастание мембран.

Очистка мембранных отложений

Для удаления образовавшихся отложений проводят мероприятия по очистке мембран физическими методами и с использованием реагентного обеспечения. Эффективность существующих методов очистки (физических, химических, биологических, ферментативных) оценивают по степени уменьшения сопротивления и восстановления потока на мембранах [63]. Способ выбирают с учетом типов, степени и состава отложений, а также химических свойств реагентов и экономических факторов.

Физическая очистка представлена наиболее часто применяющейся на практике прямой и/или обратной промывкой и ее разновидностями, например, обратной промывкой с гиперсолевым раствором [64]. Также к физическим методам очистки относят воздушную продувку и очистку ультразвуком [65]. Комбинация химической и физической очистки дает наибольший эффект, поскольку первая способствует разрыхлению и дестабилизации слоев отложений, а вторая вызывает разрыв связей и смещение с помощью напора жидкости.

Неорганические отложения легко контролируются химическими и/или физическими методами очистки. Органические отложения и биологическое обрастание труднее контролировать, так как фактически эти два вида отложений синергичны. Биологическое обрастание баромембранных установок можно предотвратить путем уменьшения концентрации микроорганизмов и/или снижения концентрации питательных веществ предварительной обработкой и проведением химических чисток. Улучшение гидродинамики процесса обратного осмоса также препятствует появлению биологического обрастания [66].

Мембранные отложения классифицируют на обратимые и необратимые в зависимости от возможности или невозможности их удаления поверхностной мойкой или обратной промывкой водой. Обратимые отложения возникают из-за слоя кека (жмыха) или концентрационной поляризации на поверхности мембраны. Необратимые отложения закупоривают поры мембраны и происходят по механизму хемосорбции. В случае необратимого загрязнения потеря трансмембранного потока не может быть восстановлена гидродинамическим способом. Это означает, что мембраны должны подвергаться обширной химической очистке или заменяться [7].

Выделяют шесть основных категорий химических моющих средств:

- щелочи: NaOH, KOH, NH₄OH;
- кислоты: HCl, HNO₃, H₂SO₄, H₃PO₄, щавелевая, уксусная, лимонная;
- пассиватор/хелатирующий агент: трилон Б
- поверхностно-активные вещества (ПАВ): алкилсульфат, лаурилсульфат, цетилтриметил-аммоний бромид;

— ферменты: альфа-химотрипсин, карнитин пальмитоилтрансфераза, пероксидаза;

— окислители/дезинфекторы: NaClO , H_2O_2 , KMnO_4 .

Очень часто, по одиночке, данные средства не способны справиться с комплексным мембранным загрязнением. Поэтому зачастую применяются запатентованные специализированные составы — отмывочные композиции (Акварезалт® (ООО «ВТЛ»), Аква-Осмодоз® (ООО «Воронеж Аква»), Энерготрит® и Гидротрит® (ООО «Гидротех»), Аминат® (ООО «Траверс»), VYLOX® (UAB Tive), Rondophos® (BWT), Rutrol®, Praestol®, Amertrol®, Advantage®, Performax®, Аквен®, Аквалит® (ООО «АкваКомпозит»). Простые однокомпонентные моющие средства (гипохлорит натрия или серная кислота) дешевле коммерческих смесей, однако смеси можно дозировать в меньших концентрациях.

Оптимальный набор отмывочных реагентов формируется на основании данных об исходной воде, прогнозов химического и физического взаимодействия моющей композиции с компонентами исходной воды. Так же весомыми аргументами могут стать: безопасность для окружающей среды, совместимость с материалом мембраны, экономическая доступность, стабильность, — поскольку при некорректном наборе моющих средств возможны негативные последствия, отрицательно влияющие на продолжительность срока службы мембран [67].

Способы снижения объема концентрата и утилизации стоков установки обратного осмоса

Большой суммарный объем сточных вод с установок микрофльтрации или ультрафльтрации и обратного осмоса, составляющий порядка 20...25%, требует разработки решений по очистке и последующему повторному использованию концентрата (табл. 3). Рециркуляция сточных вод с баромембранных модулей без необходимых очистных мероприятий может привести к сокращению срока службы баромембранного оборудования ввиду появления необратимых отложений на мембранах. Методы очистки включают коагуляцию, известкование и содоизвесткование, сорбцию углем, озонирование, электрохимическое окисление и фотокатализ, электромембранные технологии [67].

Предлагаются различные схемы очистки концентрата известкованием с коагуляцией солями железа, алюминия или применением ингибитора отложений (антискалянта), известкования с последующим катионированием, удаления солей кальция и магния кристаллизацией на затравке. Это позволяет вернуть 82...88% стоков в фильтрат [68].

В качестве примера рационального использования водных ресурсов приведем схему замкнутой системы водопользования Казанской ТЭЦ-2 (рисунок) [69].

Исходная вода подается в блок предварительной очистки, в осветлителе которого протекает процесс коагуляции и умягчения за счет дозировки реагентов Na_2CO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, FeCl_3 . Перед подачей коагулиро-

Таблица 3

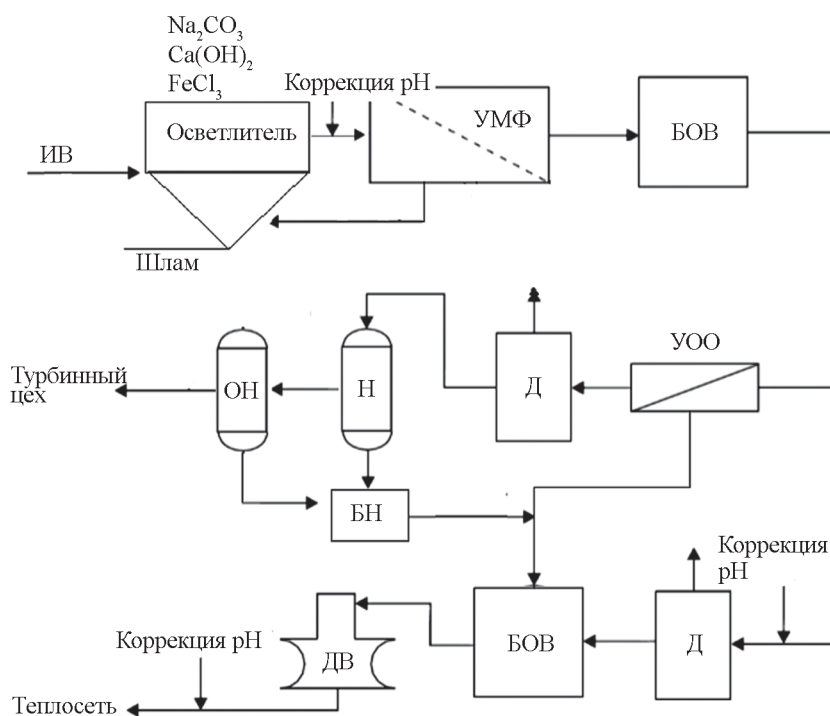
Способы утилизации концентрата баромембранных установок и примеры реализации в России

Способы утилизации	Примеры реализации
Рециркуляция в пределах ВПУ концентрата второй ступени установки обратного осмоса	Ростовская ТЭЦ-2; ТЭЦ «Академическая»; ТЭС ММДЦ «Москва-Сити-2»
Концентрирование на «дожимном» блоке обратного осмоса	Невинномысская ГРЭС; Ставропольская ГРЭС; ГРЭС Северная Уфимская ТЭЦ-1; Уральская ТЭЦ; ТЭЦ-9 и ТЭЦ-16 Мосэнерго;
Утилизация стоков в установках переработки сточных вод: — испарительная установка, — баромембранная установка, — электромембранный концентратор, — мембранный контактор	Яйвинская ГРЭС; Новочеркасская ГРЭС; Первомайская ТЭЦ; Путиловская ТЭЦ; Адлерская ТЭС; Вологодская ТЭЦ; Челябинская ТЭЦ-1; Затонская ТЭЦ; Ноябрьская ПГЭ; котельные «Ашальчи», «Ашальчи-2»
Подпитка теплосети разбавленным концентратом установки обратного осмоса	ТЭЦ-21 и ТЭЦ-22 Мосэнерго

ванной воды на установку микрофльтрации (УМФ) корректируют рН. Пермеат с УМФ из бака осветленной воды (БОВ) идет на установку обратного осмоса (УОО). Концентрат с УМФ поступает в осветлитель. В процессе работы осветлителя шлам удаляется. После деаэрации (Д) пермеат поступает в блок ионного обмена для глубокого обессоливания в фильтрах Н-катионирования и ОН-анионирования с дальнейшей подачей в котел высокого давления. Регенерационные воды с фильтров Н-ОН-ионирования попадают в бакейтрализатор. Концентрат с УОО смешивается с регенерационными водами с бакейтрализатора, а также частью пермеата УМФ и направляется в блок подготовки химически очищенной воды на подпитку теплосети.

Использование предложенной схемы минимизирует объем сточных вод с использованием имеющегося оборудования, так как введенный в схему осветлитель уже входит в старую схему предочистки [70].

Применяемая повсеместно технология предочистки с коагуляцией оксихлоридом алюминия показала свою ненадежность в периоды сезонного изменения качества исходной воды на некоторых станциях. При рН = 8 и выше использование алюминиевого коагулянта не дает стабильной качественной предочистки, т. к. происходит проскок растворимых форм алюминия на мембраны ультрафльтрационной установки, вследствие чего наблюдаются загрязнение, отравление и на-



Бессточная схема водоподготовки КТЭЦ-2:

ИВ — исходная вода; УМФ — установка микрофильтрации; БОВ — бак осветленной воды; ОН, Н — фильтры ОН-анионирования и Н-катионирования; Д — деаэрация; УОО — установка обратного осмоса; БН — бак-нейтрализатор

рушение структуры мембран или ухудшение их механических свойств. Соли железа (сульфат и хлорид) при $pH = 6,0 \dots 10,2$ не обладают повышенной растворимостью в отличие от оксихлорида алюминия [31]. Поэтому в предлагаемой бессточной схеме водоподготовки для Казанской ТЭЦ-2 на стадии предварительной очистки коагуляция должна проходить в осветлителе хлоридом железа (удобство дозирования). Кроме того, необходимо содоизвесткование для удаления жесткости, поскольку последующая микрофильтрация не устраняет жесткость воды. Концентрат с УМФ повторно подается на осветлитель, а концентрат установки обратного осмоса разбавляется смягченной водой для подпитки теплосети. Предлагаемая схема позволит сократить количество сточных вод с 40...60 до 2...5%.

Заключение

Баромембранные технологии очистки воды имеют более чем 50-летнюю историю использования на тепловых электрических станциях. В настоящее время в химцехах российских ТЭС эксплуатируются десятки баромембранных водоподготовительных установок. Накоплен достаточный опыт для анализа данных по основным проблемам, касающихся функционирования баромембранных модульных аппаратов в сфере энергетики, начиная от экономических, заканчивая экологическими аспектами.

В работах российских и зарубежных учёных проанализированы химические и физические процессы, протекающие при различных способах предочистки

и дозирования ингибиторов отложений, рассмотрены типы, свойства мембранных отложений и способы их устранения, представлены конструкции материалов мембран и мембранных модулей для увеличения срока службы и эффективности обессоливания, определены возможные варианты снижения объема стоков баромембранных установок и схемные решения по созданию замкнутых систем водопользования. На многих станциях учитываются и эффективно внедряются современные научные разработки для снижения негативного воздействия на окружающую среду, повышения технологических и экономических показателей.

Ключевую роль при возникновении проблем эксплуатации мембранных установок играет факт поставки оборудования на отечественные станции и котельные, как правило, без предварительного анализа местных условий в комплектации, рекомендованной зарубежными производителями по предложенной ими же инструкции. В связи с этим, в рамках системного подхода интегрирования мембранных технологий в работающие схемы водоподготовительных установок или при строительстве новых схем ВПУ необходим тщательный анализ исходной воды, прогнозирование поведения примесей, химические реакции их взаимодействия с дозируемыми реагентами, математическое и физическое моделирование процессов очистки воды для создания эффективных способов ведения водно-химического режима баромембранных водоподготовительных установок.

Литература

References

1. **Веселовская Е.В., Лысенко С.Е.** Экономические аспекты модернизации водоподготовительных установок блочных тепловых электрических станций // Известия высших учебных заведений Северо-Кавказского региона. Серия «Технические науки». 2018. № 4(200). С. 45—50.
2. **Правила** технической эксплуатации электрических станций и сетей Российской Федерации. СПб.: ДЕАН, 2004.
3. **СТО 70238424.27.100.013—2009.** Водоподготовительные установки и водно-химический режим ТЭС. Условия создания. Нормы и требования.
4. **Чичирова Н.Д. и др.** Анализ опыта внедрения баромембранных технологий на ТЭС РФ // Труды Академэнерго. 2013. № 4. С. 70—82.
5. **Чичирова Н.Д., Власов С.М.** Баромембранные технологии в энергетике. Казань: Изд-во Казанского гос. энергетического ун-та, 2011.
6. **Пантелеев А.А. и др.** Выбор технологии химической очистки обратноосмотических установок на промышленных предприятиях // Новое в российской электроэнергетике. 2016. № 4. С. 22—31.
7. **Guoa W., Ngoa H.-H., Lib J.** A Mini-review on Membrane Fouling // Bioresource Techn. 2012. No. 122. Pp. 27—34.
8. **Ang W.S., Lee S., Elimelech M.** Chemical and Physical Aspects of Cleaning of Organic-fouled Reverse Osmosis Membranes // J. Membrane Sci. 2006. No. 272. Pp.198—210.
9. **Le Gouellec Y.D.S., Elimelech M.** Calcium Sulfate (Gypsum) Scaling in Nanofiltration of Agricultural Drainage Water // J Membr. Sci. 2002. V. 205. No. 1—2. Pp. 279—291.
10. **Flemming H.C.** Biofouling — the Achilles Heel of Membrane Processes // Desalination. 1997. No. 113. Pp. 215—225.
11. **Ridgway H.F.** Membrane Biofouling in Water Treatment. Membrane Processes. N.-Y.: McGraw Hill, 1996.
12. **Li Q., Elimelech M.** Organic Fouling and Chemical Cleaning of Nanofiltration Membranes: Measurements and Mechanisms // Environmental Sci. and Techn. 2004. V. 38(17). Pp. 4683—4693.
13. **Dong B.** Pretreatment and Membrane Hydrophilic Modification to Reduce Membrane Fouling // Membranes. 2013. No. 3. Pp. 226—241.
14. **Zhou H., Smith D.W.** Advanced Technologies in Water and Wastewater Treatment // J. Environmental Eng. and Sci. 2002. No. 1. Pp. 247—264.
15. **Pandey S.R. e. a.** Fouling in Reverse Osmosis (RO) Membrane in Water Recovery from Secondary Effluent: a Review // Rev. Environ Sci. Biotechnol. 2012. No. 11. Pp. 125—145.
16. **Jiang S., Li Y., Ladewig B.P.** A Review of Reverse Osmosis Membrane Fouling and Control Strategies // Sci. Total Environment. 2017. No. 595. Pp. 567—583.
1. **Veselovskaya E.V., Lysenko S.E.** Ekonomicheskie Aspekty Modernizatsii Vodopodgotovitel'nykh Ustanovok Blochnykh Teplovykh Elektricheskikh Stantsiy. Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedeniy Severo-Kavkazskogo Regiona. Seriya «Tekhnicheskie Nauki». 2018;4(200): 45—50. (in Russian).
2. **Pravila** Tekhnicheskoy Ekspluatatsii Elektricheskikh Stantsiy i Setey Rossiyskoy Federatsii. SPB.: DEAN, 2004. (in Russian).
3. **СТО 70238424.27.100.013—2009.** Vodopodgotovitel'nye Ustanovki i Vodno-khimicheskiy Rezhim TES. Usloviya Sozdaniya. Normy i Trebovaniya. (in Russian).
4. **Chichirova N.D. i dr.** Analiz Opyta Vnedreniya Baromembrannykh Tekhnologiy na TES RF. Trudy Akademenergo. 2013;4:70—82. (in Russian).
5. **Chichirova N.D., Vlasov S.M.** Baromembrannye Tekhnologii v Energetike. Kazan': Izd-vo Kazanskogo Gos. Energeticheskogo Un-ta, 2011. (in Russian).
6. **Pantelev A.A. i dr.** Vybor Tekhnologii Khimicheskoy Ochistki Obratnoosmoticheskikh Ustanovok na Promyshlennykh Predpriyatiyakh. Novoe v Rossiyskoy Elektroenergetike. 2016;4:22—31. (in Russian).
7. **Guoa W., Ngoa H.-H., Lib J.** A Mini-review on Membrane Fouling. Bioresource Techn. 2012;122: 27—34.
8. **Ang W.S., Lee S., Elimelech M.** Chemical and Physical Aspects of Cleaning of Organic-fouled Reverse Osmosis Membranes. J. Membrane Sci. 2006;272: 198—210.
9. **Le Gouellec Y.D.S., Elimelech M.** Calcium Sulfate (Gypsum) Scaling in Nanofiltration of Agricultural Drainage Water. J Membr. Sci. 2002;205;1—2:279—291.
10. **Flemming H.C.** Biofouling — the Achilles Heel of Membrane Processes. Desalination. 1997;113: 215—225.
11. **Ridgway H.F.** Membrane Biofouling in Water Treatment. Membrane Processes. N.-Y.: McGraw Hill, 1996.
12. **Li Q., Elimelech M.** Organic Fouling and Chemical Cleaning of Nanofiltration Membranes: Measurements and Mechanisms. Environmental Sci. and Techn. 2004;38(17): 4683—4693.
13. **Dong B.** Pretreatment and Membrane Hydrophilic Modification to Reduce Membrane Fouling. Membranes. 2013;3:226—241.
14. **Zhou H., Smith D.W.** Advanced Technologies in Water and Wastewater Treatment. J. Environmental Eng. and Sci. 2002;1:247—264.
15. **Pandey S.R. e. a.** Fouling in Reverse Osmosis (RO) Membrane in Water Recovery from Secondary Effluent: a Review. Rev. Environ Sci. Biotechnol. 2012;11: 125—145.
16. **Jiang S., Li Y., Ladewig B.P.** A Review of Reverse Osmosis Membrane Fouling and Control Strategies. Sci. Total Environment. 2017;595:567—583.

17. **Van Hoof S.C.J.M., Minnery J.G., Mack B.** Performing a Membrane Autopsy // Intern. Desalination and Water Reuse. 2002. No. 11(4). Pp. 40—46.
18. **Shon H.K.** Effluent Organic Matter (EfOM) in Wastewater: Constituents, Effects, and Treatment // Critical Rev. in Environmental Sci. and Techn. 2006. No. 36(4). Pp. 327—374.
19. **Drewes J.E., Fox P.** Fate of Natural Organic Matter (NOM) During Ground Water Recharge Using Reclaimed Water // Water Sci. and Techn. 1999. No. 40(9). Pp. 241—248.
20. **Ходырев Б.Н., Федосеев Б.С., Щукина М.Ю., Ямгуров Ф.Ф.** Проблема удаления природных и техногенных органических веществ из воды на установках обратного осмоса // Теплоэнергетика. 2001. № 6. С. 71—76.
21. **Tang S., Wang Z., Wu Z., Zhou Q.** Role of Dissolved Organic Matters (DOM) in Membrane Fouling of Membrane Bioreactors for Municipal Wastewater Treatment // J. Hazardous Materials. 2010. V. 178. Pp. 377—384.
22. **AWWA Membrane Technology Research Committee.** Committee Rep.: Recent Advances and Research Needs in Membrane Fouling // American Water Works Association J. 2005. V. 97(8). Pp. 79—89.
23. **Zhang M.M., Li C., Benjamin M.M., Chang Y.J.** Fouling and Natural Organic Matter Removal in Adsorbent/Membrane Systems for Drinking Water Treatment // Environmental Sci. and Techn. 2003. V. 37(8). Pp. 1663—1669.
24. **Jegatheesan V.** Effects of Natural Organic Compounds on the Removal of Organic Carbon in Coagulation and Flocculation Processes // Water Sci. Technol. Water Suppl. 2002. V. 2(5—6). Pp. 473—479.
25. **Kipton H., Powell J., Town R.M.** Solubility and Fractionation of Humic Acids Effect of pH and Ionic Medium // Analytica Chimica Acta. 1992. V. 267. Pp. 47—54.
26. **Yuan W., Zydney A.L.** Humic Acid Fouling During Microfiltration // J. Membrane Sci. 1999. V. 157. Pp. 1—12.
27. **Flemming H.C.** Antifouling Strategies in Technical Systems – a Short Review // Water Sci. Technol. 1996. V. 34(5—6). Pp. 517—524.
28. **Fan L., Harris J.L., Roddick F.A., Booker N.A.** Influence of the Characteristics of Natural Organic Matter on the Fouling of Microfiltration Membranes // Water Research. 2001. V. 35. Pp. 4455—4463.
29. **Bellona C.** Factors Affecting the Rejection of Organic Solutes During NF/RO Treatment — a Literature Review // Water Research. 2004. V. 38. No. 12. Pp. 2795—2809.
30. **Schneider R.P.** Analysis of Foulant Layer in All Elements of an RO train // J. Member Sci. 2005. V. 261. No. 1—2. Pp. 152—162.
31. **Чичирова Н.Д., Чичиров А.А., Филимонова А.А., Сaitov С.Р.** Повышение экологических и экономических характеристик водоподготовительных установок ТЭС на основе баромембранных технологий // Теплоэнергетика. 2017. № 12. С. 67—77.
32. **Xie R.J., Gomez M.J., Xing Y.J., Klose P.S.** Fouling Assessment in a Municipal Water Reclamation
17. **Van Hoof S.C.J.M., Minnery J.G., Mack B.** Performing a Membrane Autopsy. Intern. Desalination and Water Reuse. 2002;11(4):40—46.
18. **Shon H.K.** Effluent Organic Matter (EfOM) in Wastewater: Constituents, Effects, and Treatment. Critical Rev. in Environmental Sci. and Techn. 2006;36(4):327—374.
19. **Drewes J.E., Fox P.** Fate of Natural Organic Matter (NOM) During Ground Water Recharge Using Reclaimed Water. Water Sci. and Techn. 1999;40(9):241—248.
20. **Khodyrev B.N., Fedoseev B.S., Shchukina M.Yu., Yamgurov F.F.** Problema Udaleniya Prirodnykh i Tekhnogennykh Organicheskikh Veshchestv iz Vody na Ustanovkakh Obratnogo Osmosa. Teploenergetika. 2001;6:71—76. (in Russian).
21. **Tang S., Wang Z., Wu Z., Zhou Q.** Role of Dissolved Organic Matters (DOM) in Membrane Fouling of Membrane Bioreactors for Municipal Wastewater Treatment. J. Hazardous Materials. 2010;178:377—384.
22. **AWWA Membrane Technology Research Committee.** Committee Rep.: Recent Advances and Research Needs in Membrane Fouling. American Water Works Association J. 2005;97(8):79—89.
23. **Zhang M.M., Li C., Benjamin M.M., Chang Y.J.** Fouling and Natural Organic Matter Removal in Adsorbent/Membrane Systems for Drinking Water Treatment. Environmental Sci. and Techn. 2003;37(8):1663—1669.
24. **Jegatheesan V.** Effects of Natural Organic Compounds on the Removal of Organic Carbon in Coagulation and Flocculation Processes. Water Sci. Technol. Water Suppl. 2002;2(5—6):473—479.
25. **Kipton H., Powell J., Town R.M.** Solubility and Fractionation of Humic Acids Effect of pH and Ionic Medium. Analytica Chimica Acta. 1992;267:47—54.
26. **Yuan W., Zydney A.L.** Humic Acid Fouling During Microfiltration. J. Membrane Sci. 1999;157:1—12.
27. **Flemming H.C.** Antifouling Strategies in Technical Systems – a Short Review. Water Sci. Technol. 1996;34(5—6):517—524.
28. **Fan L., Harris J.L., Roddick F.A., Booker N.A.** Influence of the Characteristics of Natural Organic Matter on the Fouling of Microfiltration Membranes. Water Research. 2001;35:4455—4463.
29. **Bellona C.** Factors Affecting the Rejection of Organic Solutes During NF/RO Treatment — a Literature Review. Water Research. 2004;38;12:2795—2809.
30. **Schneider R.P.** Analysis of Foulant Layer in All Elements of an RO train. J. Member Sci. 2005;261;1—2:152—162.
31. **Chichirova N.D., Chichirov A.A., Filimonova A.A., Saitov S.R.** Povyshenie Ekologicheskikh i Ekonomicheskikh Kharakteristik Vodopodgotovitel'nykh Ustanovok TES na Osnove Baromembrannykh Tekhnologiy. Teploenergetika. 2017;12:67—77. (in Russian).
32. **Xie R.J., Gomez M.J., Xing Y.J., Klose P.S.** Fouling Assessment in a Municipal Water Reclamation

Reverse Osmosis System as Related to Concentration Factor // *J. Environmental Eng. and Sci.* 2004. V. 3(1). Pp. 61—72.

33. **Юрчевский Е.Б., Первов А.Г., Андрианов А.П.** Изучение процесса формирования осадков взвешенных, коллоидных, органических и кристаллических веществ на поверхности мембран и пути увеличения срока работы мембранных систем до химической промывки // *Энергосбережение и водоподготовка.* 2006. № 3(41). С. 3—8.

34. **Shirazi S., Lin C.J., Chen D.** Inorganic Fouling of Pressure-driven Membrane Processes — a Critical Review // *Desalination.* 2010. V. 250. No. 1. Pp. 236—248.

35. **Levine A.D., Tchobanoglous G., Asano T.** Size Distributions of Particulate Contaminants in Wastewater and Their Impact on Treatability // *Water Research.* 1991. V. 25. No. 8. Pp. 911—922.

36. **Yiantsios S.G., Karabelas A.J.** The Effect of Colloid Stability on Membrane Fouling // *Desalination.* 1998. V. 118. No. 1—3. Pp. 143—152.

37. **Kennedy M., Zhizhong L., Febrina E., van Hoof S., Shippers J.** Effects of Coagulation on Filtration Mechanisms in Dead-end Ultrafiltration // *Water Sci. and Techn. Water Suppl.* 2003. V. 3(5). Pp. 109—116.

38. **Howe K.J., Clark M.M.** Fouling of Microfiltration and Ultrafiltration Membranes by Natural Waters // *Environmental Sci. and Technol.* 2002. V. 36(16). Pp. 3571—3576.

39. **Lay W.C.L., Liu Y., Fane A.G.** Impacts of Salinity on the Performance of High Retention Membrane Bioreactors for Water Reclamation: a Review // *Water Research.* 2010. V. 44(1). Pp. 21—40.

40. **Chong, T.H., Wong, F.S., Fane, A.G.** Implications of Critical flux and Cake Enhanced Osmotic Pressure (CEOP) on Colloidal Fouling in Reverse Osmosis: Experimental Observations // *J. Membrane Sci.* 2008. V. 314(1—2). Pp. 101—111.

41. **Hoek E.M.V., Elimelech M.** Cake-enhanced Concentration Polarization: a New Fouling Mechanism for Salt-rejecting Membranes // *Environmental Sci. and Technol.* 2003. V. 37(24). Pp. 5581—5588.

42. **Xu P., Bellona C., Drewes J.E.** Fouling of Nanofiltration and Reverse Osmosis Membranes During Municipal Wastewater Reclamation: Membrane Autopsy Results from Pilot-scale Investigations // *J. Membr. Sci.* 2010. V. 353(1—2). Pp. 111—121.

43. **Shon H.K., Vigneswaran S., Kandasamy J., Cho J.** Membrane Technology for Organic Removal in Wastewater // *Water and Wastewater Treatment Technologies.* Oxford: Eolss Publ., 2009.

44. **Yang H.L., Huang C., Pan J.R.** Characteristics of RO Foulants in a Brackish Water Desalination Plant // *Desalination.* 2008. V. 220. Pp. 353—358.

45. **Flemming H.C., Wingender J.** Relevance of Microbial Extracellular Polymeric Substances (EPSs).

Reverse Osmosis System as Related to Concentration Factor. *J. Environmental Eng. and Sci.* 2004;3(1): 61—72.

33. **Yurchevskiy E.B., Pervov A.G., Andrianov A.P.** Izuchenie Protssessa Formirovaniya Osadkov Vzveshennykh, Kolloidnykh, Organicheskikh i Kristallicheskikh Veshchestv na Poverkhnosti Membran i Puti Uvelicheniya Sroka Raboty Membrannykh Sistem do Khimicheskoy Promyvki. *Energoberezhenie i Vodopodgotovka.* 2006; 3(41):3—8. (in Russian).

34. **Shirazi S., Lin C.J., Chen D.** Inorganic Fouling of Pressure-driven Membrane Processes — a Critical Review. *Desalination.* 2010;250;1:236—248.

35. **Levine A.D., Tchobanoglous G., Asano T.** Size Distributions of Particulate Contaminants in Wastewater and Their Impact on Treatability. *Water Research.* 1991;25;8:911—922.

36. **Yiantsios S.G., Karabelas A.J.** The Effect of Colloid Stability on Membrane Fouling. *Desalination.* 1998;118;1—3:143—152.

37. **Kennedy M., Zhizhong L., Febrina E., van Hoof S., Shippers J.** Effects of Coagulation on Filtration Mechanisms in Dead-end Ultrafiltration. *Water Sci. and Techn. Water Suppl.* 2003;3(5):109—116.

38. **Howe K.J., Clark M.M.** Fouling of Microfiltration and Ultrafiltration Membranes by Natural Waters. *Environmental Sci. and Technol.* 2002;36(16):3571—3576.

39. **Lay W.C.L., Liu Y., Fane A.G.** Impacts of Salinity on the Performance of High Retention Membrane Bioreactors for Water Reclamation: a Review. *Water Research.* 2010;44(1):21—40.

40. **Chong, T.H., Wong, F.S., Fane, A.G.** Implications of Critical flux and Cake Enhanced Osmotic Pressure (CEOP) on Colloidal Fouling in Reverse Osmosis: Experimental Observations. *J. Membrane Sci.* 2008;314(1—2): 101—111.

41. **Hoek E.M.V., Elimelech M.** Cake-enhanced Concentration Polarization: a New Fouling Mechanism for Salt-rejecting Membranes. *Environmental Sci. and Technol.* 2003;37(24):5581—5588.

42. **Xu P., Bellona C., Drewes J.E.** Fouling of Nanofiltration and Reverse Osmosis Membranes During Municipal Wastewater Reclamation: Membrane Autopsy Results from Pilot-scale Investigations. *J. Membr. Sci.* 2010;353(1—2):111—121.

43. **Shon H.K., Vigneswaran S., Kandasamy J., Cho J.** Membrane Technology for Organic Removal in Wastewater. *Water and Wastewater Treatment Technologies.* Oxford: Eolss Publ., 2009.

44. **Yang H.L., Huang C., Pan J.R.** Characteristics of RO Foulants in a Brackish Water Desalination Plant. *Desalination.* 2008;220:353—358.

45. **Flemming H.C., Wingender J.** Relevance of Microbial Extracellular Polymeric Substances (EPSs).

Pt. I. Structural and Ecological Aspects // *Water Sci. and Technol.* 2001. V. 43(6). Pp. 1—8.

46. **Rosenberger, S., Kraume M.** Filterability of Activated Sludge in Membrane Bioreactors // *Desalination.* 2003. V. 146. No. 2. Pp. 373—379.

47. **Schäfer A.I.** Nano-filtration — Principle and Applications. Oxford: Elsevier Advanced Techn, 2005.

48. **Bae H., Kim H., Jeong S., Lee S.** Changes in the Relative Abundance of Biofilm Forming Bacteria by Conventional Sand-filtration and Microfiltration as Pretreatments for Seawater Reverse Osmosis Desalination // *Desalination.* 2011. V. 273. No. 2—3. Pp. 258—266.

49. **Qiao X. e. a.** Coagulation Pretreatment for a Large-scale Ultrafiltration Process Treating Water from the Taihu River // *Desalination.* 2008. V. 230. No. 1—3. Pp. 305—313.

50. **Young Hong L.I., Wang J., Zhang W., Zhang X.J., Chen C.** Effects of Coagulation on Submerged Ultrafiltration Membrane Fouling Caused by Particles and Natural Organic Matter (NOM) // *Chinese Sci. Bull.* 2011. V. 56. Pp. 584—590.

51. **Liang H., Gong W., Chen J., Li G.** Cleaning of Fouled Ultrafiltration (UF) Membrane by Algae During Reservoir Water Treatment // *Desalination.* 2008. V. 220. No. 1—3. Pp. 267—272.

52. **Gao W.** Membrane Fouling Control in Ultrafiltration Technology for Drinking Water Production: a Review // *Desalination.* 2011. V. 272. No. 1—3. Pp. 1—8.

53. **Chatkaew T., Stephanie L., Corinne C.** Adsorption Combined with Ultrafiltration to Remove Organic Matter from Seawater // *Water Research.* 2011. V. 45. No. 19. Pp. 6362—6370.

54. **Campinas M., Rosa M.J.** Assessing PAC Contribution to the NOM Fouling Control in PAC/UF Systems // *Water Research.* 2010. V. 44. No. 5. Pp. 1636—1644.

55. **Choo K.-H., Lee H., Choi S.-J.** Iron and Manganese Removal and Membrane Fouling During UF in Conjunction with Prechlorination for Drinking Water Treatment // *J. Membr. Sci.* 2005. V. 267(1). Pp. 18—26.

56. **Wang X., Wang L., Liu Y., Duan W.** Ozonation Pretreatment for Ultrafiltration of the Secondary Effluent // *J. Membr. Sci.* 2007. V. 287(2). Pp. 187—191.

57. **Farahbakhsh K., Svrcek C., Guest R.K., Smith D.W.** A Review of the Impact of Chemical Pretreatment on Low Pressure Water Treatment Membranes // *J. Environ. Eng. Sci.* 2004. V. 3(4). Pp. 237—253.

58. **You S.H., Hsu W.C., Tseng D.H.** Effect and Mechanism of Ultrafiltration Membrane Fouling Removal by Ozonation // *Desalination.* 2006. V. 202. Pp. 224—230.

59. **Kim J., Davies S.H.R., Baumann M.J., Tarabara V.V., Masten S.J.** Effect of Ozone Dosage and Hydrodynamic Conditions on the Permeate Flux in a Hybrid Ozonation — Ceramic Ultrafiltration System Treating Natural Waters // *J. Membr. Sci.* 2008. V. 311. No. 1—2. Pp. 165—172.

60. **Vrouwenvelder J.S., van der Kooij D.** Diagnosis of Fouling Problems of NF and RO Membrane Installations

Pt. I. Structural and Ecological Aspects. *Water Sci. and Technol.* 2001;43(6):1—8.

46. **Rosenberger, S., Kraume M.** Filterability of Activated Sludge in Membrane Bioreactors. *Desalination.* 2003;146;2:373—379.

47. **Schäfer A.I.** Nano-filtration — Principle and Applications. Oxford: Elsevier Advanced Techn, 2005.

48. **Bae H., Kim H., Jeong S., Lee S.** Changes in the Relative Abundance of Biofilm Forming Bacteria by Conventional Sand-filtration and Microfiltration as Pretreatments for Seawater Reverse Osmosis Desalination. *Desalination.* 2011;273;2—3:258—266.

49. **Qiao X. e. a.** Coagulation Pretreatment for a Large-scale Ultrafiltration Process Treating Water from the Taihu River. *Desalination.* 2008;230;1—3:305—313.

50. **Young Hong L.I., Wang J., Zhang W., Zhang X.J., Chen C.** Effects of Coagulation on Submerged Ultrafiltration Membrane Fouling Caused by Particles and Natural Organic Matter (NOM). *Chinese Sci. Bull.* 2011; 56:584—590.

51. **Liang H., Gong W., Chen J., Li G.** Cleaning of Fouled Ultrafiltration (UF) Membrane by Algae During Reservoir Water Treatment. *Desalination.* 2008;220; 1—3:267—272.

52. **Gao W.** Membrane Fouling Control in Ultrafiltration Technology for Drinking Water Production: a Review. *Desalination.* 2011;272;1—3:1—8.

53. **Chatkaew T., Stephanie L., Corinne C.** Adsorption Combined with Ultrafiltration to Remove Organic Matter from Seawater. *Water Research.* 2011;45;19: 6362—6370.

54. **Campinas M., Rosa M.J.** Assessing PAC Contribution to the NOM Fouling Control in PAC/UF Systems. *Water Research.* 2010;44;5:1636—1644.

55. **Choo K.-H., Lee H., Choi S.-J.** Iron and Manganese Removal and Membrane Fouling During UF in Conjunction with Prechlorination for Drinking Water Treatment. *J. Membr. Sci.* 2005;267(1):18—26.

56. **Wang X., Wang L., Liu Y., Duan W.** Ozonation Pretreatment for Ultrafiltration of the Secondary Effluent. *J. Membr. Sci.* 2007;287(2):187—191.

57. **Farahbakhsh K., Svrcek C., Guest R.K., Smith D.W.** A Review of the Impact of Chemical Pretreatment on Low Pressure Water Treatment Membranes. *J. Environ. Eng. Sci.* 2004;3(4):237—253.

58. **You S.H., Hsu W.C., Tseng D.H.** Effect and Mechanism of Ultrafiltration Membrane Fouling Removal by Ozonation. *Desalination.* 2006;202:224—230.

59. **Kim J., Davies S.H.R., Baumann M.J., Tarabara V.V., Masten S.J.** Effect of Ozone Dosage and Hydrodynamic Conditions on the Permeate Flux in a Hybrid Ozonation — Ceramic Ultrafiltration System Treating Natural Waters. *J. Membr. Sci.* 2008;311;1—2:165—172.

60. **Vrouwenvelder J.S., van der Kooij D.** Diagnosis of Fouling Problems of NF and RO Membrane Instal-

by a Quick Scan // *Desalination* 2003. V. 153. No. 1—3. Pp. 121—124.

61. Sweity A., Oren Y., Ronen Z., Herzberg M. The Influence of Antiscalants on Biofouling of RO Membranes in Seawater Desalination // *Water Research*. 2013. V. 47(10). Pp. 3389—3398.

62. Vrouwenvelder J.S. e. a. Phosphate Limitation to Control Biofouling // *Water Research*. 2010. V. 44(11). Pp. 3454—3466.

63. Sohrabi M.R., Madaeni S.S., Khosravi M., Ghaedi A.M. Chemical Cleaning of Reverse Osmosis and Nanofiltration Membranes Fouled by Licorice Aqueous Solutions // *Desalination*. 2011. V. 267(1). Pp. 93—100.

64. Qin J.J., Oo M.H., Kekre K.A., Liberman B. Development of Novel Backwash Cleaning Technique for Reverse Osmosis in Reclamation of Secondary Effluent // *J. Membr. Sci.* 2010. V. 346(1). Pp. 8—14.

65. Li Y.-S., Shi L.-C., Gao X., Huang J.-G. Cleaning Effects of Oxalic Acid Under Ultrasound to the Used Reverse Osmosis Membranes with an Online Cleaning and Monitoring System // *Desalination*. 2016. V. 390. Pp. 62—71.

66. She Q., Wang R., Fane A.G., Tang C.Y. Membrane Fouling in Osmotically Driven Membrane Processes: a Review // *J. Membr. Sci.* 2016. V. 499. Pp. 201—233.

67. Joo S.H., Tansel B. Review Novel Technologies for Reverse Osmosis Concentrate Treatment // *J. Environmental Management*. 2015. V. 150. Pp. 322—335

68. Юрчевский Е.Б., Солодяников В.В. Сточные воды мембранных обессоливающих установок и их утилизация. Ультрафильтрация // *Энергосбережение и водоподготовка*. 2017. № 2(106). С. 3—13.

69. Пат. № 2551499 РФ. Водоподготовительная установка тепловой электроцентрали / А.А. Чичиринов и др. // *Бюл. изобрет.* 2015. № 15.

70. Власова А.Ю., Чичирова Н.Д., Чичиринов А.А., Филимонова А.А., Власов С.М. Ресурсосберегающая технология нейтрализации и очистки кислых и жестких высокоминерализованных жидких отходов ионитной водоподготовительной установки ТЭС // *Вода и экология: проблемы и решения*. 2017. № 2(20). С. 3—17.

lations by a Quick Scan. *Desalination* 2003;153;1—3: 121—124.

61. Sweity A., Oren Y., Ronen Z., Herzberg M. The Influence of Antiscalants on Biofouling of RO Membranes in Seawater Desalination. *Water Research*. 2013;47(10): 3389—3398.

62. Vrouwenvelder J.S. e. a. Phosphate Limitation to Control Biofouling. *Water Research*. 2010;44(11): 3454—3466.

63. Sohrabi M.R., Madaeni S.S., Khosravi M., Ghaedi A.M. Chemical Cleaning of Reverse Osmosis and Nanofiltration Membranes Fouled by Licorice Aqueous Solutions. *Desalination*. 2011;267(1):93—100.

64. Qin J.J., Oo M.H., Kekre K.A., Liberman B. Development of Novel Backwash Cleaning Technique for Reverse Osmosis in Reclamation of Secondary Effluent. *J. Membr. Sci.* 2010;346(1):8—14.

65. Li Y.-S., Shi L.-C., Gao X., Huang J.-G. Cleaning Effects of Oxalic Acid Under Ultrasound to the Used Reverse Osmosis Membranes with an Online Cleaning and Monitoring System. *Desalination*. 2016;390:62—71.

66. She Q., Wang R., Fane A.G., Tang C.Y. Membrane Fouling in Osmotically Driven Membrane Processes: a Review. *J. Membr. Sci.* 2016;499:201—233.

67. Joo S.H., Tansel B. Review Novel Technologies for Reverse Osmosis Concentrate Treatment. *J. Environmental Management*. 2015;150:322—335

68. Yurchevskiy E.B., Solodyannikov V.V. Stochnye Vody Membrannykh Obessolivyayushchikh Ustanovok i Ikh Utilizatsiya. Ul'trafil'tratsiya. *Energoberezhenie i Vodopodgotovka*. 2017;2(106):3—13. (in Russian).

69. Pat. № 2551499 RF. Vodopodgotovitel'naya Ustanovka Teplovoy Elektrotsentrali. A.A. Chichirov i dr. *Byul. izobret.* 2015;15. (in Russian).

70. Vlasova A.Yu., Chichirova N.D., Chichirov A.A., Filimonova A.A., Vlasov S.M. Resursoberegayushchaya Tekhnologiya Neytralizatsii i Ochistki Kisl'ykh i Zhestkikh Vysokominalizirovannykh Zhidkikh Otkhodov Ionitnoy Vodopodgotovitel'noy Ustanovki TES. *Voda i Ekologiya: Problemy i Resheniya*. 2017;2(20):3—17.

Сведения об авторах:

Филимонова Антонина Андреевна — кандидат медицинских наук, доцент кафедры химии Казанского государственного энергетического университета, e-mail: aachichirova@mail.ru

Аракелян Эдик Койрунович — доктор технических наук, профессор кафедры автоматизированных систем управления тепловыми процессами НИУ «МЭИ», e-mail: Edik_arakelyan@inbox.ru

Чичирова Наталья Дмитриевна — доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой тепловых электрических станций Казанского государственного энергетического университета, e-mail: ndchichirova@mail.ru

Чичиринов Андрей Александрович — доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой химии Казанского государственного энергетического университета, e-mail: pinpin3@yandex.ru

Саитов Станислав Радикович — старший преподаватель кафедры тепловых электрических станций Казанского государственного энергетического университета, e-mail: saapel@mail.ru

Бускин Руслан Владимирович — старший преподаватель кафедры тепловых электрических станций Казанского государственного энергетического университета, e-mail: arslan15@yandex.ru

Information about authors:

Filimonova Antonina A. — Ph.D. (Medical), Assistant Professor of Chemistry Dept., Kazan State Power Engineering University, e-mail: aachichirova@mail.ru

Arakelyan Edik K. — Dr.Sci. (Techn.), Professor of Automated Control Systems for Thermal Processes Dept., NRU MPEI, e-mail: Edik_arakelyan@inbox.ru

Chichirova Natalya D. — Dr.Sci. (Chemical), Professor, Head of Thermoelectric Plants Dept., Kazan State Power Engineering University, e-mail: ndchichirova@mail.ru

Chichirov Andrey A. — Dr.Sci. (Chemical), Professor, Head of Chemistry Dept., Kazan State Power Engineering University, e-mail: pinpin3@yandex.ru

Saitov Stanislav R. — Senior Lecturer of Thermoelectric Plants Dept., Kazan State Power Engineering University, e-mail: saapel@mail.ru

Buskin Ruslan V. — Senior Lecturer of Thermoelectric Plants Dept., Kazan State Power Engineering University, e-mail: arslan15@yandex.ru

Конфликт интересов: авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов

Conflict of interests: the authors declare no conflict of interest

Статья поступила в редакцию: 10.11.2019

The article received to the editor: 10.11.2019