

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Российский химико-технологический университет
им. Д.И. Менделеева»

На правах рукописи

Анисимов Сергей Игоревич

**ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ОПТИМИЗАЦИЯ СИСТЕМ
ВОДОПОДГОТОВКИ НА ОСНОВЕ ОБРАТНОГО ОСМОСА**

05.17.18 – Мембраны и мембранная технология

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, профессор,
Орлов Н.С.

Москва, 2018 г.

Оглавление

Введение.....	5
1 Литературный обзор	11
1.1 Оптимизация систем обратного осмоса.....	11
1.2 Структура и свойства композитных обратноосмотических мембран	17
1.3 Обзор математических моделей массопереноса в процессе обратного осмоса.....	20
1.3.1 Уравнения массопереноса во внешнедиффузионной области	22
1.3.2 Уравнения массопереноса через мембрану	24
1.4 Влияние концентрации на селективность обратноосмотической мембраны	32
1.5 Расчет рН пермеата	33
1.6 Выводы из обзора литературы, формулировка задач исследования ..	34
2 Экспериментальная часть.....	36
2.1 Реагенты и материалы.....	36
2.2 Описание лабораторной установки	39
2.3 Методика проведения эксперимента.....	40
2.4 Методы анализа концентраций ионов, электропроводности и рН растворов	43
2.4.1 Прямая потенциометрия с ионоселективными электродами	43
2.4.2 Определение рН.....	44
2.4.3 Турбодиметрический анализ концентрации сульфатов.....	44
2.4.4 Комплексометрическое титрование кальция и магния.....	44
2.4.5 Измерение удельной электропроводности воды	45
2.4.6 Атомно-абсорбционный анализ концентрации натрия и магния .	45

2.4.7	Атомно-абсорбционный анализ концентрации железа.....	45
2.5	Использование данных программы расчета обратного осмоса.....	45
2.6	Методика расчета погрешностей.....	47
3	Обсуждение результатов экспериментов.....	48
3.1	Уравнения, используемые для описания массопереноса через обратноосмотическую мембрану	48
3.2	Выбор критериального уравнения массоотдачи в напорном канале ..	51
3.3	Влияние концентрации разделяемого раствора на коэффициент массопереноса электролита	52
3.4	Влияние концентрации на конвективный и диффузионный массоперенос электролита	56
3.5	Определение энергии активации потока электролита через обратноосмотическую мембрану	58
3.6	Деминерализация многокомпонентных растворов электролитов.....	60
4	Математическая модель обратного осмоса	65
4.1	Математическое описание массопереноса на уровне элементарного объема мембранного аппарата	65
4.2	Уравнения материального баланса на уровне мембранного элемента	69
4.3	Алгоритм решения системы уравнений описания мембранного элемента	70
4.4	Проверка адекватности модели.....	72
5	Технико-экономическая оптимизация систем водоподготовки на основе обратного осмоса.....	74
5.1	Структура систем обратного осмоса	74
5.2	Двухэтапный подход к оптимизации стадии обратного осмоса	77
5.3	Выбор критериев оптимизации.....	80

5.4	Постановка задачи технико-экономической оптимизации системы водоподготовки на основе обратного осмоса	82
5.5	Метод выбора наиболее эффективных вариантов стадии обратного осмоса по технологическим показателям	86
5.5.1	Варианты ступени обратного осмоса частично и полностью удовлетворяющие ограничениям.....	86
5.5.2	Поиск вариантов стадии обратного осмоса.....	87
5.5.3	Лексикографический метод многокритериальной оптимизации..	90
5.6	Выбор стадии обратного осмоса с использованием экономических показателей эффективности.	92
5.7	Прототип компьютерной программы.....	93
6	Практическое применение.....	96
6.1	Расчет мобильной установки подготовки воды для гемодиализа	96
6.2	Пример расчета станции опреснения морской воды	98
6.2.1	Расчет стоимости электроэнергии.....	100
6.2.2	Расчет капитальных затрат.....	100
6.2.3	Расчет затрат на потребление и отведение воды	102
6.2.4	Расчет стоимости электроэнергии, генерируемой электростанцией на основе фотоэлементов и ветрогенератора	103
6.2.5	Расчет опреснительной станции	106
ЗАКЛЮЧЕНИЕ		112
Список литературы		114
ПРИЛОЖЕНИЯ.....		124
Приложение 1. Внешний вид экранных форм и отчетов программы расчета и оптимизации систем водоподготовки на основе обратного осмоса.		124

Введение

В последние годы в нашей стране обратный осмос (ОО) нашел широкое практическое применение в системах подготовки деминерализованной воды, используемой в фармацевтике, микроэлектронике, медицине, теплоэнергетике и ряде других отраслей промышленности. Производительность таких систем, в зависимости от области применения, варьируется от 10 литров/час в аналитике, до 500 и более м³/час в теплоэнергетике.

Другой важной сферой применения ОО, широко распространенной в мировой практике, является опреснение морской воды. Производительность заводов опреснения морской воды достигает 25 000 м³/час [1]. В нашей стране нет опыта разработки аналогичных систем. Создание ОО станций большой единичной мощности связано с существенными капитальными и энергетическими затратами, обусловленными необходимостью использования большого числа мембранных элементов (от нескольких сотен до десятков тысяч) и обеспечения больших объемных расходов воды при высоком давлении. Поэтому технико-экономическая оптимизация (ТЭО) крупных систем подготовки деминерализованной воды и опреснительных станций на основе ОО является актуальной задачей.

При проектировании систем водоподготовки наибольшее внимание следует уделять стадии ОО, поскольку она определяет масштаб стадии предварительной очистки, и, следовательно, капитальные и энергетические затраты всей системы в целом. Оптимальная структурная организация и технологические режимы стадии ОО различаются в зависимости от состава питающей воды, требований к пермеату, региональных тарифов и сферы ее применения. В связи с этим, невозможно создание универсальной, оптимальной для широкого круга задач, системы водоподготовки. Для поиска рациональной структурной организации и технологических параметров ОО в

каждом конкретном случае, требуется метод технико-экономической оптимизации (ТЭО).

ТЭО обратного осмоса базируется на математической модели, в основе которой лежат уравнения переноса воды и электролита. Для корректной оптимизации требуется, чтобы модель была адекватна процессу в широком диапазоне технологических параметров. Существующие уравнения переноса воды обеспечивают хорошее соответствие значений расчетной и практической удельной производительности мембраны по пермеату. Наибольшую трудность представляет уравнение переноса электролитов, необходимое для расчета селективности мембраны, особенно описание зависимости потока электролита от состава и концентрации разделяемого раствора. Селективность обратноосмотических мембран обнаруживает аномальное снижение в области низких (менее 1 моль/м³) и высоких (более 500 моль/м³) концентраций. В области высоких концентраций снижение селективности обусловлено достижением границы дальней гидратации растворенного вещества, вследствие чего уменьшается скорость переноса воды через мембрану. Причины снижения селективности в области низких концентраций разделяемого раствора мало изучены, поэтому исследование механизма переноса в области низких концентраций представляет научный и практический интерес.

Все промышленные ОО мембранные элементы, как зарубежные, например, Dow Chemical, Hydranautics, Desal, Toray, так и отечественные РМ «Нанотех», характеризуются паспортной селективностью. Ее значение определяется в стандартных условиях при фиксированном рабочем давлении, температуре и рН растворов NaCl с концентрациями: 0,5 г/дм³ – для водопроводной воды, 2 г/дм³ – для солоноватых вод, 40 г/дм³ – для опреснения морской воды. Такие промышленные мембранные элементы применяются в установках подготовки деминерализованной воды, содержащих две ступени ОО, соединенные по пермеату. Как правило, на первую ступень ОО подается питьевая вода, общее солесодержание которой (0,2-2 г/дм³) близко к условиям

тестирования мембран, поэтому селективность первой ступени сопоставима с паспортной на 97-99 %. Электропроводность пермеата первой ступени обычно находится в диапазоне 3-15 мкСм/см, следовательно, вторая ступень ОО работает в области концентраций, где наблюдается существенное снижение селективности. Селективность мембран второй ступни ОО составляет порядка 70-80%, а электропроводность пермеата второй ступени ОО обычно не ниже 2-3 мкСм/см. Использование паспортной селективности при проектировании систем подготовки деминерализованной воды на основе двухступенчатого ОО приводит к значительному занижению расчетной концентрации пермеата по сравнению с эксплуатационной.

Фирмы-производители ОО мембран сопровождают свою продукцию компьютерными программами, которые позволяют выполнять технологические расчеты, в том числе, в области разбавленных растворов. Однако, в описании этих программ не приводятся уравнения, необходимые для расчета потока электролита. Поэтому, оценить адекватность результатов расчета не представляется возможным. Кроме того, существующие компьютерные программы не позволяют производить секционирование обратноосмотических ступеней в автоматическом режиме. Поэтому разработка компьютерной программы, реализующей метод поиска структурной организации и ТЭО обратного осмоса в установках водоподготовки является актуальной задачей.

Цель работы: Технико-экономическая оптимизация систем водоподготовки на основе обратного осмоса.

Для достижения поставленной цели работы необходимо решить следующие ***задачи:***

- 1) Исследовать особенности массопереноса электролитов через обратноосмотическую мембрану в области низких концентраций разделяемого раствора.

- 2) Скорректировать математическую модель обратного осмоса с целью обеспечения адекватности результатов расчета селективности мембран в области низких концентраций.
- 3) Разработать метод технико-экономической оптимизации систем водоподготовки на основе ОО.
- 4) Реализовать метод ТЭО в виде компьютерной программы.

Научная новизна результатов диссертационной работы заключается в следующих положениях и обобщениях:

1) Определен нижний предел осуществления процесса обратного осмоса, характеризующийся концентрацией $C_{S3i}^{R \rightarrow 0}$ для индивидуального электролита у поверхности композитной полиамидной мембраны, при которой ее селективность стремится к нулю. Концентрация $C_{S3i}^{R \rightarrow 0}$ выражена в виде зависимости $C_{S3i}^{R \rightarrow 0} = CM / (J_V \sum n_{wi})$ от суммы чисел гидратации $\sum n_{wi}$ катионов и анионов данного сорта электролита и объемного потока пермеата J_V . Константа CM характеризует селективные свойства мембраны.

2) Предложено математическое описание обратного осмоса на основе уравнений модели «растворение-диффузия». Уравнение переноса ионов было дополнено аддитивной составляющей, которая характеризуется свойствами мембраны и суммой чисел гидратации катиона и аниона электролита. Предложенная система уравнений позволяет рассчитывать селективность при разделении многокомпонентных разбавленных растворов электролитов.

3) Метод технико-экономической оптимизации систем водоподготовки на основе обратного осмоса, направленный на обеспечение минимальной себестоимости очищенной воды, развит за счет перехода от монокритериальной к многокритериальной задаче оптимизации, решение которой осуществляется лексикографическим методом.

Практическая значимость

1) Разработан действующий прототип компьютерной программы технико-экономической оптимизации систем водоподготовки на основе ОО, базирующийся на предложенном методе ТЭО. Программа осуществляет поиск оптимальной структурной организации и режимов эксплуатации обратного осмоса по заданному ионному составу питающей воды, требованиям к производительности системы, а также к качеству пермеата и ретантата.

2) Апробация программы осуществлялась на примере оценочного расчета варианта станции опреснения прибрежных вод на основе обратного осмоса для обеспечения питьевой водой населения города Евпатория численностью 120 тысяч человек. Себестоимость опресненной воды при среднесуточном тарифе на электроэнергию 3,8 руб./КВт·час составила 38 руб/м³, при генерации энергии электростанцией на основе фотоэлементов и ветрогенератора – 148 руб/м³.

3) Изготовлены и внедрены три мобильные установки (комплекс КВ-0,06 ВО) подготовки деминерализованной воды для гемодиализа, при расчете и проектировании которых использовалась модифицированная математическая модель обратного осмоса. В настоящий момент установки эксплуатируются на следующих объектах: КОГБУЗ «Кировская областная клиническая больница» г. Киров, КОГБУЗ «Омутнинская ЦРБ», г. Омутнинск.

Публикации:

1. Анисимов С.И. Некоторые особенности переноса электролитов через обратноосмотические мембраны //Успехи в химии и химической технологии. 2015. Т.9. №2. С. 119-122.

2. Анисимов С.И. Исследование массопереноса при обратноосмотическом разделении растворов электролитов //Успехи в химии и химической технологии. 2016. Т.30. №2. С. 111-113.

3. Жилин Ю.Н., Анисимов С.И. Оценка энергетических затрат опреснения солоноватых вод обратным осмосом // Химическая промышленность сегодня. 2017. №6. С. 30-35.

4. Орлов Н.С., Анисимов С.И. Техничко-экономическое обоснование разработки систем опреснения на основе традиционных и возобновляемых энергоресурсов // Современные наукоемкие технологии. Региональное приложение. 2017. №1. С. 95-112.

5. Анисимов С.И., Орлов Н.С. исследование массопереноса при деминерализации разбавленных растворов сильных электролитов обратным осмосом //Мембраны и мембранные технологии. 2018. Т8. №6. - С. 381-387.

Конференции:

6. Орлов Н.С., Анисимов С.И. Структурно-технологический анализ обратноосмотических систем опреснения морской воды. // XXI Научно-практическая конференция «Мембранные беседы», Владимир, 2017.

7. Орлов Н.С., Анисимов С.И., Саландина М.Ю. «К расчету селективности полиамидных мембран при деминерализации разбавленных растворов электролитов» // XX Научно-практическая конференция «Мембранные беседы», Зарайск, 2016.

Структура и объем диссертации:

Работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждений результатов, глав, посвященных разработке математической модели и метода технико-экономической оптимизации систем водоподготовки на основе обратного осмоса, практического применения, выводов, списка литературы и приложений. Объем работы составляет 132 страницы машинописного текста, в том числе 45 рисунков, 10 таблиц, 112 уравнений.

1 Литературный обзор

1.1 Оптимизация систем обратного осмоса

Оптимизация химико-технологической системы – это целенаправленная деятельность с целью получения наилучшего результата работы системы при известных условиях и ограничениях. Улучшение достигается путем изменения некоторых параметров системы и процесса, называемых оптимизируемыми. Для оценки качества используют показатели эффективности, называемые критериями оптимизации (оптимальности).

В данной работе рассматривается ТЭО в системах водоподготовки на основе ОО на этапе предпроектной проработки и технического проектирования. Для проведения оптимизации необходима математическая модель, адекватная процессу в заданном диапазоне технологических параметров.

Системы водоподготовки на основе ОО можно условно разделить на три основных технологических стадии:

- 1) предварительная очистка воды до соответствия требованиям к питающей воде в системах обратного осмоса;
- 2) обратноосмотическая деминерализация воды;
- 3) дополнительная обработка воды.

Стадия предварительной очистки

При выборе технологической схемы предочистки, отталкиваются от содержания загрязняющих веществ в исходной воде и требований к качеству питающей воды для ОО. Как правило, стадии предочистки располагают в порядке увеличения дисперсности загрязнений в соответствии с классификацией Л.А. Кульского [2]. Габариты основного технологического оборудования, такого как фильтры, отстойники, флотаторы и т.п. определяются из объемного расхода исходной воды.

В традиционных методах, применяемых для предочистки перед стадией ОО, объемный расход загрязненной и очищенной воды различаются незначительно, а расход воды на собственные нужды фиксирован. Капитальные и эксплуатационные затраты таких стадий прямо пропорциональны объемному расходу воды, поэтому, при заданной последовательности стадий затраты на предочистку кубометра воды можно считать постоянными. Из чего следует, что наиболее общий критерий эффективности предочистки – себестоимость кубометра очищенной воды, практически не зависит от параметров процесса.

Стадия мембранного разделения

Баромембранное разделение, как правило, осуществляется в тангенциальном режиме, в котором происходит непрерывное разделение потока питающей воды на загрязненный поток, концентрат (ретант) и поток очищенной воды (пермеат). Главной характеристикой такого режима является доля отбора – отношение расхода пермеата к расходу питающей воды. В системах водоподготовки на основе мембранных процессов доля отбора мембранной стадии определяет, как затраты на все предшествующие ступени очистки, так и затраты на потребление и утилизацию концентрата. В баромембранных системах доля отбора на каждой ступени разделения зависит от рабочего давления, площади рабочей поверхности мембран, а также от секционирования. В общем случае, затраты на потребление питающей воды (включая затраты на предочистку) и утилизацию концентрата обратно пропорциональны доле отбора мембранной стадии, а потребление энергии и капитальные затраты пропорциональны рабочему давлению и рабочей поверхности мембран, соответственно.

Оптимизацию режимов эксплуатации микрофльтрации (МФ) и ультрафльтрации (УФ) проводят с использованием технологических критериев оптимальности – удельной производительности мембран и удельного расход воды на собственные нужды [3] [4]. Удельная

производительность - это объемный поток пермеата, отнесенный к рабочей поверхности мембран. Следовательно, ее зависимость от рабочего давления показывает прирост количества пермеата при увеличении затрат энергии при фиксированных капитальных затратах. Пример такой зависимости представлен на рисунке 1. Графики для УФ и МФ содержат точки, в которых уменьшается скорость роста производительности при увеличении давления. Эти точки соответствуют экстремумам на графике производной функции и оптимальному рабочему давлению.

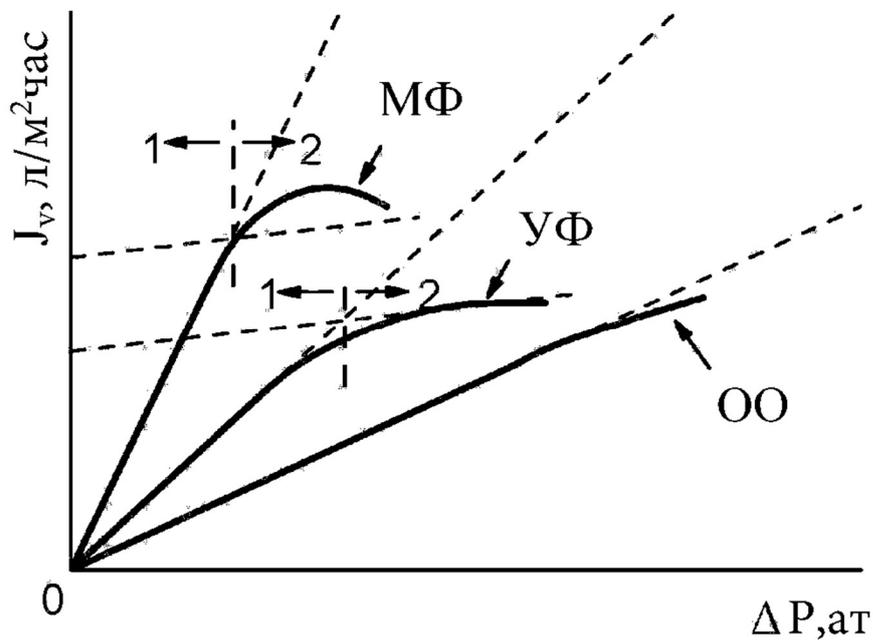


Рисунок 1. Зависимость удельной производительности МФ, УФ и ОО/НФ мембран от трансмембранного давления.

В отличие от УФ и МФ удельная производительность ОО и нанофильтрационных (НФ) мембран практически прямо пропорциональна давлению. Только при высоких значениях давления наблюдается незначительные отклонения от прямой линии. Поэтому, для оптимизации ОО и НФ в качестве критерия используют технико-экономический показатель – себестоимость кубометра пермеата [5].

Стадия дополнительной обработки

Стадию дополнительной обработки используют либо для кондиционирования вод (ультрафиолетовая стерилизация, дозирование реагентов), либо для более глубокой деминерализации методами электродеионизации (ЭДИ) и/или ионного обмена.

В данной работе рассматривается оптимизация стадии ОО, поскольку доля отбора ОО варьируется в наиболее широких пределах и, следовательно, влияние ее характеристик на всю систему водоподготовки в целом, наиболее велико. Оптимизация способов дальнейшей, более глубокой деминерализации воды не рассматривается.

Зависимость удельной производительности от давления для ОО мембран, в отличии от МФ и УФ, практически линейна, а ее производная не содержит экстремумов, поэтому при синтезе и оптимизации схем ОО следует рассматривать технико-экономические показатели.

Методы оптимизации применяют к ОО системам, в основном, для поиска режимов работы станций опреснения морской воды [6], [7]. В большинстве из этих исследований используется феноменологическая модель массопереноса или аналоги модели «растворение-диффузия» с эмпирическими коэффициентами массопереноса. Потoki растворенного вещества и растворителя определяются следующим образом:

$$J_w = A(\Delta p - \Delta \pi), \quad (1.1)$$

$$J_{Si} = B_i(C_{3i} - C_{2i}). \quad (1.2)$$

Где: J_w и J_{Si} – удельная производительность мембраны по пермеату ($\text{м}^3/\text{м}^2\text{с}$) и i -й соли ($\text{моль}/\text{м}^2\text{с}$), соответственно; Δp – трансмембранное давление; C_{3i} , C_{2i} – концентрации раствора со стороны разделяемого потока и пермеата; $\Delta \pi$ – разница осмотических давлений разделяемого раствора и

пермеата; A и B_i – коэффициенты переноса растворителя и i -й соли, соответственно, определенные эмпирическим путем.

Температурную зависимость коэффициента гидравлической проницаемости A выражают либо уравнение Аррениуса [8], либо через вязкость раствора [9].

Рассчитанные по уравнению

(1.1) значения удельной производительности мембран по пермеату, согласуются с результатами экспериментов в широком диапазоне рабочих параметров. Наибольшую трудность вызывает расчет потока растворенного вещества по уравнению

(1.2), в котором постоянная B_i определяется из результатов предварительного эксперимента. Даже незначительное изменение рабочих условий, концентрации и состава воды, может привести к тому, что результаты расчета перестают быть адекватными результатам эксперимента [10].

Известен подход к моделированию процесса ОО с использованием так называемых «искусственных нейронных сетей» [11], [12], [13]. «Обучение» нейронных сетей осуществляется на основе поля экспериментальных данных о качестве пермеата для соответствующих технологических условий разделения (температура, давление, концентрация). Как утверждают авторы методики, такая модель дает удовлетворительное соответствие при расчете ОО внутри поля условий, использованных для «обучения» нейросети. Экстраполяция – использование нейросетевой модели за пределами области обучения, приводит к значительным погрешностям расчета, что не позволяет использовать подход при синтезе оптимальной стадии ОО.

Во всех рассмотренных выше задачах оптимизации, в качестве критерия используются либо затраты энергии на производство кубометра пермеата, либо себестоимость кубометра пермеата.

Удельные затраты энергии – удобный критерий оптимальности, поскольку не требует расчетов капитальных и эксплуатационных затрат, а,

следовательно, и выбора основного технологического оборудования. Такой подход оправдан в случае, когда доля энергетических затрат в себестоимости продукта значительно превышает все остальные затраты. Например, при использовании альтернативных источников энергии для питания системы водоподготовки, себестоимость киловатт-часа будет очень велика, следовательно, наибольшее значение будет иметь критерий удельного энергопотребления.

Использование себестоимости единицы объема пермеата в качестве критерия оптимальности – более универсальный подход [4], однако требующий определения большого количества экономических показателей:

$$K_V = \frac{K_C}{J_V} + K'_P \left[\frac{\omega d_3}{L J_V 4e} (E \Delta p + \Delta p_{mp}) + \Delta p \right], \quad (1.3)$$

где K_C – стоимостной коэффициент [руб/(м²час)]; K'_P – тариф на электроэнергию [руб/кВт·час] отнесенный к к.п.д. насосной станции; d_3 , L – эквивалентный диаметр и длина напорного канала мембранного аппарата [м]; e – коэффициент, зависящий от геометрии напорного канала; E – кратность рециркуляции; w – средняя скорость потока в напорном канале [м/с]; Δp – среднее трансмембранное давление [Па]; Δp_{mp} – потери на трение в напорном канале [Па], J_V – средняя удельная производительность мембран [м³/м²час].

Наибольшую трудность представляет расчет стоимостного коэффициента K_C , который представляет собой совокупность капитальных затрат, отнесенных ко времени эксплуатации составляющих основного оборудования с учетом затрат на помещение, монтаж и обслуживание оборудования, КИПиА, фонд заработной платы и т.д. Такой подход предполагает выбор всех узлов основного оборудования, определение их закупочной цены, стоимости транспортировки, монтажа и срока эксплуатации, необходимость расчёта площади и стоимости строительства/аренды требуемого производственного помещения, определения количества обслуживающего персонала и их заработной платы. Для такого расчета необходимо иметь обширную базу данных всех элементов

основного оборудования с его ценами и характеристиками. В работах [14] стоимостной коэффициент подробно рассчитывается для одного варианта установки и принимается неизменным для близких к ней по структуре.

Главный недостаток использования удельной себестоимости, как критерия оптимизации заключается в том, что при изменениях рыночных цен на оборудование и материалы, будет меняться удельная себестоимость пермеата, оптимальная структура и значения рабочих параметров стадии. В частности, рыночные скачки цен, связанные с волатильностью курсов валют, существенно отражаются на стоимости импортного оборудования.

В представленных в литературе примерах оптимизации [15], [16], [6], [17], мало внимания уделяется выбору структуры секционирования ступеней ОО. Как правило, выбор структуры ступени, при проектировании стадии ОО, выполняется эвристическим путем на основе опыта проектировщика и не связан явным образом с технико-экономическими критериями эффективности.

1.2 Структура и свойства композитных обратноосмотических мембран

При рассмотрении математических моделей массопереноса в ОО требуется учитывать свойства мембраны, поэтому необходимо обращать внимание на состав и структуру ОО мембран.

В современных ОО установках используют композитные тонкопленочные мембраны. На рисунке 2 показано поперечное сечение такой мембраны.

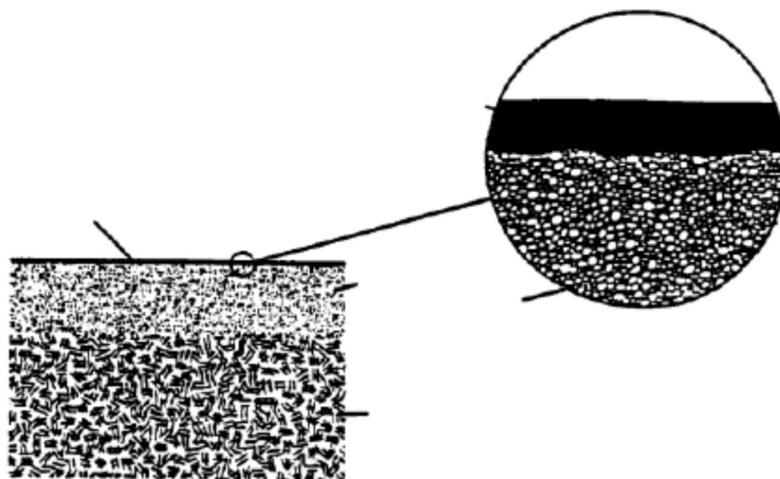


Рисунок 2. Поперечное сечение композитной тонкопленочной мембраны [8].

Мембрана состоит из трех слоев. Нижний слой, толщиной порядка 120 мкм – нетканая подложка из полиэфира, обеспечивающая механическую прочность мембраны. Этот слой обращен к пермеату. Средний слой, толщиной порядка 40 мкм – это микропористая подложка из полисульфона, которую получают методом фазоинверсионного формования по аналогии с УФ мембранами. Верхний слой, толщиной около 200 нм – это селективный слой из ароматического полиамида. Он обращен к разделяемому раствору и обеспечивает селективное разделение.

Селективный слой полиамидных композитных мембран наносят методом межфазной полимеризации [18]. Микропористую подложку пропитывают водным раствором ароматического амина, затем мембрану со стороны микропористой подложки обрабатывают раствором ароматического хлорангирида в гексане. В результате, на границе раздела фаз вода - гексан образуется тонкая пленка полиамида – селективный слой.

Исследования [19] [20] описывают микроструктуру селективного слоя – рисунок 3.

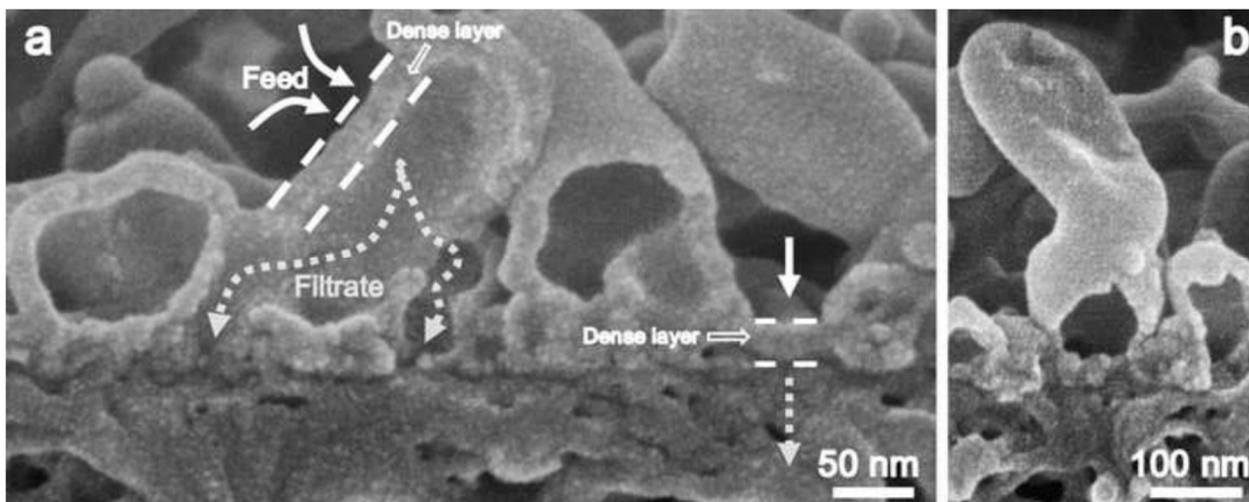


Рисунок 3. Структура селективного слоя тонкопленочной композитной полиамидной обратноосмотической мембраны [20].

В работе [20] показано что селективный слой состоит из выпуклых тонкостенных пузырей, внутренняя полость каждого из которых соединена со сквозной порой УФ подложки. Стенки пузырей сплошные, их толщина составляет порядка 20 нм. Предполагается, что такое строение связано с формой межфазной поверхности, образующейся в процессе полимеризации. В работе [19] показано, что чем крупнее поры УФ подложки, и чем больше ее гидрофобность, тем больше неоднородность структуры селективного слоя и тем выше проницаемость мембран по воде.

В работе [21], помимо истории развития тонкопленочных композитных и фазоинверсионных ОО мембран, показано, что увеличение степени сшивки полимера улучшает селективные свойства мембраны. Наилучшее на сегодняшний день сочетание селективности и производительности обеспечивают мембраны на основе полностью сшитых сополимеров ароматических аминов и хлорангидридов ароматических кислот.

При полимеризации селективного слоя могут использоваться различные мономеры. В работе [22] проведено исследование влияния молекулярной структуры полиамида на селективность и производительность композитных ОО мембран. Наилучшая селективность достигается, когда положение функциональных групп на ароматическом кольце хлорангидридов и аминов совпадают. Неразветвленные полимеры, созданные из мономеров,

содержащих по две функциональные группы (фталевые ангидриды и диамины), показали селективность по NaCl не более 45%. В тоже время, разветвленные за счет трех функциональных групп тримезоилхлорида полимеры позволили достичь селективности 90-98%.

В работах [23], [24], [25], приведены данные о набухании тонких полиамидных пленок и непосредственно селективного слоя, отделенного от ОО мембраны. Показано, что набухание полисульфоновой и полиэфирных подложек незначительно, а степень набухания селективного слоя в парах воды близка к 20%. Также определено, что с увеличением степени набухания в области близкой к равновесной с насыщенным паром, значительно уменьшается свободный объем полимера.

1.3 Обзор математических моделей массопереноса в процессе обратного осмоса

Для технологических расчетов и оптимизации необходима математическая модель процесса. Основой такой модели является система алгебраических и/или дифференциальных уравнений математического описания, отражающих физико-химические процессы, происходящие в системе.

Математическое моделирование базируется на 3-х принципиальных положениях [26]:

- 1) Формализация процесса и построение математического описания.
- 2) Составление алгоритма решения для нахождения определяемых параметров.
- 3) Проверка адекватности модели изучаемому процессу в заданной области.

Для расчета ОО разделения необходимо математическое описание массопереноса через мембрану. В общем случае, массоперенос через

мембрану принято делить на две главные стадии: внешнедиффузионный массоперенос и перенос через мембрану.

На рисунке 4 показаны стадии переноса растворителя и растворенного вещества.

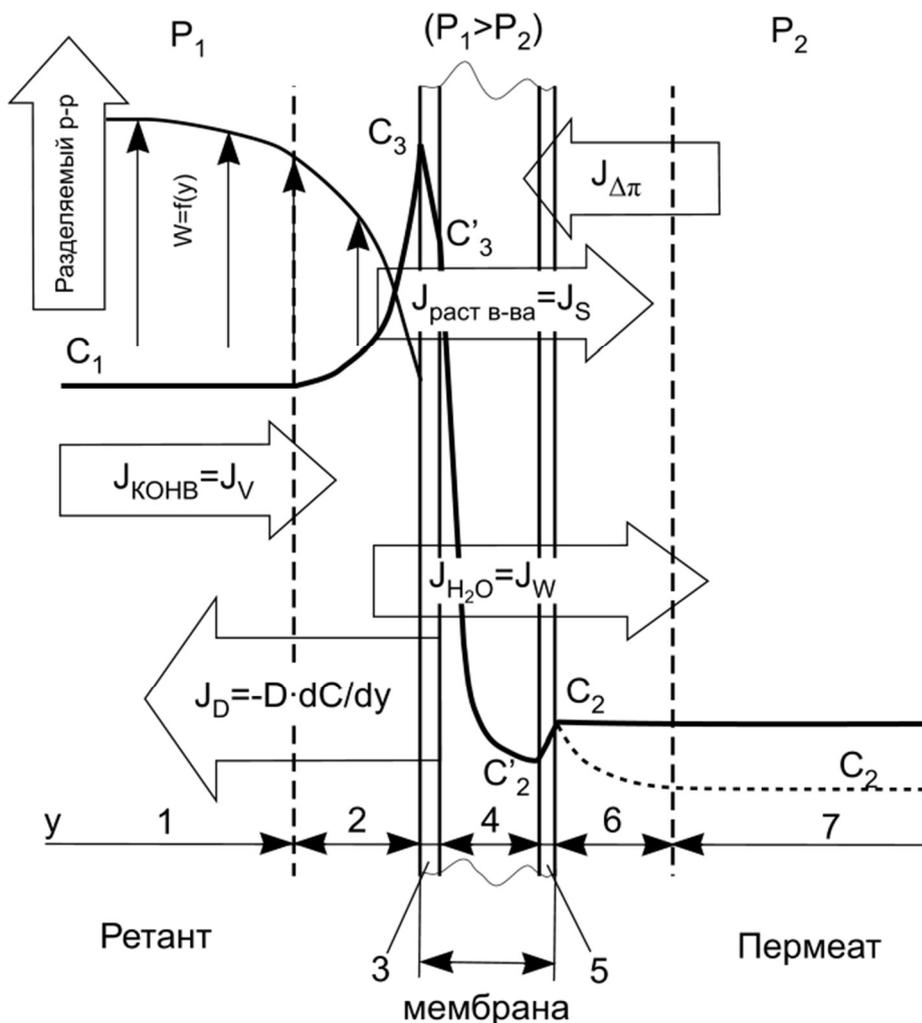


Рисунок 4. Профиль концентрации в локальном объеме аппарата для баромембранных процессов [5].

Область 1 – ядро потока разделяемого раствора, 7 – пермеат, 2 и 6 – области внешнедиффузионного массопереноса, 3 и 5 области адсорбции и десорбции вещества, 4 – внутридиффузионная область мембраны. Обозначения физических параметров: p – давление раствора; C – концентрация; ω – средняя скорость потока в напорном канале; D – коэффициент диффузии растворенного вещества; индексы: 1 – разделяемый раствор в напорном канале, 2 – пермеат в дренажном канале, 3 – разделяемый раствор у поверхности мембраны; ` - обозначает концентрации в мембране. Обозначение

потоков: J_S – поток растворенного вещества через мембрану, J_W – поток воды через мембрану, $J_{A\pi}$ – осмотический поток воды, J_D – диффузионный поток растворенного вещества от мембраны в разделяемый раствор, J_V – поток пермеата через мембрану.

1.3.1 Уравнения массопереноса во внешнедиффузионной области

Явление повышения концентрации у поверхности мембраны из-за разницы в скорости переноса растворителя и растворенного вещества называют концентрационной поляризацией. В процессе обратного осмоса рост концентрации растворенного вещества у поверхности мембраны обусловлен объемным потоком пермеата J_V . Снижение концентрации происходит за счет диффузионного потока растворенного вещества J_D в сторону разделяемого раствора. Материальный баланс области 2 можно записать в виде:

$$J_V(C - C_2) = -D \frac{dC}{dy}. \quad (1.4)$$

Интегрирование (1.4) в пределах $(0; \delta)$ по y и $(C_1; C_3)$ по концентрации дает:

$$\ln \left(\frac{C_3 - C_2}{C_1 - C_2} \right) = \exp \left(\frac{J_V \delta}{D} \right), \quad (1.5)$$

где δ – толщина пограничного слоя 2.

Соотношение $D/\delta = \beta$ [м/с] называют величиной коэффициента массоотдачи. Для каналов сложной геометрической формы коэффициент массоотдачи рассчитывают через критерий Шервуда:

$$\beta = Sh \cdot D / d_{\text{э}}, \quad (1.6)$$

где: D – коэффициент диффузии растворенного вещества; $d_{\text{э}}$ – эквивалентный диаметр напорного канала; Sh - критерий Шервуда.

Число Шервуда для каналов сложной геометрической формы рассчитывают с помощью критериальных уравнений, общий вид которых:

$$Sh = A \cdot Re^m \cdot Sc^n, \quad (1.7)$$

где: $Re = \omega \cdot d_{\text{э}} / \nu$ - критерий Рейнольдса, $Sc = \nu / D$ - критерий Шмидтта, ω – скорость потока в напорном канале; ν – кинематическая вязкость разделяемого раствора; A , m , n – эмпирически коэффициенты, зависящие от формы и размера напорного канала.

Ниже приведены критериальные уравнения массоотдачи в различных модификациях.

Решение Лебежью, модифицированное Сурираджаном для ламинарного течения [27]:

$$Sh = 2.24 \cdot (Re \cdot Sc \cdot d_{\text{э}} / l)^{0.33}. \quad (1.8)$$

Гекас, Хальстрем [28]:

$$Sh = 1.86 \cdot (Re \cdot Sc \cdot d_{\text{э}} / l)^{0.33}. \quad (1.9)$$

Бирд, Стьюарт, Лайтфут [29]:

$$Sh = 0.023 \cdot Re^{0.8} \cdot Sc^{0.33}. \quad (1.10)$$

Орлов Н.С. Для полого стесненного канала [4]:

$$Sh = 0.39 \cdot Re^{0.24} \cdot Sc^{0.33} \cdot (d_{\text{э}} / l)^{0.33}. \quad (1.11)$$

Орлов Н.С. Для канала с сепарирующей сеткой [4]:

$$Sh = 7.4 \cdot (Re \cdot Sc \cdot d_{\text{э}} / l)^{0.33}. \quad (1.12)$$

Коутсоу для каналов с сепарирующей сеткой [30]:

$$Sh = 0.2 \cdot Re^{0.57} \cdot Sc^{0.40}. \quad (1.13)$$

Морао, Бритес, Геральдес [31]:

$$Sh = 0.185 \cdot Re^{0.46} \cdot Sc^{0.33}. \quad (1.14)$$

Куи, Дэвис [32]:

$$Sh = 0.93 \cdot Re^{0.33} \cdot Sc^{0.34} \cdot (d_{\text{э}} / l)^{0.33}. \quad (1.15)$$

$$Sh = 1.1 \cdot Re^{0.34} \cdot Sc^{0.34} \cdot (d_{\text{э}} / l)^{0.33}. \quad (1.16)$$

1.3.2 Уравнения массопереноса через мембрану

Анализ литературы показал, что модели массопереноса через ОО мембраны можно классифицировать по представлениям о структуре мембраны на модели переноса через поры, модели переноса через гомогенные пленки и модели, в которых мембрана представлена как «черный ящик». При составлении модели ОО используется, в основном, термодинамический или феноменологический подход.

Модели массопереноса типа «черный ящик»

В математических моделях, в которых мембрана рассматривается как «черный ящик», используют принципы неравновесной термодинамики, согласно которым энтропия отдельно взятого потока может уменьшаться за счет перекрестного взаимодействия, но в сумме энтропия всех потоков всегда возрастает [33]. Наибольшее развитие для описания связи потоков получило соотношение, сформулированное Онзагером [34].

$$J_i = \sum_{k=1}^n L_{ik} X_k, \quad (1.17)$$

где: J – поток вещества, X – движущая сила, L – коэффициент пропорциональности, i – индекс компонента, k – индекс движущей силы.

Общий вид диссипативной функции:

$$\sigma = \sum_{i=1}^m \left(X_i \sum_{k=1}^n L_{ik} X_k \right) > 0. \quad (1.18)$$

Если считать ОО изотермическим процессом, в котором отсутствуют химические реакции, тогда диссипативную функцию для элементарного участка мембраны можно упростить до вида:

$$\sigma = \sum_{i=1}^m \left(-J_i \frac{d\mu}{dy} \right). \quad (1.19)$$

В модели Кедем-Качальского [35] предполагается что скорость протекания неравновесных процессов мала, а профиль движущих сил в

мембране приближенно представляется линейными функциями. В отсутствии электростатического взаимодействия для бинарного раствора, состоящего из воды w и растворенного вещества s (1.19) преобразуется к виду:

$$\sigma_m = J_w \Delta \mu_w + J_s \Delta \mu_s. \quad (1.20)$$

Объемный поток растворителя выражается:

$$J_v = L_p (\Delta p - \sigma' \Delta \pi). \quad (1.21)$$

Поток растворенного вещества:

$$J_s = \omega \Delta \pi + C_3' \ln(1 - \sigma'). \quad (1.22)$$

Коэффициенты L_p , ω и σ определяются экспериментально.

В модели Шпиглера-Кедема [36] профиль давления и концентрации растворенного вещества в мембране не определяется в явном виде:

Объемный поток растворителя выражается:

$$J_v = p_v \left(\frac{d\Delta p}{dy} - \sigma' \frac{d\pi}{dy} \right). \quad (1.23)$$

Поток растворенного вещества:

$$J_s = p \frac{d\pi}{dy} + (1 - \sigma) C_3' J_v. \quad (1.24)$$

Коэффициенты p_w , p и σ определяются экспериментально. Функции dC_3'/dy и dp/dy задаются, исходя механизма массопереноса.

К достоинствам модели можно отнести ее универсальность. К недостаткам относят отсутствие возможности экспериментального определения dC_3'/dy и dp/dy и неприменимость к расчету многокомпонентных растворов.

Также требуется отметить, что в ОО значения коэффициентов корреляции L_p , ω и σ зависят от состава, концентрации и температуры разделяемого раствора. Значения эмпирических коэффициентов остаются адекватными при незначительном изменении относительно условий их экспериментального определения. В некоторых случаях можно определить эмпирические функции коэффициентов от параметров разделения, однако, такие зависимости нельзя

использовать за пределами областей параметров, для которых они были получены.

Модели массопереноса через пористые мембраны

В модели вязкого трения [37] предполагается, что растворитель переносится через поры мембраны конвективным потоком. Размеры пор настолько малы, что растворенное вещество проходя через поры преодолевает вязкое трение со стенкой поры. Импульс от частицы передается к стенке поры через растворитель. Сила трения F пропорциональна разности скоростей u . Коэффициент пропорциональности f называют коэффициентом трения. Он характеризует взаимодействие растворитель-стенка поры, растворитель-растворенное вещество и растворенное вещество-стенка поры.

$$F_{ij} = f_{ij} (u_i - u_j), \quad (1.25)$$

где: i, j – индексы взаимодействующих сред (w - вода, s – растворенное вещество, m – мембрана).

Силы взаимодействия с мембраной:

$$F_w = (C_s/C_w) f_{sw} (u_w - u_s) + f_{wm} (u_w - u_m), \quad (1.26)$$

$$F_s = f_{sw} (u_w - u_s) + f_{sm} (u_s - u_m). \quad (1.27)$$

Если движение сред рассчитывается относительно неподвижной мембраны, тогда:

$$J_w = \frac{(f_{sm} + f_{sw}) C_w^2}{d} F_w + \frac{f_{sw} C_w C_s}{d} F_s, \quad (1.28)$$

$$J_s = \frac{(f_{wm} C_w + f_{sw} C_s) C_s}{d} F_s + \frac{f_{sw} C_w C_s}{d} F_w, \quad (1.29)$$

где $d = f_{sm} f_{wm} (C_w + C_s) + f_{sw} f_{wm} C_w$.

Примером математической модели, основанной на концепции связанной воды в порах, является разработанная Ю.И. Дытнерским и Р.Г. Кочаровым полуэмпирическая модель [9]

В работах [38], [39], [40], [41] были определены корреляции истинной селективности ацетатцеллюлозных мембран и средней теплоты гидратации соли:

$$\ln(1 - \varphi_H) = a - b \cdot \ln \frac{\Delta H_{cz}}{|z_m|}, \quad (1.30)$$

где: a и b - эмпирические константы для данной мембраны при данной температуре и давлении, $\Delta H_{cz} = \Delta H_+ \frac{z^-}{z^+ + z^-} \cdot \Delta H_- \frac{z^+}{z^+ + z^-}$ - средняя геометрическая теплота гидратации ионов соли, z_m - заряд иона с меньшей теплотой гидратации, φ_H - истинная селективность мембраны.

Уравнения переноса растворителя и растворенного вещества:

$$G_w = \frac{A_1}{\mu_w} C_w (\Delta P - \Delta \pi) \quad (1.31)$$

$$G_s = A_2 (C_3 - C_2) \quad (1.32)$$

где: A_1 и A_2 - константы переноса растворителя и растворенного вещества, соответственно, $C_w = 1 - C_3 \cdot n/n_w$ - доля свободной воды в разделяемом растворе, n - число молекул воды в гидратной оболочке растворенного вещества, n_w - число моль воды в одном литре.

Данная модель хорошо описывает эффект резкого снижения селективности мембраны при высоких концентрациях разделяемого раствора, вызванный достижением границы полной гидратации электролита. К достоинствам этого метода расчета также можно отнести возможность определения селективности мембраны для любых электролитов из данных о селективности мембраны по 2-м различным солям. К недостаткам - зависимость коэффициентов A_1 и A_2 от температуры, давления и концентрации.

Модель диэлектрического исключения Глукауфа [42] [43] [44] основана на предположении о том, что связанная воды в порах мембраны имеет более низкую диэлектрическую проницаемость. Проникновение иона в пору требует перестройки его гидратной оболочки, при этом происходит изменение

свободной энергии иона. Принимая распределение Больцмана как функцию вероятной свободной энергии ионов, можно получить отношение концентрации в поре мембраны и в разделяемом растворе:

$$\ln\left(\frac{C_3}{C_2}\right) = \left(\frac{z_i^2 e^2}{2\epsilon kT}\right) \frac{(1-\alpha)Q}{(r + \alpha bQ)}, \quad (1.33)$$

где: z_i – заряд иона, e – элементарный заряд, r – радиус поры, b – радиус гидратированного иона, $Q = (\epsilon - \epsilon') / \epsilon'$, ϵ – диэлектрическая проницаемость среды, ϵ' – диэлектрическая проницаемость воды в поре, $\alpha = 1 - (1 + K^2 r^2)^{-0.5}$, $K = \sqrt{4\pi e^2 \sum N_A z_i^2 / \epsilon kT}$, N_A – постоянная Авогадро, k – константа Больцмана, T – температура.

Модели диэлектрического исключения часто используют для описания наночелювтрации и обратного осмоса совместно с уравнениями Доннановского равновесия в поре [45] и уравнениями Нернста-Планка [46], которые позволяют учитывать электростатическое взаимодействие между ионами и взаимодействие с заряженной поверхностью поры. Наибольшую трудность в моделях пористой мембраны представляет определение распределения пор по размерам и расчет диэлектрической проницаемости растворителя в поре.

Модели массопереноса через гомогенные мембраны

Модель переноса, основанная на теории активированного комплекса [47], [48] основана на предположении о том, что для проникновения в мембрану, иону необходимо преодолеть промежуточное состояние, характеризующееся большей свободной энергией, чем исходное, то есть – энергетический барьер. Как и в модели диэлектрического исключения, изменение свободной энергии гидратации иона при проникновении в мембрану связывают с изменением диэлектрической проницаемости среды, однако, мембрана представляется не в виде пористой перегородки, а в виде отдельной фазы. Энергетический барьер преодолевается лишь ионами с энергией большей, чем энергия активации. Количество таких ионов рассчитывается согласно распределению Больцмана:

$$J_i = k_1 \cdot C_i^{sp} \cdot \exp\left(-\frac{E_{i1}^*}{RT}\right) - k_2 \cdot C_i^* \cdot \exp\left(-\frac{E_{i2}^*}{RT}\right), \quad (1.34)$$

где: $k_1 = \frac{RT \cdot \chi_1}{N_A h}$ и $k_2 = \frac{RT \cdot \chi_2}{N_A h}$ – константы, рассчитываемые через трансмиссионные коэффициенты χ_1 и χ_2 , C_i^{sp} и C_i^* – концентрации у поверхности селективного слоя со стороны раствора и в фазе мембраны, E_{i1} и E_{i2} – энергии активации прямого и обратного переноса, N_A – число Авогадро, h – постоянная Планка, R – универсальная газовая константа.

Связь энергии активации с изменением энергии иона при преодолении границы раздела фаз представляют следующим образом:

$$\begin{cases} E_{i1}^* = \Delta E_i^{0*} + \alpha_1 \Delta G_i \\ E_{i2}^* = \Delta E_i^{0*} - \alpha_2 \Delta G_i \end{cases}, \quad (1.35)$$

где: ΔE_i^{0*} – энергия переноса иона при $\Delta G_i = 0$, α_1 и α_2 – коэффициенты переноса (для бинарного раствора 0,5).

Предполагается, что поток растворителя в сторону пермеата мешает переходу ионов из фазы мембраны обратно, в разделяемый раствор, поэтому вторым слагаемым уравнения (26) можно пренебречь.

Свободную энергию иона представляют в виде суммы энергии гидратации и межфазного скачка электрического потенциала.

$$\Delta G_i = \Delta \Delta G_{oi} + z_i RT \Delta \psi_m, \quad (1.36)$$

где: z_i – заряд иона, $\Delta \psi_m$ – безразмерная форма электростатического потенциала мембраны.

Для расчета свободной энергии гидратации вторичной оболочки иона применяют уравнение Борна:

$$\Delta \Delta G_{oi} = \left[\frac{(z_i \cdot e)^2 \cdot N_A}{4\pi \cdot \varepsilon_0 \cdot r_{oi}} \right] \cdot \left(\frac{1}{\varepsilon'} - \frac{1}{\varepsilon} \right) \quad (1.37)$$

где: e – элементарный заряд, r_{oi} – радиус гидратированного иона, ε – диэлектрическая ε_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума, ε' – диэлектрическая проницаемость фазы мембраны, N_A – постоянная Авогадро,

При подстановке (1.34)-(1.36) в) получаем уравнение потока ионов через мембрану:

$$J_i = k_1 \cdot \exp\left(-\frac{E_i^{0*}}{RT}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta\Delta G_{0i}}{RT} \cdot \alpha_1\right) \cdot \exp(z_i \cdot \alpha \cdot \Delta\psi_m) \cdot C_i^{zp}. \quad (1.38)$$

К достоинствам модели можно отнести тот факт, что при известных энергиях активации и диэлектрических проницаемостях для одного электролита можно определить селективность по другим электролитам с известным радиусом гидратной оболочки. Однако, при вычислении потоков для смеси из нескольких электролитов с различной валентностью ионов, расчет потенциала $\Delta\psi_m$ требуется находить численные решение системы нелинейных уравнений. Определение диэлектрической проницаемости прямым измерением невозможно, поэтому ее значение получают обратным расчетом на основе экспериментальных данных.

Наибольшее распространение среди моделей ОО получила модель «Растворение – Диффузия» [49], [48], [50]. Модель основана на допущении, что компоненты разделяемой смеси "растворяются" в материале селективного слоя мембраны, а затем, независимо друг от друга, переносятся сквозь него под действием градиента химического потенциала. Селективный слой мембраны при этом, представлен в виде отдельной гомогенной фазы.

Уравнения переноса растворителя и растворенного вещества:

$$J_w = A \cdot (\Delta p - \Delta\pi), \text{ где } A = \frac{D_w C_s \bar{V}_w}{RT \Delta y}, \quad (1.39)$$

$$J_s = B \cdot (C_3 - C_2), \text{ где } B = \frac{D_s K_s}{\Delta y}, \quad (1.40)$$

где: Δp – трансмембранное давление, $\Delta\pi$ – разница осмотических давлений у поверхности мембраны со стороны разделяемого раствора и пермеата, Δy – толщина селективного слоя мембраны, D_w и D_s – коэффициенты диффузии растворителя и растворенного вещества в мембране соответственно, K_s – коэффициент распределения растворенного вещества между растворителем и фазой мембраны, \bar{V}_w – мольный объем воды.

В модели «растворение-диффузия» растворитель перемещается в мембране под действием бародиффузии. На рисунке 5 показаны предполагаемые профили химического потенциала μ , давления p и концентрации w растворителя в селективном слое мембраны.

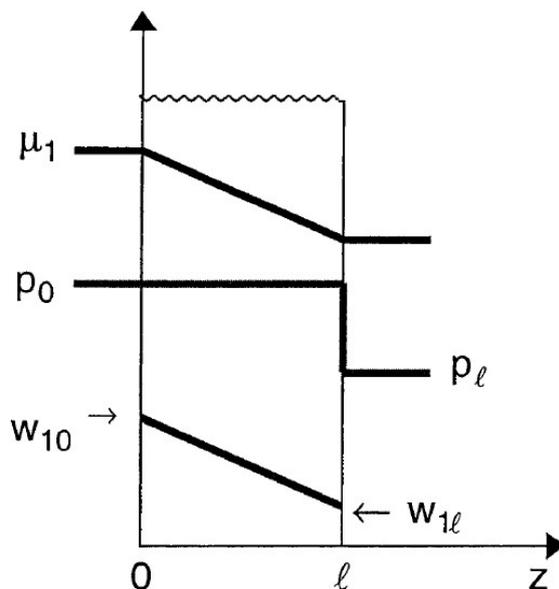


Рисунок 5. Профили химического потенциала μ , давления p и концентрации w растворителя в селективном слое мембраны, согласно модели «растворение-диффузия» [51].

В модели «растворение-диффузия» не учитывается влияние давления на поток растворенного вещества [52]. Добавление давления в выражение химического потенциала растворенного вещества дает выражение [53]:

$$\Delta\mu = RT \cdot \ln(C_3 / C_2) + \Delta p \bar{V}_s, \quad (1.41)$$

где \bar{V}_s - мольный объем растворенного вещества.

Однако, для ионов электролитов $RT \cdot \ln(C_3 / C_2) \gg \Delta p \bar{V}_s$, поэтому влияние давления в обратном осмосе учитывают с помощью эмпирических коэффициентов l_{SP} :

$$J_s = \frac{D_s K_s}{\Delta y} \cdot (C_3 - C_2) + l_{SP} \Delta p \quad (1.42)$$

Значение параметра влияния давления l_{SP} отличается для ионов с различным зарядом [54].

1.4 Влияние концентрации на селективность обратноосмотической мембраны

При моделировании обратного осмоса наибольшую проблему представляет описание влияния концентрации разделяемого раствора на селективность мембраны.

В работах [55] [56] для ОО и НФ мембран показано, что увеличение концентрации разделяемого раствора с 30 до 170 моль/м³ приводит к снижению селективности на 1-4%. Авторы связывают этот эффект со сжатием ДЭС в порах мембраны.

Известно, что при высоких значениях концентрации разделяемого раствора удельная производительность мембраны резко снижается. В работе [38] показано, что удельная производительность мембраны по пермеату начинает резко уменьшаться при приближении концентрации раствора к границе полной гидратации (ГПГ), при которой вся воды в растворе связана с ионами электролита. Снижение производительности при неизменном потоке электролита приводит к повышению концентрации пермеата и соответственно к снижению селективности.

При низкой концентрации электролита также наблюдается резкое снижение селективности мембраны. В работах [57], [58] показано, что снижение селективности ОО мембран из ацетата целлюлозы начинается при концентрации ниже 1 моль экв/м³ и приближается к нулю при 0,01 моль экв/м³.

Авторы [59] утверждают, что низкая задерживающая способность современных ОО мембран второй степени обратного осмоса при получении ультрачистой воды обусловлена присутствием растворенной углекислоты. Подщелачивание воды с целью перевода углекислоты в форму бикарбоната позволило авторам снизить электропроводность пермеата с 1.4 до 0.7 мкСм/см, что соответствует повышению селективности с 37% до 68%. При отсутствии влияния растворенной углекислоты, селективность второй степени ОО составила 68%, в то время, как селективность первой – порядка 99%.

Следовательно, помимо влияния растворенной углекислоты, эффект снижения селективности вызван и иным, неизвестным фактором, который нужно исследовать.

1.5 Расчет pH пермеата

В процессе ОО разделения pH растворов изменяется. Это обусловлено различной скоростью переноса катионов и анионов, а также присутствием в разделяемом растворе слабых электролитов. Расчет pH потоков пермеата и ретанга необходим для определения соответствия качества пермеата требованиям, а также для расчета следующих стадий очистки и утилизации.

Хорошо известно, что растворенные в воде газы свободно проникают через обратноосмотическую мембрану, поскольку они, хоть и находятся в растворе, но не имеют заряда и выраженной гидратной оболочки. Чаще всего в природных водах встречается углекислота. В растворе могут присутствовать 3 формы углекислоты: карбонат – CO_3^{2-} , бикарбонат HCO_3^- и растворенный углекислый газ – CO_2 . Соотношение их концентраций в воде влияет на pH. Диаграммы зависимости pH от соотношения концентраций представлена на рисунке 6.

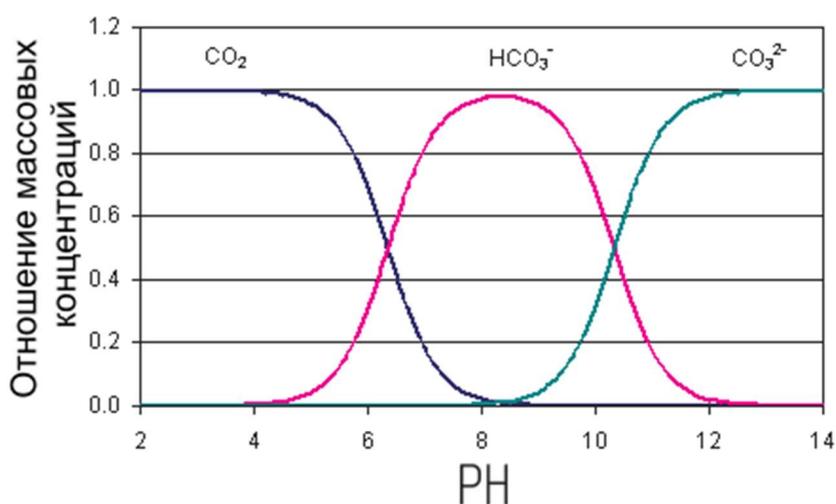


Рисунок 6. Равновесие углекислоты, бикарбонатов и карбонатов в растворе [60].

Селективность ОО мембран по бикарбонату ниже чем по карбонату за счет большего заряда последнего. Растворенный CO_2 практически не задерживается мембраной, поэтому пермеат ОО при высоком содержании углекислоты в разделяемом растворе подкисляется.

При отсутствии углекислоты и других слабых электролитов в питающей воде также наблюдается небольшое различие рН разделяемого раствора и пермеата. В работах [61] и [62] показано, что перенос протонов и гидраксония через мембрану происходит совместно с потоком пермеата. Скорость их переноса значительно выше, чем у других ионов. Показано, что при кислом рН разделяемого раствора происходит подкисление пермеата, а при щелочном – подщелачивание, причем разница тем больше, чем больше поток растворителя.

1.6 Выводы из обзора литературы, формулировка задач исследования

Расчет и ТЭО базируется на математической модели ОО, которая должна адекватно описывать массоперенос в широком диапазоне технологических параметров. Из представленного обзора литературных источников следует, что в математическом описании процесса ОО требуется сделать существенное уточнение, чтобы обеспечить расчет потока растворенного вещества в области низких < 1 моль/м³ концентраций разделяемого раствора. Использование существующих уравнений переноса электролита, в области низких концентраций сопряжено с значительными погрешностями. Поэтому необходимо исследовать особенностей массопереноса электролитов через ОО мембрану в области низких концентраций разделяемых водных растворов электролитов.

Решение задач поиска оптимальной структурной организации и технологических параметров при проектировании систем водоподготовки на

основе ОО сопряжено с расчетом большого числа вариантов стадии ОО, что затрудняется необходимостью подбора оборудования для каждого из них. В связи с этим, существующий метод ТЭО, направленный на обеспечение минимальной себестоимости очищенной воды, необходимо развить дополнив предварительным этапом отбора по ряду технологических показателей эффективности, не требующих подбора оборудования.

Системы ОО характеризуются тремя конкурирующими технологическими показателями эффективности, которые отражают соответствующие статьи затрат: капитальные – число структурных мембранных элементов; энергетические – теоретическая мощность системы; затраты на водопотребление и водоотведение – доля отбора (при фиксированной производительности). Оптимизация по одному из них оправдана только в случае, когда степень его влияния существенно выше чем у других показателей. Следовательно, для решения задачи ТЭО требуется применение методов многокритериальной оптимизации.

Математическая модель процесса ОО сложна для аналитического решения. Ее решение в процессе ТЭО может осуществляться только численно, что обуславливает необходимость разработки компьютерной программы.

2 Экспериментальная часть

2.1 Реагенты и материалы

Вода:

Для исследований использовались два вида воды: осмотическая 5-10 мкСм/см, получаемая из водопроводной с помощью установки обратного осмоса и деионизованная, для получения которой использовалась циркуляционная установка, состоящая из последовательных стадий Н-катионирования, ОН-анионирования и фильтра смешанного действия (ФСД). Удельное электрическое сопротивление деионизованной воды 1-12 МОм·см в зависимости от заданной кратности циркуляции.

Реактивы:

В работе использовались следующие реактивы марки не хуже ч.д.а.: NaCl, KCl, NaNO₃, KNO₃, Na₂SO₄, CaCl₂, MgCl₂, BaCl₂, FeCl₃, CaCO₃, MgCO₃, NH₄Cl, HCl, H₂SO₄, HNO₃, NaOH, NH₄OH, трилон-Б, изопропанол, этиленгликоль, а так же индикаторы: эриохром черный-Т, мурексид. Для химической промывки мембран использовалась техническая щавелевая кислота. Калибровка рН-метра и атомно-абсорбционного спектрофотометра (ААС) осуществлялась с использованием соответствующих государственных стандартных образцов. Приготовление навесок реактивов осуществлялось с помощью весов 1-го класса точности с дискретностью измерения 1 мг. Приготовление калибровочных растворов осуществлялось в мерной посуде не ниже 2 класса точности.

Мембранный модуль:

Исследования проводились с использованием мембранных ОО модулей DOW Filmtec TW30 1812-75. Паспортные характеристики элемента приведены в таблице 1 и на рисунках 7 и 8.

Таблица 1. Паспортные характеристики мембранного элемента DOW Filmtec TW30 1812-75 [63].

Материал селективного слоя	Сополимер ТМХ с ДФА
Селективность по NaCl при концентрации 250 мг/л 25°C и доле отбора в пермеат 15%.	98%
Максимальная температура	45°C
Максимальное давление	10 бар
Максимальный питающий расход	450 л/час
Рабочий диапазон pH	2-11
Максимальный индекс SDI питающей воды	5
Максимальное содержание хлора в питающей воде	0,1 мг/кг

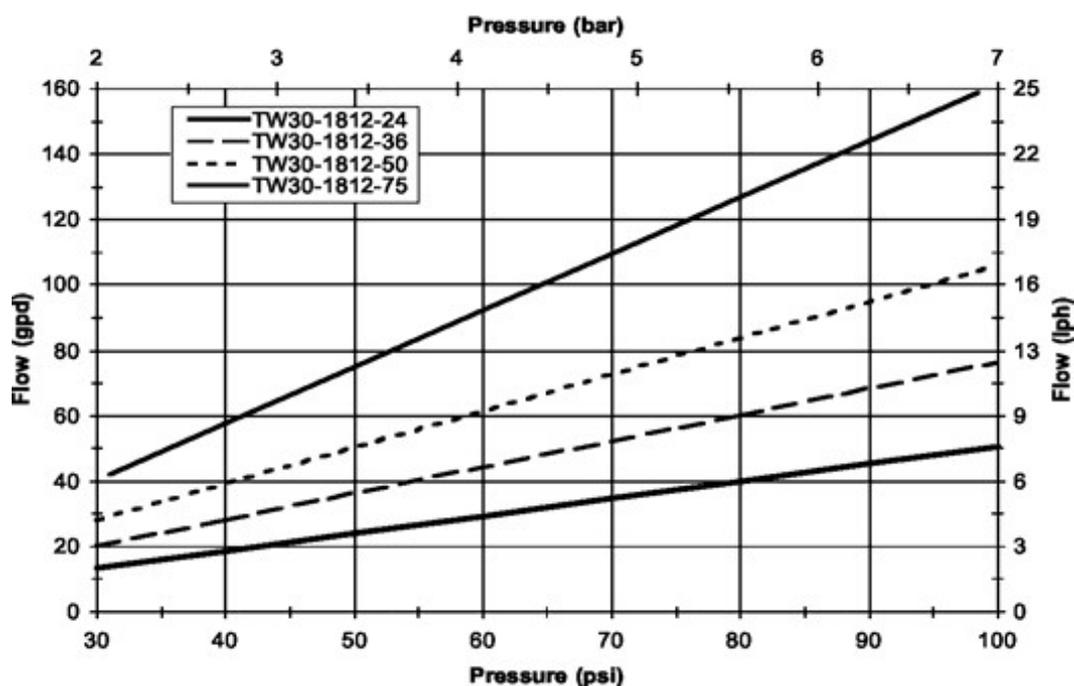


Рисунок 7. Влияние давления на производительность мембранных элементов TW30 1812-XX по чистой воде [63].

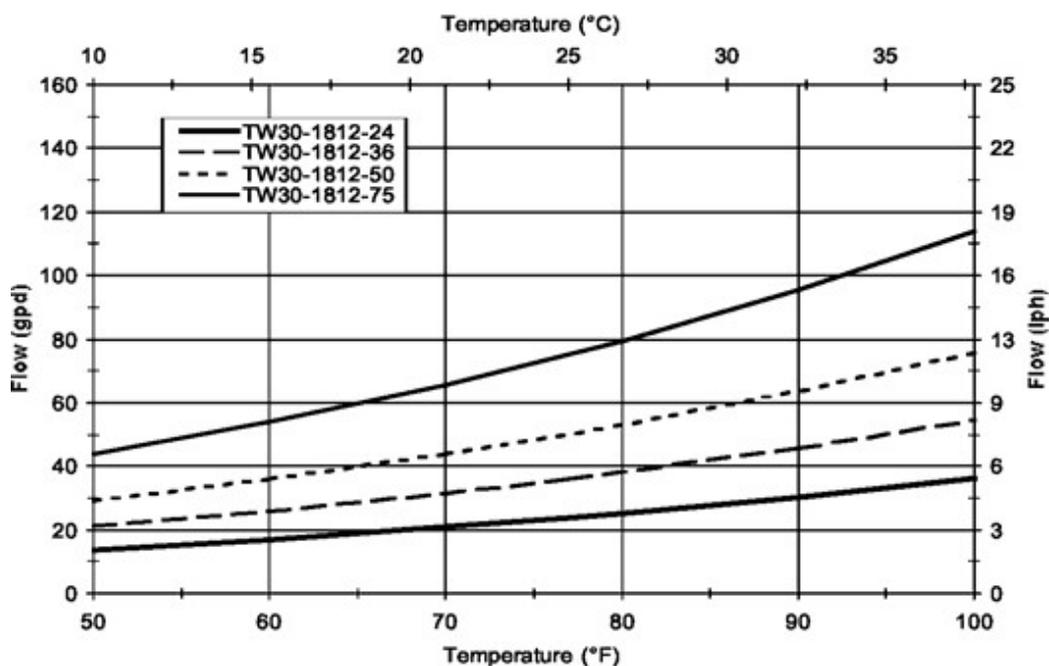


Рисунок 8. Влияние температуры на производительность мембранных элементов TW30 1812-XX по чистой воде [63].

Для расчета эквивалентного диаметра напорного канала $d_{\text{Э}}$ были измерены следующие геометрические характеристики мембранного модуля TW30 1812-75: рабочая поверхность мембраны $F_M = 0,25 \text{ м}^2$; высота напорного канала $h = 0,58 \text{ мм}$; диаметр волокна сепарирующей сетки $0,52 \text{ мм}$ в узле и $0,32 \text{ мм}$ между узлами; шаг сетки – $2,86 \text{ мм}$. На основе измерений была составлена компьютерная 3D модель участка напорного канала размером $50 \times 80 \text{ мм}$ (рисунок 9), из которой были получены значения удельной поверхности $S_{\text{уд}}$ и сводного объема $V_{\text{уд}}$ напорного канала: $48,2 \text{ м}^2/\text{м}^3$ и $8,5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{м}^3$, соответственно. Значение эквивалентного диаметра напорного канала $d_{\text{Э}} = 4 \cdot V_{\text{уд}} / S_{\text{уд}}$ составило $0,7 \text{ мм}$.

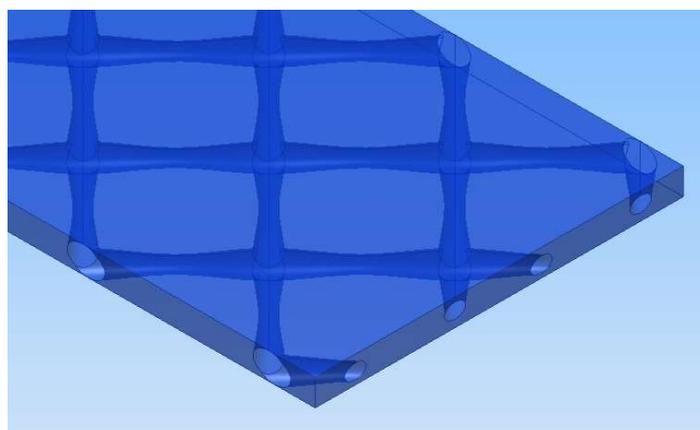


Рисунок 9. Трехмерная модель участка напорного канала.

2.2 Описание лабораторной установки

Для проведения исследований массопереноса в области разбавленных растворов была сконструирована ОО установка, схема которой представлена на рисунке 10.

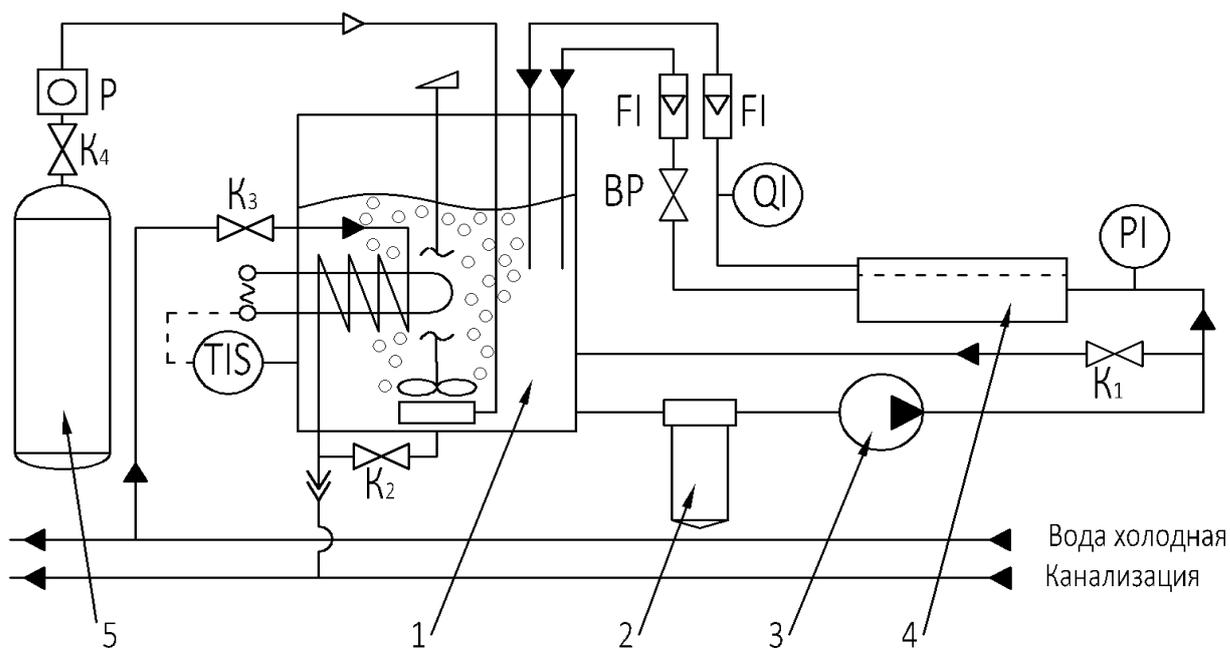


Рисунок 10. Схема лабораторной установки для исследования массопереноса в процессе обратного осмоса при низких концентрациях водных растворов электролитов.

Лабораторная установка состоит из: циркуляционной емкости – 1; объемного микрофильтра – 2 из полипропиленовой нити с диаметром пор фильтрующего элемента 10 мкм; насоса – 3; мембранного аппарата – 4 с обратноосмотическим элементом DOW TW30 1812-75; баллона с инертным газом – аргоном – 5.

Установка имеет классическую схему. Главным отличием является циркуляционная емкость из полиэтилена, оснащенная устройствами перемешивания, термостатирования и барботажа. Все фитинги и детали насоса, соприкасающиеся с раствором выполнены из полимерных материалов.

Термостатирование осуществляется за счет электрического нагревательного элемента мощностью 1,5 кВт и змеевика из нержавеющей стали, подключенного к водопроводной воде. Регулирование осуществлялось

цифровым терморегулятором с выносным датчиком. Величина гистерезиса включения нагревательного элемента составляла 1°C. Точное измерение температуры осуществлялось ртутным термометром 0-55 °С с ценой деления 0,1°C. Для перемешивания раствора использовалась механическая верхнеприводная мешалка из нержавеющей стали.

Для удаления из разделяемого раствора углекислоты и других растворенных газов перед началом эксперимента осуществлялся интенсивный барботаж инертным газом через механическое распылительное устройство. В качестве инертного газа использовался сжатый аргон для газовой сварки сорт первый согласно ГОСТ 10157-79 [64]. В процессе эксперимента в циркуляционной емкости над раствором поддерживалась подушка аргона.

2.3 Методика проведения эксперимента

Последовательность действий при проведении эксперимента:

1) Предварительная промывка установки:

В емкость 1 установки заливается 15 л деионизованной воды с электропроводностью 0,2-0,3 мкСм/см. Открывается кран байпаса К1. Включается мешалка, и насос 3. Через 5 мин. К1 закрывается. Вентилем ВР по показанию манометра устанавливается давление 5 ати. Контроль расхода пермеата осуществляется по ротаметру и с помощью мерного цилиндра. Через каждые 10 минут осуществляется отбор пробы из емкости и измерение ее электропроводности. После 30 минут промывки вода из емкости сливается в канализацию. Процедура промывки повторяется не менее 3 раз или до тех пор, пока увеличение электропроводности воды за время промывки не станет менее 0,5 мкСм/см. В процессе промывки осуществляется проверка удельной производительности мембраны. Если производительность по пермеату ниже заявленной в паспорте мембранного элемента [63], то осуществляется химическая мойка мембраны 0,5% раствором щавелевой кислоты с

добавлением трилон-Б, после чего процедура предварительной промывки повторяется.

2) Приготовление раствора:

В емкость 1 заливается 20 л свежеприготовленной деионизованной воды с электропроводностью менее 0,2 мкСм/см. Открывается кран байпаса К1. Включается мешалка, и насос 3. В барботажное устройство с большим расходом подается аргон. Через 5 минут К1 закрывается. Вентилем ВР по показанию манометра устанавливается давление 5 ати. Еще через 5 минут при помощи редуктора Р расход аргона уменьшается до уровня поддержания аргонной подушки. Через 10 минут производится контрольный замер электропроводности раствора в баке. Если электропроводность увеличилась, проводится дополнительная промывка установки. Затем, в емкость пипеткой добавляется раствор исследуемого электролита. В настройках терморегулятора устанавливается требуемое значение температуры. При достижении заданной температуры с помощью ВР устанавливается требуемое значение давления и расхода пермеата.

3) Выход установки на режим:

Каждые 10 минут измеряется электропроводность пермеата по показаниям встроенного в линию датчика и рН исходного раствора. Корректировка рН разделяемого раствора осуществлялась добавлением в бак соответствующей кислоты либо щелочи. Перемешивание раствора осуществляется до двух сходящихся показателей электропроводности и рН, но не менее 30 минут.

4) Измерения:

Измерения расхода пермеата и концентрата осуществляются мерным цилиндром при помощи секундомера три раза. Объем цилиндра выбирался таким образом, чтобы на его заполнение уходило не менее 40 секунд. Цилиндр предварительно промывается деионизованной водой и ополаскивается отбираемым раствором. Отбор проб концентрата, пермеата и разделяемого раствора осуществляется в отмытые депонированной водой конические колбы, которые предварительно ополаскиваются небольшим количеством

пробы. Колбы с пробами закрываются часовыми стеклами. Измерение содержания ионов производится сразу после охлаждения/нагревания пробы до температуры калибровки. Пробы, предназначенные для анализа на ААС отбирались в пробирки или эппендорфы из полипропилена.

5) Увеличение концентрации разделяемого раствора:

Серия экспериментов для нескольких значений концентрации электролита в разделяемом растворе проводится в течении одного дня в порядке возрастания концентрации. Увеличение концентрации осуществлялось добавлением концентрированного раствора электролита в емкость. Выход на режим осуществлялся согласно пункту 3.

6) Измерения при изменении рабочего давления или температуры:

Серия экспериментов для нескольких значений температуры или рабочего давления проводится в течении одного дня. После корректировки давления или температуры каждые 10 минут проводятся измерения электропроводности пермеата по показаниям встроенного датчика. Отбор проб и измерение расхода проводятся только после двух сходящихся показателей электропроводности, но не менее чем через 15 минут.

7) Промывка:

Промывка производилась после каждой серии экспериментов или в конце дня. Исследуемый раствор сливался в канализацию, а установка трижды промывалась осмотической водой с электропроводностью 5-10 мкСм/см.

В ходе эксперимента непосредственно измерялись: концентрации электролитов в исходном растворе C_F , пермеате C_P , и ретанте C_w [моль/м³]; расходы пермеата P и ретанта W [м³/с]; температура t [°С] и рН исходного раствора; давление в напорном канале p_H [Па].

2.4 Методы анализа концентраций ионов, электропроводности и рН растворов

При проведении анализа использовались приведенные ниже методы.

2.4.1 Прямая потенциометрия с ионоселективными электродами

Анализ концентрации ионов в воде методом прямой потенциометрии осуществлялся с помощью иономера И-160-МИ «Измерительная техника» с ионоселективными электродами «Элис» и хлорсеребряным электродом сравнения ЭСр-10103. Для приготовления всех калибровочных растворов и промывки посуды использовалась деионизованная вода с удельным сопротивлением $>5\text{МОм}\cdot\text{см}$. Характеристики ионоселективных электродов приведены в таблице 2.

Таблица 2. Характеристики ионоселективных электродов ЭЛИС.

Электрод	Линейный диапазон рХ	Рабочий диапазон рН	Сопротивление при 25°C, МОм	Температура раствора, °С
ЭЛИС-142Na	4,5-1	>11	0,01-0,1	5-50
ЭЛИС-121Ca	4,3-1	4-9	10-80	5-50
ЭЛИС-131Cl	4,5-1	2-11	0,01-0,1	5-50
ЭЛИС-121NO ₃	4,3-0,3	2-10	0,5-10	5-50
ЭС-10603рН	-	0-12	10-80	0-100

Потенциометрический анализ концентрации Na^+ осуществлялся согласно РД 52.24.365-2008 [65]. Хранение и приготовление калибровочных растворов и проб осуществлялось в посуде из полипропилена и полиэтилена. Подщелачивание растворов осуществлялось 0,1М раствором водного аммиака. Для того, чтобы проводить прямые измерения концентрации, а не активности иона, в растворы с концентрацией более 58 мгNa/л вводился буфер-регулятор общей ионной силы (БРОИС). В качестве БРОИС для ионов Na^+ выступал 1М раствор хлорида кальция, приготовленный растворением CaCO_3 в соляной кислоте. Введение БРОИС при анализе растворов с низкими

концентрациями Na приводило к нелинейному поведению рХ, поэтому при анализе растворов с концентрацией менее 58 мгNa/л регулирование ионной силы не производилось (калибровка осуществлялась отдельно).

Потенциометрический анализ концентрации Ca^{2+} , Cl^- и NO_3^- осуществлялся согласно инструкциям по эксплуатации соответствующих электродов. В качестве БРОИС использовались растворы: для определения Ca^{2+} и NO_3^- 1М раствор KCl; для определения Cl^- 1М раствор KNO_3 . При измерении концентрации хлоридов электрод сравнения изолировался от раствора при помощи солевого ключа с 0,1М раствором KNO_3 .

2.4.2 Определение рН

Анализ рН проводился с помощью иономера И-160-МИ «Измерительная техника» с электродом ЭС-10603рН и хлорсеребряным электродом сравнения ЭСр-10103. Калибровка осуществилась по буферным растворам, приготовленным из ГСО.

2.4.3 Турбодиметрический анализ концентрации сульфатов

Анализ концентрации SO_4^{2-} производился турбодиметрическим методом согласно ГОСТ 4389-72 [66] на фотоколориметре КФК-3. В составе гликолевого реагента этиловый спирт был заменен на изопропиловый с целью лучшей стабилизации образующихся коллоидных частиц.

2.4.4 Комплексонометрическое титрование кальция и магния

Анализ концентрации Mg^{2+} производился комплексонометрическим титрованием раствором трилона Б с индикатором эриохром черный Т согласно ГОСТ 31954-2012 [67].

Анализ концентрации Ca^{2+} производился комплексонометрическим титрованием раствором трилона Б с индикатором мурексид согласно ГОСТ 23268.5-78 [68].

2.4.5 Измерение удельной электропроводности воды

Электропроводность воды определялась промышленным кондуктометром HI 983305 с автоматической термокомпенсацией производства “Hanna Instruments”.

2.4.6 Атомно-абсорбционный анализ концентрации натрия и магния

Определение содержания натрия в пробах производилось методом атомно-абсорбционной спектроскопии пламени с использованием спектрометра «Квант-2А» производства ООО «Кортэк». Измерения проводились в лаборатории атомно-абсорбционной спектроскопии центра коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева.

2.4.7 Атомно-абсорбционный анализ концентрации железа

Определение содержания железа в пробах производилось методом ААС с электротермической атомизацией в кювете Зеймана с использованием спектрометра «Квант-Z» производства ООО «Кортэк». Измерения проводились в лаборатории ННЦ Токсикологической и биологической безопасности медицинских изделий.

2.5 Использование данных программы расчета обратного осмоса

Производители мембранных элементов сопровождают свою продукцию компьютерными программами, которые позволяют выполнять расчеты, в том числе, в областях аномального снижения селективности. Однако, информация о том, каким образом учитывается эффект снижения селективности

недоступна. Для сопоставления результатов расчета существующих программ с результатами экспериментального исследования была выбрана программа «Winflows 3.1.2» [69] компании «GE water», выпускающий мембранные элементы торговой марки «Desal» как наиболее информативная.

Для получения расчетных данных, использовалась схема установки, состоящая из насоса высокого давления и аппарата с одним мембранным элементом.

В качестве метода исследования использовалась аппроксимация расчетных значений, полученных с помощью программы Winflows на основе заданного поля исходных величин: расхода, давления, концентрации и температуры.

В качестве объекта исследований были выбраны три мембраны «Desal» с низкой, средней, и высокой селективностью. Соответственно АК8040F-400, АG8040F-400 и АД8040F-400. Рабочие характеристики этих мембранных элементов приведены в таблице 3.

Таблица 3. Паспортные характеристики РФЭ фирмы «GE».

Название	Удельн. произв. м ³ /сут.	Средн. селект. по NaCl	Миним. селект. по NaCl	Рабочая площадь, м ²	Макс. раб. давление, бар	Макс. раб. темп, °С	Рабочий диапазон РН
АК8040F-400*	37.9	99%	98%	37.16	27.6	50	4-11
АG8040F-400**	39.8	99.5%	99%		31.0		
АД8040F-400***	24.6	99.75%	99.3%		55.2		

* при конц. NaCl - 500ppm, давлении -7.9 бар, температуре -25 °С, РН -7.5 и доле отбора -15%

** при конц. NaCl - 2000ppm, давлении -15.5 бар, температуре -25 °С, РН -7.5 и доле отбора -15%

*** при конц. NaCl - 32 г/дм³, давлении -55.2 бар, температуре -25 °С, РН -7.5 и доле отбора -7%

2.6 Методика расчета погрешностей

Обработка измерений и расчет доверительных интервалов производились по стандартной методике обработки прямых и многократных измерений ГОСТР 8.736-2011.

Для аппроксимации полученных данных и построения графических зависимостей использовалась программа «Origin Pro 2015». Аппроксимации проводились по методу «наименьших квадратов».

3 Обсуждение результатов экспериментов

В данной главе приведены результаты исследования особенностей массопереноса сильных электролитов через ОО мембрану в области низких концентраций разделяемого раствора. Цель данного исследования заключается в том, чтобы предложить уравнение, описывающее массоперенос электролитов через мембрану, которое позволит учесть аномальное снижение селективности в области разбавленных растворов при расчете ОО.

Исходя из того или иного представления о структуре ОО мембраны, результаты эксперимента могут быть интерпретированы по-разному. Ниже представлены уравнения, которые использовались в данной работе при обработке экспериментальных данных. За основу была взята феноменологическая модель ОО, в которой в качестве движущих сил потоков пермеата и электролита рассматриваются разность давлений и концентраций, соответственно.

3.1 Уравнения, используемые для описания массопереноса через обратноосмотическую мембрану

Поток воды через мембрану:

$$J_V = K_V (\Delta p - \Delta \pi), \quad (3.1)$$

где: J_V – удельный объемный поток воды через мембрану [$\text{м}^3/(\text{м}^2\text{с})$]; K_V – коэффициент массопереноса воды [$\text{м}^3/(\text{м}^2\text{с}\cdot\text{Па})$]; $\Delta p = p_1 - p_2$ – разность давлений в напорном и дренажном каналах (рабочее давление) [Па]; $\Delta \pi = \pi_3 - \pi_2$ – разность осмотических давлений раствора у поверхности мембраны в напорном и дренажном каналах [Па].

Поток электролита i через мембрану:

$$J_{Si} = K_{Si} (C_{S3i} - C_{S2i}), \quad (3.2)$$

где: J_{Si} – удельный мольный поток электролита i через мембрану [моль/(м²с)]; K_{Si} – коэффициент массопереноса электролита [м/с]; C_{S3i} и C_{S2i} – мольные концентрации электролита i в разделяемом растворе у поверхности мембраны и в пермеате соответственно [моль/м³].

Осмотическое давление:

$$\pi_3 = \sum_{i=1}^k I_i \cdot C_{S3i} \cdot RT, \quad (3.3)$$

$$\pi_2 = \sum_{i=1}^k I_i \cdot C_{S2i} \cdot RT, \quad (3.4)$$

где: I_i – изотонический коэффициент i -го электролита; k – общее число электролитов в растворе; R – универсальная газовая постоянная [Дж/(моль·К)]; T – температура [К].

Уравнения расчета концентрации электролита у поверхности мембраны:

$$C_{S3i} = C_{S1i} \cdot \text{Exp}(J_V / \beta_i), \quad (3.5)$$

$$\beta_i = Sh \cdot D_i / d_{\text{Э}}, \quad (3.6)$$

$$Sh = A \cdot Re^m \cdot Sc^n, \quad (3.7)$$

где: C_{S1i} – мольная концентрации электролита в объеме разделяемого раствора [моль/м³]; β_i – коэффициент массоотдачи [м/с]; D_i – коэффициент диффузии электролита [м²/с]; $d_{\text{Э}}$ – эквивалентный диаметр напорного канала [м]; Sh – критерий Шервуда; $Re = \omega \cdot d_{\text{Э}} / \nu$ – критерий Рейнольдса; $Sc = \nu / D$ – критерий Шмидта; ω – средняя скорость потока в напорном канале [м/с]; ν – кинематическая вязкость разделяемого раствора [м²/с].

Наблюдаемая R_i и истинная селективности мембраны R_{Hi} по i -му электролиту выражаются в виде:

$$R_i = 1 - \frac{C_{S2i}}{C_{S1i}} = 1 - \frac{1}{J_V} \cdot \frac{J_{Si}}{C_{S1i}}, \quad (3.8)$$

$$R_{Hi} = 1 - \frac{C_{S2i}}{C_{S3i}} = 1 - \frac{1}{J_V} \cdot \frac{J_{Si}}{C_{S3i}}. \quad (3.9)$$

Чтобы снизить неравномерности распределения концентраций C_{Si} по длине напорного канала и C_{S3i} у поверхности исследуемой обратноосмотической мембраны, эксперименты проводились при доле отбора пермеата $P/F < 0.1$. Мольные потоки J_{Si} и коэффициенты массопереноса K_{Si} каждого из электролитов рассчитывались из экспериментально определенных величин по формулам:

$$J_{Si} = C_{Pi} \cdot P / F_M, \quad (3.10)$$

$$K_{Si} = J_{Si} / (C_{S3i} - C_P). \quad (3.11)$$

Концентрация разделяемого раствора у поверхности мембраны рассчитывалась по (3.5), в которой C_{Si} определялась как среднее арифметическое концентраций питающего раствора и концентрата:

$$C_{Si} = (C_{Fi} + C_{Wi}) / 2. \quad (3.12)$$

Удельная производительность мембраны по пермеату рассчитывалась по формуле:

$$J_V = P / F_M. \quad (3.13)$$

Селективность, как наблюдаемая R_i , так и истинная R_{Hi} - это нечувствительные по отношению к мольному потоку электролита, параметры. Например, соотношение наблюдаемых селективностей 99,7% и 99,5 % составляет 1,002, а соответствующие приведенным значениям мольные потоки J_{Si} различаются вдвое. Поэтому, для описания разделяющей способности мембраны мы используем коэффициент массопереноса электролита K_{Si} , который представляет собой феноменологический коэффициент Онзагера в случае, когда в качестве движущей силы выступает разность концентраций. Коэффициент массопереноса K_{Si} зависит от свойств мембраны, электролита, состава разделяемого раствора, и является функцией давления, температуры и концентрации. Надежных методик его прямого измерения на сегодняшний день не существует, поэтому его вычисляют по уравнениям (3.10) и (3.11).

3.2 Выбор критериального уравнения массоотдачи в напорном канале

Поскольку, величина концентрации электролита в растворе у поверхности мембраны C_{Szi} входит в уравнения расчета потока растворителя (в виде осмотического давления) и потока растворенного вещества, то для корректного расчета, необходимо выбрать значения коэффициентов критериального уравнение массоотдачи в напорном канале (3.7).

В литературе представлен ряд критериальных уравнений расчета числа Шервуда для напорного канала ОО элемента (1.8) - (1.16). Выбор уравнения, адекватно описывающего массоперенос в напорном канале, осуществлялся с использованием результатов расчета, осуществляемых на основе программы WinFlows. Было задано поле исходных величин: расход питающей воды $F \in [4;18] \text{ м}^3/\text{час}$ с шагом 1 $\text{ м}^3/\text{час}$, давление в напорном канале $p \in [5;50] \text{ бар}$ с шагом 5 бар, концентрация NaCl в питающей воде 10, 1000 и 10000 мг/л, при постоянной температуре 25°C. В результате расчета по программе Winflows был получен массив расчетных значений β_i , который был преобразован в массив чисел Sh по уравнению

(3.6). Расчет коэффициентов диффузии NaCl при 25°C производился по формуле Онзагера-Фуоса [70]. Для определения соответствующих чисел Re использовалась средняя скорость потока, рассчитываемая по формуле:

$$\omega = \frac{F + W}{2 \cdot S_{HK}}. \quad (3.14)$$

На рисунке 11 приведено сопоставление расчетных значений чисел Sh полученных по программе Winflows (точки) и по критериальным уравнениям массоотдачи (1.8)-(1.16) (линии).

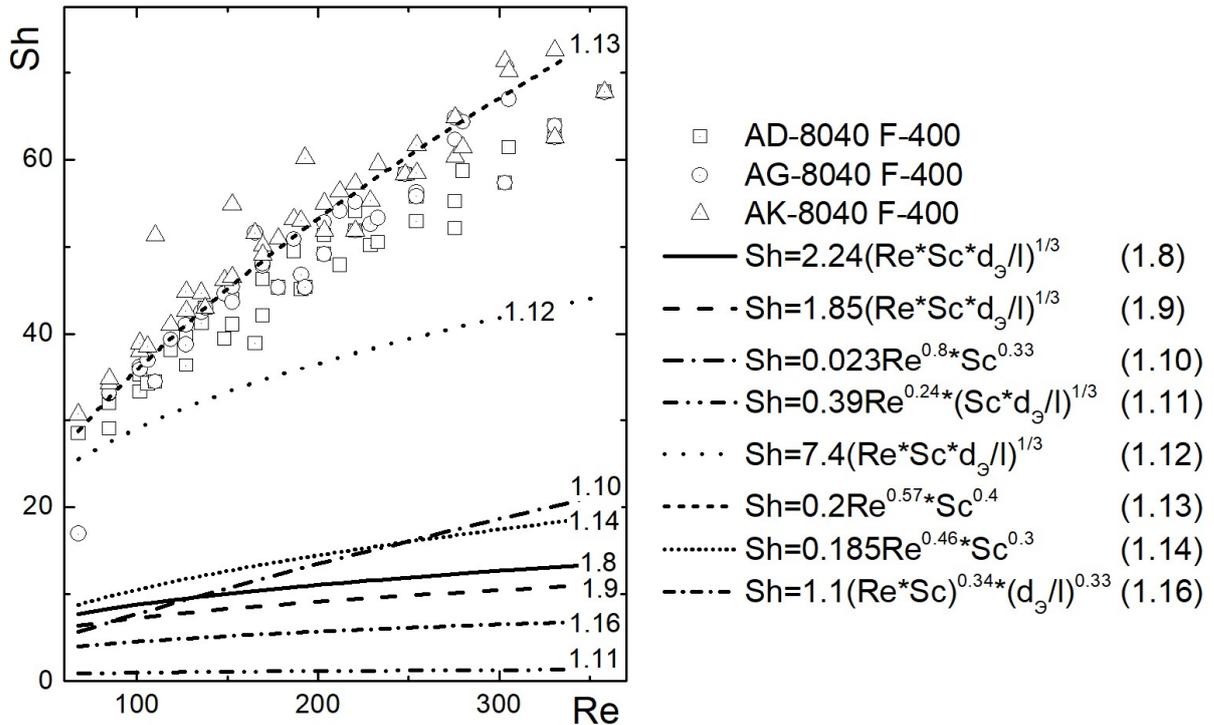


Рисунок 11. Выбор критериального уравнения расчета массоотдачи в напорном канале РФЭ.

В дальнейшем в работе для расчета C_{S3i} используются уравнения (1.12) и (1.13) показавшие лучшее соответствие с полем расчетных значений, полученных на основе расчетов в WinFlows.

3.3 Влияние концентрации разделяемого раствора на коэффициент массопереноса электролита

На рисунке 12 приведена зависимость расчетных величин коэффициента переноса от концентрации, полученная с помощью программы WinFlows для растворов 10 электролитов и мембранного элемента АК8040 F-400. Из рисунка очевидно различие характеров зависимостей $K_{Si}=f(C_{S3i})$, для различных электролитов.

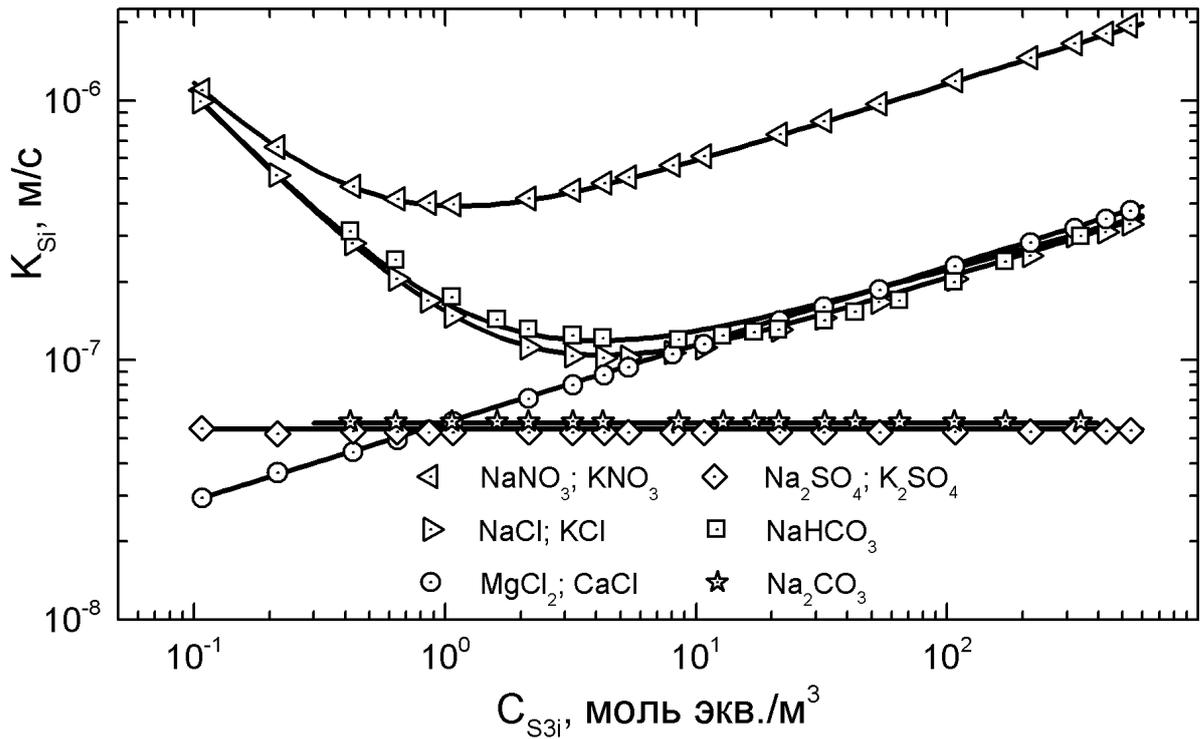


Рисунок 12. Влияние концентрации на коэффициенты массопереноса индивидуальных электролитов K_{Si} , через ОО мембрану, рассчитанные из данных, полученных при помощи Winflows для элемента АК8040-F400.

Найти обоснование этому различию не удалось, поэтому аналогичные зависимости были получены экспериментально на лабораторной установке для элемента TW30 1812-75.

Из рисунка 13 следует, что характер зависимостей является одинаковым для всех исследуемых электролитов. При снижении концентрации коэффициент массопереноса резко возрастает, что соответствует уменьшению селективности.

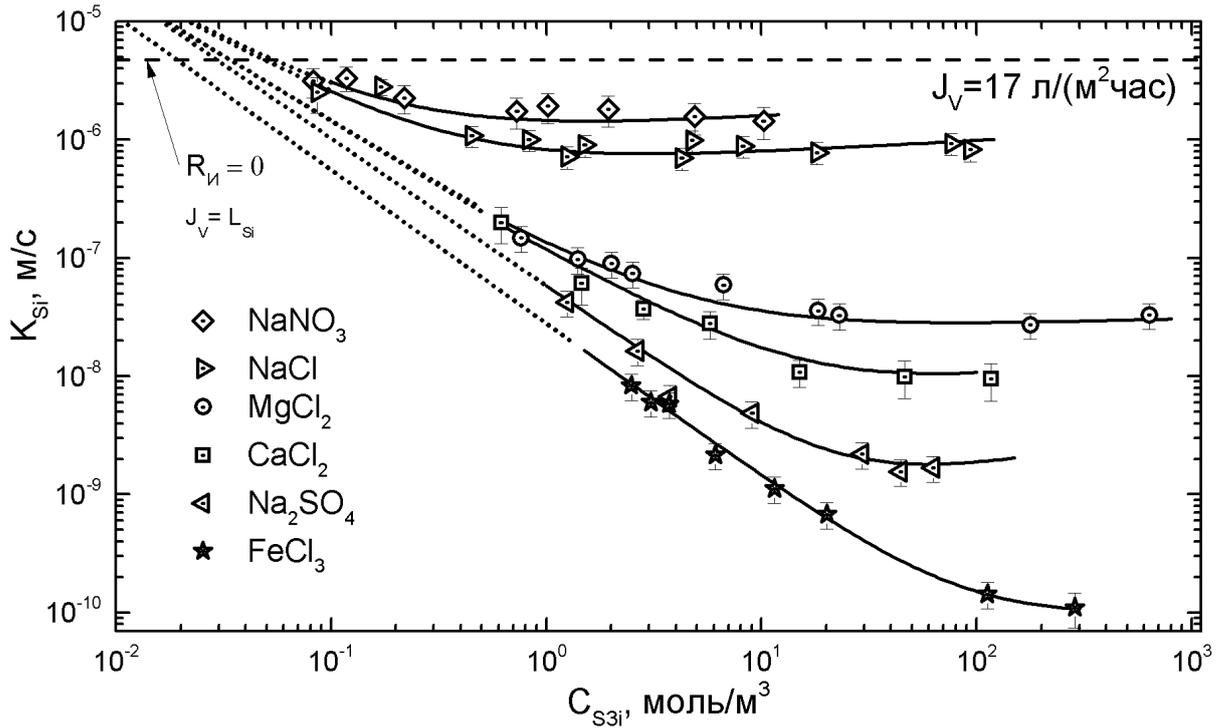


Рисунок 13. Влияние концентрации разделяемого раствора на коэффициент переноса электролита через мембрану TW30; $t=25\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\text{pH}=7$; $C_{S3i}/C_{S1i} < 1.1$; при постоянной удельной производительности по пермеату $J_V=17\text{ л}/(\text{м}^2\text{ час})$; $\Delta P = 2\text{--}5\text{ бар}$.

Зависимости, приведенные на рисунке 13 были аппроксимированы следующим уравнением:

$$K_{Si} = \frac{B_{0i}}{C_{3i}} + \frac{C_{3i}^{B_{2i}}}{B_{1i}}. \quad (3.15)$$

Коэффициенты аппроксимации B_{0i} , B_{1i} и B_{2i} приведены в таблице 4.

Таблица 4. Коэффициенты уравнения аппроксимации зависимости коэффициента массопереноса некоторых сильных электролитов от концентрации (мембраны TW30).

Электролит	NaNO ₃	NaCl	MgCl ₂	CaCl ₂	Na ₂ SO ₄	FeCl ₃
$B_{0i} \cdot 10^6$	0.25	0.24	0.16	0.16	0.14	0.09
B_{1i}	0.1	0.1	0.05	0.2	0.3	0.1
$B_{2i} \cdot 10^{-6}$	0.8	1.61	46	261	2337	19443

В области низких значений C_{S3i} , для электролитов состоящих из одновалентных ионов, уравнение $C_{S3i} < 0,2$ моль/м³, а для электролитов, содержащих двух- и трехвалентные ионы < 2 моль/м³. Вторым слагаемым уравнения (3.15) можно пренебречь. При $C_{S3i} \rightarrow 0$ величина мольного потока электролита $J_{Si} \rightarrow B_{0i}$ (моль/(м²с)).

В ходе исследования было обнаружено, что коэффициенты B_{0i} коррелируют с суммой чисел гидратации ионов электролитов Σn_{wi} . В данной работе использовались два набора значения чисел гидратации ионов: №1 – рассчитанные из концентраций электролитов, при которых прекращается перенос воды через обратноосмотическую мембрану [71], №2 – вычисленные приближенно через радиусы гидратированных ионов, определенных в работе [72]:

$$n_{wi} = (r_{hi}^3 - r_{ci}^3) / r_w^3, \quad (3.16)$$

где: r_{hi} , r_{ci} – радиус гидратной оболочки и кристаллографический радиус иона; $r_w = 1.38 \text{ \AA}$ – радиус молекулы воды.

Зависимости $B_{0i} = J_{Si} = f(\Sigma n_{wi})$ при $C_{S3i} \rightarrow 0$ для двух наборов чисел гидратации приведены на рисунке 14.

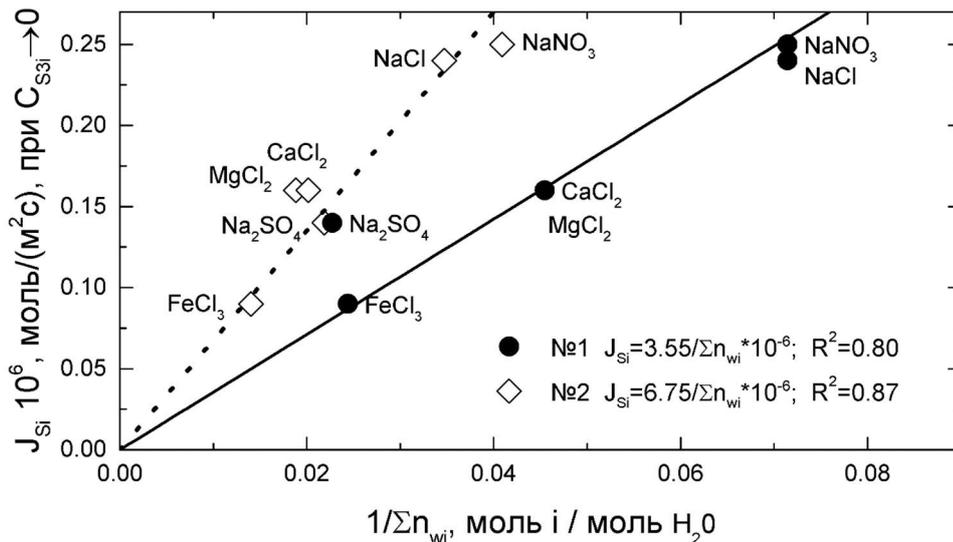


Рисунок 14. Зависимость мольного потока электролита в области низких концентраций от суммы чисел гидратации катионов и анионов электролита, которые рассчитаны: №1 – из концентраций электролитов, при которых прекращается перенос воды через обратноосмотическую мембрану [71], №2 – через радиусы гидратированных ионов [72].

Из рисунка 14 следует, что при $C_{S3i} \rightarrow 0$ поток J_{Si} обратно пропорционален Σn_{wi} . Следовательно, если известны числа гидратации ионов, мольный поток электролита через мембрану TW30 1812-75 при низких концентрациях C_{S3i} может быть приближенно рассчитан по формуле:

$$J_{Si} \approx CM / \Sigma n_{wi}, \quad (3.17)$$

где: CM – постоянная величина, характеризующая мембрану и равная $3,55 \cdot 10^{-6}$ и $6,75 \cdot 10^{-6}$ [моль $H_2O / (m^2 \cdot c)$] для наборов чисел гидратации №1 и №2, соответственно.

Совместное решение (3.9) и (3.17) позволило получить уравнение для расчета концентрации $C_{S3i}^{R \rightarrow 0}$ электролита у поверхности мембраны, при которой истинная селективность стремится к нулю ($R_{Ii} \rightarrow 0$), что характеризует предел осуществления процесса ОО:

$$C_{S3i}^{R \rightarrow 0} = CM / (J_V \Sigma n_{wi}). \quad (3.18)$$

3.4 Влияние концентрации на конвективный и диффузионный массоперенос электролита

Для оценки фактора, обуславливающего снижение селективности полиамидной ОО мембраны в разбавленных растворах электролитов, J_{Si} был представлен в виде суммы диффузионного J_{Si}^D и конвективного J_{Si}^K потоков, которые пропорциональны соответствующим движущим силам:

$$J_{Si} = J_{Si}^D + J_{Si}^K = K_{Si}^D \cdot (C_{S3i} - C_{S2i}) + K_{Si}^K (\Delta p - \Delta \pi), \quad (3.19)$$

где: K_{Si}^D , K_{Si}^K – коэффициенты массопереноса диффузионного (м/с) и конвективного (моль/($m^2 \cdot c \cdot Pa$)) потока соответственно; Δp и $\Delta \pi$ – разность рабочих и осмотических давлений, разделяемого раствора у поверхности мембраны и в пермеате, соответственно.

Зависимости $J_S = f(\Delta p - \Delta \pi)$, полученные экспериментально для растворов с различной концентрацией NaCl, приведены на рисунке 15а.

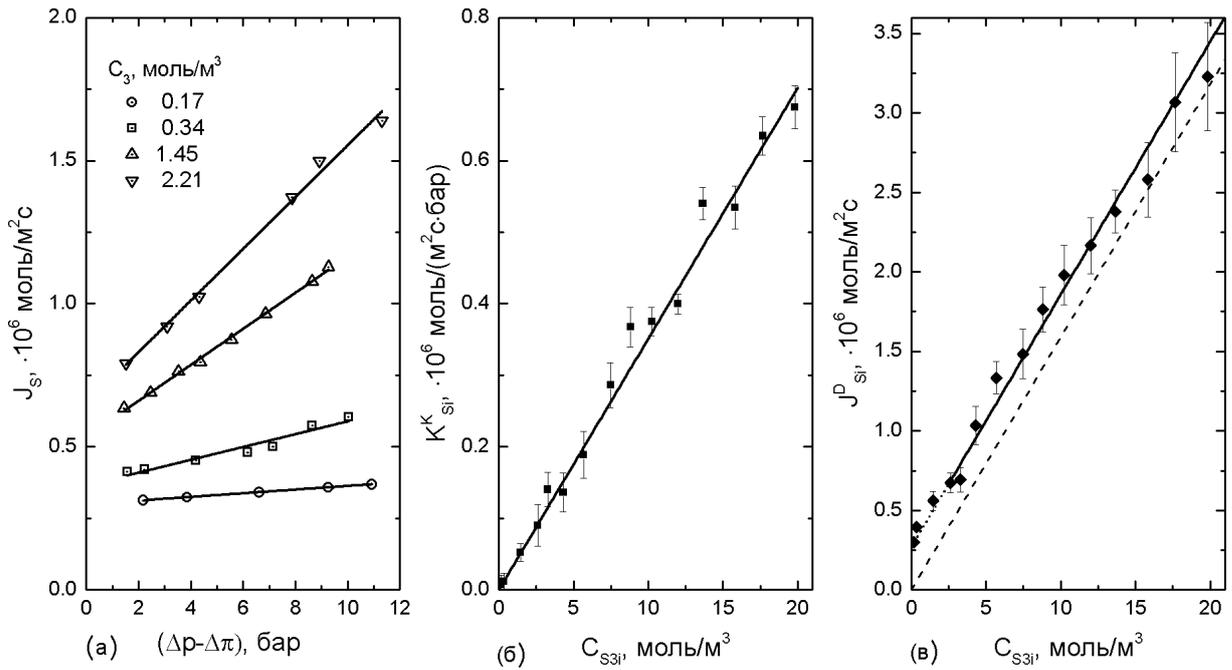


Рисунок 15. Анализ влияния движущих сил на перенос электролита через мембрану (модуль TW30 1812-75) при: $t=25$ °C; $pH=7$; (а) – зависимость потока NaCl от движущей силы $(\Delta p - \Delta \pi)$; (б) – зависимость коэффициента массопереноса конвективного потока NaCl от концентрации C_{S3i} ; (в) – зависимость диффузионного потока NaCl от концентрации C_{S3i} .

На рисунке 15б приведена зависимость $K_{Si}^K = f(C_{S3i})$ из анализа которой следует, что коэффициент $K_{Si}^K = b_i \cdot C_{S3i}$ прямо пропорционален концентрации, b_i – постоянная величина. Зависимость $J_{Si}^D = f(C_{S3i})$, приведенная на рисунке 15в, смещена относительно нуля на постоянную величину, что указывает на наличие дополнительного мольного потока электролита, постоянного в области исследованных концентраций C_{S3i} . Поскольку, аналогичное смещение на рисунке 15б не наблюдается, то можно заключить, что дополнительный мольный поток не зависит от движущей силы конвективного массопереноса $(\Delta p - \Delta \pi)$.

Обозначим дополнительный мольный поток как J_{Si}^F (моль/(м²с)), при этом, уравнение фактора, обуславливающего снижение селективности полиамидной ОО мембраны в разбавленных растворах электролитов, JSi был представлен в виде суммы диффузионного JDSi и конвективного JKS_i потоков, которые пропорциональны соответствующим движущим силам:

преобразуется к виду:

$$J_{Si} = K_{Si}^D \cdot (C_{S3i} - C_{S2i}) + b_i \cdot C_{S3i} (\Delta P - \Delta \pi) + J_{Si}^F. \quad (3.20)$$

Из уравнения (3.20) следует, что при концентрации C_{S3i} , превышающей 10-15 моль/м³, вклад потока J_{Si}^F несущественен, а в области C_{S3i} менее 5 моль/м³ становится определяющим.

3.5 Определение энергии активации потока электролита через обратноосмотическую мембрану

Для анализа механизма переноса, обуславливающего потоки J_{Si}^F и J_{Si} , проведено сопоставление их энергии активации. Значения энергии активации E_{ASi} , (J_{Si}) были рассчитаны из экспериментальных зависимостей мольного потока NaCl от температуры в координатах $\ln(J_{Si}) - 1/RT$. Из рисунка 16 видно, что при $C_{S3i} \rightarrow 0$ $E_{AS}(J_{Si}^F) = -18$ КДж/моль, а при $C_{S3i} = 10-80$ моль/м³ $E_{AS}(J_{Si}) = -32$ КДж/моль. Из сопоставления $E_{AS}(J_{Si}^F) = -18$ КДж/моль с энергией активации потока растворителя $E_{AW}(J_W) = -22.3$ КДж/моль, следует, что мембрана не оказывает сопротивления переносу электролита при $C_{S3i} \rightarrow 0$.

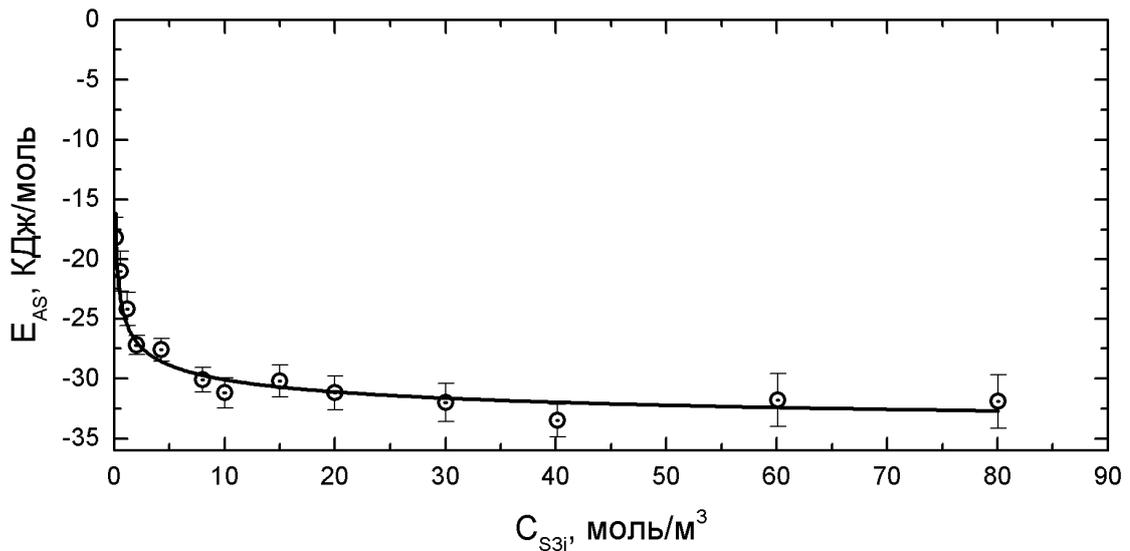


Рисунок 16. Зависимость энергии активации мольного потока NaCl через мембрану модуля TW30 1812-75 при: $pH = 7$; $C_{S3i}/C_{S1i} < 1.1$; $J_V = 17$ л/(м²час), в диапазоне температур $t = 13-35$ °C.

Селективность ОО мембраны объясняют присутствием в полимерной матрице селективного слоя связанной воды, молекулы которой ориентированы взаимодействием с функциональными группами полимера. Перенос иона из объема свободной воды в связанную воду требует преодоления энергетического барьера, обусловленного необходимостью перераспределения воды между гидратной оболочкой иона и полимера. Различие энергий активации свидетельствует об изменении механизма переноса электролита в области разбавленных растворов.

Обоснованием потока J_{Si}^F может служить следующая гипотеза: В полимере селективного слоя ОО мембраны присутствует несвязанная вода, которая не входит в гидратную оболочку полимерных цепей, но проникает в объем полимера за счет прямого осмоса. Присутствие такой воды в гидрофильных сшитых полимерах косвенно подтверждается эффектом Шредера [73] и результатами моделирования полимера селективного слоя ОО мембраны из ароматического полиамида методом молекулярной динамики [74], [75]. Электролита переносится, как через связанную, так и через несвязанную воду в мембране. Перенос ионов, замещающих несвязанную воду осуществляется за счет теплового движения цепей полимера. Поэтому, поток электролита J_{Si}^F численно равен постоянному потоку несвязанной воды - CM (моль $H_2O/(m^2c)$), отнесенному к числу молекул воды в гидратных оболочках ионов данного электролита $\sum n_{wi}$ (моль H_2O /моль эл-та).

$$J_{Si}^F = CM / \sum n_{wi}. \quad (3.21)$$

Поток ионов J_{Si}^F ограничен объемом несвязанной воды в полимере. При достижении некоторого значения концентрации электролита, вся несвязанная вода в мембране оказывается замещенной гидратными оболочками ионов. Дальнейшее повышение концентрации электролита в разделяемом растворе приводит к увеличению количества ионов, перенос которых замедлен диэлектрическим исключением связанной воды. Увеличение вклада

механизма диэлектрического исключения в перенос ионов наблюдается как рост энергии активации потока электролита (рисунок 16).

3.6 Деминерализация многокомпонентных растворов электролитов

В промышленности ОО, как правило, применяется для деминерализации многокомпонентных растворов электролитов. В предыдущих разделах рассматривался перенос индивидуальных электролитов, а не перенос диссоциированных ионов. Такой подход оправдан, если раствор содержит только один электролит, поскольку, в процессе ОО соблюдается принцип электронейтральности растворов. В растворах, содержащих два коиона с одним общим противоионом, также можно приближенно считать, что происходит перенос двух отдельных электролитов. В таком случае, концентрация электролитов определяется по концентрации коионов.

Оценка взаимного влияния электролитов смеси на коэффициенты массопереноса индивидуальных электролитов проводилась с использованием пар сильных электролитов, содержащих один общий ион: $\text{CaCl}_2\text{-NaCl}$; $\text{NaCl-Na}_2\text{SO}_4$; $\text{FeCl}_3\text{-NaCl}$. При экспериментальном определении зависимостей $K_{Si} = f(C_{Szi})$ в многокомпонентных растворах, увеличение концентрации производилось двумя способами:

- 1) С сохранением соотношения концентраций электролитов в исходном растворе.
- 2) При постоянной концентрации одного из электролитов и увеличении концентрации другого.

Результаты экспериментов с сохранением соотношений концентрации электролитов представлены на рисунках 17 и 18.

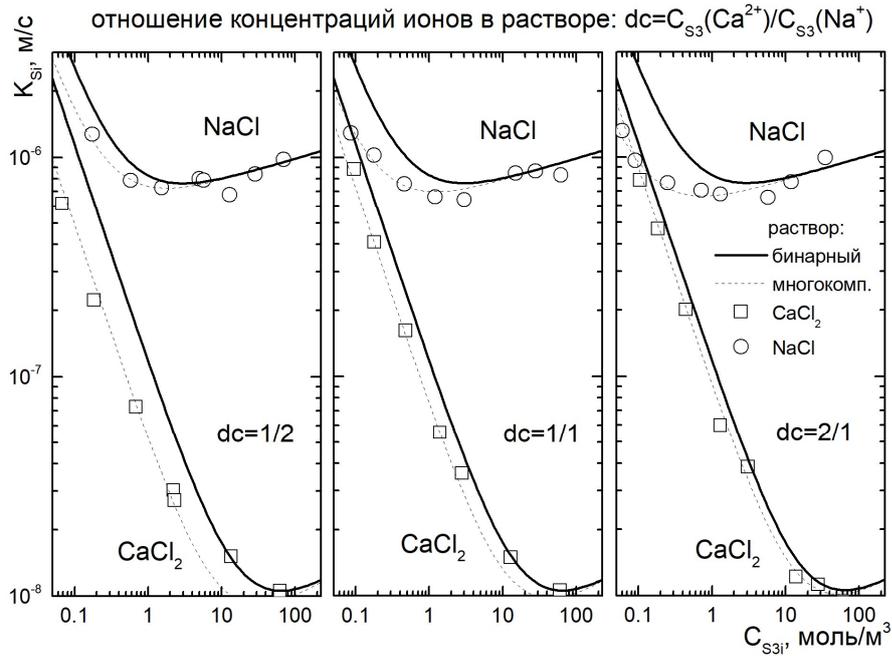


Рисунок 17. Сравнение зависимостей $K_{Si} = f(C_{S3i})$ для водных растворов индивидуальных электролитов (сплошные линии) и смеси электролитов (точки) $CaCl_2$ и $NaCl$; при разных соотношениях молярных концентраций - dc ; мембранный элемент TW30 1812-75; $t = 25$ °C; $pH = 7$; $C_{S3i}/C_{S1i} < 1.1$; при постоянной удельной производительности по пермеату $J_V = 17$ л/(м² час); $\Delta P = 2-5$ бар.

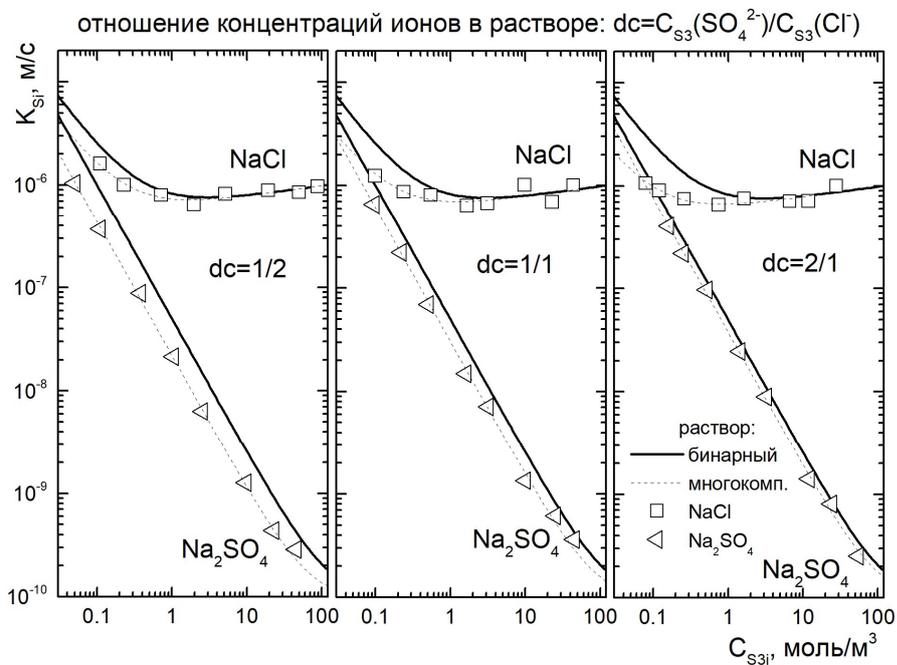


Рисунок 18. Сравнение зависимости $K_{Si} = f(C_{S3i})$ для водных растворов индивидуальных электролитов (сплошные линии) и смеси электролитов (точки) Na_2SO_4 и $NaCl$; при разных соотношениях молярных концентраций - dc ; условия эксперимента соответствуют указанным на рисунке 17.

При всех приведенных соотношениях концентраций в области разбавленных растворов, наблюдается пропорциональное снижение коэффициента массопереноса каждого из двух электролитов в многокомпонентном растворе по сравнению с коэффициентом массопереноса индивидуального электролита в бинарном растворе. При этом отмечено, что, чем ниже относительная концентрация соли, тем соответствующее снижение коэффициента массопереноса более выражено. Это объясняется тем, что поток несвязанной воды через мембрану, CM , является постоянной величиной.

Рассмотрим смесь, состоящую из двух электролитов, обозначенных условно А и В. Несвязанная вода в мембране распределяется между электролитами А и В в некоторой пропорции. Мольные потоки этих электролитов в соответствии с уравнением (3.21) можно выразить в виде:

$$J_{SA}^F = \chi \cdot CM / \sum n_{WA} \text{ и } J_{SB}^F = (1 - \chi) \cdot CM / \sum n_{WB}, \quad (3.22)$$

где: χ – доля несвязанной воды, замещаемой электролитом А.

Анализ зависимостей, приведенных на рисунках 17 и 18 позволил найти значения χ , которые представлены в таблице 5.

Таблица 5. Доля несвязанной воды, замещаемой электролитом А в растворе смеси электролитов А и В с различными соотношениями концентраций, для мембраны РФЭ ТW30 1812-75.

Смесь А- CaCl ₂ В- NaCl	$dc = C_{S3}(\text{CaCl}_2) / C_{S3}(\text{NaCl})$	0.5	0.8	1.0	1.3	1.8	2.0
	J_{Si} при $C_{Si} \rightarrow 0$, 10^6 моль/(м ² с)	0.077	0.088	0.101	0.106	0.123	0.125
	$\chi(\text{CaCl}_2)$	0.48	0.55	0.63	0.66	0.77	0.78
	$\chi(\text{CaCl}_2) / (1 - \chi(\text{CaCl}_2))$	0.92	1.22	1.70	1.94	3.35	3.55
Смесь А- Na ₂ SO ₄ В- NaCl	$dc = C_{S3}(\text{Na}_2\text{SO}_4) / C_{S3}(\text{NaCl})$	0.5	0.8	1.0	1.2	1.7	2.0
	J_{Si} при $C_{Si} \rightarrow 0$, 10^6 моль/(м ² с)	0.062	0.076	0.085	0.092	0.104	0.106
	$\chi(\text{Na}_2\text{SO}_4)$	0.44	0.54	0.61	0.66	0.74	0.76
	$\chi(\text{Na}_2\text{SO}_4) / (1 - \chi(\text{Na}_2\text{SO}_4))$	0.79	1.17	1.56	1.94	2.85	3.17

Установлено, что значения χ удовлетворяют соотношению произведений $C_{S3i} \cdot \sum n_{wi}$ каждого из этих электролитов:

$$\chi = \frac{C_{S3A} \sum n_{wA}}{C_{S3A} \sum n_{wA} + C_{S3B} \sum n_{wB}}. \quad (3.23)$$

Уравнения (3.23), преобразованное для случая k электролитов имеет следующий вид, и позволяет рассчитать поток J_{Si}^F индивидуального электролита при деминерализации многокомпонентного раствора электролитов:

$$J_{Si}^F = \frac{C_{S3i} \sum n_{wi}}{\sum_{i=1}^k (C_{S3i} \sum n_{wi})} \cdot \frac{CM}{\sum n_{wi}} = \frac{C_{S3i} \cdot CM}{\sum_{i=1}^k (C_{S3i} \sum n_{wi})}. \quad (3.24)$$

Влияния концентрации Cl^- на коэффициент массопереноса $FeCl_3$ производилось в двух вариантах постановки эксперимента. В первом варианте концентрация $FeCl_3$ изменялась в диапазоне 0,77 – 100 моль экв./м³, во втором, концентрация $FeCl_3$ оставалась постоянной – 0,77, а концентрация $NaCl$ изменялась в диапазоне 0 – 100 моль экв./м³ (за вычетом 0,77 моль экв./м³). Сравнение вариантов приведено на рисунке 19.

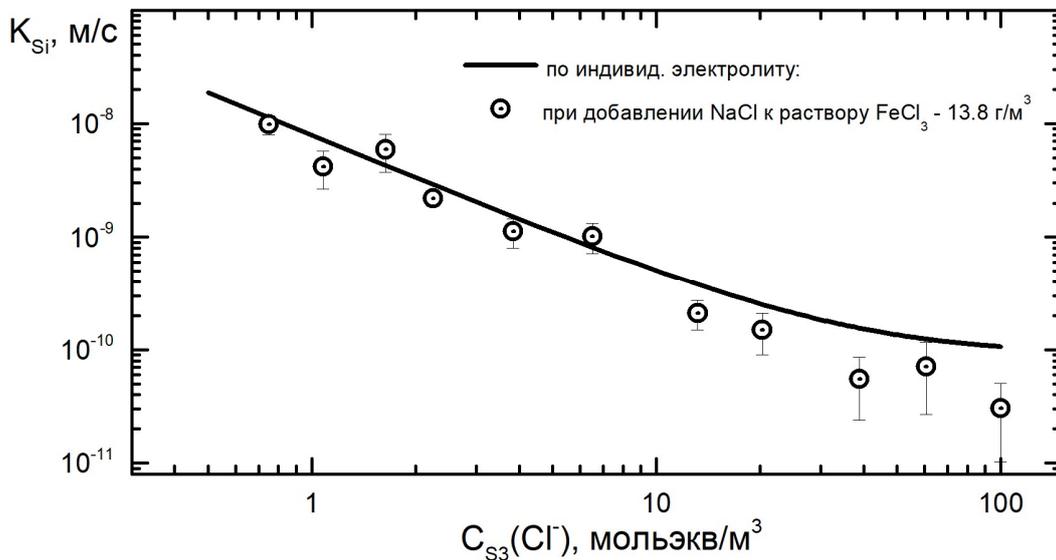


Рисунок 19. Сравнение зависимостей $K_S(FeCl_3) = f(C_{S3}(Cl^-))$ для бинарного раствора $FeCl_3$ (сплошная линия) и для смеси электролитов $FeCl_3$ и $NaCl$ (точки) с фиксированной концентрацией $FeCl_3$ равной 0,77 моль/м³ и изменяемой концентрацией $NaCl$; мембранный элемент TW30 1812-75; $t=25$ °C; $pH=7$; $C_{S3i}/C_{Sli} < 1.1$; при постоянной удельной производительности по пермеату $J_V=17$ л/(м² час); $\Delta P = 2-5$ бар.

Из рисунка 19 следует, что увеличение концентрации NaCl в растворе смеси, снижает коэффициент массопереноса FeCl₃ в той же мере, что и при увеличении концентрации FeCl₃ в бинарном растворе. Это объясняется тем, что сумма чисел гидратации FeCl₃ втрое выше, чем у NaCl, а фактор эквивалентности равен 1/3. При подстановке соответствующих чисел гидратации (3.24) с учетом эквивалентной концентрации, получаем практически равные значения потоков J_{Si} .

4 Математическая модель обратного осмоса

В промышленных системах ОО в качестве базовой структурной единицы рассматривается мембранный элемент. Наиболее распространенными в промышленности являются элементы рулонного типа 8040 и 4040, напорные каналы которых имеют протяженность около одного метра и высоту от 0,5 до 1,5 мм. При эксплуатации данных элементов, параметры процесса разделения (трансмембранное и осмотическое давление, концентрация разделяемого раствора и скорость течения) значительно изменяются по длине напорного канала. Использование в расчетах усредненных значений этих параметров приводит к значительным погрешностям. При размещении в корпусе аппарата нескольких (до 8) мембранных элементов погрешности значительно возрастают.

С целью сокращения погрешностей, расчеты выполняются по элементарным участкам длины напорного канала мембранного элемента. Это обеспечивает существенное снижение погрешностей при усреднении давления, концентрации и скорости потока.

4.1 Математическое описание массопереноса на уровне элементарного объема мембранного аппарата

В основе предложенного математического описания массопереноса через ОО мембрану лежит модель «растворение-диффузия». Коэффициенты распределения электролита между фазами разделяемого раствора и мембраны рассчитываются через изменение энергии Гиббса гидратации проникающих ионов.

Математическое описание элементарного участка напорного канала мембранного элемента представляется в виде четырех основных составляющих системы уравнений, описывающих: перенос пермеата, перенос

ионов, массоотдачу во внешнедиффузионной области, материальный и энергетический балансы элементарного участка напорного канала.

1) Перенос растворителя (воды) через мембрану:

Для учета снижения селективности в области высоких концентраций, уравнение переноса растворителя дополнено долей свободной воды в разделяемом растворе по методу Р.Г. Качарова и Ю.И. Дытнерского [47].

$$J_{Vj} = \eta_{FWj} K_V^T (\Delta p_j - \Delta \pi_j). \quad (4.1)$$

Здесь j – номер элементарного участка напорного канала.

Доля свободной воды в разделяемом растворе у поверхности мембраны рассчитывается по формуле

$$\eta_{FWj} = 1 - 1/\tilde{V}_w \sum_{i=1}^k (C_{3ij} \cdot n_{wij}). \quad (4.2)$$

Для учета влияния температуры применено уравнение Аррениуса

$$K_V^T = K_V^{298} \exp\left(\frac{E_{AW}}{RT} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298}\right)\right), \quad (4.3)$$

где: η_{FW} – доля свободной воды в разделяемом растворе у поверхности мембраны; \tilde{V}_w – мольный объем воды [м³/моль]; K_V^T и K_V^{298} – коэффициенты массопереноса пермеата при температуре T и 298 К, соответственно [м/(с·Па)]; E_{AW} – энергия активации потока пермеата [Дж/моль].

Осмотическое давление раствора приближенно рассчитывается как сумма осмотических давлений компонентов по уравнению Вант-Гоффа:

$$\Delta \pi_j = \sum_{i=1}^k (I_i (C_{S3ij} - C_{S2ij})) RT. \quad (4.4)$$

2) Перенос растворенного вещества (ионов) через мембрану:

В растворах, содержащих больше трех видов ионов, невозможно определить какому катиону какой анион соответствует. Разница скоростей переноса различных ионов вызывает преимущественное проникновение

некоторых из них в мембрану, вследствие чего, мембрана накапливает электрический заряд. Сила электростатического взаимодействия мембраны и ионов компенсирует разницу скоростей переноса. Для перехода к расчету потоков отдельных ионов и обеспечения электронейтральности разделенных мембраной растворов применялось уравнение Нернста и был введен безразмерный электрический потенциал мембраны по методу, описанному С.С. Духиным, Р.Г. Кочаровым и Л. Э. Р. Гутиерресом [76].

Снижение селективности в области разбавленных растворов было учтено в соответствии с изложенными выше представлениями о наличии в полимере селективного слоя мембраны несвязанной воды. Для учета влияния давления на перенос, был введен коэффициент с размерностью мольного объема.

Мольный поток i -го сорта ионов:

$$J_{Sij} = J_{Sij}^r + J_{Sij}^f. \quad (4.5)$$

Поток i -го сорта ионов с замещением несвязанной воды в мембране:

$$J_{Sij}^f = CM \cdot C_{3ij} / \sum_{i=1}^k (n_{wi} C_{3ij}) . \quad (4.6)$$

Поток i -го сорта ионов, с частичной перестройкой гидратной оболочки при проникновении в мембрану (механизм диэлектрического исключения):

$$J_{Sij}^r = \frac{m_{ij} D_i}{\delta} (C_{3ij} - C_{2ij}). \quad (4.7)$$

Коэффициент распределения i -го сорта ионов:

$$m_{ij} = \exp \left(\frac{\Delta \Delta G_{Si}}{RT} - z_i \Delta \psi_j + \frac{\nu \Delta \varphi_j}{RT} \right). \quad (4.8)$$

Изменение свободной энергии гидратации иона i -го сорта при проникновении в связанную с мембраной воду:

$$\Delta \Delta G_{Si} = \left(\frac{(z_i e)^2 N_A}{8 \pi \epsilon_0 r_{Hi}} \right) \left(\frac{1}{\epsilon'} - \frac{1}{\epsilon} \right). \quad (4.9)$$

Условие электронейтральности пермеата:

$$\sum_{i=1}^k J_{Sij} z_i = 0. \quad (4.10)$$

Где: мольные потоки ионов i -го вида: J_{Sij} – суммарный поток [моль экв./($\text{м}^2\text{с}$)], J'_{Sij} , J''_{Sij} – потоки через связанную и через несвязанную воду соответственно [моль экв./($\text{м}^2\text{с}$)]; m_{ij} – коэф. распределения между разделяемым раствором и фазой связанной с мембраной воды; δ – толщина селективного слоя мембраны ($\sim 20\text{нм}$) [м]; CM – поток несвязанной воды в полимере [моль/ $\text{м}^2\text{с}$]; $\Delta\Delta G_{Si}$ – изменение энергии Гиббса гидратации иона при переходе в фазу связанной воды [Дж/моль]; z_i – зарядовое число иона; $\Delta\Psi_j$ – безразмерный электростатический потенциал мембраны; ν – коэффициент, учитывающий влияние давления на свободную энергию иона в мембране [$\text{м}^3/\text{моль}$]; ε_0 , ε' , ε – диэлектрические проницаемости вакуума, связанной воды и раствора соответственно; r_{Hi} – радиус гидратированного иона.

Система уравнений (4.1)-(4.10) содержит пять констант, характеризующих мембрану. Две из них: E_{AW} и K_P^{298} рассчитываются по паспортным характеристикам, а остальные три – CM , ε' и ν – по результатам эксперимента.

3) Массоотдача в напорном канале мембранного элемента:

Уравнения расчета концентрации электролита у поверхности мембраны:

$$C_{S3ij} = C_{S1ij} \cdot \text{Exp}(J_{Vj} / \beta_{ij}), \quad (4.11)$$

$$\beta_{ij} = Sh \cdot D_i / d_\Delta, \quad (4.12)$$

$$Sh = A \cdot Re_i^m \cdot Sc^n. \quad (4.13)$$

4) Материальный и энергетический балансы элементарного участка напорного канала:

Поток воды и концентрации ионов на входе следующего участка рассчитываются через уравнения материального баланса:

$$Q_j = P_j + Q_{j+1}, \quad (4.14)$$

$$Q_j C_{1ij} = P_j C_{Pij} + Q_{j+1} C_{1ij+1}, \quad (4.15)$$

где Q_j – объемный расход в напорном канале на участке j ; P_j – поток пермеата участка j ; C_{1ij} и C_{Pij} – концентрация i -го иона на участке j в потоке разделяемого раствора и в пермеате.

Концентрация ионов в пермеате:

$$C_{Pij} = J_{Sij} / J_{Vj}. \quad (4.16)$$

Трансмембранное давление на участке j определяется как:

$$\Delta p_j = p_{BX} - \sum_{j=1}^j \Delta p_{FRj} - p_P, \quad (4.17)$$

где p_{BX} – давление на входе в первый участок; Δp_{FRj} – потери давления на трение на участке j , p_P – давление в пермеате элемента.

Гидравлическое сопротивление напорного канала рассчитывается по уравнению Дарси-Вейсбаха:

$$\Delta p_{FRj} = \lambda \frac{dL}{d_{\text{э}}} \frac{\rho \omega_j^2}{2}, \quad (4.18)$$

где $\lambda = A_L / \text{Re}$; $\lambda = A_L / \text{Re}$; A_L – постоянная величина для данной сепарирующей сетки; ρ_j – плотность воды (кг/м^3); $\omega_j = Q_j / S_M$ – скорость потока в напорном канале на участке j (м/с); S_M – сечение напорного канала [м^2].

4.2 Уравнения материального баланса на уровне мембранного элемента

Местное сопротивление на входе и выходе из мембранного элемента рассчитывается через соответствующие коэффициенты местного сопротивления A_S и A_T :

$$\Delta p_{FR}^{in} = A_S \frac{\rho \omega_1^2}{2}, \quad (4.19)$$

$$\Delta p_{FR}^{out} = A_T \frac{\rho \omega_{NL}^2}{2}. \quad (4.20)$$

Объемный расход и концентрации ионов в пермеате мембранного элемента рассчитываются по уравнениям:

$$P = \sum_{j=1}^{NL} \left(J_{Vj} \frac{F_M}{NL} \right), \quad (4.21)$$

$$C_{Pi} = \sum_{j=1}^{NL} \left(C_{Pi} J_{Vj} \frac{F_M}{NL} \right) / P. \quad (4.22)$$

Расход и концентрации питающего потока мембранного элемента приравниваются к выходному потоку последнего участка ND предыдущего мембранного элемента:

$$Q_W = Q_{ND} - P_{ND}, \quad (4.23)$$

$$C_{Wi} = \frac{Q_{ND} C_{iND} - P_{ND} C_{PiND}}{Q_W}. \quad (4.24)$$

4.3 Алгоритм решения системы уравнений описания мембранного элемента

На основе алгоритма решения уравнений (4.1) - (4.24) (рисунок 20) осуществляется расчет для мембранного элемента последовательно по элементарным участкам – от входа потока в напорный канал, до выхода пермеата и ретанта. Алгоритм реализует численный метод решений системы нелинейных алгебраических уравнений (4.1) - (4.24) методом простых итераций. Было установлено, что алгоритм обеспечивает устойчивую сходимость решений в широких диапазонах исходных данных и может быть использован как для целей математического моделирование в технологических расчетах, так и при решении задач оптимизации.

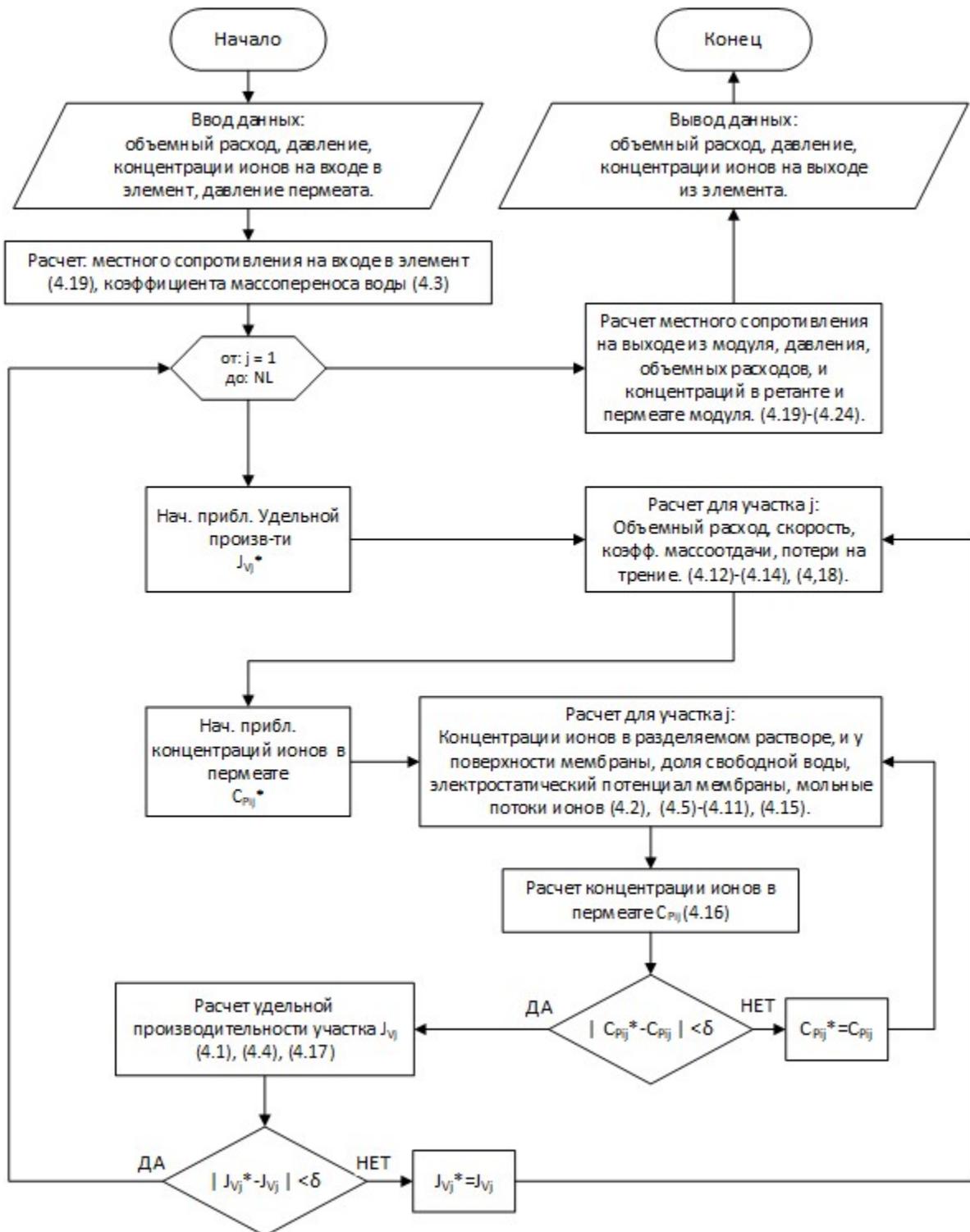


Рисунок 20. Алгоритм решения системы уравнений описания мембранного элемента.

4.4 Проверка адекватности модели

Значения параметров CM , ε' и ν для мембраны TW30 были определены экспериментально по результатам, полученными при разделении растворов NaCl в диапазоне концентраций 0.17-21 моль/м³ (см. главу 4). С использованием математической модели мембранного элемента были получены коэффициенты массопереноса по компонентам раствора, содержащего 5 сортов ионов. Затем были проведены эксперименты с использованием раствора с тем же составом при различных концентрациях. На рисунках 21 и 22 представлено сравнение коэффициентов массопереноса ионов, рассчитанных по экспериментальным данным, и с помощью программы.

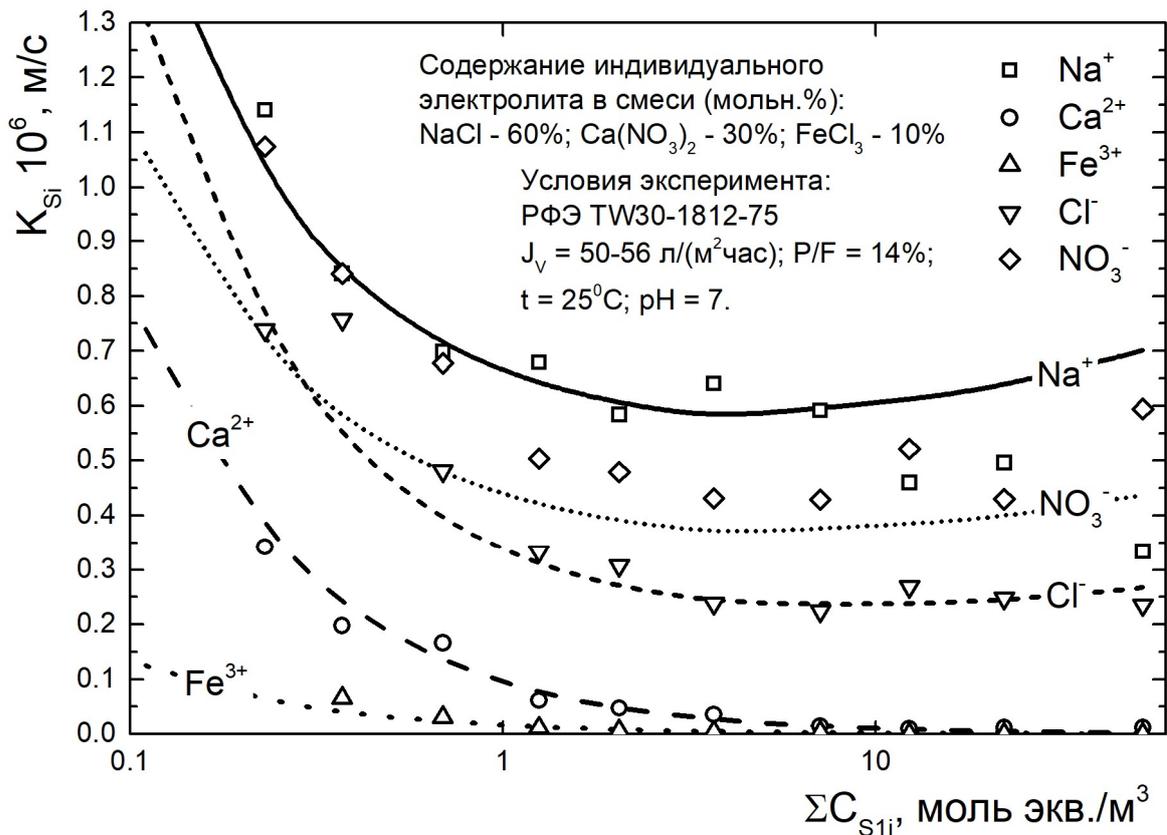


Рисунок 21. Проверка адекватности математической модели, сравнение экспериментальных данных – точки с расчетом, с использованием математической модели – линии.

Из рисунка 21 следует, что в исследуемом диапазоне наблюдается хорошее совпадение расчетных значений концентраций компонентов с экспериментальными.

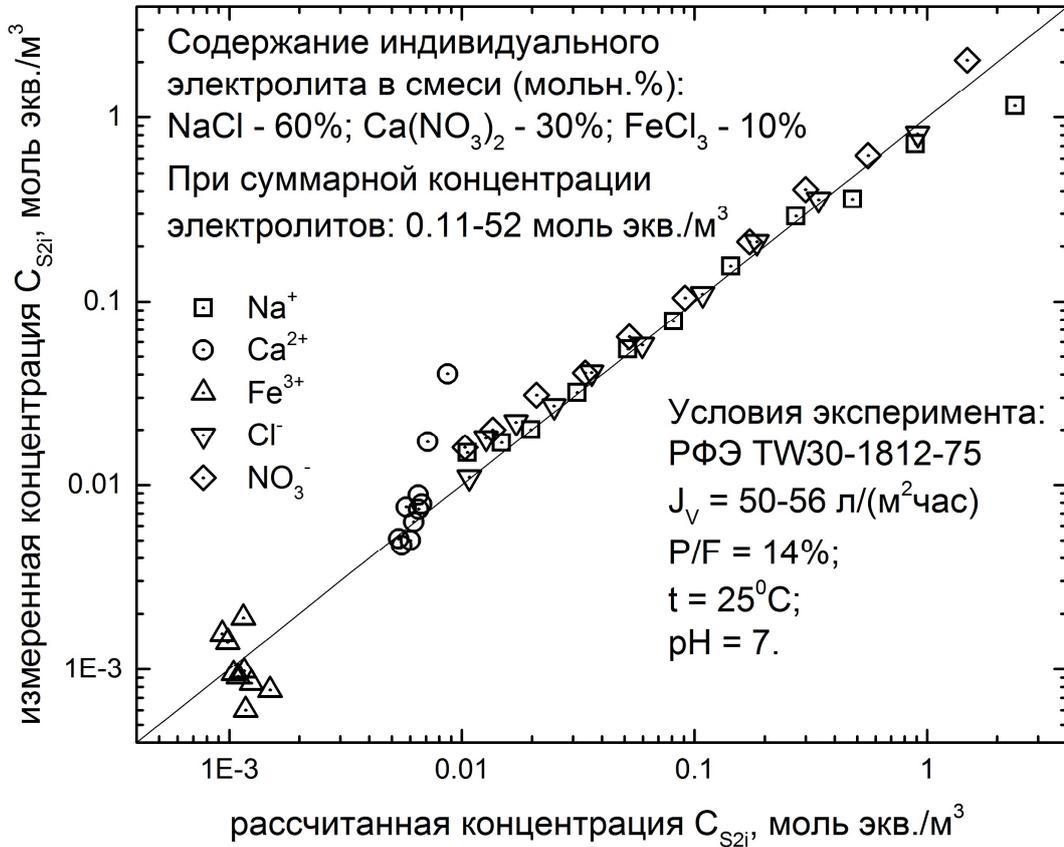


Рисунок 22. Сопоставление расчетной и экспериментальной концентрации ионов в пермеата

Близкое соответствие значений расчетной и экспериментальной концентрации ионов в пермеате (рисунок 22) свидетельствует об адекватности математической модели в диапазоне концентраций 0.2 до 50 моль/м³.

5 Технико-экономическая оптимизация систем водоподготовки на основе обратного осмоса

При проектировании систем водоподготовки наибольшее внимание следует уделять ТЭО стадии ОО, так как требования к расходу и качеству подаваемой на нее воды, обобщенно характеризуемой индексами коллоидным – КІ и Ланжелье – LSI, обуславливают перечень методов, состав и габариты оборудования стадии предварительной очистки и, следовательно, капитальные и энергетические затраты всей системы в целом. Поток питающей воды рассматриваем, как раствор электролитов, подаваемый на вход первой ступени стадии ОО.

Поиск оптимальной структурной организации стадии ОО и режимов ее эксплуатации является задачей структурно-параметрической оптимизации. Задачи такого типа называют задачами синтеза оптимальных химико-технологических систем [77]. В данной работе рассматривается оптимизация по нескольким критериям (многокритериальная оптимизация). Для решения задачи синтеза разработан эвристический метод прямого поиска, который базируется на правилах построения структурной организации систем ОО и использует лексикографический метод решения задач многокритериальной оптимизации.

5.1 Структура систем обратного осмоса

Рассмотрим технологические особенности структурной организации систем ОО. Габариты всех промышленных мембранных элементов рулонного типа стандартизированы (таблица 6).

Таблица 6. Габариты наиболее популярных типоразмеров рулонных мембранных элементов.

Типоразмер	Диаметр, мм	Длина, мм	Ориентировочная площадь мембран, м ²
1812	55	250	0.2-0.3
2514	64	275	0.3-0.5
2521	64	472	1-1.5
2540	64	985	2-3
4014	102	275	2-3
4021	102	472	3-4
4040	102	985	6-8
8040	204	985	35-42

Элементы одного типоразмера в напорном корпусе могут быть конструктивно объединены в мембранный аппарат таким образом, что ретант предыдущего элемента является питающим раствором следующего элемента. Пермеат всех элементов аппарата объединяется в общий поток. По мере перемещения разделяемого раствора по длине аппарата, скорость его течения снижается, а концентрация ионов возрастает за счет потока проникания через мембрану. Кроме того, вследствие гидравлического сопротивления напорного канала снижается рабочее давление.

Для наиболее часто применяемого в промышленности типоразмера мембранного элемента 8040 выпускают корпуса аппаратов, вмещающие от 1 до 8 элементов. Цена корпуса мембранного аппарата в значительной степени определяется торцевыми частями с крышками, системой уплотнения и штуцерами, поэтому 1 корпус на 8 элементов значительно дешевле чем 8 корпусов по 1 элементу. При равном количестве мембранных элементов в системе, использование аппаратов с большим числом элементов позволяет снизить затраты на корпуса и обвязку, поскольку уменьшается количество штуцеров и соединительных трубопроводов. При этом, общая производительность системы снижается, поскольку каждый следующий элемент в корпусе работает в худших условиях по сравнению с предыдущим.

В зависимости от свойств питающего раствора и требований к качеству пермеата, системы ОО могут содержать несколько ступеней разделения. В данном случае понятию ступень соответствует однократное проникновение воды через мембрану. Как правило, число ступеней ОО не превышает трех. В целях экономии затрат на потребляемую и сбрасываемую воду, потоки ретанта последующих ступеней могут быть перенаправлены на предыдущие ступени разделения. Схемы организации для систем ОО состоящих из 1-3 ступеней, показаны на рисунке 23.

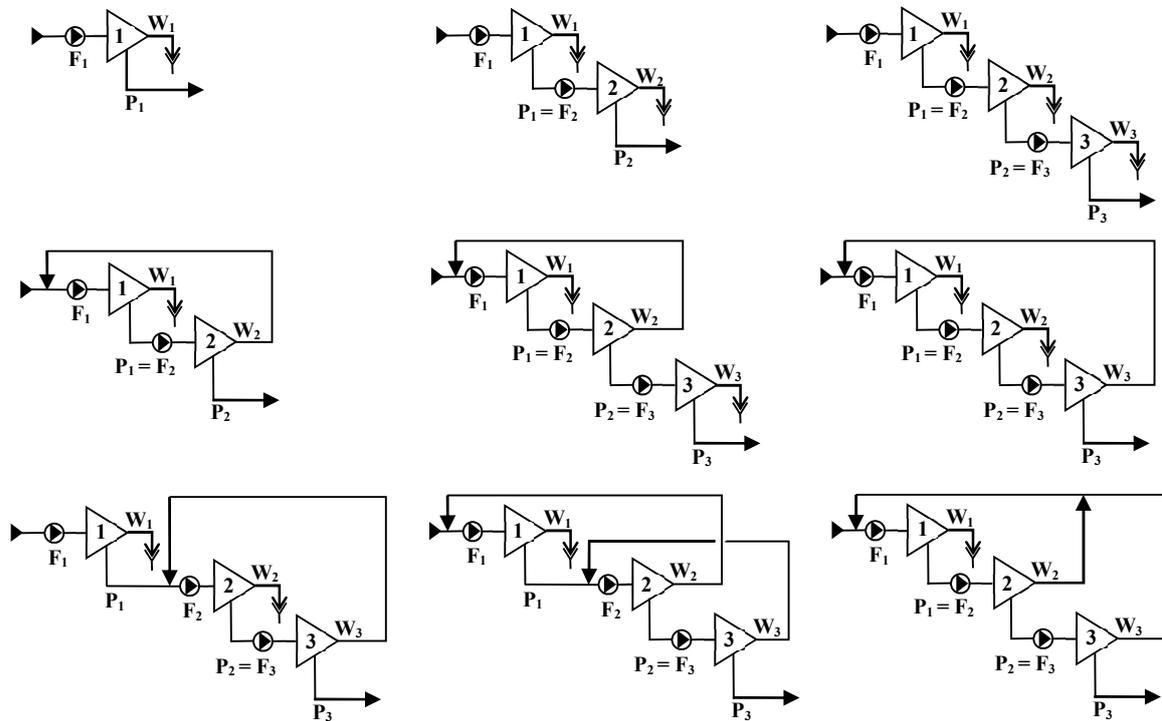


Рисунок 23. Варианты технологических схем систем ОО, включающих от 1 до 3 ступеней разделения.

На рисунке 24 приведена схема ступени ОО. Каждая ступень состоит из секций, соединенных последовательно по ретанту. Каждая секция содержит определенное число параллельно соединенных одинаковых мембранных аппаратов. Число аппаратов уменьшается от первой секции к последующим секциям, образуя так называемую «пирамидальную» структуру. Такая структура позволяет компенсировать снижение скорости потока в напорном

канале элементов, вызванное отбором пермеата. Процесс ее построения при проектировании называется секционированием.

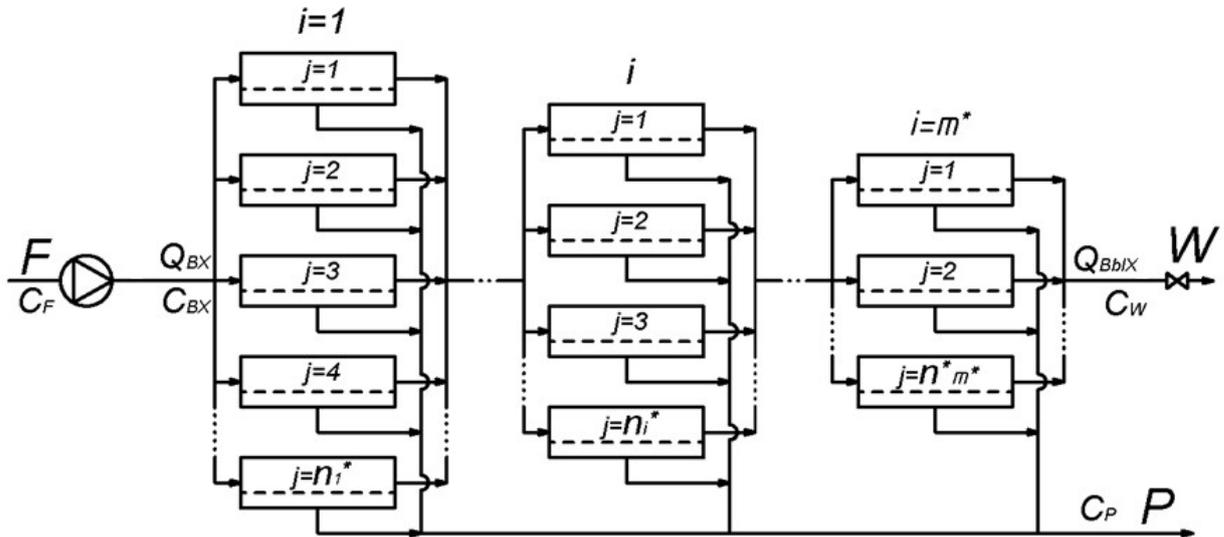


Рисунок 24. Схема ступени обратного осмоса.

Структурная организация стадии ОО определяется количеством ступеней и секционированием каждой из них. Вариант структурной организации (компоновки) обозначим X . Выбор структурной организации стадии ОО существенно определяет капитальные и эксплуатационные затраты системы в целом. Режим эксплуатации каждой ступени определяется тремя параметрами: избыточным давлением p_F , объемным расходом F питающей воды ступени и средней скоростью потока в напорном канале мембранных элементов ω .

5.2 Двухэтапный подход к оптимизации стадии обратного осмоса

Общепризнанным критерием эффективности систем ОО считается удельная себестоимость пермеата. Для ее расчета уравнение (1.3) требуется дополнить составляющими затрат на сброс ретанта, а также учесть затраты на подведение и предочистку питающей воды:

$$K_V = \frac{K_C}{P} + K'_P N + \frac{K_{ПВ}}{\theta} + K_{УР} (1/\theta - 1) \quad (5.1)$$

где N - потребляемая мощность (КВт); P - производительность по пермеату ($\text{м}^3/\text{час}$); K_V - себестоимость пермеата ($\text{руб}/\text{м}^3$); K_C - коэффициент, характеризующий капитальные затраты, отнесенные ко времени эксплуатации ($\text{руб}/\text{час}$); K'_P - тариф на электроэнергию ($\text{руб}/\text{КВт}\cdot\text{час}$); $K_{ПВ}$ и $K_{УР}$ - тарифы на подведенную и отведенную воду соответственно ($\text{руб}/\text{м}^3$).

Себестоимость – универсальный критерий оптимальности [4], однако, она подвержена влиянию конъюнктуры цен и изменениям тарифной политики. При изменении цен спроектированная ранее система водоподготовки может не обеспечивать минимальную себестоимость пермеата. Кроме того, для расчета K_C требуется подбирать основное технологическое оборудование (насосы, корпуса аппаратов, мембранные элементы). В процессе численного решения задачи ТЭО необходимо рассчитывать множество компоновок стадии ОО. Для расчета себестоимости каждого варианта потребуются подобрать технологическое оборудование с учетом его цены. Для получения оптимального решения в течении приемлемого временного интервала потребуются вычислительные ресурсы, значительно превосходящие средние возможности современных персональных компьютеров.

Данная проблема решается за счет применения двухэтапного подхода к ТЭО. На первом этапе, из множества возможных при заданных условиях компоновок системы ОО, выбираются наиболее эффективные по трем технологическим параметрам, обуславливающим соответствующие статьи затрат: 1) капитальные – число структурных элементов (мембранных элементов, аппаратов, секций, ступеней); 2) энергетические – теоретическая мощность; 3) на водопотребление и водоотведение – доля отбора при заданной производительности. Отбор вариантов стадии ОО на первом этапе оптимизации позволяет оставить для дальнейшей оптимизации небольшое количество (обычно, не более 10) лучших из них по технологическим критериям.

На втором этапе для каждой компоновки из этой группы проводится выбор основного оборудования, расчет капитальных затрат, себестоимости пермеата и других экономических показателей. Наряду с себестоимостью пермеата, при выборе конечного (оптимального) варианта компоновки, требуется учитывать единовременные капитальные затраты, эксплуатационные затраты, удельные затраты энергии и другие факторы. Поэтому принятие окончательного оптимального варианта стадии остается за технологом.

Блок-схема двухэтапного алгоритма ТЭО стадии ОО в системах водоподготовки приведена на рисунке 25. На первом этапе оптимизации выполняются следующие действия:

- ввод и корректировка начальных условий и ограничений (требований) для стадии ОО;
- поиск и расчет вариантов компоновки стадии ОО, удовлетворяющих заданным ограничениям;
- выбор наиболее эффективных вариантов компоновок по технологическим параметрам.

На втором этапе выполняются следующие действия:

- для отобранных по технологическим параметрам вариантов стадии ОО выполняется выбор основного технологического оборудования;
- проводятся экономические расчеты каждого из вариантов;
- технические и экономические показатели совместно используются для анализа и выбора конечного оптимального варианта.

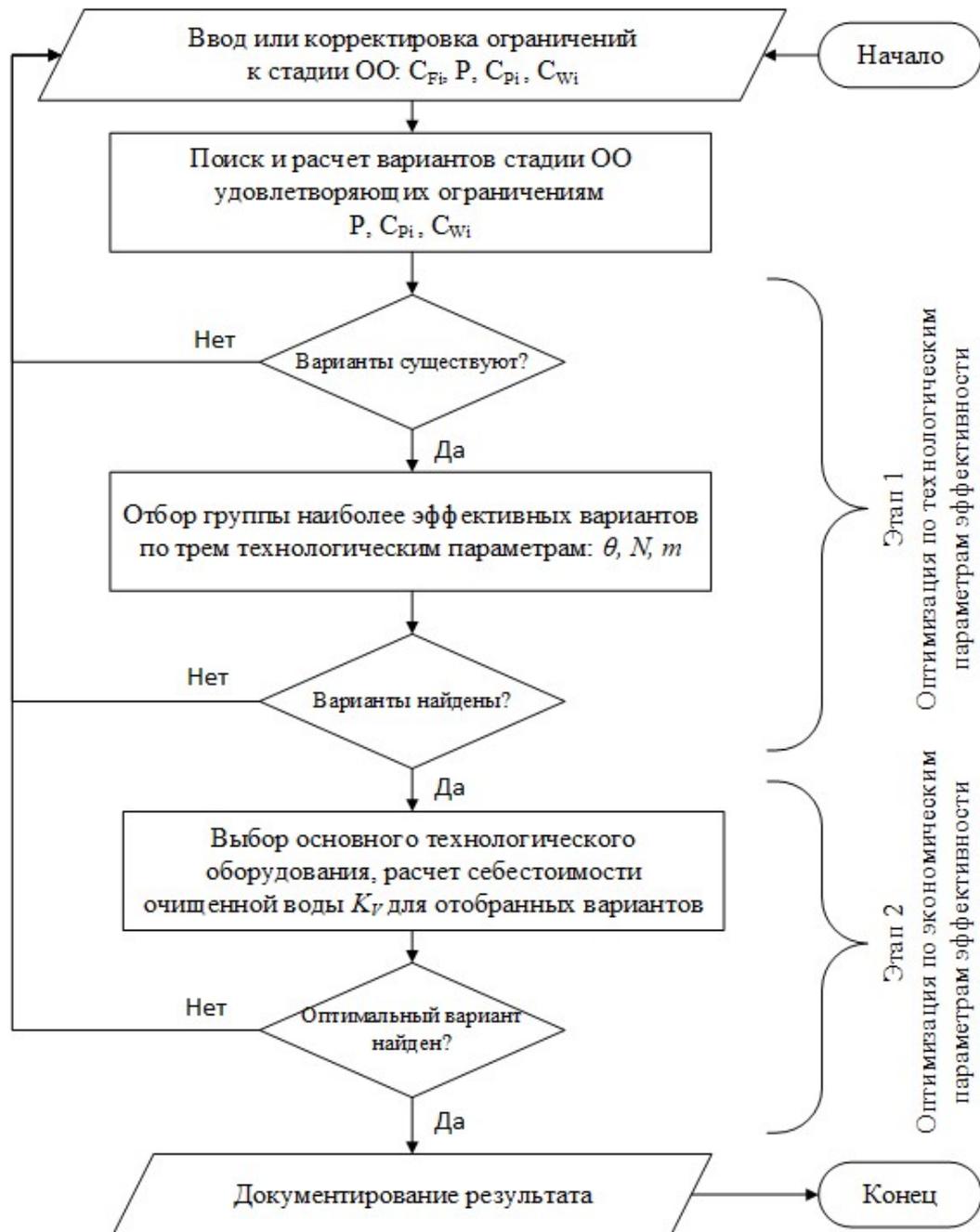


Рисунок 25. Блок-схема алгоритма решения задачи синтеза стадии ОО в системах водоподготовки.

5.3 Выбор критериев оптимизации

В качестве критериев задачи синтеза оптимальной стадии ОО предлагается использовать вектор, состоящий из технических и экономических показателей эффективности.

- количество ступеней разделения $n(X)$,
- общее количество секций $s(X)$,
- общее количество аппаратов $a(X)$,
- общее количество мембранных элементов $m(X)$,
- давления питающих потоков ступеней p_F ,
- теоретическая мощность N ,
- доля отбора ретанга $(1 - \theta)$.

Экономическими показателями эффективности являются:

- удельная себестоимость пермеата K_V ,
- удельные энергетические затраты EC .
- единовременные капитальные затраты CI ,
- годовые эксплуатационные затраты OC .

Выражения $n(X)$, $s(X)$, $a(X)$, $m(X)$ нами трактуются как сумма показателей эффективности варианта структурной организации X .

Уравнения для расчета экономических показателей:

$$EC = N'/P, \quad (5.2)$$

$$CI = E_{осн} + E_1 + E_2 + E_3 + E_4 + E_5, \quad (5.3)$$

$$OC = K'_p N' + \frac{K_{ВП}}{\theta} + K_{VK} (1/\theta - 1) + P \cdot Z_p + \frac{Z_1 + B_{м.эл}}{Z_2 Z_3}. \quad (5.4)$$

где $E_{осн}$ – стоимость основного оборудования; E_1, E_2, E_3, E_4, E_5 – затраты на монтаж, неучтенное оборудование, транспортировку, контрольно-измерительные приборы и автоматику и строительство помещения соответственно (руб.), которые рассчитываются как доли от стоимости основного оборудования; Z_p – удельные затраты на реагенты (руб/м³ пермеата), Z_1 – годовой фонд заработной платы (руб/год), Z_2 и Z_3 – режим работы предприятия (дней в году и часов в сутки), соответственно, $B_{м.эл}$ – амортизационные отчисления на мембранные элементы (руб/год).

5.4 Постановка задачи технико-экономической оптимизации системы водоподготовки на основе обратного осмоса

Задача ТЭО системы водоподготовки на основе ОО формулируется в виде начальных условий и требований.

Заданы: требуемая производительность пермеата установки – P^* ; температура – t , концентрации ионов в питающей воде \mathbf{c}_F^* ; допустимое общее солесодержание пермеата S_P^* и допустимые концентрации ионов в пермеате \mathbf{c}_P^* ; допустимое общее солесодержание S_W^* и предельно-допустимое содержание ионов в концентрате \mathbf{c}_W^* .

Требуется определить: структурную организацию стадии ОО и технологические режимы ее эксплуатации: p_F и F – давление и расход питающего потока, ω – скорость в напорном канале, при которых выполняются заданные условия и обеспечивается минимальное значение вектора показателей эффективности $\boldsymbol{\psi}^T$. Иными словами, из множества возможных компоновок стадии ОО требуется выбрать ту, которая обеспечивает наиболее эффективные технологические и экономические показатели, в том числе, обеспечивает минимальную себестоимости очищенной воды.

В математической форме задача ТЭО системы водоподготовки на основе ОО имеет следующий вид:

$$\boldsymbol{\psi}^T = (1 - \theta, n(X), s(X), m(X), a(X), p_F, N, K_V, CI, EC, OC)$$

$$\boldsymbol{\psi}^T \rightarrow \min! \tag{5.5}$$

по переменным X, p_F, F, ω при ограничениях:

$$(P, \mathbf{c}_P; W, \mathbf{c}_W, \mathbf{p}_W) = \hat{\mathbf{D}}(X, G, F, \mathbf{c}_F, \mathbf{p}_F) \quad , \tag{5.6}$$

$$\mathbf{c}_F = \mathbf{c}_F^*, \tag{5.7}$$

$$P - \theta F = 0, \tag{5.8}$$

$$E = \sum_{i=1}^{n(X)} p_{F_i} F_i, \quad (5.9)$$

$$P \geq P^*, \quad (5.10)$$

$$F \in [F_{\min}, F_{\max}], \quad (5.11)$$

$$\mathbf{c}_P \leq \mathbf{c}_P^*; \quad S_P \leq S_P^*, \quad (5.12)$$

$$\mathbf{c}_W \leq \mathbf{c}_W^*; \quad S_W \leq S_W^*, \quad (5.13)$$

$$p_{F_i} \in [p_{\min}, p_{\max}]; \quad i = \overline{1, n(X)}, \quad (5.14)$$

$$F_m^* \leq F_{mp}, \quad (5.15)$$

$$\omega \in [\omega_{\min}, \omega_{\max}]. \quad (5.16)$$

Где:

X – вариант структуры установки из множества допустимых вариантов;

i – номер ступени разделения;

$n(X)$ – количество ступеней в варианте установки разделения;

E – мощность энергопотребления установки;

θ – доля отбора пермеата установки $\theta = P/F$; минимизация показателя $(1-\theta)$ эквивалента максимизации доли отбора θ ;

$\hat{\mathbf{D}}(\cdot)$ – математический оператор установки разделения;

F – объемный расход воды на входе в установку находится в заданном интервале значений $F \in [F_{\min}, F_{\max}]$;

P – объемный расход пермеата на выходе из установки;

W – объемный расход концентрата на выходе из установки;

\mathbf{p}_F – вектор давлений питающих насосов на входе в каждую ступень установки $\mathbf{p}_F = \{p_{F_i}\}$, $i = \overline{1, n(X)}$;

\mathbf{p}_W – вектор давлений концентрата на выходе из каждой ступени установки $\mathbf{p}_W = \{p_{W_i}\}$, $i = \overline{1, n(X)}$;

- G – набор геометрических и рабочих характеристик мембранного модуля, в том числе:
- P_{\min} – минимальное рабочее давление мембранного модуля, например, минимальное осмотическое давление, достаточное для работы мембранного модуля;
- P_{\max} – максимальное рабочее давление мембранного модуля, например, максимально допустимое рабочее давление по техническому паспорту мембранного модуля;
- F_m^* – заданная допустимая рабочая подача воды (объемный расход) на входе мембранного модуля;
- F_{mp} – максимально допустимая подача воды по техническому паспорту мембранного модуля;
- ω – скорость потока в напорном канале мембранного модуля должна находиться в заданном диапазоне скоростей $\omega \in [\omega_{\min}, \omega_{\max}]$;
- K – количество компонентов (состав примесей) в водных растворах;
- \mathbf{c}_F – вектор мольных концентрации примесей в воде $\mathbf{c}_F = \{c_{kF} : k = \overline{1, K}\}$;
- \mathbf{c}_P – вектор мольных концентрации примесей в пермеате;
- \mathbf{c}_W – вектор мольных концентрации примесей в концентрате;
- \mathbf{c}_F^* – вектор заданных мольных концентраций примесей в исходной воде;
- P^* – заданная производительность установки;
- \mathbf{c}_P^* – вектор допустимых концентраций примесей в пермеате;
- S_P^* – допустимое общее солесодержание пермеата;
- \mathbf{c}_W^* – вектор предельно допустимых концентраций (ПДК) примесей в концентрате;
- S_W^* – допустимое общее солесодержание концентрата.

Оператор $\hat{\mathbf{D}}(\cdot)$ обозначает функциональную зависимость набора параметров $(P, \mathbf{c}_P, W, \mathbf{c}_W, \mathbf{p}_W)$ от набора параметров $(F, \mathbf{c}_F, \mathbf{p}_F)$. Описание оператора $\hat{\mathbf{D}}(\cdot)$ приведено в главе 4 в виде системы нелинейных уравнений (4.1)-(4.24) и алгоритма их решения, показанного на рисунке 20. Действие оператора $\hat{\mathbf{D}}(\cdot)$ рассматривается как численное решение этой системы уравнений при заданных $(F, \mathbf{c}_F, \mathbf{p}_F)$ в зависимости от структуры X и геометрических и рабочих характеристик мембранных элементов G . Математическая модель обратного осмоса на уровне мембранного элемента используется для вычисления его выходных потоков, после чего по уравнениям материального баланса рассчитываются потоки пермеата и ретанга на выходах аппаратов, секций, ступеней и установки в целом.

Сформулированная задача относится к классу многокритериальных структурно-параметрических задач оптимизации химико-технологических систем.

В соответствии с концепцией двухэтапной оптимизации разделим показатели эффективности на технические и экономические. Очевидно, что экономические показатели эффективности нелинейно зависят от технических показателей.

Элементы вектора показателей эффективности Ψ представим в виде:

$$\Psi^T = (\Psi_X^T, \Psi_C^T), \quad (5.17)$$

$$\Psi_X^T = (1 - \theta, n(X), m(X), a(X), p_F, E)^T, \quad (5.18)$$

$$\Psi_C^T = (CI, OC, AC, DC, EC)^T. \quad (5.19)$$

Вектор Ψ_X состоит из технологических, а вектор Ψ_C из экономической показателей эффективности системы, соответственно.

5.5 Метод выбора наиболее эффективных вариантов стадии обратного осмоса по технологическим показателям

Данная задача решается последовательно: на первом шаге выполняется поиск наиболее эффективных вариантов одноступенчатых стадий ОО, на последующих шагах выполняется поиск вариантов двух- и трехступенчатых стадий ОО. Расчет ступени производится последовательно, от участка входа потока питания до участков выхода ретанта и пермеата.

На каждом шаге программно генерируются и рассчитываются варианты секционирования ступеней ОО, из которых автоматически отбираются и собираются варианты, имеющие минимальные значения вектора технологических показателей эффективности.

Область поиска решений определяется диапазонами:

- Расход воды на входах ступеней $F \in [F_{\min}, F_{\max}]$.
- Давления на входах ступеней $p_{F_i} \in [p_{\min}, p_{\max}]$.
- Скорость в напорном канале аппарата $\omega \in [\omega_{\min}, \omega_{\max}]$.

Значения варьируемых параметров должны находиться в области поиска $(F_i, p_{F_i}, \omega) \in FP\omega$. При расчете вариантов двух- и трехступенчатых стадий ОО варьируются только входные давления и скорости в напорных каналах аппаратов второй и третьей ступни. Придающие потоки представляют собой пермеат предыдущих ступеней.

5.5.1 Варианты ступени обратного осмоса частично и полностью удовлетворяющие ограничениям

В рассматриваемой задаче допустимым является такой вариант организации стадии ОО, для которого выполняются все ограничения задачи (пункт 5.4). Для того, чтобы вариант стадии ОО был допустимым, необходимо и достаточно, чтобы качество и расход пермеата стадии ОО, а также качество

ретанта удовлетворяли заданным требованиям. Однако, варианты промежуточных ступеней могут нарушать ограничения, предъявляемые к качеству пермеата и/или ретанта.

Осуществимым, называется вариант ступени ОО, который может быть рассчитан без нарушения физических ограничений, например, предельного значения давления или скорости в напорном канале. Если при поиске решений вариант ступени оказывается неосуществимым, то такой вариант исключаются из рассмотрения как физически нереализуемый.

Осуществимый вариант ступени, который обеспечивает заданную производительность пермеата ($P \geq P^*$), но не обеспечивает требуемое качество пермеата и/или ретанта, будем называть **частично удовлетворяющим ограничениям**. Вариант ступени, который обеспечивает требуемую производительность и требуемое качество пермеата и ретанта, будем называть **полностью удовлетворяющим ограничениям**.

5.5.2 Поиск вариантов стадии обратного осмоса

Общая схема вычислений на каждом шаге поиска реализуется в такой последовательности:

1. Формирование условий задачи.

Задается состав и температура питающей воды, требуемый поток пермеата, ограничения состава пермеата и ретанта.

2. Выбор мембранных элементов.

По составу примесей, содержащихся в питающей воде, выбираются мембранные элементы из которых будут формироваться ступени стадии ОО. Для каждой ступени выбор может быть индивидуальным.

3. Построение вычислительной сетки в пространстве поиска.

Расчет начинается с поиска одноступенчатых стадий ОО. Заданная область поиска $FP\omega$ разграничивается вычислительной сеткой с заданными шагами по F , r_F и ω .

4. Расчет и секционирование вариантов ступеней ОО.

Для заданных параметров каждого узла сетки выбирается вариант компоновки ступени методом секционирования [47]. Для этого варианта рассчитываются все технологические параметры с использованием математической модели $\hat{D}(\cdot)$, если это возможно. В случаях обнаружения нарушений заданных условий, вариант признается неосуществимым (недопустимым). Такой вариант компоновки исключается из множества вариантов поиска оптимальных решений. В качестве основных нарушений рассматриваются значение скорости потока в напорном канале ниже предельной, работа модуля «в тупик» и т. п.

5. Построение множеств вариантов ступени полностью и частично удовлетворяющих ограничениям задачи.

Для допустимых вариантов ступени проводится проверка ограничений по качеству пермеата и ретанта. По результатам проверки, каждый вариант ступени классифицируется как полностью или частично удовлетворяющий ограничениям задачи.

6. Отбор наиболее эффективных вариантов ступени ОО по технологическим показателям.

6.1. Отбор ступеней, полностью удовлетворяющих ограничениям задачи.

Если множество вариантов, полностью удовлетворяющих ограничениям задачи не пустое, то из него отбираются варианты, которые обеспечивают минимальное значение вектора технологических показателей эффективности. Отобранные варианты включаются в группу искомых вариантов стадий ОО. Если множество пусто, то это означает, что при заданных условиях невозможно очистить воду до требуемых показателей, и необходима дополнительная ступень разделения.

6.2. Отбор ступеней, частично удовлетворяющих ограничениям задачи.

Если множество вариантов, частично удовлетворяющих ограничениям задачи, не пустое, то из него по технологическим показателям отбираются наиболее эффективные варианты. Они используются для «сборки» двух- и трехступенчатых стадий ОО в качестве базовых (предыдущих) ступеней. Выбор варианта последующей ступени осуществляется аналогично, начиная с пункта 3. Отличие заключается в том, что в качестве питающего потока F для расчета последующей ступени используется поток пермеата P предыдущей.

7. Ранжирование группы искомых вариантов.

Группа отобранных вариантов одно-, двух- и трехступенчатых стадий ОО, сформированная в ходе операций, приведенных в пункте 6, сравнивается и ранжируется по технологическим показателям эффективности.

Приведенная схема является принципиальной. В частности, необходимо отметить, что состав исходной воды должен быть сбалансирован по катионному и анионному составу. Величины шагов переменных вычислительной сетки задаются следующим образом:

- шаг по расходу питающей воды ступени F определяется допустимым расходом на входе в мембранный аппарат;
- шаг по давлению p_F – точностью измерительных приборов (как правило 1 бар);
- шаг по скорости в напорном канале аппарата ω задается, исходя из диапазона, регламентируемого паспортными характеристиками мембранного элемента.

Если задача не имеет решений, то это означает, что она сформулирована некорректно и требуется изменить исходные данные. Например, выбрать другие мембранные элементы и скорректировать область поиска.

Выбор наиболее эффективных по технологическим показателям вариантов ступеней и вариантов стадий ОО осуществляется лексикографическим методом.

5.5.3 Лексикографический метод многокритериальной оптимизации

Для каждого варианта ступени и стадии ОО рассчитывается вектор технологических показателей эффективности. Отдельные показатели эффективности – компоненты векторного критерия, получают приоритеты (ранжируются). Имеется комбинаторное число вариантов ранжирования отдельных показателей эффективности. Для каждого варианта ранжирования приоритетов, значения векторов показателей эффективности преобразуются в хэш-коды. Такое преобразование называют хэш-функцией.

Хэш-код является текстовой строкой фиксированной длины и состоит из отдельных полей - лексем, разделенных символом – «клеем», который «нейтрален» в отношении лексикографического порядка и необходим для автоматического синтаксического анализа. Каждой лексеме соответствует группа технологических показателей ступени:

- лексема **A** включает долю отбора ретанта $(1 - \theta)$ и отражает затраты на потребление и сброс воды;
- лексема **B** включает количество ступеней стадии $n(X)$, общее количество мембранных элементов $m(X)$, общее количество аппаратов $a(X)$, общее количество секций $s(X)$ и отражает сложность структуры;
- лексема **B** включает теоретическую мощность N , давление питающих потоков p_F и отражает затраты энергии.

Отдельные лексемы **A**, **B**, **B** «склеиваются» в порядке убывания приоритетов их значимости, слева направо в одну строку – хэш-код h_r . Каждая лексема должна иметь фиксированную длину. Длины разных лексем **A**, **B**, **B** могут быть разными, но общая длина хэш-кода h_r фиксирована и не должна изменяться при перестановке лексем. Принципиальная схема хэш-функции показана на рисунке 26 .

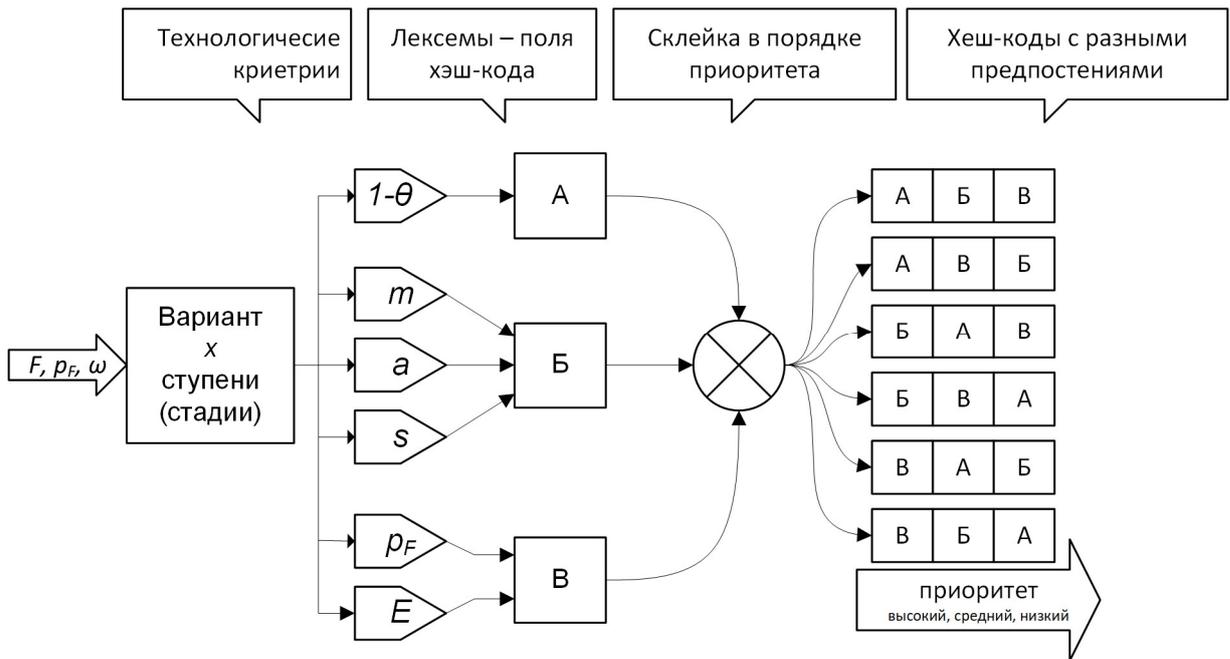


Рисунок 26. Схема вычисления хэш-кодов ступени разделения или стадии ОО, рассчитанной в узле вычислительной сетки (F, p_F, ω) .

Порядок лексем зависит от того, насколько значим тот или иной показатель эффективности. Если в задаче поиска изначально известны приоритеты показателей эффективности, выраженных лексемами **A**, **Б** и **B**, тогда их порядок расположения может быть зафиксирован и оставаться неизменным в процессе поиска. Например, в условиях низкой стоимости электроэнергии, и высокой стоимости предочистки хэш-код будет определен как $h_r = \mathbf{A@Б@B}$.

Каждому варианту ступени или стадии ОО присваивается идентификационный номер и хэш-код. Множество вариантов ступеней разделения (или стадий ОО) представляется в форме хэш-таблицы, которая сортируется по хэш-коду в порядке лексикографического возрастания. Расположение вариантов ступени в таблице хэш-кодов в порядке возрастания позволяет определить варианты с минимальным значением вектора показателей эффективности. Таким образом, в верхней части отсортированной хэш-таблицы всегда располагается наиболее эффективный вариант ступени в соответствии с приоритетами, по которым сформирован хэш-код.

Если невозможно заранее определить приоритеты показателей эффективности, отбор ступени/стадии осуществляется по всем возможным вариантам хэш-кода. Общее число вариантов перестановок лексем $3! = 6$. Соответственно, при расчете первой ступени, в группу искомых решений максимум может быть добавлено 6, при расчете второй – $6 \times 6 = 36$, а при расчете третьей $36 \times 6 = 216$ вариантов стадии ОО. Общее максимальное число вариантов составляет 258. На практике это число не превышает десятка, поскольку многие из вариантов недостижимы, а практически идентичные варианты объединяются в один.

5.6 Выбор стадии обратного осмоса с использованием экономических показателей эффективности.

Для каждого варианта из множества стадий ОО, отобранных по технологическим показателям, необходимо осуществить выбор основного технологического оборудования, задать время его эксплуатации, рассчитать нормы расхода реагентов, размер технологического помещения и количество обслуживающего персонала. Для расчета экономических показателей необходимо задать стоимость основного оборудования, долю затрат на вспомогательное оборудование и монтаж, строительство или аренду помещения, расходы на транспортировку, рассчитать фонд заработной платы, указать тариф на электроэнергию и стоимость водопотребления и водоотведения.

Все рассчитанные технико-экономические показатели эффективности вариантов установки сводятся в единую электронную таблицу, а также могут быть представлены на графических диаграммах для удобства их визуального сравнения. Таким образом, технико-экономический анализ выполняется интерактивно. Инженер-технолог (проектировщик) – лицо, принимающее решение, может изменять приоритеты экономических показателей

эффективности, значения параметров анализа, например, цены, размер фонда заработной платы сотрудников и т.п. Результаты изменений приводят к пересчету показателей эффективности в электронной таблице и отображаются на графиках. По результатам технико-экономического анализа принимается принципиальное техническое проектное решение – делается выбор одного оптимального варианта системы водоподготовки.

5.7 Прототип компьютерной программы

Предложенный метод решения задачи ТЭО систем водоподготовки на основе ОО реализован в виде действующего прототипа компьютерной программы, которая выполнена на языке VBA в Microsoft EXCEL. Решение задачи ТЭО может занимать от нескольких секунд до 5-10 минут времени на персональном компьютере с двухъядерным процессором с тактовой частотой 2,4ГГц и оперативной памятью 2 Гб.

Внешний вид интерфейса программного комплекса приведен в приложении 1. отчетов программы расчета и оптимизации систем водоподготовки на основе обратного осмоса.

Комплекс состоит из программ:

- Прямого расчета ОО и оптимизации систем водоподготовки (рисунки 33-40).
- Справочника мембранных элементов (рисунок 42).
- Справочника составов вод (рисунок 43).
- Справочников требований качества пермеата и ретанта (рисунки 44 и Рисунок 45).

Программа прямого расчета ОО и оптимизации систем водоподготовки выполняет следующие функции:

- 1) Редактирование проектов систем водоподготовки

- 2) Ввод и редактирование состава исходной воды, требований к пермеату и ретанту, которые могут вводиться как непосредственно оператором, так и из соответствующих справочников.
- 3) Ввод информации о структуре, режимах эксплуатации стадий ОО и ее расчет.
- 4) Поиск наиболее эффективных вариантов стадии ОО по технологическим показателям. Поиск осуществляется на основе условий, вводимых оператором.
- 5) Исследование параметров работы стадии ОО в условиях изменения температуры питающего потока (температурные тренды).
- 6) Интерактивный анализ результатов поиска стадии ОО по технологическим показателям. (Позволяет выбирать варианты стадии ОО для последующей ТЭО в интерактивной форме).
- 7) Функция технико-экономического анализа с формированием отчета. В данной функции выполняются выбор основного технологического оборудования, расчет и сравнение экономических показателей эффективности вариантов систем водоподготовки на основе выбранных стадий ОО.
- 8) Функция трассировки параметров разделения по длине мембранного аппарата. Данная функция предназначена для анализа работоспособности отдельных элементов системы.
- 9) Формирование и вывод отчетов о материальном балансе стадии ОО, составе и свойствах всех внутренних и внешних потоков.

Справочник мембранных элементов предназначен для ведения, хранения и использования технических характеристик мембранных элементов, необходимых для расчета и ТЭО.

Справочник составов вод необходим для ведения информации об ионном составе вод, а также для расчета физико-химических показателей, проверки и коррекции катионно-анионного баланса вод.

Справочники требований качества пермеата и ретанта позволяют создавать, хранить и изменять требования к ионному составу и общему солесодержанию пермеата и ретанта.

6 Практическое применение

6.1 Расчет мобильной установки подготовки воды для гемодиализа

Предложенная математическая модель разрабатывалась с учетом особенностей массопереноса в области разбавленных растворов. Ее апробация осуществлялась на примере системы получения деминерализованной воды. С помощью разработанной программы были рассчитаны характеристики потока пермеата для мембранного модуля NanoRO KC 4014-F. На основе полученных результатов была спроектирована система подготовки воды, предназначенная для одного аппарата искусственной почки – комплекс КВ-0,06 ВО. Его схема представлена на рисунке 27.

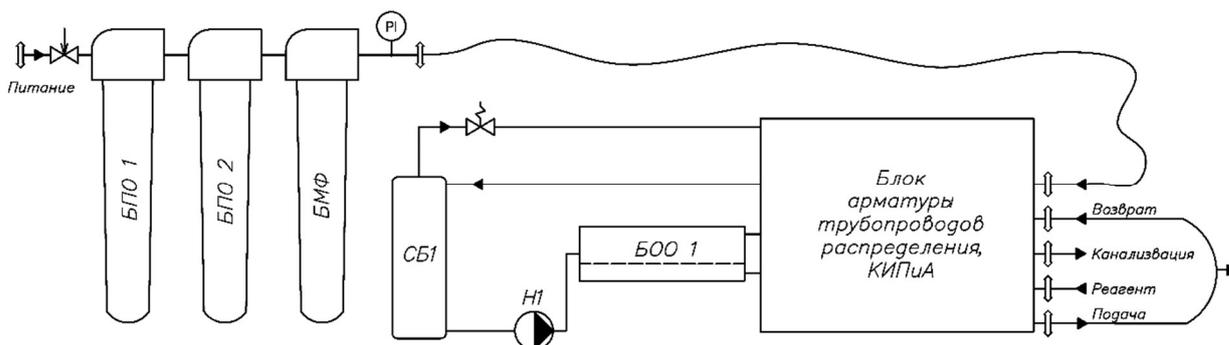


Рисунок 27. Технологическая схема мобильной системы подготовки воды для гемодиализа (комплекс КВ-0,06 ВО). БПО 1 – обезжелезивание; БПО 2 – дехлорирование; БМФ – микрофльтрация; СБ 1 – сборная емкость; БОО 1 – блок обратного осмоса; БКА – блок распределительных клапанов и автоматики.

Водопроводная вода последовательно проходит три стадии предочистки: обезжелезивание, дехлорирование, микрофльтрацию и поступает в сборную емкость, из которой насосом подается в мембранный аппарат, содержащий один мембранный элемент типоразмера 4014. Ретант частично направляется в сборную емкость, а частично сбрасывается. Пермеат подается в аппарат искусственной почки. Непотребленный пермеат возвращается в сборную

емкость. Система оснащена группой распределительных клапанов и КИП, предназначенные для контроля качества пермеата, а также для проведения периодических промывок и санаций. Комплекс КВ-0,06 ВО выполнен в виде единого мобильного блока, показанного на рисунке 28.



Производительность 60 л/час
 Электропитание 0,3кВт, 220V AC 50 Гц.
 Класс защиты IP 54
 Входное давление 2-4 ати.
 Габариты Д*Ш*В = 600х450х700 мм.
 Вес 40 кг.
 Назначение: обеспечение одного аппарата искусственной почки в реанимационных палатах и отделения гемодиализа.

Рисунок 28. Внешний вид и характеристики комплекса КВ-0,06 ВО.

Фирмой ООО «Стерипор» были изготовлены три комплекса КВ-0,06 ВО, которые были внедрены и в настоящий момент эксплуатируются на следующих объектах: КОГБУЗ «Кировская областная клиническая больница», 610027, г. Киров, ул. Воровского, 42 в отделении реанимации, 1 шт., КОГБУЗ «Омутнинская ЦРБ», г. Омутнинск, ул. Спортивная, 1 в отделении гемодиализа, 2 шт.

Результат сравнения расчетных и эксплуатационных характеристик пермеата комплекса представлен в таблице 7. Из таблицы видно, что характеристики пермеата, определенные в ходе эксплуатации установки согласуются с расчетными значениями.

Таблица 7. Сравнение результатов расчета и практической эксплуатации КВ-0,06 ВО

Показатели:	Питающая вода	Пермеат	
		Расчет	Эксплуатация
pH	7,6	6,4	6,6
Na ⁺ (г/м ³)	92	0,92	1,02
Ca ²⁺ (г/м ³)	36	0,08	0,089
Mg ²⁺ (г/м ³)	8	0,02	0,022
Cl ⁻ (г/м ³)	123	0,80	0,91
SO ₄ ²⁺ (г/м ³)	51	0,08	-
Общ. солесодержание	427	2,2	2,4

6.2 Пример расчета станции опреснения морской воды

Проблема опреснения морской воды не нова, она успешно решается многими странами. В нашей стране особенно остро проявилась проблема «гарантированного обеспечения питьевых и хозяйственно-бытовых нужд» населения городов Керчи, Феодосии, Судака, Евпатории, возникшая из-за дефицита запасов поверхностных вод

По предварительным оценкам, чтобы обеспечить потребности прибрежной части Крыма в пресной воде, необходимо 873 миллиона долларов [78], и в эту сумму заложены следующие статьи расходов:

1. Комплексное строительство станций опреснения.
2. Фонд заработной платы персонала.
3. Расходы на электроэнергию.
4. Система водоводных сетей и трубопроводов.
5. Модернизация системы водосбора.

Отмечается, что для удовлетворения потребности в пресной воде города Евпатории с численностью населения в 117 000, затраты на опреснительную станцию на основе обратного осмоса составят около 80 млн. долларов. В [78] утверждают, что себестоимость опресненной воды составит 24 рубля за

кубометр, а при больших объемах производства, цена кубометра пресной воды составит всего 15 рублей. Источник данной стоимостной оценки не сообщает о том, как она была получена или рассчитана. Поэтому, чтобы оценить её достоверность необходимо выбрать аналог опреснительной станции для сравнения технико-экономических показателей.

По данным [79], стоимость крупной станции опреснения в Ашкелоне, проектной мощностью 110 млн. м³/год составила 150 миллионов долларов. К настоящему моменту времени, станция произвела около 1 миллиарда кубометров пресной воды, ее производительность составляет 330 тысяч м³/сутки, себестоимость 0,5 доллара/ м³. Сопоставим планируемые затраты на реализацию опреснительного завода в Керчи с показателями станции, действующей в Ашкелоне. Сопоставление выполним в приведенных величинах (миллионов долларов / миллион м³ воды в год). В результате сопоставления констатируем, что российский вариант вдвое дороже. Анализ причин, обуславливающих такое превышение, приведен ниже.

Средняя температура поверхностного слоя воды в восточной части Средиземного моря в феврале равна 11-15 °С и возрастает до 27-30 °С в августе, а ее солесодержание составляет около 38 гр/дм³. Аналогичные показатели воды у побережья Крыма в отмеченные периоды - температура 8-9 °С и 18-20 °С, а солесодержание 17-21 гр/дм³.

Основные факторы, лимитирующие удельную производительность обратноосмотических мембран и энергозатраты на опреснение - это температура, рабочее и осмотическое давление и гидравлическое сопротивление мембранных аппаратов. Из-за взаимной компенсации влияния температуры и осмотического давления, (обусловленного соленостью и долей отбора) на удельную производительность мембран, следует, что она будет примерно равной в рассмотренных случаях.

Сопоставляем стоимость электроэнергии в Израиле и, (по самому жесткому тарифу для населения) в Крыму - 0,18 и 0,08 доллара США /кВт·час,

соответственно. Очевидно, что стоимость энергопотребления на опреснение в Крыму будет вдвое ниже.

Приведенная, довольно скудная и противоречивая информация, касающаяся удельных затрат на опреснение морской воды, обуславливает необходимость более детального рассмотрения статей затрат на разработку опреснительных систем.

Разработанный метод ТЭО был использован для анализа варианта проекта, направленного на решение проблемы обеспечения питьевой водой населения города Евпатория, численностью 120 тысяч человек за счет строительства опреснительного завода на основе обратного осмоса.

6.2.1 Расчет стоимости электроэнергии

Стоимость электроэнергии K_p (в рублях за кВт·ч) при традиционном способе генерации рассчитывается с учетом особенностей региона:

$$K_p = \frac{T \cdot K_{рег} L_{предпр} + E_{уст} K_{рег} N_{уст}}{L_{предпр}}, \quad (6.1)$$

где T – тариф (руб/кВт·ч) ; $K_{рег}$ – коэффициент, учитывающий потери электрической энергии в сетях; $L_{предпр}$ – лимит, выделяемый опреснительной станции энергонадзором на год; $E_{уст}$ – стоимость 1 кВт установленной мощности; $N_{уст}$ – установленная мощность опреснительной станции, кВт.

Уравнение (6.1) следует рассматривать как вариант, характерный для конкретного региона, оно может существенно меняться из-за политики генерирующих и распределяющих электроэнергию организаций, а также региональных властей.

6.2.2 Расчет капитальных затрат

Расчет K_c для вновь проектируемого оборудования, зданий, сооружений

и резервуаров основывался на учете следующих статей затрат:

- 1) Стоимость $E_{осн}$ основного оборудования.
- 2) Стоимость E_1 трубопроводов и арматуры принимается за 15% от стоимости основного оборудования, т.е. $0,15E_{осн}$
- 3) Стоимость E_2 неучтенного оборудования составляет 20% от $E_{осн}$, т.е. $0,2E_{осн}$.
- 4) Транспортно-заготовительные и складские расходы $E_3 - 8 - 10\%$ от $E_{осн}$.
- 5) Затраты на монтаж, КиП и арматуру $E_4 - 20\%$ от $E_{осн}$, т.е. $0,2E_{осн}$.
- 6) Стоимость части помещения, отводимого для размещения оборудования стадии ОО, например, составляющей 20% общей площади размещения станции опреснения, т.е коэффициент использования помещения для размещения оборудования $K_{исп.пом}=0,2$

$$E_5 = E_{смп} + E_{матер} ,$$

где $E_{смп}$ – стоимость строительно-монтажных работ $E_{матер}$ – материалов (на примере типового здания). В первом приближении, можно принять, что площадь, необходимая для размещения стадии ОО $S_{помещ} = (L_{апп} + 4) \cdot a(X)/5$, где $L_{апп}$ – длина корпуса аппарата. Тогда, при стоимости строительства и материалов $C_5 = 500\$/\text{м}^2$: $E_5 = C_5 \cdot (L_{апп} + 4) \cdot a(X)/5$.

Проектный срок эксплуатации помещения - 30 лет, поэтому, доля капитальных затрат на год составит: $E_5/30$

Итого: затраты по статьям 1 – 6 составили $E_{осн} + 0,15E_{осн} + 0,2E_{осн} + 0,08E_{осн} + 0,2E_{осн} + E_5/30 = 1,63E_{осн} + 1/30 \cdot C_5 \cdot (L_{апп} + 4) \cdot a(X)/5$.

7) Амортизационные отчисления помещения составили 12% от стоимости помещения (в том числе 2% на кап.ремонт) $\Pi = 0,12 K_{исп.пом} E_5 = 0,024 E_5$.

8) Накладные расходы 23% от E_5 : $0,23E_5 \cdot 0,2 = 0,046 \cdot E_5$

9) Заработная плата ($З_1$) обслуживающего опреснительную станцию персонала, (из них 25% обслуживают непосредственно оборудование стадии обратного осмоса), с учетом отчислений на социальное страхование 37% от $З_1$ составляет $1,37 З_1 \cdot 0,25$

10) Амортизационные отчисления составляют 12% от стоимости

оборудования опреснительной станции т.е. $0,12 \cdot 1,63E_{осн} = 0,196E_{осн}$.

11) Ремонт 3,8% от $1,63E_{осн}$, т.е. $0,038 \cdot 1,63E_{осн} = 0,062E_{осн}$.

12) Стоимость мембранных элементов $B_{м.эл}$ с учетом кратности их замены.

Из практики эксплуатации обратноосмотических систем опреснения следует, что замена всех мембранных элементов производится 1 раз в 3 года, следовательно:

$B_{м.эл} = B \cdot m(X)/3$, где B – стоимость мембранного элемента, $m(X)$ – общее число элементов.

Итого - эксплуатационные расходы:

$$E_{экспл} = 0,343 \cdot Z_1 + 0,258E_{осн} + B_{м.эл} + 0,07E_5.$$

С учетом нормативного коэффициента эффективности, обычно принимаемого 0,15, стоимость станции, отнесенная к году ее эксплуатации, составит: $0,15 \cdot 1,785E_{осн} = 0,268E_{осн}$

Таким образом, K_c для стадии опреснения морской воды обратным осмосом выражается в виде:

$$K_c = \frac{1,89 \cdot E_{осн} + 0,343 \cdot Z_1 + B \cdot m(X) + 0,103 \cdot C_5 \cdot (L_{ann} + 4) \cdot a(X) / 5}{Z_3 Z_4}, \quad (6.2)$$

где Z_3 – количество дней эксплуатации в году; Z_4 – количество часов эксплуатации станции в сутки.

6.2.3 Расчет затрат на потребление и отведение воды

Опреснительная станция традиционно состоит из узла водозабора с решетками, повысительной насосной станции, узла дозирования гипохлорита, стадий микрофльтрации с размером пор фильтрующих элементов 20-40 мкм., блока дозирования коагулянта, (например, хлорида железа), стадии ультрафльтрации, блоков дозирования метабисульфита и антискаланта, стадии обратного осмоса и накопительных резервуаров, а так же узла сброса ретанта [80].

Расчет удельных затрат на стадии ультрафильтрации выполнен для доли отбора 80% при рабочем перепаде давления 4 бар. На остальных стадиях станции опреснения, энергозатраты обусловлены расходом воды и гидравлическими сопротивлениями. При этом, перечень капитальных и эксплуатационных затрат рассчитывается аналогично по формулам (6.1) и (6.2).

6.2.4 Расчет стоимости электроэнергии, генерируемой электростанцией на основе фотоэлементов и ветрогенератора

В России более 10 млн. жителей не подключены к сети центрального электроснабжения [81] по ряду причин: из-за высокой платы за подключение, наблюдаемой тенденции не зависеть от обслуживающих компаний, соседей и ряда других обстоятельств. Рассмотренные причины обуславливают актуальность автономных систем генерации электроэнергии за счет использования солнечной и ветровой энергии.

Расчет требуемой мощности электростанции на основе фотоэлементов и ветрогенератора произведен по методикам [82] с учетом метеорологических данных [83], [84].

Основными показателями количества доступной солнечной энергии региона является коэффициент инсоляции, характеризующий месячную сумму энергии солнечной радиации, приходящейся на пластину, направленную на юг под углом, равным широте местности, а также соотношение солнечных, пасмурных и облачных дней в году.

При расчете ветрогенератора, основным показателем является среднемесячная скорость ветра. Распределение скорости ветра по времени описывается зависимостью Вейбулла [85].

Принципиальная схема солнечно-ветровой опреснительной станции приведена на рисунке 29.

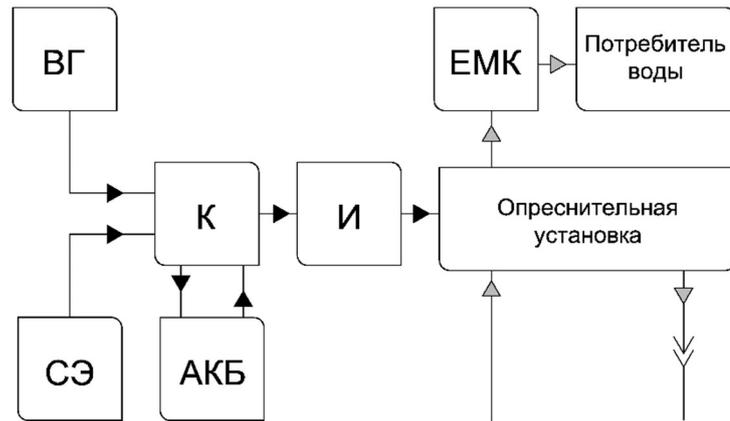


Рисунок 29. Блок-схема автономного электроснабжения локальной опреснительной установки; ВГ – ветрогенератор; СЭ – солнечные элементы; К – контроллер; И – инвертор напряжения; АКБ – аккумуляторная батарея; ЕМК – емкость сбора пресной воды [82].

При благоприятных метеоусловиях, опреснительная установка обеспечивается электроэнергией, вырабатываемой ветрогенератором и солнечными элементами. При этом, опресненная вода накапливается в сборной емкости. Мощность СЭ и ВГ при неблагоприятных метеоусловиях, характерных для России, снижается до 5-15% от номинальной, поэтому, для накопления энергии используются аккумуляторные батареи, которые заряжаются, когда вырабатываемой СЭ и ВГ мощности недостаточно для запуска опреснительной установки. Аккумуляторные батареи – самый дорогостоящий компонент электростанции, поэтому, мы ограничиваем время работы опреснительной установки от аккумулятора до 2 часов. На сегодняшний день, наиболее применяемыми в этой области являются свинцовые гелевые (AGM) и литиевые (LiFePO₄) аккумуляторные батареи. Последние выдерживают большие токи разряда и заряда, поэтому для обеспечения равного времени автономной работы требуется меньшая их емкость. Кроме того, количество циклов заряд-разряд и срок службы LiFePO₄ батарей существенно больше, хотя их стоимость втрое выше, по сравнению с свинцовыми (таблица 8) [86].

Таблица 8. Цены на оборудование для солнечно-ветровых электростанций в удельных величинах за 2017 год.

Перечень оборудования	Удельные затраты	Срок эксплуатации, лет
Фотоэлементы 12V	150 \$/м ²	10
Контроллер заряда с частотной модуляцией	7 \$/А	15
Инвертор	350 \$/КВт	15
Аккумуляторные батареи :		
Тип AGM (12v)	3 \$/(А·час)	3
Тип LiFePO ₄ (12v)	8 \$/(А·час)	8
Ветрогенератор	1400 \$/КВт	15
Мачта, высотой 10м	500 \$/КВт	15
Монтаж и обслуживание:	0.35 от капитальных затрат	

Расход пресной воды на жителя загородного дома составляет около 0,2 м³/сутки. Для обеспечения семьи из 5 человек водой, требуется 1 м³ воды в сутки. Таким образом, суточное потребление электроэнергии составит порядка 3 КВт·час. Для подготовки 1 м³ пресной воды с применением опреснительной установки, содержащей четыре обратноосмотических элемента AG4040F, требуется 2 часа непрерывной работы, что достигается установкой АКБ с напряжением 24 В и емкостью 170 А·час. Исходя из региональных климатических особенностей города Евпатория, требуемая для зарядки АКБ номинальная мощность электростанции, которая может обеспечиваться солнечными батареями и ветрогенератором, должна составлять не менее 1 КВт. Для обеспечения примерно равной среднемесячной выработки электроэнергии по сезонам года мощности солнечных батарей и ветрогенератора должны составлять -0.6 КВт и 0.4 КВт, соответственно. В результате расчета затрат на солнечно-ветровую электростанцию, полученная себестоимость генерируемой ею электроэнергии составляет 32,4 руб/КВт·час, что много выше среднесуточного тарифа на электроэнергию в городе Евпатория - 3,8 руб/КВт·час.

6.2.5 Расчет опреснительной станции

Ниже приведен расчет опреснительной станции для обеспечения населения Города Евпатория, численностью около 117 000, при норме потребления пресной воды 200 литров на человека в сутки. Требуемая производительность составила $1000\text{ м}^3/\text{час}$.

Соленость вод Черного моря и низкое содержание в ней бора позволяет производить опреснение в одну ступень ОО. При этом, опресненная вода должна соответствовать требованиям к питьевой воде по СанПиН 2.1.4.1074-01. Для повторного использования энергии избыточного давления ретанта, вместо дросселирования применяем рекуператор энергии, работающий по принципу турбодетандера (рисунок 30).

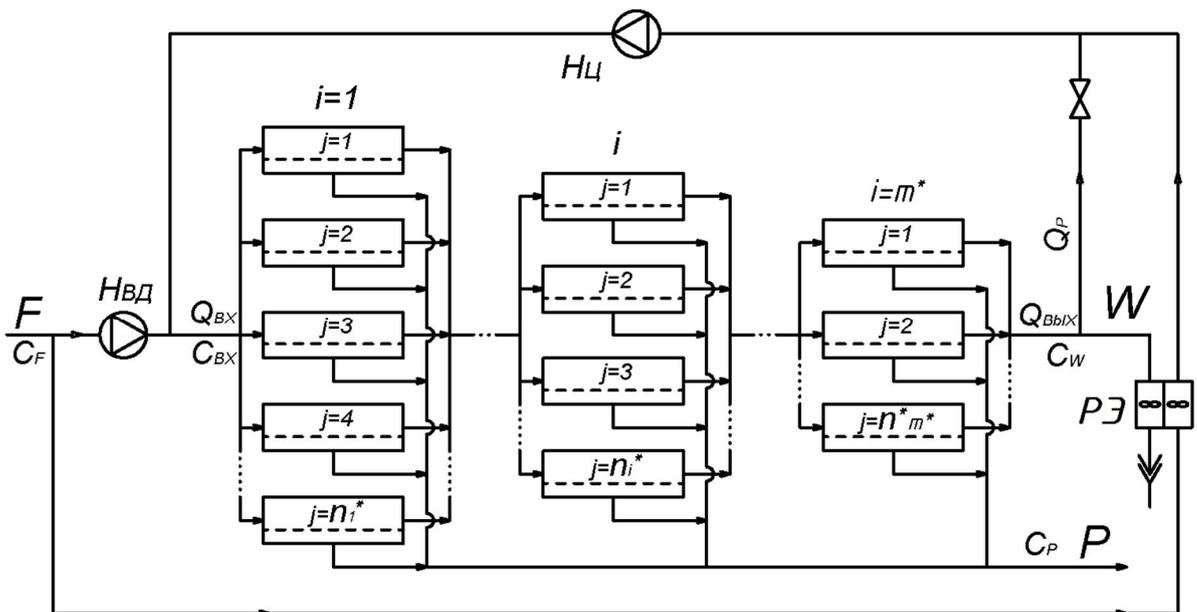


Рисунок 30. Схема стадии ОО станции опреснения морской воды Черного моря F , W , P - расходы на входе и выходе из ступени; $Q_{ВХ}$, $Q_{ВЫХ}$, Q_P - расходы в пределах ступени; C_F , C_W , C_P - концентрации исходной смеси, ретанта и пермеата соответственно; $E = Q_P / Q_{ВЫХ}$ - кратность рециркуляции; РЭ - рекуператор энергии; НВД - насосная станция высокого давления; НЦ - циркуляционная насосная станция.

Для компенсации потерь на трение, потерь давления в рекуператоре энергии и рециркуляции потока используется циркуляционная насосная станция.

Расчет габаритов оборудования опреснительной станции, вариантов структурной организации ступеней опреснения, капитальных, приведенных и энергозатрат, а также, себестоимости пресной воды производился с использованием прикладного программного комплекса (пункт 5.7).

Среднегодовое солесодержание прибрежной морской воды составляло 18 г/дм³, а температура принималась равной 14 °С [87]. Используемые в расчете цены и сроки эксплуатации основного оборудования опреснительной станции, приведены в таблице 9.

Таблица 9. Стоимость и сроки эксплуатации основного оборудования станции опреснения морской воды.

Компонент	Характеристики	Цена	Срок экспл., лет
Организация узлов водозабора и сброса на 2500 м ³ /час	Расстояние до береговой линии 1800м, решетчатый фильтр 500мкм.	85 млн. руб.	10
Насос погружной	7 ати. 380м ³ /час 120 КВт	3 млн. руб./шт.	5
Модули ультрафильтрации Inge DIZZER XL0.9MB90	0,02мкм. Рабочая поверхность 90м ² Уд. произв. 80-100л/м ² час	300 тыс./шт.	10
Дисковые фильтры AZUD HF 412D-HF/14FX	Фильтрующие диски 20 мкм. Производительность 400м ³ /час	3 млн./шт.	10
Мембранный модуль	DESAL AG8040F-400	38 тыс. руб./шт.	3
Корпус аппарата	FRP 8040 1-8 300-1200 psi	32-158 руб./шт.	8
Насосы высокого давления Lowara MP	Исполнение из дуплексной стали 20-100 бар.	0,2-3 млн. руб/шт.	5
Турбодетандер	ER PX-Q300 50 м ³ /час	24 млн. руб/шт.	15
Резервуар накопительный для пресной воды	Объем - 5000м ³	13 млн. руб/шт.	10

При расчете удельной себестоимости кубометра предочищенной воды, подаваемой на стадию ОО получено значение $K_{ВП}=10.6$ руб/м³. Принимаем, что стоимость сброса ретанта равна нулю $K_{СБ}=0$.

Поиск вариантов структурной организации и режимов эксплуатации стадии ОО осуществлялся в заданном диапазоне варьируемых параметров с определенным шагом:

$$\begin{cases} E \in [0; 1), \text{ шаг } 0,1; \\ \omega \in [0,15; 0,45][\text{м/с}], \text{ шаг } 0,05 [\text{м/с}]; \\ \Delta p_F \in (0; 50][\text{бар}], \text{ шаг } 1 [\text{бар}]; \end{cases} \quad (6.3)$$

Количество мембранных аппаратов, с обратноосмотическими рулонными элементами DESAL AG8040F-400 в ступени опреснения и распределение их по секциям рассчитывалось из условия равенства средней скорости ω в каждой из секций.

На рисунках 31 и 32 приведены результаты поиска минимальной себестоимости K_V опресненной воды с использованием тарифов на электроэнергию, обусловленных двумя способами ее генерации.

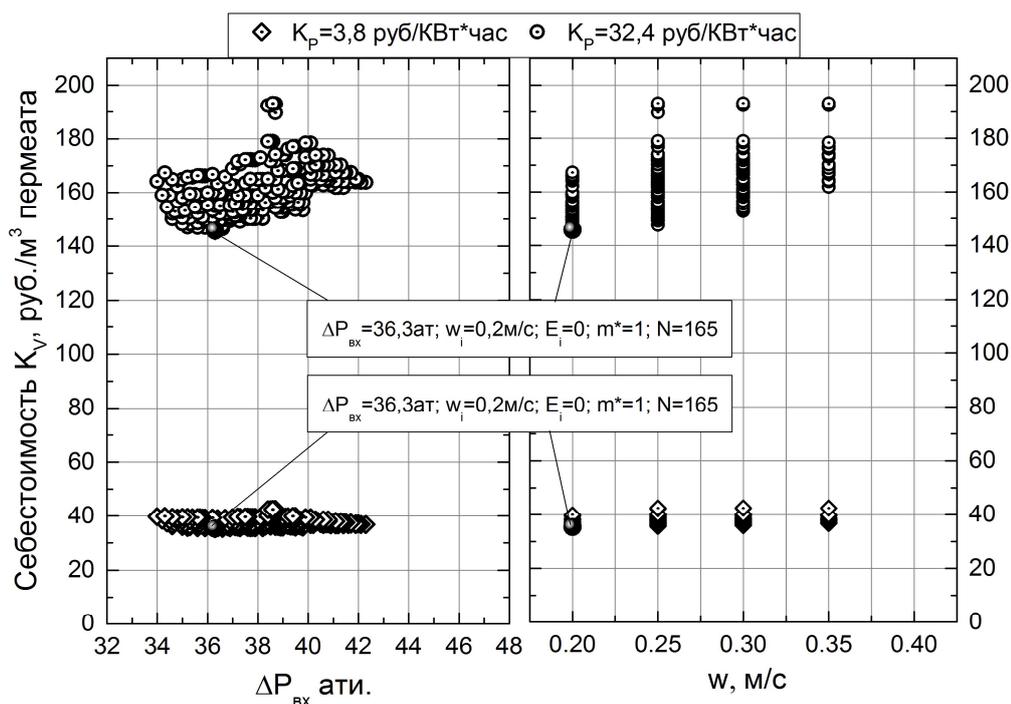


Рисунок 31. Влияние рабочего давления (Δp_F) и гидродинамического режима (ω) на себестоимость опресненной воды (пермеата) при энергообеспечении за счет традиционных ($K_p=3,8$ руб./кВт·час) и возобновляемых ($K_p=32,4$ руб./кВт·час) энергоресурсов при фиксированном числе обратноосмотических рулонных элементов в аппарате – 8 и доле отбора опресненной воды, $\theta=P/F=50\%$.

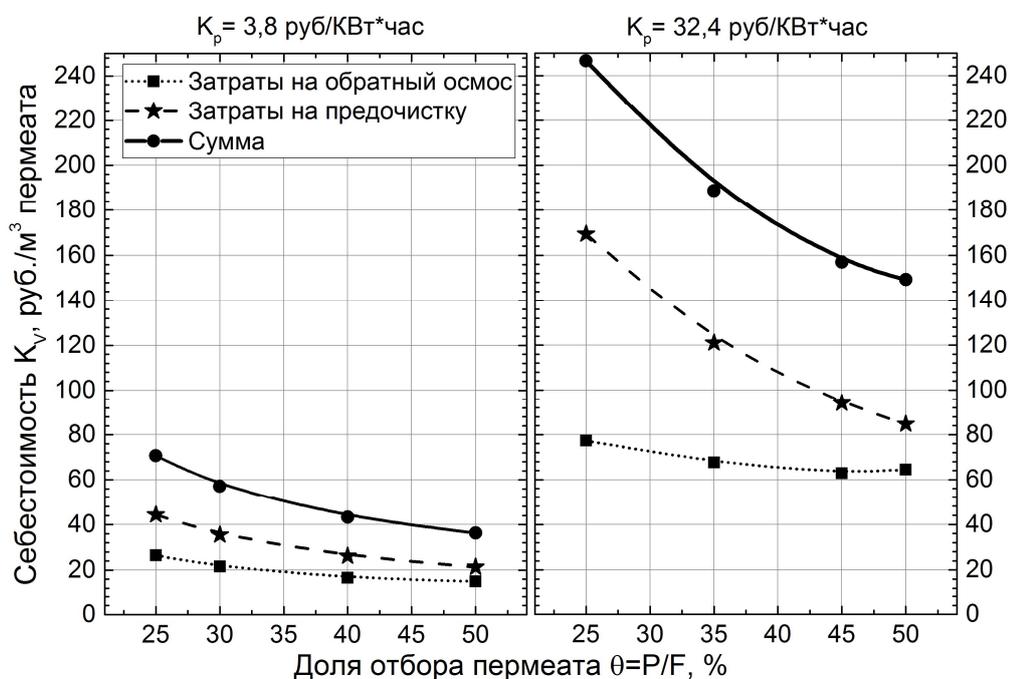


Рисунок 32. Влияние доли отбора $\theta=P/F$ на себестоимость опресненной воды (пермеата) при энергообеспечении за счет традиционных и возобновляемых энергоресурсов при фиксированном числе обратноосмотических рулонных элементов в аппарате – 8.

Стадия ОО с наименьшей удельной себестоимостью пермеата имеет идентичную структурную организацию и режимы эксплуатации, при использовании как традиционных, так и возобновляемых энергоресурсов. Данные о структуре, режимах эксплуатации и основные экономические показатели оптимальных установок показаны в таблице 10.

Таблица 10. Техничко-экономические показатели системы опреснения на основе обратного осмоса с энергообеспечением за счет традиционных и возобновляемых энергоресурсов при опреснении прибрежных вод Черного и Азовского морей.

Характеристика	Прибрежные воды Черного моря Город Евпатория		Прибрежные воды Азовского моря Город Керчь
	с использованием электроэнергии электросети города	с использованием энергии, генерируемой электростанцией на основе фотоэлементов и ветрогенератора	с использованием электроэнергии электросети города
себестоимость	38,3 руб/м ³	148,3 руб/м ³	29,2 руб/м ³
Из них: на предочистку	22,4 руб/м ³	84,0 руб/м ³	16,1 руб/м ³
Из них: на ОО опреснение	15,9 руб/м ³	64,3 руб/м ³	13,1 руб/м ³
Капитальные вложения	1 485 млн. руб.	1 485 млн. руб.	1 044 млн. руб.
Электрическая мощность	4,22 МВт	4,22 МВт	3,75 МВт
Производительность	1000 м ³ /час	1000 м ³ /час	1000 м ³ /час
Потребление воды	2630 м ³ /час	2630 м ³ /час	2025 м ³ /час
Отведение воды	1630 м ³ /час	1630 м ³ /час	1025 м ³ /час
Солесодержание пермеата	$C_p=397$ мг/дм ³	$C_p=397$ мг/дм ³	$C_p=250$ мг/дм ³
Структура стадии ОО	AG8040F-400; Секций - 1 Аппаратов - 165 Модулей/аппарат - 8; $P/F=0.5$;	AG8040F-400; Секций - 1 Аппаратов - 165 Модулей/аппарат - 8; $P/F=0.5$;	AK8040F-400; Секций - 1 Аппаратов - 140; Модулей/аппарат - 6; $P/F=0.65$;
Режим эксплуатации стадии ОО	$t=14^{\circ}\text{C}$; $\omega=0,2$ м/с; $\Delta P_H=36$ ати; $E=0,0$	$t=14^{\circ}\text{C}$; $\omega=0,2$ м/с; $\Delta P_H=36$ ати; $E=0,0$	$t=11,5^{\circ}\text{C}$; $\omega=0,3$ м/с; $\Delta P_H=41$ ати; $E=0,0$

Из результатов расчета аванпроекта опреснительной станции на основе ОО следует, что себестоимость опреснения прибрежных вод вблизи г. Евпатория -38 руб/м³ (0,57 \$/м³) и вблизи г. Керчь 29 руб/м³ (0,43 \$/м³) сопоставима с аналогичным показателем для опреснительных заводов в Ашкелоне - 0,5 \$/м³ и в Сингапуре - 0,49 \$/м³. Себестоимость опресненной воды при генерации потребляемой энергии от возобновляемых энергоресурсов вчетверо выше, по сравнению с использованием традиционных энергоресурсов. Тем не менее, применение локальных опреснительных установок с устройствами генерации электроэнергии на основе возобновляемых энергоресурсов в настоящее время вполне оправдано, если сопоставить затраты на опресненную и бутилированную питьевую воду для населения регионов с дефицитом электроэнергии и пресной воды.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1) В результате обработки экспериментальных данных обосновано, что снижение селективности полиамидных композитных обратноосмотических мембран в разбавленных растворах, обусловлено наличием потока электролита, который определяется свойствами мембраны и суммой чисел гидратации его катиона и аниона. $J_{Si}^F = CM / \sum n_{wi}$

2) Для композитной полиамидной мембраны TW30 определен предел осуществления процесса ОО, характеризующийся минимальной концентрацией $C_{S3i}^{R \rightarrow 0}$ растворенного вещества у поверхности мембраны, при которой ее селективность стремится к нулю. Для шести сильных электролитов концентрация $C_{S3i}^{R \rightarrow 0}$ определена и выражена в виде функции $C_{S3i}^{R \rightarrow 0} = CM / (J_V \sum n_{wi})$.

3) Для разбавленных растворов, содержащих два электролита с общим ионом, установлено, что мольный поток индивидуального электролита в составе смеси пропорционален его концентрации и обратно пропорционален сумме концентраций электролитов смеси, помноженных на соответствующие суммы чисел гидратации их катионов и анионов $J_{Si}^F = \frac{C_{S3i} \cdot CM}{\sum_{i=1}^k (C_{S3i} \sum n_{wi})}$.

4) Предложено математическое описание процесса обратного осмоса на основе уравнений модели «растворение-диффузия». Уравнение переноса ионов было дополнено аддитивной составляющей, которая характеризуется свойствами мембраны и суммой чисел гидратации катиона и аниона электролита. Предложенная система уравнений позволяет рассчитывать селективность при разделении многокомпонентных разбавленных растворов электролитов.

5) Разработан метод двухэтапной технико-экономической оптимизации систем водоподготовки на основе ОО, направленный на поиск

структурной организации и выбор режимов эксплуатации, обеспечивающих наименьшую себестоимость очищенной воды.

6) Разработан и испытан действующий прототип компьютерной программы для расчета и оптимизации систем водоподготовки на основе ОО.

7) Разработана мобильная установка подготовки деминерализованной воды для гемодиализа, при расчете и проектировании которой использовалась модифицированная математическая модель обратного осмоса. Изготовлены и внедрены три установки, которые в настоящее время эксплуатируются в КОГБУЗ «Кировская областная клиническая больница» г. Киров – 1 шт. и в КОГБУЗ «Омутнинская ЦРБ», г. Омутнинск – 2 шт.

8) Приведены результаты апробации метода ТЭО систем водоподготовки на основе ОО на примере анализа аванпроекта станции опреснения морской воды вблизи гг. Евпатория и Керчь при энергообеспечении с использованием традиционных и возобновляемых энергоресурсов.

Список литературы

1. Dreizin Y., Tenne A., Hoffman D. Integrating large scale seawater desalination plants within Israel's water supply system // *Desalination*, Vol. 220, 2008. pp. 132-149.
2. Кульский Л.А., Гороновский И.Т., Когановский А.М., Шевченко М.А. Справочник по свойствам, методам анализа и очистки воды. Киев: Наукова думка, 1980. 1206 pp.
3. Андрианов А.П., Первов А.Г. Методика определения параметров эксплуатации ультрафильтрационных систем очистки природных вод // Серия. Критические технологии. Мембраны, Vol. 2, No. 18, 2003. pp. 3-22.
4. Н.С. О. Методология разработки комплексных систем очистки жидких технологических сред на основе баромембранных процессов. Москва. 2000. 404 pp. диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук.
5. Н.С. О. Методология разработки комплексных систем очистки жидких технологических сред на основе баромембранных процессов. Москва. 2000. автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора технических наук.
6. Kotb H., Amer E.H., Ibrahim K.A. On the optimization of RO (Reverse Osmosis) system arrangements and their operating conditions // *Energy*, No. 103, 2016. pp. 127-150.
7. Ericsson B., Hallmans B., Vinberg P. Optimization for design of large RO seawater desalination plants // *Desalination*, No. 64, 1987. pp. 459-489.
8. Dow Water & Process Solutions. Reverse Osmosis Membranes. Technical Manual. // <http://msdssearch.dow.com>. URL: http://msdssearch.dow.com/PublishedLiteratureDOWCOM/dh_095b/

0901b8038095b91d.pdf?filepath=liquidseps/pdfs/noreg/609-00071.pdf (дата обращения: 18.Апрель.2018).

9. Кочаров Р.Г. Основы технологического расчета мембранных аппаратов для разделения жидких смесей // Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, No. 122, 1982. pp. 39 – 51.
10. Кочаров Р.Г., Дытнерский Ю.И., Захаров С.Л.. О проницаемости воды и растворенных веществ через мембраны в процессе обратного осмоса. // Тезисы докладов Всесоюзной конференции по мембранным методам разделения смесей. Москва. 1973. P. 28.
11. Abbas A., Al-Bastaki N. Modeling of an RO water desalination unit using neural networks // Chemical Engineering Journal, No. 114, 2005. pp. 139–143.
12. Khayet M., Cojocaru C. , Essalhi M. Artificial neural network modeling and response surface methodology of desalination by reverse osmosis // Journal of Membrane Science, No. 368, 2011. pp. 202–214.
13. Lee Y.G., Lee Y.S., Jeon J.J., Lee S., Yang D.R., Kim S.I., Kim J.H. Artificial neural network model for optimizing operation of a seawater reverse osmosis desalination plant // Desalination, No. 247, 2009. pp. 180-189.
14. Орлов Н.С. Регенерация деминерализованной воды из сточных вод красильно-отделочных производств текстильных предприятий // Современные наукоемкие технологии. Региональное приложение., Vol. 2, No. 46, 2016. pp. 99-111.
15. Skiborowski M., Mhamdi A., Kraemer K. Model-based structural optimization of seawater desalination plants // Desalination, No. 292, 2012. pp. 30-44.
16. Oh J.H., Hwang T.M., Lee S. A simplified simulation model of RO systems for seawater desalination // Desalination, No. 238, 2008. pp. 128–139.
17. Jeong K., Parkb M., Kia S. J., Ha Kim J. A systematic optimization of Internally Staged Design (ISD) for a full-scale reverse osmosis process // Journal of Membrane Science, No. 540, 2017. pp. 285-296.

18. Petersen R.J. Composite reverse osmosis and nanofiltration membranes // Journal of Membrane Science, No. 83, 1993. pp. 81-129.
19. Ghosha A.K., Hoekb E.M.V. Impacts of support membrane structure and chemistry on polyamide–polysulfone interfacial composite membranes // Journal of Membrane Science, No. 336, 2009. pp. 140-148.
20. Yan H., Miao X., Xu J., Pan G., Zhang Y., Shi Y., Guo M., Liu Y. The porous structure of the fully-aromatic polyamide film in reverse osmosis membranes // Journal of Membrane Science, No. 475, 2015. pp. 504-510.
21. Lee K.P., Arnot T.C., Mattia D. A review of reverse osmosis membrane materials for desalination—Development to date and future potential // Journal of Membrane Science, No. 370, 2011. pp. 1-22.
22. Roh I.J., Park S.Y., Kim J.J., Kim C.K. Effects of the Polyamide Molecular Structure on the Performance of Reverse Osmosis Membranes // Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, No. 36, 1998. pp. 1821-1830.
23. Chan E.P., Young A.P., Lee J.H. Swelling of Ultrathin Molecular Layer-by-Layer Polyamide Water Desalination Membranes // Journal of polymer science, No. 51, 2013. pp. 1647–1655.
24. Freger V. Swelling and morphology of the skin layer of polyamide composite membranes: an atomic force microscopy study // Environ. Sci. Technol., No. 38, 2004. pp. 3168-3175.
25. Lee J., Doherty C.M., Hill J.A., Kentish S.E. Water vapor sorption and free volume in the aromatic polyamide layer of reverse osmosis membranes // Journal of membrane science, No. 425, 2013. pp. 217-226.
26. Кафаров В.В. Методы кибернетики в химии и химической технологии. 3rd ed. Москва: Химия, 1976. 463 pp.
27. Хванг С.Т., Каммермейер К. Мембранные процессы разделения. Москва: Химия, 1981.

28. Gekas V., Hallstrom B. Mass transfer in the membrane concentration polarization layer under turbulent cross flow: 1. Critical literature review and adaptation of existing Sherwood correlations to membrane operations // *J. Membr. Sci.*, No. 30, 1987. pp. 153–170.
29. Bird R.B., Stewart W.E., Lightfoot E.N. *Transport phenomena*. Wiley International Edition, New York.
30. Koutsoua C.P., Yiantsiosa S.G., Karabelas A.J. A numerical and experimental study of mass transfer in spacer-filled channels: Effects of spacer geometrical characteristics and Schmidt number // *J. Membrane Sci.*, No. 326, 2009. pp. 234-251.
31. Cavaco Morão I.A., Brites Alves A.M., Vítor Ge. Concentration polarization in a reverse osmosis/nanofiltration plate-and-frame membrane module // *J. of mem. sci.*, No. 325, 2008. pp. 580–591.
32. Qiu T.Y., Davies P.A. Concentration polarization model of spiral-wound membrane modules with application to batch-mode RO desalination of brackish water // *Desalination*, No. 368, 2015. pp. 36-47.
33. Jonsson G., Macedonio F. *Fundamentals in Reverse Osmosis* // In: *Comprehensive Membrane Science and Engineering*. Elsevier Science, 2010. P. 314.
34. Onsager L. Reciprocal relations in Irreversible processes. 1. // *Phys. Rev.*, No. 37, 1931. pp. 405-426.
35. Kedem O., Katchalsky A. Permeability of composite membranes. Part 1 // *Trans. Faraday Soc.*, No. 59, 1963. P. 1918.
36. Spiegler K.S., Kedem O. Thermodynamics of hyperfiltration (reverse osmosis): criteria for efficient membranes // *Desalination*, No. 1, 1966. pp. 311-326.
37. Soltanieh M., Gill W.N. Review of reverse osmosis membranes and transport models // *Chem. Eng. Commun.*, No. 12, 1981. pp. 279-363.

38. Дытнерский Ю.И., Кочаров Р.Г., До Ван Дай. Исследование процесса разделения водных растворов неорганических солей обратным осмосом // Тезисы докладов I Всесоюзной конференции по мембранным методам разделения смесей, МХТИ им. Д. И. Менделеева. 1973. Р. 24.
39. Дытнерский Ю.И., Кочаров Р.Г., До Ван Дай. Некоторые закономерности процесса разделения бинарных растворов неорганических солей обратным осмосом // Теоретические основы химической технологии, Vol. 9, No. 1, 1975. Р. 26.
40. Кочаров Р.Г., Захаров С.Л. К расчету истинной селективности обратноосмотического разделения бинарных растворов сильных электролитов на промышленных ацетатцеллюлозных мембранах // Тезисы докладов IV Всесоюзной конференции по мембранным методам разделения смесей МХТИ им. Д. И. Менделеева. Москва. 1987. pp. 91-92.
41. Кочаров Р.Г. Расчет удельной производительности мембран при разделении водных растворов электролитов методом обратного осмоса // Тезисы докладов IV Всесоюзной конференции по мембранным методам разделения смесей, МХТИ им. Д. И. Менделеева. Москва. 1987. pp. 89-90.
42. Govindan T.S., Sourirajan S. Reverse osmosis separation of some inorganic salts in aqueous solution using porous cellulose acetate membranes // *I&EC process design and development*, No. 5, 1966. P. 429.
43. Bhattacharya A., Ghosh P. Nanofiltration and reverse osmosis membranes: theory and application in separation of electrolytes // *Reviews in Chemical Engineering*, No. 20, 2004. P. 111.
44. Szymczyk A., Fievet P. Investigating transport properties of nanofiltration membranes by means of a steric, electric and dielectric exclusion model // *J. of mem. sci.*, No. 252, 2005. pp. 77-88.

45. Духин С.С., Чураев Н.В., Шилов В., Старов В.М. Проблемы моделирования обратного осмоса // Успехи химии, Vol. 57, No. 6, 1988. P. 1010.
46. Toshinori Tsuru, Shin-ichi Nakao, Shoji Kimura. Calculation of Ion rejection by extended Nernst–Planck equation with charged reverse osmosis membranes for single and mixed electrolyte solutions // J. of chem. eng. of Japan, No. 24, 1991. pp. 511-517.
47. Дытнерский Ю.И. Баромембранные процессы. Теория и расчет. Москва: Химия, 1986. 271 pp.
48. Khayet M., Mengual J.I. Effect of salt type on mass transfer in reverse osmosis thin film composite membranes // Desalination, No. 168, 2004. pp. 383-390.
49. Zaidi S.M.Javid, Fadhillah F., Khan Z., Ism A.F. Salt and water transport in reverse osmosis thin film composite seawater desalination membranes // Desalination, No. 368, 2015. pp. 202-213.
50. Ang W.L., Mohammad A.W. Mathematical modeling of membrane operations for water treatment // In: Advances in membrane technologies for water treatment materials. Elsevier, 2015. pp. 379–407.
51. Paul D.R. Reformulation of the solution-diffusion theory of reverse osmosis // Journal of Membrane Science, No. 241, 2004. pp. 371–386.
52. Jonsson G. Overview of theories for mater and solute transport in UF/RO membranes // Desdination, No. 35, 1980. pp. 21-38.
53. Sourirajan S. Reverse osmosis and synthetic membranes: Theory, Technology, Engineering. Ottawa: National Research Council, 1977.
54. Michaels A.S., Bixler H.J., Robert M.H. Kinetics of water and salt transport in cellulose acetate reverse osmosis desalination membranes // Journal of colloid sci., No. 9, 1965. pp. 1034-1056.

55. Bartels C., Franks R., Rybar S., Schierach M., Wilf M. The effect of feed ionic strength on salt passage through // *Desalination*, No. 184, 2005. pp. 185-195.
56. Garcia C.M. Ion separation from dilute electrolyte solutions by nanofiltration. Quezon City (Philippines). 2000. 136 pp. PhD Chemical Engineering research work.
57. Дытнерский Ю.И., Свитцов А.А., Жилин Ю.Н. Разделение разбавленных растворов электролитов обратным осмосом // *Теоретические основы химической технологии*, Vol. 14, No. 6, 1980. P. 930.
58. Дытнерский Ю.И., Жилин Ю.Н. Влияние некоторых факторов на разделение растворов электролитов малых концентраций обратным осмосом // *Теоретические основы химической технологии*, Vol. 18, No. 2, 1984. P. 241.
59. Федоренко В.И., Кирякин И.Е., Бурковский С.С. Производство ультрачистой воды с применением обратного осмоса // *Крит. технол. мембраны.*, No. 4, 2004. P. 5.
60. Bialkowski S.E. Carbon Dioxide - Carbonic Acid Equilibrium 2004. URL: <http://ion.chem.usu.edu/~sbialkow/Classes/3600/Overheads/Carbonate/CO2.html>. (дата обращения: 03.Июль.2004).
61. Nir O., Fridman Bishop N., Lahav O., Freger V. Modeling pH variation in reverse osmosis // *Water Research*, No. 87, 2015. pp. 328-335.
62. Kezia K., Lee J., Ogieglo W., Hill A. The transport of hydronium and hydroxide ions through reverseosmosis membranes // *Journal of Membrane Science*, No. 459, 2014. pp. 197–206.
63. Dow Chemical Company. DOW FILMTEC™ TW30-1812-36 Element // dow. 2018. URL: http://msdssearch.dow.com/PublishedLiteratureDOWCOM/dh_09b3/0901b803809b35f3.pdf?filepath=liquidseps/pdfs/noreg/609-50226.pdf&fromPage=GetDoc (дата обращения: 05.Май.2018).

64. ГОСТ 10157-79 Аргон газообразный и жидкий технические условия.
Москва: ИПК издательство стандартов, 1998.
65. Росгидромет. РД.52.24.365-2008 Массовая концентрация натрия в водах.
Методика выполнения измерений потенциометрическим методом с
ионоселективным электродом. Ростов на Дону. 2008.
66. ГОСТ 4389-72 Вода питьевая. Методы определения содержания
сульфатов. Москва: ИПК Издательство стандартов, 2003. 8 pp.
67. ГОСТ 31954-2012 Вода питьевая. Методы определения жесткости.
Москва: Стандартинформ, 2013.
68. ГОСТ 23268.5-78 Воды минеральные питьевые лечебные, лечебно-
столовые и природные столовые. Методы определения ионов кальция и
магния. Москва. 1983.
69. Winflows Membrane System Design Software // SUEZ Water - Water
Technologies & Water. 2018. URL: [https://www.suezwatertechnologies.com/
resources/winflows](https://www.suezwatertechnologies.com/resources/winflows)
70. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. Москва: Изд. иностранной
литературы, 1963. 647 pp.
71. Дытнерский Ю.И., Кочаров Р.Г., Моргунова Е.П. О возможностях
использования обратного осмоса при исследовании структуры растворов
электролитов. // Тезисы докладов V Всесоюзного совещания по
электрохимии. Москва. 1974. Vol. 2. P. 324.
72. Nightinga E.R. Phenomenological theory of ion solvation. Effective radii //
Journal of Physical Chemistry, No. 63, 1959. P. 1959.
73. Ферапонтов Н.Б., Вдовина С.Н., Гагарин А.Н., Струсовская Н.Л.,
Токмачев М.Г. Свойства воды в гелях гидрофильных полимеров //
Конденсированные среды и межфазные границы, Vol. 13, No. 2, 2011. pp.
208-214.

74. Kawakami T., Nakada M., Shimura H., Okada K., Kimura M. Hydration structure of reverse osmosis membranes studied via neutron scattering and atomistic molecular simulation // *Polymer Journal*, No. 50, 2018. pp. 327-336.
75. Wei T., Zhang L., Zhao H., Ma H., Sajib M.S., Hua J., Sohail M. Aromatic polyamide reverse osmosis membrane: an atomistic molecular dynamic simulation // *Journal of Physical Chemistry*, No. 120, 2016. P. 10311.
76. Духин С.С., Кочаров Р.Г., Гутиеррес Л.Э.Р.. Расчет селективности мембран при обратноосмотическом разделении многокомпонентных растворов электролитов с учетом межфазного скачка потенциала. // *Химия и технология воды*, Vol. 9, No. 2, 1987. pp. 99-103.
77. Кафаров В.В., Мешалкин В.П.. Анализ и синтез химико-технологических систем: учебник для вузов. Москва: Химия, 1991. 432 pp.
78. Проблемы с водой в Крыму — скважины, водоводы или опреснение? [Электронный ресурс] // *Перекоп.ру*: [сайт]. [2016]. URL: <http://www.perekop.ru/water-problems-in-russian-crimea/>
79. Sauvet-Goichon B. Ashkelon desalination plant — A successful challenge. // *Desalination*, No. 203, 2007. pp. 75-81.
80. Greenlee L.F., Lawler D.F., Freeman B.D., Marrot B. Reverse osmosis desalination: Water sources, technology, and today's challenges // *Water research*, No. 43, 2009. pp. 2317–2348.
81. Аналитический центр при правительстве Российской Федерации. Энергетический бюллетень // Аналитический центр при правительстве Российской Федерации. 2014. URL: <http://ac.gov.ru/files/publication/a/3822.pdf>
82. Maleki A., Khajeh M.G., Rosen M.A. Weather forecasting for optimization of a hybrid solar-wind-powered reverse osmosis water desalination system using a novel optimizer approach // *Energy*, No. 114, 2016. pp. 1120-1134.

83. Погода в Евпатории [Электронный ресурс] // Погода и климат: [сайт]. [2017]. URL: <http://www.pogodaiklimat.ru/weather.php?id=33929> (дата обращения: 01.Август.2017).
84. Солнечная инсоляция - справочные таблицы [Электронный ресурс] // Альтернативная энергия: [сайт]. [2016]. URL: <https://alternativenergy.ru/insolaciya.html#4> (дата обращения: 24.Август.2016).
85. Рыхлов А.Б. К вопросу об аппроксимации скорости ветра на юго-востоке Европейской территории России законом распределения Вейбулла-Гудрича // Известия Саратовского университета, Vol. 2, No. 10, 2010. pp. 31-37.
86. Wang X., Adelmanna P., Reindla T. Use of LiFePO₄ Batteries in Stand-Alone Solar System // Energy Procedia, No. 25, 2012. pp. 135-140.
87. Попов Н.И., Федоров К.Н., Орлов В.М. Морская вода. Справочное руководство. Москва: Наука, 1979. 327 pp.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1. Внешний вид экранных форм и отчетов программы расчета и оптимизации систем водоподготовки на основе обратного осмоса.

Папка E:\ПКФ\Программа\PROJECTS\		Открыть	Новый	Сохранить	Параметры	О программе		
Проект ВЭД-01								
ВЭД-01		Доля отбора	0.558	Вода	Пермеат	Концентрат		
Установка подготовки воды для аппаратов ГД		Расход,	м3/ч	180.000	100.427	79.573		
		Солесодерж.,	мг/л	418.0	2.5	941.7		
		Солесод. заданное			3.1	2 000.0		
ID Варианта <Каскад-1>		pH		7.8	5.8	8.9		
		SDI		4.0	0.0	0.0		
		LSI		-0.1	-6.0	1.7		
		Щёлоч., моль экв/м3		1.7	0.1	3.7		
		Жёстк., моль экв/м3		4.4	0.0	9.9		
		Мощность,	кВт	88.863				
		Температура,	оС	16.0				
		Мембраны	Баланс	Масштаб 1 x	1	Тренды	Рассчитать	Искать
		Ступень 1 Ступень 2						
Структура	Osmonics AK8040F-400		Технологические параметры					
№ секции	Аппараты	Модули	Доля отбора	0.574	Вода	Пермеат	Концентрат	
▶ 2		☑ = 4	Солесодерж., мг/л		403.8	4.1	941.7	
1	16	4	Расход, м3/ч		180.000	107.236	79.573	
2	9	4	Кратность рец.		0.000			
			Давление, ат		10.0	0.0	7.5	
			Насос промежут., ат		0.0			
			Мощность, кВт		50.888		16.319	
			Коефф. реген. энер.		0.000			

Рисунок 33. Основная экранная форма программы.

ЗАДАНИЕ ДЛЯ ОПТИМИЗАЦИИ ПО ТЕХНОЛОГИЧЕСКИМ КРИТЕРИЯМ			
Производительность установк	м3/ч	100.000	- (0.0)%
Температура, оС		16.0	
Диагоны параметров поиска		Минимум	Максимум
Расход воды на вх. в установку, м3/ч		160.000	300.000
			Шаг
			10.000
СТУПЕНЬ 1 СТУПЕНЬ 2 СТУПЕНЬ 3			
Мембранный модуль		Osmonics AK8040F-400	
Нагрузка на входе в аппарат, м3/ч		5.000	15.000
Скор. потока на входе в аппарат,		0.132	0.397
Скор. потока на вых. из аппарата, м/с		0.050	не менее
Входное давление, ат		5.0	15.0
Компоновка секций:		не более	6 секций
Компоновка аппаратов:		равно	4 модулей
Козфф. рекуперации энергии			0.000
Доля отбора промежуточной ступени		0.30	0.50
Требования к концентрату		ВКЛ	
			Выполнить

Рисунок 34. Форма ввода задания на поиск оптимальных вариантов стадии ОО по технологическим критериям.

Тренды			
Диапазоны построения тренда	Минимум	Максимум	Шаг
Температура, оС	9.0	25.0	1.0
			Построить

Рисунок 35. Форма ввода диапазона для построения температурного тренда.

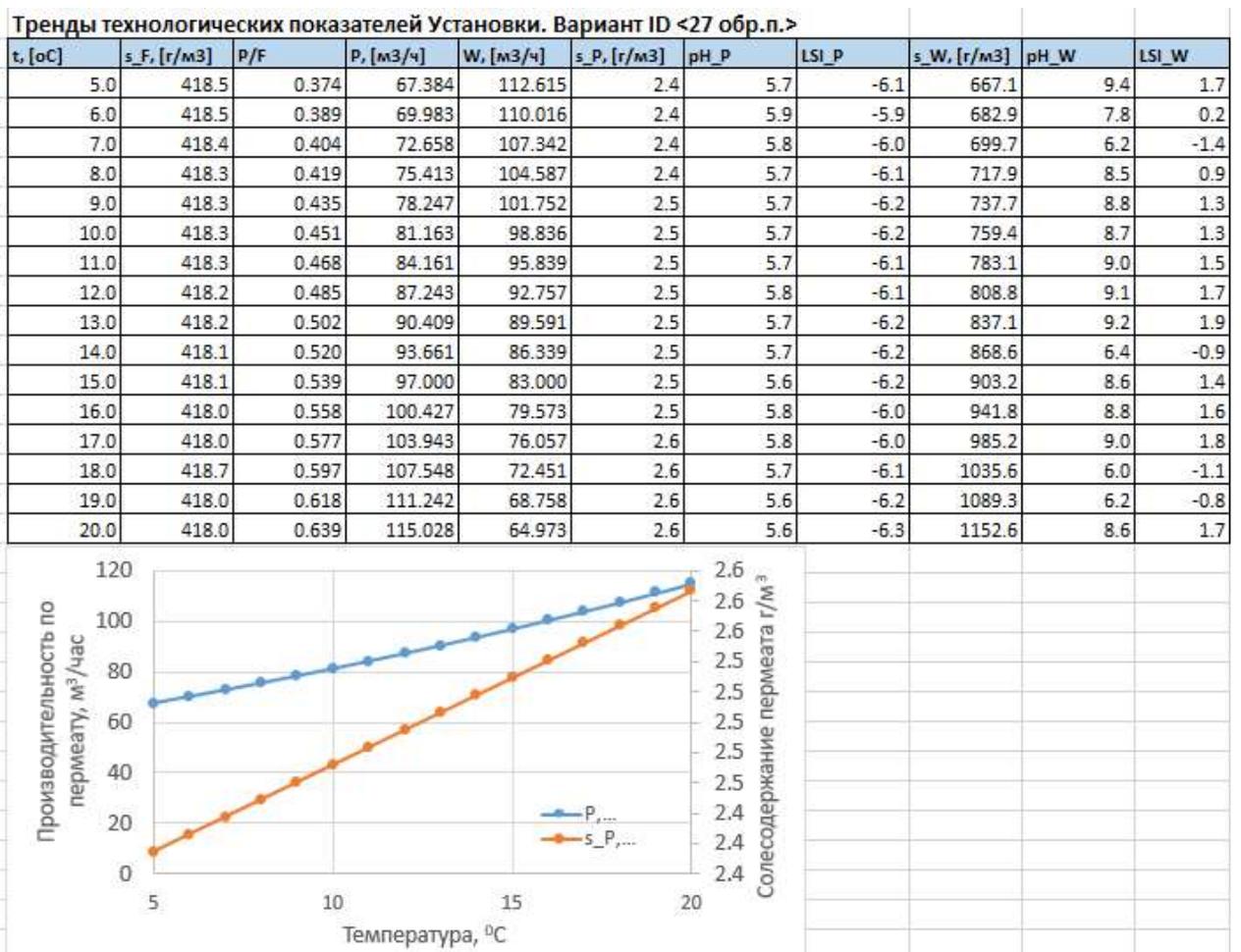


Рисунок 36. Форма отчета о температурном тренде параметров.

Дл.зем.участка	0.10 м
Подача воды	10.000 м ³ /ч
Входное давление	12.00 ат
Кол-во модулей	4
Доля отбора	0.547
Давление на выходе	11.28 ат
Ср. скорость	0.189 [м/с]
Стандартн.отклонение	0.996 [моль экв/м ³] (от концентрации пермеата заданного состава)

Но	Скорость м/с	Потеря напора ат	Проницаемость м ³ /(м ² *с)	Дв.сила ат
1	0.260	0.078	0.000012197	11.502
2	0.256	0.011	0.000012178	11.483
3	0.252	0.011	0.000012158	11.464
4	0.248	0.011	0.000012139	11.445
5	0.244	0.011	0.000012119	11.426
6	0.239	0.011	0.000012099	11.406
7	0.235	0.011	0.000012079	11.387
8	0.231	0.010	0.000012059	11.367
9	0.227	0.111	0.000012039	11.347
10	0.223	0.059	0.000011877	11.179
11	0.219	0.010	0.000011856	11.159
12	0.215	0.010	0.000011835	11.139
13	0.210	0.009	0.000011813	11.118
14	0.206	0.009	0.000011792	11.098
15	0.202	0.009	0.000011770	11.077
16	0.198	0.009	0.000011747	11.055
17	0.194	0.009	0.000011724	11.033
18	0.190	0.080	0.000011701	11.011
19	0.186	0.042	0.000011578	10.885
20	0.182	0.008	0.000011554	10.862
21	0.178	0.008	0.000011529	10.839
22	0.174	0.008	0.000011503	10.815
23	0.170	0.008	0.000011477	10.791
24	0.166	0.007	0.000011450	10.765
25	0.162	0.007	0.000011423	10.740
26	0.158	0.007	0.000011394	10.713
27	0.154	0.054	0.000011364	10.686
28	0.151	0.029	0.000011269	10.590
29	0.147	0.007	0.000011237	10.560
30	0.143	0.006	0.000011205	10.530
31	0.139	0.006	0.000011170	10.499
32	0.135	0.006	0.000011135	10.466
33	0.131	0.006	0.000011098	10.432
34	0.127	0.006	0.000011059	10.396
35	0.124	0.006	0.000011018	10.359
36	0.120	0.034	0.000010975	10.320

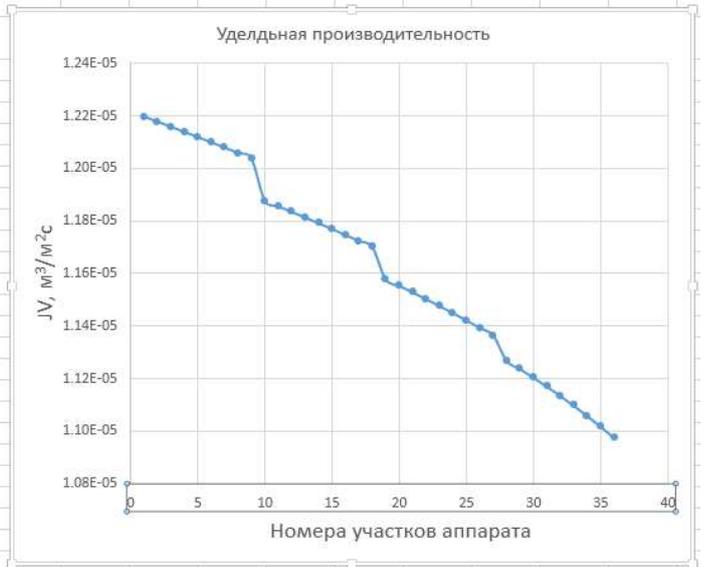


Рисунок 37. Отчет о трассировке аппарата секции – изменение параметров по длине аппарата.

Выбор варианта установки												
Приоритеты											SolF, мг/л	418.0
ID	Ст.	Секц.	Апп.	Мод.	Мощн., кВт	Доля отб. ^	F, м3/ч	P, м3/ч	W, м3/ч	SolP, мг/л	SolW, мг/л	
20	2	4	63	252	90.9	0.766	180.0	138.0	42.0	2.8	1 776.5	
21	2	4	57	228	187.2	0.645	240.0	154.7	85.3	2.6	1 168.6	
14	2	4	35	140	122.5	0.632	180.0	113.8	66.2	2.3	1 132.0	
1	2	4	59	236	196.1	0.611	250.0	152.8	97.2	2.7	1 068.5	
17	2	4	41	164	106.2	0.604	180.0	108.7	71.3	2.6	1 051.1	
18	2	4	51	204	111.8	0.601	180.0	108.2	71.8	2.6	1 043.0	
15	2	4	34	136	122.5	0.589	180.0	106.0	74.0	2.4	1 012.6	
*2Ст	4	2	4	54	216	108.2	0.572	200.0	114.4	85.6	2.9	972.4
19	2	4	57	228	90.9	0.572	180.0	102.9	77.1	2.9	971.1	
16	2	4	40	160	106.2	0.571	180.0	102.7	77.3	2.6	969.8	
12	2	4	38	152	102.0	0.570	180.0	102.6	77.4	2.5	967.5	

ВАРИАНТ 20
 Ступень 1 Osmonics AK8040F-400 Структура = C1-26x4 C2-9x4
 (0.854) Fвх =180.0 м3/ч SolP =5.4 мг/л
 Pвх =10.0 ат SolW =2822.8 мг/л
 Ступень 2 Osmonics AK8040F-400 Структура = C1-21x4 C2-7x4
 (0.898) Fвх =153.7 м3/ч SolP =2.8 мг/л
 Pвх =10.0 ат SolW =28.6 мг/л

Рисунок 38. Экранная форма с таблицей результатов поиска оптимальных по технологическим критериям вариантов стадии ОО, а также пользовательских вариантов

Выбор варианта установки												
Приоритеты		Мои предпочтения									TЭА	418.0
ID	Ст.	Секц.	Апп.	Мод.	Мощн., кВт	Доля отб.	F, м3/ч	P, м3/ч	W, м3/ч	SolP, мг/л	SolW, мг/л	
*13	2	4	34	136	111.1	0.556	180.0	100.0	80.0	2.4	937.1	
*15	2	4	34	136	122.5	0.589	180.0	106.0	74.0	2.4	1 012.6	
*20	2	4	63	252	90.9	0.766	180.0	138.0	42.0	2.8	1 776.5	
*27	2	4	41	164	87.2	0.558	180.0	100.4	79.6	2.5	941.4	
*Каскад-1	2	4	41	164	88.9	0.558	180.0	100.4	79.6	2.5	941.7	

ВАРИАНТ Каскад-1 (пользовательский)
 Ступень 1 Osmonics AK8040F-400 Структура = C1-16x4 C2-9x4
 (0.574) Fвх =180.0 м3/ч SolP =4.1 мг/л
 Pвх =10.0 ат SolW =941.7 мг/л
 Ступень 2 Osmonics AK8040F-400 Структура = C1-13x4 C2-3x4
 (0.937) Fвх =107.2 м3/ч SolP =2.5 мг/л
 Pвх =13.0 ат SolW =28.2 мг/л
 Поток рекуперации концентрата (2>1)

Рисунок 39. Пример вариантов стадий ОО, отобранных для технико-экономического анализа

СХЕМА: ВЭД-01																			
		Расход		Концентрация		pH													
		м3/ч		моль экв./л		мг/л													
		Входной поток		180.000		13.420		418.0		7.80									
		Пермеат		100.427		0.088		2.5		5.81									
Концентрат		79.573		30.245		941.7		8.89											
		Температура, оС		16.0															
		Мощность, кВт		88.863															
		Доля отбора, %		55.79															
Описание: Установка подготовки воды для аппаратов ...																			
Поток	Расход	Давление	pH	Жесткость	Щелочность	Общ.сол.	LSI	Состав, моль экв./м3											
	м3/ч	ати		моль экв./л	моль экв./л	мг/л		Na+	K+	Ca++	Mg++	Fe+++	Cl-						
Входной поток	F	180.000	0.00	7.80	4.40	1.70	418.00	-0.10	2.175	0.128	2.650	1.728	0.005	4.190					
СТУПЕНЬ 1	F1	186.809	10.0	7.00	0.00	0.00	403.75	0.00	2.104	0.124	2.557	1.668	0.005	4.044					
	P1	107.236	0.0	6.01	0.01	0.07	4.14	-5.32	0.027	0.001	0.009	0.006	0.000	0.018					
	W1	79.573	7.5	8.89	9.90	3.70	941.74	1.69	4.903	0.289	5.991	3.907	0.012	9.468					
Секция 1	F11	186.809	10.0	7.00	0.00	0.00	403.75	0.00	2.104	0.124	2.557	1.668	0.005	4.044					
	P11	72.690	0.0	5.76	0.01	0.07	3.80	-5.79	0.023	0.001	0.008	0.005	0.000	0.017					
	W11	114.119	8.9	9.09	6.91	2.61	658.24	1.59	3.429	0.202	4.180	2.726	0.008	6.608					
Секция 2	F12	114.119	8.9	9.09	6.91	2.61	658.24	1.59	3.429	0.202	4.180	2.726	0.008	6.608					
	P12	34.546	0.0	6.02	0.02	0.08	4.93	-5.39	0.034	0.001	0.010	0.007	0.000	0.022					
	W12	79.573	7.5	8.89	9.90	3.70	941.74	1.69	4.903	0.289	5.991	3.907	0.012	9.468					
СТУПЕНЬ 2	F2	107.236	13.0	6.01	0.01	0.07	4.14	-5.32	0.027	0.001	0.009	0.006	0.000	0.018					
	P2	100.427	0.0	5.81	0.01	0.06	2.53	-6.04	0.013	0.001	0.003	0.002	0.000	0.008					
	W2	6.809	12.1	7.67	0.16	0.25	28.19	-2.34	0.219	0.009	0.095	0.062	0.000	0.175					
Секция 1	F21	107.236	13.0	6.01	0.01	0.07	4.14	-5.32	0.027	0.001	0.009	0.006	0.000	0.018					
	P21	82.083	0.0	5.61	0.00	0.06	2.54	-6.43	0.013	0.001	0.003	0.002	0.000	0.008					
	W21	25.153	12.6	6.27	0.05	0.12	9.54	-4.57	0.069	0.003	0.028	0.018	0.000	0.053					
Секция 2	F22	25.153	12.6	6.27	0.05	0.12	9.54	-4.57	0.069	0.003	0.028	0.018	0.000	0.053					
	P22	18.344	0.0	5.68	0.01	0.06	2.67	-6.29	0.014	0.001	0.003	0.002	0.000	0.008					
	W22	6.809	12.1	7.67	0.16	0.25	28.19	-2.34	0.219	0.009	0.095	0.062	0.000	0.175					

Рисунок 40. Пример формы отчета о материальном балансе стадии ОО, в том числе, составе и свойствах всех внутренних и внешних потоков.

Температура		14 С		Основное технологическое оборудование		Статьи расходов	
Давление		39.8 ат		Мембранный элемент		Стоимость электроэнергии	
Ср. скорость		0.2 м/с		AG8040F-400		3.8 руб/(кВт*час)	
Доля отбора		0.5 -		цена, тыс. руб./шт.		Стоимость пит. воды	
Потери на тр.		5.34 ат		кол-во		10.6 руб/м3	
				180		Стоимость водоотведения	
				Корпус		0 руб/м3	
				FRP 8040 - 6 - 600psi		Доля на обвязку и монтаж	
				цена, тыс. руб./шт.		0.1 доля	
				105.7		Доля на КПИИА	
				кол-во		0.05 доля	
				30		Стоимость стр. помещения	
				Насос выс. Давления		27000 руб/м2	
				Lowara MPV 125			
				Мощность, кВт		Амортизация	
				310		Здание	
				Расход, м3/час		Насосы	
				200		5 лет	
				Напор, м		Корпуса	
				400		8 лет	
				цена, тыс. руб./шт.		РФЭ	
				1740		3 лет	
				кол-во		КИПИА	
				5		10 лет	
				Обязка		10 лет	
				Циркуляционный насос			
				Lowara e-NSCS 125-400			
				Мощность, кВт			
				39.7			
				Расход, м3/час			
				200			
				Напор, м			
				54			
				цена, тыс. руб./шт.			
				830			
				кол-во			
				5			
				Рекуператор энергии			
				Расход, м3/час			
				50			
				цена, тыс. руб./шт.			
				480000			
				кол-во			
				20			
				Обязка			
				0.68			
				КИП			
				0.06			
				Здание			
				0.03			

Рисунок 41. Пример формы отчета о выборе оборудования и расчете экономических показателей стадии ОО.

Справочник мембранных модулей			
Характеристики мембраны:	Рабочие	Геометрические	Физические
<i>Osmonics AK8040F-400</i>	Параметр		Значение
Filmtec TW30-1812-50	Температура, °С		50.0
Osmonics AK8040F-400	Давление, ат		27.6
	Подача воды, м ³ /ч		17.000
	рН, продолжительная работа		3.0 - 11.0
	рН, промывка до 30 мин.		2.0 - 12.0
	Коллоидный индекс		5.0
	Концентрация свободного Cl, мг/л		0.0001
	Селективность, %		99.5
	Описание:		
	<i>Мембрана повышенной производительности для пресной и солоноватых вод.</i>		

Рисунок 42. Справочник мембранных элементов.

СПРАВОЧНИК. Типовые требования к исходной воде					
Папка		E:\ПКФ\Программа\WATER\			
Файл		02TapWater		Создать	Сохранить
Наименование		Водопроводная вода			
Группа		Водопроводная вода			
Описание					
Группа	Солесодерж., мг/л	Наименование			
Артезианская вода	890.5	Скважина на известняк			
Артезианская вода	3 053.2	Скважина 120 м			
Водопроводная вода	418.0	Водопроводная вода			
Морская вода	38 280.3	Морская вода 40 промиле			
Свойства воды при 16.0 оС					
pH	SDI	LSI	Щёлочн., моль экв./м3	Жёсткость., моль экв./м3	Общ.солесод., мг/л
7.8	4.0	-0.1	1.7	4.4	418.0
Ионный состав		Пересчитать баланс			
Катионы	мг/л	моль экв./м3	Анионы	мг/л	моль экв./м3
Na+	50.0	2.175	Cl-	148.7	4.190
K+	5.0	0.128	F-	0.0	0.000
Ca++	53.0	2.650	Br-	0.0	0.000
Mg++	21.0	1.728	NO3-	15.0	0.242
Ba++	0.0	0.000	HCO3-	98.7	1.618
Mn++	0.0	0.000	CO3--	0.2	0.006
Fe+++	0.1	0.005	CO2	1.0	0.047
NH4+	0.0	0.000	SO4--	25.2	0.630
Сумма	129.1	6.687	Сумма	288.9	6.733

Рисунок 43. Справочник составов вод.

СПРАВОЧНИК. Типовые требования к концентрату					
Папка		E:\ПКФ\Программа\CONCENTRATE\			
Файл		Concentrat_0	Создать	Сохранить	
Наименование	Сброс ГК				
Группа	Производственные ст. воды				
Описание	Ограничение на сброс в произв. канализ.				
Группа	Солесодерж., мг/л	Наименование			
Производственные ст. ...	2 000.0	Сброс ГК			
ОГРАНИЧЕНИЯ: Солесодержание не более 2 000.0 мг/л					
ионный состав					
Катионы	мг/л	моль экв./м3	Анионы	мг/л	моль экв./м3
Na+	0.0	0.000	Cl-	500.0	14.085
K+	0.0	0.000	F-	0.0	0.000
Ca++	40.0	2.000	Br-	0.0	0.000
Mg++	40.0	3.292	NO3-	40.0	0.645
Ba++	0.0	0.000	HCO3-	0.0	0.000
Mn++	0.0	0.000	CO3--	0.0	0.000
Fe+++	0.0	0.000	CO2	0.0	0.000
NH4+	0.0	0.000	SO4--	350.0	8.750
Сумма	80.0	5.292	Сумма	890.0	23.480

Рисунок 44. Справочник требований к качеству ретанта.

СПРАВОЧНИК. Типовые требования к пермеату					
Папка		E:\ПКФ\Программа\PERMEATE\			
Файл		ГОСТР_52556_2006	Создать	Сохранить	
Наименование		Вода для гемодиализа			
Группа		Вода мед.назначения			
Описание		Вода для аппаратов 'искусственная почка'			
Группа		Солесодерж., мг/л	Наименование		
Вода мед.назначения		3.1	Вода для гемодиализа		
СанПиН 2.1.4.1074-01		1 000.0	Питьевая вода		
ФС.2.2.0019.15		0.8	Вода для инъекций		
ФС.2.2.0020.15		2.6	Вода очищенная		
ОГРАНИЧЕНИЯ: Солесодержание не более 3.1 мг/л					
ИОННЫЙ СОСТАВ					
Катионы	мг/л	моль экв./м3	Анионы	мг/л	моль экв./м3
Na+	50.0	2.175	Cl-	0.0	0.000
K+	2.0	0.051	F-	0.0	0.000
Ca++	2.0	0.100	Br-	0.0	0.000
Mg++	2.0	0.165	NO3-	2.0	0.032
Ba++	0.1	0.001	HCO3-	0.0	0.000
Mn++	0.0	0.000	CO3--	0.0	0.000
Fe+++	0.0	0.000	CO2	0.0	0.000
NH4+	0.0	0.000	SO4--	100.0	2.500
Сумма	56.1	2.492	Сумма	102.0	2.532

Рисунок 45. Справочник требований к качеству пермеата.