

УДК 663.635:628.165

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ БРОСОВОГО ТЕПЛА СИСТЕМЫ ОХЛАЖДЕНИЯ ДИЗЕЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОСТАНЦИИ ДЛЯ ОПРЕСНЕНИЯ МОРСКОЙ ВОДЫ МЕТОДОМ МЕМБРАННОЙ ДИСТИЛЛЯЦИИ

© 2022 г. М. М. Агамалиев^а *, Д. А. Ахмедова^а, О. О. Алиева^а

^аАзербайджанский государственный университет нефти и промышленности, Баку, 1000 Азербайджан

*e-mail: agataliyevm@mail.ru

Поступила в редакцию 23.07.2021 г.

После доработки 05.10.2021 г.

Принята к публикации 08.10.2021 г.

В статье исследуются вопросы повышения эффективности опреснения морской воды методом мембранной дистилляции при использовании низкопотенциального (80–85°C) бросового тепла системы охлаждения дизельной электростанции и предотвращения образования накипи сульфата кальция на мембранах путем наночистотного умягчения части исходной воды. Мембранный модуль интегрированный в систему охлаждения посредством промежуточного циркуляционного контура, подпитываемого смесью умягченной и исходной морской воды, обеспечивает выработку дистиллята и охлаждение теплоносителя. Исследования выполнены методом компьютерной симуляции расчетной модели системы, преобразованной в вычислительную программу, на примере вод Каспийского и Черного морей, с использованием мембранного модуля прямого контакта плоскорамной конструкции. Установлено, что каспийская вода характеризуется высоким потенциалом сульфатного накипеобразования и при подпитке промежуточного контура смесью умягченной и исходной воды в равном соотношении соленосодержание питательной воды мембранного модуля не должно превышать 30 г/дм³, а в случае черноморской воды, даже без умягчения, этот показатель может быть повышен до 95 г/дм³. В обоих случаях достигается высокая конверсия подпиточной воды: 75–80%. Конверсия питательной воды мембранного модуля составляет 5.2–6.8%. Расход энергии связан только с работой насосов. На каждый мегаватт генерируемой электрической мощности приходится выработка 4.9–5.5 т/сут дистиллята (опресненной воды). Исследования носили расчетно-аналитический характер, что делает необходимым дальнейшую экспериментальную проверку полученных результатов.

Ключевые слова: опреснение, бросовое тепло, мембранная дистилляция, наночистота, расчетная модель, компьютерная симуляция

DOI: 10.1134/S2218117222010023

1. ВВЕДЕНИЕ

Экспоненциальный рост численности населения Земли, развитие промышленности, сельского хозяйства, а также ограниченность пресноводных источников (всего 2.5% от общих запасов, большая часть которых находится в виде недоступных ледников), а также ряд других причин привели к возрастающему дефициту пресной воды и обусловили актуальность решения этой проблемы путем опреснения практически неограниченных ресурсов (97.5%) соленых вод — морских, океанских и др. На примере многолетнего опыта таких стран, как Саудовская Аравия, Кувейт, Израиль, Испания и др. можно судить об успешности решения указанной проблемы с использованием различных методов опреснения, из которых наиболее широкое применение нашли мембранные

(обратный осмос — до 65%) и термические (многоступенчатое испарение — до 25%) методы [1].

Общий недостаток известных методов опреснения связан с достаточно высокой стоимостью опресненной воды, обусловленной высокими энергозатратами и капиталовложениями. Эти методы вошли в противоречие также с ужесточившимися экологическими требованиями, поскольку приводят к выбросам больших количеств парниковых газов и сточных вод. В этой связи возрастает актуальность разработки и освоение энергосберегающих, “зеленых” методов опреснения, основанных на использовании нетрадиционных источников энергии: бросового тепла различных производств, солнечной и геотермальной энергии. К числу таких методов опреснения относится метод мембранной дистилляции (МД), ставший в последние 10–15 лет предметом изучения многих исследователей [2].

МД – процесс опреснения, при котором молекулы водяного пара горячей опресняемой воды (40–90°C) переносятся через микропористую гидрофобную мембрану на ее холодную сторону из-за различия парциальных давлений паров воды на этих сторонах, обусловленного перепадом температур. В зависимости от условий конденсации паровой фазы на холодной стороне различают несколько разновидностей модулей мембранной дистилляции (ММД): с прямым контактом (МДПК) – конденсацией паров в результате контакта с холодным потоком пермеата, омывающего мембрану; с конденсацией в воздушном зазоре – в слое воздуха или пермеата, охлаждаемого специальным потоком холодной воды; с конденсацией в отдельном конденсаторе, куда отводится водяной пар путем создания вакуума на холодной стороне или отвод пара осуществляется посредством инертного газа [2].

Наряду с упомянутой возможностью использования низкопотенциального тепла отмечаются такие достоинства МД, как практически 100%-ая селективность мембран, позволяющая получать глубоко обессоленную воду, например, для питания котлов высокого давления без дополнительной обработки, в отличие от обратного осмоса; возможность опреснения вод даже с высоким содержанием (до 100–200 г/дм³); достоинства, характерные для мембранных технологий в целом – модульность, компактность, легкость автоматизации, использование конструкционных материалов из пластмасс и др. К недостаткам, ограничивающим коммерциализацию технологии МД, относятся высокая стоимость мембран, их низкая удельная производительность, накипеобразование и риск смачивания мембран жидкой фазой, подверженность температурной и концентрационной поляризации, а в случае использования традиционных источников энергии также и очень высокие энергозатраты: от нескольких десятков до нескольких сотен кВт ч/м³, в зависимости от конкретных условий [3].

К настоящему времени выполнен ряд исследований по изучению различных аспектов МД опреснения с использованием бросового низкопотенциального тепла систем охлаждения (СО) энергоустановок. В работах [4–6] исследована возможность МД опреснения теплой продувочной воды СО с испарительными градирнями. В [4] предлагается опресненную воду использовать для подпитки системы, что позволит на 29.4% уменьшить расход исходной пресной воды. Согласно расчетам авторов, способ экономичен при стоимости пресной воды >1.067 USD/м³. О технологической осуществимости такого процесса свидетельствуют результаты экспериментальных исследований на модуле с прямой контактной мембранной дистилляцией плоско-рам-

ного типа с полипропиленовой мембраной [5]. По данным этих исследований продувочная вода СО характеризовалась содержанием 4.7 г/л и при кратности концентрирования 3.7–4 на мембране образовывалась накипь, состоящая из CaCO₃, CaSO₄ и CaSiO₃. Селективность мембраны составила 99.95%. В пилотных исследованиях [6] установлена возможность безнакипного концентрирования натуральной продувочной воды градири в 4.5 раз и конверсии 78% продувочной воды, что позволяет сократить расход пресной воды на 37%. При этом расход электроэнергии в 3–4 раза меньше, чем при обратном осмосе. Из-за низкой температуры продувочной воды (35–45°C) в указанных исследованиях предусматривается дополнительный нагрев воды перед МД до 60°C.

Необходимость в предварительном нагреве отпадает при интегрировании МД в системы водяного охлаждения различного рода дизельных агрегатов, характеризующихся более высокими температурами нагретой воды: 65–85°C. В [7] предложен метод опреснения на ММД с использованием тепла из СО морского двигателя для бортовых судов. Расчетами показано, что может быть обеспечена выработка 15 м³/сут пресной воды. Оптимальный диапазон температуры горячей воды на входе в ММД – 65–70°C, охлаждающей воды на выходе – 40°C. По данным [8], на примере использования тепла охлаждающей воды дизельной электростанции (ДЭС) мощностью 5 МВт, разработана установка МД опреснения воды Средиземного моря с 12 модулями, общей производительностью 5 м³/сут. Температура опресняемой воды – 80°C, удельная электропроводность опресненной воды – 29 мкСм/см. Охлаждение ММД – прямое, с использованием морской воды. В аналогичных исследованиях [9], путем численного анализа системы МДПК, показана предпочтительность использования коротких мембран, поскольку при этом повышается массовый поток пермеата, а авторами [10], на примере одноступенчатых модулей МДПК, обоснована целесообразность рекуперации теплоты дистиллята путем использования специального теплообменника для предварительного нагрева исходной воды и даны рекомендации по использованию многоступенчатых установок.

Настоящая статья посвящена дальнейшим исследованиям технологии МД с использованием тепла охлаждающей воды ДЭС модульного типа на примере опреснения вод Каспийского и Черного морей. Часто такие ДЭС используются в приморских регионах как для децентрализованного электро- и теплоснабжения отдельных объектов, так и в составе компонента энергосистемы, поскольку характеризуются высокой маневренностью в плане обеспечения пиковых нагрузок. В частности, одна из таких ДЭС (18 модулей по 16 МВт) в

течении нескольких лет эксплуатируется на Апшеронском полуострове (Азербайджанская Республика). Охлаждение двигателя осуществляется дистиллятом, который циркулирует по замкнутому контуру: “рубашка” охлаждения двигателя – радиаторная градирня. Каспийская вода характеризуется высоким потенциалом сульфатного накипеобразования. Поэтому, в отличие от ранее выполненных работ, исследуется возможность и условия решения сульфатной проблемы путем предварительного умягчения морской воды методом нанофильтрации, который успешно решает эту проблему в обычных системах опреснения океанской и некоторых других соленых вод [11]. В задачи исследований входили также вопросы сравнительного анализа и выбора мембраны, изучения влияния условий организации процесса на тепловую эффективность, удельную площадь поверхности мембраны и др.

Для осуществления процесса МД предусматривается использование модификации МД с прямой контактной конденсацией, как наиболее изученной и близкой к коммерческому применению.

2. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

В типичных системах ДЭС тепло продуктов сгорания с температурой 400–500°C используется в котлах-утилизаторах для теплоснабжения прилегающих объектов, а отвод тепла из “рубашки” охлаждения двигателя осуществляется дистиллятом, который циркулирует в радиаторных градирнях, обдуваемых вентилятором (рис. 1а). Температурный график системы охлаждения двигателя (80–85°C – на выходе и 25–30°C – на входе) создает реальные предпосылки для использования этого низкопотенциального тепла СО с целью опреснения морской воды методом МД.

Согласно предлагаемой схеме (рис. 2) формируется трехконтурная система. Впервомосуществляется отвод тепла из двигателя в теплообменник, во втором, промежуточном контуре – передача этого тепла к ММД посредством циркулирующей горячей питательной воды – G_r . В процессе термической дистилляции и теплопередачи в этом модуле достигается охлаждение питательной воды, часть которой отводится в виде продувки системы ($G_{пр}$). Для восполнения потерь в питательном контуре используется подпиточная вода ($G_{под}$), состоящая из смеси исходной морской воды с долей “у” и умягченной в модуле НФ морской воды с долей (1 – у). На холодной стороне мембраны циркулирует дистиллят (G_x), охлаждаемый в охладителе дистиллята (рис. 2а), либо в воздушных радиаторах (рис. 2б) и, частично, отводимый в виде целевого продукта-дистиллята (G_d). Первая схема предпочтительна для проектирования новых систем, а вторая – для реконструкции действующих.

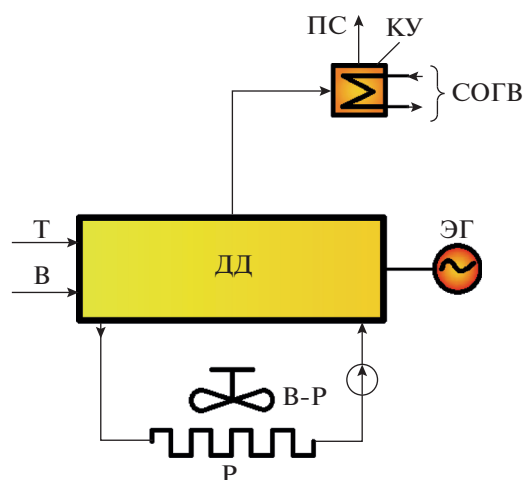


Рис. 1. Принципиальная схема ДЭС с радиаторными градирнями для охлаждения двигателя: Т – топливо; В – воздух; ДД – дизельный двигатель; ЭГ – электрический генератор; КУ – котел-утилизатор; ПС – продукты сгорания топлива; СОГВ – система отопления и горячего водоснабжения; В-Р – вентилятор; Р – радиатор.

В обе системы подается морская вода ($G_{мв}$), отводится концентрат модуля НФ – G_k , а в случае охлаждения дистиллята морской водой – также и сбросная вода – $G_{сб}$.

Исследования были проведены путем компьютерной симуляции расчетной модели предложенной системы. На первом этапе была выбрана расчетная модель, состоящая из трех частей: модели нанофильтрационного умягчения морской воды, модели модуля МД и модели, отражающей условия предотвращения образования накипи $CaSO_4$ на поверхности мембраны. При моделировании процесса нанофильтрационного умягчения предусматривалось использование мембраны марки NF-90, характеризующейся высокой селективностью как по двухвалентным так и по одновалентным ионам. Эта стадия была исследована по компьютерной программе ROSA (Reverse Osmosis System Analysis) [12].

Исследование ММД выполнялось по модели, основанной на критериальном уравнении Нуссельта и соответствующей методике, приведенной в [13, 14]. Предусматривалось использование плоско-рамного модуля и четырех марок мембран (табл. 1), которые характеризуются высокой удельной производительностью.

Оценка условий выпадения накипи сульфата кальция проводилась на основании индекса Скилмана, по методике приведенной в [15].

Исследования были выполнены на примере каспийской и черноморской вод, ионные составы которых приведены в табл. 2.

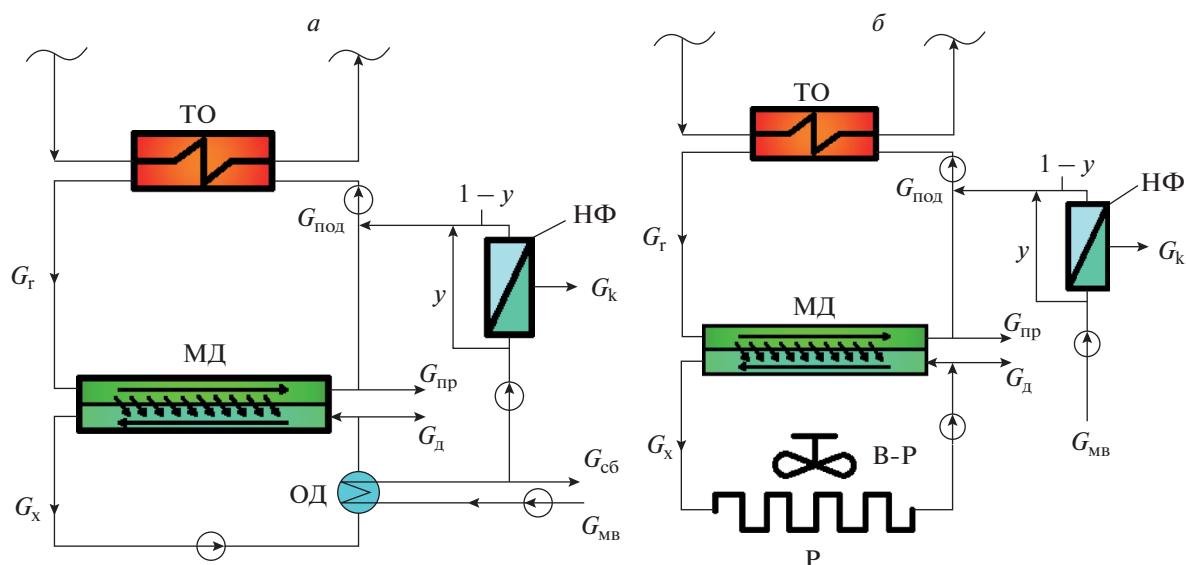


Рис. 2. Схема интегрирования модуля МД в систему охлаждения ДЭС: а) охлаждение дистиллята морской водой, б) охлаждение дистиллята воздухом. ТО – теплообменник; МД – модуль мембранной дистилляции; НФ – модуль нанофильтрационного умягчения; ОД – охладитель дистиллята.

3. РАСЧЕТНАЯ МОДЕЛЬ СИСТЕМЫ

Расход питательной воды ММД (концентрата), циркулирующего в горячем контуре – G_r , кг/с:

$$G_r = \alpha(1 - \eta_{эл})W_{эл} \times 10^3 / \left(\eta_{эл} (t_{ГО}'' - t_{ГО}') C_p \right), \quad (1)$$

где α – доля бросового тепла на систему охлаждения; $\eta_{эл}$ – электрический КПД; $W_{эл}$ – электрическая мощность ДЭС, МВт; $t_{ГО}'$ и $t_{ГО}''$ – температура воды в входе и выходе ТО соответственно, °С; C_p – удельная теплоемкость воды, кДж/(кг °С).

Расход дистиллята – G_d и продувочной воды – $G_{пр}$, кг/с:

$$G_d = \beta_{пит} G_r / 100, \quad (2)$$

$$G_{пр} = G_d (1 / \beta_{под} - 1), \quad (3)$$

где $\beta_{пит}$ и $\beta_{под}$ – коэффициенты конверсии горячей питательной воды модуля МД в циркуляционном контуре и подпиточной воды контура, в %-ах и долях соответственно:

$$\beta_{под} = G_d / G_{под} = G_d / (G_{пр} + G_d), \quad (4)$$

где $G_{под}$ – расход подпиточной воды, кг/с.

Кратность упаривания воды в циркуляционном контуре по отношению к подпиточной воде (K_y) и солесодержание питательной воды ММД – $S_{пит}$, мг/дм³:

$$K_y = 1 / (1 - \beta_{под}), \quad (5)$$

$$S_{пит} = S_{под} K_y. \quad (6)$$

Расход пермеата стадии НФ ($G_{нф}$), составляющий $(1 - y)$ -ую часть расхода подпиточной воды, кг/с:

$$G_{нф} = (1 - y) G_{под} / \beta_{нф}, \quad (7)$$

где $\beta_{нф}$ – коэффициент конверсии питательной воды НФ, в долях.

Концентрация каждого иона (i) в подпиточной воде – S_i , мг/дм³:

$$S_i = y S_{i,МВ} + (1 - y) S_{i,п}, \quad (8)$$

Таблица 1. Технические показатели мембран

Фирма-производитель	Марка	Материал	Толщина δ , мкм	Радиус пор r , мкм	Пористость ϵ , %
Gelman	TF-450	PTFE/PP	60	0.225	80
Millipore	Durapore	PVDV	125	0.1	75
Gore	–	PTFE	77	0.225	89
Vladipor	МФФК-4	PTFE/PP	130	0.325	80

Примечание: PTFE – Политетрафторэтилен; PP – Полипропилен; PVDV – Поливинилденефторид.

Таблица 2. Ионные составы вод, мг/дм³

Моря	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Солесодержание
Каспийское	320.9	729.9	3174.9	5034.3	3264.0	244.0	12768
Черное	254.6	623.7	5748.6	10022.6	1440.0	79.3	18169

где $S_{i,мв}$ и $S_{i,п}$ – концентрации ионов в морской воде и пермеате НФ соответственно. При этом последние рассчитываются по программе “ROSA”, как функции от $\beta_{нф}$.

Температура смеси в точке подвода подпиточной воды в циркуляционный контур, равная температуре на входе в ТО – $t_{см}$, °С:

$$t_{см} = \left((G_{г} - G_{д} - G_{пр}) t_{п}'' + G_{под} t_{под} \right) / G_{г}, \quad (9)$$

где $t_{п}''$ – температуры питательной воды стадии МД на выходе из модуля; $t_{под}$ – температура подпиточной воды контура, °С.

Степень пересыщенности воды в циркуляционном контуре по сульфату кальция может быть оценена по индексу Скилмана (SI), допустимым значением, которого является – $SI \leq 1$ [15]:

$$SI = K_y S_{Ca, под} / ((X^2 + 4K_{sp})^{0.5} - X) \times 1000 E_{Ca}, \quad (10)$$

где $S_{Ca, под}$ – концентрация ионов кальция в подпиточной воде, в мг/дм³; E_{Ca} – эквивалентная масса атома Са, мг/экв; X – избыточная концентрация превалирующего иона, мг/дм³; K_{sp} – произведение растворимости сульфата кальция.

$$X = |1.04 S_{SO_4} - 2.5 S_{Ca}|. \quad (11)$$

В температурном диапазоне $t = 20-90$ °С и ионной силы раствора $\mu = 0.2-2.8$ величина K_{sp} может быть рассчитана по формуле, (моль/дм³)²:

$$K_{sp} = (16.895 \mu^{0.6785} + 0.033t - 5 \times 10^{-4} t^2) \times 10^{-4}. \quad (12)$$

Удельный расход дистиллята (J) стадии МД, кг/(м² с), [14]:

$$J = B_M (P_1(t_{мг}) X_{в} a_{в} - P_2(t_{мх})) = B_M \Delta P_{д}, \quad (13)$$

где B_M – коэффициент проницаемости мембраны, кг/(м² с Па); $P_1(t_{мг})$ и $P_2(t_{мх})$ – давление водяного пара над чистой водой при температуре горячей и холодной поверхности мембраны, Па; $\Delta P_{д}$ – движущая сила процесса МД, Па; $X_{в}$ – молярная доля воды в питающем концентрате; $a_{в}$ – коэффициент активности воды.

Величина B_M может быть определена по аналитическим зависимостям, учитывающим технологические показатели используемой мембраны и механизм диффузии паров воды через мембрану. Исходя из соотношения длины свободного пробега молекул воды и диаметра пор мембраны

можно показать, что в рассматриваемом случае диффузия паров подчиняется смешанному кнудсено-молекулярному механизму и B_M может быть рассчитано по формуле [14]:

$$B_M = \left[\frac{3\tau\delta \left(\frac{\pi RT}{8M} \right)^{1/2} + \frac{\tau\delta Pa RT}{\varepsilon PD M} \right]^{-1}, \quad (14)$$

где ε , r , δ – технологические показатели мембраны, приведенные в табл. 1; τ – извилистость пор мембраны, в долях; M – молярная масса воды, г/моль; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль К); T – средняя температура мембраны, К; Pa – давление воздуха в порах, равное атмосферному давлению, Па; PD – произведение общего давления в порах мембраны на коэффициент диффузии, Па м²/с:

$$\tau = 1/\varepsilon, \quad (15)$$

$$PD = 1.895 \times 10^{-5} T^{2.072}. \quad (16)$$

Давление пара на линии насыщения при известной температуре может быть рассчитано по формуле Антуана, Па [3]:

$$P = \exp(23.1964 - 3816.44 / (T_{п} - 46.13)), \quad (17)$$

где $T_{п}$ – температура пара на горячей и холодной поверхностях мембраны, К.

С учетом температурной поляризации температуры горячей и холодной поверхностей ($T_{мг}$, $T_{мх}$) могут быть рассчитаны по формулам, К [16]:

$$T_{мг} = \frac{K_M \left(T_{я,д} + \frac{h_k}{h_{п}} T_{я,к} \right) + \delta (h_k T_{я,к} - J \Delta H)}{(K_M) + h_k \left(\delta + \frac{K_M}{h_{п}} \right)}, \quad (18)$$

$$T_{мх} = \frac{K_M \left(T_{я,к} + \frac{h_{п}}{h_k} T_{я,д} \right) + \delta (h_{п} T_{я,д} + J \Delta H)}{(K_M) + h_{п} \left(\delta + \frac{K_M}{h_k} \right)}, \quad (19)$$

где K_M – коэффициент теплопроводности мембраны, Вт/(м С); $T_{я,д}$, $T_{я,к}$ – средние температуры в ядрах потоков дистиллята на холодной и концентрата на горячей сторонах мембраны, К; $h_{д}$, $h_{к}$ – коэффициенты теплопроводности дистиллята и концентрата соответственно, Вт/(м² К); ΔH – скрытая теплота парообразования при средней температуре горячей стороны мембраны, кДж/кг.

Расчет κ_M , h_d , h_k , ΔH может быть выполнен по формулам, приведенным в [14, 16]:

$$\kappa_M = (1 - \varepsilon)\kappa_{MM} + \varepsilon\kappa_r, \quad (20)$$

$$h_d = \text{Nu}_d \kappa_d / D_{\text{эк}}, \quad (21)$$

$$\Delta H = 2489.7 - 2.412(T_{\text{МГ}} - 273.15), \quad (22)$$

$$h_k = \text{Nu}_k \kappa_k / D_{\text{эк}}, \quad (23)$$

где κ_{MM} и κ_r – коэффициенты теплопроводности материала мембраны и газов (воздуха, паров воды) в порах мембраны; $D_{\text{эк}}$ – эквивалентный диаметр канала, м; Nu_d , Nu_k – соответствующие числа Нуссельта, зависящие от режима течения:

$$\text{Ламинарный} - \text{Nu} = 0.097\text{Re}^{0.73}\text{Pr}^{0.13}, \quad (24)$$

$$\text{Турбулентный} - \text{Nu} = 0.036\text{Re}^{0.8}\text{Pr}^{0.33}, \quad (25)$$

где Re и Pr – числа Рейнольдса и Прандтля, соответственно.

Капитальные затраты модуля МД зависят, в основном, от площади поверхности мембраны (F , м²) или ее удельного значения (f , м²/(кг/с)), а тепловой эффективности – от коэффициента температурной поляризации (КТП), расхода электроэнергии на работу насосов (g_H , кВт ч/м³ полученного дистиллята), а также теплового КПД процесса. Причем последний может быть выражен в двух вариантах: как количество энергии, перешедшей от горячего к холодному потоку посредством массопередачи ($q_{\text{МП}}$), поделенное в одном случае к суммарному количеству энергии, включая также теплопроводность мембраны ($q_{\text{ТП}}$ – $\eta_{1.\text{МД}}$, %), а в другом – к снижению энергии горячего потока на мембранном модуле ($\Delta q_{\text{ММ}}$) – ($\eta_{2.\text{МД}}$, %). Исходя из использования бросового тепла ДЭС для опреснения морской воды в число выходных технологических показателей предлагается ввести также такое понятие, как энергетический выход дистиллята, характеризующий количество дистиллята на каждый МВт вырабатываемой электроэнергии – d_w , т/(сут МВт):

$$F = G_{\text{МД}}/J, \quad (26)$$

$$f_M = 1/J, \quad (27)$$

$$\text{КТП} = (T_{\text{я.к}} - T_{\text{МГ}})/(T_{\text{я.п}} - T_{\text{МХ}}), \quad (28)$$

$$\eta_{1.\text{МД}} = \frac{q_{\text{МП}} \times 100}{q_{\text{МП}} + q_{\text{ТП}}} = \frac{J\Delta H \times 100}{J\Delta H + 0.001\kappa_M(T_{\text{МГ}} - T_{\text{МХ}})/\delta}, \quad (29)$$

$$\eta_{2.\text{МД}} = \frac{q_{\text{МП}} \times 100}{\Delta q_{\text{ММ}}} = \frac{J\Delta HF \times 100}{G_{\text{цп}} C_p (t'_p(1 - K_{\text{цп}}) t''_p)}, \quad (30)$$

$$g_H = V\Delta P_c / (3600G_d \eta_H), \quad (31)$$

$$d_w = 86.4G_d / W_{\text{эл}}, \quad (32)$$

где t'_p и t''_p – температуры горячего питательного потока на входе и выходе мембранного модуля соответственно, °С; V – суммарный объемный расход потока питательной воды и дистиллята, м³/с; ΔP_c – суммарные потери давления, Па; η_H – КПД насосов.

Следует отметить, что при выполнении компьютерной симуляции данной модели значения некоторых показателей, входящих в приведенные выражения или расчетных формул для их определения, принимались из литературных источников: κ_{MM} , X_B , a_B , а также кинематические вязкости и плотности горячего и холодного потоков для расчета чисел Рейнольдса и Прандтля.

Исследования проводились на примере ММД плоско-рамного типа с шириной мембраны $a = 0.5$ м, шириной мембранного канала $b = 0.002$ м и высотой рабочей поверхности $h = 1$ м. В исследованиях варьировались: коэффициент конверсии питательной воды стадии НФ ($\beta_{\text{НФ}} = 0.4-0.8$); доли исходной морской воды в подпиточной воде ($y = 0.2-1$), температура дистиллята МД на выходе из модуля ($t''_p = 40-70^\circ\text{C}$), а также скорости движения питательной воды и дистиллята в камерах модуля МД ($v = 0.1-0.3$ м/с) и солесодержания питательной воды ($S_{\text{пит}} = 20-100$ г/дм³). Принимались фиксированными: доля бросового тепла на систему охлаждения ($\alpha = 0.3$), температура морской воды ($t_{\text{МВ}} = 20^\circ\text{C}$), температура горячего концентрата на входе и выходе модуля МД – на 5°C меньше нормативных значений температуры дистиллята в “рубашке” охлаждения дизельного двигателя (80 и 25°C соответственно). Путем вычислительного эксперимента изучалось влияние варьируемых факторов на совокупность указанных выше выходных факторов.

Расчеты выполнялись итеративным методом. В первом приближении задавались температурами горячей и холодной поверхностей мембраны отличными от средних температур в ядрах потоков на 3°C , а также величиной конверсии питательной воды ($\beta_{\text{пит}}$) модуля МД – 6%. За критерий завершения расчетов принималось выполнение трех условий: расхождение между полученными и предыдущими значениями температуры поверхности мембраны – $<0.1^\circ\text{C}$, величины $\beta_{\text{пит}} < 0.05\%$, а также $|\eta_{1.\text{МД}} - \eta_{2.\text{МД}}| < 0.1\%$.

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ

Одна из главных особенностей настоящих исследований связана с анализом условий предотвращения сульфатного накипеобразования в модуле МД при нанопольтрационном умягчении части подпиточной воды питательного (горячего) контура МД. Как показали результаты расчетов,

остаточные концентрации накипеобразующих ионов в пермеате стадии НФ зависят, в основном, от величины конверсии морской воды (выхода пермеата) – $\beta_{\text{нф}}$ (рис. 3).

Полученные данные хорошо согласуются с известными результатами исследований по НФ обработке океанской воды и подтверждают эффективность достаточно глубокого умягчения также и вод Каспийского и Черного морей. Так, содержание ионов Ca^{2+} снижается до: 10–22 и 8–18 мг/дм³ в пермеатах каспийской и черноморской вод соответственно. В этом же соответствии для наиболее типичных значений $\beta_{\text{нф}} = 0.7$ концентрации сульфат-ионов составляют 125 и 50 мг/дм³, а солесодержания пермеатов – 1.9 и 3.1 г/дм³.

Повышение остаточных концентраций ионов с увеличением $\beta_{\text{нф}}$ объясняется повышением содержания ионов в остаточном концентрате, часть которых и проникает через мембрану в камеру пермеата. Заметное ухудшение показателей наблюдается при $\beta_{\text{нф}} > 0.7$. Поэтому в дальнейших исследованиях эта величина была принята постоянной – 0.7.

Важно отметить, что по программе ROSA были определены не только прогнозируемые концентрации ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} в пермеате, но и всех остальных ионов, а также солесодержания пермеата – $S_{\text{п}}$. Статистическая обработка полученных данных показала, что с учетом использования мембраны NF-90 все кривые зависимости концентрации компонентов от $\beta_{\text{нф}}$, за исключением ионов HCO_3^- , с коэффициентом детерминации $R^2 = 0.99-1$ могут быть аппроксимированы уравнением степенного вида, мг/дм³:

$$S_i = a(1 - \beta_{\text{нф}})^b, \quad (33)$$

где a и b – коэффициенты, зависящие от природы иона и источника воды (табл. 3). Содержание ионов HCO_3^- оценивалось с учетом подкисления исходной воды. Поэтому его концентрация в пермеате слабо коррелируется с величиной $\beta_{\text{нф}}$ и согласно расчетам может быть принята: 8 и 5 мг/дм³ для каспийской и черноморской вод соответственно.

Эти данные представляют большой интерес и с точки зрения компьютерных исследований различных гибридных систем опреснения с нанофильтрационной предварительной очисткой – обратный осмос, термическая дистилляция др.

Высокая эффективность нанофильтрационного умягчения морской и океанской воды в плане предотвращения накипи сульфата кальция и стремление снизить затраты на опреснение в целом, делают оправданным подпитку горячего контура МД смесью исходной воды и пермеата

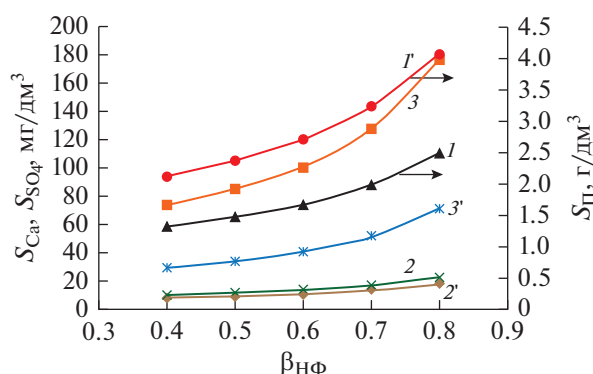


Рис. 3. Графики зависимости солесодержания пермеата – $S_{\text{п}}$ (1–1'), остаточных концентраций Ca – (2–2'), SO_4 – (3–3') от величины конверсии: 1, 2, 3 – каспийская вода, 1', 2', 3' – черноморская вода.

НФ, как показано на рис. 2. В этой связи на рис. 4 представлен график зависимости индекса Скилмана (SI) питательной воды МД в горячем контуре и величины конверсии подпиточной воды ($\beta_{\text{под}}$) от доли морской воды (y) и солесодержания питательной воды МД ($S_{\text{пит}}$).

Анализ графиков показывает, что более высоким потенциалом сульфатного накипеобразования характеризуется каспийская вода: значения $SI < 1$ достигаются лишь для небольшого диапазона изменения входных – $S_{\text{пит}} < 30$ г/дм³ и $y < 0.4$ (рис. 4а). Вместе с тем, даже при этих значениях входных факторов прогнозируются достаточно высокие значения конверсии подпиточной воды: 60–85% (прямая 5 при $S_{\text{пит}} = 20$ г/дм³ и 6 – при $S_{\text{пит}} = 50$ г/дм³). Согласно данным рис. 4б, для черноморской воды вплоть до $S_{\text{пит}} = 100$ г/дм³ и $y < 0.85$ отсутствует опасность сульфатного накипеобразования с достижением высоких значений конверсии: 82–94% (прямые 5' и 6'). Поэтому для области значений $S_{\text{пит}} \leq 95$ г/дм³ нет необходимости в нанофильтрационном умягчении черноморской воды.

Таблица 3. Значения коэффициентов уравнения

Показатели	Каспийское море		Черное море	
	a	b	a	b
S_{Ca}	7.1	–0.719	5.6	–0.718
S_{Mg}	17.6	–0.725	13.0	–0.716
S_{Na}	354.2	–0.568	579.6	–0.586
S_{Cl}	551.6	–0.568	940.4	–0.593
S_{SO_4}	49.2	–0.792	19.3	–0.813
$S_{\text{п}}$	0.985	–0.584	1.561	–0.6

Примечание: При использовании мембраны марки NF-90.

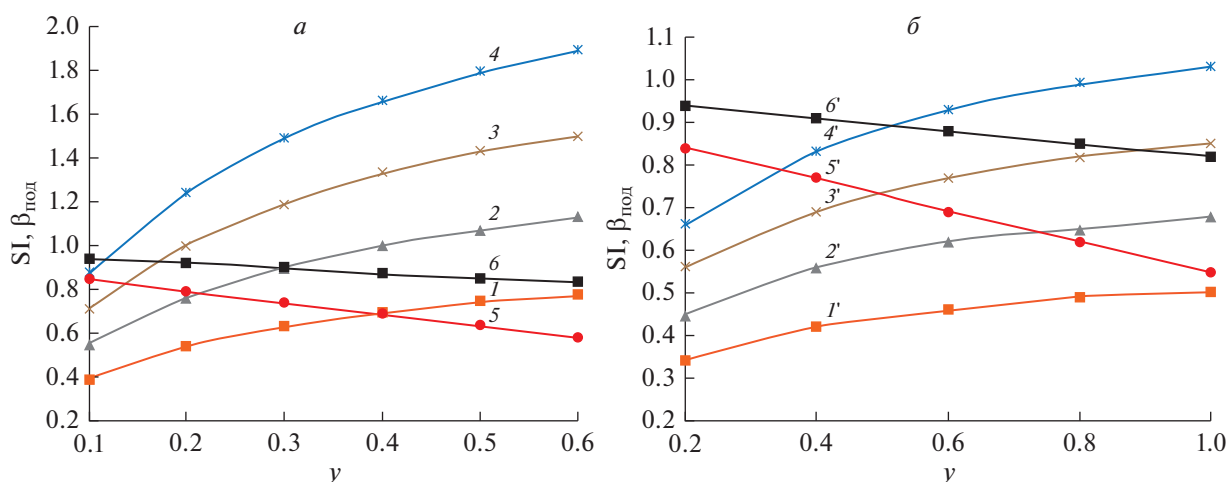


Рис. 4. График зависимости индекса Скилмана питательной воды МД и конверсии подпиточной воды от доли морской воды и солесодержания питательной воды МД: а) каспийская вода, б) черноморская вода: $S_{\text{пит}} = 20$ (1), 30 (2), 40 (3), 50 (4), 40 (1'), 60 (2'), 80 (3'), 100 г/дм³ (4'); $\beta_{\text{под}}$ при $S_{\text{пит}} = 20$ (5), 40 (5'), 50 (6), 100 г/дм³ (6').

Первый этап исследований по мембранной дистилляции был посвящен сравнительному анализу четырех типов мембран по таким техническим параметрам, как толщина, радиус пор и пористость (табл. 1). Сравнение проводилось по коэффициенту проницаемости мембраны – B_m , кг/(м² с Па), который является универсальным технологическим показателем, поскольку характеризует удельный расход дистиллята через мембрану при разности давлений в один паскаль. В этих исследованиях при постоянных температурах питательной воды $t_p' = 80^\circ\text{C}$, $t_p'' = 30^\circ\text{C}$ и температуре дистиллята $t_d' = 25^\circ\text{C}$ в интервале 40–70^oC варьировалась температура дистиллята на выходе модуля МД (t_d'') и по формуле (14) рассчитывались значения B_m . Согласно полученным результатам, наибольшие значения B_m характерны для мембраны марки TF-450 фирмы Gelman: 1.638×10^{-6} кг/(м² с Па) при $t_d'' = 40^\circ\text{C}$ и 1.663×10^{-6} кг/(м² с Па) при $t_d'' = 70^\circ\text{C}$. Поэтому в дальнейших исследованиях предусматривалось использование именно этой мембраны. Следует отметить, что более корректный выбор марки мембраны должен учитывать и стоимостные показатели, что не рассматривалось в настоящих исследованиях. Не исключено, что учет этого фактора может повлиять на выбор предпочтительной марки мембраны.

О влиянии t_d'' на основные технологические показатели процесса МД можно судить по данным, полученным на каспийской воде (рис. 5). Как видно из рис. 5а, с увеличением температуры удельный расход дистиллята (J) уменьшается с 33

до 15 кг/(м² с), что объясняется уменьшением разности давлений паров воды на горячей и холодной поверхностях мембраны. Этот же фактор является причиной почти двукратного роста удельной поверхности мембраны (f) и повышения КПД (η) на 10% – до 66.4%. При этом величина конверсии питательной воды МД ($\beta_{\text{пит}}$) повышается с 5.5 до 6.2%, а выход дистиллята на каждый МВт вырабатываемой электроэнергии (d_w) – с 5 до 5.5 т/(сут МВт) – рис. 5б.

При исследовании влияния солесодержания питательной воды МД на технологические показатели исходили из ограничений по индексу Скилмана. Как следует из рис. 7а, в случае использования воды Каспийского моря повышение солесодержания питательной воды от 10 до 30 г/дм³ слабо влияет на выходные показатели: удельный расход дистиллята снижается примерно на 7%, на столько же увеличивается удельная поверхность мембраны при практически неизменном КПД – 67%.

Возможность варьирования солесодержания питательной воды в более широком диапазоне, в случае использования воды Черного моря, делает рассматриваемые зависимости более выраженными (рис. 7б): удельный расход дистиллята снижается примерно на 50%, удельная поверхность мембраны увеличивается на 43%.

Такое влияние солесодержания питательной воды на удельный расход дистиллята и связанные с ним прочие показатели объясняется некоторым уменьшением молярной доли воды и, соответственно, парциального давления паров воды на горячей стороне мембраны. Так, с увеличением солесодержания питательной воды МД с 20 до

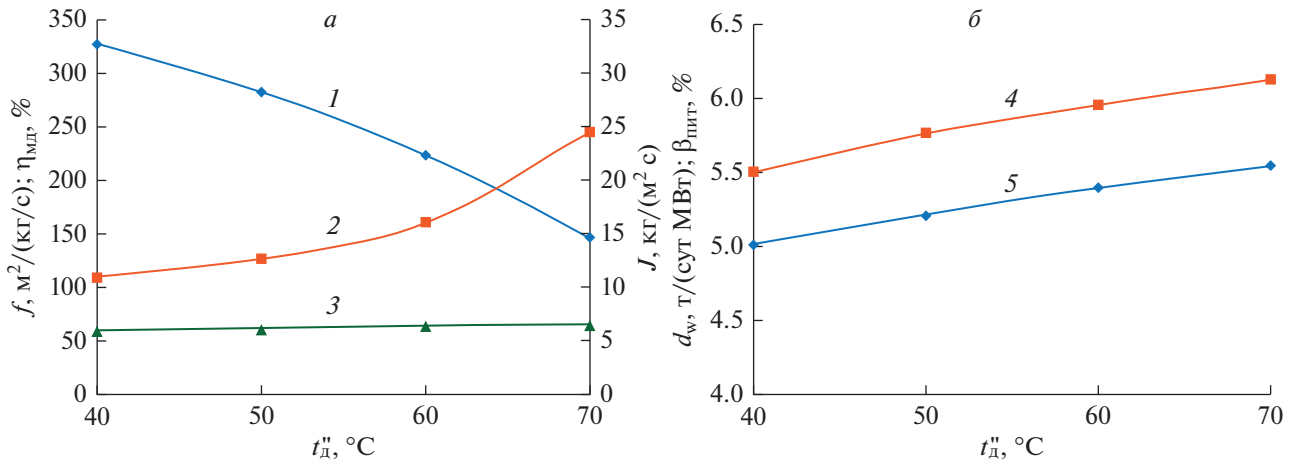


Рис. 5. График влияния температуры дистиллята на выходе модуля на: а) удельный расход дистиллята (1), удельную поверхность мембраны (2) и КПД процесса (3); б) конверсию питательной воды (4) и энергетический выход дистиллята (5); $S_{пит} = 20 \text{ г/дм}^3$, $v = 0.15 \text{ м/с}$.

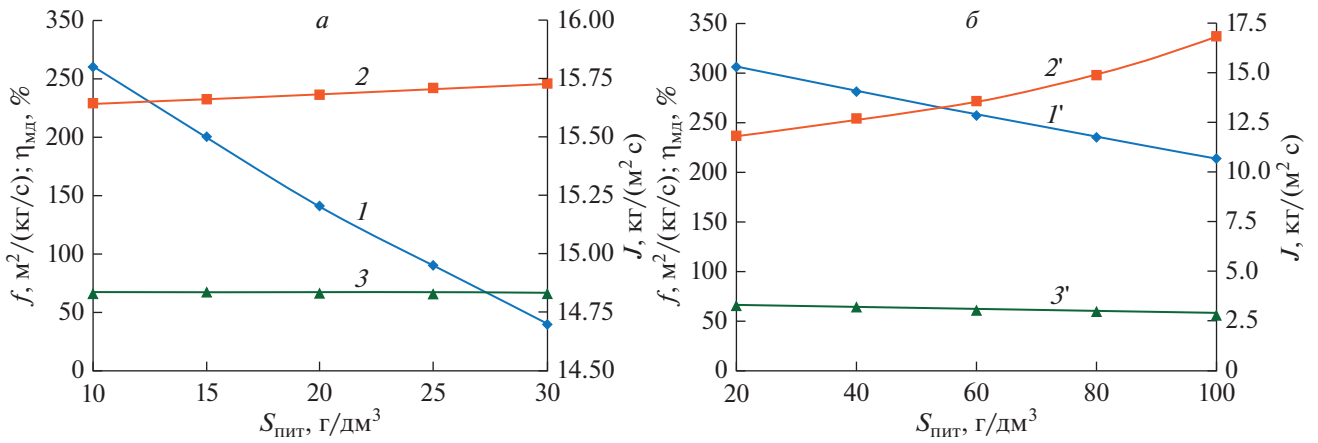


Рис. 6. Влияние солености питательной воды МД на удельный расход дистиллята (1, 1'), удельную поверхность мембраны (2, 2') и КПД процесса (3, 3') при опреснении каспийской (а) и черноморской воды (б).

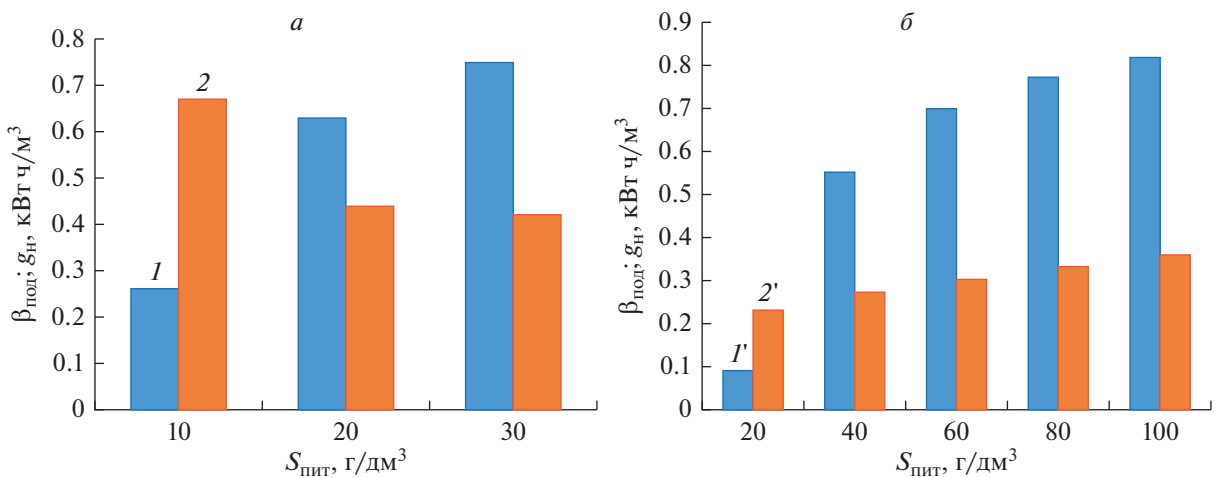


Рис. 7. Влияние солености питательной воды МД на ее конверсию (1, 1') и удельный расход энергии (2, 2') при опреснении каспийской (а) и черноморской воды (б).

Таблица 4. Влияние скорости движения воды на технологические показатели

v , м/с	J , кг/(м ² с)	f , м ² /(кг/с)	ΔP_d , Па	g_H , кВт ч/м ³	КТП	$\Delta T_{мг}$, °С	$\Delta T_{мх}$, °С	Re
0.1	12.7	284	2122	0.27	0.48	1.94	1.97	707
	8.9	403	1435	0.17	0.47	2.05	1.91	644
0.2	16.3	220	2722	0.70	0.6	1.48	1.50	1414
	12.2	295	1974	0.72	0.59	1.61	1.50	1207
0.3	18.6	193	3111	1.86	0.68	1.19	1.20	2263
	14.5	249	2355	2.19	0.67	1.30	1.21	1930

Примечание: числитель – Каспийское море, при $u = 0.5$, $S_{пит} = 30$ г/дм³, $t_d = 70^\circ\text{C}$, $\beta_{пит}$, % = 6.09–6.15; знаменатель – Черное море, без НФ ($u = 1$), $S_{пит} = 95$ г/дм³, $t_d = 70^\circ\text{C}$; $\beta_{пит} = 5.34$ –5.75.

100 г/дм³ молярная доля молекул воды снижается на 2.7%, а коэффициент активности воды – на 2.1%.

Как следует из данных рис. 7, в случае опреснения каспийской воды повышение солесодержания питательной воды в циркуляционном контуре от 10 до 30 г/дм³, при $u = 0.5$ чему соответствует солесодержание подпиточной воды – 7.4 г/дм³, способствует трехкратному росту конверсии подпиточной воды – до 75%. При этом расход энергии, обусловленный работой насосов снижается до 0.42 кВт ч/м³. Еще более высокая конверсия (около 80%) характерна для черноморской воды, при использовании которой даже без предварительного умягчения ($u = 1$), в безнакипном режиме солесодержание питательной воды может быть повышено до 95 г/дм³ (рис. 7б). При этом отпадает необходимость стадии нанофильтрации, что упрощает технологию и снижает затраты на процесс опреснения. Для этой воды характерны также более низкие значения расхода энергии на работу насосов (0.23–0.36 кВт ч/м³) по причине отсутствия необходимости умягчения с соответствующим дополнительным расходом электроэнергии на стадию НФ.

Повышение скорости движения питательной воды и дистиллята в камерах модуля МД интенсифицирует процесс массо-теплопередачи из-за трехкратного повышения числа Рейнольдса – Re, (табл. 4). В результате снижаются разности температур в ядре потоков и на поверхности мембраны ($\Delta T_{мг}$, $\Delta T_{мх}$), что приводит к таким положительным результатам, как повышение коэффициента поляризации (КТП) до 0.67–0.68, а также – движущей силы процесса (ΔP_d) – на 50–60%, с соответствующим повышением дельного расхода дистиллята (J) и снижением удельной поверхности мембраны (f). Вместе с тем, повышение скорости в рассматриваемых пределах обуславливает резкое повышение расхода электроэнергии на работу насосов (g_H): до 1.86–2.19 кВт ч/м³, что объясняется повышением гидравлического сопротивления.

Из обобщения результатов исследования влияния температуры дистиллята на выходе из модуля МД (t_p''), солесодержания питательной воды модуля МД ($S_{пит}$) и скорости движения питательной воды и дистиллята в камерах (v) следует, что повышение этих факторов оказывает противоположное действие на выходные показатели процесса опреснения, от которых зависят капитальные затраты (J , f) и энергетические затраты ($\eta_{мд}$, g_H). Это делает важным проведение в дальнейшем исследований оптимизационного характера.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Повышения эффективности процесса опреснения морской воды методом мембранной дистилляции может быть достигнуто путем использования бросового тепла систем охлаждения дизельных электростанций модульного типа, а также предотвращением сульфатной накипи на мембранах за счет умягчения части морской воды методом нанофильтрации. Предложены технологические схемы, основанные на отмеченных положениях и на примере ДЭС с электрической мощностью 16.6 МВт, КПД равным 45%, на модуле с прямой контактной мембранной дистилляцией, оснащенной мембраной марки TF-450 фирмы Gelman, аналитическим методом исследованы некоторые количественные закономерности процессов опреснения вод Каспийского и Черного морей. Установлено, что при подпитке горячего контура МД смесью исходной и умягченной каспийской воды с равной долей, обеспечивается безнакипный режим работы модуля МД при солесодержании питательной воды до 30 г/дм³, а величина конверсии подпиточной воды достигает 75%. Вода Черного моря характеризуется низким потенциалом образования сульфатной накипи. Поэтому необходимость в умягчении возникает лишь при солесодержании питательной воды ≤ 95 г/дм³. Однако и при таком солесодержании достигается достаточно высокая величина конверсии – до 80%. Поэтому считаем нецелесообразным умягчение черноморской воды.

Можно прогнозировать величину конверсии питательной воды МД (выхода дистиллята), в среднем, 6.2 и 5.8% – для каспийской и черноморской воды соответственно. Удельный расход электроэнергии связан только с работой насосов и в этом же соответствии составляет 0.42 и 0.36 кВт ч/м³. При этом на каждый мегаватт вырабатываемой на ДЭС электрической мощности приходится в среднем 5.2 т/сут дистиллята (опресненной воды).

По данной технологии для опреснения морской воды и используется бросовое тепло системы охлаждения дизельного двигателя, удельный расход которого составляет 3.43 МДж/кг и 3.69 МДж/кг для каспийской и черноморской вод соответственно.

Считаем, что дальнейшие исследования должны быть направлены на экспериментальную проверку полученных результатов, выявление оптимальных условий организации процесса и оценку технико-экономических показателей при этих условиях.

6. ОСНОВНЫЕ УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

МД – мембранная дистилляция

СО – система охлаждения

ДЭС – дизельная электрическая станция

ММД – модуль мембранной дистилляции

МДПК – мембранная дистилляция с прямым контактом

НФ – нанофильтрация

SI – индекс Скилмана

КТП – коэффициент температурной поляризации

$\beta_{\text{пит}}$ – коэффициент конверсии горячей питательной воды

$\beta_{\text{под}}$ – коэффициент конверсии подпиточной воды

$\beta_{\text{нф}}$ – коэффициент конверсии питательной воды НФ

$K_{\text{сп}}$ – коэффициент растворимости сульфата кальция

X – избыточная концентрация превалирующего иона, мг/дм³

$S_{\text{Ca}}, S_{\text{Mg}}$ – концентрации ионов кальция и магния в пермеате НФ, мг/дм³

$S_{\text{п}}$ – солесодержание пермеата НФ, г/дм³

$B_{\text{м}}$ – коэффициент проницаемости мембраны, кг/(м² с Па)

J – удельный расход дистиллята, кг/(м² с)

$\Delta P_{\text{д}}$ – движущая сила процесса МД, Па

$\Delta P_{\text{с}}$ – суммарные потери давления в камерах ММД, Па

Re – число Рейнольдса

$T_{\text{мг}}$ – температура горячей поверхности мембраны, °С

$T_{\text{мх}}$ – температура холодной поверхности мембраны, °С

$\Delta T_{\text{мг}}$ – разность температур в ядре потока концентрата и горячей стороне мембраны, °С

$\Delta T_{\text{мх}}$ – разность температур на холодной стороне мембраны и ядре потока дистиллята, °С

F – площадь поверхности мембраны, м²

f – удельная поверхность мембраны, м²/(кг/с)

$\eta_{\text{мд}}$ – коэффициент полезного действия процесса МД, %

$d_{\text{в}}$ – энергетический выход дистиллята, т/(сут МВт)

$g_{\text{н}}$ – расход электроэнергии на работу насосов, кВт ч/м³

v – скорость движения воды в камерах ММД, м/с

y – доля исходной морской воды в подпиточной воде ММД

δ – толщина мембраны, мкм

r – радиус пор мембраны, мкм

ϵ – пористость мембраны, %

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Peter G. Youssef, Saad M. Mahmoud, Raya K. AL-Dadah // International J. Innovation Sciences and Research. 2015. V. 4. № 8. P. 402–422.
2. González D. et al. // Renewable and Sustainable Energy Reviews 80. 2017. P. 238–259.
3. Jantaporn Waritha et al. // Chemical Engineering Research and Design 128. 2017. P. 15–26. ISSN 0263-8762.
4. Jiaye Ma et al. // Ind. Eng. Chem. Res. 2018. V. 57. P. 31.
5. Xianguo Yu et al. // Desalination 323. 2013. P. 134–141.
6. Koeman-Stein N.E. et al. // Water Resources and Industry 14. 2016. P. 11–17.
7. Rubina Bahar et al. // Sustainable Energy Technologies and Assessments. 2020. V. 42.
8. Schwantes R. et al. // Desalination. 2013. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2013.04.011>
9. Elnaz Norouzi, Chanwoo Park // Desalination and Water Treatment. 2018. № 106. P. 40–50.
10. Kofi S.S. et al. // Environmental International. № 138. 2020.
11. Bassel A. Abdelkader, Mohammed A. Antar, Zafarulla Khan // Arabian. J. for Science Engineering. 2018. № 43.
12. www.rosa9.software.informer.com
13. Рудобаума С.П., Махмуд С.Ю. // Химия и химическая промышленность. 2012. Т. 55. С. 100–103.
14. Khayt M. // Adv.ColloidInterface Sci. 2011. № 164. P. 56–88.
15. Al-Rawajfeh A.E. // THERMAL SCIENCE. 2011. № 15. P. 55–65.
16. Khalifa A. et al. // Desalination. 2017. № 404. P. 22–34.

Using Waste Heat of Diesel Power Plant Cooling System for Seawater Desalination by Membrane Distillation

M. M. Agamaliyev^{1, *}, D. A. Ahmadova¹, and O. O. Aliyeva¹

¹Azerbaijan State Oil and Industry University, Baku, 1000 Azerbaijan

*e-mail: agamaliyevm@mail.ru

The article investigates the possibility of increasing the efficiency of seawater desalination by membrane distillation by using low-potential (80–85°C) waste heat of the diesel power plant cooling system and preventing the formation of calcium sulfate scale on membranes by nanofiltration softening of a part of the source water. The membrane module is integrated into the cooling system by means of an intermediate circulation loop fed with a mixture of softened and original seawater, provides distillate production and coolant cooling. The study was carried out by the method of computer modeling of a calculated model of a system transformed into a computational program, using the example of the water of the Caspian and Black Seas, using a membrane module of direct contact of a flat frame structure. It was found that the Caspian water is characterized by a high potential for sulfate scale formation and when the intermediate circuit is fed with a mixture of softened and initial water in an equal ratio, the salt content of the membrane module feed water should not exceed 30 g/dm³, and in the case of Black Sea water, even without softening, this indicator can be increased to 95 g/dm³. In both cases, a high conversion of make-up water is achieved: 75–80%. The conversion of the feed water of the membrane module is 5.2–6.8%. The energy consumption is associated only with the operation of the pumps. For each megawatt of generated electric power, 4.9–5.5 t/day of distillate (desalinated water) is generated. The studies were computational and analytical in nature, which makes it necessary to further experimental verification of the results obtained.

Keywords: desalination, waste heat, membrane distillation, nanofiltration, calculated model, computer simulation