

УДК 621.165:628.161

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ ТЕХНОЛОГИЙ ОБРАТНООСМОТИЧЕСКОГО ОПРЕСНЕНИЯ СОЛОНОВАТЫХ ВОД ПРИ ПОДГОТОВКЕ ДОБАВОЧНОЙ ВОДЫ КОТЛОВ ТЭС

АХМЕДОВА Д.А., МАМЕДБЕКОВА Р.Г., ДЖАВАДОВА Х.А.

Азербайджанская Государственная Нефтяная Академия.

На примере основных источников подземных соленых вод Апшерона с содержанием 1,6÷4,5 г/л исследованы качественные показатели пермеатов обратноосмотических опреснительных установок, характеризующихся высокой экологичностью. Показано, что при решении проблемы предотвращения выпадения отложений карбоната кальция на мембранах методом подкисления исходной воды в зависимости от её ионного состава, содержание пермеата находится в пределах 0,09÷0,35 г/л. При этом он характеризуется отрицательными значениями индекса Ланжелье, что является показателем коррозионной агрессивности и должно учитываться при дальнейшем использовании и обработке этой воды

Дефицит пресной воды на Апшероне и наличие здесь значительных ресурсов природных минерализованных вод, включая морскую и подземные соленые воды, делает актуальным использование последних в технических целях, в частности для подготовки добавочной воды котлов ТЭС. Одним из основных направлений использования соленых вод в промышленности является опреснение на основе обратноосмотической технологии [1]. Для последней характерны низкие затраты энергии, компактность установки, простота её эксплуатации и экологическая чистота. В свою очередь надежная и экономичная работа обратноосмотических установок (ООУ) зависит от решения ряда задач, среди которых наиболее важным является предотвращение выпадения кальциевых отложений на мембранах [2].

Анализ литературных данных и исследования в этой области показывают, что для мембранного опреснения соленых вод Апшерона наибольшую опасность представляют выпадения отложений CaCO₃. Для предотвращения этого явления широкое применение получил метод подкисления опресняемой воды [3].

Настоящие исследования посвящены оценке качественных показателей пермеата (фильтрата) ООУ, при предотвращении выпадения CaCO₃ методом подкисления. В исследованиях охвачены 20 источников подземных соленых вод, характеризующих отдельные регионы Апшерона. Анализ ионного состава этих вод показал, что их содержание изменяется в пределах 1,6÷4,5 г/л, жесткость 2,2÷26 мг-экв/л, бикарбонатная щелочность 1,8÷11 мг-экв/л и pH 7,7÷8,6.

В работах [4,5] приведена методика расчета дозы кислоты, вводимой в исходную воду и обеспечивающей нулевое значение индекса Ланжелье (показатель предотвращения выпадения CaCO₃) в концентрате. При этом pH фильтрата подкисленной воды предлагается рассчитывать по формуле:

$$pH_{\phi} = \lg[\text{Щ}_0 - D] - \lg \left[10^{-pH_0} \cdot f_{\text{HCO}_3(0)} \cdot \text{Щ}_0 + K_1 \cdot D \right] - 0,5 \frac{\sqrt{\mu_{\phi}}}{1 + 1,5 \sqrt{\mu_{\phi}}} - \lg \frac{1 - \alpha}{1 - \alpha^{1-R}} \quad (1)$$

где pH_φ – pH пермеата при подкислении исходной воды ООУ; Щ₀ – щелочность исходной воды, моль/л; D – доза кислоты, моль/л; pH₀ – pH исходной воды; f_{HCO₃(0)} – коэффициент активности ионов HCO₃ в исходной воде после подкисления; K₁ –

константа диссоциации угольной кислоты по первой ступени; μ_{ϕ} - ионная сила пермеата, моль/л; α - доля концентрата ООУ; R – селективность мембран.

Равновесное значение рН фильтрата ($\text{pH}_{\phi(s)}$) может быть рассчитано по формуле:

$$\text{pH}_{\phi(s)} = \lg \frac{\text{PP}_{\text{CaCO}_3}}{K_2 \cdot C_{\text{Ca}(\phi)} \cdot \text{Щ}_{\phi}} + \frac{2,5\sqrt{\mu_{\phi}}}{1 + 1,5\sqrt{\mu_{\phi}}} \quad (2)$$

где $\text{PP}_{\text{CaCO}_3}$ - произведение растворимости CaCO_3 ; K_2 – константа диссоциации угольной кислоты по второй ступени; $C_{\text{Ca}(\phi)}$ – концентрация кальция в пермеате, моль/л; Щ_{ϕ} – щелочность пермеата, моль/л.

При этом

$$C_{\text{Ca}(\phi)} = \frac{C_{\text{Ca}(0)} \cdot (1 - \alpha^{1-R})}{1 - \alpha}, \text{ моль/л} \quad (3)$$

$$\text{Щ}_{\phi} = \frac{(\text{Щ}_0 - \text{Д}) \cdot (1 - \alpha^{1-R})}{1 - \alpha}, \text{ моль/л} \quad (4)$$

где $C_{\text{Ca}(0)}$ – концентрация кальция в исходной воде, моль/л.

Индекс Ланжелье (I) пермеата, по величине которой можно судить о коррозионных свойствах полученной воды, рассчитывается по известной формуле:

$$I = \text{pH}_{\phi(s)} - \text{pH}_{\phi} \quad (5)$$

Расчеты по приведенной методике были выполнены для 20 источников. В таблице 1 приведены результаты расчетов для выборки из 10 источников, которые характеризуют весь класс исследуемых вод. Расчеты выполнены для двух значений α : 0,2 и 0,3. Селективность мембран принималась равной 96%, температура воды – 20⁰С. В соответствии с этой температурой из справочной литературы принимались значения $\text{PP}_{\text{CaCO}_3} = 0,51 \cdot 10^{-8}$; $K_1 = 4,05 \cdot 10^{-7}$; $K_2 = 4,2 \cdot 10^{-11}$. Ионные силы пермеатов и коэффициенты активностей бикарбонат-ионов рассчитывались по известным формулам [6], а доза кислоты определялась по методике [4].

Как следует из результатов расчетов, при принятых условиях опресненная вода (пермеат, фильтрат) характеризуется остаточным солесодержанием 0,09-0,35 г/л. При этом значения рН пермеатов оказываются значительно ниже их равновесных величин. Поэтому индекс Ланжелье характеризуется отрицательными значениями, причем достаточно высокими по модулю. Известно, что это является показателем высокой коррозионной агрессивности пермеата и обязательно должно учитываться при его исследовании и дальнейшей обработке.

Отметим, что в настоящее время на установке обратноосмотического опреснения колодезной воды, на ГРЕС «Şimal», используется метод отдувки диоксида углерода из пермеата в декарбонизаторе. Альтернативным методом устранения коррозионной агрессивности пермеата считается его подщелачивание раствором NaOH. В этой связи нами были изучены вопросы расчета дозы щелочи. В литературе приводится весьма сложный метод расчета дозы щелочи, основанный на использовании специальных номограмм [7]. Согласно этой методике, доза щелочи рассчитывается по формуле:

$$D_{\text{щ}} = 10^3 (\chi + \xi + \chi \cdot \xi) C_{\text{HCO}_3(\phi)}, \text{ мг-экв/л} \quad (6)$$

где $\chi = f(\text{pH}_{\phi})$ и $\xi = f(\text{pH}_{\phi(s)})$ - коэффициенты, определяемые по указанным номограммам.

Следует отметить, что использование номограмм в многовариантных расчетах с применением ЭВМ сопряжено с определенными сложностями. Для обеспечения

Таблица 1

№	Месторождение источника	Ca	Mg	Na	Cl	SO ₄	HCO ₃	pH ₀	C ₀ г/л	α = 0,2					α = 0,3				
		мг-экв/л								C _ф г/л	D _к	pH _ф	pH _{ф(s)}	I _ф	C _ф г/л	D _к	pH _ф	pH _{ф(s)}	I _ф
1	Кишлы	10,5	13	6,9	6,5	19,3	4,6	8,1	1,96	0,15	3,1	4,9	9,6	- 4,6	0,13	2,5	5,1	9,5	- 4,4
2	Баладжары	0,4	2,22	38,74	18,05	12,3	11,0	8,4	2,83	0,15	3,8	5,5	10,3	- 4,7	0,13	2,2	5,8	10,3	- 4,5
3	Баку (С.Вургун)	1,0	7,06	63,8	42,3	24,36	5,0	7,8	4,56	0,35	1,4	5,6	10,2	- 4,6	0,30	0,7	5,8	10,2	- 4,4
4	Бузовны	5,2	0,85	22,26	13,63	7,28	7,4	8,0	1,91	0,14	5,1	4,9	9,6	- 4,7	0,12	4,0	5,1	9,6	- 4,5
5	Фатмаи- Пиршаги	1,89	4,02	34,57	21,14	12,54	5,8	7,6	2,63	0,2	2,7	5,3	9,9	- 4,7	0,17	1,7	5,4	9,9	- 4,5
6	Сарай	0,8	1,4	49,47	14,7	32,77	4,2	8,6	3,52	0,27	0,9	5,7	10,4	- 4,6	0,23	0,5	5,9	10,4	- 4,4
7	Маштаги	1,5	3,28	24,52	4,56	18,74	6,0	8,2	2,06	0,16	2,7	5,3	10	- 4,7	0,14	1,7	5,6	10,0	- 4,5
8	Бинагади	8,08	11,8	35,05	11,84	37,12	6,0	8,6	3,68	0,28	3,9	4,9	9,5	- 4,6	0,24	3,0	5,2	9,5	- 4,3
9	ГРЭС «Şimal»1	5,2	11,6	9,43	5,42	16,56	4,25	7,75	1,63	0,1	2,4	5,1	9,8	- 4,7	0,09	1,9	5,3	9,8	- 4,5
10	ГРЭС «Şimal»2	5,3	13,7	18,42	18,02	16,9	2,5	7,7	1,92	0,17	1,2	5,2	9,9	- 4,7	0,15	0,8	5,4	9,9	- 4,5

Примечание: 1,2 – условные обозначения колодцев.

решения подобных задач, методом наименьших квадратов, нами были определены аппроксимирующие выражения указанных зависимостей:

$$\chi = 10^{6,3-0,985 \cdot \text{pH}_\phi} \quad (7)$$

$$\xi = 0,155(\text{pH}_{\phi(s)})^2 - 2,68 \cdot \text{pH}_{\phi(s)} + 11,6 \quad (8)$$

Расчет дозы кислоты щелочи предлагается выполнять на основании формул (6), (7) и (8). В таблице 2 приведены результаты расчетов дозы щелочи в номограмном (D_n) и аналитическом (D_a) вариантах. Как видно из результатов сравнительных расчетов, в среднем отклонения между аналитическими и номограмными вариантами расчета дозы щелочи не превышают 5%, что вполне приемлемо для практических целей.

Таблица 2

Сравнительные расчеты номограмного и аналитического вариантов определения дозы щелочи

№	Показатели	Номера источников по таблице 1									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	D_n , Мг-экв/л	<u>3,58</u>	<u>5,55</u>	<u>2,24</u>	<u>5,7</u>	<u>3,6</u>	<u>1,6</u>	<u>3,9</u>	<u>4,43</u>	<u>3,2</u>	<u>1,85</u>
		3,09	3,72	1,43	4,9	2,68	0,88	2,7	4,0	2,3	1,23
2	D_a , Мг-экв/л	<u>3,77</u>	<u>5,89</u>	<u>2,39</u>	<u>6,12</u>	<u>3,99</u>	<u>1,67</u>	<u>3,78</u>	<u>4,66</u>	<u>3,3</u>	<u>1,74</u>
		3,0	3,62	1,47	4,87	2,78	0,94	2,51	3,68	2,4	1,21
3	ΔD , %	<u>5,0</u>	<u>5,8</u>	<u>6,3</u>	<u>6,9</u>	<u>9,7</u>	<u>4,2</u>	<u>3,1</u>	<u>4,9</u>	<u>3,0</u>	<u>5,9</u>
		2,9	2,7	2,7	0,6	3,6	6,4	7,0	8,0	4,1	1,6

Примечание: числитель $\alpha = 0,2$, знаменатель $\alpha = 0,3$.

Анализ данных таблицы показывает, что для устранения коррозионной агрессивности пермеата ООУ, в зависимости от состава, требуемый расход щелочи составляет $1,67 \div 6,12$ мг-экв/л и уменьшается с повышением α . В расчете на исходные количества обрабатываемой воды требуемый часовой расход 100%-ой NaOH может быть рассчитан по формуле:

$$G_{\text{щ}} = \frac{G_0(1 - \alpha^{1-R})}{1 - \alpha} \cdot d_{\text{щ}} \cdot \Xi_{\text{щ}} \cdot 10^{-3}, \text{ кг/ч} \quad (9)$$

где G_0 – расход опресняемой воды, м³/ч; $\Xi_{\text{щ}}$ – эквивалентная масса NaOH.

Результаты настоящих исследований рекомендуется использовать для научно обоснованного выбора метода снижения коррозионной агрессивности пермеата ООУ, в частности, для сравнения со способом отдувки диоксида углерода в декарбонизаторах с химическим связыванием этого газа едким натрием.

Одноступенчатым обратнoсмотическим опреснением подземных солоноватых вод Апшерона с солесодержанием $1,6 \div 4,5$ г/л может быть получена опресненная вода с конверсией 70-80% и солесодержанием этой воды $0,09-0,35$ г/л. Установлено, что подкисление исходной воды с целью предотвращения отложений карбоната кальция на мембранах приводит к высокой коррозионной агрессивности пермеата, вследствие того, что молекулы углекислого газа практически не задерживаются мембранами и попадают в пермеат. Для устранения коррозионной агрессивности пермеата путём его подщелачивания предложена эмпирическая формула, которая с достаточно высокой точностью аппроксимирует результаты известного номограмного метода расчета дозы щелочи. Вместе с тем, предложенный аналитический метод более рационален для выполнения многовариантных расчетов с применением ЭВМ, в котором возникает необходимость при решении задач по выбору оптимальной технологии обработки пермеата, для подготовки добавочной воды котлов ТЭС, например, при сравнении методов отдувки и подщелачивания.

1. *Фейзиев Г.К.* Высокоэффективные методы умягчения и обессоливания воды. М.: Энергоатомиздат, 1988, 192с.
2. *Слесаренко В.Н.* Опреснение морской воды. – М.: Энергоатомиздат, 1991 – 278 с.
3. *Карелин Ф.Н.* Обессоливание воды обратным осмосом. М.: Стройиздат, 1988, 208с.
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. *Карелин Ф.Н., Садыхов Н.Я., Аскерния А.А.* Состояние углекислотной системы при опреснении гиперфильтрацией. //Химия и технология воды. 1984, т.6 №1, с.28 – 31.
6. *Громогласов А.А* и др. Водоподготовка: Процессы и аппараты. Под ред. О.И.Мартыновой. – М.:Энергоатомиздат., 1990. – 272 с.
7. *Клячко В.А., Апельцин И.Э.* Очистка природных вод. – М.: Стройиздат, 1971 – 580 с.

İES-İN QAZANLARININ ƏLAVƏ SUYUNUN HAZIRLANMASINDA ŞORAN SULARIN ƏKS OSMOSLU ŞİRİNLƏŞDİRMƏ TEXNOLOGİYASININ BƏZİ XÜSUSİYYƏTLƏRİNİN TƏDQIQI

ƏHMƏDOVA S.A., MƏMMƏDBƏYOVA R.H., CAVADOVA X.A.

Duzluğu 1,6-4,5 q/l olan Abşeronun yeraltı şoran sularının misalında əks-osmoslu şirinləşdirmə qurğularının permeatlarının keyfiyyət göstəriciləri tədqiq edilmişdir. Göstərilmişdir ki, membranlar üzərində kalsium karbonat çöküntüsünün qarşısı turşulaşdırma üsulu ilə alındıqda xam suyun ion-tərkibindən asılı olaraq alınan permeatın duzluluğu 0,09-0,35 q/l həddində olur. Bundan əlavə permeatın Lanjelye indeksi mənfi qiymətlə xarakterizə olunur ki, bu da onun korroziya baxımından aqressiv olduğunu göstərir. Bu fakt suyun sonrakı mərhələlərdə istifadəsi zamanı nəzərə alınmalıdır.

RESEARCH OF THE SOME FEATURE REVERSE OSMOSIS TECHNOLOGIES OF DESALINATION SALTISH WATERS AT PREPARATION OF HEAT ELECTRICAL STATIONS' ADDITIONAL WATER

AHMEDOVA D.A., MAMEDBEKOVA R.Q., DJAVADOVA X.A.

By the example of the basic sources of underground saltish waters Apsheron with solution 1,6÷4,5 q/l quality indicators permeates reverse osmoses desalination installations are investigated. It is shown, that at the decision of a problem of prevention of loss of adjournment of a carbonate of calcium on membranes a acidation method initial water depending on its ionic structure solution permeate is in limits 0,09÷0,35 q/l. Thus it is characterized by negative values of index Lanjelye that is a parameter of corrosion aggression and it should be taken into account at further use and processing of this water.