

Д. В. Спицов, канд. техн. наук, доцент кафедры «Водоснабжение и водоотведение» НИУ МГСУ

ПРИМЕНЕНИЕ ЭФФЕКТИВНЫХ ИНГИБИТОРОВ ПРИ ОПРЕСНЕНИИ ВОД ЧЕРНОГО МОРЯ МЕТОДОМ ОБРАТНОГО ОСМОСА

Ключевые слова: морская вода, водоподготовка, опреснение, мембранный аппарат, обратный осмос, осадок малорастворимых солей, ингибитор

Для питьевого и хозяйственного водоснабжения в приморских районах с дефицитом пресной воды широко применяется для опреснения морской воды метод обратного осмоса. Образование малорастворимых солей в мембранных аппаратах осложняет работу установок. Одним из наиболее эффективных методов, предотвращающих образование на мембранах кристаллических осадков, является дозирование ингибиторов в исходную воду. В статье представлены исследования, целью которых было сравнение эффективности новых разработанных и традиционных ингибиторов при их применении в схемах опреснения морской воды (на примере имитата воды Черного моря).

Широкое использование технологии обратного осмоса и нанофильтрации при подготовке воды для целей питьевого и хозяйственного водоснабжения во многом обусловлено успешным решением ряда проблем, связанных с образованием на мембранах осадков малорастворимых солей (CaCO_3 и CaSO_4). Ранее для предотвращения образования таких отложений приходилось разрабатывать схемы с применением подкисления, реагентного или ионообменного умягчения, что делало использование установок обратного осмоса неоправданно дорогостоящим. Появление нового поколения ингибиторов позволило снизить стоимость осмотических установок и их обслуживания.

Первоначально в качестве ингибиторов использовались полифосфаты (гексаметафосфат

натрия, триполифосфат натрия и др.). Недостатками реагентов первого поколения являлись их гидролитическая стабильность и плохая растворимость. Затем в качестве реагентов стали использоваться ингибиторы на основе натриевых солей фосфоновой или акриловой кислоты [2, 3]. В то же время применение данных ингибиторов приводит к возникновению экологических проблем, поскольку сброс концентрированных растворов от мембранных установок в поверхностные водоемы приводит к насыщению водоемов биогенными элементами, сопровождающемуся ростом биологической продуктивности водных бассейнов.

В связи с этим активно идет развитие в направлении синтеза новых, так называемых «зеленых» ингибиторов, эффективность

которых не должна существенно отличаться от предыдущего поколения ингибиторов, и в то же время новые ингибиторы должны быть подвержены биоразложению в условиях природного водоема. «Зеленые» ингибиторы не должны содержать фосфаты и другие биогенные элементы [4–12]. Среди новых типов ингибиторов наиболее известны производные полиаспаргиновой, полиэпоксиянтарной и полималеиновой кислот, которые показали высокую эффективность в предотвращении образования осадков карбоната и сульфата кальция в мембранных аппаратах [8, 10, 11].

Обзор технологических схем установок опреснения и методов предотвращения образования осадков показывает, что до этого времени ингибиторы не использовались для получения очищенной воды из морской [13]. Это объясняется тем, что благодаря высокому солесодержанию (ионной силе) морской воды при ее обработке не происходит пересыщение раствора по малорастворимым солям карбоната и сульфата кальция. В современных установках опреснения морской воды в ряде случаев реагенты также не применяются.

Ужесточение требований Всемирной организации здравоохранения к содержанию в опресненной воде бора (борной кислоты) активизировало интерес к применению ингибиторов при опреснении морской воды. Это связано с тем, что бор плохо задерживается мембранами. Ортоборная кислота H_3BO_3 в воде диссоциирует на ионы H^+ и $[B(OH)_4]^-$. Ион $[B(OH)_4]^-$ плохо задерживается мембранами при $pH < 9$. Для обеспечения селективности обратноосмотических мембран не менее 90–95 % исходную воду подщелачивают. В то же время добавление едкого натра или извести непосредственно в исходную морскую воду может вызвать образование на мембранах осадка карбоната кальция.

Для эффективного удаления бора при опреснении морской воды используются двухступенчатые схемы (рис. 1). На первой ступени применяются мембраны высокого давления. Далее чистая вода (фильтрат первой ступени) проходит обработку на мембранах второй ступени. Так как фильтрат первой ступени имеет солесодержание не выше 1000–2000 мг/л, для второй ступени обычно применяются низконапорные мембраны. Для увеличения селективности мембран по бору в фильтрат первой ступени добавляется едкий натр или известь. Предпочтение следует отдавать добавлению едкого натра, поскольку при добавлении извести в воде увеличивается не только pH , но и концентрация

ионов Ca^{2+} , что повышает риск образования осадка карбоната кальция.

Основной проблемой при опреснении морской воды с помощью современных композитных мембран является проникновение в фильтрат ионов кальция и магния. Это связано с химическим составом морской воды: содержание двухвалентных ионов Ca и Mg не уравнивается содержанием двухвалентных сульфат-ионов SO_4^{2-} . Дозирование ингибитора в фильтрат первой ступени позволяет предотвратить образование карбонатных отложений.

Эффективность действия ингибиторов определяет допустимую величину выхода фильтрата установки второй ступени. Концентрат второй ступени смешивается с исходной водой, поэтому от значений выхода фильтрата второй ступени зависит общая величина выхода фильтрата установки и соответственно размер эксплуатационных затрат. С другой стороны, увеличение выхода фильтрата приводит к повышению концентрации бора в фильтрате второй ступени. Чтобы повысить селективность мембран по бору на второй ступени, следует увеличить показатель pH исходной воды (фильтрата первой ступени). Поэтому ингибиторы должны иметь следующие свойства и характеристики: эффективность при высоких значениях pH ; эффективность при высоком выходе фильтрата; сохранение эффективности при минимальной дозе для сокращения сброса ингибирующих веществ вместе с концентратом установки.

Исследования предусматривали решение следующих задач:

- 1) выбор наиболее эффективных ингибиторов из ряда новых образцов путем сравнения скоростей осадкообразования на рулонных мембранных элементах;
- 2) отработка возможных схем опреснения воды Черного моря: одноступенчатой

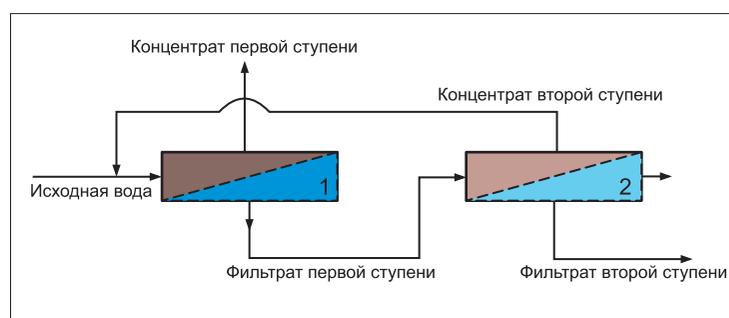


Рис. 1. Двухступенчатая технологическая схема опреснения морской воды: 1 – мембранный аппарат первой ступени; 2 – мембранный аппарат второй ступени

с подщелачиванием исходной морской воды; двухступенчатых с подщелачиванием фильтрата первой ступени; выбор наиболее эффективных параметров работы опреснительной установки;

3) определение эффективности ингибиторов, рекомендуемых для схем опреснения морской воды;

4) оценка и оптимизация эксплуатационных затрат; выбор оптимальных величин выхода фильтрата, доз NaOH и ингибиторов.

Для испытаний использовались промышленные образцы новых ингибиторов, не содержащих фосфора: натриевая соль полиаспаргиновой кислоты (PASP); сополимер малеиновой и акриловой кислот (МА/АА); полиэпоксиянтарная кислота (PESA); натриевая соль полиакриловой кислоты (РААС) (Китай). В качестве образцов для сравнения были использованы выпускаемый в промышленных масштабах ингибитор марки Аминат К (Россия), представляющий собой смесь натриевых солей метилиминодиметилфосфоновой, и нитрилтриметилфосфоновой, и нитрило-триметилфосфоновой (НТФ) кислот производства ЧПО «Химпром» (Новочебоксарск).

Также были испытаны новые реагенты, синтезированные в лаборатории ПАО НЦ «Малотоннажная химия», – полиаспарат натрия (ПАСП) и линейный низкомолекулярный полиакрилат (ПАК-4).

Схема экспериментальной установки представлена на рис. 2. Ингибиторы дозой 1–10 мг/л подавались в бак исходной воды. Доза едкого натра составляла 0,5–1,5 мг-экв/л, что позволило повысить рН до 8,9–10,5.

Методика определения эффективности применяемых ингибиторов состояла в подсчете количества накопленного на мембранах в процессе эксперимента осадка карбоната кальция и скорости его образования в зависимости от величины выхода фильтрата и снижения объема исходной воды [2, 3, 16].

Серии экспериментов проводились на имитатах воды Черного моря и фильтрата морской воды после обработки на нанофильтрационных мембранах и обратноосмотических мембранах низкого давления. Имитаты готовились с использованием деионизированной воды (фильтрата установки обратного осмоса) с добавлением NaCl, CaCl₂, MgCl₂, MgSO₄, Ca(HCO₃)₂. Имитат воды Черного моря имел следующий химический состав: общее солесодержание – 17,6 ± 0,3 г/л; общая жесткость – 64 ± 4 мг-экв/л; содержание кальция – 11 ± 1 мг-экв/л; общая щелочность – 1,4 ± 0,2 мг-экв/л; рН 8 ± 0,2; содержание сульфатов – 1320 ± 80 мг/л.

Имитат фильтрата морской воды после обработки на нанофильтрационных мембранах NE-90: общее солесодержание –

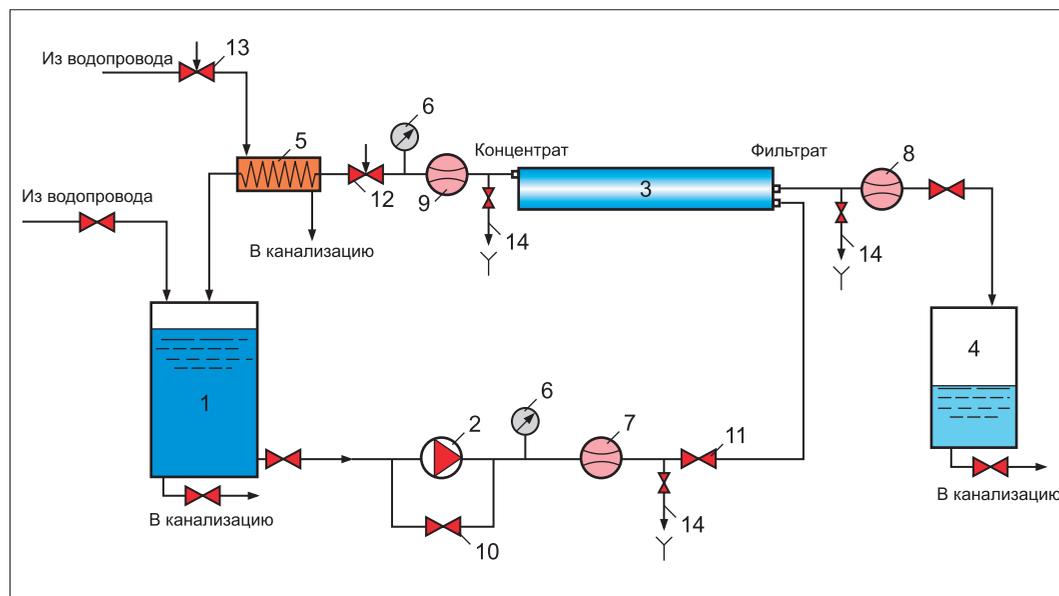


Рис. 2. Схема лабораторной установки очистки воды с нанофильтрационными и обратноосмотическими мембранами: 1 – бак исходного раствора; 2 – насос высокого давления; 3 – рулонный мембранный элемент в корпусе; 4 – бак сбора фильтрата; 5 – теплообменник; 6 – манометры; 7 – ротаметр исходной воды; 8 – ротаметр фильтрата; 9 – ротаметр концентрата; 10 – регулирующий вентиль на байпасе насоса; 11 – регулирующий вентиль на линии исходной воды; 12 – регулирующий вентиль на линии концентрата; 13 – регулирующий вентиль на линии охлаждающей воды; 14 – пробоборники

1,7 ± 0,1 г/л; общая жесткость – 2,5 ± 0,3 мг-экв/л; содержание кальция – 0,6 ± 0,1 мг-экв/л; общая щелочность – 0,1 мг-экв/л; pH 7,8 ± 0,2. Имитат фильтрата морской воды после обработки на обратноосмотических мембранах низкого давления BLN: общее солесодержание – 0,69 ± 0,4 г/л; общая жесткость – 1,6 ± 0,2 мг-экв/л; содержание кальция – 0,3–0,4 мг-экв/л; общая щелочность – 0,05 мг-экв/л; pH 7,8 ± 0,2. Значение pH корректировалось от 7,7 до 10,5 путем добавления щелочи.

На рис. 3 представлены данные сравнения ингибиторов ПАСП и ПАК-4 с ингибитором Аминат К (доза 5 и 10 мг/л) при различных значениях pH для случая опреснения морской воды с помощью мембран ВЕ. При повышении pH скорость образования осадка существенно возрастает, что требует увеличения дозы ингибитора. Эффективность работы двухступенчатых схем зависит от величины выхода фильтрата на первой и на второй ступенях. Чем больше величина выхода фильтрата на второй ступени, тем меньше расход электроэнергии и тем меньше требуется воды на первой ступени. По результатам определения скорости образования осадка ингибитор ПАСП демонстрирует более высокую эффективность по сравнению с другими ингибиторами при дозах

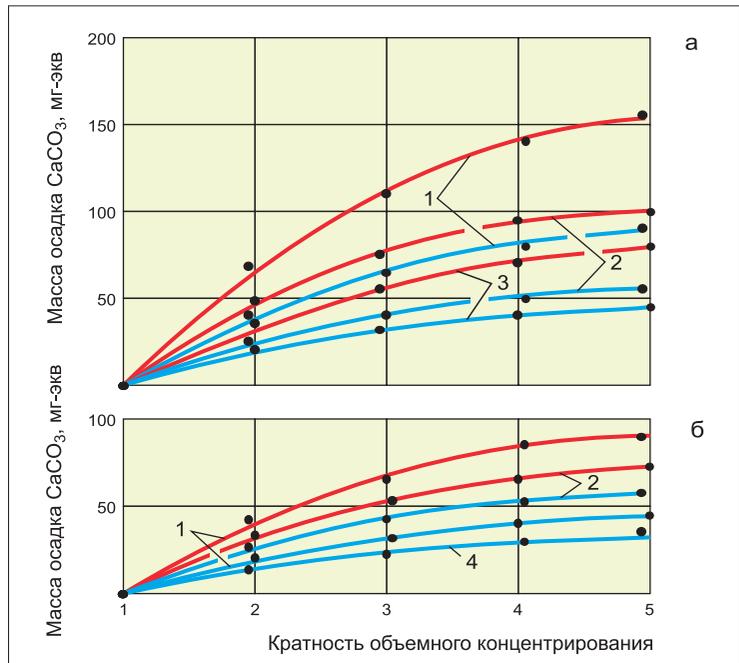


Рис. 3. Результаты определения массы накопленного осадка CaCO_3 при наличии различных ингибиторов для одноступенчатой схемы опреснения морской воды на обратноосмотических мембранах BLN. Доза ингибитора, мг/л: а – 5; б – 10. 1 – ПАК-4; 2 – ПАСП; 3 – НТФ; 4 – Аминат К. — pH 8,8; — pH 7

aqua THERM

NOVOSIBIRSK

4-я МЕЖДУНАРОДНАЯ ВЫСТАВКА

бытового и промышленного оборудования для отопления, водоснабжения, инженерно-сантехнических систем, вентиляции, кондиционирования, бассейнов, саун и спа

4th INTERNATIONAL EXHIBITION

for domestic and industrial heating, water supply, engineering and plumbing systems, ventilation, air-conditioning and equipment for pools, saunas and spas

14–17 февраля / February 2017

МВК «Новосибирск Экспоцентр» • Россия

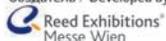
Novosibirsk ExpoCentre • Russia

www.aquatherm-novosibirsk.ru

Организаторы / Organised by:



Создатель / Developed by:



Специализированные разделы / Specialised sections:



Специальный проект / Special project



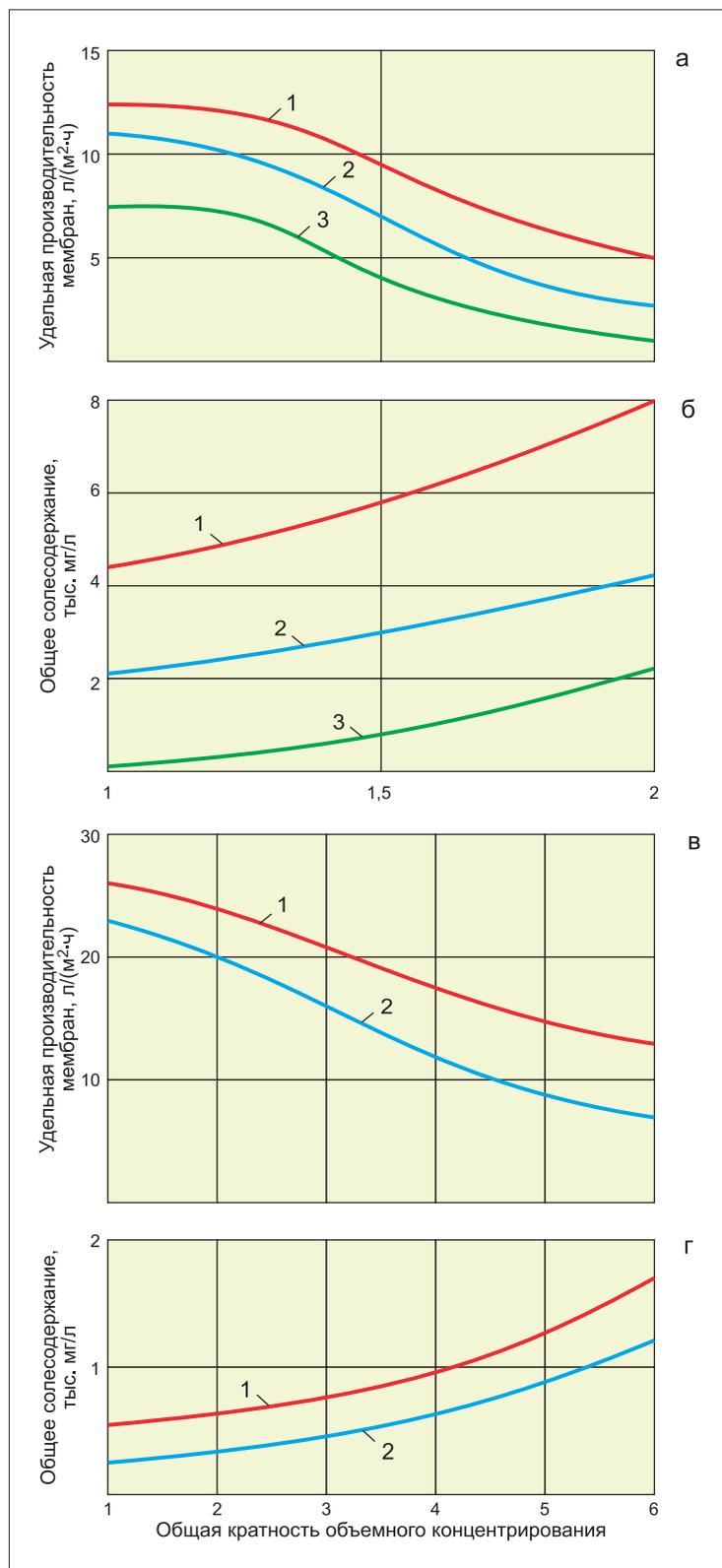


Рис. 4. Определение удельной производительности и солевого содержания фильтрата на первой и второй ступенях опреснения: а, б – имитат воды Черного моря; в, г – имитат фильтрата первой ступени. 1 – NE-90; 2 – BLN; 3 – BE

5 и 10 мг/л. По своей ингибирующей способности он приближается к таким фосфорсодержащим реагентам, как НТФ и Аминат К.

На рис. 4 представлены результаты определения удельной производительности мембран и общего солевого содержания фильтрата испытанных мембранных аппаратов при опреснении воды Черного моря в одну и две ступени. На рис. 4, а показаны кривые снижения удельной производительности мембран BE, BLN и NE-90 при обработке морской воды в зависимости от коэффициента концентрирования K (обработка фильтрата первой ступени опреснения). На рис. 4, б показана динамика изменения солевого содержания фильтрата при обработке морской воды мембранами BE, BLN и NE-90. На рис. 4, в, г представлены удельная производительность мембран и общее содержание при обработке фильтрата первой ступени, полученного с применением мембран BLN и NE-90 (на второй ступени – мембраны BLN), в зависимости от кратности концентрирования на второй ступени.

С помощью экспериментальных зависимостей (см. рис. 4) определяются технические характеристики – производительность и выход фильтрата, по которым в дальнейшем рассчитываются капитальные затраты на мембранную установку и эксплуатационные затраты на электроэнергию, реагенты (моющие растворы, едкий натр), ингибитор и замену мембран.

На рис. 5 приведены зависимости расхода электроэнергии от величины выхода фильтрата при различных схемах обработки воды.

Для расчета общего расхода электроэнергии расходы на первой и второй ступенях суммируются в зависимости от выбранных величин выхода фильтрата (на каждой ступени) и от выбранной технологической схемы и типа мембран.

Учитывая вид выбранной схемы, можно построить график зависимости расхода электроэнергии от суммарной величины выхода фильтрата (или значения кратности концентрирования K). На первой ступени общие затраты на электроэнергию при кратности концентрирования K определяются ограничением величины выхода фильтрата из-за его качества (общего солевого содержания) и не зависят от дозы подщелачивания. Подщелачивание влияет только на качество очистки от бора. На второй ступени величина выхода фильтрата (а также допустимой кратности концентрирования) зависит от pH исходной воды. Чем выше показатель pH, тем выше селективность мембран по бору, тем большее значение кратности концентрирования можно принять.

Расчет удельных годовых затрат на реагенты (ингибитор и моющие растворы) в зависимости от показателя pH после подщелачивания и величины K представлен на рис. 6.

Анализ эксплуатационных затрат опреснительных установок показывает, что от эффективности ингибиторов по снижению скорости осадкообразования зависят не только затраты на реагенты, но и уменьшение расходов на электроэнергию за счет увеличения выхода фильтрата.

Выводы

Применение опреснительных установок в широких масштабах приводит к возникновению экологических проблем, связанных со сбросом в поверхностные водоисточники концентратов, содержащих ингибиторы, органические вещества, биогенные элементы (в основном фосфаты). Необходимость использования ингибиторов при опреснении морской воды обусловлена подщелачиванием исходной воды и опасностью образования в опреснительных мембранных аппаратах осадков малорастворимых солей (карбоната кальция). Испытания новых типов ингибиторов, не содержащих фосфор, были проведены для условий высоких значений pH опресняемой воды. Анализ эксплуатационных затрат опреснительных установок показывает, что от эффективности ингибиторов по снижению скорости осадкообразования зависят не только затраты на реагенты, но и уменьшение расходов на электроэнергию за счет повышения величины выхода фильтрата.

Работа выполнена при поддержке Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы».

Литература

- Hasson D., Shemer H., Sher A. State of the art of friendly "green" scale control inhibitors // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2011. – V. 50. – P. 7601–7607.
- Pervov A. G. Scale formation prognosis and cleaning procedure schedules in RO systems operation // *Desalination*. – 1991. – V. 83. – P. 77–118.
- Первов А. Г., Андрианов А. П., Чухин В. А. и др. Определение эффективности ингибиторов нового поколения в обратноосмотических установках // *Мембраны и мембранные технологии*. – 2016. – Т. 6. – № 3. – С. 268–282.

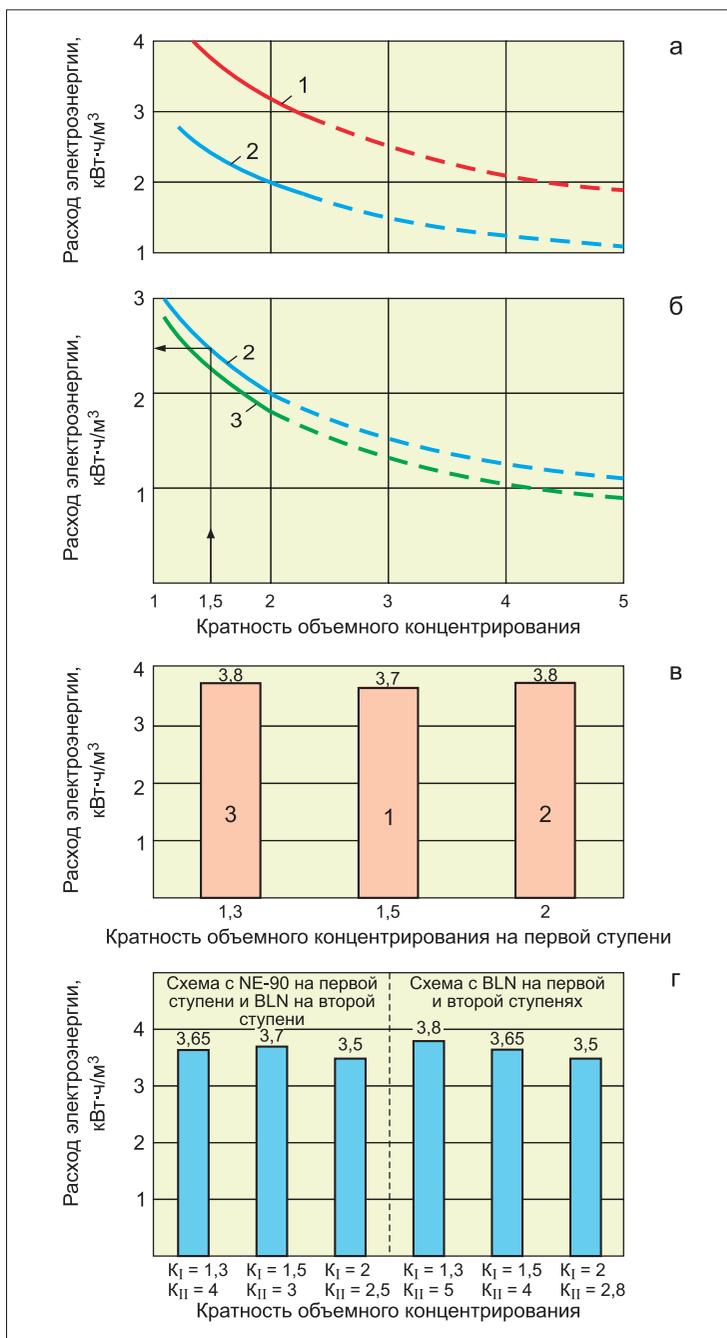


Рис. 5. Сравнение энергозатрат для разных условий работы мембран: а – расход электроэнергии на первой и второй ступенях при разном рабочем давлении в зависимости от кратности концентрирования; б – расход электроэнергии на первой и второй ступенях при заданных значениях кратности концентрирования; в – примеры сравнения энергозатрат при различных схемах опреснения морской воды; г – общее сравнение энергозатрат; 1 – первая ступень: мембраны BE, K = 1,5, давление 30 бар; 2 – первая ступень: мембраны NE-90, K = 2; вторая ступень: мембраны BLN, K = 2, давление 16 бар; 3 – первая ступень: мембраны BLN, K = 1,3; вторая ступень: мембраны BLN, K = 5, давление 16 бар

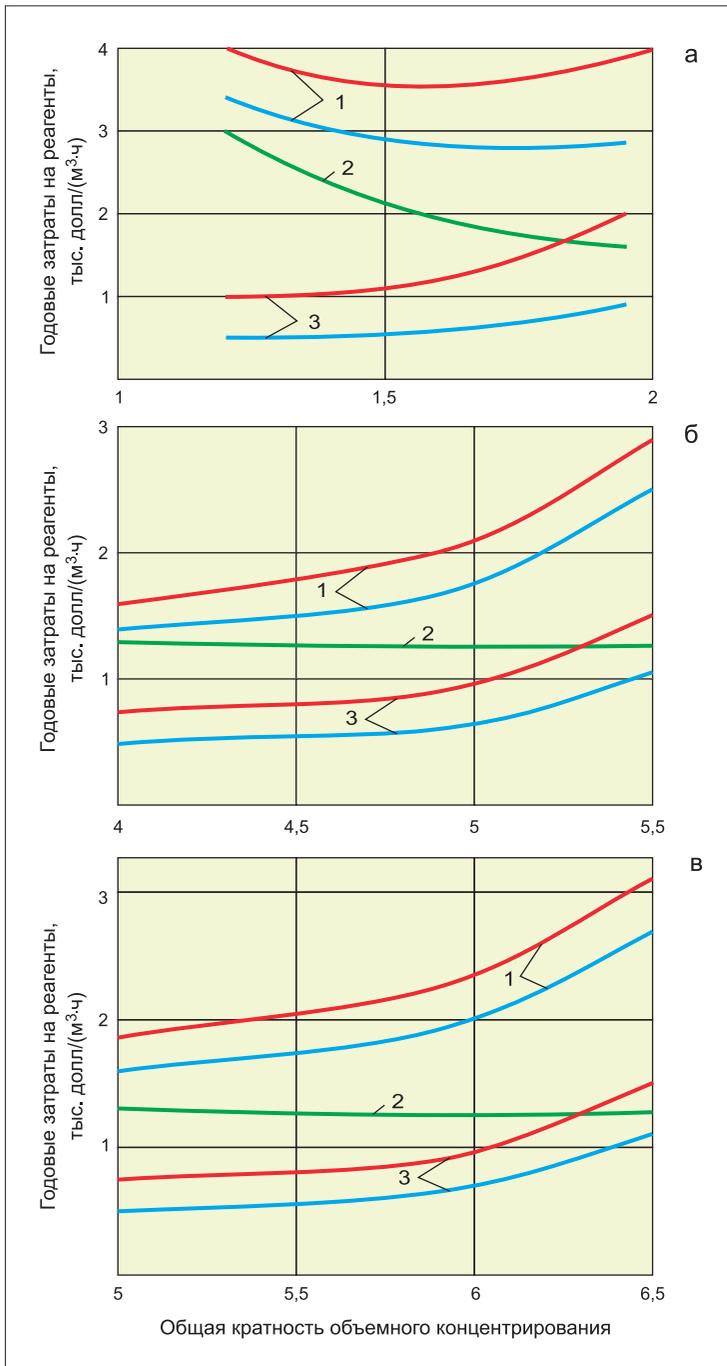


Рис. 6. Расчет удельных годовых затрат на реагенты (моющие растворы и ингибиторы): а – одноступенчатая схема (расход моющего раствора на одну промывку – 16 кг, доза ингибитора – 10 мг/л); б – первая ступень: мембраны NE-90, вторая ступень: мембраны BLN (расход моющего раствора на одну промывку 4 кг, доза ингибитора 10 мг/л); в – первая и вторая ступени: мембраны BLN (расход моющего раствора на одну промывку – 7 кг, доза ингибитора – 10 мг/л); общие затраты: 1 – на реагенты; 2 – на ингибитор; 3 – на моющие растворы.
 — ПАСП; — Аминат К

4. Попов К. И., Ковалева Н. Е., Рудакова Г. Я. и др. Современное состояние разработок биоразлагаемых ингибиторов солеотложений для различных систем водопользования (обзор) // Теплоэнергетика. – 2016. – № 2. – С. 46–53.
5. Wilf M. Potential for improving of reliability and economic of RO desalination process / Desalination – visions for the future: Program and papers of the 12th Annual Conference, 14–15 December, 2011. – Haifa (Israel), 2011. P. 63–70.
6. Vrouwenvelder J. S., Manolarakis S. A., Veenendaal H. R., van der Kooij D. Biofouling potential of chemicals used for scale control in RO and NF membranes // Desalination. – 2000. – V. 132. – P. 1–10.
7. Sweity A., Ronen Z., Herzberg M. Induced organic fouling with antiscalants in seawater desalination // Desalination. – 2014. – V. 352. – P. 158–165.
8. Ali S. A., Kazi I. W., Rahman F. Synthesis and evaluation of phosphate-free antiscalants to control CaSO₄·2H₂O scale formation in reverse osmosis desalination plants // Desalination. – 2015. – V. 357. – P. 36–44.
9. Gao Y., Liu Z., Zhang L., Wang Y. Synthesis and performance research of biodegradable modified polyaspartic acid: Presented on 3rd International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering, 11–12 June, 2009. – Beijing (China), 2009.
10. Quan Z., Chen Y., Wang X., Shi C. et al. Experimental study on scale inhibition performance of a green scale inhibitor polyaspartic acid // Science in China. Series B: Chemistry. – 2008. – V. 51. – P. 695–699.
11. Zhou X., Sun Y., Wang Y. Inhibition and dispersion of polyepoxysuccinate as a scale inhibitor // Environmental Sciences. – 2011. – V. 23. – P. 159–161.
12. Chaussemier M. et al. State of art of natural inhibitors of calcium carbonate scaling: A review // Desalination. – 2015. – V. 356. – P. 47–55.
13. Lattemann S., Höpner T. Environmental impact and impact assessment of seawater desalination // Desalination. – 2008. – V. 220. – P. 1–15.
14. Feiner M., Beggel S., Jaeger N., Geist J. 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.
15. Pervov A. G., Andrianov A. P., Chukhin V. A., Efermov R. V. The development and evaluation of new biodegradable acrylic acid based antiscalants for reverse osmosis // International Journal of Applied Engineering Research. – 2015. – V. 10. – № 23. – P. 3979–3986.
16. Pervov A. G., Andrianov A. P. A new solution for Caspian Sea desalination: low pressure membranes // Desalination. – 2003. – V. 157. – P. 377–384.