

УДК 621.165:628.161

**ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ ВЫПАДЕНИЯ КАЛЬЦИЕВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ
ПРИ ОБРАТНООСМОТИЧЕСКОМ ОПРЕСНЕНИИ СОЛОНОВАТЫХ ВОД
АПШЕРОНА****АГАМАЛИЕВ М.М., ИСМАЙЛОВА Д.А., МАМЕДБЕКОВА Р.Г.,
ДЖАВАДОВА Х.А.***Азербайджанская Государственная Нефтяная Академия.*

Дана оценка опасности выпадения кальциевых отложений на мембранах обратноосмотических установок при опреснении подземных солоноватых вод Апшерона. Показано, что наибольшую опасность представляют отложения карбоната кальция. Устранение этой опасности путем подкисления исходной воды приводит к отрицательным значениям индекса Ланжелье пермеата, что свидетельствует о коррозионной агрессивности последнего и должно учитываться при дальнейшей обработке. Изучено влияние селективности мембран и температуры обрабатываемой воды на технологические показатели процесса.

Одна из актуальных задач современной теплоэнергетики связана с разработкой ресурсосберегающих и экологически чистых технологий подготовки добавочной воды котлов ТЭС. В условиях дефицита пресной воды на Апшероне становятся актуальными вопросы использования солоноватых вод региона для указанных целей. Кроме того, в условиях достаточно высокой стоимости пресной воды и переходной экономики на многих предприятиях региона, особенно приватизированных, делается попытка перевода водопотребляющих систем, в первую очередь котельных, на подземные солоноватые воды. Однако повышенное содержание солей, особенно солей жесткости, характерное для подземных вод, не позволяет без соответствующих научно-технических разработок осуществлять перевод существующих водоподготовительных установок (в большинстве случаев это одно и двухступенчатые установки Натрационирования) на новые источники вод.

Анализ показывает, что одним из перспективных путей использования солоноватых вод в тепло- и промэнергетике является их предварительное обратноосмотическое опреснение. Эта технология является энерго-, материало- и ресурсосберегающей. Соответствующие установки – компактны и просты в эксплуатации. Однако для надежной работы обратноосмотических установок (ООУ) необходимо решить ряд задач, среди которых наиболее важными являются предотвращение выпадения отложений карбоната и сульфата кальция на мембранах, - основных рабочих элементах этих установок [1].

Настоящая статья посвящена анализу физико-химических показателей подземных солоноватых вод Апшерона и исследованию условий выпадения карбоната и сульфата кальция на мембранах при обратноосмотическом опреснении этих вод.

В таблице 1 приведен ионный состав солоноватых подземных и артезианских вод, характерных для отдельных районов данного полуострова.

Как видно из таблицы объектом исследований являются воды с солесодержанием от 1,6 до 4,5 г/л, жесткостью от 2,2 до 26 мг-экв/л. По классификациям, которые приводятся в литературе, эти воды относятся к слабосолевым (1÷3 г/л) и солевым (3÷5 г/л). По жесткости около 30% этих вод относятся к водам с низкой жесткостью (3÷6 мг-экв/л), 20% - к жестким водам (6÷9 мг-

экв/л) и 50% - к водам с высокой жесткостью (>9 мг-экв/л). По наиболее широко используемой классификации О.К.Алёкина рассматриваемые воды относятся преимущественно к водам сульфатного класса, натриевой группы, второго типа [2].

Известно, что источником образования CaCO_3 в ООУ являются бикарбонат ионы (при наличии соответствующего количества ионов кальция). Содержание этих ионов в рассматриваемых водах колеблется в довольно широких пределах: от 1,8 до 11 мг-экв/л. По величине рН данные воды относятся преимущественно к слабощелочным (8÷10).

С точки зрения выбора технологии очистки воды перед обратноосмотическим опреснением с целью предотвращения выпадения карбоната и сульфата кальция, большой интерес представляет анализ данных вод по таким показателям, как $\text{Na}^+ / (\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ и $\text{Cl}^- / (\text{SO}_4^{2-} + \text{HCO}_3^-)$. Как следует из таблицы 1, для 13 типов вод (номера 1,3÷13, 16) указанное соотношение катионов превышает 2. Это, в перспективе, делает возможным разработку экологически чистых технологий обратноосмотического опреснения с предварительным Na-катионированием и использованием остаточных рассолов ООУ (собственных солей натрия исходной воды) для регенерации катионита [3]. Соотношение же анионов превышает 2 лишь для двух типов вод (6:16). Поэтому заведомо можно считать неприемлемой технологию предварительного хлор-анионирования с использованием остаточных рассолов ООУ в качестве регенерата.

Таблица 1

Ионный состав подземных вод Апшерона.

№	Месторождение источника	Ca	Mg	Na	Cl	SO ₄	HCO ₃	pH	С г/л
		мг-экв/л							
1	Шувеляны	7,6	6,0	36	7,2	33	9,4	8,2	3,46
2	Кишлы	10,5	13	6,9	6,5	19,3	4,6	8,1	1,96
3	Баладжары	0,4	2,22	38,74	18,05	12,31	11,0	8,4	2,83
4	Баку (С.Вургун)	1,0	7,06	63,8	42,3	24,56	5,0	7,8	4,56
5	Новханы	2,64	5,5	32,5	20,7	13,94	6,0	7,7	2,6
6	Аэропорт	3,74	6,08	23,73	24,82	6,93	1,8	6,3	2,02
7	Бузовны	5,2	0,85	22,26	13,63	7,28	7,4	8,0	1,91
8	Фатмай-Пиршаги	1,89	4,02	34,57	21,14	12,54	5,8	7,6	2,63
9	Сарай	0,8	1,4	49,47	14,7	32,77	4,2	9,1	3,52
10	Новханы	0,5	2,93	20,32	10,26	7,49	6,0	8,4	1,6
11	Маштаги	1,5	3,28	24,52	4,56	18,74	6,0	8,2	2,06
12	Фатмай	1,89	4,02	34,57	21,14	13,54	5,8	7,6	2,63
13	Гала	1,6	6,49	41,96	22,56	23,3	4,2	8,2	3,25
14	Бинагады	8,08	11,83	35,05	11,84	37,12	6,0	8,6	3,68
15	Новханы	13,77	12,25	18,9	5,63	33,29	6,0	8,0	3,02
16	Тексун	7,6	5,9	35,57	33	6,67	9,4	8,0	3,1
17	ГРЭС «Şimal» 1	7,0	8,3	5,66	4,39	12,73	3,84	8,4	1,37
18	ГРЭС «Şimal» 2	5,2	11,6	9,43	5,42	16,56	4,25	7,75	1,63
19	ГРЭС «Şimal» 3	5,3	13,7	18,42	18,02	16,9	2,5	7,7	1,92
20	ГРЭС «Şimal» 4	2,2	7,8	11,48	7,75	10,43	3,3	7,8	1,56

Примечание: 1, 2, 3, 4 - условные обозначения колодцев

Согласно литературным данным, наиболее широко применяемым методом предотвращения выпадения карбоната кальция в ООУ является подкисление. В этой связи нами рассмотрены вопросы углекислотного равновесия и расчета дозы кислоты по методике [4]. При этом доля концентрата ООУ (α) варьировалась в пределах 0,2÷0,35, что наиболее характерно для обработки солоноватых вод. В ходе расчетов

определялись следующие показатели: ионная сила исходной воды; ионный состав концентрата, а также его ионная сила; величина pH концентрата (pH_k) и равновесное значение pH ($pH_{s(k)}$); индекс Ланжелье (I_k), по величине которого можно судить об опасности выпадения $CaCO_3$ на мембранах. Как известно последний выпадает при $I_k > 0$ [4].

Значение индекса Ланжелье рассчитывалось по формуле:

$$I_k = pH_{s(k)} - pH_k \quad (1)$$

Для всех типов вод с $I_k > 0$ определялась доза кислоты (D_k), обеспечивающая снижение I_k до нуля.

$$D_k = \frac{A - \sqrt{A^2 - 4B}}{2} \quad (2)$$

где

$$A = 2Щ_0 + \frac{K_1 PP_{CaCO_3} \cdot \alpha^{(R_{Ca^{2+}} + 2R_{HCO_3^-})}}{K_2 C_{Ca(0)}^{2+}} \cdot 10^{\frac{3\sqrt{\mu'_k}}{1+1,5\sqrt{\mu'_k}}} \quad (3)$$

$$B = Щ_0^2 + \frac{PP_{CaCO_3} \cdot \alpha^{(R_{Ca^{2+}} + 2R_{HCO_3^-})}}{K_2 C_{Ca(0)}^{2+}} \cdot Щ_0 \cdot 10^{-pH_0 + \frac{3\sqrt{\mu'_k}}{1+1,5\sqrt{\mu'_k}} - \frac{0,5\sqrt{\mu_0}}{1+1,5\sqrt{\mu_0}}} \quad (4)$$

здесь $Щ_0$ - содержание бикарбонат-ионов в исходной воде, моль/л; K_1 и K_2 - константы диссоциации угольной кислоты на первой и второй ступенях; PP_{CaCO_3} - произведение растворимости $CaCO_3$; R - селективность мембран; $C_{Ca(0)}$ - концентрация ионов кальция в исходной воде, моль/л; μ_0 и μ'_k - ионные силы исходной воды и подкисленного концентрата, моль/л; pH_0 - pH исходной воды.

Поскольку μ'_k зависит от дозы кислоты, то расчет выполнялся методом последовательного приближения и в первом приближении μ'_k принимался равным μ_k . На основании рассчитанной дозы кислоты уточнялся ионный состав подкисленной воды. С учетом преимущественного использования H_2SO_4 , содержание сульфат-ионов определялось по формуле:

$$C_{SO_{4(0)}^{2-}} = C_{SO_{4(0)}^{2-}} + 0,5D_k, \text{ моль/л} \quad (5)$$

По известному ионному составу подкисленной воды, для оценки опасности выпадения сульфата кальция на мембранах, рассчитывалась также кратность превышения произведения растворимости сульфата кальция (K_{CaSO_4}) по методике, приведенной в работе [5]. Условием выпадения сульфата кальция является $K_{CaSO_4} > 1$.

Расчет ионного состава концентрата и пермеата (фильтрата) выполнялся по формулам [1]:

$$\frac{C'_{i(k)}}{C_{i(0)}} = \alpha^{-R} \quad (6)$$

$$\frac{C'_{i(\phi)}}{C_{i(0)}} = \frac{1 - \alpha^{1-R}}{1 - \alpha} \quad (7)$$

где $C'_{i(0)}$ и $C'_{i(\phi)}$ - концентрации ионов в подкисленной исходной воде и пермеате, моль/л.

По известному составу пермеата определялись величины фактического и равновесного значения pH (pH'_{ϕ} и $pH_{s(\phi)}$), а по их разности – индекс Ланжелье фильтрата.

Расчеты были выполнены на ЭВМ в соответствии с блок схемой, приведенной на рис.1. В расчетах селективность мембран принималась $R=0,96$, температура воды 20°C и в соответствии с ними $K_1, K_2, PP_{\text{CaCO}_3}$ и произведение растворимости сульфата кальция - PP_{CaSO_4} [6].

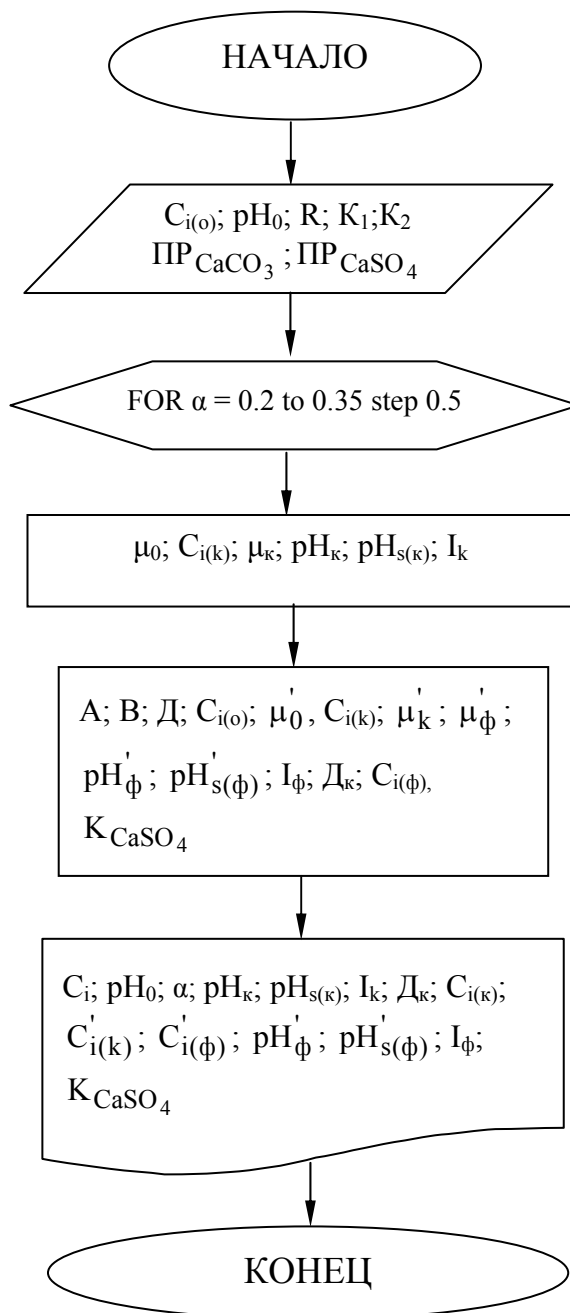


Рис.1

Результаты расчетов показали, что только для одного источника воды (№6) индекс Ланжелье имеет отрицательное значение (-0,204 при $\alpha=0,25$), а для остальных данный индекс положителен и изменяется в пределах от 1,01 до 3,0. Величина кратности превышения произведения растворимости сульфата кальция в концентрате превышает единицу лишь для шести источников. Значения этого показателя изменяются от 0,04 до 4,9. По гистограммам, приведенным на рис.2, можно оценить плотности распределения значений I_k и K_{CaSO_4} для всех рассматриваемых источников. При ранжировании весь диапазон изменений этих показателей был разбит на 10 поддиапазонов с $\Delta I_k = 0,2$ и $\Delta K_{CaSO_4} = 0,5$. Согласно рис.2, выделяются три участка с высокими значениями I_k (2,4,8), на долю которых приходится 60% источников. Это свидетельствует о высокой степени опасности выпадения карбоната кальция. Что касается сульфата кальция, то для 70% источников значения K_{CaSO_4} оказывается ≤ 1 (диапазоны 1;2). Таким образом, при обратноосмотическом опреснении рассматриваемых вод наибольшую опасность представляет карбонат кальция.

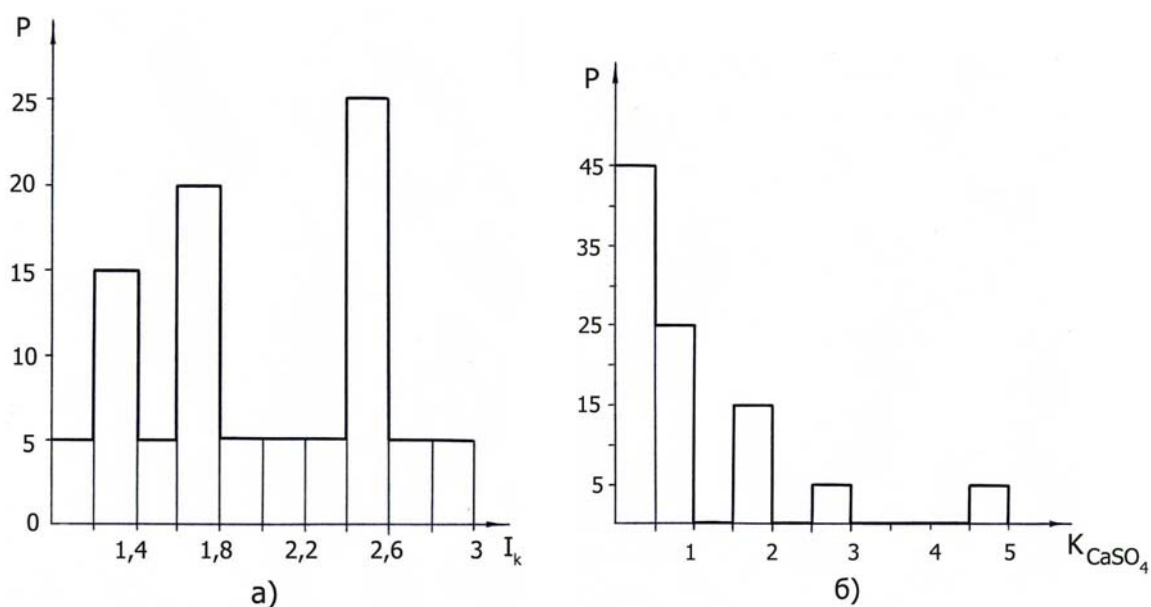


Рис.2

Гистограммы плотностей распределения I_k (а) и K_{CaSO_4} (б)

В таблице 2 приведены некоторые результаты расчетов для 10 вод, которые охватывают весь диапазон изменения индекса Ланжелье.

Анализ этих данных показывает, что, в зависимости от величины α , при одноступенчатом опреснении солесодержание пермеата изменяется от 90 до 350 мг/л. Повышение α от 0,2 до 0,3 способствует снижению солесодержания на 7÷8%. Жесткость пермеатов находится в пределах 0,1-1,8 мг-экв/л, с кальциевой составляющей 0,02-0,75 мг-экв/л. Пермеат характеризуется также достаточно низким содержанием остаточной щелочности – от 0,1 до 0,6 мг-экв/л.

Таблица 2.

Результаты расчетов показателей обратноосмотического опреснения солоноватых вод.

Источники по табл.1	$\alpha = 0,2$							$\alpha = 0,25$							$\alpha = 0,3$						
	I _к	D _к	C _{Ca(ф)}	Ж _ф	Ш _ф	I _ф	C _ф	I _к	D _к	C _{Ca(ф)}	Ж _ф	Ш _ф	I _ф	C _ф	I _к	D _к	C _{Ca(ф)}	Ж _ф	Ш _ф	I _ф	C _ф
2	2,6	3,1	0,8	1,8	0,11	-4,6	149	2,4	2,8	0,75	1,6	0,12	-4,5	138	2,2	2,5	0,7	1,6	0,14	-4,4	129
3	1,9	3,8	0,03	0,2	0,56	-4,7	153	1,7	2,9	0,03	0,18	0,58	-4,6	142	1,5	2,2	0,02	0,17	0,59	-4,5	133
4	1,2	1,4	0,07	0,6	0,3	-4,6	351	1,0	0,9	0,07	0,6	0,3	-4,5	324	0,8	0,7	0,06	0,5	0,3	-4,4	303
7	2,5	5,1	0,4	0,5	0,2	-4,7	143	2,3	4,5	0,3	0,4	0,2	-4,6	132	2,1	4,0	0,3	0,4	0,3	-4,5	124
8	1,5	2,7	0,14	0,5	0,2	-4,7	201	1,3	2,2	0,13	0,4	0,3	-4,6	186	1,1	1,7	0,12	0,4	0,3	-4,5	174
9	2,4	0,9	0,06	0,2	0,3	-4,6	272	2,2	0,7	0,05	0,2	0,3	-4,5	252	2,0	0,5	0,05	0,1	0,2	-4,4	235
11	2,1	2,7	0,1	0,4	0,3	-4,7	157	1,8	2,1	0,1	0,3	0,3	-4,6	146	1,6	1,7	0,1	0,3	0,3	-4,5	136
14	3,0	3,9	0,6	1,6	0,2	-4,6	282	2,8	3,4	0,6	1,2	0,2	-4,5	260	2,6	3,0	0,5	1,3	0,2	-4,3	244
18	2,8	2,4	0,5	1,2	0,1	-4,7	104	2,5	2,1	0,5	1,1	0,2	-4,6	96	2,8	1,9	0,5	1,0	0,1	-4,5	90
19	1,7	1,2	0,4	1,5	0,1	-4,7	177	1,4	0,9	0,4	1,4	0,1	-4,6	163	1,2	0,8	0,4	1,3	0,1	-4,5	153

Примечание: D_к, C_{Ca(ф)}, Ж_ф, Ш_ф-мг-экв/л; C_ф-мг/л.

Обращает на себя внимание тот факт, что индексы Ланжелье пермеатов имеют отрицательные значения, причем достаточно высокие по модулю. Это свидетельствует о высокой коррозионной агрессивности пермеата. Данный фактор очень важен и должен учитываться при выборе условий дальнейшей обработки и использования пермеата. Необходимо либо его декарбонизация, либо подщелачивание. Оценка пермеата по карбонатному индексу ($C_{Ca(ф)} \cdot C_{HCO_3(ф)}$), показывает, что значения этого показателя находятся в пределах 0,01-0,4 (мг-экв/л)². Воды с такими карбонатными индексами могут быть успешно использованы в качестве добавочной воды теплосетей и систем оборотного охлаждения. Что касается питания котлов предприятий промышленной энергетики и тепловых электрических станций, то пермеаты должны быть подвергнуты глубокому умягчению в случае питания котлов низкого и среднего давления и обессоливанию - при питании котлов среднего и высокого давления.

Согласно литературным данным, в последние годы стали осваиваться мембраны с селективностью до 99,5. В этой связи нами было исследовано влияние селективности мембран на технологические показатели процесса обратноосмотического опреснения на примере источника №16 при двух значениях α : 0,2 и 0,3 (таблица 3).

Таблица 3.

Влияние селективности мембран на показатели процесса (на примере источника №16).

Показатели	α	R			
		0,96	0,97	0,98	0,99
I_k	0,2	2,68	2,69	2,71	2,72
$D_{л}$		6,79	6,78	6,77	6,76
$C_{Ca(ф)}$		0,59	0,45	0,30	0,15
$Ж_{ф}$		1,05	0,79	0,53	0,27
$Щ_{ф}$		0,21	0,16	0,11	0,05
C_k		14,5	14,7	14,9	15,2
$C_{ф}$		233	176	118	59
I_k		0,3	2,26	2,28	2,29
$D_{л}$	5,59		5,59	5,58	5,57
$C_{Ca(ф)}$	0,51		0,38	0,26	0,13
$Ж_{ф}$	0,90		0,68	0,46	0,23
$Щ_{ф}$	0,26		0,19	0,13	0,06
C_k	9,8		9,9	10,1	10,2
$C_{ф}$	202		152	102	51

Примечание: D_k , $C_{Ca(ф)}$, $Щ_{ф}$, $Ж_{ф}$ – мг-экв/л; C_k – г/л; $C_{ф}$ – мг/л.

Как следует из полученных данных, повышение селективности мембран оказывает существенное влияние лишь на показатели качества пермеата. В частности, солесодержание и жесткость пермеата снижаются примерно в 4÷5 раз. Несмотря на возможность более глубокого умягчения и опреснения воды, они не могут быть использованы для питания котлов, то есть сохраняется необходимость в дополнительной обработке пермеата. Как известно, на ГРЭС «Şimal» дополнительная обработка пермеата ООУ осуществляется на фильтрах смешанного действия с получением обессоленной воды с электропроводностью около 2 мкСм/см. В целом же выбор технологии обработки пермеата зависит от параметров работы котлов и является предметом отдельных исследований.

Было исследовано также влияние температуры исходной воды на технологические показатели процесса. Некоторые их результаты, на примере источника №1 при значении $\alpha=0,2$, приведены на рис. 3.

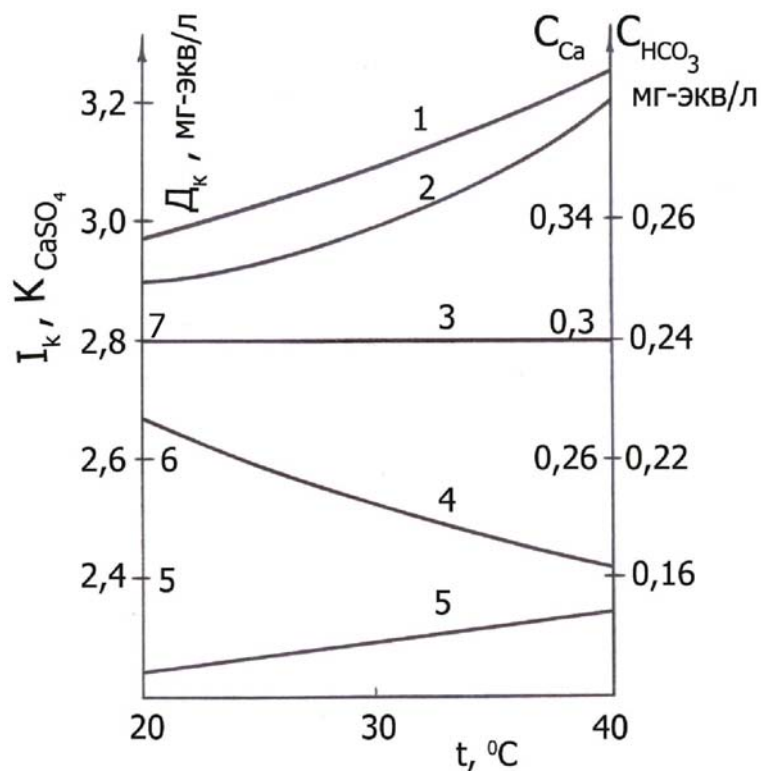


Рис.3

Влияние температуры на некоторые показатели процесса

1 – D_k ; 2 – I_k ; 3 – C_{Ca} ; 4 – $C_{HCO_3(ф)}$; 5 – K_{CaSO_4} .

Из полученных результатов следует, что повышение температуры обрабатываемой воды в целом слабо влияет на показатели процесса. Наблюдается некоторое повышение индекса Ланжелье (~10%) и соответствующего значения дозы кислоты. При неизменном содержании кальция в пермеате прогнозируется небольшое снижение концентрации бикарбонат ионов и повышение кратности пересыщенности концентрата по сульфату кальция.

Таким образом, исследование условий обратноосмотического опреснения солоноватых вод Апшерона с точки зрения оценки опасности выпадения кальциевых отложений на мембранах показывает, что наибольшую опасность представляет отложения карбоната кальция. Лишь для некоторых источников существует также опасность выпадения на мембранах ООУ сульфата кальция. Традиционное подкисление исходной воды устраняет опасность выпадения карбоната кальция, вместе с тем, обуславливает высокую коррозионную агрессивность опресненной воды, что должно обязательно учитываться при выборе технологии дальнейшей её обработки с целью использования в тепло- и промэнергетике. Необходимость дополнительной очистки воды сохраняется даже при использовании высокоселективных мембран.

Следует отметить, что результаты настоящих исследований представляют интерес, главным образом, с точки зрения общей оценки возможности использования широкого класса солоноватых вод Апшерона для технического водоснабжения промпредприятий и ТЭС. Решение же конкретных задач по использованию заданного источника и условий применения обработанной воды потребует проведения дополнительных исследований.

1. *Карелин Ф.Н.* Обессоливание воды обратным осмосом. М.: Стройиздат, 1988, 208с.
2. *Алекин О.А.* Основы гидрохимии. – Л.: Гидрометеоздат, 1970. – 444 с.
3. *Фейзиев Г.К.* Высокоэффективные методы умягчения и обессоливания воды. М.: Энергоатомиздат, 1988, 192с.
4. *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.
5. *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.
6. *Громогласов А.А* и др. Водоподготовка: Процессы и аппараты. Под ред. О.И.Мартыновой. – М.:Энергоатомиздат., 1990. – 272 с.

ABŞERONUN ŞORAN SULARININ ƏKS-OSMOSLU ŞİRİNLƏŞDİRİLMƏSİ PROSESİNDƏ KALSİUMLU BİRLƏŞMƏLƏRİN ÇÖKMƏ ŞƏRTLƏRİNİN TƏDQIQI

**AĞAMALIYEV M.M. İSMAYILOVA J.A., MƏMMƏDBƏYOVA R.H.,
CAVADOVA X.A.**

Abşeronun yeraltı şoran sularının əks-osmos qurğularında şirinləşdirilməsi zamanı membranlar üzərində kalsium birləşmələrinin çökmə təhlükəsi qiymətləndirilmişdir. Göstərilmişdir ki, kalsium karbonatının çökmə təhlükəsi daha yüksəkdir. Bunun qarşısını almaq üçün xam suyun turşulaşdırılması şirinləşdirilmiş suyun (permeatın) Lancelye indeksinin mənfi qiymətlərinə gətirib çıxarır. Bu da permeatın korroziya baxımından aqressiv olduğunu göstərir və növbəti emal mərhələlərində nəzərə alınmalıdır. Membranların selektivliyinin və xam suyun temperaturunun texnoloji prosesin göstəricilərinə təsiri öyrənilmişdir.

RESEARCH OF CONDITIONS OF LOSS CALSIUM ADJOURNMENT AT REVERSE OSMOSSES DESALINATION SALTISH WATERS APSHERON.

**AGAMALIYEV M.M., ISMAYILOVA D.A., MAMEDBEKOVA R.G.,
DJAVADOVA X.A.**

The estimation of danger of losses calcium adjournment on membranes reverse osmoses installations is given at desalination of the Apsheron underground saltish waters. It is shown, that the greatest danger is represented with adjournment of a carbonate of calcium. Elimination of this danger by initial water results in negative values of index Lanjelye permeats, that testifies to corrosion aggression of the last and it should be taken into account at the further processing. Influence of selectivity of membranes and temperatures of process able water on technological parameters of process is investigated.