

Andrzej Biłyk
Ryszard Szpadt

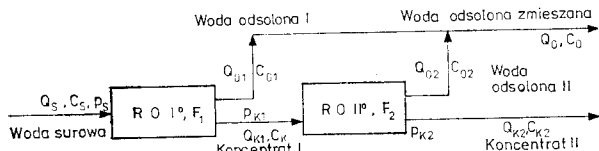
EKSPLOATACJA INSTALACJI DO ODSALANIA WÓD PODZIEMNYCH METODĄ ODWRÓCONEJ OSMOZY

Odwrócona osmoza jest procesem coraz częściej stosowanym w technologii wody i ścieków. Obserwuje się stały rozwój produkcji materiałów polimerowych oraz konstrukcji modułów membranowych i instalacji odsalających [1, 2]. Jednym z ważnych zastosowań odwróconej osmozy jest odsalanie wód słonych w celu ich wykorzystania do zaopatrzenia ludności i przemysłu, szczególnie w rejonach o znacznym niedoborze wody.

W artykule omówiono zagadnienia związane z eksploatacją instalacji odwróconej osmozy w pełnej skali technicznej.

Charakterystyka instalacji odsalania wody

Schemat instalacji odwróconej osmozy przedstawiono na rys. 1.



Rys. 1 Schemat instalacji odwróconej osmozy

W skład instalacji odsalania wody wchodziły:

- 2 jednakowe filtry ciśnieniowe wstępne (FW), pracujące na przemian, wypełnione wkładami filtracyjnymi z waty z tworzywa sztucznego o porach 10 μm ,
- 2 pompy wysokociśnieniowe pracujące na przemian,
- zespół urządzeń do odwróconej osmozy (RO) złożony z 7 wysokociśnieniowych elementów rurowych, z których każdy zawierał po 6 spiralnych modułów membranowych.

Rury z modułami pracowały w dwustopniowym układzie szeregowym (4 rury w I° RO i 3 rury w II° RO). Koncentrat po I° zasila II° RO i po wtórnym zateżeniu usuwany jest do morza. Woda odсолona w I° i II° RO miesza się w rurociągu i odpływa do zbiornika retencyjnego wody przemysłowej. Membrany wykonane były z mieszaniny octanów celulozy. Całkowita powierzchnia membran w jednym module spiralnym o długości 1 m i średnicy 0,2 m wynosi ok. 29,2 m^2 . Sumaryczna powierzchnia membran w I° RO wynosiła ok. 701 m^2 , natomiast w II° RO ok. 526 m^2 . Wg producenta membran, stopień usuwania jonu chlorko-

wego w warunkach standardowych wynosi 95%. Instalacja RO ma przepustowość nominalną 27,6 m^3/h , tj. 18,5 m^3/h wody odсолonej i 9,1 m^3/h koncentratu, co odpowiada stopniowi odzysku wody odсолonej 66,7%.

— zbiorniki zarobowe i magazynujące oraz pompy dawkujące kwasu siarkowego, podchlorynu sodowego i sześciometafosforanu sodowego,

— urządzenia do korekty odczynu wody odсолonej, składające się z kolumny do napowietrzania wody wypełnionej pierścieniami i przedmuchiwanej sprężonym powietrzem ustawionej na zbiorniku retencyjnym wody odсолonej. W dolnej części kolumny do odkwaszania wody dawkuje się roztwór ługu sodowego w celu podniesienia odczynu do pH ok. 7,5. Zużycie chemikaliów dodawanych do wody surowej przed instalacją RO w celu obniżenia odczynu pH ok. 5,0—5,8 (kwas siarkowy) dla zapobieżenia wytrącaniu się węglanu wapniowego, ochrony membran przed wytrącaniem się siarczanu wapniowego (sześciometafosforan sodowy pod nazwą handlową Calgon) i rozwojem mikroorganizmów (podchloryn sodowy) wynosiło średnio: 230 g $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{m}^3$, 10 g Calgonu/ m^3 i 1 g NaOCl/m^3 oraz do korekty odczynu wody odсолonej ok. 30 g NaOH/m^3 . Zapotrzebowanie mocy całej instalacji wynosiło ok. 70 kW, co przy średniej produkcji wody odсолonej 25 m^3/h stanowiło 2,8 kWh/ m^3 .

Badania i ocena pracy instalacji

Instalację RO przed rozpoczęciem badań poddano płukaniu chemicznemu roztworem zawierającym kwas cytrynowy, formaldehyd, wersenian sodowy, karboksymetylocelulozę i amoniak. Surowa woda podziemna charakteryzowała się następującym składem i właściwościami fizyczno-chemicznymi:

- pH 7,0—7,5
- zasadowość ogólna 100—180 g CaCO_3/m^3
- twardość ogólna 570—700 g CaCO_3/m^3
- twardość węglanowa 180 g CaCO_3/m^3
- przewodnictwo 3000—4000 $\mu\text{S}/\text{cm}^2$
- chlorki 800—1080 g Cl^-/m^3
- siarczany 140 g $\text{SO}_4^{2-}/\text{m}^3$
- sód 450—527 g Na/m^3
- potas 90 g K/m^3
- wapń 72—120 g Ca/m^3
- magnez 65—96 g Mg/m^3 .

Woda podziemna miała wysoką temperaturę (na ogół powyżej 296 K) dochodzącą w okresie letnim do 300 K.

Przez mieszanie wody surowej z wodą odsolona uzyskiwano różne stężenia ciał rozpuszczonych w wodzie zasilającej RO, a ponadto w niektórych testach zwiększono znacznie stężenie ciał rozpuszczonych w wodzie zasilającej, przez rozpuszczenie w niej chlorku sodowego. Łącznie przeprowadzono 105 testów instalacji, zmieniając w nich ciśnienie zasilania, wydajność, stopień odzysku wody i stężenia ciał rozpuszczonych w wodzie zasilającej. Podczas każdego testu mierzono wartości: Q_s , Q_{K2} , Q_o , p_s , p_{K1} , p_{K2} , temperaturę wody zasilającej, ilości koncentratów i wody odsolonej oraz pobierano próbki wody surowej, koncentratów po I° i II° RO, a także wody odsolonej po I° i II° RO. W niektórych testach pobierano też próbki wody odsolonej z każdej rury z modułami dla oceny pracy poszczególnych rur. W każdej próbce oznaczano pH i stężenie chlorków, a w niektórych także stężenie ciał rozpuszczonych, twardość i zasadowość.

W oparciu o wyniki badań wyznaczono dla każdego testu wartości stopni rozdziału (SR) i stopni zateżenia koncentratu (SZ) a w oparciu o bilans masowy przepływy objętościowe przez membrany w I° i II° RO — J_1 i J_2 .

Średnie wartości parametrów technologicznych dla 3 serii pomiarowych podano w tab. 1.

Średnie wartości stopnia rozdziału SR_6 oraz stopnia usuwania R_6 dla całej instalacji RO wynoszą:

— dla ciał rozpuszczonych ogólnych $SR_6 = 4,58—5,03$, $R_6 = 78,2—80,1\%$

dla chlorków $SR_6 = 4,26—4,37$, $R_6 = 76,5—77,2\%$

— dla twardości ogólnej $SR = 9,40—10,29$, $R_6 = 89,4—90,3\%$.

Wartości te są stosunkowo niskie i świadczą o postępującym procesie starzenia się membran.

W oparciu o wyniki testów wyznaczono m.in. zależności ciśnienia roboczego i stopni rozdziału od stężenia chlorków w wodzie zasilającej RO (rys. 2) przepływów objętościowych przez membrany od ciśnienia roboczego i temperatury (rys. 3) oraz stopni rozdziału dla chlorków od ciśnienia roboczego i temperatury (rys. 4).

Należy tu jednak zaznaczyć, że pojęciem ciśnienia roboczego określa się średnie ciśnienie po wysokociśnieniowej stronie membrany (p_1 , p_2 , p).

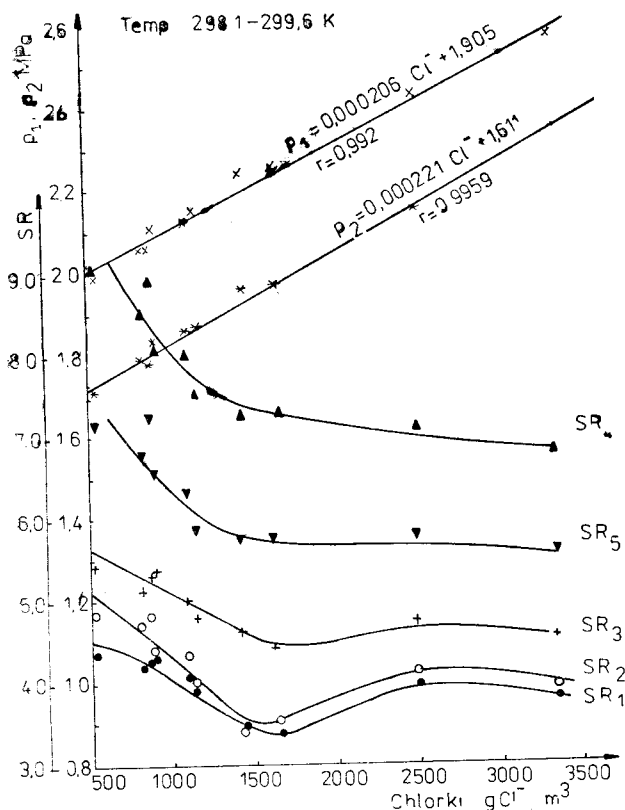
Wyznaczone przepływy objętościowe przez membrany w II° RO $0,18—0,37 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{d}$ są około dwukrotnie niższe niż w I° RO $0,46—0,65 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{d}$, co wynika z niższego ciśnienia roboczego w II° RO oraz znacznie wyższych stężeń ciał rozpuszczonych w koncentracie I° zasilającym II° RO.

Stopień odzysku wody w I° RO stanowi około 70% całego odzysku wody w instalacji. Rzeczywista wydajność instalacji jest znacznie wyższa niż nominalna określona przez producenta. Stabilną pracę instalacji uzyskiwano przy przepływie wody odsolonej $25 \text{ m}^3/\text{h}$ i koncen-

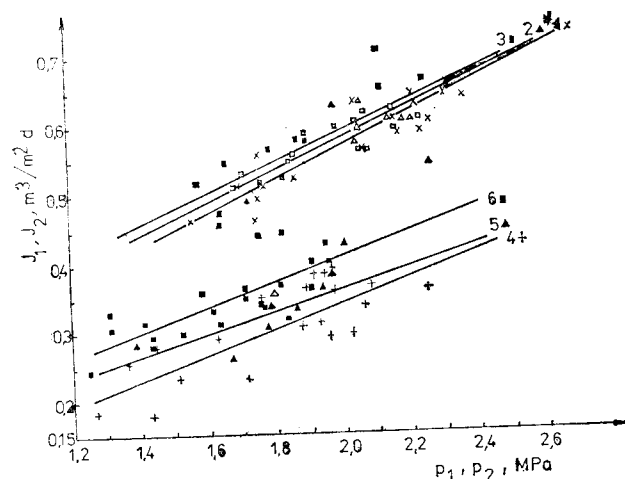
Tabela 1

ŚREDNIE WARTOŚCI PARAMETRÓW TECHNOLOGICZNYCH INSTALACJI ODWRÓCONEJ OSMOZY

Przepływ całkowity	m ³ /h	Q _O =25,0	Q _{K2} =12,5	Q _O =26,0	Q _{K2} =10,0	Q _O =20,5	Q _{K2} =17,5			
Przepływ objętościowy wody odsolonej	m ³ /m ² h	J=0,489	J ₁ =0,596	J=0,509	J ₁ =0,649	J ₂ =0,313	J=0,400	J ₁ =0,485	J ₂ =0,290	
		J ₂ =0,347								
Temp. wody surowej	K	298,7—300,6 śr. 299,6		297,9—299,6 śr. 298,8		297,9—299,4 śr. 298,8				
Ciśnienie	MPa	p=1,91 p ₁ =2,04		p=2,09	p ₁ =2,21	p ₂ =1,96	p=1,55	p ₁ =1,71	p ₂ =1,39	
		p ₂ =1,78								
Stopień odzysku wody	%	SW=66,7 SW ₁ =46,4		SW=72,2	SW ₁ =53,1	SW ₂ =40,5	SW=54,0	SW ₁ =37,2	SW ₂ =26,6	
		SW ₂ =37,8								
Stężenie wskaźników		Ciała rozp. g/m ³	Chlorki g Cl ⁻ /m ³	Twardość g CaCO ₃ /m ³	Ciała rozp. g/m ³	Chlorki g Cl ⁻ /m ³	Twardość g CaCO ₃ /m ³	Ciała rozp. g/m ³	Chlorki g Cl ⁻ /m ³	Twardość g CaCO ₃ /m ³
Woda surowa, C _s		1180—2114	540—820	302—592	1186—2260	540—900	298—684	1770—2170	645—900	410—704
		śr. 1698	śr. 696	śr. 470	śr. 1860	śr. 753	śr. 523	śr. 1979	śr. 844	śr. 574
Koncentrat po I ^o , C _{K1}		2725	1025	755	2878	1153	847	2438	1068	816
Koncentrat po II ^o , C _{K2}		4231	1560	1155	4845	1853	1490	3384	1392	1085
Woda odsolona po I ^o C _{O1}		361	166	45	370	175	55	415	198	65
Woda odsolona po II ^o C _{O2}		376	148	47	367	167	57	—	163	50
Woda odsolona po I ^o i II ^o , C _O		368	160	46	367	173	56	—	187	61
Stopień rozdziału	SR ₁	4,74	4,21	10,58	5,05	4,31	9,56	—	4,02	8,75
	SR ₂	4,70	4,73	9,92	5,02	5,52	9,11	—	4,91	11,48
	SR ₃	6,21	5,20	13,80	6,54	5,45	12,53	—	4,72	10,61
	SR ₄	9,23	8,79	20,13	10,51	9,22	20,43	—	7,62	19,03
	SR ₅	7,23	6,97	15,81	7,83	6,90	14,79	—	6,60	16,35
	SR ₆	4,58	4,36	10,29	5,03	4,37	9,40	—	4,26	9,44
Stopień zateżenia	SZ ₁	1,62	1,48	1,60	1,59	1,53	1,63	1,23	1,35	1,42
	SZ ₂	2,51	2,25	2,47	2,67	2,43	2,86	1,71	1,76	1,89
	SZ ₃	1,55	1,53	1,55	1,62	1,59	1,77	1,36	1,30	1,33



Rys. 2 Zależności stopni rozdziału i ciśnień roboczych od stężenia chlorków w wodzie surowej

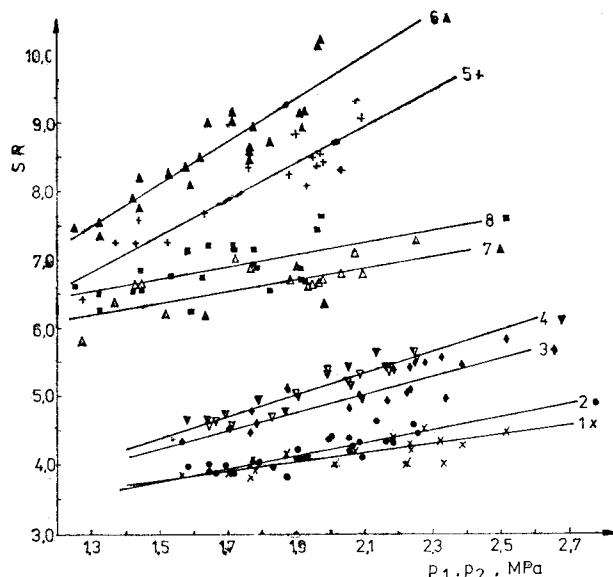


Rys. 3 Zależności przepływów objętościowych przez membranę od ciśnień roboczych $C_s = 500\text{--}900 \text{ g Cl}^-/\text{m}^3$, SW=54,0–72,2‰)

- 1 — $J_1 = 0,24 \cdot p_1 + 0,092$ $r = 0,928$, $T = 297,7\text{--}298,0 \text{ K}$
- 2 — $J_1 = 0,23 \cdot p_1 + 0,124$ $r = 0,785$, $T = 298,6\text{--}298,8 \text{ K}$
- 3 — $J_1 = 0,21 \cdot p_1 + 0,166$ $r = 0,857$, $T = 299,6\text{--}300,0 \text{ K}$
- 4 — $J_2 = 0,18 \cdot p_2 - 0,02$ $r = 0,786$, $T = 297,7\text{--}298,0 \text{ K}$
- 5 — $J_2 = 0,16 \cdot p_2 + 0,04$ $r = 0,775$, $T = 298,6\text{--}298,8 \text{ K}$
- 6 — $J_2 = 0,175 \cdot p_2 + 0,05$ $r = 0,758$, $T = 299,6\text{--}300,0 \text{ K}$

tratu 12,5 m³/h, co odpowiada wartości stopnia odzysku 66,7‰.

Obniżenie wydajności instalacji do 20,5 m³/h wody odsolonej prowadziło do znacznego obniżenia ciśnienia roboczego, wzrostu przepływu koncentratu do 17,5 m³/h, obniżenia stopnia odzysku wody do 54‰ oraz pogorszenia jakości wody odsolonej. Wartości stężeń ciał rozpuszczonych ogólnych, chlorków i twardości



Rys. 4 Wartości stopni rozdziału dla chlorków w zależności od ciśnień roboczych ($C_s = 500\text{--}900 \text{ g Cl}^-/\text{m}^3$, SW=54,0–72,2‰)

- 1 — $SR_1 = 0,63 \cdot p_1 + 2,82$ $r = 0,758$, $T = 297,7\text{--}298,0 \text{ K}$
- 2 — $SR_1 = 0,92 \cdot p_1 + 2,37$ $r = 0,837$, $T = 299,6\text{--}300,0 \text{ K}$
- 3 — $SR_3 = 1,34 \cdot p_1 + 2,24$ $r = 0,875$, $T = 297,7\text{--}298,0 \text{ K}$
- 4 — $SR_3 = 1,58 \cdot p_1 + 2,01$ $r = 0,909$, $T = 299,6\text{--}300,0 \text{ K}$
- 5 — $SR_4 = 2,65 \cdot p_2 + 3,37$ $r = 0,933$, $T = 297,7\text{--}298,0 \text{ K}$
- 6 — $SR_4 = 3,10 \cdot p_2 + 3,46$ $r = 0,906$, $T = 299,6\text{--}300,0 \text{ K}$
- 7 — $SR_5 = 0,83 \cdot p_2 + 5,12$ $r = 0,676$, $T = 297,7\text{--}298,0 \text{ K}$
- 8 — $SR_5 = 0,87 \cdot p_2 + 5,38$ $r = 0,540$, $T = 299,6\text{--}300,0 \text{ K}$

ogólnej w wodzie odsolonej po I° i II° RO są bardzo zbliżone do siebie. We wszystkich próbach uzyskano nieznacznie wyższy efekt usuwania chlorków w II° RO niż w I° RO wyrażony wartościami SR₁ i SR₂. Porównując odpowiadające sobie wartości SR₁ i SR₅ wyznaczona dla tych samych początkowych stężeń ciał rozpuszczonych w wodzie surowej zasilającej I° RO i koncentracie I° zasilającym II° RO i zbliżonych warunków prowadzenia procesu okazuje się, że membrany w II° RO są znacznie bardziej sprawne niż w I° RO. SR₅ jest około 30–40‰ wyższy niż SR₁, przykładowo dla $C_s = 870 \text{ g Cl}^-/\text{m}^3$ —SR₁=4,44 a dla $C_{K1} = 860 \text{ g R}_1 = 77,5\%$ i $R_5 = 83,5\%$. Wyższa efektywność odsalania w II° RO wynikać może z korzystniejszych warunków pracy membran.

Membrany w I° RO są znacznie bardziej narażone na krótkotrwałe, często uderzeniowe zmiany warunków ciśnienia i odczynu wody zasilającej, szczególnie podczas włączania instalacji do ruchu, co powoduje prawdopodobnie szybszy proces starzenia się i niszczenia membran.

Najlepszą korelację stopni rozdziału i ciśnień roboczych uzyskano dla zależności $SR_3 = f(p_1)$ oraz $SR_4 = f(p_2)$, wynika to z faktu, że wartości SR₃ i SR₄ uwzględniają nie tylko początkowe stężenia chlorków w wodzie zasilającej, ale także stopnie odzysku wody w obydwu częściach instalacji.

Stwierdzono znaczne zróżnicowanie efektywności odsalania dla membran w poszczególnych rurach w I° i II° RO. Przeciętne odchylenie wartości SR₃ (dla chlorków) dla poszczególnych

ruk od wartości średniej SR_3 różnią się między sobą o 44,2% wartości średniej SR_3 . Odpowiednie wartości SR_4 wyniosły 12,2% oraz 34,1%. Przykładowo w jednej z prób: dla średniej wartości $SR_3=5,08$, $SR_{3min}=4,02$ oraz $SR_{3max}=6,26$, co odpowiada wartościom $R_3=80,3\%$, $R_{3min}=7,51\%$, $R_{3max}=84,0\%$ usuwania chlorków.

Stwierdzono ponadto, że woda surowa zasilająca RO przepływając przez silnie nagrzewającą się podczas pracy pompę wysokociśnieniową ogrzewała się średnio o 1 deg. Wszystkie przedstawione dane i zależności odnoszą się jednak do temperatury wody surowej bez uwzględnienia tej poprawki.

Wnioski

Podczas badań instalacji RO stwierdzono występowanie:

1. Liniowej zależności ciśnienia roboczego oraz przepływu objętościowego przez membrany od temperatury wody zasilającej. Przy stałym ciśnieniu roboczym ze wzrostem temperatury o 1 deg, następował wzrost przepływu objętościowego o ok. 0,016 m³/m²h w I° RO i ok. 0,012 m³/m²h w II° RO. Przy stałym przepływie objętościowym wzrost temperatury o 1 deg powodował zmniejszenie ciśnienia roboczego p_1 o 0,076—0,095 MPa, a p_2 o 0,071—0,094 MPa.

2. Liniowej zależności ciśnienia roboczego od stężenia chlorków w wodzie zasilającej. Wzrost stężenia chlorków w wodzie zasilającej o 100 g Cl⁻/m³ powodował wzrost ciśnienia p_1 o 0,0206 MPa i p_2 o 0,0211 MPa przy stałym przepływie objętościowym i temperaturze.

3. Liniowej zależności ciśnienia roboczego i przepływu objętościowego przez membranę przy stałej temperaturze. Wzrost ciśnienia roboczego o 0,1 MPa powodował wzrost J_1 o 0,021—0,024 m³/m²h oraz J_2 o 0,016—0,018 m³/m²h.

4. Liniowej zależności stopnia rozdziału dla chlorków od ciśnienia roboczego i przepływu objętościowego, przy stałej temperaturze wody zasilającej. Szybkość wzrostu stopnia rozdziału wraz ze wzrostem ciśnienia roboczego i przepływu objętościowego jest tym większa im wyższa jest temperatura wody zasilającej. Przykładowo wzrost p_1 o 0,1 MPa powoduje wzrost SR_1 o 0,063 w temp. 297,7—298,0 K i o 0,092 w temp. 299,6—300 K.

Powyższe zależności należy uznać za istotne dla badanego wąskiego przedziału temperatur wody zasilającej instalację, stężeń ciał rozpuszczonych (głównie chlorków) w wodzie i technicznych warunków prowadzenia procesu.

LITERATURA

1. T. WINNICKI: Polimery czynne w inżynierii ochrony środowiska, Arkady, Warszawa, 1978.
2. M. BODZEK, O. KOMINEK, J. ZIELIŃSKI: Zastosowanie odwróconej osmozy i ultrafiltracji w technologii wody i ścieków. W: Nowa Technika w Inżynierii Sanitarnej Nr 13, Arkady, Warszawa, 1981.
3. A. BILYK, R. SZPADT: Odzysk wody do celów przemysłowych ze ścieków garbarskich (w druku).

Spis oznaczeń i objaśnień do tabel

C_s , C_{K1} , C_{K2} , C_{01} , C_{02} , C_0 — Stężenie substancji rozpuszczonej odpowiednio w wodzie: surowej, koncen-

tracie po I° RO, koncentracie po II° RO, wodzie od I° RO, wodzie odsolonej po II° RO i wodzie odsolonej zmieszanej, g/m³,

Q_s , Q_{K1} , Q_{K2} , Q_{01} , Q_{02} , Q_0 — przepływ, odpowiednio: wody surowej, koncentratu po I° RO, koncentratu po II° RO, wody odsolonej po I° RO, wody odsolonej po II° RO i wody odsolonej zmieszanej, m³/h,

SR — stopień rozdziału,

SZ — stopień zateżnienia koncentratu,

SW — stopień odzysku wody odsolonej, %,

R — stopień usunięcia substancji rozpuszczonej, %,

J_1 , J_2 , J_0 — przepływ objętościowy wody przez membranę, odpowiednio w I° RO, w II° RO i średni w całej instalacji, m³/m²d,

F_1 , F_2 — powierzchnia membran w I° i II° RO, m²,

p_s , p_{K1} , p_{K2} — ciśnienie, odpowiednio: wody surowej, koncentratu po I° RO i koncentratu po II° RO, MPa,

p_1 , p_2 , p — średnie ciśnienie, odpowiednio w I° RO, II° RO i całej instalacji, MPa.

Stopnie rozdziału

$$SR_1 = \frac{C_s}{C_{01}}; \quad SR_2 = \frac{C_s}{C_{02}}; \quad SR_3 = \frac{C_s + C_{K1}}{2 C_{01}};$$

$$SR_4 = \frac{C_{K1} + C_{K2}}{2 C_{02}}; \quad SR_5 = \frac{C_{K1}}{C_{02}};$$

$$SR_6 = \frac{C_s}{C_{01} \cdot \frac{SW_1}{SW} + C_{02} \cdot \frac{SW - SW_1}{SW}}$$

$$SZ_1 = -\frac{C_{K1}}{C_s}; \quad SZ_2 = -\frac{C_{K2}}{C_s}; \quad SZ_3 = -\frac{C_{K2}}{C_{K1}}$$

Stopnie odzysku wody

$$SW = \frac{Q_s - Q_K}{Q_s} \cdot 100 = \frac{Q_0}{Q_s} \cdot 100, \%$$

$$SW_1 = \frac{Q_{01}}{Q_s} \cdot 100, \%; \quad SW_2 = \frac{Q_{02}}{Q_{K1}} \cdot 100, \%;$$

$$SW_3 = SW - SW_1 = \frac{Q_0 - Q_{01}}{Q_s} \cdot 100, \%$$

Stopień usunięcia substancji rozpuszczonej

$$R = \left(1 - \frac{1}{SR} \right) \cdot 100, \%$$

Przepływy objętościowe

$$J_1 = \frac{Q_{01}}{F_1}; \quad J_2 = \frac{Q_{02}}{F_2}; \quad J = \frac{Q_0}{F_1 + F_2}$$

Ciśnienia

$$p_1 = \frac{p_s + p_{K1}}{2}; \quad p_2 = \frac{p_{K1} + p_{K2}}{2}; \quad p = \frac{p_s + p_{K2}}{2}$$

A. Bilyk, R. Szpadt

On the operation of a system for brackish water desalination by reverse osmosis

The following relationships were analyzed: working pressures and volume flux through the membranes were related to the temperature of the feed; working pressures were examined as a function of chloride concentration in raw water, and the degree of separation was related to working pressures and volume flux. The relations in question show a linear plot in the investigated ranges of temperature, dissolved solids concentration and technological conditions. It has been found that the ever proceeding membrane aging accounts for an increased volume flux of desalted water, and for a relatively low removal (78.2 to 80.1%) of dissolved solids, specifically chlorides.