

УДК 621.311.22

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ ДВУХСТУПЕНЧАТОГО ОБРАТНООСМОТИЧЕСКОГО ОПРЕСНЕНИЯ ВОДЫ КАСПИЙСКОГО МОРЯ

ДАДАШЕВА О.О.

Азербайджанская Государственная Нефтяная Академия.

Рассмотрена двухступенчатая схема обратноосмотического опреснения каспийской воды с расчётом расходов всех потоков и концентрацией ионов в каждом из них. Проанализированы условия выпадения карбоната кальция на мембранах. Рассчитаны дозы кислоты, исключаящие это накипеобразование. Приведены эмпирические формулы, связывающие дозу кислоты с основными выходными показателями процесса обработки – солесодержание опресненной воды и кратность концентрирования.

Известно, что теплоэнергетика является одной из водоёмких отраслей промышленности. В условиях дефицита пресной воды, характерных для Апшерона, становится важным опреснение и использование воды Каспийского моря на ТЭС. Поэтому в последние 40-50 лет большое внимание уделялось этой важной проблеме.

Среди методов опреснения морских вод, получивших широкое практическое применение, следует выделить термические и обратноосмотические методы [1,2]. Однако, в бывшем СССР развитие обратноосмотических технологий в значительной степени отставало от развитых стран. Главная причина заключалась в отсутствии мембран надлежащего качества. В настоящее время стали доступны технологии практически всех зарубежных стран, что повысило интерес к освоению обратноосмотических технологий в Азербайджане, наряду с широко апробированной технологией термического опреснения.

Наряду с известными достоинствами обратноосмотического метода опреснения для него характерны также и некоторые недостатки. К основным недостаткам относится короткий срок службы мембран, необходимость довольно сложной предварительной очистки воды. Одной из основных причин загрязнения мембран является образование на их поверхности отложений в виде карбоната и сульфата кальция (CaCO_3 , CaSO_4). Поэтому для эффективной работы обратноосмотических установок, необходимо предотвратить выпадение на мембранах этих отложений.

В работе [3] была дана характеристика минерализованных вод Апшерона, обоснована необходимость проведения комплексных исследований по обратноосмотическому опреснению минерализованных вод региона, в первую очередь - воды Каспийского моря.

Настоящая статья подготовлена по результатам исследований, выполненных в соответствии с задачами, которые были поставлены в [3]. Конкретными задачами исследований являлось исследование технологической схемы двухступенчатого обратноосмотического опреснения каспийской воды с выводами эмпирических формул для расчёта дозы кислоты с целью исключения карбонатных отложений на мембранах. Предотвращение сульфатных отложений в данном случае предполагалось путём использования специальных ингибиторов, как это практикуется в настоящее время на промышленной установке, эксплуатирующейся на ГРЭС «Северная».

Двухступенчатые схемы обычно рекомендуются в тех случаях, когда из-за недостаточно высокой селективности мембран не удается обеспечить на одной ступени заданную степень концентрирования и глубину опреснения. В этой связи была рассмотрена двухступенчатая схема по концентрату, приведенная на рис.1 [4].

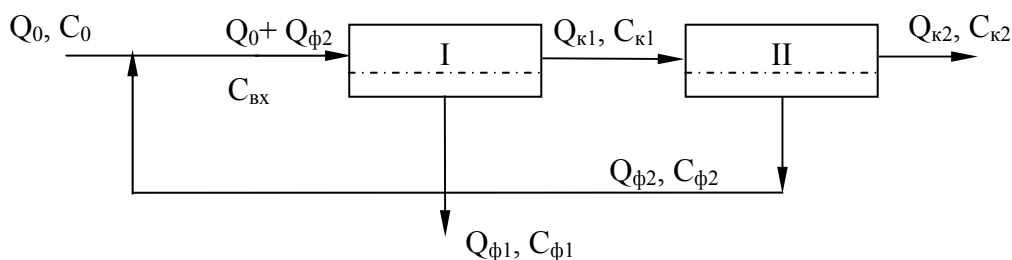


Рис.1. Принципиальная схема двухступенчатых процессов обратного осмоса и ультрафильтрации по концентрату.

В этой схеме фильтрат, полученный из второго по ходу жидкости аппарата, возвращается на вход первого аппарата и таким образом обеспечивается повышенная степень концентрирования и низкое солесодержание воды на входе в первую ступень, соответственно глубокое опреснение.

Если обозначить потоки и концентрации так, как показано на рис.1, можно получить следующую систему уравнений, которые описывают зависимость между потоками и концентрациями [5].

$$Q_{k_2} + Q_{\phi_1} = Q_0 \quad (1)$$

$$Q_{k_2} \cdot C_{k_2} + Q_{\phi_1} \cdot C_{\phi_1} = Q_0 \cdot C_0 \quad (2)$$

$$Q_{k_2} + Q_{\phi_2} = Q_{k_1} \quad (3)$$

$$Q_{k_2} \cdot C_{k_2} + Q_{\phi_2} \cdot C_{\phi_2} = Q_{k_1} \cdot C_{k_1} \quad (4)$$

$$Q_0 \cdot C_0 + Q_{\phi_2} \cdot C_{\phi_2} = (Q_0 + Q_{\phi_2}) \cdot C_{вх} \quad (5)$$

$$\frac{Q_{k_2}}{Q_{k_1}} = \left(\frac{C_{k_2}}{C_{k_1}} \right)^{-\frac{1}{R}} \quad (6)$$

$$\frac{Q_{k_1}}{Q_0 + Q_{\phi_2}} = \left(\frac{C_{k_1}}{C_{вх}} \right)^{-\frac{1}{R}} \quad (7)$$

где Q_0 - расход исходной воды (принято равным 100 м^3); Q_{k_1} , Q_{k_2} - расходы концентратов после I и II ступени; C_{k_1} , C_{k_2} - солесодержание концентрата после I и II ступени; Q_{ϕ_1} , Q_{ϕ_2} - расходы пермеатов после I и II ступени; C_{ϕ_1} , C_{ϕ_2} - концентрации солекомпонентов в пермеате после I и II ступени; R – солезадерживающая способность, для одновалентных ионов - 0,95, для двухвалентных ионов - 0,98.

По вышеперечисленным формулам для каспийской воды с общим солесодержанием 13 г/л методом последовательных приближений были рассчитаны все расходы и солесодержания потоков. В качестве независимых переменных были приняты солесодержание исходной воды, солесодержание пермеата после первой ступени ($C_{\phi_1} = 0,3 \div 0,8$ г/л), солесодержание концентрата после второй ступени ($C_{k_2} = 40 \div 70$).

Ниже приведена таблица с результатами расчётов и графики полученных зависимостей.

Таблица 1.

$C_{\phi 1}$	C_{k2}	Q_{k1}	C_{k1}	$Q_{\phi 2}$	$C_{\phi 2}$	C_{ex}
0,3	40	201,57	6,96	169,58	0,727	5,279
0,3	50	203,03	6,98	177,48	0,786	5,188
0,3	60	204,47	6,99	183,20	0,835	5,130
0,3	70	202,34	7,11	184,11	0,886	5,149
0,4	40	141,36	9,7	109,55	0,899	6,674
0,4	50	140,46	9,85	115,06	0,985	6,572
0,4	60	139,54	9,99	118,39	1,061	6,527
0,4	70	139,65	10,05	121,55	1,121	6,483
0,5	40	104,74	12,83	73,10	1,068	7,961
0,5	50	103,34	13,11	78,09	1,180	7,812
0,5	60	102,59	13,3	81,58	1,275	7,732
0,5	70	102,49	13,4	84,51	1,354	7,666
0,6	40	80,97	16,3	49,49	1,230	9,103
0,6	50	79,37	16,75	54,27	1,370	8,909
0,6	60	78,88	16,67	58,00	1,484	8,772
0,6	70	78,29	17,2	60,42	1,587	8,701
0,7	40	64,25	20,2	32,95	1,391	10,12
0,7	50	62,49	20,9	37,54	1,561	9,878
0,7	60	62,38	21,08	41,64	1,692	9,675
0,7	70	60,60	21,8	42,85	1,836	9,651
0,8	40	51,69	24,7	20,57	1,55	11,05
0,8	50	50,17	25,6	25,37	1,75	10,72
0,8	60	48,90	26,4	28,29	1,93	10,56
0,8	70	48,43	26,8	30,81	2,07	10,43

Результаты расчёта двухступенчатой схемы обратноосмотического опреснения каспийской воды.

Из данной таблицы можно сделать следующие выводы. При увеличении $C_{\phi 1}$ от 0,3 до 0,8 и C_{k2} от 40 до 70 количество концентрата Q_{k1} уменьшается примерно на 75%, а солесодержание концентрата после первой ступени C_{k1} увеличивается в 3,9 раза, количество фильтрата после второй ступени $Q_{\phi 2}$ уменьшается на 82%, концентрация пермеата после второй ступени $C_{\phi 2}$ увеличивается в 2,8 раза. При графической обработке результатов расчёта было изучено также влияние $C_{\phi 1}$ и C_{k2} на доли концентратов каждой ступени - α_1 и α_2 ($\alpha_1 = \frac{Q_{k1}}{Q_0 + Q_{\phi 2}}$, $\alpha_2 = \frac{Q_{k2}}{Q_{k1}}$). Анализ графического материала, представленный на рис.2 показывает, что влияние C_{k2} на α_1 незначительно, а увеличение $C_{\phi 1}$ приводит к её уменьшению в 2 раза. С увеличением $C_{\phi 1}$, α_2 также увеличивается. Однако влияние C_{k2} на меньших значениях $C_{\phi 1}$ не столь значительно, как при его высоких значениях. Величины $Q_{\phi 1}$ и $Q_{\phi 2}$ практически не зависят от $C_{\phi 1}$ и определяются величиной C_{k2} .

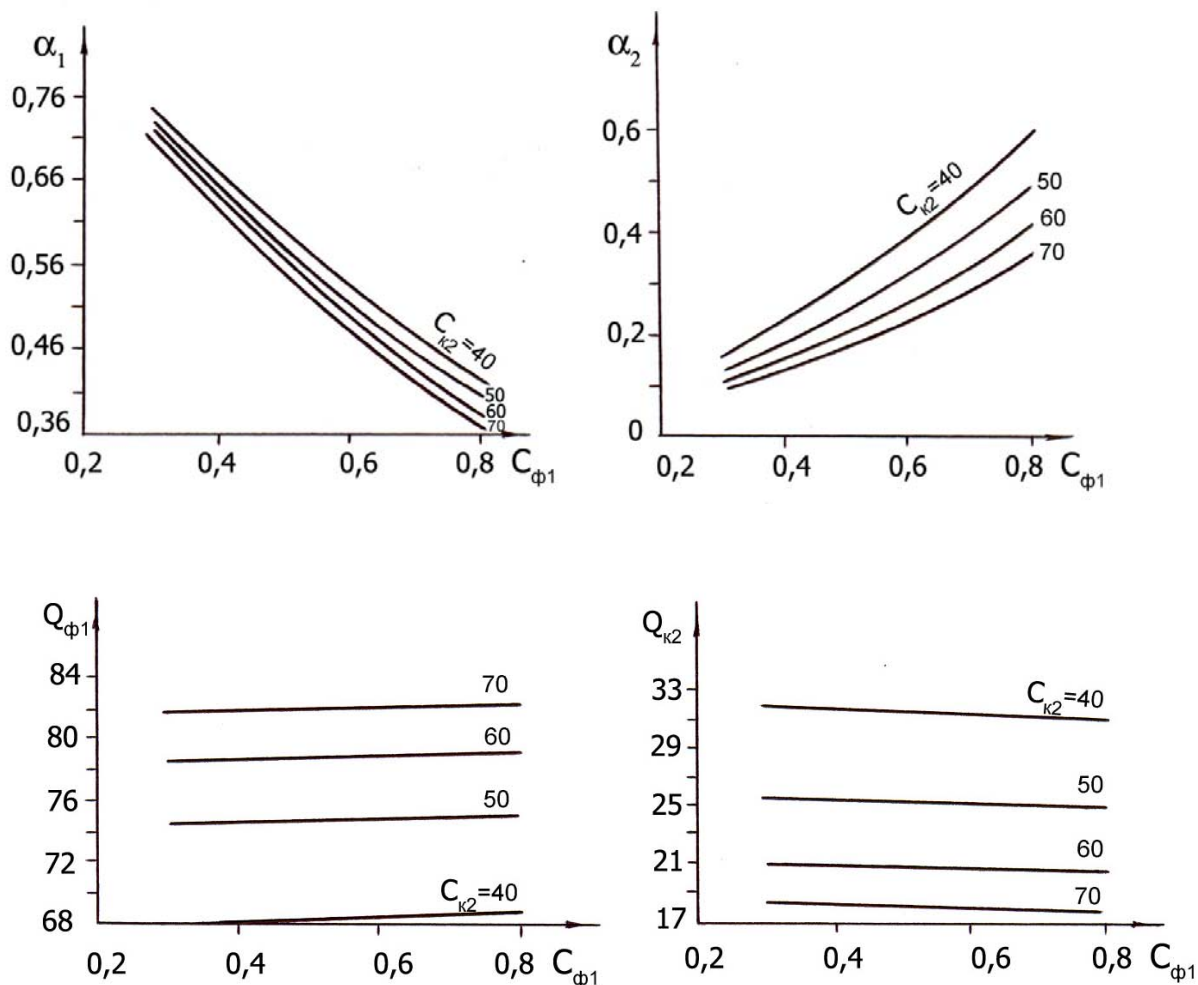


Рис. 2 Графическая интерпретация результатов расчёта.

Одна из задач исследований заключалась в оценке опасности выпадения кальциевых отложений на мембранах. В этой связи по вышеприведенной методике был выполнен расчет ионного состава всех потоков (по шести компонентам). При этом ионный состав каспийской воды был принят следующий, (мг-экв/л): $[Ca^{2+}] = 16$, $[Mg^{2+}] = 60$, $[Na^+] = 138$, $[Cl^-] = 142$, $[SO_4^{2-}] = 68$, $[HCO_3^-] = 4$. По полученным результатам и методике [4] были рассчитаны индекс Ланжелье, а по методике [3] рассчитаны кратность превышения, произведение растворимости сульфата кальция. Согласно расчетам на второй ступени индекс Ланжелье значительно превышает 1, что свидетельствует об опасности образования $CaCO_3$. В концентратах, покидающих вторую ступень, произведение растворимости сульфата кальция превышает от 1,7 до 4 раз.

Расчет дозы кислоты, исключаяющей выпадение карбоната кальция, был выполнен согласно рекомендациям [6]. Она рассчитывается как наименьшее значение из двух корней квадратного уравнения:

$$D^2 - AD + B = 0 \quad (8)$$

$$A = 2HCO_{3(0)} + \frac{K_1 IP_{CaCO_3} \cdot \alpha^{(R_{Ca^{2+}} + 2R_{HCO_3^-})}}{K_2 C_{Ca^{2+}_{(0)}}} \cdot 10^{\frac{3\sqrt{\mu'_k}}{1+1,5\sqrt{\mu'_k}}}$$

$$B = HCO_{3(0)}^2 + \frac{PP_{CaCO_3} \cdot \alpha^{(R_{Ca^{2+}} + 2R_{HCO_3^-})} \cdot Щ_0}{K_2 C_{Ca_{(0)}^{2+}}} \cdot 10^{-pH_0 + \frac{3\sqrt{\mu'_k}}{1+1,5\sqrt{\mu'_k}} - \frac{0,5\sqrt{\mu_0}}{1+1,5\sqrt{\mu_0}}}$$

где $HCO_{3(0)}$ - щелочность исходной воды; K_1 и K_2 - константы первой и второй ступеней диссоциации угольной кислоты; PP_{CaCO_3} - произведение растворимости $CaCO_3$; μ_0 и μ'_k - ионные силы исходной воды и концентрата после добавления кислоты.

Поскольку доза кислоты зависит от μ'_k то расчет проводится методом последовательного приближения. В первом приближении величина μ'_k принимается равной ионной силе раствора без добавления кислоты μ_k . Расчет продолжается до тех пор, пока не достигается равенства значений $\mu_k \approx \mu'_k$. Блок-схема данного расчета показана на рис.3.

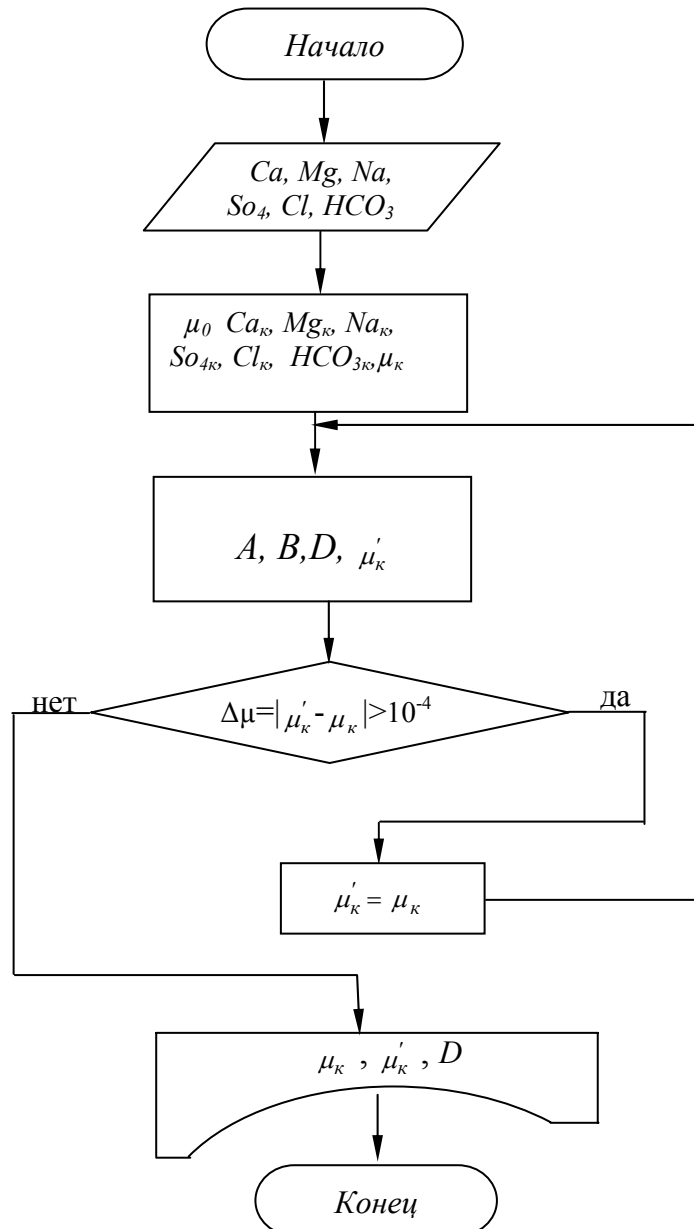


Рис.3. Блок-схема расчета дозы кислоты

Расчет ионных сил выполняется по методике [3]. Он был выполнен для воды с температурой $t = 20^0 C$ ($pH = 8,3$; $\frac{K_1 PP_{CaCO_3}}{K_2} \cdot 10^3 = 5,16$; $\frac{PP_{CaCO_3}}{K_2} = 124$). Результаты расчёта представлены в таблице 2.

Таблица 2

Результаты расчёта дозы кислоты

C_{ϕ_1}	m	α_2	D	D_1
0,1	3	0,081	2,77	0,681
0,1	4	0,060	3,25	0,787
0,1	5	0,048	3,56	0,855
0,1	6	0,0406	3,76	0,926
0,2	3	0,182	2,13	1,18
0,2	4	0,137	2,63	1,46
0,2	5	0,109	2,99	1,67
0,2	6	0,091	3,24	1,81
0,3	3	0,304	1,73	1,61
0,3	4	0,231	2,21	2,09
0,3	5	0,186	2,58	2,47
0,3	6	0,157	2,86	2,77
0,4	3	0,452	1,42	1,98
0,4	4	0,348	1,89	2,72
0,4	5	0,282	2,27	3,31
0,4	6	0,237	2,56	3,77
0,5	3	0,629	1,19	2,32
0,5	4	0,492	1,62	3,32
0,5	5	0,400	1,99	4,16
0,5	6	0,343	2,25	4,85

Примечание: m - степень концентрирования по каждому иону; α_2 - доля концентрата второй ступени; D – доза кислоты, вводимая в исходную воду, мг-экв/л, D_1 – доза кислоты на вторую ступень.

Как видно из таблицы 2, на любом уровне C_{ϕ_1} с увеличением степени концентрирования наблюдается повышение дозы кислоты, вводимой в исходную воду. Она увеличивается ~ на 1,1 мг-экв/л. В целом диапазон изменения дозы кислоты находится в пределах 1,19 – 3,76 т.е. для предотвращения выпадения карбоната кальция требуется разрушить 30-94% бикарбонат ионов.

Для удобства практического применения полученных результатов, а также выполнения оптимизационных расчетов и сравнения различных технологических схем целесообразно выразить D как функцию C_{ϕ_1} и C_{k_2} в виде эмпирической формулы. Эта задача была решена методом наименьших квадратов [7]. Была получена следующая эмпирическая формула:

$$D = 5 - \frac{6,2}{C_{k_2}} + \frac{C_{k_2} \cdot C_{\phi_1}}{0,12 - 0,3C_{k_2}} \quad (9)$$

Средняя относительная погрешность формулы составляет 2,6%.

В работе [3] была рассмотрена одноступенчатая схема обратноосмотического опреснения каспийской воды. Результаты этих расчетов были также обработаны с

целью получения эмпирической формулы для расчёта дозы кислоты в зависимости от доли концентрата (α) и величины pH . Получена следующая формула:

$$D = -13,69 + \frac{\alpha \cdot pH}{0,56\alpha - 0,0065} \quad (10)$$

Средняя относительная погрешность формулы составляет 2,1%.

Таким образом, в результате расчета потоков и концентраций солей двухступенчатой технологической схемы обратноосмотического опреснения воды Каспийского моря, установлено влияние степени концентрирования и глубины опреснения на величины этих потоков и концентраций. Для шестикомпонентной системы, характеризующей морскую воду, рассчитан индекс Ланжелье в концентрате второй ступени и доза кислоты, исключая выпадение карбоната кальция. Для удобства практического применения результатов расчётов дозы кислоты получены данные, обработанные методом наименьших квадратов и выведены эмпирические формулы, характеризующиеся достаточно высокой точностью.

1. *Фейзиев Г.К.* Высокоэффективные методы умягчения и обессоливания воды. М.: Энергоатомиздат, 1988, 192с.
2. *Слесаренко В.Н.* Опреснение морской воды. М.: Энергоатомиздат, 1991, 278с.
3. *Абдуллаев К.М., Агамалиев М.М., Дадашева О.О.* О перспективах подготовки добавочной воды котлов и теплосетей ТЭС из минерализованных вод с применением обратного осмоса. //Проблемы энергетики 2002, №4, с.40-49.
4. *Карелин Ф.Н.* Обессоливание воды обратным осмосом. М.: Стройиздат, 1988, 208с.
5. *Дытнерский Ю.И.* Обратный осмос и ультрафильтрация. М.: Химия, 1978, 351с.
6. *Карелин Ф.Н., Аскерния А.А., Садыхов Н.Я.* Определение дозы реагентов для стабилизации воды перед её опреснением гиперфильтрацией. //Химия и технология воды. 1984, т.6 №3, с.210 – 213.

XƏZƏR DƏNİZİ SUYUNUN İKİ PİLLƏLİ ƏKS-OSMOSLU ŞİRİNLƏŞDİRİLMƏSİNİN TEXNOLOJİ SXEMİNİN TƏDQIQI

DADAŞEVA O.O.

Xəzər dənizi suyunun əks-osmos üsulu ilə iki pilləli şirənləşdirmə sxeminin tədqiqi aparılaraq bütün sellərin sərfələri və onların hər birində ionların qatılıqları hesablanmışdır. Membran üzərində kalsium karbonatın yaranma şərtləri təhlil edilmişdir. Bu çöküntünün qarşısını almaq üçün suya verilən turşunun dozası hesablanmışdır. Dəniz suyunun emal prosesinin əsas göstəriciləri olan qatılaşdırma mislinin və şirənləşdirilmiş suyun duzluluğunun turşunun dozasına təsirini əks etdirən empirik düsturlar gətirilmişdir.

RESEARCH OF THE TECHNOLOGICAL CIRCUIT TWO-LEVEL REVERSE OSMOSE DESALINATION WATERS OF THE CASPIAN SEA

DADASHEVA O.O.

The two-level circuit of the reverse osmoses desalination the Caspian water with calculation of charges of all streams and concentration of ions in each of them is considered. Conditions of loss of a carbonate of calcium on membranes are analyzed. The dozes of an acid excluding it scum's are designed. The empirical formulas connecting a doze of an acid with the basic target parameters of process of processing – of salts the freshened water and frequency rate concentrating are resulted.