

УДК 663.635:628.165

ГИБРИДНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ОПРЕСНЕНИЯ МОРСКОЙ ВОДЫ НА ОСНОВЕ МЕТОДОВ ОБРАТНОГО ОСМОСА И МЕМБРАННОЙ ДИСТИЛЛЯЦИИ

© 2023 г. Д. А. Ахмедова*

Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности, Баку, 1000 Азербайджан

**e-mail: ahmedova_cahan1975@mail.ru*

Поступила в редакцию 19.10.2022 г.

После доработки 28.11.2022 г.

Принята к публикации 07.12.2022 г.

В статье приведены результаты расчетно-аналитического исследования гибридных ОО–МД (Обратный осмос–Мембранная дистилляция) технологий опреснения воды Каспийского моря, предусматривающих получение дополнительного количества опресненной воды методом МД из концентратов ОО, нагретых до 50–80°C за счет бросового тепла продуктов сгорания топлива в паровых котлах. Изучены два варианта решения проблемы образования осадков CaCO_3 и CaSO_4 на мембранах: с предварительной нанофильтрацией (НФ) или Na-катионированием (Na) морской воды, как альтернативы использованию антискалантов (АС) и кислоты. Учтен негативный экологический эффект большинства АС (эвтрофикация водоемов) и их низкая эффективность при высоких степенях концентрирования опресняемой воды. В качестве критериев выпадения отложений на мембранах использованы индекс Ланжелье (CaCO_3) и степень насыщения концентрата (CaSO_4). Процессы НФ и ОО исследованы с использованием компьютерной программы ROSA, а МД и Na – путем компьютерной симуляции соответствующих расчетных моделей. Установлено, что при 70%-ом выходе пермеата на стадиях НФ и ОО возможность образования кальциевых осадков на мембранах ОО и МД предотвращается, но прогнозируется их выпадение на мембранах НФ, что делает вынужденным использование АС. При этом, дополнительная выработка пермеата на стадии МД из концентратов ОО достигает 40% от количества пермеата стадии ОО, а расход электроэнергии в целом по схеме составляет – 1.88 кВт час/м³. Снижение кальциевой жесткости морской воды до 50 мкг-экв/дм³ методом Na-катионирования позволяет отказаться как от применения АС, так и подкисления серной кислотой с дополнительной выработкой пермеата МД – 27% относительно пермеата ОО. Расход электроэнергии повышается до 2.5 кВт ч/м³. Для использования известных достоинств НФ без применения АС предложена гибридная схема Na–НФ–ОО–МД. Установлено, что при 80%-ых выходах пермеатов НФ и ОО, для предотвращения образования осадков CaSO_4 на всех стадиях обработки достаточно снизить жесткость морской воды с 16 до 5.5 мг-экв/дм³, а подкислением умягченной воды исключить образование осадков CaCO_3 .

Ключевые слова: опреснение, нанофильтрация, Na-катионирование, обратный осмос, мембранная дистилляция, гибридные схемы, кальциевые осадки

DOI: 10.31857/S2218117223020025, **EDN:** НУТНЕФ

1. ВВЕДЕНИЕ

Опреснение морской воды является одним из путей снижения дефицита пресной воды, ставшего для многих стран актуальной проблемой, обусловленной целым рядом причин: ограниченность доступных пресноводных источников (всего 0.5% в водном балансе Земли), быстрый темп увеличения численности населения (к 2030 г. ожидается 9 млрд), развитие промышленности и сельского хозяйства, климатические изменения и др. [1].

К настоящему времени разработано много методов опреснения солоноватых и соленых вод (снижение солесодержания с 3–45 до 1 г/дм³ и менее),

но, в силу простоты и экономической целесообразности, наиболее широкое применение получил метод обратного осмоса (ОО) – 69.2%. Доли остальных методов составляют: термические – 24%, электродиализ – 2%, нанофильтрация (НФ) – 1.9% [2].

Практика использования отдельных методов опреснения показала, что для каждого из них характерны свои достоинства и недостатки. В связи с этим в технике опреснения возник новый тренд, основанный на гибридизации (комбинировании) двух и более методов, при которой используются достоинства каждого из методов и нивелируются

их недостатки [3]. Одним из недостатков метода ОО является высокая доля концентрата (ретента) – до 50–60% при опреснении стандартной морской воды с содержанием (СС) – 35 г/дм³ и 30–40% – при опреснении каспийской и черноморской вод с СС равными 13 и 18 г/дм³ соответственно. Поэтому актуальным является извлечение дополнительного количества опресненной воды из остаточного концентрата путем гибридизации ОО с каким-либо другим методом опреснения, что позволяет также уменьшить объем сбросного концентрата и упростить его утилизацию. Одним из ключевых факторов, ограничивающих выход пермеата является выпадение осадков различного характера на мембранах: главным образом – солей жесткости: CaCO₃ и CaSO₄, поскольку они заполняют поры мембран, а это приводит к преждевременным отмывкам, замене мембран, повышению расхода электроэнергии [2].

В литературе приводятся результаты многочисленных исследований по комбинированию метода ОО практически со всеми другими методами опреснения, включая многообещающий метод мембранной дистилляции (МД), разработанный сравнительно недавно и сочетающий в себе основные достоинства мембранных методов (простота, модульность, легкость автоматизации и т.д.) с возможностью опреснения соленой воды с высокой концентрацией солей (100–200 г/дм³) и получения при этом пермеата с очень низким содержанием солей (5–10 мг/дм³); организации процесса при низких температурах (40–90°C) с использованием солнечной и геотермальной энергии, а также бросового тепла различного технологических процессов [4, 5].

Следует отметить, что метод МД основан на мембранно-термических процессах и предусматривает контакт предварительно нагретой соленой воды или ее концентрата с горячей поверхностью микропористой гидрофобной мембраны, в результате чего молекулы водяного пара переносятся через мембрану на ее холодную поверхность, где конденсируются и отводятся в качестве целевого продукта. Движущей силой процесса является разность парциальных давлений паров воды на этих поверхностях, обусловленный перепадом температур. Конденсация паров воды и отвод пермеата организуется различными способами, но наиболее изученными являются модули МД с прямым контактом, когда конденсация осуществляется в потоке охлажденного пермеата [6].

Анализ перспектив использования гибридной технологии опреснения на основе методов ОО–МД показывает на необходимость решения двух важных задач. Первая из них связана с вопросами предотвращения образования осадков малорастворимых кальциевых соединений на мембранах МД, вторая – с выбором источника

бросового тепла, чтобы нивелировать основной недостаток метода МД, связанный с высокими тепловыми затратами при использовании традиционных источников тепловой энергии [7].

Известно, что для предотвращения образования осадков CaCO₃ на мембранах ОО обычно исходная вода подкисляется серной кислотой, а предотвращение наиболее проблемных осадков CaSO₄ достигается путем применения специальных ингибиторов (антискалантов – АС). Механизм действия последних основан на увеличении индукционного периода образования этой соли. В процессе опреснения ингибитор в составе концентрата, сбрасывается в море с соответствующим негативным экологическим эффектом, особенно болезненным в случае воды Каспийского моря – уникального водоема, в том числе, для производства осетровых.

Следует отметить, что АС – группа химических соединений, представляющих собой органические полимеры синтетического происхождения и среди них доминируют ингибиторы на основе фосфора (органофосфонаты). Практика применения этих ингибиторов показывает, на очень низкую степень биоразлагаемости – они сохраняются в водоеме в течении многих лет и приводят к проблемам эвтрофикации [8]. Поэтому растущие экологические проблемы и вводимые ограничения на выбросы фосфорсодержащих ингибиторов инициировали возникновение нового направления исследований, связанного с разработкой так называемых “зеленых антискалантов”, характеризующихся высокой степенью биоразлагаемости [9].

Кроме того, практика применения ОО показала, что использование АС может быть эффективным лишь при степени насыщения концентрата по сульфату кальция ≤230% [10]. Следует ожидать, что в результате более глубокого концентрирования на стадии МД указанный показатель может значительно превысить предельно допустимое значение степени насыщения сульфата кальция. Поэтому актуально применение и альтернативных способов решения сульфатной проблемы. В этой связи, на наш взгляд, представляют интерес два способа предварительной подготовки опресняемой воды: а) нанофльтрационной обработкой; б) ионообменным умягчением (Na-каатионированием).

В литературе приводятся много примеров успешного применения метода НФ перед другими методами опреснения, включая ОО, в качестве элемента предварительной подготовки соленых. Так, согласно результатам исследований [11], проведенных с использованием модельного раствора морской воды с СС = 35 г/дм³, НФ позволяет достигнуть высокой селективности задержания ионов Ca²⁺, Mg²⁺, SO₄²⁻ и HCO₃⁻: соответ-

ственно 89.4; 94.0; 97.8 и 96.6%. Столь глубоким предварительным удалением ионов морской воды исключается выпадение кальциевых осадков на мембранах ОО, снижается осмотическое давление питательной воды. По совокупности это на 20% уменьшает затраты сравнительно с ОО без НФ. О положительных примерах применения НФ для предварительной подготовки морской воды в гибридных системах опреснения приводятся сведения в обзоре [12]. В частности, отмечается возможность почти двукратного повышения выхода опресненной воды в системе НФ–ОО.

Другой подход к снижению образования кальциевых осадков в установках ОО заключается в удалении катионов жесткости исходной воды методом ионного обмена. Первые работы в этом направлении были проведены еще в 70–80-ых гг. прошлого столетия для решения проблемы образования накипи в термических опреснительных установках. Наиболее глубокие исследования выполнены на воде Каспийского моря с использованием катионита КУ-2. Г.К. Фейзиевым в работе [13] показано, что жесткость каспийской воды может быть снижена с 76 мг-экв/дм³ (Са²⁺-16; Mg²⁺-60) до 20–30 мг-экв/дм³ с кальциевой составляющей около 5 мг-экв/дм³. Важным условием столь глубокого умягчения является использование метода противоточной или двухпоточно-противоточной регенерации. Использование более простого прямоточного способа регенерации приводит к росту остаточной жесткости умягченной воды, в частности, к повышению кальциевой жесткости до 1–2 мг-экв/дм³. Даже такая высокая остаточная жесткость оказывается достаточной для предотвращения выпадения сульфата кальция на мембранах установки обратноосмотического опреснения воды Каспийского моря при выходе пермеата до 70% [14].

Важным выводом данного направления исследований является обоснование возможности организации самоподдерживающегося процесса путем глубокой регенерации катионита натриевыми солями (NaCl + Na₂SO₄) морской воды из концентратов стадий термического или обратноосмотического опреснения, без дополнительного использования поваренной соли со стороны. Рекомендуемая концентрация натриевых солей, используемых для регенерации катионита составляет 6–12%.

В последние годы вновь возрастает интерес к этой технологии, что, видимо, связано с синтезом более эффективных ионитов, освоением систем автоматизации и другими причинами. В частности, в одной из последних публикаций обосновывается целесообразность повышения выхода пермеата до 85% в установках ОО опреснения солоноватых вод путем предварительной ионообменной очистки, вместо использования АС [15]. При этом реге-

нерация ионита производится остаточным концентратом ОО с добавкой небольшого количества NaCl. Авторы приводят ссылки и на другие работы с ионообменной предварительной подготовкой, подчеркивают важность учета состава исходной воды.

Целью настоящих исследований является сравнительный анализ гибридных ОО–МД технологий опреснения воды Каспийского моря с изучением возможностей двух альтернативных методов предварительной подготовки морской воды – наночисткой и Na-катионированием. В данной работе выясняются также возможности условий отказа от антискалантов, приводится оценка максимального выхода опресненной воды.

2. ПРИНЦИПИАЛЬНЫЕ СХЕМЫ ГИБРИДНЫХ ПРОЦЕССОВ ОПРЕСНЕНИЯ И МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

Принципиальная схема исследуемых систем гибридного опреснения морской воды представлена на рис. 1. Она может быть исследована в двух вариантах: НФ–ОО–МД и Na–ОО–МД. Вполне очевидно, что в подобных системах необходимо предусмотреть стадию нагрева концентрата ОО до 50–80°C, что характерно для питательной воды модуля МД. Как показано в ряде исследований, в условиях тепловых электрических станций (ТЭС) для нагрева воды до указанных температур может быть использовано бросовое тепло продуктов сгорания котлов с учетом ограничений, накладываемых на достижение “точки росы” [16].

Согласно предлагаемой схеме в варианте НФ–ОО–МД осветленная морская вода (МВ) насосом (1) подается в НФ-модуль, где делится на два потока: прошедший через мембрану пермеат (2), характеризующийся относительно низким содержанием ионов, по сравнению с исходной морской водой, а также концентрат (3) сбрасывается в море, а остальная часть (4) – возвращается в питательную линию НФ. Пермеат поступает в насос высокого давления (5) и далее в ОО-модуль, где опресняется с получением целевого продукта – опресненной воды (пермеата) (6) и концентрата, часть которого (7) возвращается в питательную линию ОО, а остальная часть (8) – подается в теплообменник (ТО). В последнем концентрат нагревается до 50–80°C за счет бросового тепла продуктов сгорания топлива (9) и используется для подпитки горячего контура модуля МД с насосом (10). Необходимое содержание концентрата в этом контуре обеспечивается величиной продувки (11). Продуваемый концентрат отводится в море по линии (14). На холодной стороне мембраны, включающей охладитель (ОХ) и насос (12) циркулирует пермеат. Пары воды, поступающие через мембрану, конденсиру-

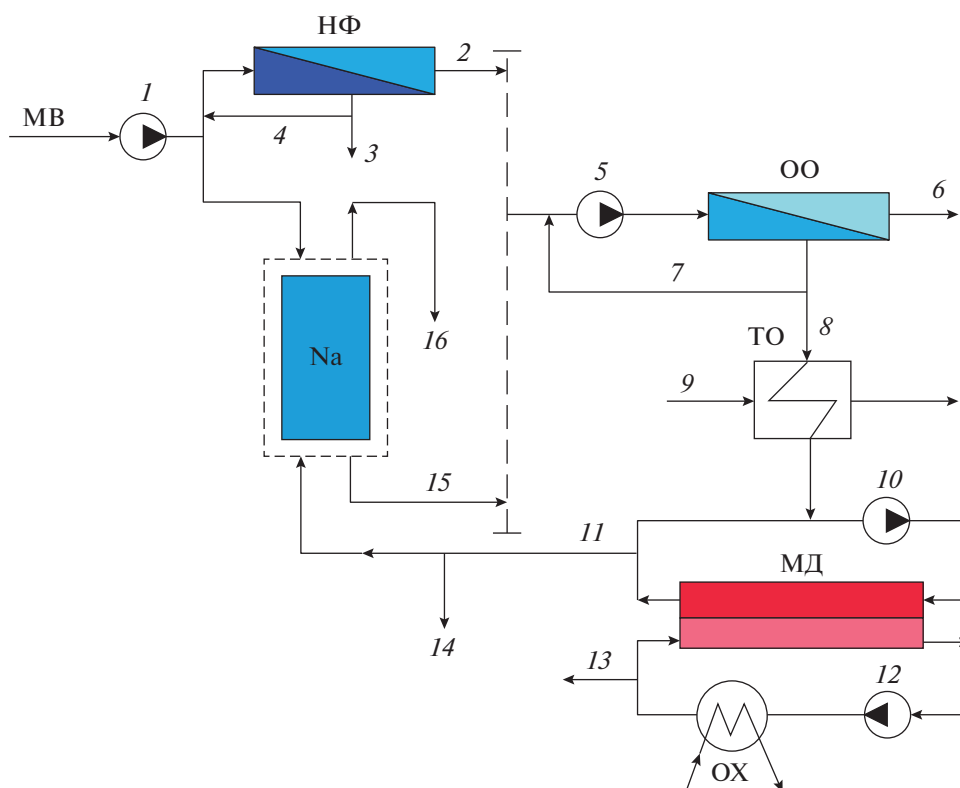


Рис. 1. Принципиальная схема опреснения морской воды с применением методов ОО и МД с двумя вариантами предварительной подготовки морской воды. МВ – морская вода; НФ – нанофильтрация; Na – натрий-катионирование; ОО – обратный осмос; ТО – теплообменник; МД – мембранная дистилляция; ОХ – охладитель пермеата; 1, 5, 10, 12 – насосы; 2 – пермеат НФ; 3 – сбросной концентрат НФ; 4 – концентрат в питательную линию НФ; 6 – пермеат ОО; 7 – концентрат в питательную линию ОО; 8 – концентрат ОО на подпитку МД; 9 – продукты сгорания топлива; 11 – продувка МД; 13 – пермеат МД; 14 – отвод продувки в море.

ются в охлажденном пермеате. Часть охлажденного пермеата (13) отводится из контура, далее смешивается с пермеатом ОО (6) и, при необходимости, после глубокого дообессоливания, используется в качестве добавочной воды котлов ТЭС.

Согласно другому варианту (Na–ОО–МД) предварительная подготовка (умягчение) осветленной морской воды осуществляется Na-катионированием. Опреснение умягченной морской воды (15) проводится по вышеописанной схеме. Принципиальное отличие заключается в том, что в рассматриваемом случае концентрат, продуваемый из горячего контура МД по линии (11) – смесь солей NaCl и Na₂SO₄ – используется для регенерации Na-катионитного фильтра с получением сбросного отработанного раствора (16), который представляет собой, практически, концентрат морской воды. Следует отметить, что на рис. 1 приведена упрощенная схема Na-катионирования. Согласно технологии, предложенной в [13] – рис. 2, исходя из особенностей каспийской воды, регенерацию катионита необходимо проводить в две стадии, используя насос (17): сначала

отработанным раствором предыдущей регенерации – из бака отработанного раствора (ОР), затем свежим регенерационным раствором – из бака продувочного раствора (ПР). При этом фильтрат свежего регенерационного раствора и процесса отмывки катионита, проводимой частью умягченной воды (УВ) собирается в бак ОР по линии (18) для использования в последующем цикле. Это позволяет восстановить 60–65% обменной емкости катионита на первой стадии регенерации, повысить удельный расход натриевых солей на регенерацию катионита до 2.5–2.7 г-экв/г-экв ионов жесткости и исключить возможность “гипсования” катионита. Для предотвращения выпадения Mg(OH)₂ и CaCO₃ на зернах катионита предусматривается подкисление (К) свежего регенерационного раствора (обычно, серной кислотой). В результате подкисления устраняется гидратная щелочность (ОН⁻) свежего регенерационного раствора, а карбонатная щелочность (СО₃²⁻) переводится в бикарбонатную (НСО₃⁻).

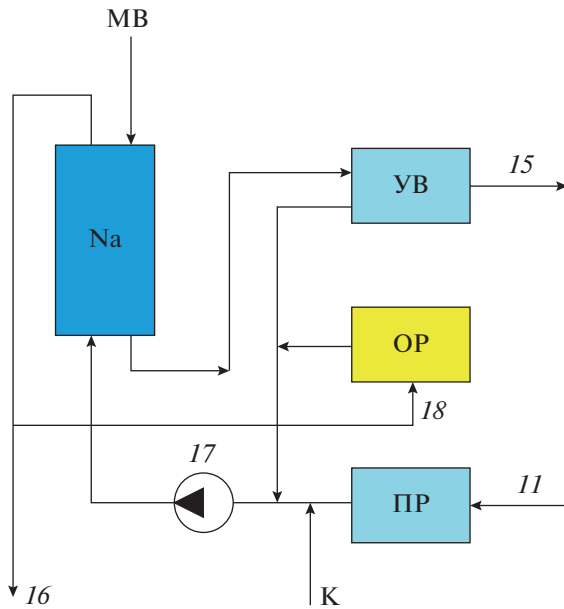


Рис. 2. Схема регенерации Na-катионитного фильтра [13]. УВ – умягченная вода; ОР – отработанный раствор; ПР – промывочный раствор; К – кислота; 11 – продувка МД; 15 – умягченная морская вода; 16 – сбросной отработанный раствор; 17 – насос; 18 – часть отработанного раствора для повторного использования.

Исследование стадий НФ и ОО были проведены с применением компьютерной программы ROSA (Reverse Osmosis System Analysis) [17]. При этом на стадии НФ предусматривалось использование мембраны марки NF-90, отличающейся от прочих достаточно высокой селективностью и по одновалентным ионам, а на стадии ОО – мембраны марки BW-300, широко применяемой для опреснения солоноватых вод, близких по составу к воде Каспийского моря.

Расчет стадии Na-катионирования выполнялся по методике [13], а модуля МД – по модели, основанной на критериальном уравнении Нуссельта и соответствующей методике, описанной в [18, 19]. Предусматривалось применение плоско-рамного модуля МД прямого контакта с мембраной фирмы Gelman, обладающей достаточно высокими техническими показателями: толщина – $\delta = 60$ мкм; радиус пор – $r = 0.225$ мкм; пористость – $\varepsilon = 80\%$.

Как было показано выше, основная цель исследований заключалась в выявлении условий предотвращения образования осадков CaSO_4 и CaCO_3 на стадии мембранной дистилляции при максимальном выходе опресненной воды и возможности отказа от АС. Для соблюдения принципа идентичности, оценка накипеобразующих свойств концентратов указанных солей в горячем контуре МД осуществлялась по степени насыщения сульфатом кальция (K_{CaSO_4}) и значению ин-

декса Ланжелье (ИЛ), так, как это принято в программе ROSA. Расчет этих показателей проводился по методикам, приведенным в [2] и [14].

Основные элементы расчетной модели приводятся ниже. Исследования были выполнены на примере воды Каспийского моря, которая в настоящее время опресняется методом ОО и используется на двух парогазовых установках мощностью по 400 МВт (Баку, Апшеронский полуостров). Ионный состав (мг/дм³): $\text{Ca}^{2+} = 320.9$; $\text{Mg}^{2+} = 729.9$; $\text{Na}^+ = 3174.9$; $\text{Cl}^- = 5034.3$; $\text{SO}_4^{2-} = 3264.0$; $\text{HCO}_3^- = 244.0$; $\text{CC} = 12768$. Показатель концентрации ионов водорода: pH 8.0. В соответствии с потребностью каждого энергоблока в воде расход пермеата стадии обратного осмоса принимался постоянным – 20 м³/ч.

3. ОСНОВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ РАСЧЕТНОЙ МОДЕЛИ ГИБРИДНЫХ СИСТЕМ

С учетом того, что из морской воды, умягченной методом НФ или Na-катионирования, на стадии ОО вырабатывается пермеат с выходом – $\beta_{\text{ОО}}$, а из концентрата ОО – пермеат стадии МД с выходом – $\beta_{\text{МД}}$, для сравниваемых вариантов гибридной системы опреснения общий выход опресненной воды (β_0 , НФ и β_0 , Na) может быть выражен формулами:

$$\beta_{0, \text{НФ}} = \beta_{\text{НФ}}(\beta_{\text{ОО}} + b_{\text{МД}}(1 - \beta_{\text{ОО}})), \quad (1)$$

$$\beta_{0, \text{Na}} = \beta_{\text{Na}}(\beta_{\text{ОО}} + \beta_{\text{МД}}(1 - \beta_{\text{ОО}})), \quad (2)$$

где $\beta_{\text{НФ}}$ и β_{Na} – выход умягченной воды по стадиям НФ и Na, соответственно.

Это выражение позволяет выбрать условия организации процесса, обеспечивающие максимальный выход опресненной воды с учетом ограничений, главным образом, на образование кальциевых осадков на мембранах.

Предполагается опреснение предварительно осветленной морской воды с расходом G_0 , м³/ч. Тогда выход пермеата на стадии НФ составит:

$$\beta_{\text{НФ}} = G_{\text{п, НФ}}/G_0, \quad (3)$$

где $G_{\text{п, НФ}}$ – расход пермеата стадии НФ (м³/ч), который в смеси с частью концентрата стадии ОО используется в качестве питательной воды последней.

Для оценки расходов основных потоков могут быть использованы формулы:

Расход пермеата НФ – $G_{\text{п, НФ}}$, м³/ч:

$$G_{\text{п, НФ}} = G_{\text{п, ОО}}/\beta_{\text{ОО}}, \quad (4)$$

где $G_{\text{п, ОО}}$ – расход пермеата ОО; $G_{\text{п, ОО}} = 20$ м³/ч.

Тогда расход подпиточной воды стадии МД (концентрации стадии ОО) – $G_{\text{под, МД}}$, составит:

$$G_{\text{под, МД}} = G_{\text{п, НФ}} - G_{\text{п, ОО}} \quad (5)$$

На основании величины $G_{\text{п, НФ}}$ по формуле (3) определяется расход морской воды, подаваемой в систему. При этом величины $\beta_{\text{НФ}}$ и $\beta_{\text{ОО}}$ принимаются в пределах наиболее характерных значений этих показателей – 0.7 [2]. Расчеты стадий НФ и ОО выполняются в среде программы ROSA и, наряду с расходами потоков, включают определение концентраций всех ионов в каждом потоке, осмотических давлений этих концентратов, удельного расхода электроэнергии, площади поверхности мембран и ряда других показателей. Результаты отдельной группы расчетов, а именно – степени насыщения концентрата по сульфату кальция и значения ИЛ – позволяют оценить потенциал образования кальциевых осадков на поверхности мембран.

Указанные критерии могут быть использованы и для стадии мембранной дистилляции. Однако, необходимо учесть, что данный процесс протекает при более высоких температурах и СС. Величина K_{CaSO_4} для стадии МД может быть вычислена как частное от деления произведения активных концентраций ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} на произведение растворимости этой соли, %:

$$K_{\text{CaSO}_4} = S_{\text{Ca, МД}} S_{\text{SO}_4, \text{МД}} f_2^2 \times 100 / \text{ПР}_{\text{CaSO}_4}, \quad (6)$$

где $S_{\text{Ca, МД}}$ и $S_{\text{SO}_4, \text{МД}}$ – концентрации соответствующих ионов в циркуляционном растворе горячего контура МД, моль/дм³; $\text{ПР}_{\text{CaSO}_4}$ – произведение растворимости сульфата кальция (моль/дм³)²; f_2 – коэффициент активности двухвалентных ионов, рассчитываемый по формуле Дебая–Хюккеля.

Концентрации каждого из ионов в горячем контуре ($S_{i, \text{МД}}$) могут быть выражены через их соответствующие значения в концентрате стадии ОО (подпиточной воде МД) – $S_{i, \text{к, ОО}}$ – известных из расчетов по программе ROSA:

$$S_{i, \text{МД}} = S_{i, \text{к, МД}} \text{КФ}, \quad \text{моль/дм}^3, \quad (7)$$

где КФ – концентрационный фактор, характеризующий степень упаривания подпиточной воды в горячем контуре МД:

$$\text{КФ} = 1/(1 - \beta_{\text{МД}}) = S_{\text{к, МД}}/S_{\text{к, ОО}}, \quad (8)$$

где $S_{\text{к, МД}}$ и $S_{\text{к, ОО}}$ – СС концентрата, продуваемого из горячего контура МД и концентрата ОО, соответственно, г/дм³. Исходя из условия использования продувочной воды горячего контура МД для регенерации Na-катионитного фильтра величина $S_{\text{к, МД}}$ варьировалась в диапазоне 60–120 г/дм³.

На основании табличных данных, приводимых в литературе, зависимость $\text{ПР}_{\text{CaSO}_4}$ от темпе-

ратуры (T), в области 50–90°C, может быть описана выражением:

$$\text{ПР}_{\text{CaSO}_4} = (0.0013T^2 - 0.2562T + 13.42) \times 10^{-5} \quad (9)$$

(моль/дм³)².

На основании приведенных выражений, для принятых $\beta_{\text{НФ}}$ и $\beta_{\text{ОО}}$ могут быть рассчитаны предельно допустимые значения $\beta_{\text{МД}}$ (или $S_{\text{к, МД}}$), отвечающие максимальному значению $K_{\text{CaSO}_4} = 100\%$ и соответствующие максимальной выработке опресненной воды по гибридной схеме в целом.

По вопросу отложения CaCO_3 следует отметить, что программа ROSA позволяет для стадий НФ и ОО подобрать дозу кислоты, обеспечивающую значение ИЛ близкое к нулю, при котором эта соль не образуется. Для стадии МД данная задача может быть решена путем более глубокой декарбонизации морской воды (увеличением дозы кислоты) перед НФ или подкислением подпиточной воды МД. При этом величина ИЛ в концентрате горячего контура МД может быть рассчитана по методике, применяемой в [2, 14]:

$$\text{ИЛ} = \text{pH}_{\text{ф}} - \text{pH}_{\text{р}}, \quad (10)$$

где $\text{pH}_{\text{р}}$ и $\text{pH}_{\text{ф}}$ – равновесное и фактическое значения рН концентрата МД:

$$\text{pH}_{\text{р}} = \text{p}K_2 - \text{ПР}_{\text{CaCO}_3} - \lg S_{\text{Ca}^{2+}} - \lg S_{\text{HCO}_3^-} + 2\sqrt{\mu_{\text{к, МД}}} / (1 + 1.5\sqrt{\mu_{\text{к, МД}}}), \quad (11)$$

$$\text{pH}_{\text{ф}} = \text{pH}_{\text{к, ОО}} + 0.5 \left(\frac{\sqrt{\mu_{\text{к, ОО}}}}{1 + 1.5\sqrt{\mu_{\text{к, ОО}}}} - \frac{\sqrt{\mu_{\text{к, МД}}}}{1 + 1.5\sqrt{\mu_{\text{к, МД}}}} \right) - 0.99(1 - \beta_{\text{МД}}), \quad (12)$$

где K_2 – константа диссоциации угольной кислоты по второй ступени; $\text{ПР}_{\text{CaCO}_3}$ – произведение растворимости карбоната кальция (моль/дм³)²; $S_{\text{Ca}^{2+}}$ и $S_{\text{HCO}_3^-}$ – концентрации соответствующих ионов в концентрате МД, моль/дм³; $\text{pH}_{\text{к, ОО}}$ – рН концентрата ОО; $\mu_{\text{к, ОО}}$ и $\mu_{\text{к, МД}}$ – ионные силы концентратов ОО и МД, моль/дм³, рассчитываемые по формуле:

$$\mu = 0.5 \sum S_i z_i^2, \quad \text{моль/дм}^3, \quad (13)$$

где z_i – валентность иона; S_i – концентрации ионов в соответствующих концентратах, моль/дм³.

Величины $\text{p}K_2$ и $\text{ПР}_{\text{CaCO}_3}$ зависят только от температуры и для области 50–90°C могут быть аппроксимированы выражениями:

$$\text{p}K_2 = 6 \times 10^{-5} T^2 - 0.0098T + 10.53, \quad (14)$$

$$\text{ПР}_{\text{CaCO}_3} = (0.0006T^2 - 0.1T + 7) \times 10^{-9}. \quad (15)$$

Капитальные затраты стадий НФ, ОО и МД коррелируют с требуемой расчетной поверхно-

стью мембран — $F_{НФ}$, $F_{ОО}$ и $F_{МД}$, соответственно. Для стадий НФ и ОО этот показатель рассчитывается по программе ROSA согласно принятому дизайну: числу параллельно включенных модулей и элементов в каждом модуле. Для стадии МД этот показатель может быть рассчитан по формуле:

$$F_{МД} = G_{МД}/(3.6J), \text{ м}^2, \quad (16)$$

где $G_{МД}$ — производительность МД по пермеату, $\text{м}^3/\text{ч}$; J — удельный расход пермеата, $\text{кг}/(\text{м}^2 \text{ с})$:

$$J = B_M (P_1(t_{МГ}) X_B a_B - P_2(t_{МХ})) = B_M \Delta P_d, \quad (17)$$

где B_M — коэффициент проницаемости мембраны, $\text{кг}/(\text{м}^2 \text{ с Па})$; $P_1(t_{МГ})$ и $P_2(t_{МХ})$ — давление водяного пара над чистой водой при температуре горячей и холодной поверхности мембраны, Па; ΔP_d — движущая сила процесса МД, Па; X_B — молярная доля воды в питающем концентрате; a_B — коэффициент активности воды.

$$B_M = \left[\frac{3\tau\delta}{2\epsilon r} \left(\frac{\pi RT}{8M} \right)^{1/2} + \frac{\tau\delta}{\epsilon} \frac{\text{Pa}}{\text{PD}} \frac{RT}{M} \right]^{-1}, \quad (18)$$

где ϵ , r , δ — технологические показатели мембраны, приведенные выше; τ — извилистость пор мембраны, в долях; M — молярная масса воды, $\text{г}/\text{моль}$; R — универсальная газовая постоянная, $\text{Дж}/(\text{моль К})$; T — средняя температура мембраны, К; Pa — давление воздуха в порах, равное атмосферному давлению, Па; PD — произведение общего давления в порах мембраны на коэффициент диффузии, $\text{Па м}^2/\text{с}$.

Расчет стадии умягчения морской воды по гибридной схеме Na—ОО—МД сводится к оценке выхода умягченной воды (β_{Na}), концентраций ионов в ней и объема катионита, который также входит в капитальные затраты. Согласно данным [13] собственные нужды Na-катионитного фильтра определяется расходом части умягченной воды на отмывку катионита от продуктов регенерации в количестве 8–10%-ов, т.е. $\beta_{\text{Na}} = 0.9$.

При умягчении воды изменяются только концентрации катионов: уменьшаются концентрации Ca^{2+} и Mg^{2+} , эквивалентно увеличивается концентрация ионов Na^+ :

$$S_{\text{Na, уМ}} = S_{\text{Na, м}} + (Ж_{\text{м}} - Ж_{\text{уМ}}), \text{ мг-экв}/\text{дм}^3, \quad (19)$$

где $S_{\text{Na, м}}$ и $S_{\text{Na, уМ}}$ — концентрации ионов натрия в морской и умягченной воде, $\text{мг-экв}/\text{дм}^3$; $Ж_{\text{м}}$ и $Ж_{\text{уМ}}$ — жесткость морской и умягченной воды, соответственно, $\text{мг-экв}/\text{дм}^3$.

Объем катионита ($V_{\text{к}}$) рассчитывается по формуле:

$$V_{\text{к}} = 24G_{\text{Na}} (Ж_{\text{м}} - Ж_{\text{уМ}})/(E_{\text{к}} a n), \text{ м}^3, \quad (20)$$

где G_{Na} — производительность блока Na-катионирования, $\text{м}^3/\text{ч}$; $E_{\text{к}}$ — рабочая обменная емкость

катионита КУ-2; a — число рабочих фильтров; n — число регенераций одного фильтра в сутки.

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ

В табл. 1 и 2 представлены основные результаты расчетов стадий НФ и ОО по программе ROSA с дизайном: 5 модулей с 7-ью элементами NF-90 в каждом для стадии НФ и 3 модуля с 7-ю элементами BW-300 в каждом — для стадии ОО, а также результаты компьютерной симуляции стадии Na-катионирования. Для приведения в соответствие расхода потоков с техническими характеристиками мембранных элементов предусмотрена рециркуляция части концентрата в исходную воду. В варианте НФ—ОО предусмотрено подкисление морской воды с дозой серной кислоты $129 \text{ мг}/\text{дм}^3$ и снижение pH питательной воды до 5.9 перед НФ. Этим обеспечивается практически нулевое значение ИЛ, свидетельствующее о предотвращении образования отсадков CaCO_3 на мембранах НФ.

При расчете гибридной схемы Na—ОО—МД была учтена возможность более глубокого декальцинирования морской воды Na-катионированием и, в этой связи — отказа как от АС, так и кислоты, при решении проблемы образования обоих видов кальциевых отложений на мембранах ОО. Методом подбора остаточной жесткости умягченной морской воды было установлено, что нулевые значения ИЛ концентрата ОО достигаются при содержании кальция в умягченной воде — $5 \text{ мг}/\text{дм}^3$. Это соответствует общей остаточной жесткости умягченной воды — $0.75 \text{ мг-экв}/\text{дм}^3$, что значительно превышает предельно возможную глубину умягчения — $0.02\text{--}0.03 \text{ мг-экв}/\text{дм}^3$. Объем катионита определялся из условия: $E_{\text{к}} = 1200 \text{ г-экв}/\text{м}^3$, $a = 2$, $n = 3$.

По данным табл. 1 можно судить о расходах всех потоков, о содержании солей в них и других показателях. Обращает внимание на себя тот факт, что предварительная подготовка морской воды методом НФ перед ОО позволяет снизить СС питательной воды до $1.6 \text{ г}/\text{дм}^3$, против $12.8 \text{ г}/\text{дм}^3$ в морской воде. При Na-катионировании СС умягченной воды повышается до $13.5 \text{ г}/\text{дм}^3$, то есть на $0.7 \text{ г}/\text{дм}^3$ (5.5%). Объясняется это повышение тем, что эквивалентная масса ионов натрия превышает тот же показатель ионов жесткости. Столь существенная разница в СС питательной воды ОО приводит к увеличению осмотического давления концентрата ОО и, соответственно, к увеличению удельного расхода электроэнергии при Na-катионировании: 2.13 против $0.75 \text{ кВт ч}/\text{м}^3$ при НФ. Однако, более высокий выход умягченной воды и относительно низкий расход электроэнергии, характерные для стадии Na-катионирования, в значительной степени компенсируют эту разницу.

Таблица 1. Основные результаты расчетов стадий НФ–ОО и Na–ОО гибридной схемы

| № | Показатели | НФ–ОО | | Na–ОО | |
|----|--|-------|-------|--------------------|-------|
| | | НФ | ОО | Na | ОО |
| 1 | β , % | 70 | 70 | 90 | 70 |
| 2 | Расход питательной воды, м ³ /час | 46.9 | 32.9 | 27.5 | 33.6 |
| 3 | Расход морской воды, м ³ /час | 40.8 | – | 27.5 | – |
| 4 | Расход рециркуляции, м ³ /час | 6.1 | 4.3 | – | 5 |
| 5 | Расход пермеата, м ³ /час | 28.6 | 20 | 25 ¹ | 20 |
| 6 | Расход концентрата, м ³ /час | 12.2 | 8.6 | 2.5 | 8.6 |
| 7 | Площадь поверхности мембран, м ² | 1301 | 781 | 6.9 ² | 781 |
| 8 | СС питательной воды, мг/дм ³ | 12768 | 1573 | 12768 | 13453 |
| 9 | СС пермеата, мг/дм ³ | 1573 | 55.7 | 13453 ³ | 218 |
| 10 | СС концентрата, мг/дм ³ | 38861 | 5116 | – | 44327 |
| 12 | Уд, расход эл-энергии, кВт ч/м ³ | 1.2 | 0.75 | 0.4 | 2.13 |
| 13 | ИЛ | 0.01 | –3.32 | – | 0.02 |
| 14 | K_{CaSO_4} , % | 169 | 0.95 | – | 2.73 |
| 15 | pH питательной воды | 5.9 | 5.1 | 8 | 8 |
| 17 | pH концентрата | 6.2 | 5.5 | – | 7.7 |

Примечания. 1 и 3 – умягченной воды; 2 – объем катионита КУ-2, м³.

Таблица 2. Концентрации ионов в пермеате НФ, умягченной воде (Na) и в концентратах ОО, мг/дм³

| Варианты | Потоки | Ca ²⁺ | Mg ²⁺ | Na ⁺ | Cl | SO ₄ ²⁻ | HCO ₃ ⁻ |
|----------|------------------|------------------|------------------|-----------------|-------|-------------------------------|-------------------------------|
| НФ–ОО | Пермеат НФ | 10 | 23 | 561 | 874 | 96 | 9 |
| | Концентрат ОО | 33 | 76 | 1822 | 2842 | 316 | 28 |
| Na–ОО | Ум. вода Na-кат. | 5 | 6 | 4902 | 5031 | 3259 | 253 |
| | Концентрат ОО | 17 | 20 | 16147 | 16555 | 10771 | 817 |

Что касается проблемы кальциевых отложений, то подкисление морской воды перед НФ с доведением pH до 5.9 обеспечивает значение ИЛ концентрата равное 0.01. Этим исключается возможность выпадения осадка CaCO₃ на мембранах НФ. Использование пермеата на стадии ОО приводит к отрицательному значению ИЛ в концентрате с достаточно высокой абсолютной величиной (3.32), что свидетельствует о надежной защите от выпадения осадка CaCO₃ также и мембран ОО.

В случае предварительного Na-катионирования морской воды задача по предотвращению образования осадка CaCO₃ на мембранах ОО решается без подкисления. Как видно из табл. 1, только за счет снижения концентрации ионов кальция до 5 мг/дм³ значение ИЛ концентрата снижается до 0.02.

Результаты расчетов позволяют прогнозировать выпадение осадка CaSO₄ на мембранах НФ, так как степень насыщения этой соли в концентрате достигает 170%. На стадии ОО данный по-

казатель составляет незначительную величину – около 1%. Таким образом, возникает необходимость в защите мембран НФ от выпадения осадка CaSO₄. Как было отмечено выше, в пределах степени насыщения концентрата по этой соли от 100 до 230%, для повышения индукционного периода кристаллизации этой соли, целесообразно использовать антискаланты. Это и рекомендуется расчетной программой ROSA. Для схемы с Na-катионированием характерно низкое значение K_{CaSO_4} – менее 3%, ввиду низкой концентрации ионов кальция в умягченной воде.

Дальнейшие исследования были посвящены изучению вопросов образования осадков в горячем контуре МД при использовании в качестве подпиточной воды концентратов стадии ОО с ионным составом, приведенным в табл. 2. Результаты расчетов K_{CaSO_4} и ИЛ в зависимости от температуры и СС концентрата в горячем контуре МД представлены на рис. 3. Их анализ показыва-

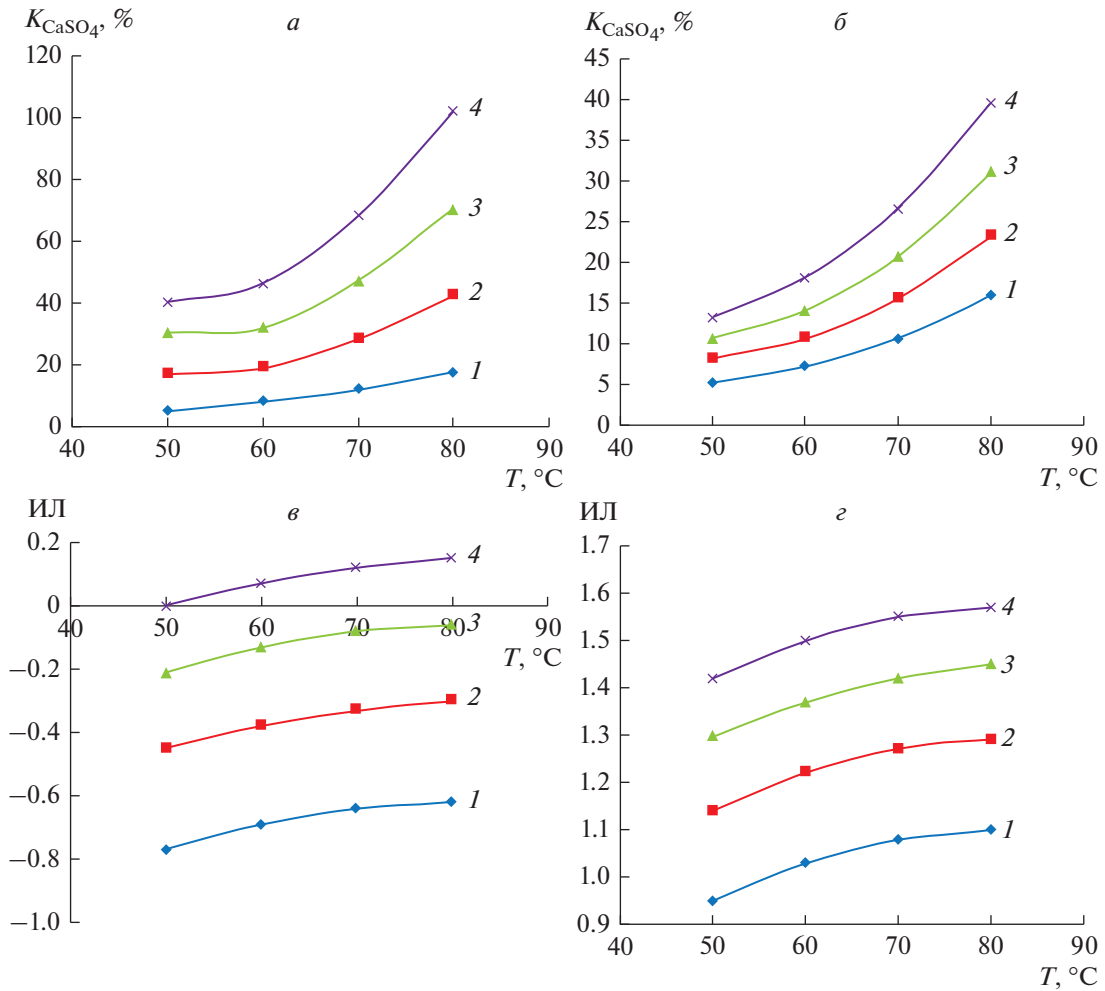


Рис. 3. Графики зависимости K_{CaSO_4} и ИЛ концентрата МД от температуры и СС в горячем контуре. (а) и (в) НФ–ОО–МД; (б) и (г) Na–ОО–МД; а) и б) K_{CaSO_4} ; в) и г) ИЛ; 1 – СС = 60 г/дм³; 2 – 80; 3 – 100; 4 – 120.

ет, что независимо от способа предварительной подготовки выпадение осадка сульфата кальция исключается поскольку K_{CaSO_4} не превышает 100%, но для варианта с НФ, при температуре 80°C и СС – 120 г/дм³, этот показатель достигает предельного значения (рис. 3а, 3б). Обычно, для надежности, рекомендуется ограничивать $K_{CaSO_4} \leq 90\%$ [10]. С этим условием при НФ варианте, в режиме работы модуля МД с СС – 120 г/дм³ необходимо ограничить температуру в горячем контуре ($\leq 75^\circ\text{C}$) или СС (≤ 110 г/дм³). В варианте предварительного Na-катионирования (рис. 3б) выпадение осадка этой соли надежно исключается, поскольку $K_{CaSO_4} \leq 40\%$.

Анализ данных рис. 3в, 3д показывает, что при НФ варианте предварительной подготовки отсутствует опасность выпадения $CaCO_3$ на стадии МД, поскольку ИЛ концентрата имеет преимущественно отрицательные значения и изменяет-

ся от -0.83 до 0.15 . В основном это объясняется низким значением рН концентрата ОО, используемой для подпитки МД – рН 5.5. Напротив, высокое значение рН концентрата ОО при Na-катионировании морской воды (7.7) обуславливает высокие значения ИЛ концентрата: до 1.52 с прогнозом выпадения осадка $CaCO_3$ на стадии МД. Поэтому требуется более глубокое умягчение морской воды. Последующими расчетами было установлено, что лишь в режиме снижения кальциевой жесткости умягченной воды до 50 мкг-экв/дм³ ИЛ концентрата МД принимает значения близкие к нулю даже при СС = 100–120 г/дм³.

Результаты расчетов расхода пермеата в стадии МД и связанных с ним других показателей приведены на рис. 4. Как видно из рис. 4а, независимо от температуры, повышение СС концентрата МД до 120 г/дм³ способствует росту концентрационного фактора почти до 23.5 при НФ и 2.7-ми при

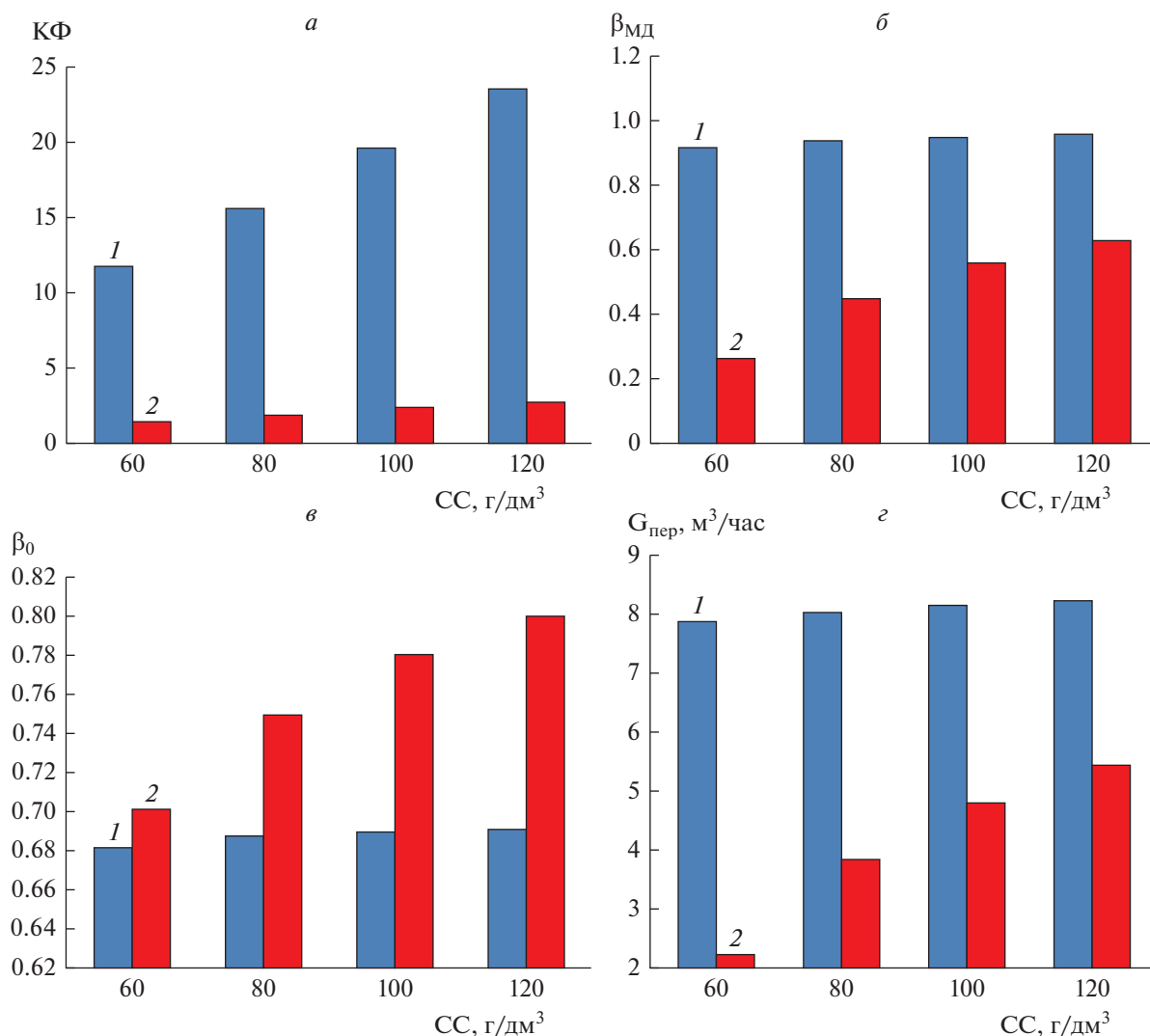


Рис. 4. Зависимость концентрационного фактора (а), расхода пермеата МД (б), его выхода (в) и общего выхода пермеата по гибридной схеме (г) от СС концентрата в горячем контуре МД. 1 – НФ–ОО–МД; 2 – Na–ОО–МД.

На предварительной подготовке. Столь существенная разница объясняется более высоким значением СС концентрата стадии ОО характерного для Na-катионирования (табл. 2). Это же является причиной более высокого расхода и выхода пермеата МД (рис. 4б, 4в): дополнительная максимальная выработка пермеата достигается при СС = 120 г/дм³, составляя 8.2 и 5.4 м³/ч, соответственно, или 40 и 27% от расхода пермеата стадии ОО. Вместе с тем, по показателю выхода пермеата по гибридной схеме в целом, вариант с Na предварительной подготовкой имеет определенное преимущество (рис. 4г): 80% против 69% по схеме с НФ подготовкой при максимальном СС. Это объясняется более высоким выходом умягченной воды – $\beta_{Na} = 90\%$.

Как показали расчеты, коэффициент проницаемости мембраны МД – B_M зависит только от темпе-

ратуры концентрата и с ростом температуры от 50°C до 80°C этот показатель увеличивается в узком диапазоне: от 1.61×10^{-6} до 1.66×10^{-6} кг/(м² с Па). Остальные показатели – движущая сила процесса (ΔP_d), удельный расход пермеата (J) и площадь поверхности мембраны (F_M) – зависят как от температуры, так и СС концентрата. При этом сравниваемые варианты гибридных схем оказывают влияние только на величину площади поверхности мембраны, поскольку они отличаются расходами пермеатов. Результаты соответствующих расчетов приведены в табл. 3 и рис. 5.

Как следует из табл. 3, с повышением температуры концентрата в горячем контуре МД удельный расход пермеата, независимо от СС, увеличивается в 2.2 раза: в среднем, от 1.45 до 3.12 кг/(м² с). Это объясняется тем, что при фиксированном значении температуры пермеата в холодном контуре,

Таблица 3. Зависимость удельного расхода пермеата и движущей силы процесса МД от СС и температуры концентрата

| СС, г/дм ³ | Показатели | Единица измерения | T, °C | | | |
|-----------------------|--------------------|-----------------------|-------|------|------|------|
| | | | 50 | 60 | 70 | 80 |
| 60 | $J \times 10^3$ | кг/(м ² с) | 1.69 | 2.23 | 2.86 | 3.59 |
| | ΔP_d | Па | 1049 | 1370 | 1741 | 2158 |
| 80 | $J \times 10^3$ | кг/(м ² с) | 1.52 | 2.01 | 2.58 | 3.36 |
| | ΔP_d | Па | 947 | 1288 | 1570 | 2020 |
| 100 | $J \times 10^{-3}$ | кг/(м ² с) | 1.38 | 1.78 | 2.28 | 2.97 |
| | ΔP_d | Па | 855 | 1095 | 1386 | 1789 |
| 120 | $J \times 10^3$ | кг/(м ² с) | 1.19 | 1.53 | 1.96 | 2.56 |
| | ΔP_d | Па | 738 | 943 | 1190 | 1538 |

увеличение температуры концентрата приводит к увеличению температурного напора, и, соответственно, разности парциальных давлений паров воды на горячей и холодной сторонах мембраны. Последняя увеличивается, в среднем, от 900 до 1900 Па. С увеличением СС концентрата величина ΔP_d уменьшается примерно на 30%, что обусловлено снижением молярной доли воды в концентрате. Слабая зависимость коэффициента проницаемости мембраны от температуры концентрата и его СС приводит к тому, что изменение удельного расхода пермеата подчиняется той же закономерности, что и ΔP_d .

Обратная зависимость площади поверхности мембраны от удельного расхода пермеата обуславливает снижение площади мембраны с увеличением температуры и уменьшением СС. Причем, более заметное влияние оказывает температура. Как видно из рис. 5 с увеличением температуры

концентрата площадь мембран уменьшается в 2–2.2 раза, а с увеличением СС – увеличивается в 1.2–5 раз.

Считаем, что данные по площадям мембран всех трех стадий обработки и необходимому объему катионита могут быть использованы для решения оптимизационных задач в последующем.

При сравнении рассматриваемых гибридных схем по СС смеси пермеатов ОО и МД, используемых для подготовки добавочной воды котлов высокого давления, согласно литературным данным, СС пермеата МД был принят равным 10 мг/дм³. Установлено, что в варианте предварительной подготовки морской воды методом НФ смесь пермеатов характеризуется СС равным 42 против 174 мг/дм³ в варианте предварительной подготовки Na-катионированием. Поэтому дополнительная очистка смеси этих пермеатов, которая, как правило, проводится на модулях электродеионизации или фильтрах смешанного действия, потребует меньших затрат [10].

Исходя из анализа полученных результатов, в заключительной части исследований, была изучена также возможность решения сульфатной проблемы в гибридной схеме НФ–ОО–МД путем использования частично декальцинированной Na-катионированием морской воды для питания стадии НФ. Установлено, что даже при высоких значениях выходов пермеатов ($\beta_{НФ} = \beta_{ОО} = 0.8$) максимально допустимая кальциевая жесткость питательной воды НФ, обеспечивающая степень насыщения сульфата кальция в горячем контуре МД не более 90%-ов, составляет 5.5 мг-экв/дм³ (рис. 6, кривая 1). При этом расход кислоты, обеспечивающей практически нулевое значение ИЛ (0.1–2 мг/дм³) составляет 125 мг/дм³ против 162 мг/дм³ при использовании не умягченной воды. Максимальный выход опресненной воды стадии МД составляет 63%, а в целом по схеме достигает 66.7% от исходной воды.

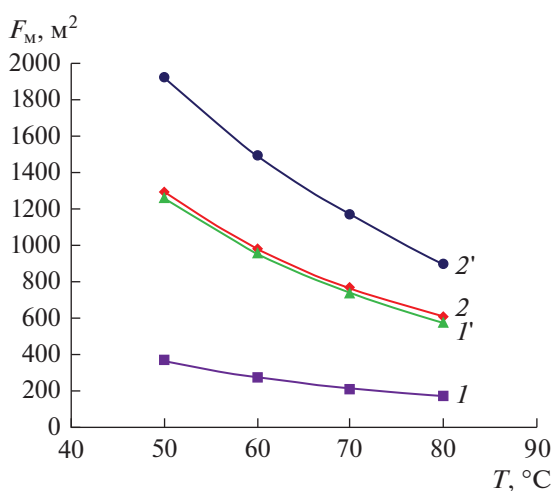


Рис. 5. Зависимость площади поверхности мембран МД от температуры и СС концентрата. 1–1' – Na–ОО–МД; 2–2' – НФ–ОО–МД; 1, 2 – СС = 60 г/дм³; 1', 2' – 120 г/дм³.

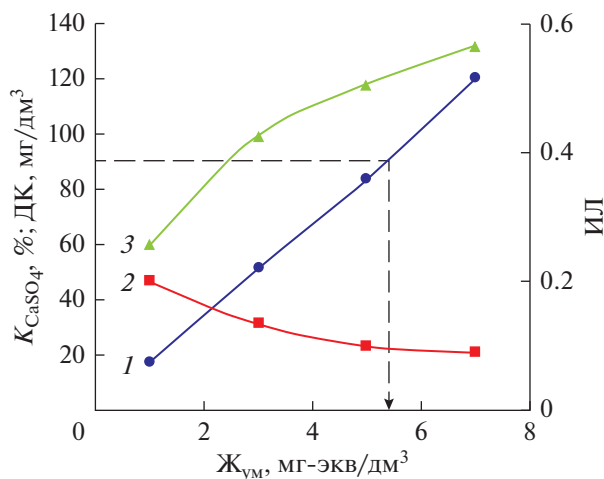


Рис. 6. Зависимость K_{CaSO_4} (1), ИЛ (2) концентрата МД и дозы кислоты в питательной воде НФ – D_k (3) от жесткости умягченной воды при СС концентрата – 120 г/дм³, температуре – 80°C.

Столь высокая допустимая кальциевая жесткость питательной воды НФ позволяет использовать более простую проточную схему регенерации катионитного фильтра и повысить количество умягченной воды, получаемой за каждый фильтроцикл.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен сравнительный анализ гибридных схем ОО–МД технологий опреснения воды Каспийского моря с двумя вариантами решения проблемы образования осадков кальциевых солей жесткости на мембранах: 1) с предварительной нанофильтрацией, 2) с предварительным Na-катионированием в режиме регенерации катионита только продувочным раствором стадии МД с концентрацией 6–12%.

Анализ полученных результатов показывает, что основной недостаток гибридной схемы с НФ предварительной подготовкой связан с необходимостью применения антискалантов, что нежелательно по экологическим соображениям, особенно для таких чувствительных водоемов как Каспийское море. Недостатком можно считать также отмеченные выше ограничения максимальных значений температуры и солесодержания концентрата МД: $\leq 75^\circ\text{C}$, $CC \leq 110 \text{ г/дм}^3$. Достоинства данного варианта гибридной схемы, в первую очередь, связаны с применением только мембранных технологий, которые обеспечивают простоту и компактность. Сюда же надо отнести относительно низкий удельный расход электроэнергии – 1.88 кВт ч/м³ в целом по схеме и низкое солесодержание полученного пермеата – 42 мг/дм³, по сравнению с вариантом

предварительной подготовки морской воды Na-катионированием: 2.5 кВт ч/м³ и 174 мг/дм³, соответственно.

К достоинствам гибридной схемы с предварительной подготовкой морской Na-катионированием можно отнести экологическую чистоту, из-за возможности отказа от использования как антискалантов, так и серной кислоты. Кроме того, данный вариант позволяет снять ограничения на солесодержание и температуру концентрата в горячем контуре МД, надежно решить проблему образования кальциевых осадков на мембранах. А недостаток связан с громоздкостью ионообменного оборудования и высоким удельным расходом электроэнергии на стадии ОО, так как СС умягченной воды значительно превышает СС пермеата НФ.

Гибридная схема Na–НФ–ОО–МД, предусматривающая подпитку НФ частично декальцинированной и подкисленной водой позволяет решить проблему образования осадка сульфата кальция на всех стадиях. Для этого, при 80%-х выходах пермеатов НФ и ОО, а также максимальном СС концентрата МД, достаточно методом Na-катионирования снизить кальциевую жесткость морской воды с 16 до 5.5 мг-экв/дм³. Таким образом, предварительное Na-катионирование может рассматриваться важным условием экологического совершенствования гибридной ОО–МД технологии опреснения воды Каспийского моря.

В дальнейшем планируется проведение исследований по вопросам экспериментальной проверки полученных результатов, оптимизации и технико-экономического анализа рассматриваемых гибридных систем, которые представляют интерес в плане подготовки добавочной воды прикаспийских ТЭС из морской воды.

5. ОСНОВНЫЕ УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

| | |
|--------------|---|
| ТЭС | тепловая электрическая станция |
| НФ | нанофильтрация |
| Na | натрий катионирование |
| ОО | обратный осмос |
| МД | мембранная дистилляция |
| ИЛ | индекс Ланжелье |
| СС | солесодержание, мг/дм ³ (г/дм ³) |
| K_{CaSO_4} | степень насыщения концентрата сульфатом кальция, % |
| $\beta_{НФ}$ | выход пермеата НФ |
| $\beta_{ОО}$ | выход пермеата ОО |
| β_{Na} | выход умягченной воды |
| β_0 | общий выход пермеата |

| | |
|---------------|---|
| PR_{CaSO_4} | произведение растворимости сульфата кальция, $(\text{моль/дм}^3)^2$ |
| PR_{CaCO_3} | произведение растворимости карбоната кальция, $(\text{моль/дм}^3)^2$ |
| pH_p | равновесное значение pH концентрата МД |
| pH_ϕ | фактическое значение pH концентрата МД |
| δ | толщина мембраны, мкм |
| r | радиус пор мембраны, мкм |
| ε | пористость мембраны, % |
| V_m | коэффициент проницаемости мембраны, $\text{кг}/(\text{м}^2 \text{ с Па})$ |
| J | удельный расход пермеата МД, $\text{кг}/(\text{м}^2 \text{ с})$ |
| ΔP_d | движущая сила процесса МД, Па |
| F | площадь поверхности мембраны, м^2 |
| V_k | объем катионита, м^3 |

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Curto D., Franzita V., Guercio A.* // A Review of the Water Desalination Technologies. *Appl. Sci.* 2021. V. 11. P. 670.
2. *Salinas-Rodriguez S.G. et al.* // Seawater Reverse Osmosis Desalination. Assessment and Pre-treatment of Fouling and Scaling. IWA PUBLISHING. London. 2021. P. 301.
3. *Elmesmary M.M. et al.* // Hybridization of desalination processes. *Int. J. Eng. Res. and Appl.* 2017. V. 7. Issue 4. P. 41–44.
4. *Parisa Biniiaz et al.* // Water and Wastewater Treatment Systems by Novel Integrated Membrane Distillation. *ChemEngineering.* 2019. V. 3. P. 8. 10.3390
5. *Daniel Gonzalez et al.* // Membrane Distillation: Perspectives for sustainable and improved desalination. *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* 2017. V. 80. P. 237–259.
6. *Anton A. Kiss, Olga M. Kattan Readi* // An industrial perspective on membrane distillation processes. *J. Chem Technol Biotechnol.* 2018. V. 93. P. 2047–2055.
7. *Jantaporn Waritha et al* // Specific energy requirement of direct contact membrane distillation. *Chemical Engineering Research and Design.* 2017. V. 128. P. 15–26.
8. *Feiner M. et al.* Increased RO concentrate toxicity following application of antiscalants—acute toxicity tests with the amphipods *Gammarus pulex* and *Gammarus roeseli*. *Environmental Pollution.* 2015. V. 197. P. 309–312.
9. *Konstantin Popov et al.* A Comparative Performance Evaluation of Some Novel (Green) and Traditional Antiscalants in Calcium Sulfate Scaling. *Advances in Materials Science and Engineering,* 2016. P. 1–10.
10. *Пантелеев А.А., Рябчиков Б.Е., Хоружий О.В.* // Технологии мембранного разделения в промышленной водоподготовка. М.: ДеЛи плюс, 2012. С. 429.
11. *Dong Zou et al.* // Development of lower cost seawater desalination process using NF technologies — A review. *J. Desalination.* 2015. V. 376. P. 109–116.
12. *Bassel A. et al.* // Nanofiltration as Pretreatment Step in Seawater Desalination: A Review. *Arabian J. For Science and Engineering.* 2000. V. 43(9). P. 4413–4432.
13. *Фейзиев Г.К.* // Высокоэффективные методы умягчения, опреснения и обессоливания воды. Изд. 2-е. Баку: “Тахсил” ТПП, 2009. С. 442.
14. *Карелин Ф.Н.* // Обессоливание воды обратным осмосом. М.: Стройиздат, 1988. С. 208.
15. *Martin Futterlieb et al.* // Limits of High Recovery Inland Desalination: Closed-Circuit Reverse Osmosis—a Viable Option? *Chem. Ing. Tech.* 2021. V. 9. P. 1–11.
16. *Hussam Jouhare et al.* // Waste heat recovery technologies and applications. *Thermal Science and Engineering Progress.* 2018. V. 6. P. 268–289.
17. www.rosa9.software.informer.com.
18. *Рудобаума С.П., Махмуд С.Ю.* // Математическое моделирование процесса мембранной дистилляции. *Химия и химическая промышленность.* 2012. Т. 55. С. 100–103.
19. *Khalifa A. et al.* // Experimental and theoretical investigation on water desalination using direct contact membrane distillation. *Desalination.* 2017. V. 404. P. 22–34.

Hybrid Technology Seawater Desalination Based on Reverse Osmosis and Membrane Distillation Methods

J. A. Ahmedova*

Azerbaijan State Oil and Industry University, Baky, 1000 Azerbaijan

**e-mail: ahmedova_cahan1975@mail.ru*

The article presents the results of a computational and analytical study of hybrid RO–MD (Reverse Osmosis–Membrane Distillation) technologies for desalination of the Caspian Sea, providing for the production of an additional amount of desalinated water by the MD method from RO concentrates heated to 50–80°C due to waste heat of fuel combustion products in steam boilers. Two options for solving the problem of the formation of CaCO_3 and CaSO_4 precipitates on membranes were studied: with preliminary nanofiltration (NF) or Na-cationation (Na) of sea water, as an alternative to the use of antiscalants (AS) and acid. The negative environmental effect of most plants (eutrophication of water bodies) and their low efficiency at high concentrations of desalinated water are taken into account. The Langelier index (CaCO_3) and the degree of concentrate saturation (CaSO_4) were used as criteria for precipitation of deposits on the membranes. The NF

and RO processes were studied using the ROSA computer program, and the MD and Na processes were studied by computer simulation of the corresponding calculation models. It was found that at a 70% permeate yield at the NF and RO stages, the possibility of calcium precipitation on the RO and MD membranes is prevented, but their precipitation on the NF membranes is predicted, which makes the use of AS forced. At the same time, additional permeate production at the MD stage from RO concentrates reaches 40% of the amount of permeate from RO stadium, and the electricity consumption in general according to the scheme is 1.88 kWh/m³. Reducing the calcium hardness of sea water to 50 µg-eq/dm³ by the Na-cationization method makes it possible to refuse both the use of AS and acidification with sulfuric acid with additional production of MD permeate – 27% relative to RO permeate. Electricity consumption rises to 2.5 kWh/m³. To use the known advantages of NF without the use of AS, a hybrid Na–NF–RO–MD scheme is proposed. It has been established that at 80% yields of NF and RO permeates, to prevent the formation of CaSO₄ precipitates at all stages of treatment, it is sufficient to reduce the hardness of sea water from 16 to 5.5 m-eq/dm³, and by acidifying the softened water to exclude the formation of CaCO₃ precipitates.

Keywords: desalination, nanofiltration, Na-cationization, reverse osmosis, membrane distillation, hybrid schemes, calcium deposits