

РЕШЕНИЕ ПРОБЛЕМЫ «СУЛЬФАТНОГО БАРЬЕРА»

С.Д. Угрюмова, П.П. Шориков, Дальрыбвтуз, Владивосток

Решение проблемы «сульфатного барьера» является ключом к существенному повышению технико-экономических показателей термического метода обессоливания скважинной воды. В этом плане наиболее эффективной следует признать технологию глубокого умягчения скважинной водой Na-катионированием с развитой регенерацией.

Значительное сокращение расходов природной воды можно достичь за счет включения в схему водопотребления берегового предприятия опреснительного комплекса. Наибольшее использование при получении пресной воды из скважинной высокоминерализованной находит термическая дистилляция. Одним из основных недостатков термического обессоливания скважинных вод является отложение накипи на поверхности нагрева теплообменного оборудования. Предотвращение карбонатной и магниевой накипи затруднений не вызывает. Главной проблемой является предотвращение сульфатной накипи, которая не растворяется ни в воде, ни в кислотах.

Поэтому во избежание полного вывода из строя теплообменного оборудования дистилляция в ущерб технико-экономическим показателям установок ведется в режиме ниже «сульфатного барьера», т.е. испарение проводят при низких температурах и кратностях упаривания, не допуская повышения концентрации сульфата кальция в рассолах выше предельной его растворимости.

Решение проблемы «сульфатного барьера» является ключом к существенному повышению технико-экономических показателей термического метода обессоливания скважинной воды. В этом плане наиболее эффективной следует признать технологию глубокого умягчения скважинной воды Na-катионированием с развитой регенерацией.

Умягчение скважинной воды, т.е. выведение ионов жесткости Ca^{2+} и Mg^{2+} , делает возможным использование ее для подготовки добавочной воды в промышленных котельных предприятий.

Подготовка добавочной воды для промышленных котельных береговых предприятий из умягченной скважинной воды требует снижения жесткости последней до 20-30 мг-экв/кг. С этой целью разработана принципиальная схема умягчения (рис. 1), включающая две стадии: предварительное умягчение и глубокое умягчение.

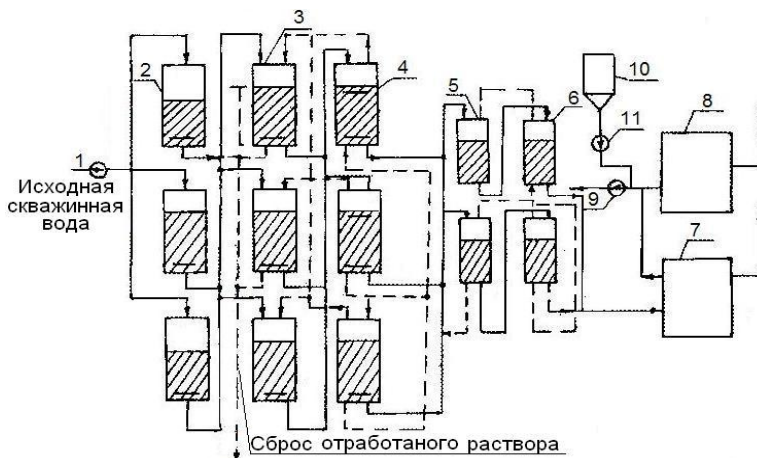


Рис. 1. Принципиальная схема умягчения воды

Предварительное умягчение осуществляется на блоке фильтров 3 и 4, а фильтр 2 выполняет функцию механического фильтра.

В качестве загрузочного материала механического фильтра используется антрацит. На-катионитных фильтров 3 и 4 – катионит КУ-2, На-катионитных фильтров 5 и 6 – сульфуголь.

По конструкции На-катионитные фильтры 3, 5 и 6 – прямоточные, 4 – противоточный [1].

Технологическая схема трехблочная по фильтрам предварительного умягчения и двухблочная по фильтрам доумягчения. Для выработки умягченной воды в количестве $1500 \text{ м}^3/\text{сут}$ необходима установка фильтра 2, 3 и 4 диаметром 3,4 м с высотой загрузки катионита КУ-2 в фильтрах 3 и 4-3,3 м. Фильтры 5 и 6 с диаметром 2,6 м необходимо загрузить сульфугоглями на высоту $2 \div 2,5 \text{ м}$.

При умягчении два блока стадии предварительного умягчения работают параллельно на один блок стадии доумягчения. Одновременно оставшиеся блоки должны совместно регенерироваться. После завершения регенерации блок предварительного умягчения включается в работу с новым блоком, вновь совместно регенерируется блок доумягчения. Необходимо отметить, что такая «скользящая» схема несколько сложна и обусловлена стремлением уменьшить число фильтров стадии доумягчения. Если конкретные условия позволяют, то для упрощения схемы можно предусмотреть не два, а три блока доумягчения. Тогда вся установка работает по схеме: два блока в работе, один в резерве.

Объем бака продвучной воды принимается с расчетом 25 % запаса – 80 м (кратность упаривания принимается равной 4). Объем

бака умягченной воды принимается из условия 3-часового запаса 120-150 м.

С учетом высокой коррозионной агрессивности минерализованных вод обвязку фильтров необходимо предусмотреть из полиэтиленовых труб, а в качестве Na-катионитных фильтров использовать H-катионитные фильтры типовой конструкции, [1]. С целью снижения тепловых затрат предложено в отопительных котельных с паровыми котлами осуществлять обессоливание на тепловом потреблении, для чего разработана технологическая схема, предусматривающая включение испарителей опреснительной установки между котлом и подогревателями сетевой воды с питанием испарителей умягченной водой.

При этом термическое обессоливание осуществляется за счет использования перепада давления между котлом и сетевыми подогревателями. Обеспечивается отпуск тепла и опресненной воды. Котел работает на собственном конденсате.

Схема (рис. 2) отличается тем, что при аналогичной схеме включения испарителей умягченная вода используется как для питания испарителей, так и для котла. Оценка возможности максимальной выработки скважинной воды на тепловом потреблении показала, что при средних нормах расхода тепла на душу населения суточная выработка скважинной воды составляет 580 л/сут для зимнего режима и 240 л/сут для летнего режима, т.е. даже в летнем режиме выработка пресной воды соответствует современным нормам водоснабжения.

Рабочая обменная емкость катионита КУ-2 в фильтрах периодического действия с достаточной для практических расчетов точностью может быть рассчитана по формуле:

$$E = 1942 + 6,63C_{Ca} - 2,19C_{Mg} - 8,38C_O + + 5,0G - 37,1V + \quad (1)$$

$$+ 0,00647C_O^2 - 0,0103G^2 - 0,0343C_{Mg}G + 0,073C_OV, (\text{г - экв})/\text{м}^3 ,$$

ω где C_{Ca} , C_{Mg} и C_O – показатели качества исходной воды, C_{Ca} – концентрация ионов кальция (10-50 мг-экв/л), C_{Mg} – концентрация ионов магния (20-120 мг-экв/л), C_O – сумма катионов (150-450 мг-экв/л), G – удельный расход соли на регенерацию катионита (100-300 кг/м³), V – скорость фильтрования умягченной воды (5-25 м/ч). Средняя относительная погрешность уравнения составляет 5 % [2].

Нами испытан новый способ регенерации сульфогугля концентратом умягченной воды с содержанием продуктов термолитиза бикарбонат-ионов. Установлено, что он обеспечивает снижение остаточной жесткости воды до 5 мкг-экв/л при сумме катионов исходной воды 300 мг-экв/л и 20 мкг-экв/л при сумме катионов 550 мг-экв/л, что в среднем в 20 раз меньше, чем при обычном способе регенерации. Это открывает перспективы для широкого использования минерализованных вод после умягчения.

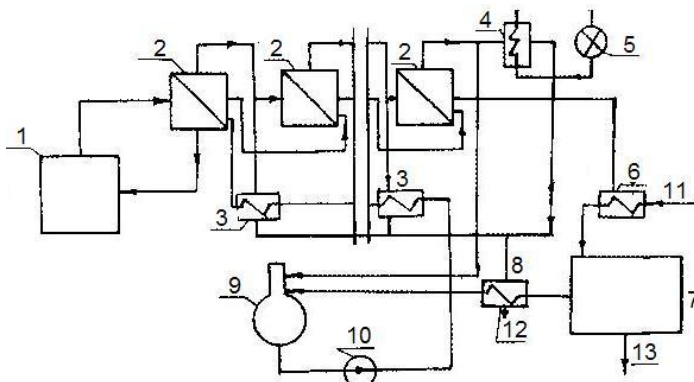


Рис. 2. Принципиальная схема промышленной установки: 1 – котел, 2 – испарители, 3 – подогреватели испарителей, 4 – подогреватель сетевой воды, 5 – потребитель тепла, 6 – подогреватель исходной воды, 7 – узел умягчения исходной воды, высокоминерализованной, 8 – подогреватель умягчения воды, 9 – деаэрактор, 10 – питательный насос, 11 – исходная вода, 12 – умягченная вода (опресненная), 13 – концентрат исходной воды (сбросной регенерационный раствор Na – катионитных фильтров)

Методом математического планирования эксперимента получено уравнение регрессии для расчета обменной емкости сульфогля (E) в зависимости от суммы катионов исходной воды – C_o (150-550 мг-экв/л), жесткости доумягчаемой воды – Ж (0,5-3 мг-экв/л), удельного расхода соли на регенерацию – G (400-1200 кг/м³), концентрации регенерационного раствора – C (6-10 %) и скорости воды – V – (5-25 м/ч):

$$\begin{aligned}
 E = & 167 + 28,47Ж - 0,446C_o - 0,013G - 3,22V - 4,8Ж^2 \\
 & + 0,00046C_o^2 - 0,000038G^2 - 0,04892ЖC_o + 0,6792ЖV \\
 & - 0,0144ЖG - 0,004413C_oC_{Na} - 2,85C_{Na} + 0,00358C_oV \\
 & + 0,005506GC_{Na}, (г - экв) / м^3.
 \end{aligned} \quad (2)$$

Погрешность уравнения не превышает 4,7 %. Оно рекомендуется для расчета фильтров вторых ступеней катионирования.

Для представления зависимости рабочей обменной емкости катионита КУ-2 и сульфогля от жесткости доумягчаемой воды $E_d = f(Ж_d)$ в явном виде проведены эксперименты, в которых исходя из условия $C_{Na}^+ + C_{Mg}^{2+} = 215$ (мг-экв/л, от 2 до 35 (мг-экв/л) изменялась магниевая жесткость доумягчаемой воды и определялись рабочая и равновесная обменные емкости катионита КУ-2 и сульфогля. Для регенерации использовался свежий раствор – концентрат натриевых солей концентрацией 13-14 % и жесткостью 0,3-0,5 мг-экв/л. Опыты

проводились по прямоточной схеме на динамической колонке диаметром 18 мм при высоте слоя загрузки 2 м. Результаты опытов представлены на рис. 3.

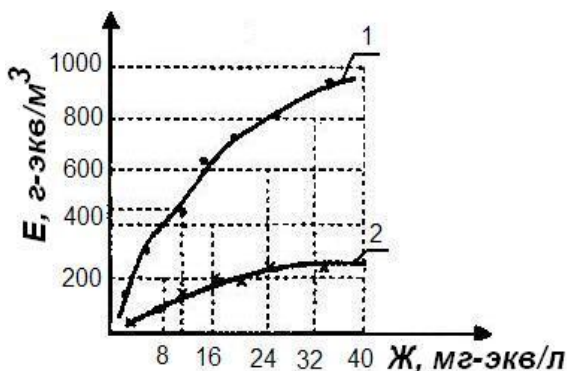


Рис. 3. Зависимость рабочей обменной емкости катионита от жесткости доумягченной воды, мг-экв/л: 1 — • — КУ-2; 2-----х-----сульфоуголь

Для описания этой зависимости методом выравнивания была предложена следующая формула (КУ-2):

$$E_d = AЖ_d^B, \quad (3)$$

где A и $Ж$ — эмпирические коэффициенты, определяемые методом наименьших квадратов.

Получены следующие значения коэффициентов: $A = 113$, $B = 0,62$.
 Средняя относительная погрешность формулы составляют 4,1 %.
 Основные схемы умягчения, исследованные в лабораторных условиях, представлены на рис. 4.

В таблице приведены данные по остаточной жесткости, полученные при оптимальных условиях организации процесса по отдельным схемам умягчения [2].

Анализ показывает, что по всем схемам умягчения, за исключением первых двух, достигаемая глубина умягчения позволяет подвергнуть умягченную воду предельному выпариванию (до 250+350 г/л) без опасности образования сульфатной накипи, т.е. практически полностью снять ограничения по температуре испарения и кратности упаривания, принятые в обычных испарительных установках.

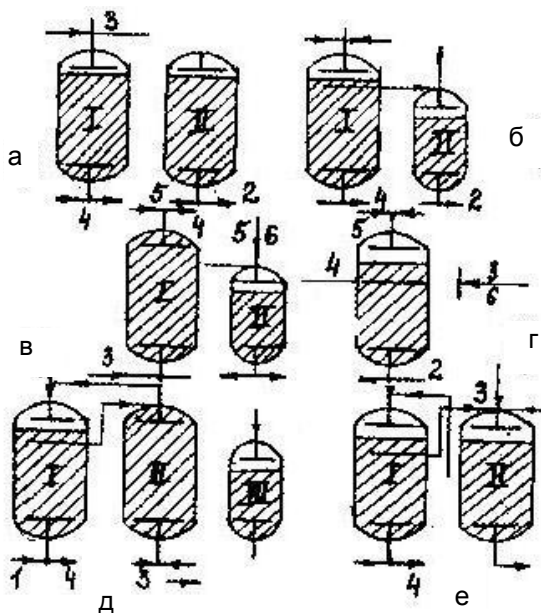


Рис. 4. Схема включения фильтров: а – двухкамерная; б, в – ступенчато-противоточная; г – двухпоточно-противоточная; д – трехступенчатая; е – двухступенчатая; 1 – морская вода; 2 – умягченная вода; 3 – отработавший раствор; 4 – сбросной отработавший раствор; 5 – свежий регенерационный раствор; 6 – отмывка; 7 – досмывка морской водой

Данные по остаточной жесткости

№ п/п	Схема умягчения	Остаточная жесткость, мг-экв/л	
		общая	кальциевая
1	Противоточное катионирование в фильтрах параллельно-точной конструкции	0,8–0,9	0,15–0,25
2	Противоточное катионирование в двухкамерных фильтрах	0,3–0,4	0,08–0,15
3	Противоточное катионирование в фильтре противоточной конструкции (регенерация снизу)	0,2–0,25	0,02–0,05
4	Ступенчато-противоточное катионирование с оптимальным соотношением объемов	0,02–0,03	0,002–0,003
5	Двухпоточно-противоточное катионирование	0,04–0,06	0,002–0,003
6	Двухступенчатое катионирование с двухпоточно-противоточным фильтром второй ступени	0,03–0,05	0,002–0,003
7	Трехступенчатое катионирование	0,015–0,02	0,002–0,003

Библиографический список

1. *Угрюмова С.Д., Шориков П.П.* Сравнительный анализ работы фильтров с зернистой загрузкой: Сб. «Международные чтения». Владивосток: ДВГТУ, 2005.

2. *Угрюмова С.Д., Кучеренко Л.В.* Ресурсосберегающие технологии на основе использования вторичных материалов: Сб. науч. тр. Владивосток: ФГУП Тинро-центр, 2003.