

ГЛИБОКА ДЕМІНЕРАЛІЗАЦІЯ МОРСЬКОЇ ВОДИ МЕТОДОМ ЕЛЕКТРОДІАЛІЗУ

Політикін Б. М., *д.т.н., професор кафедри «Інформаційних технологій та фізико-математичних дисциплін» Херсонської філії Національного університету кораблебудування імені адмірала Макарова, E-mail: filipschuk5@gmail.com;*

Шевченко В. В., *к.т.н., професор, завідувач кафедри «Автоматики та електроустаткування», Херсонської філії Національного університету кораблебудування імені адмірала Макарова, E-mail: filipschuk5@gmail.com;*

Філіпчук О. М., *старший викладач кафедри «Автоматики та електроустаткування» Національного університету кораблебудування імені адмірала Макарова, E-mail: filipschuk5@gmail.com*

Обраний метод електродіалізного опріснення відноситься до області мембранної технології, яка є перспективною для глибокої демінералізації водних розчинів із концентрацією солі в морській воді до 35 г/л і жорсткістю до 120 мг-екв/л (Світовий океан).

Розглянуті два варіанти глибокої демінералізації водних розчинів, один з яких розглядався як знесолення і зм'якшення води Нижньо-Дніпровського басейну для підживлення котлоагрегатів, після капітального ремонту, а другий варіант передбачає опріснення морської води з концентрацією солі від 16 г/л (Чорноморський басейн) і до 35 г/л (Світовий океан). Окрім глибокої демінералізації морської води потрібно врахувати те, що вона являє собою водний розчин багатоконпонентних елементів (виділяють 11 головних компонентів), які є концентрованими електролітами і практично повністю дисоціюють на іони.

Розглянуто три основні розрахункові схеми для опріснення морської води. Із врахуванням глибокої демінералізації водних розчинів, обрана прямоточна схема з прямотечією і протитечією розсолу, які технологічно легко реалізуються на морських судах і відповідають вимогам Регістру. Використання схеми з прямотечією можливо при відносно високому значенні відношення концентрації розсолу та дилуату, що характерно для опріснення морської води. З другої сторони відбір морської води та скид розсолу не порушує екології морів і океанів.

Ключові слова: електродіаліз, демінералізація, турбулізатор, діалізат, розсіл, електродіалізатор.

Вступ. Розробка й удосконалення електродіалізних установок (ЕДУ) універсального типу дозволяє розширити область їх застосування для знесолення й зм'якшення як водних розчинів, так і морської води аж до океанічної з концентрацією розчинених солей до 35 г/л. Забезпечення морських суден прісною водою для технологічних, енерготехнічних та господарсько-побутових потреб є складною науково-технічною задачею від рішення якої залежить рентабельність експлуатації флоту, здоров'є і комфортність умов проживання екіпажу на судах.

Актуальність досліджень. Для ряду посушливих районів зони південно-східної України, а також деяких типів морських суден проблема прісної води залишається актуальною як для рибпромислових баз (р/п) і траулерів, так і для транспортних морських суден. Пошуки більш економічних методів знесолення і зм'якшення води приводять до широкого впровадження мембранних технологій таких як електродіаліз і зворотний осмос, які відрізняються енерговитратами [1].

Постановка завдання досліджень. Аналіз і дослідження перспективних напрямків в області знесолення водних розчинів аж до морської води показав, що найбільш оптимальна концепція мембранного опріснення – електродіаліз. Доцільність опріснення морської води електродіалізом була розглянута авторами [2, 3], які зробили енергетичний і економічний аналіз із оцінкою вартості опріснювальних установок, витрат на амортизацію, паливо та ремонт відповідного класу суден.

Результати досліджень. Вибір системи опріснення на користь електродіалізу в порівнянні з іншими методами мембранної технології проводився на підставі техніко-економічних показників, що відповідають Європейським нормам і стандартам на опріснену воду в тому числі й з позиції охорони навколишнього середовища [4, 5].

На підставі розрахункових і дослідних даних запропонована конструкція ЕДУ прямооточного типу з прямоотоком розсолу, яка представлена на випробувальному стенді (рис.1). Відповідно поставленого завдання: якщо модулі з'єднати послідовно, то на виході ЕДУ одержимо опріснену воду із заданою концентрацією (C , г/л) і жорсткістю (J , мг·екв/л); при паралельному з'єднанні – збільшуємо продуктивність до розрахункового значення (Q , т/доб).

Пропонована методика розрахунків є результатом теоретичних і експериментальних досліджень електродіалізного процесу опріснення й передбачає розрахунок модуля ЕДУ з переривчастими прокладками (ТП), що турбулізують потік в робочих каналах ЕДУ.

Розглянемо два варіанти глибокої демінералізації водних розчинів, один з яких призначений для знесолення і зм'якшення води Нижне-Дніпровського басейну для підживлення котлоагрегатів у процесі заводських випробувань або після капітального ремонту і стосовно до заводських умов на підставі технічного завдання:

- продуктивність модуля $Q = 2$ т/доб;
- вихідна концентрація води Нижне-Дніпровського басейну в залежності від пори року $70 < C_{\text{и}} < 300$ мг/л;
- кінцева концентрація води в тракті знесолення (діалізат) $C_{\text{д}} \leq 5$ мг/л і жорсткість $J \leq 2$ мг·екв/л;
- споживання електроенергії на 1 т опрісненої води не повинне перевищувати $W \leq 200$ Вт/год;
- передбачити фільтр очистки вихідної води у системі водопідготовки ЕДУ;
- автономне тиристорне джерело живлення із плавним регулюванням вихідної напруги й перемикачем полярності напруги на електродах модулів ЕДУ.

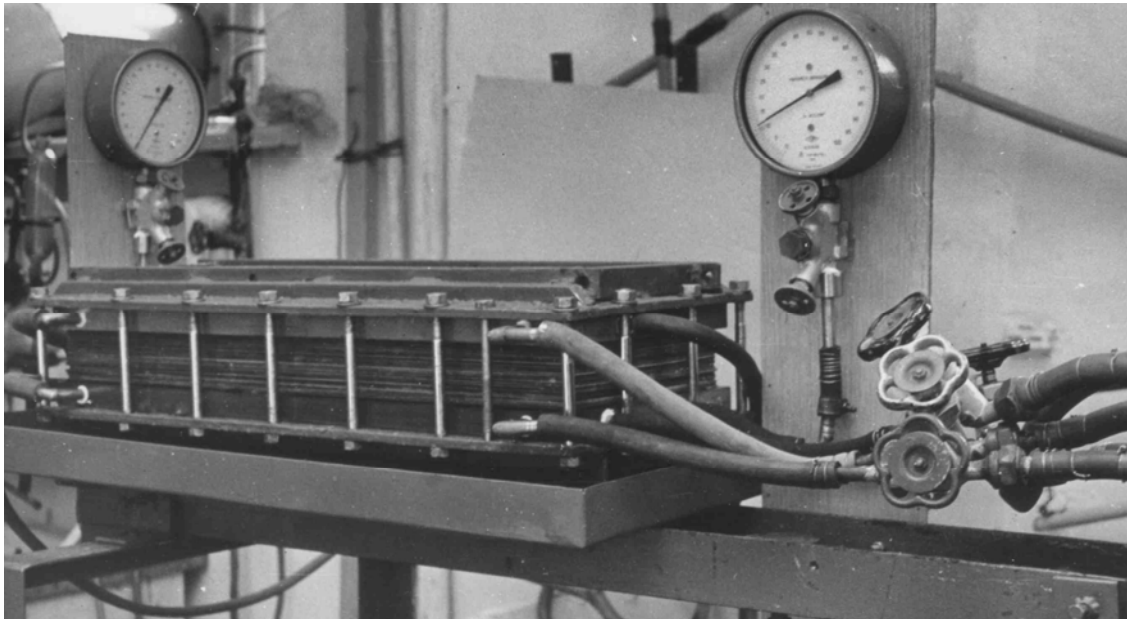


Рисунок 1 – Модуль дослідно-промислового ЕДУ

При вихідній концентрації води ($C_{\text{и}} = 70$ мг/л і $C_{\text{и}} = 300$ мг/л) і до одержання діалізату із заданою концентрацією ($C_{\text{д}} = 5$ мг/л) потрібно глибока демінералізація із кратністю опріснення:

$$\gamma_1 = \frac{C_{\text{и}}}{C_{\text{д}}} = \frac{70}{5} = 14; \quad \gamma_2 = \frac{C_{\text{и}}}{C_{\text{д}}} = \frac{300}{5} = 60. \quad (1)$$

Другий варіант передбачає опріснення морської води з концентрацією солі від 16 г/л (Чорноморський басейн) і до 35 г/л (Світовий океан). Окрім глибокої демінералізації потрібно враховувати те, що вона являє собою водний розчин

багатокомпонентних елементів, які є сильними електролітами і практично повністю дисоціюють на іони (за виключенням борної кислоти). Звичайно виділяють 11 головних компонентів суміші у морській воді [6], вказаних у табл. 1.

Таблиця 1 – Основні компоненти морської води

№ п/п	Компоненти суміші	Хімічна формула	Відношення маси компоненту до загальної маси суміші
1.	Хлоридні іони	Cl^-	0,550145
2.	Сульфатні іони	SO_4^{2-}	0,077102
3.	Гідрокарбонатні іони	HCO_3^-	0,004048
4.	Бромідні іони	Br^-	0,001916
5.	Молекули борної кислоти	H_3BO_3	0,000727
6.	Фторидні іони	F^-	0,000037
7.	Іони натрію	Na^+	0,305963
8.	Іони магнію	Mg^{2+}	0,036789
9.	Іони кальцію	Ca^{2+}	0,011703
10.	Іони калію	K^+	0,011345
11.	Іони стронцію	St^{2+}	0,000226

Як видно з таблиці, в основному переважають іони хлору (Cl^-) і натрію (Na^+), що і визначає загальний солевміст ($NaCl$) морської води і в кількісному співвідношенні є переважаючим, складає 85,5% від суми всіх основних іонів розчинених солей. Під кількістю хлору та натрію у морській воді розуміють число грамів Cl^- і Na^+ , еквівалентне кількості галогенів, що містяться у морській воді. Загальний солевміст розраховується за допомогою таблиць Кнудсена по знайденій кількості хлору. Залежність між вмістом хлору і величиною солоності визначається співвідношенн:

$$S\% = 1,80655Cl \text{ (} ^0/_{00}\text{)}.$$

Солоність (S) є безрозмірною величиною і звичайно виражається в тисячних частках – проміле ($^0/_{00}$) і в морській воді Світового океану різниться. Так у Чорному морі $15 \div 33 \text{ } ^0/_{00}$, Балтійському $3 \div 20 \text{ } ^0/_{00}$. Якщо не приймати до уваги солоність внутрішніх морів, то за незначним виключенням солоність Світового океану змінюється в межах від 16 до $38 \text{ } ^0/_{00}$.

Друга проблема при опрісненні морської води це висока жорсткість, яка в основному зумовлена вмістом в воді іонів кальцію Ca^{2+} і магнію Mg^{2+} . Загальну жорсткість води \mathcal{J} (мг·екв) можна розрахувати за формулою:

$$\mathcal{J} = \frac{Ca^{2+}}{20,04} + \frac{Mg^{2+}}{12,16},$$

де Ca^{2+} і Mg^{2+} – концентрація відповідно іонів Ca^{2+} і Mg^{2+} у морській воді, мг/л.

За величиною жорсткості природну воду поділяють на дуже м'яку – з жорсткістю до 1,5 мг·екв/л, м'яку – з жорсткістю від 1,5 до 4,0 мг·екв/л, середньої – з жорсткістю від 4,0 до 8,0 мг·екв/л, жорстку – з жорсткістю від 8,0 до 12,0 мг·екв/л і дуже жорстку – з жорсткістю більше 12,0 мг·екв/л. Але особливо великою жорсткістю володіють моря та океани. Так, загальна жорсткість води у Чорному морі складає 65 мг·екв/л, а в океанах – 130 мг·екв/л. Наприклад, згідно санітарних норм солоність і жорсткість води для господарсько-побутових питних потреб не повинна перевищувати 0,5 г/л і 7,0 мг·екв/л, відповідно.

Враховуючи, що кратність опріснення в обох випадках висока й залежить від вихідної концентрації води Нижне-Дніпровському басейні або морської води, необхідна розробка універсального модуля за допомогою яких можна нарощувати продуктивність ЕДУ й здобувати необхідну кратність опріснення, згідно санітарних норм на солоність і жорсткість води

Практика проектування ЕДУ виявила кілька розрахункових схем для глибокої демінералізації водних розчинів, вибір яких залежить від розрахункової концентрації і продуктивності електродіалізних установок. До них відносяться:

- циркуляційна (порційна), схема застосовується, як правило, в установках продуктивністю до $500 \text{ м}^3/\text{доб}$;

- прямотечіна схема з прямотечією розсолу, що використовується при будь-якій продуктивності;

- прямотечіна схема з протитечією розсолу, на відміну від попередньої схеми має більш рівномірне співвідношення концентрації розсолу та дилюату.

В практиці електродіалізного методу опріснення використовують ще кілька схем, але вони є похідними від трьох основних.

Для опріснення морської води була обрана прямотечна схема, яка має ряд переваг:

- простота використання прямотечієвих технологічних схем як з прямотечією, так і протитечією розсолу;

- можливість використання з заданою продуктивністю та концентрацією дилюату на виході тракту знесолення;

- використання схеми з протитечією розсолу можливо при відносно високому значенні відношення концентрації розсолу та дилюату, що характерно для опріснення морської води;

- відбір морської води та скид розсолу води не порушує екології навколишнього середовища.

Тому що вагогабаритні показники модуля ЕДУ не передбачені в технічному завданні, то вагогабарити модуля вибираємо виходячи з стандартних розмірів іонітових мембран марки МА-40 і МК-40 з урахуванням конструкції корпусної рамки, тобто:

$$l \times b \times h = (0,75 \times 0,35 \times 4 \cdot 10^{-3}) \text{ м},$$

де l – довжина, b – ширина, h – висота корпусних рамок і прийнята відповідно до товщини переривчастих ТП.

Активна площа іонообмінних мембран визначалася внутрішніми розмірами корпусної рамки ($l_a \times b_a$), тоді перетин робочих камер визначається через добуток $S_k = b_a \times h$, а еквівалентний діаметр по формулі:

$$d_e = 4S_k / \Pi,$$

де Π – внутрішній периметр корпусної рамки.

Якщо продуктивність по діалізату Q_d згідно технічного завдання відома, розрахункова швидкість протікання розчину в робочих каналах дорівнює:

$$v_{cp} = \frac{Q_d \varepsilon}{S_k},$$

де $\varepsilon = 1,2$ – коефіцієнт стиснення, на який збільшується швидкість розчину в каналі при введенні переривчастих ТП.

На підставі розрахункових даних отримана формула для визначення розрахункової концентрації в камері, що знесолює за однократний прохід розчину при наявності переривчастих ТП. При вихідній концентрації на вході камери, що знесолює, C_{in} ,

то розрахункова концентрація діалізату на виході, при однократному проході визначається по формулі:

$$C_p = C_u \rho_{cp}^{(k)} = C_u \rho_{cp} (\rho_{cp} \cdot \omega)^{k-1}, \quad (2)$$

де k і $k-1$ – кількість ділянок і турбулізаторів в робочому каналі відповідно.

Знаючи кратність опріснення при однократному проході діалізату через камеру, що знесолює, геометричні параметри робочого каналу й середньо витратну швидкість можна визначити продуктивність електродіалізного осередку універсального модуля:

$$Q_1 = \frac{b_a \cdot h \cdot \varepsilon \cdot v_{cp}}{m}, \quad (3)$$

Число пар каналів у модулі опріснювача можна визначити через відношення:

$$n = Q_D / Q_Y.$$

Вольт-амперні параметри ухвалювалися на підставі розрахункових і дослідних даних, які визначалися з закону Фарадея з урахуванням розрахункової концентрації C_p :

$$I = \frac{26,8 \cdot Q \cdot C}{S \cdot \eta \cdot n_p}, \quad (4)$$

де S – робоча площа іонітових мембран; η – коефіцієнт виходу по струму; n_p – число робочих каналів.

Напруга на електродах модуля ЕДУ залежить в основному від розрахункової щільності струму $j_p = I/s$ і визначається на підставі II-го закону Кирхгофа:

$$U = \Delta U_\gamma + nE_m + S \cdot n \cdot r_\gamma \cdot j_p,$$

де $\Delta U_\gamma = 3-4$ В, спадання напруги на електродах; E_m і r_γ – мембранний потенціал і опір осередку визначалися згідно вказівки з розрахунку й проектуванню ЕДУ.

Питомі витрати електроенергії на перенос 1 кг солі в процесі знесолення розчину складе:

$$W = \frac{U \cdot I_{np}}{Q \cdot (C_H - C_K)}, \text{ кВт/ч,}$$

де U – напруга на електродах модуля ЕДУ; Q – об'ємна витрата водного розчину; I_{np} – граничний струм, визначався за методикою Кауна-Брауна [7] й коректувався по зміні реакції розчину рН та виходу за струмом η .

Аналіз дослідних даних показує, що питоме знімання солі в електродіалізному осередку опріснювача відповідає розрахунковим показникам і має оптимальне співвідношення для електродіалізу.

Висновки:

1. Електродіаліз – універсальний метод знесолення і зм'якшення солоної води аж до морської з концентрацією розчинених солей до 35 г/л.

2. Даний метод опріснення можна використовувати як для підживлення промислових і суднових енергоустановок, так і для виробництва прісної води на господарсько-побутові потреби екіпажу судна.

3. Із метою оптимізації процесу опріснення електродіаліз можна використовувати в комплексі зі зворотним осмосом, що підвищує ефективність процесу опріснення при глибокій демінералізації морської води.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Шевченко В. В. Анализ и оценка целесообразности внедрения мембранной технологии в судовой энергетике / В. В. Шевченко, А. Н. Филиппук, В. В. Покорный // Судовые энергетические установки : научно-технический сборник. – Одесса : ОНМА, 2006. – Вып. 16. – С. 24–31.
2. Pilat B.V. Electrodialysis concept in Desalination and New Units / B. V. Pilat // Membrane Technology for Wastewater Reclamation and Reuse. – Tel-Aviv, Israel, 9-13 September, 2002, p. 348-357.
3. Слесаренко В. Н. Опреснение морской воды. / В. Н. Слесаренко. – М. : Энергоатомиздат, 1991. – 278 с.
4. Гимпель Р. М. Совершенствование судовой системы автономного питьевого водоснабжения / [Р. М. Гимпель, Н. В. Чхеидзе, Е. М. Балавадзе, И. М. Цейтлин] // Збірник наук. праць НУК. – Миколаїв : НУК, 2005. – № 4 (403). – С. 106–112.
5. Зубрилов С. П. Охрана окружающей среды при эксплуатации судов / С. П. Зубрилов, Ю. Г. Ищук, В. И. Косовский. – Л. : Судостроение, 1989. – 256 с.
6. Каменкович В. М. Океанология: Физика океана. Т.1. Гидрофизика океана / Под ред. В. М. Каменковича, А. С. Моница. – М. : Наука, 1978. – 456 с.
7. Cowan D.A. Effect of turbulence on limiting current in electrodialysis cells. / D. A. Cowan, J. H. Brown. – Ind. Eng. Chem, 1959, vol.51, №12, pp. 1445–1448.

REFERENCES

1. Shevchenko V.V. *Analiz i ocenka celesoobraznosti vnedrenija membrannoj tehnologii v sudovoj jenergetike* [The analysis and an assessment of expediency of introduction of membrane technology in ship power of] / Shevchenko V.V., Filipshuk A.N., Pokornyj V.V. // *Sudovye jenergeticheskie ustanovki: nauchno-tehnicheskij sbornik*. Vyp. 16. – Odessa: ONMA, 2006. – s. 24 – 31.
2. Pilat B.V. *Electrodialysis concept in Desalination and New Units* [Electrodialysis concept in Desalination and New Units] / Pilat B.V. // *Membrane Technology for Wastewater Reclamation and Reuse*. – Tel-Aviv, Israel, 9-13 September, 2002, p. 348-357.
3. Slesarenko V.N. *Opresnenie morskoy vody* [Desalting of sea water] / Slesarenko V.N. – M.: Jenergoatomizdat, 1991. – 278 s.
4. Gimpel' R.M. *Sovershenstvovanie sudovoj sistemy avtonomnogo pit'evogo vodosnabzhenija* [Improvement of ship system of autonomous drinking water supply] / Gimpel' R.M., Chheidze N.V., Balavadze E.M., Cejtlin I.M. // *Zb. nauk. prac' NUK*, – Mikolaïv: NUK, 2005. – № 4(403). – s.106-112.
5. Zubrilov S.P. *Ohrana okruzhajushhej sredy pri jekspluatacii sudov*. [Environmental protection at operation of vessels] / Zubrilov S.P., Ishhuk Ju.G., Kosovskij V.I. – L. : Sudostroenie, 1989. – 256 s.
6. Kamenkovich V. M. *Okeanologija: Fizika okeana. T.1. Gidrofizika okeana*. [Okeanologiya: Physics of the ocean. T.1. Ocean hydrophysics.] / Pod red. Kamenkovicha V.M., Monina A.S. – M. : Nauka, 1978. – 456 s.
7. Cowan D. A. *Effect of turbulence on limiting current in electrodialysis cells*. [Effect of turbulence on limiting current in electrodialysis cells] / Cowan D. A., Brown J.H. – Ind. Eng. Chem, 1959, vol.51, №12, pp. 1445 – 1448.

Политыкин Б. М., Шевченко В. В., Филиппук А. Н. ГЛУБОКАЯ ДЕМИНЕРАЛИЗАЦИЯ МОРСКОЙ ВОДЫ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗА

Выбранный метод электродиализного опреснения относится к области мембранной технологии, которая является перспективной для глубокой деминерализации водных растворов с концентрацией соли в морской воде до 35 г/л и жёсткостью до 120 мг-экв/л (Мировой океан). Изучены два варианта глубокой деминерализации водных растворов, один из которых рассматривался как обессоливание и умягчение воды Нижне-Днепровского бассейна, для подпитки котлоагрегатов после капитального ремонта, а второй вариант предусматривал опреснение

морской воды с концентрацией соли от 16 г/л (Черноморский бассейн) и до 35 г/л (Мировой океан). Помимо глубокой деминерализации морской воды необходимо учитывать то, что она представляет собой водный раствор многокомпонентных элементов (выделяют 11 главных компонентов), которые являются концентрированными электролитами и практически полностью диссоциируют на ионы.

Рассмотрены три основные расчетные схемы для опреснения морской воды. С учетом глубокой деминерализации водных растворов выбрана прямоточная схема с прямотоком и противотоком рассола, которые технологически легко реализуются на морских судах и соответствуют требованиям Регистра. Использование прямоточной схемы возможно при относительно высоком отношении концентрации рассола к дилуату, что характерно для опреснения морской воды. С другой стороны отбор морской воды и сброс рассола не нарушает экологии морей и океанов.

Ключевые слова: электродиализ, деминерализация, турбулизатор, диализат, рассол, электродиализатор.

Politykin B. M., Shevchenko V. V., Filipshchuk O. M. DEEP DEMINERALIZATION OF SEA WATER BY THE ELECTRODIALYSIS METHOD

The chosen method of the electro dialysis desalting belongs to the area of membrane technology which is perspective for deep demineralization of water solutions with concentration of salts in sea water to 35 g/l and rigidity to 120 mg-ekv/l (World Ocean).

Two options of deep demineralization of water solutions were considered: one of which was considered as an desalination and softening of water of the Lower-Dneprovsky pool, for feed of package boilers after capital repairs was considered; the second option provides desalting of sea water with concentration of salt from 16 g/l (The Black Sea basin) and to 35 g/l (World Ocean). Besides the deep demineralization of sea water it is necessary to consider that it represents water solution of multicomponent elements (there are 11 main components), which are the concentrated electrolytes almost completely dissociate on ions.

Three main settlement schemes for desalting of sea water are considered. Taking into account deep demineralization of water solutions the direct-flow scheme with a direct-flow and countercurrent of brine solution which is technologically easily realized on sea vessels and is chosen to conform requirements of the Register. The use of the direct-flow scheme is possibly at rather high relation of concentration of brine solution to the dilute what is characteristic for desalting of sea water. From the other side selection of sea water and dumping of brine solution does not break ecology of seas and oceans.

Keywords: *electrodialysis, demineralization, energizer, dialysis, brine solution, desalting, electro dialysis.*

© Політикін Б. М., Шевченко В. В., Філіпшук О. М.

Статтю прийнято
до редакції 05.07.15