

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **235957**
(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **425428**

(51) Int.Cl.
C02F 1/04 (2006.01)
B01D 61/36 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **07.05.2018**

(54) **Sposób produkcji wody kotłowej i układ do produkcji wody kotłowej**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
18.11.2019 BUP 24/19

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
16.11.2020 WUP 18/20

(73) Uprawniony z patentu:
**ZACHODNIOPOMORSKI UNIWERSYTET
TECHNOLOGICZNY W SZCZECINIE,
Szczecin, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:
MAREK GRYTA, Szczecin, PL

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Renata Zawadzka

PL 235957 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób produkcji wody kotłowej i układ do produkcji wody kotłowej.

Para wodna zasilająca turbiny do produkcji energii elektrycznej po rozprężeniu i odzyskaniu ciepła jest ostatecznie skraplana w chłodniach kominowych lub w skraplaczach rurowych chłodzonych przepływającą wodą chłodzącą. Woda ta jest z reguły pobierana ze źródła wody powierzchniowej, często z rzeki. W układzie otwartym woda chłodząca jest zwracana do rzeki, co ze względu na jej podwyższoną temperaturę stwarza problem ekologiczny, stąd według prawa z reguły powinna być poniżej 308 K (35°C).

Ze względu na powstawanie osadów woda zasilająca kotły do produkcji pary musi być uzdatniona – zdemineralizowana. Tradycyjnie stosuje się zmiękczenie i demineralizację wody metodą wymienniczy jonowych. Polega ona na przepuszczeniu surowej wody (np. z rzeki) zawierającej szereg rozpuszczonych soli, przez warstwę wymienniczy jonowego, zwanego jonitem. Jonity są okresowo regenerowane najczęściej roztworami NaOH (regeneracja anionitu) i HCl (regeneracja kationitu). Uzyskany roztwór poregeneracyjny zawiera jony usunięte przez jonity z wody oraz nadmiar czynnika regenerującego. Roztwory poregeneracyjne są trudne do oczyszczenia i z reguły po neutralizacji odprowadza się je do środowiska, co powoduje wzrost jego zasolenia. Woda pobrana np. z rzeki przed zasilaniem układów jonitowych także musi być wstępnie oczyszczona. Stopień tego wstępnego oczyszczenia musi być wyższy, gdy zamiast jonitów do demineralizacji wody stosuje się odwróconą osmozę. Wstępne oczyszczanie wody jest procesem kilkietapowym, w którym z reguły stosuje się koagulację i filtrację. Znany jest fakt, że efektywność tych procesów znacznie maleje, gdy temperatura wody zasilającej jest poniżej 278 K, stąd powstają problemy procesowe w okresie zimowym (L. Brault, T. Viraraghavav, D. Corkal, Cold Water Effects on Enhanced Coagulation of High DOC, Low Turbidity Water, Water Quality Research Journal of Canada · January 2001, Volume 36, No. 4, 701–717).

Niebezpiecznych chemikaliów nie stosuje się w destylacji membranowej (MD), którą można zastosować do wytwarzania wody zdemineralizowanej praktycznie niezależnie od stopnia zanieczyszczenia wody surowej. Metoda polega na podgrzaniu wody poniżej temperatury wrzenia i jej odparowaniu przez pory niezwilżonej membrany. Takie rozwiązanie znane jest z polskich opisów patentowych PL 199398, PL 215783, PL 213813 oraz PL 217388. Dwa podstawowe ograniczenia procesu MD to zużywanie na odparowanie wody dużych ilości energii oraz fakt, że podgrzanie wody naturalnej powoduje rozkład obecnych w wodzie wodorowęglanów i na powierzchni membran powstaje osad (kamień kotłowy – scaling). Efektem tego jest szybki spadek wydajności procesu MD. Aby temu zapobiec należy zastosować kosztowne metody wstępnego przygotowania wody lub rozbudowane rozwiązania konstrukcyjne.

W opisie patentowym PL 199398 przedstawiono sposób oczyszczania wody w procesie MD, polegający na tym, że wodę zasilającą wprowadza się do zbiornika poniżej siatkowego stabilizatora w ilości równej objętości odprowadzanego z układu destylatu, przy czym utrzymuje się poziom wody w zbiorniku co najmniej 1 cm powyżej górnej powierzchni stabilizatora siatkowego. Działanie stabilizatora siatkowego powoduje, że toń wody ponad jego powierzchnią nie ulega mieszaniu. W wyniku odparowania wody następuje powierzchniowy wzrost stężenia soli, głównie CaCO_3 , co w połączeniu z brakiem mieszania wody powoduje powstanie na powierzchni swobodnej wody kryształów osadu, który także osadza się na powierzchni siatek, co sprzyja krystalizacji heterogenicznej i pogłębia stopień usuwania z wody związków, które mogą tworzyć osad na powierzchni membran.

W opisie patentowym PL 215783 energię do zasilania procesu MD pozyskuje się z gorącej wody geotermalnej, a intensywność scalingu ograniczono przez sedymentację połączoną ze wstępną filtracją. W opisie patentowym PL 213813 przedstawiono rozwiązanie pozwalające ograniczyć scaling przez dokładny dobór parametrów procesu, w którym zastosowano cykliczne zmiany podgrzewania i przepływu. Oczyszczana woda jest recykulowana przez moduł, a w momencie, gdy jej objętość zmniejszy się do 25% objętości początkowej do modułu dodaje się 1–3% roztworu kwasu solnego, w ilości nie mniejszej jak połowa objętości przestrzeni wewnętrznej modułu, którą przepływa woda zasilająca. Następnie moduł jest płukany a zakwaszoną wodę kieruje się do jednego z dwóch zbiorników pracujących naprzemiennie i usuwa się z instalacji, a proces MD kontynuuje się zasilając instalację z drugiego zbiornika. Z tego samego opisu patentowego PL 213813 znany jest układ do demineralizacji wody naturalnej zawierający moduł membranowy, zbiorniki wody naturalnej, wymienniki ciepła i pompy. Układ charakteryzuje się tym, że ma dwa zbiorniki wody naturalnej, pracujące naprzemiennie, wyposażone w zawory wlotowy, wylotowy i spustowy, które to zbiorniki są połączone w obiegu

zamkniętym, poprzez wymiennik ciepła z modulem membranowym oraz dozownik kwasu solnego usytuowany przed modulem membranowym, przy czym w drugim obiegu zamkniętym moduł membranowy połączony jest ze zbiornikiem destylatu i wymiennikiem ciepła.

Równie rozbudowany sposób i układ od demineralizacji wody przedstawiono w opisie patentowym PL 217388, w którym wodę zasilającą moduły MD przed podgrzaniem poddaje się działaniu pola magnetycznego z wykorzystaniem magnetyzerów wody, a wodę po podgrzaniu oczyszcza się w filtrze-krystalizatorze. Wodę wypływającą z modułów membranowych zawraca się do zbiornika wody zasilającej o objętości co najmniej 4 razy większej od objętości pozostałej części obiegu wody zasilającej, przy czym proces destylacji membranowej prowadzi się do uzyskania 50% redukcji początkowej objętości w zbiorniku wody zasilającej. Następnie wodę zasilającą usuwa się z instalacji, a zbiornik napełnia się nową porcją wody zasilającej, zaś okresowo co 30–60 godzin pracy do instalacji przed wymiennikami ciepła dozuje się 2–3% roztwór HCl, w ilości pozwalającej uzyskać odczyn wody powracającej do zbiornika wody zasilającej na poziomie $\text{pH} = 4$. Skuteczność dodawania kwasów do usuwania osadów znana jest także z patentu USA nr 3896004, w którym powstawanie kamienia kotłowego ograniczono przez szczepienie wody (zamiana twardości węglanowej na niewęglanową) kwasem cytrynowym. Taka metoda także powoduje wzrost zasolenia wód w środowisku.

Proponowane rozwiązanie integrujące instalację MD z istniejącą instalacją wody chłodzącej pozwala ograniczyć, a nawet wyeliminować powyższe niedogodności.

Sposób produkcji wody kotłowej, według wynalazku, z zastosowaniem destylacji membranowej, charakteryzuje się tym, że część wody powierzchniowej, na przykład z rzeki lub jeziora, stosowanej do produkcji wody kotłowej, przed zasileniem stacji uzdatniania wody podgrzewa się w wykonanym z membran kapilarnych, zanurzeniowym rurowym wymienniku ciepła, umieszczonym wewnątrz zbiornika destylatu. Do podgrzania wody wykorzystuje się energię pozyskaną ze skraplania destylatu uzyskiwanego w procesie destylacji membranowej, w którym do odparowania destylatu wykorzystuje się energię wody pochłodniczej odpływającej ze skraplacza pary. Wodę pochłodniczą przetłacza się wzdłuż powierzchni membran zanurzeniowego modułu membranowego z prędkością liniową nie mniejszą niż 0,4 m/s, zaś destylat doczyszczają w instalacji do końcowej demineralizacji wody kotłowej. Zanurzeniowy moduł membranowy umieszcza się w zbiorniku destylatu. Stosuje się takie natężenie przepływu wody pochłodniczej zasilającej moduł membranowy, aby dla zamontowanej powierzchni membran woda wypływająca z instalacji membranowej miała temperaturę nie wyższą od 308 K.

Stosuje się takie natężenie przepływu powierzchniowej w rurowym wymienniku ciepła, aby temperatura tej wody na wyjściu z rurowego wymiennika ciepła była przynajmniej 5 stopni niższa od temperatury wody w zbiorniku destylatu.

Układ do produkcji wody kotłowej, według wynalazku, zawierający moduł membranowy, zbiornik powierzchniowej wody zasilającej, skraplacz, stację uzdatniania, zbiornik wody odsolonej, pompy, zawory, charakteryzuje się tym, że ma zanurzeniowy moduł membranowy umieszczony wewnątrz zbiornika destylatu, który wyposażony jest w zanurzeniowy rurowy wymiennik ciepła, którego wlot połączony jest z zasilaniem wodą powierzchniową, a wylot ze stacją uzdatniania wody. Wlot modułu membranowego połączony jest poprzez skraplacz pary z urządzeniem poboru wody powierzchniowej, a wylot połączony jest ze zbiornikiem wody powierzchniowej. Odpływ wody zdemineralizowanej ze stacji uzdatniania połączony jest ze zbiornikiem wody zdemineralizowanej, który jest połączony z wylotem zbiornika destylatu oraz z instalacją do końcowej demineralizacji wody kotłowej i z zasilaniem wody obiegowej w sieci grzewczej.

Zaletą rozwiązania według wynalazku oprócz wytwarzania wody zdemineralizowanej metodą destylacji membranowej jest ogrzewanie wody naturalnej zasilającej stację uzdatniania wody, co pozwala zwiększyć efektywność realizowanych tam procesów oczyszczania wody. Jakość uzyskiwanego w procesie MD destylatu pozwala zastosować go do uzupełniania ubytków wody zmiękczonej, które powstają w obiegu wody zasilającej sieć miejską. Odpowiednie powiększenie instalacji MD pozwoliłoby prawdopodobnie całkowicie wyeliminować stację uzdatniania wody (brak konieczności wstępnego oczyszczania) i znacznie uprościć końcowe oczyszczanie wody kotłowej. Realizując prezentowane rozwiązanie w tak dużej skali również w sposób istotny obniżyłoby temperaturę wody pochłodniczej, co jest istotne dla środowiska.

Rozwiązanie według wynalazku objaśnione jest w przykładach wykonania i na rysunku, który przedstawia schemat układu.

Przykład 1

Układ składa się z urządzenia do poboru wody powierzchniowej 7 z rzeki, które połączone jest poprzez skraplacz pary 6 z wlotem zanurzeniowego modułu membranowego 1. Zanurzeniowy moduł membranowy 1 umieszczony jest wewnątrz zbiornika destylatu 2, który wyposażony jest

w rurowy wymiennik ciepła 3, którego wlot połączony jest z zasilaniem wodą powierzchniową 4, a wylot ze stacją uzdatniania wody 5. Wylot zanurzeniowego modułu membranowego 1 połączony jest ze zbiornikiem wody powierzchniowej 8. Odpływ wody zdemineralizowanej ze stacji uzdatniania 5 połączony jest ze zbiornikiem wody zdemineralizowanej 9, który jest połączony z wylotem zbiornika destylatu 2 oraz z instalacją do końcowej demineralizacji wody kotłowej 10 i z zasilaniem wody obiegowej w sieci grzewczej 11.

Do badań wykorzystano instalację składającą się z zanurzeniowego modułu membranowego 1 (bez obudowy zewnętrznej) umieszczonego wewnątrz zbiornika destylatu 2 (pojemność 2 dm³) wyposażonego w rurowy wymiennik ciepła 3 (spiralą z rurki o średnicy 6 mm i długości 5 m, stal 1H18N9T), podłączonego przyłączem rurowym 4 do kranu (symulującego stację pomp 7, pompujących wodę ze zbiornika 8), z którego pobierano wodę o zawartości głównych jonów (analiza chromatografem jonowym) zbliżonym do wody rzecznej, którą stosowano do produkcji wody kotłowej w rozważanym zakładzie wytwarzającym energię elektryczną i ciepłą. Na starcie badań zbiornik destylatu 2 napełniono wodą destylowaną o przewodnictwie właściwym 3 mikroS/cm. Wylot ze zbiornika destylatu 2 (przelew) połączono ze zbiornikiem wody zdemineralizowanej 9 (ustawionym na wadze), z którego wodę przepuszczano przez jonitowe złożę mieszane, będące stosowanym w zakładzie przykładem realizacji końcowej demineralizacji wody kotłowej 10. W badaniach zasilanie modułu membranowego 1 wodą pochłódniczą ze skraplacza 6 zasymulowano pobierając pompą perystaltyczną rzeczywistą wodę pochłódniczą ze zbiornika nadawy (4 dm³) wyposażonego w regulator temperatury (grzałka 1000 W), co pozwalało uzyskać temperaturę wody pochłódniczej jak na wylocie ze skraplacza 6. Woda pochłódniczą płynąc przez moduł membranowy 1 zatęża się, co odwzorowano recyrkulując wodę pobieraną ze zbiornika nadawy. W zbiorniku tym utrzymywano stały poziom cieczy, uzupełniając ubytki objętości (destylat) porcjami świeżej wody pochłódniczej.

Moduł membranowy 1 wykonano z 4 polipropylenowych membran kapilarnych. Ich czynna długości wynosiła 30 cm, średnica wewnętrzna 1,8 mm, a grubości ścianki 0,4 mm. Ścianki membran były porowate, a średnica porów była w zakresie 0,2 do 0,6 mikrometrów, natomiast całkowita porowatość wynosiła około 70%. Membrany przełożono przez oczka siatki polipropylenowej uzyskując kształt U-rurki, tak że sąsiednie membrany kapilarne znajdowały się około 2 mm od siebie, a na obydwu końcach membrany wklejono w rurkę szklaną o długości 3 cm, co pozwoliło uzyskać wlot i wylot do modułu.

Podczas badań prędkość przepływu wody pochłódniczej (nadawy) wewnątrz membran polipropylenowych ustawiono na 0,6 m/s. Moduł membranowy 1 zamontowano pionowo, a temperatura wlotowa wody pochłódniczej wynosiła 310 K, a na wylocie 308 K. Natężenie przepływu wody chłodzącej w układzie zasilania 4 wyregulowano tak, że temperatura destylatu zbieranego w zbiorniku destylatu 2 wynosiła około 293 K. Instalacja pracowała w sposób ciągły przez 2 miesiące. Woda pochłódniczą podczas przepływu przez moduł membranowy 1 częściowo odparowywała przez pory membran i skraplała się w chłodzonym destylacie, z którego odpływała przelewem do zbiornika wody zdemineralizowanej 9. Mierzony w nim przyrost objętości każdego dnia był stabilny i wynosił 70 dm³ w przeliczeniu na 1 m² powierzchni membran w czasie 24 h trwania procesu MD. Wskutek ciągłego zasilania modułu 1 woda pochłódnicza w zbiorniku nadawy zatężyła się i jej przewodnictwo właściwe wzrosło z 850 do 3400 mikroS/cm. Przewodnictwo właściwe odbieranego destylatu wzrosło tylko z 3 do 6, co potwierdza uzyskiwanie w procesie MD wody zdemineralizowanej. Uzyskaną wodę pobraną ze zbiornika 9 przepuszczono przez złożę jonowymienne 10, uzyskując przewodnictwo 0,05 mikroS/cm, a więc o jakości wody kotłowej. Po zakończeniu badań próbki membran z modułu membranowego 1 zbadano mikroskopem elektronowym (SEM) i tylko na wlotowym odcinku modułu (5–10 cm) stwierdzono odkładanie się niewielkich ilości osadów na powierzchni membran. Osad całkowicie usunięto płucząc membrany 3% roztworem kwasu solnego przez 2 minuty.

Na podstawie wykonanego bilansu ciepła obliczono, że z wody pochłódniczej (nadawy) do wody chłodzącej zbiornik destylatu przechodziło 8 kW energii w przeliczeniu na 1 m² powierzchni zamontowanych membran. W rozważanym zakładzie pobraną z rzeki wodę wstępnie oczyszczano stosując koagulację i filtrację przez filtr piaskowy. Stąd przekazanie do niej energii (podwyższenie temperatury) pozwoliłoby zwiększyć sprawność tych procesów.

Przykład II

Do badań zastosowano instalację opisaną w przykładzie I. W instalacji zamontowano identyczny, ale nowy moduł membranowy 1. Temperaturę wody pochłódniczej w zbiorniku nadawy

nastawiono na 330 K, uzyskując na wylocie z modułu membranowego temperaturę 326 K. Mierzony każdego dnia przyrost objętości w zbiorniku 9 przez pierwszy miesiąc był stabilny i wynosił 215 dm³ w przeliczeniu na 1 m² powierzchni membran w czasie 24 h trwania procesu MD. Natomiast w drugim miesiącu badań zmniejszył się z 215 do 195 dm³ w przeliczeniu na 1 m² powierzchni membran w czasie 24 h trwania procesu MD. Wskutek ciągłego zasilania woda pochłoniczą w zbiorniku nadawy zateżyła się i jej przewodnictwo właściwe wzrosło z 850 do 5520 mikroS/cm. Przewodnictwo właściwe odbieranego destylatu wzrosło z 3 do 4 mikroS/cm, co potwierdza wydzielanie przez membrany wody zdemineralizowanej. Próbkę membran po zakończeniu badań zbadano mikroskopem elektronowym i podobnie jak w Przykład I tylko na wlotowym odcinku modułu (5–10 cm) stwierdzono odkładanie się osadów na powierzchni membran. W tym przypadku osad był bardziej krystaliczny i stanowił go głównie CaCO₃. Na podstawie wykonanego bilansu ciepła obliczono, że z wody pochłoniczej (nadawy) podczas jej przepływu przez moduł membranowy 1 do wody chłodzącej destylat w zbiorniku destylatu 2 przechodziło 18 kW energii w przeliczeniu na 1 m² powierzchni zamontowanych membran.

Przykład III

Do badań zastosowano rodzaje wody i instalację oraz parametry jej eksploatacji opisane w przykładzie I. Moduł membranowy 1 wykonano jednak z dłuższych membran (1,2 m), zwiniętych spiralnie. Temperatura wody pochłoniczej na wlocie do modułu wynosiła 330 K a wylotowa 312 K. Strumień uzyskiwanego destylatu wynosił 153 dm³ w przeliczeniu na 1 m² powierzchni membran i 24 h trwania procesu. Przewodnictwo właściwe otrzymywanego destylatu wynosiło 6 mikroS/cm.

Przykład IV

Do badań zastosowano rodzaje wody i instalację opisaną w przykładzie I. Zastosowano moduł membranowy 1 z przykład III. Prędkość przepływu nadawy zmniejszono do 0,4 m/s. Temperatura wody na wlocie do modułu wynosiła 330 K a wylotowa 308 K. Strumień wydzielanej czystej wody wynosił 113 dm³ w przeliczeniu na 1 m² powierzchni wymiennika membranowego i 24 h trwania procesu. Przewodnictwo właściwe destylatu wynosiło 5,7 mikroS/cm.

Przykład V

Do badań zastosowano rodzaje wody i instalację opisaną w przykładzie IV. Temperatura destylatu wynosiła 293 K. Temperatura wody zasilającej chłodnicę 3 zbiornika destylatu 2 wynosiła 278 K, a na wylocie 283 K. Przepływ wody chłodzącej zmniejszono o połowę i jej temperatura na wylocie wzrosła do 289 K, a destylatu wzrosła do 294 K.

Przykład VI

Zebrano uzyskane w poprzednich przykładach destylaty z procesu destylacji membranowej i taką wodę przepuszczono przez mieszany wkład jonitowy, zawierający kationit jak i anionit. Wypływająca z wkładu woda miała przewodnictwo właściwe poniżej 0,07 mikroS/cm, czyli na poziomie spełniającym wymóg wody kotłowej.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób produkcji wody kotłowej z zastosowaniem destylacji membranowej, **znamienny tym**, że część wody powierzchniowej stosowanej do produkcji wody kotłowej przed zasilaniem stacji uzdatniania wody (5) podgrzewa się w zanurzeniowym rurowym wymienniku ciepła (3) umieszczonym wewnątrz zbiornika destylatu (2) wykorzystując do tego energię pozyskaną ze skraplania destylatu uzyskiwanego w procesie destylacji membranowej, w którym do odparowania destylatu wykorzystuje się energię wody pochłoniczej odpływającej ze skraplacza pary (6), przy czym wodę pochłoniczą przetłacza się wzdłuż powierzchni membran zanurzeniowego modułu membranowego (1) z prędkością liniową nie mniejszą niż 0,4 m/s, zaś destylat doczyszczają w instalacji do końcowej demineralizacji wody kotłowej (10).
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w procesie destylacji membranowej stosuje się wykonany z membran kapilarnych zanurzeniowy moduł membranowy (1) umieszczony w zbiorniku destylatu (2).
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się takie natężenie przepływu wody pochłoniczej zasilającej moduł membranowy (1), aby dla zamontowanej powierzchni membran woda wypływająca z instalacji membranowej miała temperaturę nie wyższą od 308 K.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się takie natężenie przepływu wody powierzchniowej w rurowym wymienniku ciepła (3), aby temperatura tej wody na wyjściu z rurowego wymiennika ciepła (3) była przynajmniej 5 stopni niższa od temperatury wody w zbiorniku destylatu (2).
5. Układ do produkcji wody kotłowej zawierający moduł membranowy, zbiornik powierzchniowej wody zasilającej, skraplacz, stację uzdatniania, zbiornik wody odsolonej, pompy, zawory, **znamienny tym**, że ma zanurzeniowy moduł membranowy (1) umieszczony wewnątrz zbiornika destylatu (2) wyposażonego w zanurzeniowy rurowy wymiennik ciepła (3), którego wlot połączony jest z zasilaniem wodą powierzchniową (4), a wylot ze stacją uzdatniania wody (5), przy czym wlot modułu membranowego (1) połączony jest poprzez skraplacz pary (6) z urządzeniem poboru wody powierzchniowej (7), a wylot połączony jest ze zbiornikiem wody powierzchniowej (8), zaś odpływ wody zdemineralizowanej ze stacji uzdatniania (5) połączony jest ze zbiornikiem wody zdemineralizowanej (9), który jest połączony z wylotem zbiornika destylatu (2) oraz z instalacją do końcowej demineralizacji wody kotłowej (10) i z zasilaniem wody obiegowej w sieci grzewczej (11).

Rysunek

