

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ УКРАИНЫ**  
**ХАРЬКОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**  
**ГОРОДСКОГО ХОЗЯЙСТВА имени А. Н. БЕКЕТОВА**

**Т. С. АЙРАПЕТЯН**

**И. Н. ЧУБ**

**ВОДОПОДГОТОВКА**  
**НА ПРЕДПРИЯТИЯХ ТЕПЛОЭНЕРГЕТИКИ**  
**С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ Na-КАТИОНИТОВЫХ**  
**ФИЛЬТРОВ**

**МОНОГРАФИЯ**

**Харьков**  
**ХНУГХ им. А. Н. Бекетова**  
**2020**

УДК 628.164.081.312.32:628.34

А36

**Авторы:**

**Т. С. Айрапетян** – кандидат технических наук, доцент кафедры водоснабжения, водоотведения и очистки вод Харьковского национального университета городского хозяйства имени А. Н. Бекетова;

**И. Н. Чуб** – кандидат технических наук, доцент кафедры водоснабжения, водоотведения и очистки вод Харьковского национального университета городского хозяйства имени А. Н. Бекетова

**Рецензенты:**

**С. М. Эпоян** – профессор, доктор технических наук, заведующий кафедрой водоснабжения, канализации и гидравлики Харьковского государственного технического университета строительства и архитектуры;

**В. Й. Прогульний** – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой водоснабжения Одесской государственной академии строительства и архитектуры

Рекомендовано к печати

Ученым советом ХНУГХ им. А. Н. Бекетова,  
протокол № 2 от 27.09.2019 г.

**Айрапетян Т. С.**

А36 Водоподготовка на предприятиях теплоэнергетики с использованием Na-катионитовых фильтров : монография / Т. С. Айрапетян, И. Н. Чуб; Харьков. нац. ун-т гор. хоз-ва им. А. Н. Бекетова. – Харьков : ХНУГХ им. А. Н. Бекетова, 2020. – 146 с.

ISBN 978-966-695-376-9

В монографии освещены научные подходы для решения проблем водоподготовки на предприятиях теплоэнергетики с использованием Na-катионитовых фильтров. Монография рекомендована для научных и инженерно-технических работников, проектировщикам, а также может быть полезна студентам специальностей 192 – Строительство и гражданская инженерия и 194 – Гидротехническое строительство, водная инженерия и водные технологии.

УДК 628.164.081.312.32:628.34

© Т. С. Айрапетян, И. Н. Чуб, 2020

ISBN 978-966-695-376-9

© ХНУГХ им. А. Н. Бекетова, 2020

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
1 ИСПОЛЬЗОВАНИЕ Na-КАТИОНИТОВЫХ ФИЛЬТРОВ ДЛЯ ВОДОПОДГОТОВКИ ПРЕДПРИЯТИЙ ТЕПЛОЭНЕРГЕТИКИ.....	6
1.1 Значение водоподготовки для системы водоснабжения предприятий теплоэнергетики.....	6
1.2 Методы подготовки воды на предприятиях теплоэнергетики...	8
1.3 Ионообменное оборудование, применяемое для водоподготовки на ТЭС.....	14
1.3.1 Современные представления об ионном обмене.....	14
1.3.2 Основные типы ионообменных аппаратов.....	25
1.4 Существующие методы расчета ионообменных фильтров.....	45
1.4.1 Общая характеристика инженерных методов расчета ионообменных фильтров водоподготовки.....	50
1.4.2 Применение ЭВМ для расчета ионообменных процессов водоподготовки на основе существующих алгоритмов.....	53
1.5 Сокращение и переработка сточных вод Na-катионитовых фильтров.....	55
2 ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ПРОЦЕСС УМЯГЧЕНИЯ ВОДЫ.....	66
2.1 Особенности процесса умягчения на Na-катионитовых фильтрах с неподвижным слоем, формирование рабочей зоны.....	66
2.2 Распределение концентрации вещества внутри рабочей зоны.....	69
3 ЗАМКНУТЫЙ ЦИКЛ ВОДОСНАБЖЕНИЯ УСТАНОВОК ВОДОПОДГОТОВКИ С Na-КАТИОНИТОВЫМИ ФИЛЬТРАМИ	73
3.1 Метод обработки сточных вод Na-катионитовых фильтров для повторного использования .....	73
3.2 Влияние перемешивания на интенсификацию процесса умягчения воды, кристаллизацию карбоната кальция и флокуляцию взвешенных веществ.....	81
3.3 Определение величин градиента скорости и гидравлической крупности взвешенных веществ.....	83
3.4 Сооружения для совместной очистки сточных вод от технологических процессов водоподготовки.....	91
3.5 Усовершенствованная схема водоснабжения установок водоподготовки с Na-катионитовыми фильтрами.....	96
4 МЕТОД РАСЧЕТА Na-КАТИОНИТОВОГО ФИЛЬТРА.....	103
4.1 Способ учета неравновесных условий умягчения в Na-катионитовом фильтре.....	103
4.2 Математическая модель умягчения воды в неравновесных условиях.....	106

4.3 Алгоритм расчета рабочих параметров Na-катионитового фильтра.....	111
4.4 Применение разработанного метода расчета для определения рациональных рабочих параметров катионитового фильтра.....	115
4.5 Сравнительная характеристика разработанного метода расчета Na-катионитового фильтра .....	125
4.6 Программный комплекс для расчета рациональных рабочих параметров Na-катионитовых фильтров.....	129
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	133
СПИСОК ИСТОЧНИКОВ.....	135

## ВВЕДЕНИЕ

Энергетика – это ключевая стратегическая отрасль, обеспечивающая устойчивое развитие любой страны, и в то же время – один из источников неблагоприятного воздействия на окружающую природную среду.

Предприятия теплоэнергетики (ТЭЦ, ТЭС) являются одними из наиболее крупных потребителей воды. Они характеризуются большим количеством сточных вод и загрязнений, которые являются опасными для окружающей природной среды.

Сточные воды тепловых электростанций образуются в технологическом процессе ТЭС, в частности: от водоподготовительных установок, от продувки замкнутых технологических контуров, от систем гидрозолоудаления. Сброс неочищенных сточных вод в окружающую природную среду приводит к росту минерализации и загрязнению природных вод. Применяемые технологии для очистки сточных вод требуют усовершенствования практически на большинстве предприятий теплоэнергетики. Поэтому усовершенствование технологии водоподготовки и сокращение сточных вод остается актуальной задачей.

Данная монография посвящается проблеме сокращения сточных вод от Na-катионитовых установок водоподготовительного оборудования. В монографии авторами предлагается комплексное решение проблем Na-катионитовых фильтров (водоподготовки): а именно сокращение их сточных вод и эксплуатационных расходов (воды и реагентов на собственные нужды).

В первой главе этой работы рассмотрены существующие методы переработки и повторного использования сточных вод Na-катионитовых фильтров, проанализированы их методы расчета. Так же в работе приведены факторы, влияющие на процесс умягчения воды внутри фильтра и формирование рабочей зоны. Обоснована технология замкнутого цикла водоснабжения установок с Na-катионитовыми фильтрами и предложена методика их расчета на основе разработанного программного комплекса.

Предложенные в работе технические решения для создания замкнутого цикла умягчения воды водоподготовительных установок (ВПУ) позволяют сократить расход воды и реагентов на собственные нужды фильтров и сброс загрязненных сточных вод в водные объекты.

# **1 ИСПОЛЬЗОВАНИЕ Na-КАТИОНИТОВЫХ ФИЛЬТРОВ ДЛЯ ВОДОПОДГОТОВКИ ПРЕДПРИЯТИЙ ТЕПЛОЭНЕРГЕТИКИ**

## **1.1 Значение водоподготовки для системы водоснабжения предприятий теплоэнергетики**

Вода является теплоносителем, применяемым на тепловых электростанциях в их системах и установках теплоснабжения. Поэтому системы водоподготовки и очистки воды являются важным элементом предприятий теплоэнергетики, т.к. от качества воды, поступающей на питание котлов, напрямую зависит надёжность и эффективность их работы.

Качественная подготовка воды, используемой в теплоэнергетической отрасли, должна обеспечивать надёжную работу оборудования и уменьшение сброса экологически опасных веществ в биосферу.

Расходы воды на теплоэлектростанциях могут достигать, в зависимости от их мощности, до 100 м<sup>3</sup>/с. Отработанный пар после паровых турбин конденсируется, а конденсат снова используется для получения пара высокого давления. Расход воды на ТЭС зависит от ее типа, единичной мощности турбин и параметров пара, вида применяемого топлива и района размещения, специфики работы внешних потребителей тепловой энергии.

На ТЭС вода расходуется на питание и продувку котлов, охлаждение конденсаторов паровых турбин, масло- и воздухоохладителей, подшипников и других механизмов, на золоудаление и т. п.

Основное количество воды (85–95 %) используется для конденсации отработанного пара в конденсаторах турбин. Остальные 5–15 % объема воды расходуются так: 3–8 % – на охлаждение масла и воздуха, 0,2–0,8 % – на восполнение потерь пара в основном паротурбинном цикле и подпитку теплосети, 2–5 % на удаление золы и шлака, а также на вспомогательные процессы, связанные с промывкой и регенерацией Na – катионитовых фильтров [1-3].

Помимо охлаждающих систем в теплоэнергетике имеются потребители химически обработанной воды, которые предъявляют к ней свои требования (согласно установленным нормативам). К таким потребителям воды относятся паровые котлы, испарители, парообразователи, тепловые сети с закрытой или открытой системой теплоснабжения (включая водогрейные котлы) [1–5].

Оборудование ТЭЦ должно эксплуатироваться без образования отложений на поверхностях нагрева [2]. Такие отложения образуются из примесей и растворенных солей, поступающих с водой, поэтому исходная вода подвергается специальной физико-химической обработке [4].

Типичная схема обращения воды в рабочем цикле ТЭЦ [4] приведена на рисунке 1.1.

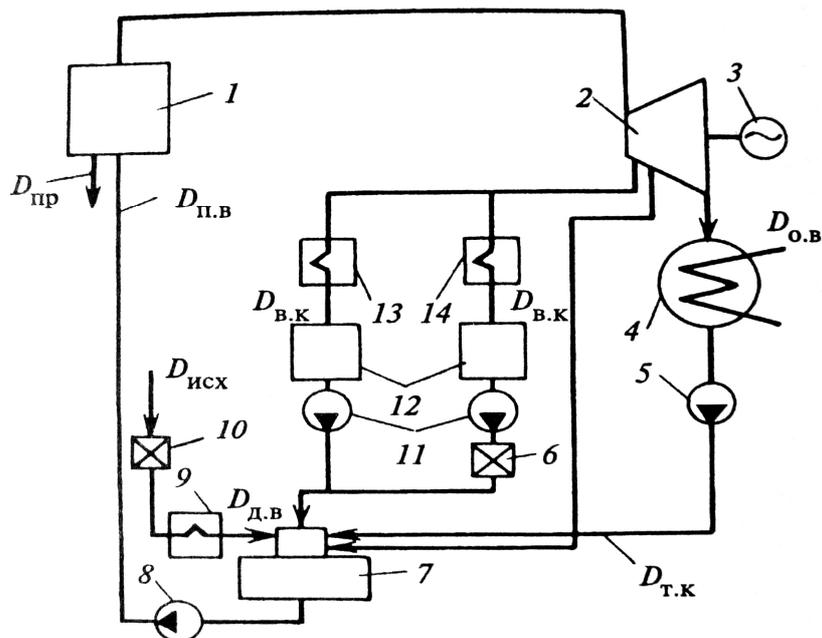


Рисунок 1.1– Принципиальная схема обращения воды в цикле ТЭЦ:  
 1 – котел; 2–турбина с отборами пара для нужд производства и теплофикации; 3 – электрогенератор; 4 – конденсатор;  
 5 – конденсатный насос; 6 – установка очистки возвратного загрязненного производственного конденсата; 7– деаэратор;  
 8 – питательный насос; 9 – подогреватель добавочной воды;  
 10 – ВПУ; 11– насосы возвратного конденсата;  
 12 – баки возвратного конденсата; 13 – теплофикационный потребитель пара; 14 – производственный потребитель пара

В качестве исходного сырья на водоподготовительной установке, а также для других целей на ТЭЦ используется природная (техническая) вода ( $D_{исх}$ ).

Добавочная вода ( $D_{д.в.}$ ) направляется в контур для восполнения потерь пара и конденсата после обработки с применением физико-химических методов очистки.

Турбинный конденсат ( $D_{т.к.}$ ) – основная составляющая питательной воды.

Возвратный конденсат ( $D_{в.к.}$ ) от внешних потребителей пара используется после очистки от внешних загрязнений. Он является составной частью питательной воды.

Питательная вода ( $D_{п.в.}$ ), подаваемая в котлы, представляет собой смесь турбинного и возвратного конденсата, добавочной воды, а также конденсата регенеративных подогревателей.

Продувочная вода ( $D_{пр}$ ) – выводимая из котла, парогенератора или реактора вода на очистку или в дренаж для поддержания в испаряемой воде заданной концентрации примесей. Состав и концентрация примесей в котловой и продувочной водах одинаковы.

Охлаждающая или циркуляционная вода ( $D_{o.в.}$ ) используется для конденсации отработанного пара.

Подпиточная вода подается в тепловые сети для восполнения потерь циркулирующей в них воды.

На промышленных ТЭЦ, отпускающих пар на различные технологические нужды предприятий, существуют также внешние потери пара и конденсата, поэтому количество добавочной воды на таких ТЭЦ может достигать 10–50 % количества генерируемого пара [4].

Водоподготовительные установки ВПУ служат для восполнения пароводяных потерь потребителей пара и теплосети. Производительность ВПУ (количество обработанной воды) зависит от размера потерь пароводяного цикла ТЭЦ, невозврата конденсата потребителями пара, потерь теплосети и определяется нормами технологического проектирования тепловых электростанций [2].

## 1.2 Методы подготовки воды на предприятиях теплоэнергетики

Методы обработки воды и возможность использования ее в системах оборотного водоснабжения зависят, прежде всего, от требований, которые предъявляются к качеству воды, используемой в этих системах [3, 6–8]. Для обеспечения работы тепловых электростанций, на которых используются котлы высокого (давление до 10 МПа) и сверхвысокого давления (давление 17–22 МПа), в отличие от других технических потребителей воды, им необходима обессоленная вода.

Получение водяного пара при высокой температуре обеспечивается в паровых котлах высокого давления, поэтому растворенные соли, содержащиеся в питательной воде даже в незначительном количестве (например, общая жесткость менее 3 мкг/кг), могут привести к аварийному состоянию котельных агрегатов и к выходу их из строя. Состояние пара характеризуется такими термодинамическими параметрами, как давление (Па, МПа), удельный объем ( $\text{м}^3/\text{кг}$ ), температура ( $^{\circ}\text{C}$ , К), энтальпия (кДж/кг), внутренняя энергия (кДж/кг), энтропия (кДж/кг), степень перегрева и степень сухости.

В зависимости от начальных параметров пара (давления и температуры) различают установки низких, средних, высоких, докритических, критических, сверхкритических параметров пара (табл. 1.1).

Таблица 1.1 – Классификация параметров пара в зависимости от начальных давления и температуры

Параметры пара	Давление, МПа	Температура, $^{\circ}\text{C}$
Низкие	менее 1,3	200-330
Средние	5	420-450
Высокие	9	480-535
Докритические	13	540
Сверхкритические	24	540

Несколько другие требования предъявляются к качеству воды, используемой в основном энергетическом цикле (питательной воде). Такая вода должна быть освобождена от взвешенных веществ, солей жесткости и растворенного кислорода [1, 9–11]. Так, например, показатели качества питательной воды котлов с естественной и многократной циркуляцией производительностью 0,7 т/ч и более не должны превышать или выходить за пределы значений, указанных в таблице 1.2 – для газотурбинных котлов, в таблице 1.3 – для водотрубных котлов с рабочим давлением пара 10 МПа (100 кгс/см<sup>2</sup>).

Таблица 1.2 – Нормы качества питательной воды паровых газотурбинных котлов

Показатель	Для котлов, работающих	
	на жидком топливе	на других видах топлива
Прозрачность по шрифту, см, не менее	40	20
Общая жесткость, мкг-эквк/кг	30	100
Содержание растворенного кислорода (для котлов с паропроизводительностью 2 т/ч и более), мкг/кг	50	100

Таблица 1.3 – Нормы качества питательной воды водотрубных котлов с естественной циркуляцией и рабочим давлением пара 10 МПа

Показатель	Для котлов, работающих	
	на жидком топливе	на других видах топлива
Общая жесткость, мкг-эквк/кг	1	3
Содержание соединений железа, (в пересчете на Fe) мкг/кг	20	30
Содержание растворенного кислорода, мкг/кг	10	10
Значение рН при 25 °С	9,1±0,1	9,1±0,1
Содержание нефтепродуктов	0,3	0,3

Показатели качества питательной воды для других типов котлов различного давления приведены в справочной литературе [2, 3, 8].

Таким образом, чтобы удовлетворить требования к качеству воды всех потребителей, необходимо подвергнуть ее специальной физико-химической обработке.

В настоящее время на предприятиях теплоэнергетики, в зависимости от качества исходной и требований к добавочной воде, применяются различные схемы водоподготовительных установок (далее – ВПУ). В общем виде все они предусматривают предочистку воды от механических

примесей и химическую обработку воды (умягчение и обессоливание при помощи ионного обмена) для приведения качества воды в соответствие с требованиями потребителей по жесткости, щелочности и общему солесодержанию.

Предварительная подготовка воды, перед ее обработкой ионным обменом является необходимой стадией технологического процесса. Предварительная очистка воды от механических примесей методом осаждения позволяет удалить большую часть примесей, находящихся в грубодисперсном или коллоидном состоянии. На этой стадии в качестве сооружений для обработки воды применяются отстойники, осветлители и механические фильтры. Для улучшения процессов осаждения и осветления обрабатываемой воды применяется коагуляция.

Часто этот процесс совмещают с известкованием воды, что обеспечивает снижение жесткости и щелочности. При совмещении процессов коагуляции и известкования в качестве коагулянтов используют сернокислое железо (железный купорос)  $\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и хлорное железо  $\text{FeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  [4–8].

На заключительном этапе химической обработки воды используют:

- умягчение – удаление из воды солей кальция и магния, которые обуславливают жесткость;
- обессоливание – удаление из воды растворенных солей;
- обескремнивание (удаление из воды кремниевой кислоты и ее солей);
- дегазацию – удаление из воды газов, в первую очередь, кислорода и свободной углекислоты;
- стабилизационную обработку воды (химическую обработку с целью уменьшения коррозионных свойств воды и предотвращения выпадения солей).

Умягчением воды называют процессы, приводящие к понижению концентрации кальциевых и магниевых солей. В практике водоподготовки наиболее распространены следующие методы умягчения воды [1, 5, 12–13]:

1. Реагентные, при которых находящиеся в воде ионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  связываются различными реагентами в практически нерастворимые и легко удаляемые соединения с последующим их отделением в осветлителях, отстойниках и осветлительных фильтрах.

2. Термические, основанные на осаждении ионов кальция и магния в виде нерастворимых соединений, образующихся в результате нагревания воды до температуры выше  $100\text{ }^\circ\text{C}$ .

3. Ионообменные, основанные на фильтровании умягчаемой воды через специальные материалы, обменивающие входящие в их состав ионы  $\text{Na}^+$ ,  $\text{H}^+$  на ионы  $\text{Ca}^{2+}$  или  $\text{Mg}^{2+}$ , содержащиеся в воде.

Выбор того или иного метода снижения солей жесткости определяется качеством исходной воды, необходимой глубиной умягчения и технико-экономическими соображениями.

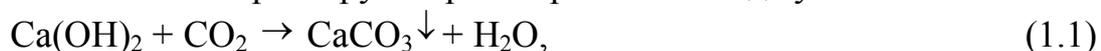
В качестве реагентов для умягчения воды применяют известь, кальцинированную соду, едкий натр и другие вещества. Реагентное умягчение воды производят как без ее подогрева, так и с подогревом. В зависимости от используемого реагента различают известковый, известково-содовый, едко-натриевый, фосфатный и бариевый способы умягчения.

Одним из наиболее дешевых реагентов является известь. Умягчение воды известкованием (декарбонизация) применяется при высокой карбонатной и низкой некарбонатной жесткости, а также в случае, когда не требуется удалять из воды соли некарбонатной жесткости.

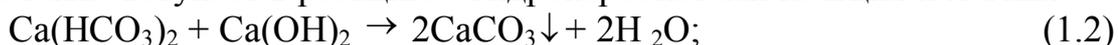
Чаще всего применяется известково-содовый метод, при котором из воды удаляется основная масса солей временной (карбонатной) и постоянной (некарбонатной) жесткости.

Сущность известково-содового метода умягчения сводится к следующим процессам.

Гашеная известь реагирует с растворенным в воде углекислым газом:



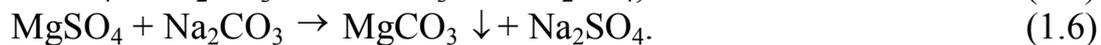
а также вступает в реакцию с гидрокарбонатами кальция и магния:



При избытке извести карбонат магния взаимодействует с ней, образуя гидроксид магния, который выпадает в осадок:



Удаление солей некарбонатной жесткости происходит следующим образом:



Полностью устранить жесткость этим методом не удастся из-за некоторой растворимости  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{Mg(OH)}_2$ , поэтому он применяется лишь для относительно неглубокого умягчения (до 1,4–1,8 мг-экв/л). При применении подогрева и введении некоторого избытка реагентов (10-20%) конечная жесткость может быть снижена до 0,35–1 мг-экв/л.

В процессе реагентного умягчения воды образуются взвешенные вещества, состоящие в основном из нерастворимых соединений солей жесткости, выпадающие в осадок. Для удаления этих веществ применяются осветлители и механические фильтры.

Реагентным методом можно снизить общую жесткость воды до 0,4–0,8 мг-экв/л. Чем выше температура обрабатываемой воды, тем более низкую жесткость воды можно получить этим методом. Более глубокое умягчение воды достигается путем применения ионного обмена.

В технологии реагентного умягчения воды используют аппаратуру для приготовления и дозирования реагентов, смесители, тонкослойные отстойники или осветлители, фильтры и установки для стабилизационной

обработки воды.

Эффективным для умягчения воды известковым или известково-содовым методами является вихревой реактор (спирактор напорный или открытый). Вихревой реактор представляет собой железобетонный или стальной корпус, суженный книзу (угол конусности 15–20°) и наполненный примерно до половины высоты контактной массой. Скорость движения воды в нижней узкой части вихревого реактора равна 0,8–1 м/с; скорость восходящего потока в верхней части на уровне водоотводящих устройств – 4–6 мм/с.

В качестве контактной массы применяют песок или мраморную крошку с размером зерен 0,2–0,3 мм, из расчета 10 кг на 1 м<sup>3</sup> объема реактора. При винтовом восходящем потоке воды контактная масса взвешивается, песчинки сталкиваются друг с другом и на их поверхности интенсивно кристаллизуется CaCO<sub>3</sub>; постепенно песчинки превращаются в шарики правильной формы. Гидравлическое сопротивление контактной массы составляет 0,3 м на 1 м высоты. Когда диаметр шариков увеличивается до 1,2 мм, крупную, наиболее тяжелую контактную массу выпускают из нижней части реактора и загружают свежую. Вихревые реакторы не задерживают осадка, гидроксида магния, поэтому их следует применять вместе с установленными за ними фильтрами.

В технологических схемах реагентного умягчения воды с осветлителями вместо вихревых реакторов применяют вертикальные смесители [13]. В осветлителях следует поддерживать постоянную температуру, не допуская колебаний более 1°С в течение часа, поскольку возникают конвекционные токи, взмучивание осадка и его вынос. Подобную технологию применяют для умягчения мутных вод, содержащих большое количество солей магния. В этом случае смесители загружают контактной массой.

Технология обработки воды на втором этапе зависит от дальнейшего ее использования.

В технологии водоподготовки для удаления определенных ионов из воды применяют два процесса: *катионирование* – удаление катионов и *анионирование* – удаление анионов. Процессы катионирования воды могут иметь вполне самостоятельное значение (для умягчения воды), в то время как процессы анионирования применяются лишь в комплексе с катионированием (в схемах обессоливания воды). Процессы ионирования на ВПУ ТЭС осуществляются в основном на насыпных ионитных фильтрах.

Ионообменные методы основаны на способности различных веществ извлекать положительные или отрицательные ионы в обмен на эквивалентное количество других. Ионный обмен является одним из наиболее эффективных методов умягчения и обессоливания воды.

При подготовке воды для подпитки теплосети или котлов низкого давления осветленную воду, которая прошла обработку известкованием,

обычно используют Na-катионитовый метод умягчения, в процессе которого основное количество ионов кальция и магния заменяется на ионы натрия.

Процесс Na-катионирования может быть, как одноступенчатым, так и двухступенчатым. Сущность этой технологии заключается в том, что вода последовательно проходит через одну или две ступени катионита, содержащего в качестве обменных ионов катионы натрия. В этом случае в фильтрах первой ступени вода умягчается до жесткости 0,1–0,05 мг-экв/кг, при средней скорости фильтрования 15–20 м/ч, а в фильтрах второй ступени жесткость предварительно умягченной воды снижается до 0,03–0,01 мг-экв/кг [4, 6, 10].

Кроме того, в некоторых случаях воду для питания паровых котлов высокого и сверхвысокого давления необходимо подвергать обескремниванию, поскольку кремниевая кислота является основным компонентом сложных силикатных отложений (отложения образуются с катионами кальция, магния и др.). Глубина обескремнивания питательной воды для котлов зависит от их рабочего давления, температуры и конструкции. Выбор метода обескремнивания воды зависит от предъявляемых к ней требований и экономических показателей. Наиболее часто применяется магниальное обескремнивание.

Эти методы позволяют удалить только соли жесткости, а другие компоненты солесодержания (хлориды, сульфаты) остаются. Такую воду в котлы подавать нельзя, поэтому, наряду с методами умягчения, требуется также уменьшить общее солесодержание. Нормы качества воды для питания котлов, особенно высокого и сверхвысокого давления, требуют практически полного ее обессоливания. В таких случаях необходимо применять ионообменные процессы H-ОН-анионирования [6, 8, 14].

Способы ионного обмена могут применяться в различных сочетаниях в зависимости от требуемого качества очищенной воды. Выбор метода катионирования определяется в каждом конкретном случае химическим составом воды, условиями работы системы и технико-экономическим сравнением вариантов. При умягчении воды методом ионного обмена могут применяться Na-катионирование, H- и H-Na-катионирование (параллельное, последовательное или совместное).

С целью умягчения используются катионы естественного (глауконит) и искусственного происхождения, обладающие способностью обменивать катионы натрия или водорода на содержащиеся в воде катионы жесткости. К катионитам искусственного происхождения относятся сульфоугли, катиониты КУ-1, КУ-2, КУ-23 и др.

Ионообменный метод обессоливания воды заключается в последовательном пропускании воды через H-катионитовый, а затем ОН-анионитовый фильтры. В H-катионитовом фильтре содержащиеся в воде катионы, главным образом  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Na}^+$ , заменяются ионом  $\text{H}^+$  катионита. При пропускании воды после H-катионитовых фильтров через анионитовые фильтры анионы образовавшихся кислот обмениваются на

ион ОН<sup>-</sup>. В качестве анионитов применяют ионообменные смолы. Выделяющийся в процессе разложения гидрокарбонатных солей углекислый газ удаляется в дегазаторе.

Вследствие создания синтетических мембран стали применяться методы мембранной сепарации, в которых используются свойства полупроницаемости определенных мембран (проницаемы для воды и некоторых веществ, но непроницаемы для других растворенных веществ и взвешенных частиц) [15]. Эти методы являются продолжением развития методов фильтрования в направлении тонкой и тончайшей сепарации и заключаются в фильтровании жидкости через полупроницаемые мембраны, которые пропускают воду и задерживают гидратированные ионы растворенных в воде солей и молекулы органических соединений. К этим методам относят:

- микрофильтрование, при котором выделяются частицы диаметром более нескольких мкм;
- ультрафильтрация, основанная на фильтровании водных растворов органических веществ и коллоидных растворов через более крупные полупроницаемые мембраны, в процессе которого выделяются молекулы с молекулярной массой от 10 до 100 кг/моль в зависимости от используемой мембраны;
- обратный осмос (гиперфильтрация), который выделяет ионы и молекулы с молярной массой несколько сотен граммов на моль.

### **1.3 Ионообменное оборудование, применяемое для водоподготовки на ТЭС**

#### **1.3.1 Современные представления об ионном обмене**

Обработка воды методом ионного обмена основана на способности некоторых нерастворимых в воде веществ, называемых ионообменными материалами или ионитами, изменять ионный состав воды. Для этого обрабатываемая вода пропускается через фильтры. Просачиваясь через зерна ионита, вода обменивает часть ионов, растворенных в ней электролитов на эквивалентное количество ионов ионита, в результате этого изменяется ионный состав как фильтруемой воды, так и самого ионита.

Процесс ионного обмена существенно отличается от процесса адсорбции тем, что если при адсорбции происходит лишь накопление вещества, сорбируемого из раствора на поверхности какого-либо материала, то при ионном обмене сорбция из раствора ионов одного вида обязательно сопровождается переходом ранее сорбированных ионов другого вида в раствор. Таким образом, при ионном обмене ионы одного вида заменяются ионами другого.

Способность ионитов к ионному обмену объясняется их строением [16]. Любой ионит состоит из твердой основы (матрицы), на которую тем или иным способом нанесены специальные функциональные группы, способные при помещении ионита в раствор образовывать на поверхности

ионита потенциал образующих ионов, т. е. возникает заряд. Вследствие этого вокруг твердой фазы создается диффузный слой из противоположно заряженных ионов (противоионов).

Ионы диффузного слоя обладают повышенным запасом кинетической энергии и могут выходить из диффузного слоя в раствор, но при этом из раствора в диффузный слой должны переходить ионы того же знака заряда. Таким образом, ионит можно представить как твердый электролит, неподвижная часть которого представляет одну его часть, а подвижные противоионы – другую (рис. 1.2) [4, 11,15].

Ионный обмен, как любая химическая реакция, подчиняется общим термодинамическим законам равновесия [16]. Проникновение воды в зерно ионита вызывает диссоциацию ионогенных групп, которая меньше, чем в растворе, однако достаточна для того, чтобы ион мог свободно диффундировать, поэтому матрицу можно рассматривать как аналог иона в растворе электролита. Таким образом, при контакте раствора электролита с ионитом происходит ионный обмен, который протекает до достижения равновесия. Реакция протекает обратимо в эквивалентных соотношениях.

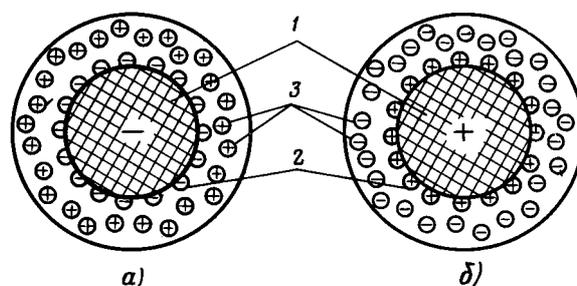


Рисунок 1.2 – Схема структуры зерна ионита:

а) – катионит, б) – анионит; 1 – матрица;  
2 – потенциалобразующие ионы; 3 – ионы

Рассмотрим такое равновесие, которое устанавливается, когда ионит, насыщенный противоионами  $A$  приводится в соприкосновение с раствором  $BУ$ . В этом случае происходит обмен ионов: часть ионов  $A$  заменяется в ионите ионами  $B$ , а часть ионов  $B$  в растворе – соответственно ионами  $A$ :



Состояние равновесия, к которому стремится система, называется ионообменным равновесием. Процесс (1.8), приводящий к установлению равновесия, является, как правило, обратимым, на что указывают двойные стрелки в уравнении. Ионный обмен, протекающий по схеме (1.8), является строго стехиометрическим процессом. Если определенное количество противоионов  $A$  покидает ионит, то в нем остается избыточный электрический заряд, который для сохранения электронейтральности компенсируется поглощением строго эквивалентного количества противоионов  $B$ . Таким образом, процесс обмена ионов сам по себе не

изменяет общую концентрацию (в эквивалентах) как в растворе, так и в ионите.

При ионном обмене большое значение имеют селективность и скорость установления ионного равновесия. При равновесии количественные соотношения противоионов  $A$  и  $B$ , способных к обмену, в ионите и в растворе обычно разные. Как правило, ионит поглощает один из противоионов и обогащается им. Это явление называется *селективностью*. Селективность – важное свойство ионита, характеризующее его способность к разделению ионов и способность селективно поглощать отдельные ионы или группы ионов из их смеси. Некоторые иониты проявляют высокую избирательность по отношению к какому-то одному иону по сравнению с другими. В этом случае говорят о специфичности ионита, которая связана с особенностями химического взаимодействия ионита с ионом.

Следовательно, реакции ионного обмена подчиняются правилам, характерным для реакций обычных электролитов, в частности правилам эквивалентности обмена ионов и обратимости этого процесса.

*Эквивалентность обмена* ионов заключается в том, что понижение концентрации какого-то иона в растворе в результате ионообменного процесса вызывает эквивалентное повышение концентрации другого иона, поступающего в раствор из ионита.

*Обратимость процесса обмена* ионов является одной из важнейших закономерностей, позволяющих экономно использовать ионообменный материал в технологических схемах. Преимущественное направление реакции ионного обмена определяется согласно закону действующих веществ. При истощении ионита можно, повысив в растворе концентрацию первоначальных обменных ионов, сдвинуть реакцию ионного обмена в направлении восстановления ионита в исходное состояние, т.е. произвести регенерацию ионита.

Положение ионообменного равновесия зависит от свойств ионита и электролитов, находящихся в растворе, их количества, концентрации раствора, а также от температуры.

Для характеристики ионообменного равновесия применяются различные физические величины или графические представления.

Для описания состояния равновесия, кроме констант ионного обмена применяют *коэффициент распределения*  $\alpha_p$  и коэффициент разделения или селективности (избирательности) –  $K_{изб}$ .

При равных зарядах обмениваемых ионов концентрационная константа равновесия и коэффициент разделения равны, а при обмене разнозарядных ионов они могут существенно различаться. Состояние равновесия системы при  $t = const$  обычно изображается графически в виде изотерм ионного обмена. Изотерма обмена обычно отражает зависимость эквивалентной доли противоиона  $A$  в ионите от его эквивалентной доли в растворе.

Изотерма является одной из важнейших характеристик ионного обмена, так как она позволяет определить равновесную обменную емкость, среднюю движущую силу процесса массообмена, число единиц переноса и теоретических ступеней контакта, т. е. показатели, необходимые для определения размеров ионитовых аппаратов.

Для получения изотермы удобнее применять эквивалентную долю, чем отношение количеств противоионов  $m_A/m_B$ .

Эквивалентная доля  $\bar{\gamma}_A$  в ионите является не только функцией эквивалентной доли в растворе  $\gamma_A$ , она также зависит от общей концентрации раствора и от температуры. Для упрощения принимаем общую концентрацию раствора постоянной, в этом случае изотерма обмена изображается кривой в координатах  $\bar{\gamma}_A - \gamma_A$  (рис. 1.3).

Изотерма обмена изображает эквивалентную долю одного из конкурирующих ионов в ионите как функцию эквивалентной доли в растворе. Коэффициент разделения для некоторого произвольно выбранного состава определяется соотношением площадей двух прямоугольных площадок I и II над и под изотермой, которые касаются изотермы в соответствующей точке (точке заданного состава). Пунктирной линией изображается изотерма обмена для ионита, не обладающего селективностью.

Коэффициент разделения зависит, как и изотерма, от общей концентрации раствора и от температуры [16–20].

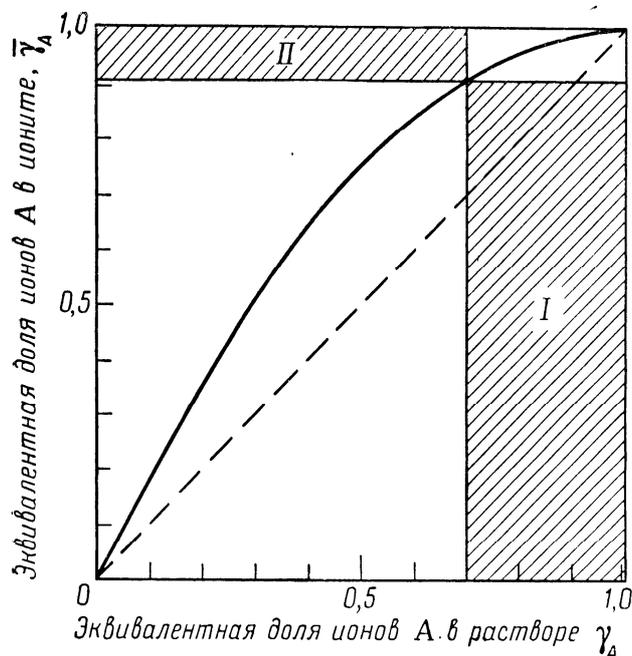


Рисунок 1.3 – Схематическое изображение изотермы обмена и коэффициента разделения

Изотерма обмена является графическим изображением, по которому можно определить данные, характеризующие положение равновесия в данной системе при определенных условиях опыта. Условия опыта дают

точку на поверхности изотермы, положение которой определяет равновесие. Однако для обобщенных теоретических расчетов, необходимы числовые величины, характеризующие равновесие при определенных условиях опыта. В качестве таких величин применяются коэффициенты разделения, равновесия или распределения. Определенному значению одной из этих величин соответствует лишь одна точка изотермы обмена.

Другой величиной, часто употребляемой для описания равновесия, является так называемый *коэффициент равновесия*. Этот коэффициент – не постоянная величина, он, как и коэффициент разделения, зависит от свойств ионита и раствора, от температуры, общей концентрации раствора и от количественных соотношений ионов в растворе *A* и ионите *B*.

Продолжительность рабочего цикла ионитных фильтров определяется *обменной емкостью ионита*, т. е. способностью его к ионному обмену [6, 7]. После использования до заданного предела обменной емкости ионита необходимо восстановление обменной способности ионита путем удаления задержанных им из обрабатываемой воды ионов и замещения их ионами, которые он отдавал воде в период рабочего цикла. Таким образом, восстановление истощенного ионита является процессом ионного обмена, проводимого в обратном порядке.

**Обменная емкость** может быть весовой, объемной и рабочей. *Весовая* и *объемная* емкости являются стандартными показателями, определяются в лабораторных условиях по стандартным методикам и указываются в паспортных данных на готовую продукцию. В то же время *рабочая* ионообменная емкость не может быть измерена в лабораторных условиях, так как зависит от геометрических размеров слоя смолы и от конкретных характеристик обрабатываемых растворов (уровня регенерации, скорости потоков, концентрации растворенных веществ, требуемых показателей качества обрабатываемого раствора, точного размера частиц). Каждый катионит обладает определенной обменной емкостью, которая выражается количеством катионов, которые катионит может обменять в течение цикла фильтрования.

В технологии очистки воды обменную емкость катионита выражают в грамм-эквивалентах задержанных катионов на  $1 \text{ м}^3$  катионита, находящегося в набухшем состоянии после пребывания в воде, т. е. в таком состоянии, в котором катионит находится в фильтре.

**Полной обменной емкостью** катионита называется то количество грамм-эквивалентов катионов, которое задерживает  $1 \text{ м}^3$  катионита, находящегося в рабочем состоянии, до того момента, когда жесткость фильтрата совпадает с жесткостью исходной воды.

**Рабочей обменной емкостью** катионита называется то количество грамм-эквивалентов катионов, которое задерживает  $1 \text{ м}^3$  катионита до момента «проскока» катионов в фильтрат.

Обменная емкость, отнесенная ко всему объему катионита, загруженного в фильтр, называется **емкостью поглощения фильтра**.

При количественной оценке сорбционных свойств ионита различают

полную и равновесную обменную емкость.

**Полная обменная емкость** определяет обменную емкость ионита по всем активным группам. Полная обменная емкость для данного ионита – постоянная величина. У полифункциональных ионитов полная обменная емкость состоит из полных обменных емкостей по отдельным типам активных групп. Для полифункциональных ионитов полная обменная емкость может быть определена по отдельным типам активных групп.

**Равновесная обменная емкость** или рабочая обменная емкость всегда рассматривается для конкретных условий протекания процесса и в пределе стремится к величине полной обменной емкости.

**Адсорбционная емкость** связана с молекулярной сорбцией веществ из растворов. При обмене ионов в растворах электролита – это необменно-поглощенный электролит. Адсорбционная емкость учитывает количество вещества, которое поглощено ионитом сверх того числа противоионов, которое необходимо для нейтрализации активных групп.

Рассматривая данные, представленные в литературе по обменной емкости ионитов, следует обратить внимание на адсорбционное поглощение.

**Емкость ионитов.** Концентрация противоионов и фиксированных ионов при определении полной и равновесной обменной емкости выражается через массовую емкость, объемную емкость и молярность.

**Массовая (весовая) емкость** – количество мг-экв противоионов всех типов, приходящихся на навеску абсолютно сухого ионита массой в 1 г (мг-экв/г).

**Объемная емкость** – суммарное количество мг-экв противоионов всех типов, приходящихся на 1 см<sup>3</sup> набухшего ионита (мг-экв/см<sup>3</sup>).

Объемная емкость не постоянна и зависит:

- 1) от количества растворителя в ионите;
- 2) от типа противоионов;
- 3) состава равновесного раствора и других факторов, влияющих на набухание ионита.

Наиболее часто массовую емкость ионообменных смол выражают количеством мг-экв противоионов, приходящихся на 1 г катионита в Н-форме (стандартное состояние) или анионита в С1-форме.

**Кинетика ионного обмена.** Исследования кинетики ионного обмена позволяют установить скорость достижения равновесия, максимальную рабочую емкость ионита для определенного состава раствора и заданной температуры, механизм взаимодействия ионов с ионитом при ионном обмене. Рассчитываются коэффициенты диффузии внешнего и внутреннего массопереноса [16, 20–21].

В процессе ионного обмена происходит изменение концентрации вещества (веществ) в растворе и ионите во времени. Знание закономерностей этого процесса (качественных и количественных) необходимо при рассмотрении механизма, расчете оборудования и получении информации о равновесном распределении элементов.

Ионообменный процесс состоит из трех стадий:

– диффузии обменивающихся ионов от или к поверхности раздела фаз;

– диффузии обменивающихся ионов внутри зерна ионита в противоположных направлениях;

– химической реакции двойного обмена. Причем последняя стадия характеризует химическую кинетику, а две первые носят диффузионный характер.

Скорость многостадийного процесса определяется скоростью наиболее медленной стадии. Большинство экспериментальных данных по ионному обмену, полученных в статических и динамических условиях, показали, что скорость процесса определяется диффузионными стадиями – внешней

(стадия 1) или внутренней (стадия 2) диффузией, т. е. скорость ионного обмена весьма существенно зависит от размера зерен катионита или анионита [4, 16].

Установление механизма кинетики ионного обмена является сложной задачей и требует учета всех факторов, влияющих на скорость обмена (размера зерен ионита, скорости перемешивания, температуры и т. д.).

Исчерпывающие сведения о механизме диффузии дает *метод прерывания* (рис. 1.4), с помощью которого можно наиболее простым способом экспериментально определить лимитирующую стадию. При внешнедиффузионной стадии кривая насыщения не имеет перегиба после прекращения перемешивания, а при внутридиффузионной скорость начального процесса выше, так как при прерывании процесса концентрация в зерне выравнивается и в начальный момент скорость процесса возрастает из-за большего градиента концентрации [21, 22].

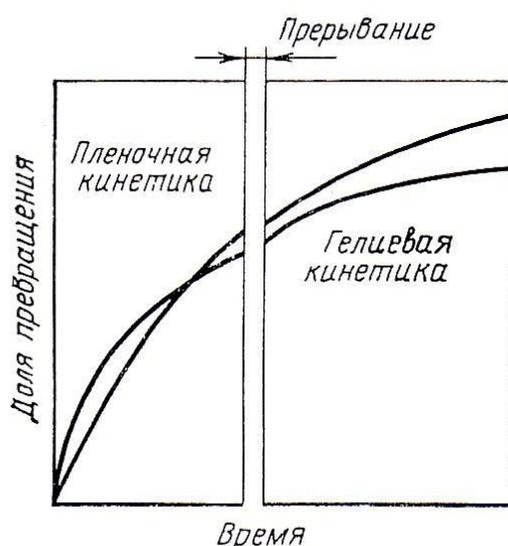


Рисунок 1.4 – Кинетические кривые при гелиевой и пленочной кинетике в случае прерывания ионного обмена

При смешанно-диффузионном механизме метод прерывания не всегда дает однозначного ответа на вопрос, влияет ли диффузионное сопротивление в жидкой пленке на границе раздела фаз на кинетику процесса. Механизм исследуемого процесса, поэтому оценивают также по зависимости скорости ионного обмена от диаметра частиц, графическим методом интерпретации кинетических данных в виде  $\ln(1-F) = -K'\delta$  для внешнедиффузионной кинетики и  $F = -K\sqrt{\tau}$  – для начального периода внутренней. Используется, кроме того, критерий Био:  $Bi = \frac{\beta R_{\text{ч}}}{D_{\text{сop}}}$ .

При  $Bi \leq 0,1$  – внешняя диффузия,  $Bi > 30$  – внутренняя,  $30 < Bi \leq 0,1$  – смешанная [23–26].

В некоторых случаях бывает сложнее установить определяющую стадию по мере проведения процесса в аппарате непрерывного действия, так как по ходу изменения концентрации относительная роль внешней или внутренней диффузии может меняться. При расчете оборудования такие моменты необходимо учитывать, поэтому нужно использовать несколько способов анализа, чтобы определить лимитирующую стадию в зависимости от гидродинамических, концентрационных, геометрических и других факторов.

*В случае диффузии в геле* градиенты концентрации в зерне выравниваются в течении времени прерывания контакта ионита и раствора, т. е. когда обмена ионами нет. Таким образом, после возобновления контакта скорость обмена оказывается большей по сравнению со скоростью до прерывания. Возрастание скорости, таким образом, служит доказательством внутридиффузионной кинетики.

Внутридиффузионный характер кинетики подтверждается также отсутствием влияния на скорость ионного обмена ионов изменения скорости вращения мешалки реактора. Время, необходимое для достижения определенной степени завершенности процесса ионного обмена, пропорционально квадрату радиуса зерна ионита. Последнее является характерным признаком внутридиффузионной (гелиевой) кинетики.

Следовательно, относительная роль внешней или внутренней диффузии будет зависеть от диффузионного потока и аппаратного оформления. Внешнедиффузионная кинетика будет проявляться в очень разбавленных растворах, на ионитах с высокой емкостью и малым числом поперечных связей. В этом случае скорость процесса будет зависеть от гидродинамических факторов, т.е. от интенсивности перемешивания. Внутридиффузионная кинетика будет, очевидно, преобладать в концентрированных растворах на ионитах с большим числом поперечных связей и т. д.

*Пленочная кинетика.* При рассмотрении модели, предполагается, что диффузия в зерно происходит как диффузия к плоской стенке, а концентрация на внешней границе пленки остается постоянной.

Градиент концентрации в ионите и на границе «пленка – ионит» отсутствует, что связано с быстрым выравниванием концентрации в зерне. В пленке концентрация меняется линейно. На границе «жидкость – ионит» существует равновесие для всех концентраций от 0 до  $x$ .

При пленочной (внешнедиффузионной) кинетике скорость ионообменного процесса описывается уравнением первого закона Фика.

Толщина пленки зависит от режима течения раствора и изменяется в пределах от 100 до 10 мкм, иногда при турбулентном режиме достигает 1 мкм. Значение коэффициента диффузии в растворах  $D_{\text{ж}}$  колеблется в пределах  $10^{-4} - 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ .

С помощью коэффициента диффузии можно найти время полуобмена за формулой:

$$\tau_{\frac{1}{2}} = \frac{0,23R_{\text{ч}}\delta\alpha_{\text{р}}}{D_{\text{ж}}}. \quad (1.9)$$

Для внешнедиффузионной кинетики характерны следующие признаки [25]: энергия активации в 1,1–2,5 раза выше, чем при внутридиффузионной, и составляет 17–25 кДж/моль, скорость процесса обратно пропорциональна радиусу зерна, константа скорости  $K$  обратно пропорциональна коэффициенту распределения  $\alpha_{\text{р}}$ , линейно увеличивается при повышении концентрации сорбируемого элемента в растворе и скорости его перемешивания или фильтрации через слой ионита, скорость реакции не зависит от степени сшивки ионита.

Внешняя диффузия лимитирует процесс в очень разбавленных растворах  $x < 0,001 \text{ М}$ . При концентрации ионов выше 0,001 М диффузионный поток начинает увеличиваться, возрастает роль диффузии в зерне.

*Гелевая кинетика.* Экспериментальные исследования процессов насыщения и регенерации ионитов с помощью специальной техники показали, что внутри зерен ионита имеются подвижные поверхности контакта фаз.

При диффузии ионов в зерне ионита необходимо учитывать изменение во времени градиента концентрации, поэтому для описания гелевой кинетики используют второй закон Фика.

Коэффициенты диффузии неорганических ионов в синтетических ионитах органического типа (смолах) находятся в пределах  $10^{-6} - 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$  [16, 27]. Анионные комплексы металлов, органические ионы диффундируют с меньшей скоростью: значения  $D \approx 10^{-8} \div 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$ . Коэффициент диффузии в органических и неорганических синтетических ионитах изменяются в пределах  $10^{-6} - 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$ . В растворах коэффициенты диффузии существенно выше ( $10^{-4} - 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ ), поэтому процесс ионного обмена, как правило, лимитируется диффузией в зерне.

Смешанная кинетика может наблюдаться при концентрациях ионов  $0,1 > c > 0,001 \text{ М}$ , а внешнедиффузионная при  $c < 0,001 \text{ М}$  [21].

В аппаратах непрерывного действия концентрация вещества

(веществ) весьма существенно изменяется по длине ионита (аппарату цепочки), и поэтому механизм процесса может быть разным, однако расчет обычно производится с учетом стадии, требующей наибольшего времени контактирования реагентов, т. е. с учетом внутридиффузионной кинетики. При этом необходимо знать и влияние концентрации извлекаемого компонента, и присутствующих основных реагентов – кислот, солей – на кинетические закономерности процесса.

Как правило, в лаборатории снимается серия кинетических кривых при большом числе оборотов мешалки ( $N_m > 200$  об/мин), чтобы исключить действие внешнедиффузионных факторов. Кривые  $y, x - f_1(\tau), y = f_2(x)$  обрабатываются, и затем находится кинетический коэффициент массопередачи  $B$  как  $\text{tg}$  угла наклона прямой в координатах  $\ln(y_p - y) - \tau$  (рис. 1.5) для нескольких концентраций извлекаемых веществ. Указанный коэффициент применяется для расчета высоты аппарата.

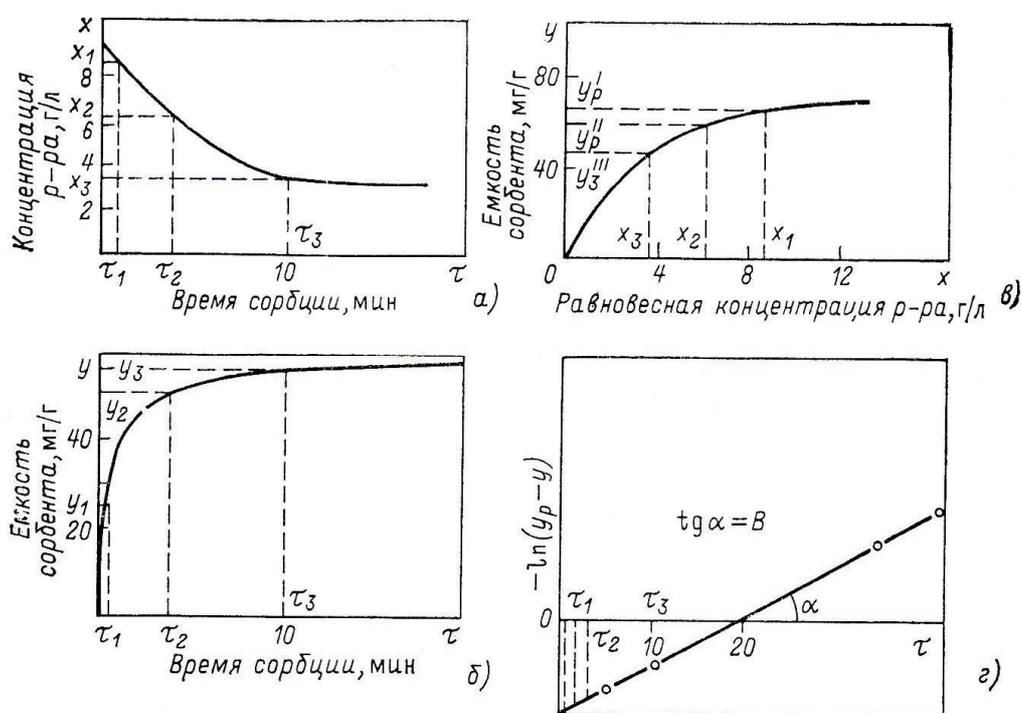


Рисунок 1.5 – Характеристики систем и их расчет по данным лабораторных исследований:

- а), б) кинетические характеристики;  
в) равновесная характеристика; г) расчет  $B_k$

В промышленности ионный обмен обычно протекает в динамических условиях, когда раствор или ионит, или тот и другой, находятся в движении. По сравнению с динамическим методом, в статическом, т. е. в случае перемешивания раствора с ионитом до установления равновесия, после одного контакта раствор часто содержит обмениваемый ион и требуется повторение контактов со свежим ионитом или применение большего его количества. При осуществлении динамического метода процесс обычно проводят, пропуская раствор через

колонну, заполненную ионитом. При фильтрации через слой ионита создаются условия более благоприятные, так как раствор, по мере продвижения вдоль колонны, соприкасается с новыми слоями неиспользованного ионита. Следует отметить, что в динамических условиях более полно, чем в статических, используется обменная емкость смолы, так как удаление вытесняемых ионов с потоком раствора смещает равновесие ионного обмена. Наиболее эффективным является применение колонн для разделения близких элементов.

На ионный обмен в динамических условиях влияют статические факторы (параметры ионообменного равновесия), кинетические факторы (скорость обмена и скорость движения раствора). Таким образом, динамика ионного обмена описывается с помощью системы уравнений статики, кинетики и материального баланса. Часто процесс контролируется внешней или внутренней диффузией, хоть, иногда он зависит от других факторов, например, от изменения объема ионита, от диффузионного электрического потенциала, который может возникать, если ионы имеют разные заряды и разные подвижности и т. д. В связи с этим предложено множество кинетических уравнений для разных вариантов механизма процесса. Часто в динамических условиях используются общие закономерности диффузионных адсорбционных процессов, полученные при изучении сорбции газов на различных ионитах, где массопередача в значительной степени зависит от гидродинамических условий.

Эффективное использование в технологии любых ионитов невозможно без понимания их сорбционно-кинетических свойств. В настоящее время кинетика ионного обмена для гелиевых сорбентов [24, 28] изучена в значительно большей степени, нежели для неорганических ионитов. Это во многом связано с тем, что органические иониты имеют лучшие кинетические свойства, чем обычные неорганические, и шире представлены в современной технологии. Основной причиной плохих кинетических свойств неорганических ионитов нередко оказывается медленная диффузия ионов в кристаллитах [28]. В то же время именно особенностями обмена ионов внутри кристаллитов во многом объясняется высокая селективность неорганических ионитов.

### **1.3.2 Основные типы ионообменных аппаратов**

Эффективность очистки воды и объем отходов, удобство и безопасность обслуживания в значительной мере определяется аппаратным оформлением процесса водоподготовки.

Все многообразие существующих ионообменных аппаратов для удобства их рассмотрения может быть разбито на отдельные группы аппаратов, близких по конструкции, принципу действия и характеристикам. Предложено множество различных вариантов классификации ионообменного оборудования [6, 23, 29–31], однако наиболее удачной в настоящее время признана классификация, представлена на рисунке 1.6.

Согласно представленной классификации ионообменное оборудование подразделяется на группы по двум основным признакам: по режиму работы и по гидродинамическому режиму. В соответствии с этими признаками аппараты делятся на следующие группы (рис. 1.6): периодического, непрерывного полу- или квазинепрерывного действия; со сплошным или псевдооживленным (взвешенным) слоем ионита.

Кроме того, аппараты непрерывного и полунепрерывного действия могут быть сгруппированы по характеру взаимного движения фаз в аппарате: параллельное (прямоточное), перекрестное (смешанное), противоточное, а также по способу организации передвижения ионита: гравитационное или принудительное.

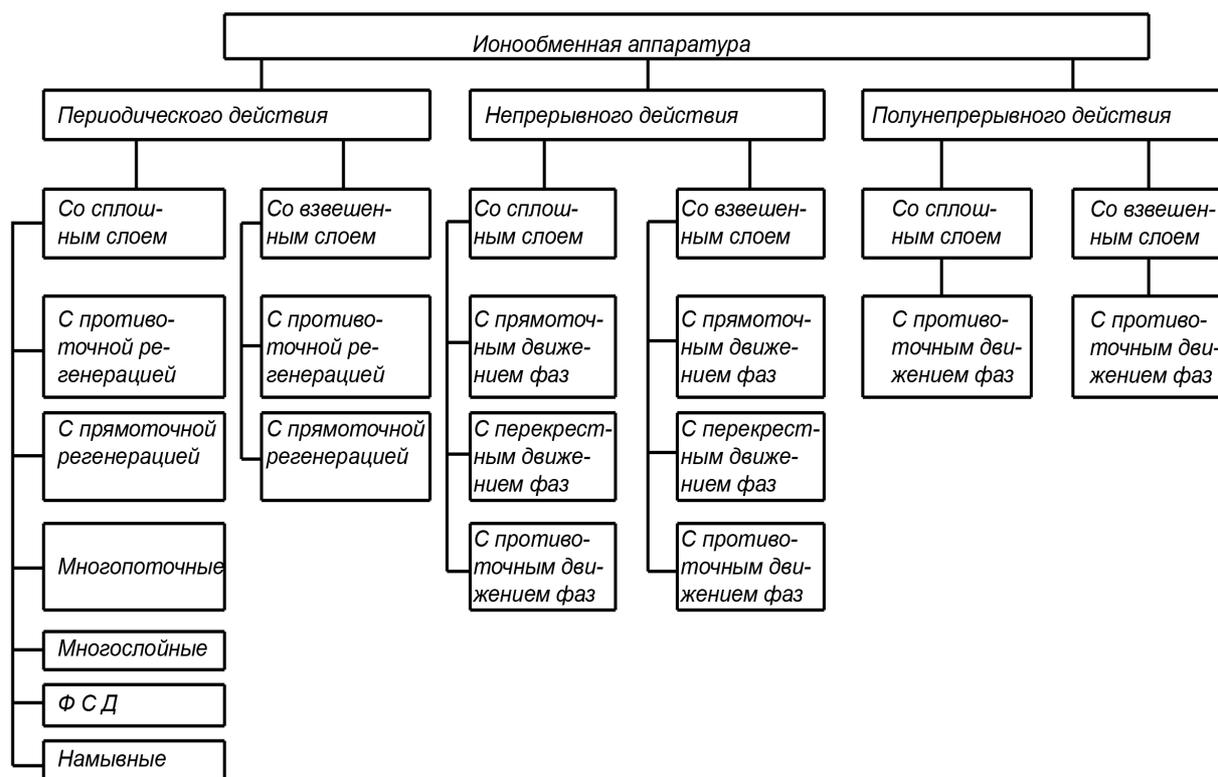


Рисунок 1.6 – Классификация ионообменного оборудования

Каждый из этих признаков очень важен при описании аппарата, а их совокупность достаточно полно характеризует конструкцию. Аппараты каждой группы имеют положительные и отрицательные качества. Выбор аппарата для заданного процесса определяется необходимыми технологическими параметрами, масштабами производства и надежностью конструкции.

Ниже охарактеризованы различные группы аппаратов и рассмотрены наиболее перспективные конструкции.

**Аппараты периодического действия** характеризуются тем, что все технологические процессы (очистка, взрыхление, регенерация, отмывка) проводятся в одном аппарате последовательно.

В отечественной водоподготовке применяются только аппараты периодического действия со сплошным слоем ионита типа фильтр. Работа такого аппарата основана на фильтровании раствора через неподвижный слой ионита, находящийся внутри аппарата.

Такие ионообменные аппараты просты по конструкции, и для их обслуживания не требуется квалифицированный персонал. К их недостаткам следует отнести большой объем самих аппаратов и загрузку ионита, значительный расход реагентов, необходимость подвода к каждому аппарату большого числа коммуникаций с запорной арматурой, высокие требования к надежности этой арматуры, сложность автоматизации.

Регенерация ионита в фильтрах осуществляется прямоточно или противоточно.

*Аппараты со сплошным неподвижным слоем ионита называют ионообменными фильтрами.* Все они, за исключением намывных фильтров, близки по конструкции и схеме включения.

Ионообменный фильтр представляет собой вертикальный сосуд, частично заполненный ионитом и имеющий несколько дренажных и распределительных систем для ввода и вывода реагентов. Это простой и надежный аппарат, выпускаемый серийно. Он до сих пор является основным в водоподготовке и очистке сточных вод.

Ионообменные фильтры могут быть высокоэффективными и обеспечивать высокую удельную производительность (при малом солесодержании раствора). При этом они не пригодны для переработки растворов, содержащих взвеси, требуют больших загрузок ионита и производственных площадей.

Все процессы ионообменного цикла проводят в фильтре путем последовательного пропускания соответствующих растворов через слой ионита. При этом обрабатываемый раствор пропускают до «проскока», т. е. до того момента, когда концентрация определяющего компонента превысит норму. После этого ионит регенерируют, пропуская раствор кислоты или щелочи, и отмывают водой от остатков регенерирующего раствора. Кроме того, периодически загрузку ионита взрыхляют потоком воды или воздуха снизу для устранения образовавшихся в слое ионита каналов, застойных зон и удаления механических загрязнений.

Для обеспечения непрерывности процесса очистки раствора на каждой операции необходимо устанавливать, как минимум два аппарата, один из которых работает в режиме ионного обмена, а другой в это время регенерируется. При высоких требованиях к надежности (водоподготовка ТЭЦ и АЭС) устанавливают еще резервные аппараты. Емкость ионита в одиночном фильтре используется не полностью, поскольку «проскок» солей начинается задолго до полного насыщения его слоя. На рисунке 1.7 показано распределение концентрации солей в слое смолы.

Проскок солей начинается, когда рабочая зона 4 поднимется до верхней границы слоя. При этом часть ионита останется ненасыщенной. От отношения толщины зоны изменения концентраций 2 к высоте всего слоя зависит рабочая емкость ионита. Высота же рабочего слоя зависит от кинетики процесса ионного обмена, его скорости и концентрации раствора.

При увеличении высоты аппарата возрастает рабочая емкость, однако возрастает и гидравлическое сопротивление. Поэтому высокие аппараты используют для проведения медленных процессов при малых скоростях раствора. Обычно при водоподготовке и водоочистке высота слоя ионита составляет 0,7–1,5 м.

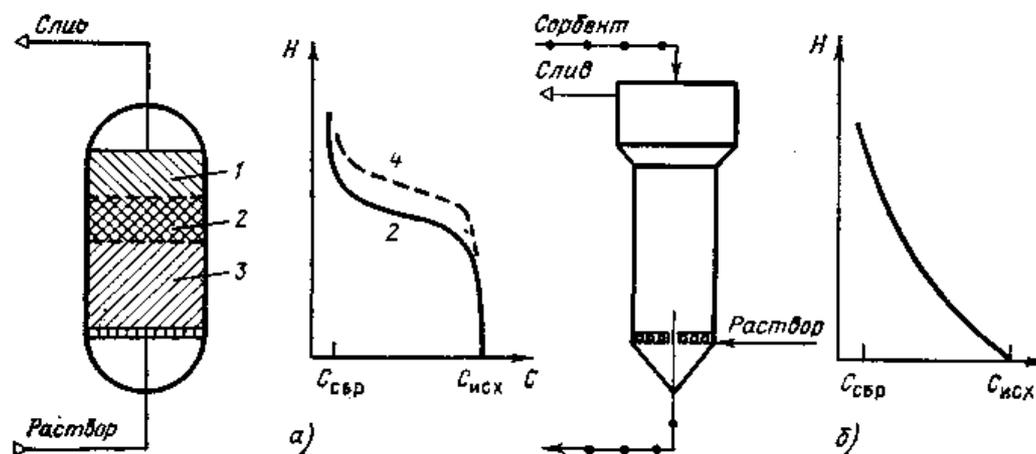


Рисунок 1.7 – Схема работы аппаратов периодического (а) и непрерывного (б) действия:

1 – насыщенный ионит; 2 – зона изменения концентрации; 3 – регенерированный ионит; 4 – начало «проскока»

Загрузка ионита в фильтр прямо пропорциональна его производительности, концентрации раствора и времени работы (фильтроциклу) и обратно пропорциональна емкости ионита.

Производительность фильтра зависит от способа подачи и вывода раствора.

В фильтрах наиболее распространена подача жидкости сверху вниз (рис. 1.8), что позволяет достигать, при соответствующем давлении, очень большой скорости движения раствора, и упрощает конструкцию и эксплуатацию аппарата.

Способ проведения регенерации ионита в значительной мере определяет экономичность и эффективность всего процесса. Возможны два основных варианта.

При *прямочной регенерации* [6, 32–34] (рис. 1.9, а) регенерирующий раствор подают в том же направлении, что и обрабатываемый (обычно сверху вниз). При этом чистый регенерирующий раствор вначале контактирует с верхним слоем наиболее насыщенной

смолы, а затем – с нижним, наименее насыщенным.

В результате нижние слои ионита, лежащие ближе к выходу раствора из аппарата, регенерируются хуже остальных, в то время как для обеспечения высокого качества очистки необходимо, чтобы степень их регенерации была высокой. Для этого приходится расходовать большое количество реагентов, в несколько раз превышающее необходимое стехиометрическое количество.

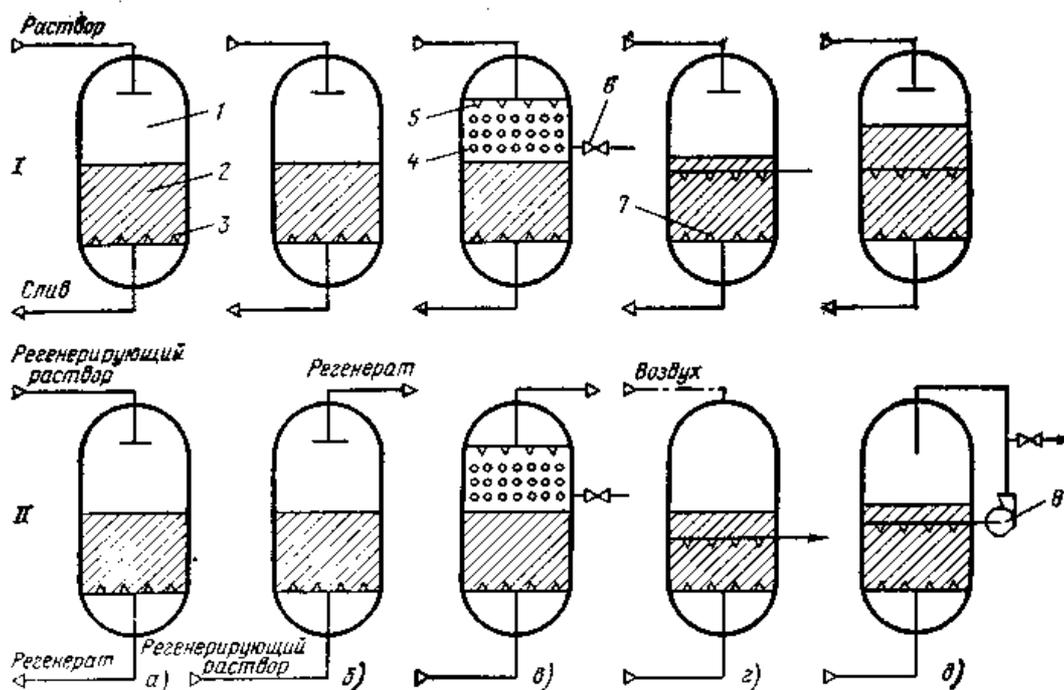


Рисунок 1.8 – Схемы ионообменных фильтров, работающих с фильтрацией жидкости сверху вниз:

I – ионный обмен; II – регенерация; а) – прямоточный;

б), в), г), д) – противоточные; 1 – корпус; 2 – слой ионита;

3 – нижнее дренажно-распределительное устройство; 4 – шарики из инертного материала; 5 – верхнее дренажное устройство; 6 – штуцер слива водяной подушки; 7 – погружное дренажное устройство;

8 – циркуляционный насос

Значительного сокращения расхода реагентов и повышения экономической эффективности можно добиться, применяя противоточную регенерацию [4, 6, 34–35].

Фильтр с противоточной регенерацией отличается от прямоточного тем, что имеет нижнюю и верхнюю дренажные системы. Принцип работы фильтра состоит в том, что регенерирующий раствор и отмывочная вода поступают в направлении, противоположном направлению фильтрования обессоливаемой воды (рис. 1.9, б). В результате в аппарате создается такое распределение степени регенерации ионита, что очищаемая вода вначале контактирует со смолой, содержащей некоторое количество загрязнений, а затем со все более отрегенированной (рис. 1.9, в). На выходе раствора из аппарата сорбент максимально чист. Этим достигается высокая глубина

очистки при относительно небольших (в 1,5–3 раза меньших, чем в прямотоке) расходах реагентов и соответствующем увеличении концентрации регенератов.

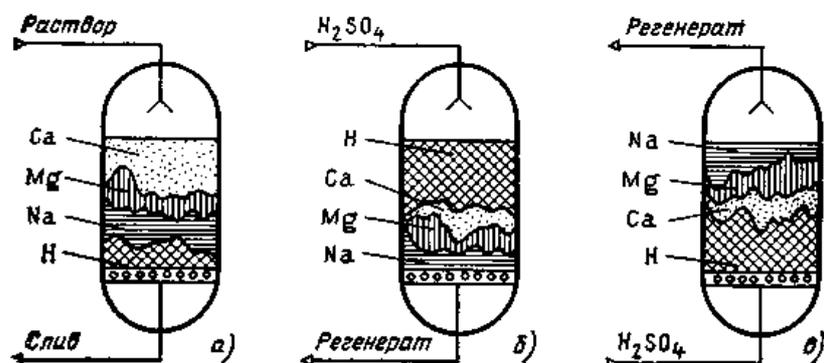


Рисунок 1.9 – Распределение ионов в слое катионита:  
 а) – при ионном обмене, б) – при прямоточной регенерации,  
 в) – при противоточной регенерации

Противоточные технологии регенерации нового поколения реализованы в процессах «Амбернак» (разработка компании Rohm and Haas) и Анкоре (разработка компании Dow Chemical) [15, 23, 34] прошли промышленное апробирование в различных энергосистемах страны и показали хорошие и стабильные результаты по снижению расхода реагентов и воды собственных нужд при высокой надежности и степени автоматизации.

Фильтр системы Амбернак представляет собой однокамерный или многокамерный аппарат с системами верхнего и нижнего распределения, а также сбора. Очистка воды осуществляется в восходящем потоке, регенерация ионита – сверху вниз. При этом фильтры практически полностью загружаются ионообменной смолой, при этом остается малое свободное пространство, что позволяет устранить перемешивание слоев ионита при работе фильтра и обеспечивает высокое качество фильтрата при сниженных удельных расходах реагентов, подаваемых на восстановление ионообменного потенциала фильтрующей нагрузки. Фильтрация снизу вверх существенно снижает гидравлическое сопротивление загруженного ионита за счет эффекта «обращенного» слоя и позволяет работать с более высокими скоростями. При работе по схеме «Амбернак» проведение взрыхления в самом фильтре исключается. Для взрыхления и отмывки от ионитовой мелочи часть загрузки подается гидротранспортом в специальный резервуар, откуда после проведения операции возвращается в фильтр. Работа фильтров по системе «Амбернак» требует замены традиционно применяемых ионообменных смол на смолы класса «Амберджет» и «Амберлит RF», специально разработанные для такой технологии и имеющие высокую стабильность. Они характеризуются однородностью гранул, что обеспечивает улучшение

кинетики обмена, отсутствие забивание щелей в дренажах ионитной мелочью и улучшение условий регенерации и отмывки.

Недостатком этой технологии является необходимость выносной взрыхляющей промывки. Для взрыхляющей промывки ионита параллельно с рабочими фильтрами устанавливается открытая колонна, куда с периодичностью в несколько недель гидрперегружается нижний слой ионита.

*Технология Анкоре* предполагает очистку воды в нисходящем потоке с применением монодисперсных ионитов «Дауэкс-Апкоре» и регенерацию в восходящем потоке в зажатом слое ионита. Фильтр для процесса *Анкоре* (рис. 1.10) загружен плавающим зернистым инертным материалом, прижимающимся к верхнему распределительному устройству. По высоте фильтра остается небольшое свободное пространство, ниже которого располагается ионит. Размер зерен «инерта» выбран таким, что через него при восходящем потоке свободно проходит ионитная мелочь и другие взвеси, тогда как целые зерна ионита задерживаются. В связи с тем, что рабочий цикл осуществляется в нисходящем потоке, слой ионита остается нечувствительным к изменениям нагрузки и исключается возможность внутрислойного перемешивания.

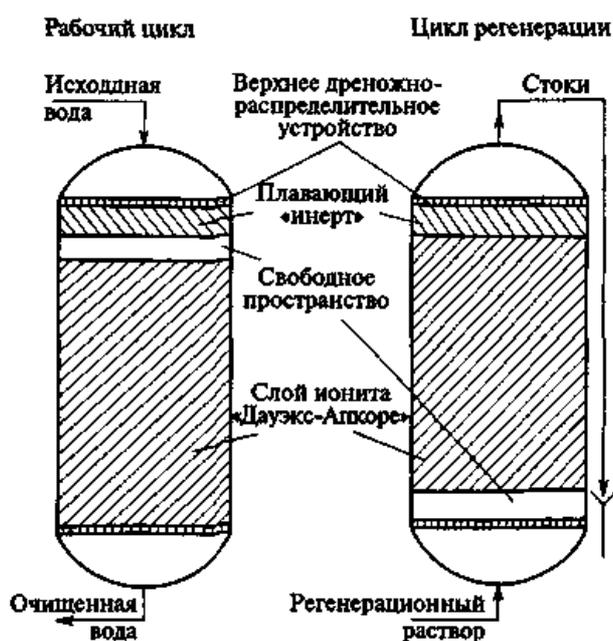


Рисунок 1.10 – Система *Анкоре*

Опыт эксплуатации показал, что технология *Анкоре*, по сравнению с традиционной параллельноточной позволяет:

- улучшить качество очищенной воды;
- сократить количество установленного оборудования (фильтры, насосы, баки), арматуры, трубопроводов в 2–3 раза;
- снизить расходы химических реагентов (кислота, щелочь, соль) на нужды ВПУ в 1,5–3,0 раза;

- уменьшить расход воды на собственные нужды ВПУ и, соответственно, объем минерализованных сточных вод в 2–6 раз.
- Отмечаются и другие преимущества данной технологии [23, 34]:
- возможность использования отечественного оборудования (параллельноточные фильтры типа ФИПа I);
  - простота конструкции и монтажа внутренних (верхнее и нижнее) дренажно-распределительных устройств и возможность изготовления распределительных устройств на отечественных заводах;
  - отсутствие жестких требований по содержанию взвешенных веществ в исходной воде перед ионитными противоточными фильтрами;
  - исключение зависимости качества очищенной воды от изменения нагрузки ионообменных фильтров, т. е. широкий диапазон производительности ВПУ.

Революционным прорывом в противоточных технологиях водоподготовки стала технология **Schwebbett** («Швебебет»), разработанная и предложенная к внедрению компанией «Bayer» в 60-70-е годы прошлого века [23]. Впервые было предложено заполнить активной ионообменной смолой практически весь объем фильтра. Технология **Schwebbett** осуществляется в фильтрах, аналогичных описанным выше для реализации технологии *Анкоре*, но с противоположным направлением потоков: регенерация осуществляется сверху вниз (нисходящий поток), а обработка воды – снизу вверх (восходящий поток). В его верхней части (непосредственно между ионообменной смолой и верхним распределительным устройством) размещается относительно узкий (до 300 мм высотой) слой плавающего инертного материала, поэтому между смолой и этим материалом остается небольшая зона свободного пространства (необходимая для «дыхания» ионообменной смолы при переходе из одной рабочей формы в другую). По технологии **Schwebbett**, регенерация ионообменной смолы проводится сверху вниз, а рабочий цикл – снизу вверх (рис. 1.11).

В этом способе, названном **Schwebbett** [23, 34], за счет почти полного заполнения фильтра смолой обеспечивается устойчивая работа аппарата при скорости 10–50 м/ч. Недостатком данной технологии является повышенная чувствительность к качеству исходной воды. Анализ опыта эксплуатации **Schwebbett**, показал, что при использовании противоточной технологии, по сравнению с прямоточной, необходимо предъявлять значительно более жесткие требования к качеству предочистки.

В результате работ по ее совершенствованию (с конца 60-х до начала 80-х годов прошлого века) появились технические решения для противоточной регенерации, запатентованные под названиями **Uftbett**,

**Rinsebett** и **Multistep** (последняя разработка предназначалась главным образом для финишной очистки деминерализованной воды).

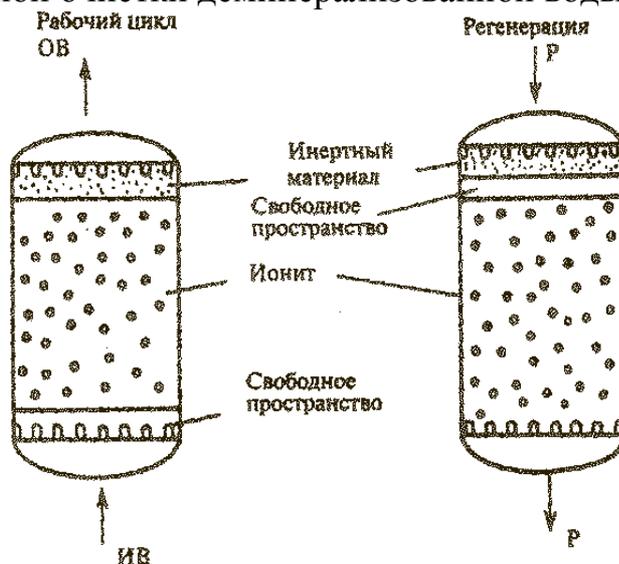


Рисунок 1.11 – Схема конструкций **Schwebebett**

На рисунке 1.12 представлены конструктивные особенности фильтров, предназначенных для реализации указанных процессов.

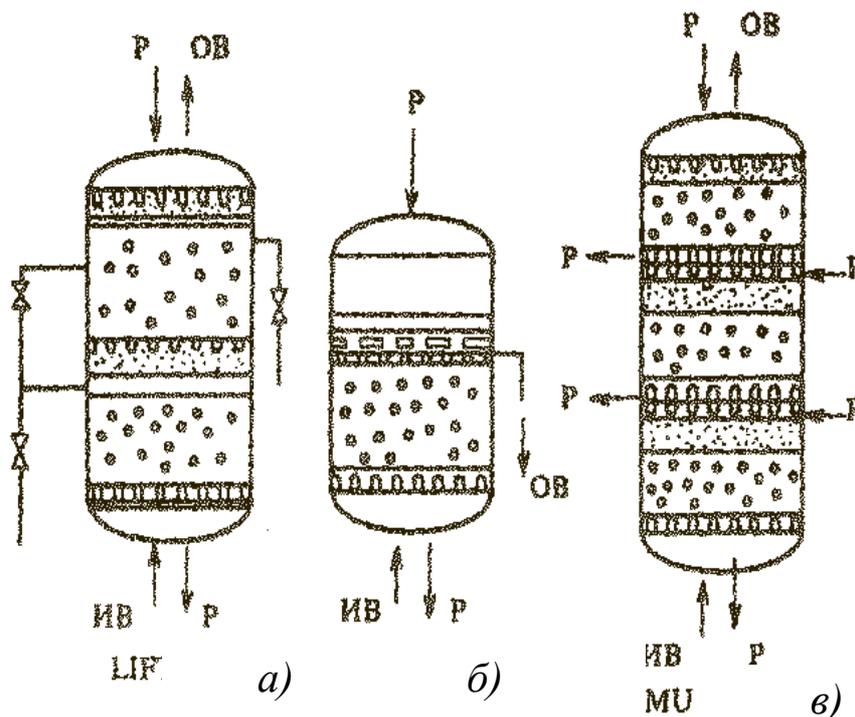


Рисунок 1.12 – Схема конструкций фильтров для технологий:  
 а) – **Liftbett**, б) – **Rinsebett** и в) – **Multistep**

Согласно предложенному той же компанией «Bayer» способу интенсификации **Liftbett** («Лифтбед») [33, 34], ионообменный аппарат состоит из двух секций, установленных друг над другом и разделенных двойной дренажной системой (см. рис. 1.8, в). Верхняя секция полностью загружена ионитом и слоем инертного материала, а нижняя – частично ионитом, поэтому ионный обмен ведется со скоростью от 2 до 50 м/ч. При

этом нижний слой является частично псевдооживленным, а верхний — сплошным.

Технология **Rinsebett** предназначена (по мнению разработчиков) для очистки растворов, содержащих взвеси [4, 34]. По этому способу отмывка от взвесей производится наиболее просто. Кроме среднего распределительного устройства, эти фильтры оснащаются еще и перфорированной пластиной, которая размещается над ними, но при этом находится под слоем ионообменной смолы толщиной 0,25–0,30 м. Перфорированная пластина, вместе с размещенным выше слоем ионообменной смолы призвана обеспечивать неподвижность слоя в течение рабочего цикла, когда обрабатываемая вода подается в фильтр снизу вверх. Регенерация проводится в обратном направлении.

Несмотря на то, что эта технология обеспечивает возможность взрыхлять слой ионообменной смолы непосредственно в фильтре (преодолевается тем самым один из недостатков, присущих **Schwebbett**), она не получила широкого распространения из-за как конструктивной, так и эксплуатационной сложности. Кроме того, **Rinsebett** уступает по значению коэффициента использования полезного объема фильтра технологии **Schwebbett** [23, 34].

Для эффективной работы противоточного фильтра необходимо предотвратить перемешивание слоя ионита, при котором может нарушиться создавшееся распределение концентраций солей по высоте слоя. Перемешивание может возникнуть при взрыхлении слоя, необходимом для удаления твердых взвесей, и при регенерации. Поэтому в противоточных фильтрах или перерабатывают чистые растворы (в этом случае взрыхление проводится изредка), или применяют специальные меры, обеспечивающие минимальное нарушение структуры слоя при взрыхлении и регенерации.

Для колонн, в которых процесс ионного обмена осуществляется снизу вверх, а регенерация сверху вниз, перемешивание в процессе регенерации отсутствует. Поскольку в большинстве конструкций процесс ионного обмена происходит при движении воды сверху вниз, а регенерация снизу вверх, и при этом возможно псевдооживление и перемешивание слоя, то для его предотвращения используют различные способы [23], смысл которых заключается в механической или гидравлической блокировке слоя ионита. Практическое применение получили только три из них [34].

1. Регенерацию проводят при малых скоростях подачи раствора 1–5 м/ч (см. рис. 1.8, б). Взрыхление осуществляется при подаче воды со скоростью 8–10 м/ч. В этом случае в качестве фильтров могут использоваться обычные прямоточные.

2. В пространство над смолой вводят инертные упругие шарики (4) большего, чем сорбент, диаметра, с меньшей плотностью (рис. 1.8, в) [34]. Эти шарики позволяют смоле «дышать», т. е. изменять объем в различных растворах. Кроме того, заполнение свободного объема фильтра инертными телами уменьшает этот объем в 2–3 раза, что улучшает эффективность

отмывки смол от регенерата и позволяет проводить его без слива водяной подушки. При необходимости проведения взрыхления слоя ионита часть или все инертные тела временно выводятся из фильтра в специальный бункер, расположенный над или рядом с рабочим фильтром.

3. На некотором расстоянии ниже верхнего слоя смолы размещают дренажное устройство для вывода регенерата. Регенерирующий раствор вводят снизу, одновременно через верхний распределитель подают сжатый воздух (см. рис. 1.8, з), воду или рециркулируют регенерат (см. рис. 1.8, д). Такие фильтры являются стандартными в отечественной водоподготовке. Они могут быть усовершенствованы для переработки мутных растворов. В этом случае взрыхляется только верхний слой ионита при подаче воды через средний дренаж. Взрыхление всего слоя проводится очень редко. В таком случае верхний слой играет роль механического фильтра. Сокращение расхода регенерирующего раствора может быть достигнуто при ступенчато-противоточной регенерации [23].

Таким образом, противоточной регенерации присущи два основных преимущества: во-первых, повышение эффективности и соответственно снижение расхода реагентов при достижении максимума рабочей обменной емкости смолы; во-вторых, улучшение качества обработанной воды за счет того, что нижние слои ионита в противоточном фильтре регенерируются свежим раствором при большом избытке реагентов, позволяющим сократить число ступеней очистки.

Обычно ко всем противоточным технологиям предъявляются два основных требования:

- зона с высокой степенью регенерации должна быть целостной и находиться в той части слоя ионита, которая расположена как можно ближе к выходу обработанной воды;
- слой ионита должен оставаться в зажатом состоянии как во время рабочего цикла, так и при проведении регенерации.

Реализация этих требований приводит к усложнению конструкций противоточных фильтров по сравнению с параллельноточными. Тем не менее уменьшение числа устанавливаемых противоточных фильтров, используемых фильтрующих материалов, а также удельных расходов на регенерацию ионитных фильтров и соответствующее снижение солевых сбросов позволяют оценивать противоточную технологию ионного обмена как одну из самых перспективных.

Таким образом, среди многочисленных зарубежных и отечественных конструкций противоточных фильтров нашли широкое применение три решения, удовлетворяющие выдвинутым требованиям:

1. Фильтры с верхним вводом обрабатываемой воды при блокировке ионита от расширения и при регенерации за счет подачи сверху воды или части регенерационного раствора.

2. Фильтры с очисткой воды в направлении снизу вверх и регенерационного раствора сверху вниз (типа *Амберпак*).

3. Фильтры с подачей воды сверху вниз, а регенерационного раствора снизу вверх (типа *Анкор*).

Основные характеристики используемых в промышленности ионообменных фильтров [23, 36] приведены в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Основные характеристики используемых ионообменных фильтров

Тип фильтра	Стандартные		Schwebebett	Liftbett	Rinsebett
	прямоточные	противоточные			
Диаметр используемых аппаратов, м	3,4	3,4	4,0	4,0	2,0
Удельная производительность, м <sup>3</sup> /м <sup>2</sup> ·ч	2–50	2–50	1–50	2–50	2–50
Максимальная производительность, м <sup>3</sup> /ч	450	450	410	400	150
Объем ионита, м <sup>3</sup>	10–30	10–30	30–100	10–40	5–10
Степень использования обменной емкости, %	30–50	30–50	60–80	70–90	40–60
Расход реагентов, % теоретического	300–600	150–250	105–110	100–105	110–150
Качество воды	Низкое	Высокое	Высокое	Высокое	Среднее
Возможность переработки растворов со взвесями	+	+	–	–	+

Таким образом, можно сделать вывод о том, что в мировой практике накоплен положительный опыт промышленного освоения противоточного ионообменного обессоливания с использованием технологий разного типа. Все технологии имеют примерно одинаковые технико-экономические показатели и способствуют значительному снижению расхода воды на собственные нужды и реагентов – на регенерацию фильтров, что сокращает сброс сточных вод и общее количество минеральных компонентов в них. Уменьшается необходимое количество оборудования и объем ионообменных материалов.

Описанные конструкции ионообменных фильтров используются в установках подготовки воды для технологических процессов, подпиточной

воды для ТЭС, АЭС, очистки жидких радиоактивных отходов и нерадиоактивных сбросных вод гидрометаллургических производств, а также для переработки концентрированных технологических растворов в основном, гидрометаллургического производства.

*Фильтры смешанного действия.* Одной из последних конструкций широко распространенных фильтров периодического действия является фильтр смешанного действия (далее – ФСД) [4, 6, 7, 34]. Он представляет собой частично видоизмененный вертикальный фильтр периодического действия, который загружают анионитом и катионитом в соотношении 1:2, после чего зерна смолы перемешивают воздухом. При пропускании ее через него воды происходит глубокое обессоливание и обескремнивание. Однако для таких фильтров трудно подобрать соответствующий гранулометрический состав и подготовить равномерно перемешанную шихту. Неоднородность шихты приводит к снижению динамической обменной емкости и оказывает влияние на качество фильтрата.

Аппараты со смесью катионита и анионита ФСД (рис. 1.13), широко используются для глубокой очистки малоконцентрированных растворов (контурные, продувочные воды, конденсат паровых турбин) или для финишной очистки растворов после обычных ионитовых установок (подпиточная вода АЭС). Они позволяют довести содержание солей в растворе до единиц микрограммов на литр. При применении обычных аппаратов для получения такой глубины очистки требуется 4–6 пар фильтров с катионитом и анионитом. При этом ФСД допускают значительно большие скорости фильтрования.

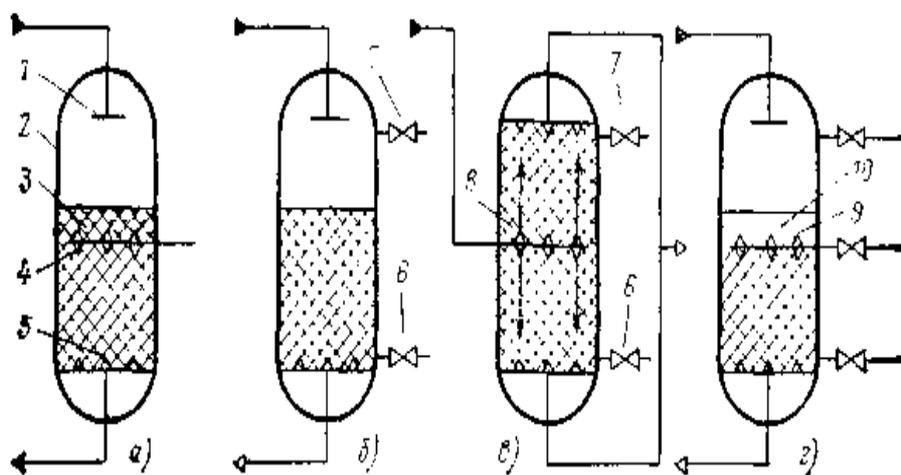


Рисунок 1.13 – Схемы фильтров со смешанным слоем ионитов:

*а) – с внутренней регенерацией; б) – с выносной регенерацией;*

*в) – двухпоточный; г) – с защитным слоем катионита*

*1 – распределитель; 2 – корпус; 3 – смешанный слой; 4 – средний дренаж;*

*5 – нижний дренаж; 6, 7 – итуцера выгрузки и загрузки смол;*

*8 – сборно-распределительное устройство; 9 – распределитель раствора;*

*10 – слой катионита*

Обычно в ФСД используют смесь из катионита в Н-форме и анионита в ОН-форме, хотя в системах поддержания водного режима первого контура АЭС, когда требуется не обессоливание, а удаление продуктов коррозии и радионуклидов, применяются смеси ионитов в формах  $NH_4^+ - OH^-$ ;  $N_2H_5^+ - OH^-$ ;  $K^+ - OH^-$ ;  $K^+ - H_2BO_3^-$ .

Существуют две основные разновидности ФСД – с внутренней и выносной регенерацией.

В ФСД с выносной регенерацией путем гидроперегрузки (восходящим потоком воды) осуществляется удаление всего отработанного ионита в специальный аппарат, в котором производится разделение смеси на катионит и анионит, а затем в аппараты, в которых производится регенерация. Отрегенерированные иониты перемешиваются и затем подаются обратно в ФСД. Поскольку в таких ФСД очистку осуществляют в одном аппарате, оптимизированном для ее осуществления, а разделение и регенерацию – в другом, они имеют значительно большие возможности.

ФСД с выносной регенерацией бывают нескольких типов. Наиболее распространен обычный фильтр (см. рис. 1.13 б) с верхним распределителем и нижним дренажем, снабженный штуцерами для гидравлической загрузки и выгрузки смеси ионитов. В таком ФСД фильтрация проводится сверху вниз при скоростях до 100–150 м/ч. Однако такой способ регенерации сложен и требует специальной установки.

Имеются многопоточные варианты ФСД с выносной регенерацией (рис. 1.13, в) [4, 23], в которых в одном корпусе как бы объединяются несколько аппаратов. В данном случае показан двухпоточный фильтр. Их единичная производительность может достигать 2 000–4 000 м<sup>3</sup>/ч.

ФСД с внутренней регенерацией (см. рис. 1.13, а) содержит, кроме верхнего распределителя и нижней дренажной системы, дополнительную среднюю дренажную систему. Поскольку в ФСД используется механическая смесь катионита и анионита, которые должны регенерироваться кислотой и щелочью соответственно, то после насыщения слоя их смеси необходимо разделить ее на составляющие.

В ФСД с внутренней регенерацией все операции – ионный обмен, регенерация и промывки смол – производятся в одном аппарате (рис. 1.13, а).

Разделение смеси ионитов производится непосредственно в самом фильтре, причем после разделения анионит располагается в верхнем слое, а катионит в нижнем. Общая высота слоя в ФСД обычно составляет 1 м, причем соотношение высоты слоев анионита и катионита составляет 1:2. Это объясняется тем, что оба ионита должны истощаться одновременно, а обменная емкость анионита меньше, чем обменная емкость катионита. В связи с этим выбирается такое положение средней дренажной системы, при котором в конце разделения смеси она располагалась бы на границе между слоями катионита и анионита. В таком случае регенерация производится за счет подачи раствора щелочи сверху, а кислоты снизу, с одновременным отводом регенерационных растворов через среднюю дренажную систему. Такое точное разделение слоя на практике осуществить трудно, поэтому регенерация в

таким фильтре проходит несколько хуже, чем в ФСД с выносной регенерацией. Времени также затрачивается больше, однако в целом установка ФСД оказывается в этом случае гораздо более простой. В ФСД с внутренней регенерацией раствор фильтруется сверху вниз со скоростью до 50 м/ч. При больших скоростях возможна поломка среднего дренажа из-за сжатия слоя ионита. Для предотвращения этого явления предлагается делать средний дренаж подвижным.

*Аппарат со взвешенным (псевдооживленным) слоем ионита* характеризуются тем, что все его частицы находятся в непрерывном движении относительно друг друга. Такое движение создается подачей раствора под слой ионита со скоростью, превышающей скорость псевдооживления [34, 36]. Последняя зависит от разности плотностей ионита и раствора, его вязкости, размера частиц смолы и т. п. Максимальная скорость раствора не может превышать скорости уноса мелких частиц смолы из слоя.

Создать взвешенный слой частиц можно и механическим путем, перемешивая жидкость с сорбентом с помощью воздуха, мешалок, вибрации. В этих случаях раствор может или двигаться через слой или оставаться неподвижным.

Интенсивное перемешивание слоя смолы устраняет застойные зоны между частицами смолы и делает всю поверхность частиц доступной для массообмена (нет точек касания и микростойных зон, как в сплошном слое). Кроме того, при интенсивном перемешивании уменьшается толщина неподвижной пленки вокруг зерна, что снижает влияние внешнедиффузионного фактора и в некоторых случаях увеличивает скорость процесса сорбции.

Другим важным преимуществом псевдооживленного слоя является то, что благодаря постоянному движению частиц, существует возможность перерабатывать растворы, содержащие значительные количества твердых частиц, вплоть до различных пульп. Кроме того, сопротивление псевдооживленного слоя движению жидкости незначительно.

**Конструкции ионообменных аппаратов непрерывного и полу непрерывного действия.** Классические прямоточные установки ионного обмена, которые широко применяются для умягчения и обессоливания воды с неподвижным слоем смолы, имеют определенные принципиальные недостатки. Работают они периодически, поскольку по мере насыщения смолы установку отключают для регенерации. При прямоточной регенерации реагенты используются недостаточно полно, поэтому расходы их больше. В результате неполного использования реагентов ионообменная загрузка регенерируется только частично, что приводит к повышенному «проскоку» ионов и тем самым к ухудшению степени очистки воды [23, 37].

Использование аппаратов, в которых ионит, по мере его насыщения извлекаемыми из воды ионами, удаляется из рабочей зоны в зону регенерации и в эквивалентном количестве заменяется ранее отрегенированной смолой, позволяет устранить простои ионообменных фильтров и, следовательно, сократить общее число фильтров и количество смолы, заключенной в аппаратах ионообменной установки.

В установках непрерывного действия ионит применяется в плотном, слабо расширенном или псевдооживленном слое. В первом случае длина зоны массопереноса наименьшая и, соответственно, общая высота слоя ионита (не превышающая 3–5 м) относительно невелика. В псевдооживленном слое длина зоны массопереноса в 8–10 раз превышает длину зоны массопереноса в плотном слое и, соответственно, общая высота псевдооживленного слоя ионита в аппарате должна быть больше в несколько раз, чем в аппаратах с плотным слоем смолы.

Установки непрерывного и полунепрерывного ионного обмена характеризуются тем, что в них каждая технологическая операция проводится в отдельном аппарате или выделенной секции аппарата, а ионит непрерывно передвигается через эти секции, причем его расход на всех аппаратах одинаков (рис. 1.14) [23, 34]. Число аппаратов зависит от числа технологических операций, необходимой глубины извлечения и эффективности аппаратов на этих операциях.

В аппаратах непрерывного действия обе фазы подаются и двигаются внутри них непрерывно. В аппаратах полунепрерывного действия передвижение ионита происходит периодически: при остановках или реверсировании движения раствора.

Кроме реакционных аппаратов, в установки НИО входит вспомогательное оборудование для измерения расходов используемых растворов или пульпы, для дозирования и транспортировки ионита, разделения смолы и транспортирующего раствора. Преимуществом таких установок, по сравнению с периодическими, является то, что они позволяют получить более богатые – регенераты, сократить загрузку смолы и расходы реагентов, промывных вод, производственные площади.

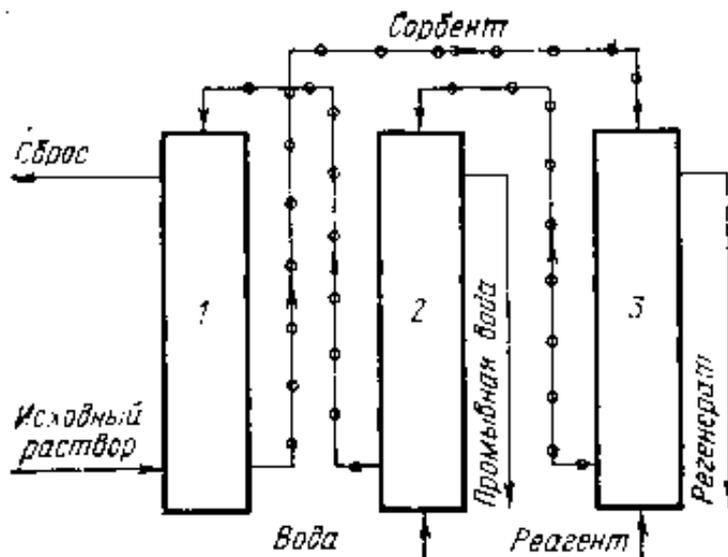


Рисунок 1.14 – Схема установки непрерывного ионного обмена:  
 1 – сорбционный аппарат; 2 – промывочный аппарат;  
 3 – регенерационный аппарат

Размеры аппаратов непрерывного действия выбирают такими, чтобы весь ионит участвовал в процессе. Этим они выгодно отличаются от

периодических аппаратов, в которых в каждый момент времени имеется слой свежей (1), работающей (2) и насыщенной (3) смолы, причем толщина слоев (1) и (3) значительно больше, чем толщина слоя (2). В результате этого загрузка смол в установки непрерывного действия в 2–15 раз меньше, чем в периодические. Поскольку каждый процесс проводится только в «своем» аппарате, то его тип, конструкция и размеры могут быть выбраны оптимальными.

Обычно аппараты непрерывного действия работают с противотоком фаз в самом аппарате или в их каскаде, состоящем из аппаратов смешения или прямоточных.

Противоточное движение фаз (смолы и раствора) в аппарате обеспечивает повышение концентрационного напора, что позволяет значительно (в 2–5 раз) сократить необходимое время контакта фаз и дополнительно уменьшить количество смолы в аппарате, а также реализовать в одном аппарате необходимое число теоретических ступеней контакта и, следовательно, глубину очистки. Противоток и непрерывное движение фаз позволяют стабилизировать концентрации обработанного раствора и регенерата, лучше использовать емкость ионита, а также кислоту (щелочь) на регенерации. В результате достигается сокращение объема отходов, капитальных и эксплуатационных затрат [23, 35].

Применение аппаратов непрерывного ионного обмена дает возможность кардинально решить ряд главных задач водоподготовки, а именно:

- проводить ионообменные процессы в условиях, близких к оптимальным, интенсифицировать процессы очистки воды за счет применения высоких скоростей фильтрования (до 75 м/с);
- существенно снизить затраты реагентов и отмывочной воды;
- снизить стоимость и улучшить качество фильтрата;
- снизить капитальные затраты на 20–40% за счет уменьшения габаритов фильтров, зданий и уменьшения количества арматуры и ионообменных материалов.

Использование аппаратов непрерывного действия позволяет полностью автоматизировать технологический процесс ионообменной корректировки солевого состава воды, следовательно, улучшить условия труда, повысить производительность установки, сократить численность обслуживающего персонала. Основным преимуществом процесса непрерывной ионообменной очистки воды является непрерывное восстановление работоспособности ионообменного материала, что позволяет, за счет использования одинаковых объемов ионита получать в аппаратах непрерывного ионного обмена в несколько раз большее количество очищенной воды. Общим принципом работы аппаратов непрерывного действия является то, что ионообменный материал последовательно проходит зоны рабочей, регенерационной и отмывочной частей установки. Резкое уменьшение объема ионита вследствие его многократного использования при непрерывной циркуляции создает

условия для снижения стоимости очистки воды.

Аппараты полунепрерывного действия работают в циклическом режиме. Конструкция таких аппаратов и их автоматизация немного сложнее, поэтому они разрабатываются только противоточными, так как в этом случае достигаемые преимущества оправдывают усложнение конструкции и эксплуатации.

Используются аппараты для непрерывного ионного обмена воды таких типов: колонные, барабанные, ленточные, дисковые, шнековые и т. п. Наиболее широко распространены аппараты колонного типа, которые являются эффективными и универсальными при составлении различных схем установок непрерывного ионного обмена (далее – *УНИО*). Для транспортировки ионообменного материала в УНИО используют механические, гидравлические и пневматические способы.

Известно много разнообразных конструкций ионообменных установок непрерывного действия, разработанных в нашей стране и за рубежом. Однако вследствие повышенного разрушения ионитов от истирания и сложности обслуживания многих из них в практике промышленного водоснабжения эти конструкции получили ограниченное применение.

*Аппараты со сплошным движущимся слоем ионита.* В аппаратах со сплошным движущимся слоем (обычно колонны) рабочий объем полностью заполнен ионитом, что обеспечивает большее время контакта смолы с раствором, чем в аппаратах с псевдооживленным слоем. Кроме того, в них может проводиться фильтрование раствора с высокой скоростью. Благодаря этому возможно создание высокопроизводительных сорберов. Для этого необходимо разработать методы транспортировки ионита внутри аппарата без нарушения структуры слоя, способы непрерывной подачи и выгрузки одинакового объема ионита, равномерного распределения фаз по сечению больших аппаратов, предотвращения псевдооживления слоя и т. п. От того, насколько полно решаются эти вопросы, зависят эффективность аппарата и его эксплуатационные качества.

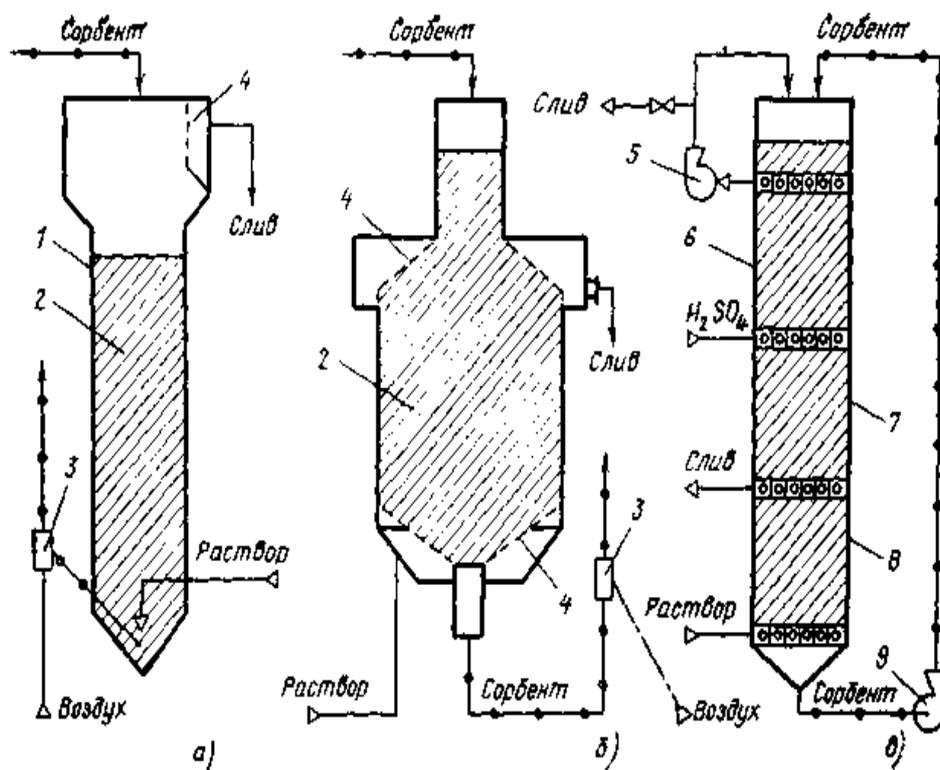
К недостаткам таких аппаратов относятся их сложность и большая загрузка смолы по сравнению с аппаратами со взвешенным слоем.

Область применения аппаратов со сплошным слоем ограничивается переработкой чистых растворов или в крайнем случае содержащих небольшое количество взвесей.

Среди противоточных аппаратов со сплошным слоем ионита наиболее простыми являются колонны с гравитационным движением ионита. В таких аппаратах ионит подается сверху, а раствор снизу (рис. 1.15, а). Отработанный ионит выводится снизу с помощью эрлифта (3), в который подается сжатый воздух, или эжектором. Удельная производительность по раствору таких аппаратов, во избежание псевдооживления ионита, не превышает  $1-5 \text{ м}^3/\text{м}^2 \times \text{ч}$ , их эффективность резко падает с увеличением диаметра, поэтому они не применяются на

практике.

Аппараты непрерывного действия с принудительным движением ионита. Для увеличения удельной производительности на слой смолы прилагают сверху дополнительное усилие, которое препятствует его псевдооживлению. Это усилие создается с помощью напорного столба ионита (рис. 1.15, б), циркуляцией обработанного раствора («гидротараном») (рис. 1.15, в), механическими устройствами [23, 35].



Условные обозначения: 1 – корпус; 2 – слой ионита (сорбента);  
3 – эрлифт; 4 – дренажные системы; 5 – циркуляционный насос;  
6 – зона регенерации; 7 – зона промывки; 8 – зона сорбции;  
9 – насос для ионита

Рисунок 1.15 – Аппараты со сплошным слоем ионита непрерывного действия: а) – с гравитационным передвижением ионита;  
б) — с напорным столбом ионита; в) – с гидротараном

Известны конструкции аппаратов с принудительным непрерывным движением ионита вверх, навстречу потоку раствора [23]. Такое движение создается с помощью наклонных спиралей или полых шнеков типа винта Архимеда. Ионит (сорбент) находится в нижних частях витков спирали. Его движение происходит вследствие вращения корпуса аппарата, при котором порции ионита переваливаются внутри витков спирали и, постоянно перемешиваясь с раствором, медленно поднимаются вверх, навстречу стекающему по виткам спирали раствору. Однако такие

аппараты трудны в изготовлении, требуют сложного механического привода, занимают большую площадь, а их внутренний объем используется неэффективно.

**Аппараты полунепрерывного действия.** Значительно проще оказалось организовать периодическое передвижение ионита. Поэтому создано большое число различных аппаратов такого типа, многие из которых нашли промышленное применение.

Одним из наиболее совершенных по конструкции до настоящего времени остается аппарат, разработанный в начале 60-х годов фирмой «*Асахи*» (Япония), который модернизироваться [23, 34–35].

*Аппараты Асахи* имеют очень высокие технико-экономические показатели: скорость раствора 50–150 м/ч, количество смолы в 3 раза меньше, чем в фильтрах, объем аппаратов в 2–3 раза меньше и т. п. [23, 34–35].

В настоящее время в процессах водоподготовки эксплуатируются сорбционные аппараты диаметром до 2 м и производительностью до 240 м<sup>3</sup>/ч.

Недостатком аппарата *Асахи*, как и большинства других полунепрерывных, является большое число управляемых клапанов, сложность конструкции и схемы управления. Аппараты *Асахи* выпускаются по лицензии в США и во Франции, где они подверглись некоторой модификации. На основе этих аппаратов разработаны *фильтры непрерывного действия со смешанным слоем ионитов*. Такие установки непрерывного ионного обмена (далее – **УНИО**) состоят из нескольких ионообменных колонн, обслуживаемых двумя регенераторами (один – для катионита, второй – для анионита), а также из разделительно-промывочной колонны для вывода взвеси и разделения ионитовой смеси с необходимыми мерными и смесительными бункерами, регуляторами расхода уровня, насосами-дозаторами кислоты и щелочи. Процесс автоматизирован с помощью реле времени и управляемых клапанов. Отличительной особенностью данной установки является наличие разделительно-промывочной колонны и совмещение процессов регенерации и отмывки в одной колонне. Технологический процесс в колонне сорбции происходит в гидравлически сжатом слое, а в остальных – в псевдооживленном слое.

Недостатками установок непрерывного действия со смешанным слоем ионитов являются трудность регулирования высоты слоя ионитов в распределительной колонне, закупоривание сеток сборно-распределительных устройств и периодичность подачи фильтрата. В аппаратах возникают большие перепады давления, толчки и гидравлические удары. Несмотря на эти недостатки, установки дают возможность получить воду высокого качества при малых эксплуатационных и капитальных затратах.

## 1.4 Существующие методы расчета ионообменных фильтров

Основная задача описания и расчета ионообменного процесса с точки зрения практики – это определение пространственно-временного распределения сорбированных и десорбированных ионов между ионитом и раствором при прохождении жидкой фазы через неподвижный слой ионита. Обычно эта задача сводится к более простой – нахождению времени защитного действия слоя ионита до «проскоковой» концентрации и определению выходной кривой ионного обмена [24].

В типичной задаче ионообменной очистки раствора до заданной глубины  $c_i$  (например, умягчение или обессоливание воды) цель расчета ограничена определением объема очищенного раствора начальной концентрации  $c_0$ , неподвижным слоем ионита высотой  $L$ , сечением  $S$  и емкостью  $E$  при различных зернениях ионита и скоростях потока раствора  $v$  [16].

Для динамики поглощения вещества из растворов и газов неподвижным слоем сорбента, в том числе и ионитами, эмпирические закономерности были установлены значительно раньше теоретических. Накопленный экспериментальный материал позволил сформулировать физическую модель динамики сорбции в неподвижном слое, которая является общепринятой и обычно называется моделью фронтальной отработки слоя [38]. При изучении динамики сорбции газов Н. А. Шиловым было установлено, что процесс динамической сорбции приводит к образованию стационарного фронта сорбционной волны [4].

В основу расчета процессов и аппаратов ионообменной технологии положены теоретические представления относительно теории динамики адсорбции [39]. Выделяют равновесные и неравновесные изотермические модели динамики сорбции. Первые из них предполагают установление мгновенного локального межфазного равновесия в каждом участке слоя [40]. В [20, 40] рассмотрены равновесные модели адсорбции без учета и с учетом продольного перемешивания жидкой фазы. В последнем случае математическое описание процесса содержит следующие уравнения [20]:

уравнение материального баланса:

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} + \frac{\partial \bar{C}}{\partial \tau} + v \frac{\partial C}{\partial x} = D_l \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}; \quad (1.10)$$

уравнение изотермы сорбции:

$$\bar{C} = f(C), \quad (1.11)$$

Начальные условия:  $\bar{C}(x,0) = 0$ ,  $(\tau = 0)$ ,  $C(x,0) = C_0$ ,

где  $D_l$  – коэффициент продольной диффузии;

$C, \bar{C}$  – концентрации компонента в растворе и ионите;

$\tau$  – время от начала опыта;

$x$  – координата высоты слоя.

Отдельно, в [20, 40], проанализирована зависимость деформации сорбционного фронта для случаев линейной, выпуклой и вогнутой изотерм.

В [21] получены точные решения (1.10) – (1.11) для случая линейной изотермы адсорбции. Однако эти решения есть достаточно сложными и практически не используются для расчетов.

К равновесным моделям относится послойная модель динамики ионного обмена, разработанная Сенявиным и др. [41].

Послойный метод является более универсальным методом расчета ионообменных аппаратов [6]. Сущность этого метода заключается в замене непрерывного распределения концентраций в слое и в растворе дискретными. С этой целью загрузку фильтра (аппарата с плотным слоем) разбивают на конечные слои с количеством ионита в одном слое  $\Delta m$ , а поступающий на вход раствор – на конечные порции  $\Delta \varphi$ . При контакте порции  $p$  со слоем  $S$  рассчитывается равновесие между твердой и жидкой фазами в соответствии с уравнением изотермы. А в совокупности с уравнениями баланса:

$$\Delta \varphi [C_i(S-1, p) - C_i(S, p)] = \Delta m [a_i(S, p) - a_i(S, p-1)] \quad (1.12)$$

получают замкнутую систему уравнений, которая решается при следующих начальных и граничных условиях:

$$C_i(0, p) = C_{i_0}(p); \quad a_i(S, 0) = a_{i_0}(S).$$

Кинетический фактор учитывается выбором значения  $\Delta m$ .

Таким образом, для каждого слоя  $S$  и порции  $p$  задача динамики заключается в решении нелинейной системы  $2n$  алгебраических уравнений относительно  $C_i(S, p)$  и  $a_i(S, p)$ , которая может быть сведена к уравнению с одним неизвестным, решаемому на ЭВМ итерационным методом [41]:

$$f(a_j^{S,p}) = a_j^{S,p} - \left( \frac{\Delta \varphi}{\Delta m} C_j^{S-1,p} + a_j^{S,p-1} \right) + \frac{\Delta \varphi}{\Delta m} \times$$

$$\times \left[ C_0 - \sum_{i=2}^n \frac{\frac{\Delta m}{\Delta \varphi} a_i^{S,p-1} + C_i^{S-1,p}}{K_{il}^{z_i} \left( \frac{\Delta \varphi}{\Delta m} \right)^{\frac{z_i-1}{z_j}} \left( \frac{\frac{\Delta \varphi}{\Delta m} C_j^{S-1,p} + a_j^{S,p-1} - a_j^{S,p}}{\frac{\Delta \varphi}{\Delta m} C_j^{S-1,p} + a_j^{S,p-1} - a_j^{S,p}} \right)^{\frac{z_i-1}{z_j}}} \right] = 0, \quad (1.13)$$

где  $C_0$  – суммарная исходная концентрация ионов в растворе;  $K_{ij}$  – константа обмена иона  $i$  на ион  $j$ ;  $\Delta \varphi$  – объем одной порции;  $\Delta m$  – количество ионита в одном слое;  $a_i^{S,p}$  – концентрация ионов в  $S$  – слое, при прохождении  $p$ -порции;  $z_i$  – заряд иона.

Послойная модель в настоящее время является единственным способом расчета конкретных технологических задач ионного обмена смесей [6, 42]. Она учитывает многокомпонентность смеси, возможность

расчета на не полностью регенерированном фильтре [33, 43] и переменной концентрацией на входе. С помощью послойного метода можно получить выходные кривые и кривые распределения концентрации вещества по слою сорбента [43]. Однако, в основе теории послойного метода расчета заложен равновесный принцип. На практике в рамках данного метода учет кинетики процесса осуществляется в неявной форме – за счет выбора высоты «слоя» [38, 44,45]. Кузьминых [46] так же считает целесообразным отказаться от прочно вошедшего в теорию послойного расчета равновесного принципа, как не отражающего основные физико-химические особенности процесса обмена. Авторы [47] также ссылаются на то, что послойная или тарелочная модель, являющаяся по форме равновесной, фактически используется для описания неравновесных динамических процессов, что крайне недопустимо.

К основным недостаткам моделей равновесной динамики адсорбции следует отнести отсутствие учета кинетических закономерностей ионного обмена, которые, как правило, существенно влияют на динамический процесс в ионитовом фильтре.

Известны работы современных ученых, в которых авторы разработали неравновесную модель процесса фильтрации для любых загрузок, описывающую механизм массопереноса [48, 49]. В работах [48, 50, 51] дано описание и реализация такой модели, а также приведена методика инженерного расчета. Однако для описания ионообменных процессов эта модель не получила широкого распространения.

Процесс ионного обмена проходит пять последовательных стадий [25], а именно: 1) диффузию сорбируемого иона из раствора через пленку жидкости к поверхности частицы ионита; 2) диффузию сорбируемого иона от поверхности частицы ионита к некоторой точке ее объема, в которой происходит обмен; 3) химическую реакцию обмена ионов в частице ионита; 4) диффузию десорбируемого иона внутри частицы ионита; 5) диффузию десорбируемого иона через пленку жидкости в ядро потока жидкой фазы.

Совокупность всех стадий ионного обмена была рассмотрена в [22]. При этом возникает ряд затруднений математического характера. В связи с этим обычно прибегают к упрощениям, используя известный кинетический принцип лимитирующей стадии, согласно которому скорость процесса, происходящего в несколько последовательных стадий, определяется скоростью наиболее медленной из них [25].

В зависимости от того, какая из приведенных стадий определяет скорость ионообменного процесса, различают химическую, внутри-, внешне и смешанно диффузионную кинетику. Для приближенной оценки лимитирующей стадии скорости ионного обмена применяют критерии Био, Гельфериха и Туницкого [25].

Одним из наиболее надежных экспериментальных методов определения лимитирующей стадии процесса является метод прерывания или кинетической памяти. Подробное описание данного метода, а также

других методов определения кинетического механизма и выявления лимитирующей стадии процесса дано в работах [28, 27].

В сорбционных процессах определяющее значение имеют так называемые продольная, внешняя и внутренняя диффузии [16]. Продольная диффузия представляет собой обычный процесс переноса вещества вдоль слоя сорбента.

Уравнение внешнедиффузионной кинетики [6, 16]:

$$\frac{\partial \bar{C}}{\partial \tau} = \beta \cdot (C_i - C_i^*), \quad (1.14)$$

где  $\beta$  – внешний коэффициент массопереноса;

$C_i^*$  – равновесная концентрация иона  $i$  в растворе, граничащем с поверхностью ионита.

Уравнение внутридиффузионной кинетики [6, 16]:

$$\frac{\partial \bar{C}}{\partial \tau} = \bar{\beta} \cdot (\bar{C}_i^* - \bar{C}_i) \quad (1.15)$$

где  $\bar{\beta}$  – внутридиффузионный коэффициент массопереноса;

$\bar{C}_i^*$  – равновесная концентрация иона  $i$  в зерне ионита.

Уравнения (1.14) и (1.15) основаны на так называемой концепции движущих сил теории массопереноса, согласно которым, определяющим в процессе изменения концентрации вещества является степень отклонения его от равновесия [30, 32].

В [36] приведены оценки, согласно которым кинетику обмена при очистке воды в разных слоях катионита и анионита, состоящую в пропускании через ионит разбавленного раствора, следует описывать как внешнедиффузионную, а кинетику при регенерации колонн, проводимую концентрированными растворами реагентов, – как внутринедиффузионную. Для ионного обмена по внешнедиффузионному механизму кинетический коэффициент определяется по формуле [19]:

$$\beta = 9 \cdot 10^{-3} \cdot \alpha \frac{v^{0.53}}{d_s^{1.47}}, \quad (1.16)$$

где  $\alpha$  – коэффициент, характеризующий обменивающиеся ионы;

$v$  – линейная скорость;

$d_s$  – диаметр зерна.

Для внутридиффузионной кинетики коэффициент определяется по формуле:

$$\bar{\beta} = \frac{4\pi^2 \bar{D}}{d_s^2}. \quad (1.17)$$

В работах [52, 53] рассмотрены математические модели аппаратов вытеснения с неподвижным слоем ионита, в которых в качестве уравнения кинетики использовано уравнение внешнедиффузионного массопереноса. Математическое описание процесса включает следующие уравнения:

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} + \frac{\partial \bar{C}}{\partial \tau} + v \frac{\partial C}{\partial x} = 0; \quad (1.18)$$

$$\bar{C} = f(C^*); \quad (1.19)$$

$$\frac{\partial \bar{C}}{\partial \tau} = \beta \cdot (C - C^*); \quad (1.20)$$

$$C|_{x=0} = C_0; \quad (1.21)$$

$$C|_{\tau=0} = C(x), \quad (1.22)$$

где  $v$  – скорость течения жидкости;  $x$  – длина слоя ионита в фильтре;  
 $C, \bar{C}$  – концентрации сорбируемого иона в жидкости и ионите на единицу объема слоя;

$\beta$  – кинетический коэффициент.

Уравнения (1.21) и (1.22) характеризуют граничные условия. В [53, 54] получены численные решения системы (1.18) – (1.20) в широком диапазоне изменения константы равновесия для выпуклых изотерм.

Асимптотическое уравнение выходной кривой в случае стационарного фронта, охватывающее все области кинетики, предложено В. А. Кузьминых [25, 55, 56]:

$$V = \frac{KE}{(1+\theta) \cdot C_0} - \frac{Ur_0^2}{12D} (\theta, \eta, F), \quad (1.23)$$

где  $V$  – объем раствора, очищенного до заданного проскока иона-примеси в фильтрате;

$K$  – коэффициент равновесия;

$E$  – полная обменная емкость колонки;

$C_0$  – концентрация иона – примеси в подаваемом растворе;

$u$  – скорость потока;

$\bar{D}$  – коэффициент внутренней диффузии вещества в зерне ионита;

$F = C/C_0$  – концентрационное отношение;

$\eta$  – критерий подобия по совокупности определяющих параметров процесса;  $\theta = (K - 1)n_0$  – критерий подобия, характеризующий крутизну изотермы обмена.

В [25, 56] сопоставлены уравнения (1.23) и уравнение Шилова, из которых понятен их физический смысл. По своему физическому смыслу значение  $kL$  соответствует величине  $\frac{KE}{(1+\theta)C_0}$ , а величина  $\frac{Ur_0^2}{12D} (\theta, \eta, F)$  – величине  $\tau_0$  в уравнении Шилова [18, 25].

Г. В. Славинская в работах [57, 58] исследует возможности прогнозирования формы выходной кривой для анионита по асимптотическому уравнению (1.20) при изменении концентрационно-гидродинамических условий проведения процесса. Чтобы использовать уравнение (1.23) для нахождения значений  $V_i$ ,  $\eta$ ,  $\theta$ ,  $\beta$  необходимо предварительно получить исходную кривую при некоторых средних значениях величин  $c$  и  $u$ . Такую кривую в работах [55–58] называют

базовой.

Известны и другие модели для расчета выходной кривой ионного обмена [59]. Аналитические решения с учетом смешанно-диффузионного механизма процесса получены рядом авторов, при математической постановке задачи предположили, что концентрация исходного раствора является произвольной функцией времени. В. А. Кузьминых и В. П. Мелешко [60–62] предложили послойный расчет адсорбционной колонки. Математическая модель строится при отсутствии продольного перемешивания для случая смешанно-диффузионного контроля и нелинейной изотермы сорбции на примере разделения двух ионов из смеси.

Анализ точных численных и аналитических решений задач неравновесной динамики сорбции также проведен в работах [93, 94, 95]. Асимптотические формы решения можно найти в работах [96–98].

Большой интерес представляют динамические модели многокомпонентных смесей. Общая система динамики обмена смеси ионов состоит из уравнений материального баланса, уравнений кинетики и изотермы. Обобщенное аналитическое решение подобных систем дифференциальных уравнений невозможно. Это неоднократно утверждалось авторами [63, 64]. Для численных расчетов с применением ЭВМ подобная задача также представляет большие трудности.

Решение задачи динамики сорбционных процессов может осуществляться также численными методами [65].

На основании различных математических моделей в технологии водоподготовки решают разнообразные задачи, в том числе производят расчет индивидуальных фильтров [66–68]; дают оценку технологическим зависимостям при ионировании воды [68–70]; оптимизируют отдельные стадии обессоливания [71] и полные технологические схемы [72] как для однокомпонентных, так и многокомпонентных систем; при полной и частичной регенерации ионитов, причем как на стадии эксплуатации, так и при проектировании установок. При этом разработчики методов расчета, как правило, используют собственный банк данных, которого лишены потенциальные пользователи [57].

Перспективным направлением разработки рассмотренных математических моделей является рациональное соединение аналитических и численных методов расчета. При инженерных расчетах слишком сложные модели мало приемлемы, поэтому для практических расчетов необходимо упрощение моделей, обеспечивающих необходимую точность вычислений.

### 1.4.1 Общая характеристика инженерных методов расчета ионообменных фильтров водоподготовки

На практике пользуются инженерными расчетами на основе уравнения Шилова [4, 6], которое устанавливает связь между временем защитного действия слоя  $\tau_{np}$  и его высотой:

$$\tau_{np} = kL - \tau_0, \quad (1.24)$$

где  $k$  – коэффициент защитного действия слоя;

$L$  – длина слоя;

$\tau_0$  – потерянное время защитного действия слоя.

В настоящее время предложены различные варианты уравнения Н. А. Шилова для расчета ионообменного умягчения или деминерализации воды [16]. По [16] уравнение для расчета процесса умягчения имеет следующий вид:

$$T_{Na} = \frac{E_{раб} \cdot H}{v \cdot \mathcal{J}_o} - \frac{0,02 \cdot E_{раб} d^2 \ln \cdot \mathcal{J}_o}{\mathcal{J}_o}. \quad (1.25)$$

Для процесса обессоливания:

$$T_{Na} = \frac{E_{раб}^{Na} \cdot H}{v \cdot (\mathcal{J} + c_{Na})} - 0,025 \cdot d_3^2 \ln \cdot (\mathcal{J}_o + c_{Na}) \quad (1.26)$$

где  $T$  – продолжительность межрегенерационного периода, ч;

$E_{полн}$  – полная обменная емкость катионита (г-экв/м<sup>3</sup>), определяемая по заводским паспортным данным.

$$E_{раб}^{Na} = a_{Na} \cdot \beta_{Na} \cdot E_{полн} - 0,5 \cdot q \cdot \mathcal{J}_{о.исх}, \quad (1.27)$$

где  $a_{Na}$  – коэффициент эффективности регенерации фильтра;

$\beta_{Na}$  – коэффициент, учитывающий снижение обменной емкости катионита по  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$  вследствие частичного задержания катионов  $Na^+$ ;

$q$  – удельный расход отмывочной воды, м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>;

$\mathcal{J}_{о.исх}$  – общая жесткость исходной воды, г-экв/м<sup>3</sup>;

$c_{Na}$  – концентрация натрия в исходной воде, г-экв/м<sup>3</sup>;

$H$  – высота слоя фильтра, м;

$v$  – скорость фильтрования, м/ч;

$d_3$  – диаметр зерна катионита, мм.

По этим уравнениям можно рассчитывать емкость слоя и скорость фильтрования, а также требуемую суммарную площадь рабочих фильтров.

Уравнение Н. А. Шилова положено в основу расчета ионитных фильтров в курсе «Водоподготовка» [6, 25].

Теоретические представления о динамике ионного обмена в совокупности с обработанными экспериментальными данными позволили получить А. А. Громогласовым [4, 6] расчетное уравнение для выходной кривой ионирования на катионите КУ-2-8

$$\tau = \frac{h_{сл}}{v\beta} - \frac{-\ln \varphi - 1}{0,92 \cdot v^{0,5} d_3^{-1,5} \cdot \beta^{0,5}}, \quad (1.28)$$

где  $\tau$  – время фильтрования до заданного значения проскока, ч;

$v$  – скорость фильтрования, м/ч;  
 $d_z$  – диаметр зерна катионита, мм;  
 $h_{ct}$  – высота слоя катионита, м;  
 $\varphi = C_\phi / C_0$ ;  $\beta = C_0 / q_0$ ;  $C_0$  и  $C_\phi$  – концентрации ионов соответственно исходная и в фильтрате;

$q_0$  – концентрация ионов, сорбированных единицей объема катионита.

Метод технологического расчета ионитового фильтра на основе уравнения Н. А. Шилова предложен А. В. Перловым и И. А. Легенченко, методика этого расчета приведена в работе [66].

Перечисленные методы расчета построены на основе общей теории Н. А. Шилова и повторяют уравнение (1.24). Однако ни один из приведенных методов не позволяет точно определить параметр  $\tau_0$ , т. е., учесть факторы, которые влияют на формирование рабочей зоны и распределение концентрации поглощаемого компонента внутри этой зоны.

Общий анализ инженерных методов расчета процесса ионного обмена и их сравнительная оценка представлены в [23, 28, 63]. Здесь же дана классификация инженерных методов расчета процесса ионного обмена. Согласно этой классификации, основными инженерными методами являются:

- методы, основанные на балансовых соотношениях;
- методы с применением основ массообменных процессов;
- методы, допускающие существование стационарного сорбционного фронта.

Отмечено, что современные инженерные методы расчета должны выполняться с обязательным применением средств вычислительной техники и основываться на том, что математический аппарат не должен быть слишком сложным, при одновременном учете кинетики и статики [28].

Наиболее универсальными считаются массообменные методы [23, 39, 73, 74]. Их использование обусловлено хорошим физическим описанием массообменных процессов, в том числе и сорбции. При расчете сорбционных (ионообменных) аппаратов по этому методу используются такие понятия как «теоретическая ступень изменения концентрации» и «число единиц переноса» (далее – ЧЕП). На практике этот метод сводится к нахождению высоты эквивалентной теоретической ступени (далее – ВЭТС) или высоты единицы переноса (далее – ВЕП) [63].

При использовании этого метода необходимо учитывать вид равновесной зависимости и рабочей линии [39, 73, 74]. Такой графический способ решения сорбционных задач позволяет избежать громоздких вычислений [39]. Рабочая линия выражает материальный баланс по потоку вещества и ее положение не связано с формой изотермы. На расположение рабочей линии влияет направление движения фаз, различные структурно-конфигурационные комплексы (далее – СКК [74, 75]. Для всех СКК вывод уравнения рабочей линии базируется на материальном балансе,

связывающем шесть величин: два потока фаз и четыре концентрации.

В условиях работы ионообменных колонн процесс сорбции протекает в неравновесных условиях. Величина отклонения от равновесия характеризует движущую силу процесса [30, 40, 52]. Движущая сила процесса определяет области протекания процесса и количество переданного вещества [52, 23]. В ионном обмене выражение  $\Delta \bar{C}_{cp}$  средней движущей силы возможно на языке любой из фаз – твердой или жидкой [76, 77].

Основное уравнение массопередачи для ионного обмена, в зависимости от выражения движущей силы, запишется в виде [23]:

$$dM = \beta \cdot \Delta x \cdot dV = \beta \cdot \Delta y \cdot dV \quad (1.29)$$

Средняя движущая сила определяется по уравнению [23, 52]:

$$\Delta \bar{C}_{cp} = \frac{C_n - C_k}{\int_{C_k}^{C_n} \frac{dC}{C - C_p}} \quad (1.30)$$

Интеграл в уравнении (1.27) называется числом единиц переноса и определяется графоаналитически [23].

Для технических расчетов в пределах одной ступени [23, 77]

$$\Delta C_{CT} = \frac{(\Delta C_n - \Delta C_k)}{2} \quad (1.31)$$

При линейной изотерме средняя движущая сила рассчитывается как среднелогарифмическая величина:

$$\Delta \bar{C}_{cp} = \frac{(\Delta C_n - \Delta C_k)}{\ln\left(\frac{\Delta C_n}{\Delta C_k}\right)} \quad (1.32)$$

Эта формула применима и для расчета средней движущей силы для одной ступени, так как считается, что в ее пределах изотерма линейна [23].

Применение массообменных методов для расчета связано с учетом гидродинамических моделей структуры потоков [74, 78]. Под структурой потоков понимают совокупность различных характеристик, описывающих гидродинамическое состояние системы [74, 75]. При расчете пользуются идеализированными моделями структур потоков [25, 74, 75].

С помощью массообменных методов могут быть определены параметры в уравнении Н. А. Шилова. Автор [76, 79] при расчете аппарата с неподвижным слоем использовал понятие средней степени насыщения сорбента в зоне массопередачи  $\varphi \cdot \bar{C}_p$ , которая равна:

$$\varphi \approx 1 / \ln\left(\frac{C_0}{C_{np}}\right) \quad (1.33)$$

где  $C_0$ ,  $C_{np}$  – исходная и проскоковая концентрация входящего раствора и фильтрата, мг-экв/л.

Массообменные методы получили большое распространение для

расчетов аппаратов с противоточным движением фаз и с взвешенным слоем. Этим расчетам посвящено большое количество работ [35, 80].

При помощи изотермы и рабочей линии автором работы [81] был использован графический метод построения концентрационной кривой в сорбенте. Однако полученный концентрационный профиль не учитывает реальных условий.

При расчете противоточных аппаратов и аппаратов с псевдооживленным слоем авторами работ [52, 73] неоднократно подчеркивалась необходимость введения динамической изотермы или псевдоравновесной кривой. Эта кривая ближе к реальным условиям работы колонн в динамических условиях и поэтому использование зависимости  $a_{дин} = f(c)$  для инженерных расчетов ионообменных аппаратов предпочтительнее [28]. Г. М. Вольдман [73], при обсуждении методики расчета числа ступеней в противоточном аппарате указывает на то, что соотношение концентраций вещества в ионите  $\bar{C}$  и растворе  $C$  определяется: во-первых – равновесным соотношением  $\bar{C}_p = f(C)$ , а во-вторых, – достигаемой степенью приближения к равновесию  $\alpha = \bar{C} / \bar{C}_p$ , так что

$$\bar{C} = \alpha \cdot f(C) \quad (1.34)$$

В работе [28] для ряда систем приведены экспериментальные значения  $a_{дин}$  и  $a$ .

С понятием кинетической или псевдоравновесной кривой связано понятие реальных ступеней [73, 74], а также эффективности ступени по Мэрфри [76]. В работах [23, 52] дана методика расчета динамической изотермы или псевдоравновесной кривой для противоточных аппаратов, хотя в большинстве исследовательских работ такая же кривая для описания неравновесных условий ионного обмена в аппаратах с неподвижным слоем не используется, отсутствует также методика расчета.

#### **1.4.2 Применение ЭВМ для расчета ионообменных процессов водоподготовки на основе существующих алгоритмов**

Использование средств вычислительной техники в процессах водоподготовки предусматривает разработку компьютерных программ при планировании, проведении и обработке результатов экспериментов, а также при проектировании ионообменных аппаратов на основе теоретических представлений о процессе [27, 63].

В работе [82, 83] авторы приводят методики решения практических задач в области водоподготовки и водного режима тепловых и атомных электростанций с подробным описанием этапов постановки задачи, построения математической модели, разработки алгоритма и составления программы. Приводится программа для расчета двухступенчатой ионитной водоподготовительной установки. Главной задачей программы является расчет количества фильтров, их диаметра для каждой ступени, без учета

картины сорбции в самих фильтрах, а также без учета кинетики. Эти программы не решают главных сорбционных задач, а именно: прогноз формы выходной кривой и распределение вещества по слою сорбента.

В [4, 82] дана общая характеристика пакета расчетных методик по водоподготовке в средах Mathcad и Excel. Приводятся программы для расчета важнейших показателей воды, кривой титрования, произведений растворимости некоторых химических соединений. Предложены программы для расчета процесса ионного обмена. Также упоминается о программе, генерирующей анимационные клипы, иллюстрирующей процесс заострения или размывания фронта фильтрования в зависимости от вида изотермы адсорбции фильтрующего материала. На основе заложенного алгоритма строится фронт фильтрования и выходная кривая ионитового фильтра, решается дифференциальное уравнение в частных производных методом характеристик [4, 84].

Следует отметить, что сегодня для прогноза формы выходной кривой и решения задач водоснабжения предложен послойный метод, на его основе разработан комплекс программ [85].

По физической природе послойная модель является равновесной [86], но компьютерная реализация указанного метода обеспечивает не только расчет фильтра, но и графическое визуальное представление результатов расчета [85]. Использование указанного комплекса программ для расчета процесса химводоочистки, с учетом недостатков послойной модели, объясняется отсутствием других доступных методов прогноза формы выходной кривой и фронта сорбции.

В приведенном разделе проанализированы существующие методы моделирования и расчета ионообменных процессов в аппаратах с неподвижным слоем; дана общая классификация существующих методов расчета ионообменных процессов; выполнен анализ расчетных методик по расчету ионообменных аппаратов с применением ЭВМ. Отмечено, что современные инженерные методы расчета ионообменных процессов водоподготовки должны выполняться с обязательным применением средств вычислительной техники и основываться на целесообразности – математический аппарат не должен быть слишком сложным, при одновременном учете кинетики и статики. Однако для определения рациональных рабочих параметров Na-катионитовых фильтров в процессе их эксплуатации на сегодня нет каких-либо четких указаний и нет соответствующих методик. Поэтому разработка метода расчета рациональных рабочих параметров Na-катионитовых фильтров в процессе их эксплуатации и повышение эффективности работы этих установок в замкнутой системе водоснабжения за счет сокращения воды и реагентов на собственные нужды, является актуальным. Кроме того, развитие программных продуктов и внедрение средств вычислительной техники для автоматического выполнения необходимых расчетов в водоподготовке будет способствовать внедрению средств автоматизации, что также существенно позволит снизить эксплуатационные расходы ВПУ.

## 1.5 Сокращение и переработка сточных вод Na-катионитовых фильтров

Анализ методов и применяемого оборудования для водоподготовки на предприятиях теплоэнергетики показал, что получение больших объемов обессоленной и умягченной воды стабильного состава возможно только с применением ионного обмена. Относительно простой и надежный метод ионного обмена обладает достаточным запасом устойчивости, обеспечивает заданное качество очищенной воды, но имеет и существенный недостаток, связанный с необходимостью применения солей, кислот и щелочей для регенерации ионообменных смол.

При регенерации и отмывке катионитовых фильтров ВПУ образуются сбросные воды. Их состав формируется в результате протекания обменных реакций между истощенной загрузкой и соответствующим регенерирующим веществом. Основными компонентами сточных вод этого типа являются вещества, образующиеся в результате обменных реакций, а также избыточное количество регенерирующего вещества. Наличие других компонентов, присутствующих обычно в виде примесей, определяется их содержанием в регенерирующем веществе и воде, используемых для приготовления регенерационного раствора и отмывки фильтров.

Систематический сброс засоленных сточных вод в водоемы и водотоки ограничивает возможности использования естественных источников и увеличивает затраты на очистку воды из этих источников, а также вызывает своего рода цепную реакцию постепенного роста солевых сбросов, который ускоряется. Важной является и экономическая сторона данного вопроса, поскольку обезвреживание и переработка стоков ВПУ связаны с большими дополнительными затратами.

В связи с этим постоянно ведутся разработки в области уменьшения количества солевых сбросов от установок химической подготовки воды, разрабатываются эффективные методы и схемы обработки сточных вод, которые позволяют сократить сброс сточных вод и солей в канализационную сеть и соответственно в водные объекты.

На большинстве предприятий теплоэнергетики для умягчения воды применяют *Na-катионитовые фильтры*. Процесс Na-катионирования может быть, как одноступенчатым, так и двухступенчатым. На первой ступени Na-катионирования жесткость воды снижается до 0,1 мг-экв/л, а на второй – до 0,01 мг-экв/л.

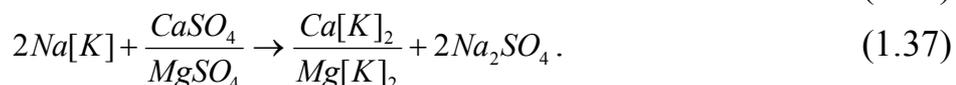
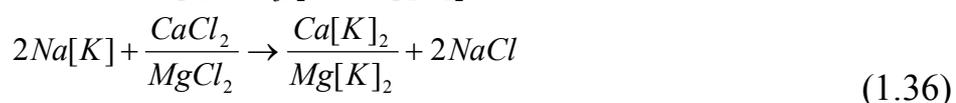
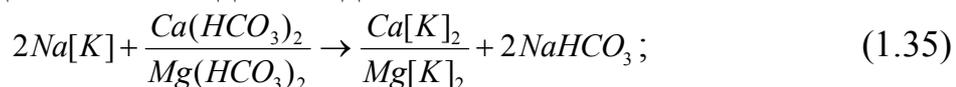
На Na-катионитовые фильтры поступает вода, прошедшая предварительную очистку.

Процесс обработки воды на Na-катионитовых фильтрах состоит из следующих последовательных операций: 1) фильтрование воды через слой катионита в фильтрах первой или второй ступеней до момента достижения предельно допустимой жесткости фильтрата (скорость фильтрования в пределах 10–25 м/ч); 2) взрыхление слоя катионита восходящим потоком воды; 3) спуск водяной подушки на катионит во избежание разбавления

регенерирующего раствора; 4) регенерация катионита фильтрованием через него раствора поваренной соли (скорость фильтрования 3–5 м/ч); 5) отмывка катионита.

При фильтровании жесткой воды через слой катионита в результате ионного обмена находящиеся в воде  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и другие катионы поглощаются катионитом, а вместо них в раствор переходят ионы  $\text{Na}^+$ , ранее содержащиеся в катионите.

При обработке воды на Na-катионитовых фильтрах (рис. 1.16) [7, 13] ионы кальция и магния поглощаются ионитом, а в воду переходят ионы натрия. Происходят реакции взаимодействия заряженного Na-катионита с солями, находящимися в исходной воде:



где [K] – радикал катионита, сложного не растворяющегося в воде высокомолекулярного соединения.

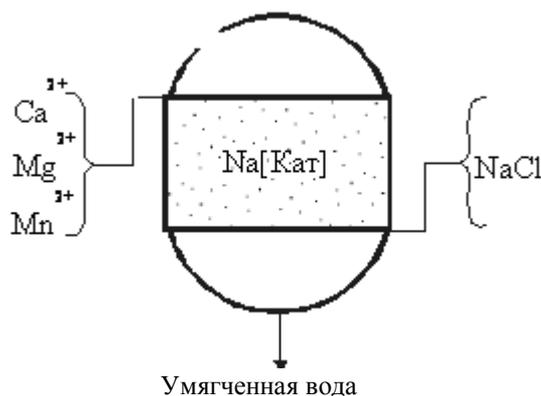


Рисунок 1.16 – Схема работы Na-катионитового фильтра

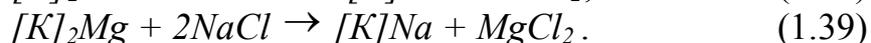
В процессе фильтрования катионит (ионообменная смола), постепенно насыщаясь солями жесткости (катионами кальция и магния), через определенное время теряет способность умягчать воду, что приводит к «проскоку» накипеобразующих ионов и повышению жесткости фильтрата. Это истощение катионита происходит послойно. Сначала насыщаются кальцием и магнием верхние слои Na-катионита, теряя при этом свою поглощательную способность. Далее катионами  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  насыщаются следующие нижерасположенные слои. Таким образом, процесс умягчения постепенно переходит в нижнюю часть фильтра, а через верхний слой истощенного катионита жесткая вода проходит почти без изменений химического состава. Как только нижняя граница «зоны умягчения» совпадает с нижней границей загрузки катионитового

материала, в умягченной воде начинает повышаться жесткость вследствие проскока катионов жесткости (свыше 200 мкг-экв/л – на фильтрах I ступени и 500 мкг-экв/л – на II ступени). Na-катионит истощился, и для восстановления умягчающей способности его необходимо подвергнуть регенерации.

Поскольку реакции ионного обмена обратимы, имеется возможность, обрабатывая насыщенный ионит раствором, содержащим ионы  $\text{Na}^+$  в высокой концентрации, вытеснить из него сорбированные ионы и восстановить его сорбционную (поглотительную) способность. После насыщения смолы фильтры из работающего состояния переводятся в режим регенерации, при котором катиониты обрабатываются регенерационными растворами.

Восстановление умягчающей способности истощенного Na-катионита, или так называемый процесс регенерации, осуществляется путем пропускания раствора поваренной соли ( $\text{NaCl}$ ), содержащего катионы натрия, через слой истощенного катионита. При этом вследствие относительно большой концентрации  $\text{Na}^+$  в регенерационном растворе поваренной соли они вытесняют из катионита ранее поглощенные им  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ , которые переходят в раствор. Катионит обогащается катионами натрия и вновь получает способность умягчать жесткую воду.

При этом протекают такие реакции:



Регенерация ионитов проводится пропусканием концентрированного регенерационного раствора через материал в том же направлении, в котором идет его насыщение (прямоточная или параллельноточная регенерация), или в противоположном (противоточная регенерация).

При прямоточной регенерации, по мере продвижения регенерационного раствора по высоте слоя истощенного ионита, концентрация регенерирующего иона в растворе снижается, а вытесняемого увеличивается, что приводит к необходимости существенного увеличения избытка регенерирующего вещества. Несмотря на это, в связи с технико-экономическими и экологическими показателями, избыток регенерирующего агента ограничивается, что приводит к неполному восстановлению обменной емкости ионитов и соответствующему неблагоприятному распределению ионов в слое от регенерированных ионитов.

Обычно регенерацию ионообменных фильтров осуществляют по противоточной схеме. При противоточной регенерации процесс протекает иначе. При этом обрабатываемая вода и регенерационный раствор движутся в противоположных направлениях. В этом случае концентрированный регенерационный раствор вначале встречается со слоями смолы незначительно насыщенными минимально сорбируемым ионом, поэтому вытеснение последних проходит в благоприятных

условиях.

Операция взрыхляющей промывки имеет целью устранить уплотнение слежавшейся массы катионита и тем самым обеспечить более свободный доступ регенерационного раствора к зернам катионита. Кроме того, при этом осуществляется удаление из фильтра накапливающихся в слое катионита взвешенных частиц, вносимых недостаточно осветленной умягчаемой водой и раствором поваренной соли, а также образующихся вследствие постепенного разрушения катионита в процессе эксплуатации фильтра.

Взрыхление катионита производится отмывочной водой, поступающей самотеком из выше расположенных баков [6].

В канализацию сбрасываются сточные воды, образующиеся впервые 20 минут (так называемые «соли горечи»). Остальная отмывочная вода собирается в баки промывочной воды и в дальнейшем повторно используется для взрыхления при очередной регенерации Na-катионитового фильтра.

Таким образом, поваренная соль составляет большую часть (75%) из солей в отработанных регенерационных растворах Na-катионитовых фильтров. Этот регенерационный агент не используется повторно и вместе с остальными солями жесткости сбрасывается в канализационную сеть.

Изучению способов утилизации солевых сточных вод Na-катионитовых фильтров и возможности их повторного использования с целью уменьшения затрат реагентов на регенерацию и сокращения сброса отработанных регенерационных растворов посвящено большинство работ по совершенствованию технологии Na-катионирования [87 – 91].

Сокращение количества солевых сбросов может быть достигнуто как путем усовершенствования технологических действующих схем подготовки воды и повторного использования стоков в цикле водоподготовки, так и употребления других способов очистки воды, при которых образуется меньшее количество сточных вод. Для защиты водных объектов от сбросов разных примесей из промышленных предприятий, в том числе и с ВПУ ТЭС, в последние годы возросло внимание к безреагентным методам обессоливания воды.

Имеется много сведений о разработке и создании бессточных и даже «безотходных» ВПУ на ТЭС. Так, например, предлагается многократное использование регенерационных растворов в цикле ВПУ и употребление совершенных технологий ионного обмена [90–92].

Основные принципы создания бессточных ВПУ такие:

1. Удаление соединений кальция и магния (солей жесткости) из воды в виде практически нерастворимых или малорастворимых соединений карбоната кальция, гидроксида магния и сульфата кальция (гипса) в результате обработки воды осадительными реагентами, преимущественно известью, а в некоторых случаях – с добавлением едкого натра или кальцинированной соды.

2. Максимально возможное сокращение удельного расхода реагентов (кислоты, щелочи, соли) на регенерацию ионитов. Достигается это путем применения противоточной регенерации ионитов, комбинацией слабо- и сильнокислотных катионитов, которые последовательно регенерируются, а также слабо- и сильноосновных анионитов, с повторным или многоразовым использованием отработанных регенерационных растворов.

В противоточных ионитных фильтрах обрабатываемая вода и регенерационный раствор двигаются в противоположных направлениях, вследствие чего при фильтровании исходная вода сначала сталкивается с неполностью отрегенированным ионитом и истощает его, а потом на выходе из фильтра контактирует с глубоко отрегенированным ионитом, который практически полностью поглощает из воды остатки ионитов и обеспечивает высокое качество фильтрата.

Сокращение объема солевых сбросов на ТЭС возможно с помощью комбинированных схем водоподготовки, в которых предусматривают сначала значительное снижение солесодержания исходной воды (преимущественно с помощью мембранных методов), а потом удаление остаточных солей, т. е. полное обессоливание воды с помощью ионитных фильтров (во многих случаях в фильтрах сметанного действия).

Разработка эффективных и экономических мероприятий, направленных на значительное снижение потребления реагентов на регенерацию ионитов и защиту водных объектов от загрязнения минеральными солями установок химической подготовки воды, является актуальной и важной задачей, связанной с сохранением такого природного ресурса, как каменная соль. Одним из направлений решения этой проблемы является повторное использование отработанных регенерационных растворов (далее – ОРР) Na-катионитовых фильтров.

В качестве одного из способов утилизации сточных вод ионитных фильтров водоподготовительных установок предлагается их выпаривание [91]. Это позволяет получать солевые отходы в виде сухих солей или очень концентрированных растворов, что упрощает их захоронение или утилизацию. По данному способу сточные воды, а именно отработанные регенерационные растворы (ОРР), подаются сначала в осветлитель, где умягчаются содо-известкованием, а затем в выпарные аппараты, оттуда – в дожигательные аппараты, где выпариваются до сухого состояния. Сухие соли захороняются в водонепроницаемых могильниках.

Применение подобных схем, безусловно, устраняет сточные воды ВПУ ТЭС, загрязняющие водоемы, но стоимость их весьма высока.

Так как в процессе регенерации и отмывки ионита происходит многократное разбавление раствора соли, то более перспективным решением представляются технологии, по которым отработанные регенерационные растворы катионитовых фильтров подвергаются реагентному умягчению, концентрируются и повторно используются для регенерации тех же катионитовых фильтров [93, 94].

Известны различные варианты решения этой задачи. Так по способу, описанному в работе [80], (рис. 1.17) ОРР и отмывочные воды собираются в баке (2) и с помощью насоса (3) подаются в осветлитель (4), где подвергаются содо-известковой обработке. После этого вода собирается в бак (5), откуда насосом (6) подается в концентратор (7). Концентрат собирается в баке (8), а затем насосом (9) подается на регенерацию катионитного фильтра (1). В качестве концентратора может быть использован выпарной аппарат или электродиализатор [5, 91]. Для предотвращения выпадения  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  в толще катионита концентрат выпарных аппаратов должен подкисляться таким количеством кислоты, чтобы ионы  $\text{OH}^-$  и  $\text{CO}_3^{2-}$  переводились в  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{HCO}_3^-$ .

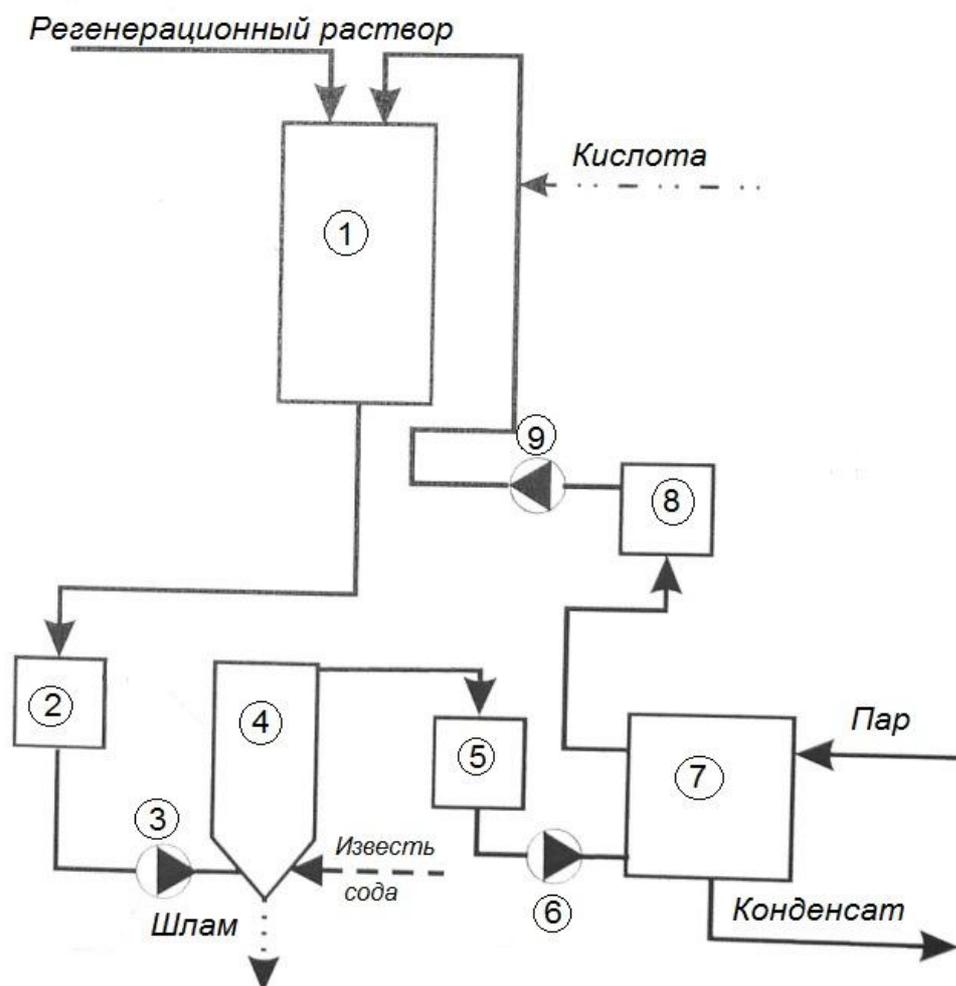
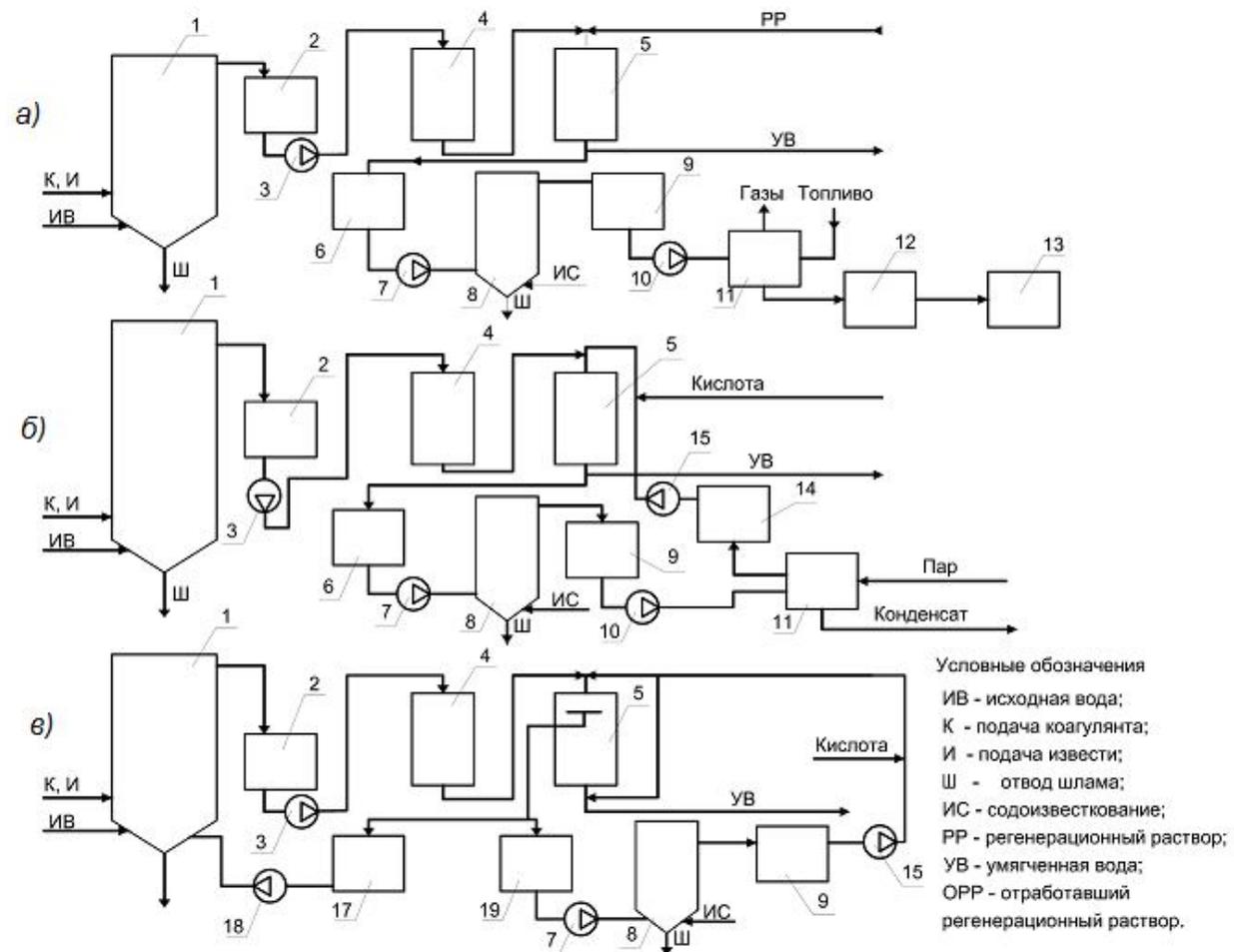


Рисунок 1.17 – Обработка отработанных регенерационных растворов Na-катионитовых фильтров с использованием выпарных аппаратов:  
 1 – Na-катионитовый фильтр; 2 – бак отмывочной воды; 3, 6, 9 – насос;  
 4 – осветлитель; 5 – бак умягченной воды; 7 – концентратор;  
 8 – бак концентрата

Одним из способов создания бессточного умягчения воды является технология, представленная на рисунке 1.18, а, [90] согласно которой исходная вода подвергается известкованию и коагуляции или только коагуляции в осветлителе и собирается в баке осветленной воды (2). Далее насосом (3) вода фильтруется последовательно через механический фильтр (4) и катионитный фильтр (5); полученная умягченная вода (далее – УВ) направляется потребителю. Отработавший регенерационный раствор (ОРР) и отмывочные воды катионитных фильтров собираются в баке (6).

Если сточные воды катионитных фильтров содержат свободные кислоты (ОРР Н-катионитных фильтров, включенных по схеме параллельного или последовательного Н-Na-катионирования), то последние нейтрализуются известью или другим щелочным реагентом. Далее эти сточные воды насосом (7) подаются в осветлитель (8), где умягчаются содо-известкованием и собираются в баке (9). Насосом (10) эти умягченные стоки подаются в выпарные аппараты (11), упариваются до концентрации 100–200 г/л, а затем раствор солевой смеси подается в дожигательные аппараты (12), где этот раствор выпаривается до сухого состояния.

Сухие соли захороняются в водонепроницаемых могильниках (13). Может также применяться схема, в которой отсутствует узел содо-известкования, но при этом усложняется работа выпарных аппаратов.



1 – осветлитель исходной воды; 2, 9 – бак осветленной воды; 3, 7, 10, 15, 16, 18 – насос; 4 – механический фильтр;  
 5 – катионитный фильтр; 8 – осветлитель; 11 – выпарные аппараты; 12 – дожигательные аппараты; 13 – могильники для  
 захоронения сухой соли; 14 – бак концентрата; 17 – бак, в котором собирается разбавленная часть ОРР и отмывочные воды  
 Рисунок 1.18 – Установки бессточного умягчения воды: а) утилизация ОРР путем их выпаривания до сухого состояния  
 и захоронения; б) утилизация ОРР путем их повторного использования для регенерации катионитных фильтров с  
 применением выпарного аппарата в качестве концентратора; в) утилизация ОРР путем их повторного использования  
 для регенерации катионитных фильтров с предварительным подкислением

Применение таких схем, безусловно, устраняет стоки ВПУ ТЭС, загрязняющие водоемы, но стоимость их весьма высока.

Основные капитальные затраты приходятся на выпарные аппараты, требующие дорогостоящих и дефицитных сплавов, нержавеющей стали и титана. Установка очистных сооружений на базе выпарных аппаратов приводит к увеличению расчетных затрат больше чем в 2 раза.

Более перспективным решением являются технологии утилизации сточных вод, по которым ОРР катионитных фильтров обрабатываются соответствующими реагентами и повторно используются для регенерации тех же катионитных фильтров. Одна из таких технологий предусматривает содо-известкование сточных вод, их концентрирование и регенерацию катионитных фильтров полученным раствором. По этому способу (рис. 1.18, б) ОРР и отмывочные воды собираются в баке (6) и насосом (7) подаются в осветлитель (8), где подвергаются содо-известковой обработке. Далее вода собирается в бак (9), откуда насосом (10) подается в концентратор (11). Концентрат собирается в баке (14) и затем насосом (15) подается на регенерацию катионитных фильтров. В качестве концентратора может быть использован выпарной аппарат или электродиализатор. В настоящее время наиболее целесообразным является применение выпарного аппарата (испарителя). Для предотвращения выпадения  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  в толще катионита концентрат выпарных аппаратов должен подкисляться таким расходом кислоты, чтобы устранились ионы  $\text{OH}$  и  $\text{CO}_3$  переводились в  $\text{HCO}_3$ . Если в качестве концентратора используются испарители типа *И*, то для предотвращения образования карбонатных отложений на поверхностях нагрева необходимо подкислять содоизвестковый раствор перед подачей его в испаритель.

Недостатком этого метода является необходимость использования выпарных аппаратов, что существенно повышает капитальные и эксплуатационные затраты.

Разработанные в последнее время технологии умягчения воды позволяют обеспечить возможность использования ОРР для регенерации катионитных фильтров без применения дорогостоящих выпарных аппаратов. На рисунке 1.18, в приведена схема умягчения воды без выпарных аппаратов. По такой схеме разбавленная часть ОРР и отмывочные воды собираются в бак (17), откуда насосом (18) в течение фильтроцикла подаются в осветлитель исходной воды (1). Концентрированная часть ОРР собирается в баке (19), а затем насосом (7) подается в осветлитель (8), где подвергается содо-известковой обработке. Полученный раствор подкисляется и направляется для регенерации катионитного фильтра. Расход кислоты (серной или соляной) принимается с таким расчетом, чтобы щелочность умягченной воды составляла 0,3–0,5 мг-экв/л, а расход соды определяется из расчета обеспечения необходимой концентрации регенерационного раствора (РР) [90–91].

При использовании серной кислоты РР представляет собой раствор сульфата натрия и в умягченную воду попадают сульфат-ионы, а при

использовании соляной кислоты соответственно хлор-ионы. Серная кислота дешевле; достоинством ее является меньшая опасность при работе и попадание в воду менее агрессивных в коррозионном отношении сульфат-ионов. Недостатком является необходимость ограничения концентрации РР до 1,5–3 %, тогда как при использовании соляной кислоты концентрацию РР можно повышать до 4–5 % и более. Катионирование может быть осуществлено по прямоточной, противоточной или двухпоточно-противоточной схемам.

Для повышения качества фильтрата при умеренном расходе и концентрации РР наиболее целесообразно применение двухпоточно-противоточной схемы. При этом РР и отмывочные воды подаются в фильтр сверху и снизу и отводятся из верхней дренажной системы, расположенной на 0,55–0,6 общей высоты загрузки катионита. В качестве катионита может быть использован КУ–2 или сульфоуголь. Для сглаживания щелочности фильтрата в схему необходимо включить саморегенерирующийся буферный фильтр загруженный сульфоуглем.

По технологии умягчения воды, приведенной на рисунке 1.18, в, часть солей жесткости и натрия в составе разбавленного ОРР, и отмывочной воды возвращается в осветлитель исходной воды. Количество этих солей можно оценить коэффициентом  $\alpha$ , который показывает долю солей, возвращаемых в осветлитель исходной воды, по отношению к жесткости воды, поступающей в катионитный фильтр, т. е.  $C_{\text{возвр}} = \alpha J_{\text{изв}}$ . Значение коэффициента  $\alpha$  установлено экспериментально и для технических расчетов его можно принимать в пределах 0,1–0,15.

Перспективным направлением при выделении избыточных солей из сточных вод ионитами является использование минеральных сорбентов, особенно природного происхождения [95]. Последние имеют альтернативную перспективу за счет меньшей стоимости исходного сырья, доступности добычи в местах потребления, повышенной избирательности к различным ионам, появления новых сорбентов и возможности исключения стадии регенерации. Локальное применение для очистки воды от ионов тяжелых металлов нашли такие природные сорбенты, как глины и глинистые минералы, цеолиты, торф, кремне-опаловые минералы, алюмосиликаты [95].

Исходя из вышеизложенного, основной задачей, стоящей перед Украинскими предприятиями теплоэнергетики, является переход на энерго- и ресурсосберегающие технологии. Для ее реализации является перспективным комплексный подход к решению проблем водоснабжения ТЭС и ТЭЦ. Сокращение количества сточных вод ВПУ может быть достигнуто усовершенствованием действующих технологических схем подготовки воды и повторным использованием стоков в цикле водоподготовки, а также внедрением расчетных методик для определения рациональных рабочих параметров катионитовых фильтров [96, 97].

Выполненный анализ показал, что значительная часть сточных вод, которые образуются в процессе химической подготовки воды, на

предприятиях теплоэнергетики, загрязнены солями жесткости и хлоридами и до сих пор сбрасываются в канализацию. Показано, что наиболее перспективным направлением в вопросе предупреждения загрязнения водных объектов сточными водами химводоподготовки является разработка методов и способов их обработки с целью повторного использования их в цикле химической подготовки воды. При всем многообразии технологических схем и решений, направленных на сокращение количества сточных вод ВПУ и снижение расхода реагентов, вопрос создания замкнутой системы химводоочистки остается на практике не до конца разработанным.

Анализ существующих технологических схем и решений позволяет сделать вывод что, существующие методы очистки сточных вод ВПУ отличаются сложностью, высокой стоимостью и не позволяют создавать замкнутые циркуляционные контуры химической подготовки воды для подпитки паровых котлов.

В большинстве случаев Na-катионитовые фильтры являются основным аппаратным оформлением процесса умягчения воды на предприятиях теплоэнергетики. Анализ работы этих аппаратов показывает, что одной из проблем, возникающих при их эксплуатации, являются зафиксированы рабочие параметры (скорость, рабочая емкость, количество соли и воды для собственных нужд), которые определяются при проектировании этих установок.

Однако, в процессе эксплуатации, со временем, необходимое количество умягченной воды может меняться, следовательно, проведение процесса умягчения при фиксированных рабочих параметрах приводит к неэффективному использованию катионитовой загрузки фильтров и нерационального использования воды и реагентов на собственные нужды, а также избыточному сбросу регенерационных вод в окружающую среду. Кроме того, в процессе эксплуатации водоподготовительного оборудования (Na-катионитовых фильтров) могут изменяться рабочие параметры. Для эффективного управления процессом водоподготовки необходимо иметь возможность выполнения автоматизированных расчетов. Необходимо развитие программных продуктов и внедрение средств вычислительной техники для автоматического выполнения необходимых расчетов и дальнейшей автоматизации процесса.

Таким образом, для решения проблем водоподготовки Украинских предприятий теплоэнергетики рекомендуется создание замкнутого цикла водоснабжения установок водоподготовки и разработка программного обеспечения на основе усовершенствованного метода расчета для автоматизированного выполнения всех необходимых расчетов по определению рациональных рабочих параметров натрий-катионитовых фильтров в процессе их эксплуатации.

## 2 ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ПРОЦЕСС УМЯГЧЕНИЯ ВОДЫ

### 2.1 Особенности процесса умягчения на Na-катионитовых фильтрах с неподвижным слоем, формирование рабочей зоны

Катионит в процессе эксплуатации, постепенно насыщаясь катионами кальция и магния, теряет способность умягчать воду, что приводит к «проскоку» накопившихся ионов и повышению жесткости фильтрата. Процесс истощения катионита происходит послойно. В процессе катионного обмена в аппарате с неподвижным слоем происходит изменение концентраций во времени и по высоте слоя как в ионите, так и в жидкости. Изменение концентрации поглощаемого вещества во времени (в ионите и жидкости) можно представить графически (рис. 2.1).

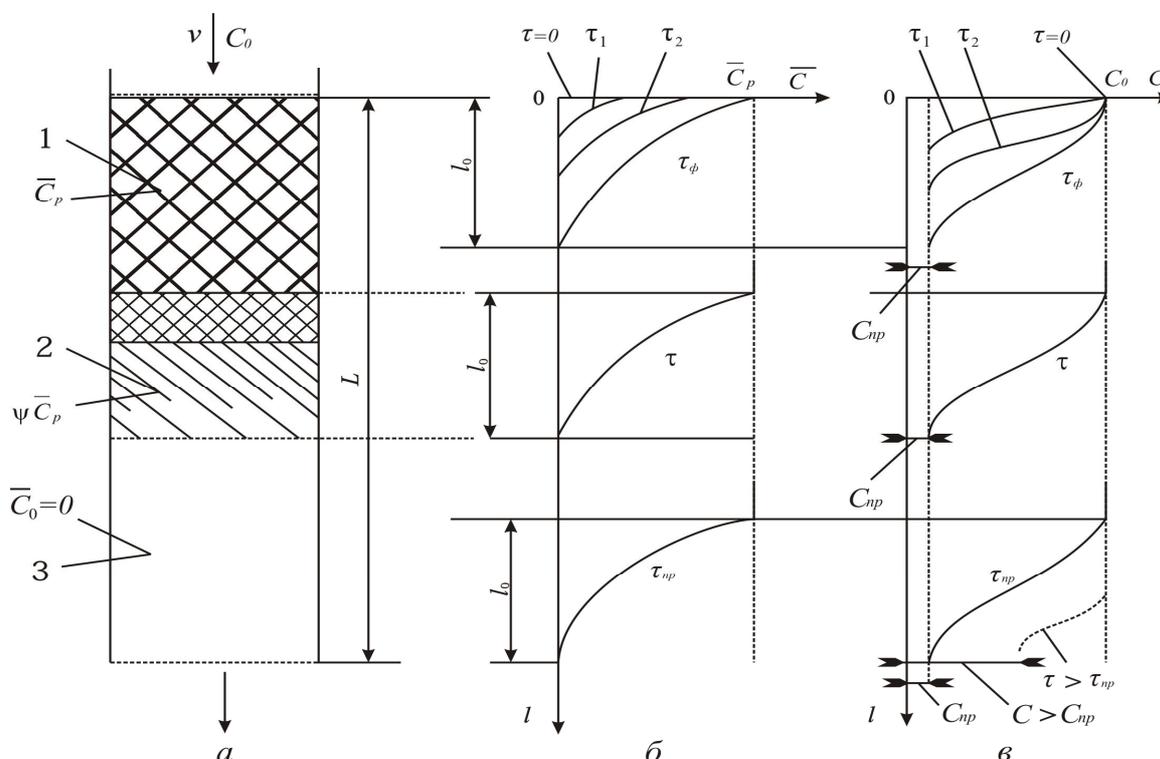


Рисунок 2.1 – Анализ катионообмена в реальных условиях:  
*a* – участки слоя ионита в момент времени: 1 – полное насыщение, 2 – частичное насыщение (зона реакции – фронт сорбции), 3 – чистый сорбент (отсутствие поглощаемого вещества в слое); *б, в* – процесс сорбции на насыщенных и ненасыщенных участках, концентрации вещества соответственно в сорбенте и жидкости

На рисунке 2.1 показана схема процесса ионообмена и поля концентраций в неподвижном слое ионита и жидкости. В начальный момент времени  $\tau = 0$  слой не содержит поглощаемого вещества. Подается жидкость с постоянной скоростью  $v$ .

Как правило, вначале насыщаются верхние слои Na-катионита, теряя при этом свою поглощающую способность. Степень насыщения этих лобовых участков постепенно нарастает (моменты времени, рис. 2.1, в) –  $\tau_1, \tau_2$ ), концентрация в ионите с течением времени становится ближе к равновесной  $\bar{C}_p$ .

Далее катионами  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  насыщаются следующие нижерасположенные слои. Таким образом, процесс умягчения постепенно сдвигается в нижнюю часть фильтра, а через верхний слой истощенного катионита жесткая вода проходит почти без изменений химического состава.

В некоторый момент времени  $\tau_\phi$  первый слой ионита в верхнем сечении насыщен до концентрации  $\bar{C}_p$  (рис. 2.1, б), соответствует равновесию с концентрацией поступающей жидкости  $C_0$ . Таким образом, в момент  $\tau_\phi$  образовался начальный участок слоя протяженностью  $l_0$  с характерным постепенным понижением (сверху вниз) концентрации в ионите от  $\bar{C}_p$  до 0. Участок протяженностью  $l_0$  называется работающим слоем или зоной реакции (массопередачи), где происходит практически полное поглощение сорбируемого иона. Работающий слой  $l_0$  перемещается с неизменным распределением в нем концентрации поглощаемого вещества. Характерное время  $\tau_\phi$  называется временем формирования фронта сорбции, а перемещение концентрационных кривых представляет собой концентрационную волну или фронт сорбции. Движущийся вниз участок длиной  $l_0$  представляет собой размытый фронт сорбции. Перемещение концентраций происходит в режиме параллельного переноса, когда изотерма выпуклая [76]. Большинство процессов ионообменной сорбции проводится при выпуклой изотерме, поэтому зона реакции принимается неизменной.

Процесс катионирования в аппарате с неподвижным слоем разделяется на два периода: 1) период формирования зоны умягчения; 2) период параллельного переноса зоны умягчения. Этот период начинается с момента  $\tau_\phi$ .

Расчет процесса ионного обмена в неподвижном слое заключается в определении времени, в течение которого в слое заданной длины происходит обмен ионами из потока жидкости так, чтобы концентрация на выходе из слоя не превышала заданной величины (до «проскока»). Зависимость времени сорбции  $\tau$  от высоты слоя ионита  $L$  представлена на рисунке 2.2.

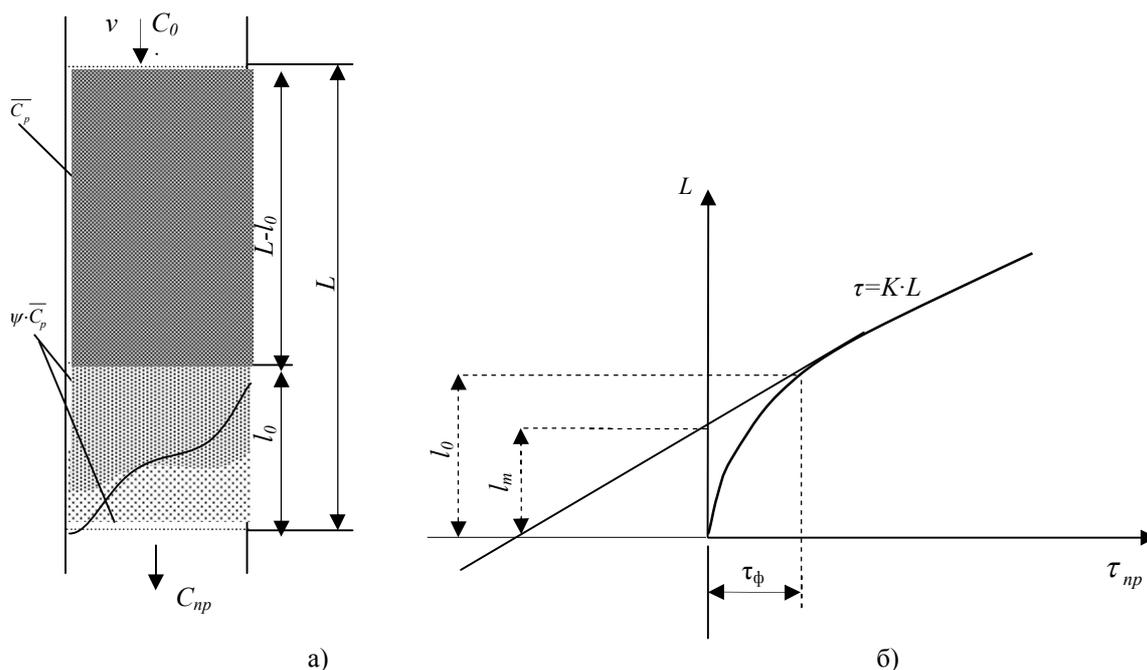


Рисунок 2.2 – Схема процесса ионного обмена в аппарате (а) и зависимость времени ионного обмена  $\tau$  от длины слоя катионита  $L$  (б):  $L$  – высота слоя;  $l_0$  – длина работающего слоя (зоны массопередачи);  $l_m$  – длина мертвого слоя;  $\tau_\phi$  – время формирования фронта;  $C_0$  – исходная концентрация вещества в поступающей на фильтр воде;  $C_{np}$  – проскоковая концентрация в фильтрате;  $v$  – скорость подаваемой воды;  $\bar{C}_p$  – равновесная концентрация поглощаемого вещества в ионите;  $\psi\bar{C}_p$  – средняя по зоне концентрация ионов в ионите

В завершающий момент процесса катионирования нижняя граница «зоны умягчения» совпадает с нижней границей загрузки катионитового материала, в умягченной воде начинает повышаться жесткость вследствие проскока катионов жесткости (свыше 0,05–0,1 г-экв/дм<sup>3</sup>). Это говорит о том, что Na-катионит истощился, и для восстановления умягчающей способности его необходимо подвергнуть регенерации. В этот момент слой катионита в аппарате можно разделить на два участка: на основной (верхний), протяженностью  $L-l_0$ , где концентрация в ионите  $\bar{C}_p$  соответствует практически полному насыщению (равновесна с потоком исходной концентрации  $C_0$ ), и на участок, протяженностью  $l_0$ , насыщение которого неполное. Длина не полностью отработанного слоя  $l_0$  определяется профилем концентраций поглощаемого вещества в подвижной и неподвижной фазах и изображена на рисунке 2.2, а. На этом рисунке (а) показан момент «проскока», когда зона реакции достигла выходной границы катионообменного аппарата. В результате неполного

насыщения участка протяженностью  $l_0$  образуется зона неиспользованного ионита или «мертвого» слоя. Эта неиспользованная в реальных условиях обменная емкость слоя определена на рисунке 2.2, б, как длина  $l_m$ . Для определения средней концентрации противоионов в рабочей зоне (величины удельной ионообменной сорбции на участке  $l_0$ ) и длины неиспользованного слоя ионита  $l_m$  используют среднюю степень насыщения  $\psi$  рабочей зоны (рис. 2.1–2.2) [76].

Для определения рабочей емкости в зоне реакции и степени использования катионита в ней необходимо определить факторы, влияющие на характер распределения поглощаемого вещества в рабочей зоне.

## 2.2 Распределение концентрации вещества внутри рабочей зоны

Зона реакции или рабочая зона, находящаяся между еще не отработанными и уже отработанными слоями, всегда имеет конечную длину. Концентрация в ней, как в жидкости, так и катионите, плавно меняется вдоль ее длины по законам, определяемым кинетикой в данной системе [98]. На этой длине, называемой длиной работающего слоя и обозначаемой как  $l_0$ , происходит практически полное поглощение вещества. В этом слое формируется определенное поле концентраций поглощаемого вещества. Наличие этой зоны свидетельствует о сопротивлении массопередаче; причем, чем больше сопротивление, тем больше длина зоны [76].

Согласно рисунку 2.1 в, формирование фронта сорбции происходит за время  $\tau_\phi$  и имеет определенную длину  $l_\phi$ . Сопоставление длины зоны формирования фронта  $l_\phi$  с длиной зоны реакции  $l_0$  при ионообменной сорбции показало, что соотношение этих длин зависит от формы изотермы ионообмена [98]. Для несильно выпуклых изотерм длина зоны формирования фронта в два и более раза больше длины зоны массопередачи. Для весьма выпуклых изотерм соотношение  $l_\phi / l_0$  близко к единице и даже меньше ее [98].

Распределение концентраций в любой из фаз называют фронтом сорбции или концентрационной кривой. При выпуклой изотерме фронт сорбции перемещается в режиме параллельного переноса [25]. Это связано с тем, что в процессе ионообменной сорбции при выпуклой изотерме одновременно действует два фактора. Первый фактор – продольная диффузия, которая вызывает размывание сорбционного фронта. Второй фактор связан с законом Вике [6]. Действие этого закона приводит к сжатию сорбционного фронта [6, 25]. Естественно предположить, что при наличии двух противоположно действующих эффектов по истечении продолжительного времени действие их компенсируется, и фронт сорбции начнет перемещаться по слою с постоянной скоростью в режиме параллельного переноса. Она характеризуется неизменной формой

концентрационной кривой, перемещающейся с постоянной скоростью вдоль слоя катионита.

Форма фронта зависит от интенсивности продольного перемешивания, природы ионита, скорости и концентрации исходного раствора. Поскольку форма фронта соответствует динамике выхода сорбируемого вещества из слоя ионита, то на выходе из колонны она называется выходной кривой.

От вида кривой фронта фильтрования зависит степень использования обменной емкости ионита при работе фильтра в динамических условиях [99].

Фронт фильтрования может быть размытым или острым.

На рисунке 2.3 показаны выходные кривые при остром и диффузионном фронтах фильтрования [98, 99].

Определение распределения вещества по слою ионита – сложная экспериментальная и математическая задача. О распределении сорбируемых катионов фильтра обычно судят по выходным кривым, т. е. изменению концентрации ионов в фильтрате, выходящем из колонки. Выходная кривая характеризует остроту фронта и ширину рабочей зоны [99]. Кроме того, она является важнейшей динамической характеристикой работы фильтрующего слоя. На ее основе определяются технологические характеристики, такие как рабочая емкость ионита, время работы ионита до «проскока», а также степень использования ионита в конкретных условиях ионного обмена.

Для экспериментального подтверждения влияния рабочей зоны на обменную способность Na-катионитового фильтра проводились исследования, результаты которых приведены в [99,100].

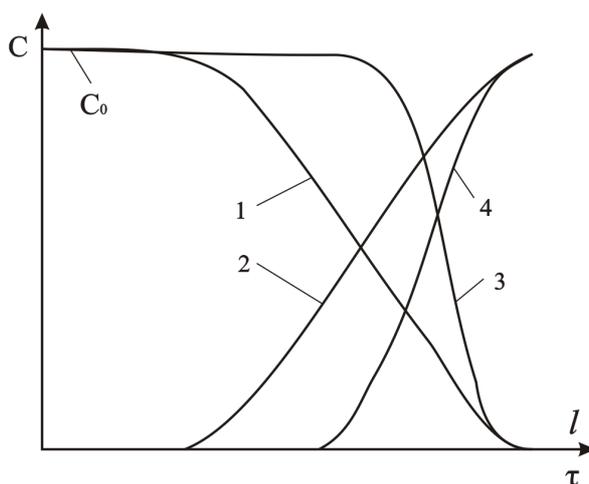


Рисунок 2.3 – Фронты фильтрования и выходные кривые в ионитных фильтрах:

- 1 – диффузный фронт фильтрования;*
- 2 – выходная кривая при диффузном фронте; 3 – острый фронт фильтрования; 4 – выходная кривая при остром фронте;*
- l – высота слоя ионита (ионита); τ – время работы фильтра*

Лабораторные исследования проводились с целью определения неиспользованной емкости катионита и установления факторов, которые на нее влияют, а также определение изменения концентрации катионов жесткости в фильтрате по высоте рабочей зоны фильтра. Результаты экспериментальных исследований приведены на рисунке 2.5. Концентрационные кривые (рис. 2.5) получены для скорости фильтрования 5 м/ч и исходной жесткости воды 7 мг-экв/дм<sup>3</sup>.

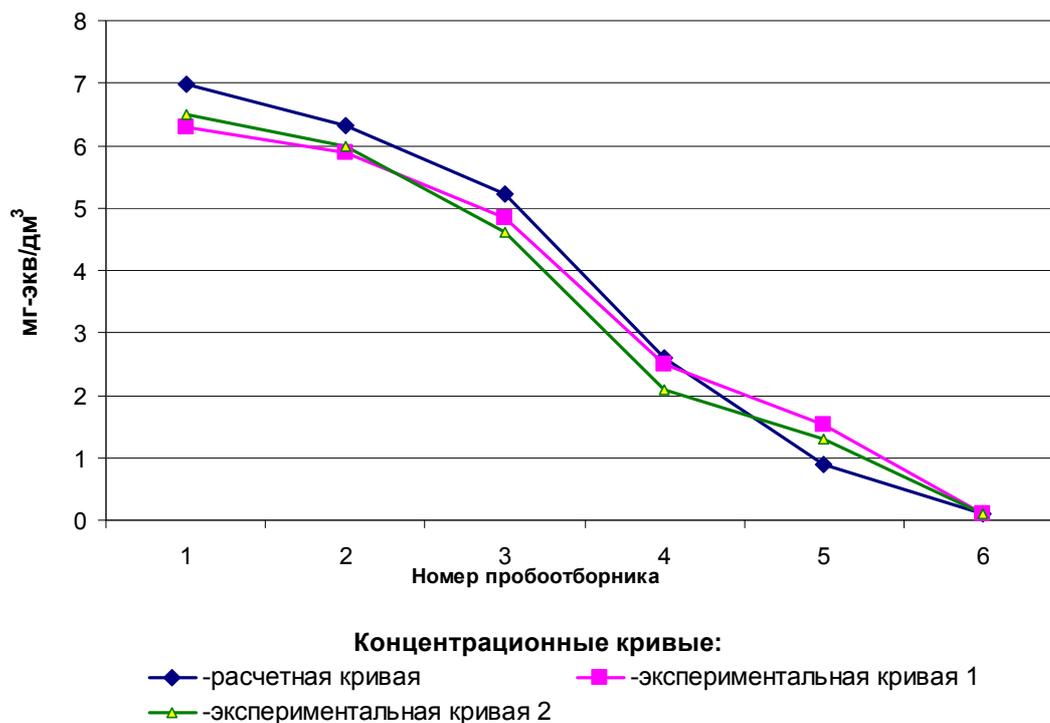


Рисунок 2.5 – Изменение концентраций по высоте рабочей зоны для скорости фильтрования 5 м/ч

Экспериментально была также установлена зависимость неиспользованной емкости катионита в рабочей зоне от исходной концентрации катионов жесткости обрабатываемой воды. Результаты данных исследований показаны на рисунке 2.6.

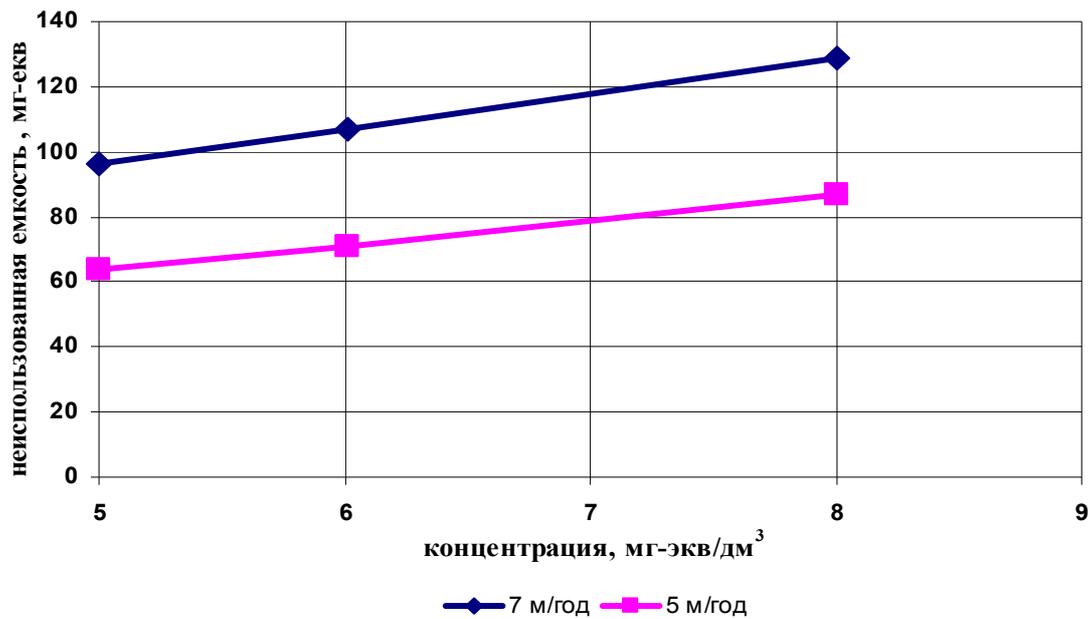


Рисунок 2.6 – Зависимость неиспользованной емкости катионита в рабочей части установки от концентрации обрабатываемой воды и скорости фильтрации

Коэффициент массопередачи для воды рассчитывали по критериальному соотношению [99, 100]:

$$Nu_s = 0,395 \cdot Re_s^{0,64} Pr^{1/3}, \quad (2.7)$$

где 
$$Nu_s = \frac{2\varepsilon Nu}{3(1-\varepsilon)}; \quad (2.8)$$

$$Re_s = \frac{2Re}{3(1-\varepsilon)}; \quad (2.9)$$

$$Nu = \frac{\beta \cdot d_s}{D}; \quad Pr = \frac{\nu}{D} \quad (2.10)$$

где  $D$  – коэффициент диффузии в жидкой фазе, м<sup>2</sup>/с.

### **3 ЗАМКНУТЫЙ ЦИКЛ ВОДОСНАБЖЕНИЯ УСТАНОВОК ВОДОПОДГОТОВКИ С Na-КАТИОНИТОВЫМИ ФИЛЬТРАМИ**

#### **3.1 Метод обработки сточных вод Na-катионитовых фильтров для повторного использования**

На большинстве предприятий теплоэнергетики для удаления из воды солей жесткости применяются Na-катионитовые фильтры. На I ступени жесткость воды снижается до 0,1 мг-экв/л, а на II – до 0,01 мг-экв/л [1, 5–7]. В процессе фильтрования ионообменная смола этих фильтров постепенно насыщается солями жесткости, поэтому через определенное время эти фильтры необходимо регенерировать, т.е. восстанавливать их ионообменную способность. Для регенерации Na-катионитовых фильтров чаще всего используют раствор поваренной соли (NaCl). В результате регенерации образуются сточные воды, которые содержат поваренную соль, а также соли кальция и магния (CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>). Химический состав сточных от регенерации Na-катионитовых фильтров характеризуется высоким солесодержанием и высокой жесткостью. Эти воды составляют основной объем химически загрязненных сточных вод, которые образуются в процессе химической подготовки воды. Методы очистки этих сточных вод, к сожалению, отсутствуют. Поэтому они сбрасываются в канализационную сеть и попадают в водные объекты, загрязняя их этими солями.

Авторами работы детально изучена динамика изменения химического состава сточных вод, образующихся в процессе регенерации Na-катионитовых фильтров I и II ступеней умягчения питательной воды для паровых котлов высокого и среднего давления [101]. При этом пробы сточных вод отбирали с интервалом одна – две минуты и определяли в них концентрации хлоридов, величины жесткости (кальций и магний) и щелочности. Эти же показатели химического состава определяли и в усредненных пробах сточных вод за первые 20 минут и за весь период регенерации (отмывки) Na-катионитовых фильтров.

Динамика изменения хлоридов и жесткости воды в процессе промывки (регенерации) Na-катионитовых фильтров I ступени показана на рисунке 3.1. В процессе исследований [101] установлено, что концентрация хлоридов возрастает со временем отмывки, достигая максимума на 8-12 мин, потом концентрация хлоридов постепенно снижается, достигая минимума к концу отмывки (на I ступени Na-катионитовых фильтров – 150-200 мг/л, на II – 85-90 мг/л). Максимальная величина жесткости в воде от промывки Na-катионитовых фильтров наблюдается на 5-7 мин (950-1000 мг-экв/л на I ступени та 200-220 мг-экв/л – на II ступени Na-катионирования). Потом величина жесткости также снижается. Процесс отмывки завершается, когда величина жесткости снижается до величины 0,3-0,4 мг-экв/л – на фильтрах I ступени и 0,02 мг-экв/л – на II ступени.

Полученные результаты исследования процесса отмывки (регенерации) Na-катионитовых фильтров свидетельствуют о том, что максимальное количество NaCl выводится из фильтра за первые 20 мин. (95–97 %), в последующие 10–20 мин. до завершения отмывки из фильтра выводится всего 3–5 % NaCl. Средняя концентрация хлоридов в воде от отмывки фильтров за первые 20 мин. колеблется от 50 до 70 г/л, в последние 10-20 минут – 0,8–1,2 г/л.

В объем исследований входило также составление баланса хлоридов в воде, подаваемой на регенерацию, и в сточной воде [101]. Проведено исследование баланса хлоридов при регенерации на первой и второй ступенях Na-катионирования. Для регенерации Na-катионитовых фильтров используется раствор поваренной соли (NaCl), концентрация которого на фильтрах 1-й ступени составляет 6–8 %, на 2-й ступени – 8–10 % концентрации.

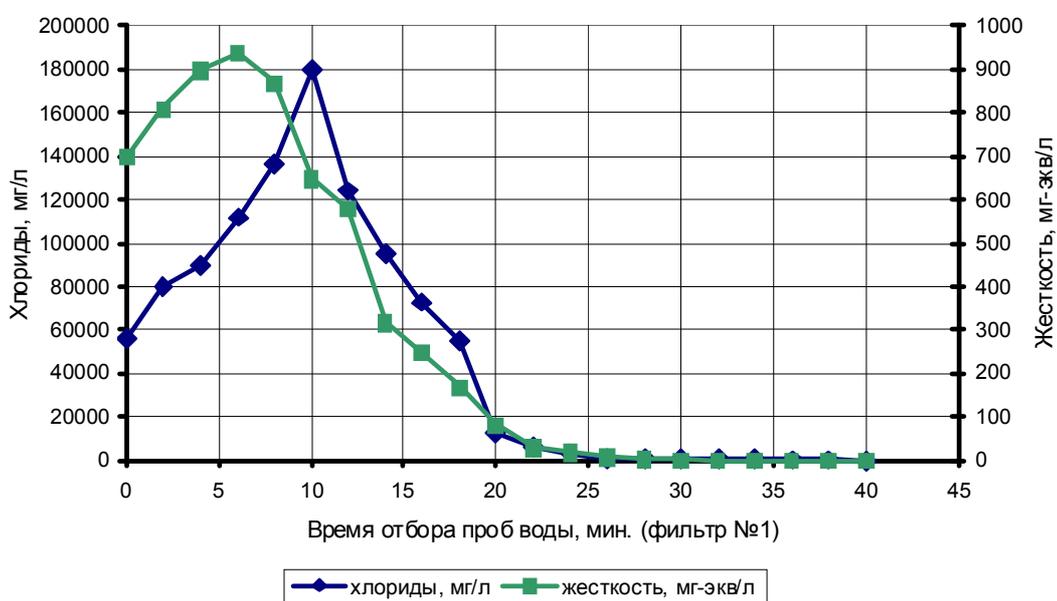


Рисунок 3.1 – Динамика изменения концентрации хлоридов и жесткости воды в процессе отмывки (регенерации) Na-катионитовых фильтров I ступени

В соответствии с инструкцией по эксплуатации водоподготовительной установки концентрация хлоридов в регенерационном растворе, подаваемом в Na-катионитовые фильтры I и II ступеней, должна быть на уровне 6–9 %. В связи с этим концентрация хлоридов в отмывочной воде не должна превышать эту концентрацию. Однако в соответствии с проведенными исследованиями концентрация хлоридов в отмывочной воде, начиная с 3-й мин. и заканчивая 14-й мин., превышает эту величину, достигая максимума (19 %) на 9-й мин. Такие отклонения обусловлены нарушениями технологической инструкции по эксплуатации оборудования для приготовления и дозирования раствора NaCl.

На основании детального изучения количественных и качественных характеристик сточных вод от подготовки воды для питания паровых котлов, сточные воды от отмывки Na-катионитовых фильтров I и II ступени можно разделить на две части:

1) первые 20 мин (соли горечи), т. е. вода, насыщенная хлористыми соединениями кальция и магния. Эти сточные воды сбрасываются в канализацию;

2) оставшаяся порция фильтрата, которая направляется на повторное использование для взрыхления.

Установлено, что при регенерации Na-катионитовых фильтров раствором хлорида натрия (NaCl) полезно используется всего около 30 % массового содержания ионов натрия [101]. Оставшиеся ионы попадают в природные водоемы с отработанными регенерационными растворами и промывными водами. Это является одной из причин постоянного повышения солесодержания поверхностных источников.

Систематический сброс засолоненных сточных вод в водные объекты ограничивает возможности использования природных источников и увеличивает затраты на очистку воды, забираемой из этих источников. Происходит своего рода цепная реакция постепенного роста солевых накоплений. Важной является и экономическая сторона данного вопроса, поскольку обезвреживание и переработка стоков ВПУ связаны с большими дополнительными затратами.

В связи с этим постоянно ведутся разработки в области уменьшения количества солевых сбросов от установок химической подготовки воды, разрабатываются эффективные методы и схемы обработки сточных вод, которые позволяют сократить сброс сточных вод и солей в канализационную сеть и соответственно в водные объекты [89-94].

Главной задачей настоящей работы является разработка и обоснование технологии обработки и использования наиболее концентрированной части отмывочных вод Na-катионитовых фильтров в замкнутом цикле регенерации.

В тоже время это является частью еще более общей задачи перевода установок химической подготовки питательной воды в целом на замкнутый режим работы, исключающий сброс сточных вод в городскую канализационную сеть.

С целью определения возможности повторного использования сточных вод в замкнутом цикле регенерации Na-катионитовых фильтров авторами работы изучен процесс умягчения указанных сточных вод в лабораторных и промышленных условиях.

Целью экспериментальных исследований было изучение параметров умягчения сточных вод от регенерации Na-катионитовых фильтров и выявление возможности повторного использования обработанной (умягченной) воды в замкнутом цикле [101, 104].

Умягчению подвергали сточные воды, химический состав которых соответствует сточным водам, отобраным с интервалом 2 мин. в процессе

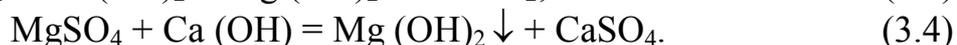
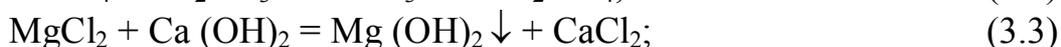
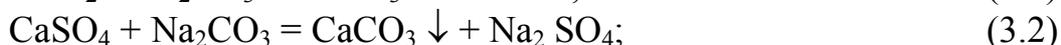
регенерации Na-катионитовых фильтров [103, 104]. При этом величина общей жесткости обрабатываемой воды колебалась в пределах 41,0-950,0 мг-экв/л, концентрация хлоридов – 6,5-190,0 г/л, общее солесодержание – 1500-4500 мг/л.

Процесс обработки (умягчение) указанных сточных вод осуществляли содо-известковым методом [103, 104]. Дозы кальцинированной соды и извести для обработки воды принимали в соответствии со стехиометрическими концентрациями кальция и магния в обрабатываемой воде. Основной объем исследований выполнен при температурах воды – 18–22°C, соответствующих средним температурам сточных вод от регенерации Na-катионитовых фильтров.

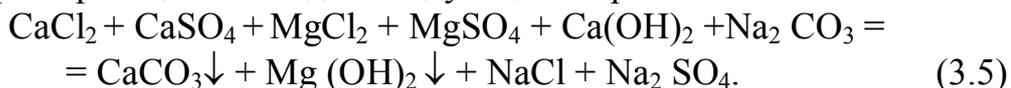
Специфической особенностью этой обработки является чрезвычайно высокая концентрация солей жесткости. Это обстоятельство потребовало поэтапной, а в ряде случаев и многократной подачи раствора извести в обрабатываемую воду, что обусловлено сравнительно низкой растворимостью извести. Выполненные исследования позволили установить необходимые для эффективного умягчения дозы реагентов.

Эффективность процесса умягчения сточных вод определяли путем анализа обработанных вод на содержание концентраций кальция, магния, величину общей щелочности, а также концентрацию хлоридов.

Протекающие при обработке воды процессы характеризуется следующими реакциями [1, 4, 5–7]:



Суммарная реакция выглядит следующим образом:



В таблице 3.1 приведены результаты экспериментальных исследований процесса умягчения указанных сточных вод содо-известковым методом [104, 105].

Как показали проведенные исследования [105], обработка сточных вод содо-известковым методом позволяет снизить общую жесткость до 0,6-4,0 мг-экв/л, концентрацию кальция до 0,37-2,7 мг-экв/л, магния – 0,22-1,3 мг-экв/л., т.е. такая обработка способствует удалению солей постоянной жесткости в осадок в виде малорастворимого  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , при этом концентрация хлорида натрия остается неизменной. Это дает возможность использовать обработанные (умягченные) воды в замкнутом цикле регенерации Na-катионитовых фильтров, исключая сброс сточных вод в водные объекты [104, 105].

Таблица 3.1 – Результаты умягчения модельных растворов, имитирующих состав сточных вод от регенерации Na-катионитовых фильтров I ступени, содо-известковым методом

№ п/п	Химический состав модельных растворов сточных вод		Доза реагентов, г/л		Химический состав умягченной воды		
	Составляющие, единицы измерения	Концентрация	Известь	Кальцин. сода	СГ, г/л	Ж <sub>общ</sub> , мг-экв/л	Ca <sup>2+</sup> , мг-экв/л
1	СГ, г/л Ж <sub>общ</sub> , мг-экв/л Ca <sup>2+</sup> , мг-экв/л Mg <sup>2+</sup> , мг-экв/л	56,0 700,0 485,0 215,0	15,08	44,95	56,0	4,1	2,5
2	СГ, г/л Ж <sub>общ</sub> , мг-экв/л Ca <sup>2+</sup> , мг-экв/л Mg <sup>2+</sup> , мг-экв/л	90,0 900,0 627,0 273,0	17,92	58,84	90,0	4,7	3,1
3	СГ, г/л Ж <sub>общ</sub> , мг-экв/л Ca <sup>2+</sup> , мг-экв/л Mg <sup>2+</sup> , мг-экв/л	180,0 652,0 458,0 194,0	13,53	43,09	180, 0	3,9	2,3
4	СГ, г/л Ж <sub>общ</sub> , мг-экв/л Ca <sup>2+</sup> , мг-экв/л Mg <sup>2+</sup> , мг-экв/л	180,0 652,0 458,0 194,0	13,53	43,09	180, 0	3,9	2,3

Следует также отметить, что для разработки технологии умягчения рассматриваемых сточных вод необходимо учитывать данные умягчения как разовых, так и усредненных проб сточных вод. Поэтому существенный интерес представляют также исследования по умягчению усредненных проб сточных вод за первые 20 минут промывки Na-катионитовых фильтров [106].

При этом установлено, что величина общей жесткости умягченной воды находится в пределах 2,0 – 2,5 мг-экв/л.

В процессе проведения исследований по умягчению сточных вод от регенерации Na-катионитовых фильтров содово-известковым методом также изучен процесс отстаивания (уплотнения) осадка, который при этом образовывается, и определены его физические и физико-химические свойства.

На рисунке 3.2 представлены кривые кинетики процесса осаждения (уплотнения) осадка исследуемых вод при умягчении содово-известковым методом.

Для проверки и уточнения основных закономерностей процесса обработки (умягчения) сточных вод от регенерации Na-катионитовых фильтров, полученных в результате экспериментальных исследований на модельных стоках, выполнена серия опытов на реальных сточных водах, отобранных при регенерации Na-катионитовых фильтров, эксплуатируемых на ЗАО «Теплоэлектроцентральный-3» г. Харькова.

Исследования проводили для определения эффективности умягчения указанных сточных вод содо-известковым методом и изучения возможности их повторного использования [103, 105].

Продолжительность отмывки Na-катионитовых фильтров составляет, как правило, 40–50 мин. Однако наиболее концентрированная часть солей (так называемые «соли горечи») вымывается за первые 20 минут. Поэтому умягчению подвергали сточные воды, отобранные в процессе отмывки (регенерации) Na-катионитовых фильтров I ступени за первые 10 мин и за 20 мин. отмывки (усредненные пробы). Анализ состава сточных вод, подлежащих обработке, показал, что величина общей жесткости в усредненных пробах, отобранных за первые 10 мин. отмывки, колеблется в пределах от 580 до 760 мг-экв/л, концентрация хлоридов – от 43 до 70 г/л. Жесткость воды в усредненных пробах, отобранных за 20 мин отмывки, составляет от 450 до 640 мг-экв/л, концентрация хлоридов – от 38 г/л до 65 г/л.

Кинетику процесса осаждения указанных вод изучали в усредненных пробах, отобранных за первые 10 мин. и 20 мин отмывки Na-катионитовых фильтров.

В таблице 3.2 представлены результаты экспериментальных исследований по умягчению усредненных проб сточных вод за первые 20 мин. отмывки Na-катионитовых фильтров. Данные, полученные при обработке (умягчении) реальной воды, которую отбирали непосредственно в процессе промывки Na-катионитовых фильтров, хорошо согласуются с исследованиями, проведенными на модельных растворах, имитирующих состав указанных сточных вод.

Результаты экспериментов показали, что величина концентрации ионов кальция в умягченной воде находится в пределах 1,1–3,2 мг-экв/л, концентрация ионов магния колеблется от 0,7 до 1,6 мг-экв/л (при расчетных дозах реагирующих веществ). Такая глубина умягчения (обработки) содо-известковым методом достаточна, т. е. соответствует требованиям, предъявляемым к регенерационным растворам. Это дает возможность использовать сточные воды от регенерации Na-катионитовых фильтров в замкнутом цикле регенерации [101, 103, 105].

Таблица 3.2 – Результаты умягчения усредненных проб сточных вод от регенерации Na-катионитовых фильтров содо-известковым методом (за первые 20 мин отмывки)

№ п/п	Химический состав сточных вод		Доза реагентов, г/л		Химический состав умягченной воды							
					при порционной подаче извести				при одновременной подаче известки			
	Составляющие единицы измерения	Концентрация	известь	кальц. сода	СГ, г/л	Ж <sub>общ</sub> , МГ-ЭКВ/Л	Са <sup>2+</sup> , МГ-ЭКВ/Л	Мg <sup>2+</sup> , МГ-ЭКВ/Л	СГ, г/л	Ж <sub>общ</sub> , МГ-ЭКВ/Л	Са <sup>2+</sup> , МГ-ЭКВ/Л	Мg <sup>2+</sup> , МГ-ЭКВ/Л
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1	СГ,г/л	59,0	11,67	37,55	59,0	2,9	1,8	1,1	59,0	3,0	1,9	1,1
	Ж <sub>общ</sub> , МГ-ЭКВ/Л	570,0										
	Са <sup>2+</sup> , МГ-ЭКВ/Л	400,0										
	Мg <sup>2+</sup> , МГ-ЭКВ/Л	170,0										
			12,83	41,30	59,0	1,9	1,1	0,8	59,0	2,0	1,4	0,6
			10,50	33,79	59,0	4,8	3,4	1,4	59,0	5,0	3,5	1,5

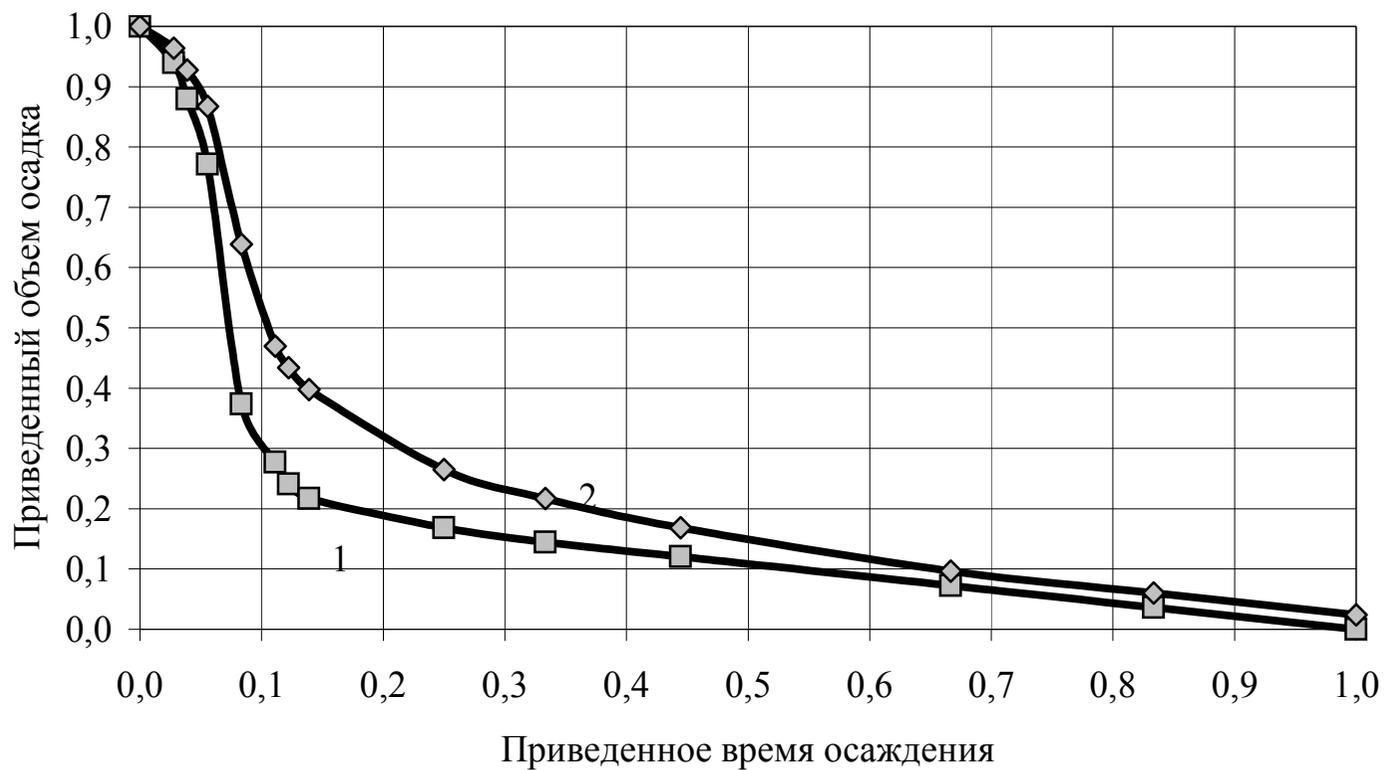


Рисунок 3.2 – Кинетика осаждения осадка при умягчении усредненных проб сточных вод, отобранных за первые 20 мин. отмывки Na-катионитовых фильтров содо-известковым методом (при одновременной подаче реагентов):

1 – при  $J=480$  мг-экв/л; 2 – при  $J=590$  мг-экв/л

### **3.2 Влияние перемешивания на интенсификацию процесса умягчения воды, кристаллизацию карбоната кальция и флокуляцию взвешенных веществ**

Изучено влияние скорости перемешивания воды на интенсивность протекания реакции умягчения [106]. На основе полученных результатов выдвинута идея осуществления в одном аппарате двух процессов – флокуляции взвешенных веществ и измельчения кристаллов малорастворимых солей (например, карбоната кальция), которые протекают по аналогичным физико-химическим законам.

Проведены лабораторные опыты по изучению влияния скорости и длительности перемешивания на ускорение кристаллизации карбоната кальция, образующегося при сдвиге углекислотного равновесия и при реакции умягчения воды. Методика проведения исследований состояла в следующем. Растворы, содержащие соли временной жесткости (бикарбонат кальция – до 20 ммоль/л), и щелочные растворы, содержащие соли постоянной жесткости ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$  – до 20 ммоль/л), сливали в одну емкость и перемешивали в течение 30 с. Затем раствор подвергали вращательному перемешиванию с помощью специальной мешалки. Продолжительность перемешивания в разных опытах варьировали в течение 5, 10, 15 и 20 мин. После перемешивания в раствор опускали стальные пластины (во всех опытах на 30 мин.) и определяли количество кальция, высадившегося на их поверхности. Опыты группировали в серии с одинаковой скоростью перемешивания. Серии опытов соответствовали скорости перемешивания 0,01; 0,1; 0,12; 0,4 м/с. Для контроля были проведены опыты без перемешивания. Кроме того, проводили опыты с беспорядочным перемешиванием. Все опыты проводили при температуре воды 20 °С.

Усредненные результаты исследований первой группы экспериментов приведены в таблице 3.3. Из приведенных данных следует, что с увеличением скорости перемешивания процесс умягчения воды происходит интенсивнее. Так, при скорости перемешивания 0,1 м/с в течение 10 мин. на пластине высаживается 0,48 мг Са, а при скорости перемешивания 0,4 м/с 0,18 мг Са\* соответственно.

Исследования [106] также показали, что беспорядочное перемешивание по сравнению с покоем интенсифицирует процесс умягчения воды, однако намного меньше, чем вращательное перемешивание.

Таблица 3.3 – Влияние перемешивания на скорость протекания процесса умягчения воды

Продолжительность перемешивания, мин	Количество высадившегося кальция, кг					
	Без перемешивания	Скорость вращательного перемешивания, м/с				Беспорядочное перемешивание V=0,1 м/с
		0,01	0,1	0,12	0,4	
5	1,41	0,74	0,68	0,54	0,51	1,25
10	1,37	0,70	0,48	0,39	0,18	1,12
15	0,78	0,30	0,18	0,12	0,10	0,67
20	0,49	0,13	0,06	0,04	0,04	0,41

Примечание. В таблице 3.3 количество высадившегося карбоната кальция представлено в пересчете на кальций

Полученные при проведении этой группы экспериментов результаты показали, что в открытых гидроциклонах и камерах флокуляции гидроциклонного типа, где величины скоростей движения воды аналогичны исследованному, процессы укрупнения взвешенных веществ и интенсификация кристаллизации карбоната кальция осуществляются одновременно.

Вторая группа экспериментов, проведенных на лабораторной модели, показала, что при увеличении скорости вращения мешалки с 30 до 155 об/мин размеры кристаллов карбоната кальция уменьшаются с 200–500 до 1–10 мкм, а адгезионная способность уменьшается в 10 раз. Чем больше скорость перемешивания, тем меньше время, необходимое для образования мелких кристаллов, обладающих низкой адгезионной способностью. Так, для больших скоростей необходимое время перемешивания составляет 1–5 мин, для малых – более 10 мин. В процессе исследований отмечено, что кристаллы карбоната кальция, полученные при интенсивном перемешивании, в значительно большей степени способствуют интенсификации процессов флокуляции и седиментации взвешенных веществ, чем кристаллы, образующиеся без интенсивного перемешивания. Необходимым параметром для кристаллизации карбоната кальция является скорость перемешивания в активной зоне 500–1000 об/мин, что соответствует линейной скорости 1,9–5,6 м/с и продолжительности перемешивания 1–5 мин. При этом эффективность процесса стабилизационной обработки воды достигает 90–95 %.

### **3.3 Определение величин градиента скорости и гидравлической крупности взвешенных веществ**

В настоящей работе, на основе экспериментальных данных применительно к сточным водам, образующимся от некоторых стадий химической подготовки воды, предлагается математическое описание процесса отстаивания, позволяющее дать оценку эффективности укрупнения механических примесей под влиянием флокуляционного перемешивания. В данном случае исследовались сточные воды от промывки механических фильтров и взрыхления загрузки Na-катионитовых фильтров, изучались гидромеханические параметры содержащихся в этих сточных водах взвешенных веществ (гидравлическая крупность, гранулометрический состав и др.), которые зависят от таких параметров флокуляционного перемешивания, как продолжительность перемешивания и величина градиента скорости [106].

Первым шагом в исследовании использования флокуляционного перемешивания для интенсификации процесса очистки сточных вод является оценка флокуляционных свойств взвешенных веществ без применения реагентов. Исследования были проведены на примере сточных вод от взрыхления Na-катионитовых фильтров I и II ступеней и промывных водах механических фильтров цеха химводоочистки ЗАО «ТЭЦ-3».

Одним из признаков, определяющих основные свойства дисперсных систем, являются размеры частиц дисперсной фазы. Изучение дисперсности взвешенных веществ сточных вод является необходимым звеном в исследованиях закономерности укрупнения взвеси в очистных сооружениях, имеет важное значение при выборе типа очистного сооружения, а также для характеристики фильтрационных свойств осадка (шлама). Были проведены исследования гранулометрии взвешенных веществ сточных вод.

В таблице 3.4 представлены гранулометрические составы взвеси, полученные на основании кривых осаждения взвеси сточных вод для различных исходных концентраций твердой фазы [106, 108].

Таблица 3.4 – Гранулометрический состав взвеси, содержащейся в смеси сточных вод от взрыхления загрузки Na-катионитовых фильтров и вод от промывки механических фильтров

Размер частиц, мкм	Исходная концентрация твердого, г/л					Плотность взвеси, кг/м <sup>3</sup>
	2	1,5	1	0,67	0,3	
>44	35	4,5	3	3	3	1,9
44-10	59	71,5	49	33	28	
10-5	3	17	35	18	21	
<5	3	7	13	46	48	

Приведенные данные свидетельствуют о достаточно высокой степени укрупнения взвешенных веществ в процессе отстаивания в результате гравитационной флокуляции. В связи с этим был исследован процесс флокуляции взвеси в медленно перемешиваемой воде за счет градиентной флокуляции.

Изучение флокулируемости взвеси производили в цилиндрах диаметром 60 мм, при рабочем объеме воды 1000 см<sup>3</sup>. Цилиндры заполняли исследуемой суспензией, затем производили быстрое ее перемешивание в течение 30 с для того, чтобы взвесь равномерно распределилась по всему объему. После этого суспензию в каждом цилиндре подвергали медленному вращательному перемешиванию с помощью лопасти с окружными скоростями 0,2 м/с при  $G = 26 \text{ с}^{-1}$ . Время перемешивания в разных цилиндрах составляет от 0,3–10 мин. Для сравнения в одном из цилиндров перемешивание не производили. По истечении заданного времени отстаивания из каждого цилиндра с помощью сифона отбирали пробу воды объемом 500 см<sup>3</sup>, в которой определяли концентрацию взвешенных веществ. Время медленного перемешивания и отстаивания в сумме составляло 15 мин, то есть при увеличении первого фактора второй уменьшался. Следует отметить, что указанная методика отличается от известной, где время отстаивания постоянно, изменяется лишь время медленного перемешивания. Так как во время механической флокуляции может происходить частичное выпадение взвеси в осадок, то в этом случае трудно определить, за счет чего повышается степень осветления: за счет флокулируемости или увеличения суммарного времени выпадения частиц. В данных экспериментах этот недостаток устранен. Из приведенных в таблице 3.5 данных следует, что, несмотря на менее благоприятные условия выпадения взвеси по сравнению с известной методикой исследуемая взвесь обладает высокой флокуляционной способностью.

Таблица 3.5 – Влияние перемешивания на флокуляцию взвешенных веществ

Время медленного перемешивания, мин	Время отстаивания, мин	Остаточная концентрация взвешенных веществ, мг/л	Количество выпадающих взвешенных веществ		Исходная концентрация, г/л
			г/л	% от начального	
Сточные воды от промывки механических фильтров					
0	15	194	4,056	95,5	4,25
0,3	14,7	76	4,174	98	4,25
1	14	64	4,186	98,5	4,25
3	12	74	4,0176	98,45	4,25
5	10	91	4,147	97,8	4,25
7	8	120	4,130	97	4,25
Сточные воды от взрыхления Na-катионитовых фильтров					
0	15	160	0,840	84	1,0
1	14	87	0,913	91,3	1,0
5	10	73	0,927	92,7	1,0
7	8	73	0,927	92,7	1,0
Сточные воды от взрыхления Na-катионитовых фильтров					
0	15	309	0,691	6901	1,0
1	14	187	0,813	81,3	1,0
5	10	155	0,845	84,5	1,0

Медленное перемешивание в течение 1–5 мин. приводит к значительному уменьшению концентрации взвешенных веществ в отстоянной воде с 200–300 мг/л в холостом опыте до 90–150 мг/л после перемешивания (рис. 3.3) [106, 108].

Определение величины градиента скорости  $G$  при вращении воды в цилиндре осуществляли в соответствии со следующей расчетной схемой (рис. 3.4).

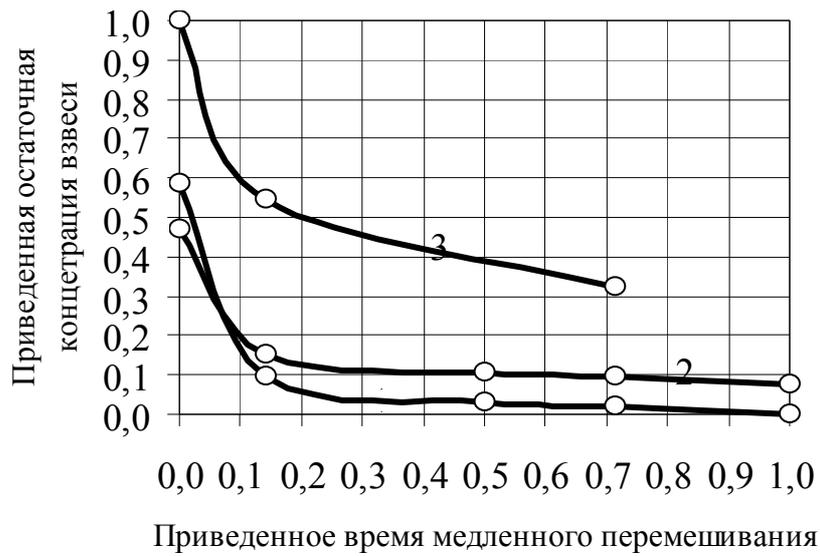


Рисунок 3.3 – Зависимость эффективности осветления от продолжительности перемешивания:  
 1 – начальная концентрация взвеси – 4,25 г/л;  
 2 – начальная концентрация взвеси – 2,0 г/л;  
 3 – начальная концентрация взвеси – 1,0 г/л

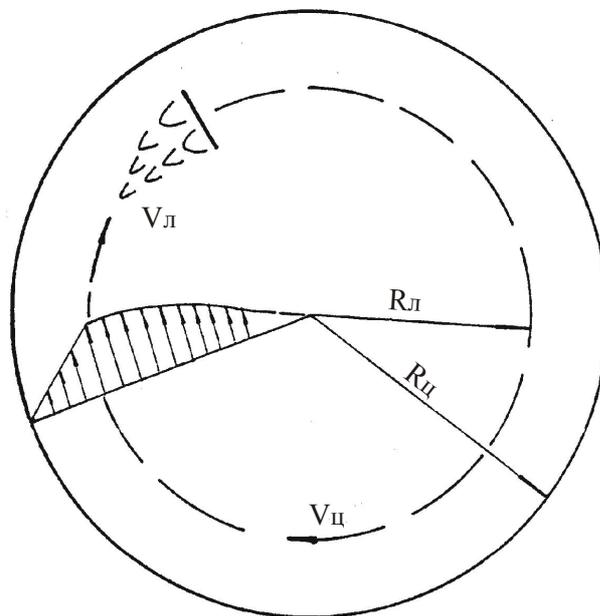


Рисунок 3.4 – Расчетная схема для определения величины градиентов скоростей:

- $v_{\text{ц}}$  – максимальная тангенциальная скорость, м/с;
- $v_{\text{л}}$  – скорость движения лопасти, м/с;
- $R_{\text{л}}$  – радиус окружности, описанной центром лопасти, м;
- $R_{\text{ц}}$  – радиус цилиндра, м.

За счет постоянного вращения лопасти в цилиндре устанавливается вращательное движение. Максимум тангенциальной скорости ( $V_{ц}$ ) находится на радиусе центра лопасти. Движение жидкости в цилиндре ламинарное. Обтекание лопасти (в ее опережающем жидкость движении) турбулентное, но турбулентность быстро гасится.

Примем, что момент сопротивления жидкости  $M_c$  равен моменту, прилагаемому к лопасти  $M_l$ . Величина последнего может быть определена по формуле:

$$M_l = F \cdot b, \quad (3.6)$$

где  $F$  – сила, действующая на лопасть, Н;

$b$  – плечо силы, равное единичному размеру.

$$F = 0,44 \cdot \rho \cdot (v_l - v_{ц})^2 \cdot R_l^2, \quad (3.7)$$

$$M_l = 0,44 \cdot \rho \cdot (v_l - v_{ц})^2 \cdot R_l^2 \cdot b. \quad (3.8)$$

Для определения величины  $M_c$  воспользуемся формулой момента сопротивления жидкости между двумя вращающимися цилиндрами:

$$M_c = \frac{4\pi\mu \cdot v_{ц} \cdot R_l^2 \cdot R_{ц}^2}{R_{ц}^2 - R_l^2}, \quad (3.9)$$

где  $R_l$  – радиус окружности, соответствующий центру мешалки;

$R_{ц}$  – радиус окружности цилиндра.

Учитывая, что  $M_l = M_c$ , получим:

$$0,44\rho(v_l - v_{ц})^2 \cdot b = \frac{4\pi\mu \cdot v_{ц} \cdot R_{ц}^2}{R_{ц}^2 - R_l^2}. \quad (3.10)$$

Из (3.10) после несложных преобразований можно получить квадратное уравнение для определения максимума тангенциальной скорости  $v_{ц}$  по известным величинам  $v_l$ ,  $R_{ц}$  и  $R_l$ :

$$0,44\rho v_{ц}^2 - \left(0,88 \cdot \rho v_l + \frac{4\pi\mu \cdot R_{ц}^2}{R_{ц}^2 - R_l^2}\right) \cdot v_{ц} + 0,44\rho v_l^2 = 0. \quad (3.11)$$

С целью определения величины среднего градиента скорости воспользуемся зависимостью

$$G_{cp} = \sqrt{\frac{W}{\mu}}, \quad (3.12)$$

где  $W$  – мощность, затраченная на перемешивание единицы объема жидкости, Вт/м<sup>3</sup>.

$$W = \frac{N}{V}, \quad (3.13)$$

где  $N$  – мощность, затраченная на перемешивание всего объема жидкости, Вт.

$V$  – величина объема, м<sup>3</sup>.

$$N = F \cdot v_l = 0,44 \cdot \rho \cdot (v_l - v_{ц})^2 \cdot R_l^2 \cdot v_l, \quad (3.14)$$

При этом величина  $v_{ц}$  определена из решения квадратного уравнения (3.11).

Перемешиваемый объем воды в цилиндре определяется по формуле:

$$V = \pi R_y^2 H, \quad (3.15)$$

где  $H$  – высота столба жидкости, м.

Окончательно, с учетом (3.13 – 3.15) выражение для значения  $G_{cp}$  приобретает такой вид:

$$G_{cp} = \frac{R_l}{R_y} (v_l - v_y) \sqrt{\frac{0,44 \rho v_l}{\pi \mu H}}. \quad (3.16)$$

Пример расчета

$$R_l = 20 \text{ мм} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ м}; R_y = 30 \text{ мм} = 3 \cdot 10^{-2} \text{ м};$$

$$H = 180 \text{ мм} = 0,18 \text{ м}; v_l = 0,2 \text{ м/с}; \mu = 1,01 \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}.$$

Расчет начинается с решения квадратного уравнения (3.11) с целью определения максимума тангенциальной скорости. По приведенным выше исходным данным квадратное уравнение имеет два положительных корня:  $v_{y1} = 0,1968 \text{ м/с}$  и  $v_{y2} = 0,20325 \text{ м/с}$ .

Учитывая, что должно выполняться соотношение  $v_y < v_l$  и что  $v_l = 0,2 \text{ м/с}$ , дальнейшие вычисления выполняем с использованием первого корня, т. е.  $v_y = 0,1968 \text{ м/с}$ .

Подставив заданные значения  $v_l$ ,  $R_y$ ,  $R_l$  и  $H$ , а также рассчитанную величину  $v_y$  в уравнение (3.16), получим  $G_{cp} \approx 26 \text{ с}^{-1}$ .

Способность взвешенных веществ к флокуляции можно оценить по величине константы коагуляции  $K$ . Условно можно разделить всю совокупность частиц на мелкие и крупные (флокулы). Если принять, что коагулируют между собой только мелкие частицы и что функция их распределения не изменена, то можно найти зависимость для определения их концентрации в момент времени  $t$  в соответствии с теорией Смолуховского, заменив в них начальное количество частиц ( $n_0$ ) на начальную концентрацию ( $C_0$ ), а количество частиц в момент времени  $t$  на концентрацию ( $C$ ):

$$C = \frac{C_0}{1 + K \cdot C_0 \cdot t}. \quad (3.17)$$

Другой величиной, характеризующей интенсивность флокуляции, является средняя скорость осаждения ( $U$ ) образовавшихся флокул. Можно предположить, что взвешенные вещества, находящиеся в отстаиваемом объеме, состоят из еще не коагулировавших мелких частиц и не успевших осесть флокул. Если некоторая масса  $m$  флокул образовалась в промежутке от  $\tau$  до  $\tau - d\tau$ , то к моменту  $t$  в отстаиваемом объеме останется  $\frac{mU(t-\tau)}{H}$  флокул.

Для  $m$  справедливо выражение:

$$dm = \frac{dC}{d\tau} d\tau = \frac{K \cdot C_0}{(1 + K \cdot C_0 \cdot \tau)^2} d\tau, \quad (3.18)$$

а для массы невыпавших флокул

$$M = \int_t^{\frac{H}{U}} \frac{K \cdot C_0^2 \cdot U(t-\tau)}{(1 + K \cdot C_0 \cdot \tau)^2 \cdot H} d\tau. \quad (3.19)$$

Проинтегрировав выражение (3.19) и сложив его с (3.17), получим выражение для остаточной концентрации взвеси в отстаиваемом объеме:

$$C_{\text{ост}} = -\frac{U}{K \cdot H} \ln \frac{1 + K \cdot C_0 \left(t - \frac{H}{U}\right)}{0 + K \cdot C_0 \cdot t}. \quad (3.20)$$

Зная остаточную концентрацию в определенные моменты времени  $t_1$  и  $t_2$ , можно составить два уравнения для определения гидравлической крупности  $U$  и константы  $K$ .

Возвращаясь теперь к таблице 3.3, заметим, что, по-видимому, время перемешивания больше, чем 1 мин., не влияет на дальнейшее укрупнение взвеси. Поэтому данные опытов можно рассматривать как результаты отстаивания в суспензии в течение различного времени. Подставив в уравнение (3.20) данные экспериментов, получим два уравнения, из которых определим:  $K = 0,018$ ;  $U = 0,3$ .

В то же время аналогичный расчет для суспензий, отстаиваемых без перемешивания, дает такие показатели:  $K = 0,007$ ;  $U = 0,15$ .

Следует отметить, что константа  $k$  и гидравлическая крупность  $U$  при наличии перемешивания характеризуют суммарное влияние гравитационного и градиентного факторов на флокуляцию взвеси. При отсутствии перемешивания эти константы характеризуют лишь гравитационный фактор.

Проведенные исследования показали принципиальную возможность ускорения процесса укрупнения взвешенных веществ и увеличения скорости осаждения, образовавшихся флокул по сравнению с исходной водой в результате флокуляционного перемешивания. При этом установлено, что укрупнение взвеси сточных вод от взрыхления Na-катионитовых фильтров под действием перемешивания происходит даже без применения реагентов. Это объясняется тем, что рассматриваемая категория взвеси обладает естественными флокуляционными свойствами.

Для оценки гидродинамики флокуляционного перемешивания сточных вод очень важно определить величину коэффициента молекулярной диффузии  $D_m$  ( $\text{м}^2/\text{с}$ ). Его численное значение можно определить, решая уравнение (3.20) диффузии неустановившегося движения для элементарного (тонкого) слоя воды толщиной  $\delta$  (мм):

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \bar{u} \frac{\partial C}{\partial z} = D_m \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}. \quad (3.21)$$

Решение этого уравнения приведено в монографии А. М. Кравчука [103] в таком виде:

$$\frac{C_{zp} - C_{cp}}{C_{zp} - C_0} = 0,786 \cdot e^{-5,12 \cdot n}, \quad (3.22)$$

где  $C_{zp}$  – концентрация взвешенных веществ на границе слоя воды, мг/л;

$C_{cp}$  – средняя концентрация взвешенных веществ в слое воды, мг/л;

$C_0$  – начальная концентрация взвешенных веществ в слое воды, мг/л;

$$n = \frac{D_m \cdot t}{\delta^2}; \quad (3.23)$$

$t$  – время пребывания взвешенных веществ в слое воды, с.

Из уравнения (3.23) определяем  $D_m$ .

$$D_m = \frac{n \cdot \delta^2}{t} = \frac{1}{5,12} \ln \left( 0,786 \frac{C_0 - C_{cp}}{C_{cp} - C_{cp}} \right) \cdot \frac{\delta^2}{t}. \quad (3.24)$$

Таблица 3.6 – Результаты расчета коэффициента молекулярной диффузии

$\delta$ , мм	$C_0$ , мг/л	$C_{cp}$ , мг/л	$C_{cp}$ , мг/л	t, с	$D_m$ , $10^{-15}$ м <sup>2</sup> /с
0,000001	0,00050	0,00005	0,0003	60	1,47
0,000001	0,00110	0,00005	0,0008	60	3,11
0,000001	0,00045	0,00005	0,0002	60	1,91
0,000001	0,00040	0,00005	0,0002	60	1,97
0,000001	0,00035	0,00005	0,0002	60	2,07
0,000001	0,00030	0,00005	0,0002	60	2,20

Т. Кэмп предложил использовать безразмерное произведение  $Gt$  ( $t$  – продолжительность перемешивания) в качестве критерия перемешивания для оценки гидродинамических условий флокуляции [107, 108].

Однако величины  $G$  и  $t$ , а также произведение  $Gt$  не сохраняются при переходе от одного вида сточных вод к другому. Это приводит к необходимости определения критерия Кэмп для каждого вида сточных вод.

Более того, на величину  $Gt$  большое влияние оказывает также изменение качества (например, концентрации взвешенных веществ) одного и того же вида сточных вод.

Таким образом, критерий  $Gt$  не всегда приемлем при переходе от одного вида сточных вод к другому. В работе [108] рекомендовано использовать как условие подобия процесса флокуляции произведение  $C_0Gt$ . Для различных видов сточных вод промышленных предприятий, в общем соблюдается некоторая стабильность величины  $C_0Gt$  в пределах  $1,2 \cdot 10^7$ – $2,5 \cdot 10^7$ .

Эти данные свидетельствуют о том, что при переходе от одного вида сточных вод к другому величина  $Gt$  изменяется в пределах от  $1,2 \cdot 10^3$  до  $6 \cdot 10^4$ , т. е. более чем на один порядок, в то время как величина произведения  $C_0Gt$  изменяется в среднем от  $1,8 \cdot 10^7$  мг/л до  $2,4 \cdot 10^7$  мг/л, то есть в пределах 30 %. Поэтому для производственных сточных вод было рекомендовано в качестве основного расчетного параметра по флокуляционному перемешиванию принять вместо критерия Кэмп  $Gt$  параметр  $C_0Gt$ .

Значение параметра  $C_0Gt$ , при котором происходит наиболее эффективное удаление нерастворенных загрязнений из сточных вод от промывки механических фильтров и сточных вод от взрыхления загрузки На-катионитовых фильтров химводоочисток ТЭЦ и ТЭС, отличается от

приведенных выше и находиться в пределах  $3,6 \cdot 10^6 - 4 \cdot 10^6$ . По-видимому, это объясняется более высокими флокуляционными свойствами нерастворенных примесей исследуемых сточных вод. Однако в категории указанных выше сточных вод значение данного параметра при различном качественном и количественном составе нерастворенных загрязнений сточных вод не изменяется (табл. 3.7).

Таблица 3.7 – Параметры флокуляционного перемешивания при наиболее интенсивном хлопьеобразовании нерастворенных загрязнений

Концентрация нерастворенных примесей, мг/л	Параметры флокуляционного перемешивания			
	$G, c^{-1}$	$t, c$	$Gt$	$C_0Gt, мг/л$
При концентрации $C_0 = 200$	40	450	18 000	$3,6 \cdot 10^6$
При концентрации $C_0 = 400$	30	300	9 000	$3,6 \cdot 10^6$
При концентрации $C_0 = 700$	20	250	5 000	$3,5 \cdot 10^6$
Смесь сточных вод, $C_0 = 600$	25	200	5 000	$3,0 \cdot 10^6$
Смесь сточных вод, $C_0 = 800$	25	200	5 000	$4,0 \cdot 10^6$

Таким образом, параметр  $C_0Gt$  может быть использован для определения основных показателей и оценки интенсивности флокуляционного перемешивания сточных вод от промывки механических фильтров ХВО предприятий теплоэнергетики.

### 3.4 Сооружения для совместной очистки сточных вод от технологических процессов водоподготовки

Результаты исследования работы установок химической подготовки воды на предприятиях теплоэнергетики (в том числе ЗАО «Теплоэлектроцентр-3» г. Харькова) [103, 104] показали, что технология химической водоочистки (далее – ХВО) характеризуется наличием нескольких последовательных операций (этапов), связанных с очисткой и умягчением свежей воды.

На каждом этапе химической подготовки воды на предприятиях теплоэнергетики образуются сточные воды и осадки, значительная часть которых в настоящее время сбрасывается в канализационную сеть. Все сказанное выше относится, в первую очередь, к следующим видам сточных вод:

- сточные воды и осадки (шламы) от осветлителей (вертикальных отстойников) для реагентного (содо-известкового) умягчения воды;
- сточные воды от промывки (регенерации) механических фильтров;

- сточные воды от взрыхления загрузки Na-катионитовых фильтров;
- сточные воды от промывки (регенерации) Na-катионитовых фильтров.

Авторами работы детально изучена динамика изменения концентрации взвешенных веществ, процессы седиментации и отстаивания в сточных водах от взрыхления загрузки Na-катионитовых фильтров I и II ступеней и промывных водах от регенерации механических фильтров. Также изучена кинетика осветления шламовой пульпы, удаляемой из вертикальных отстойников. Результаты этих исследований положены в основу разработки методов и аппаратов этих категорий сточных вод с целью их использования в замкнутом оборотном цикле.

Повторное использование сточных вод установок химической подготовки воды, в частности сточных вод от взрыхления загрузки Na-катионитовых фильтров первой и второй ступеней и промывных вод механических фильтров, позволяет существенно сократить количество свежей (подпиточной) воды, подаваемой в цех химической подготовки и соответственно уменьшить сброс сточных вод в канализационную сеть.

При выборе типа сооружения, предназначенного для совместной очистки (отстаивания) сточных вод от промывки механических фильтров и сточных вод от взрыхления загрузки Na-катионитовых фильтров I и II ступеней, прежде всего руководствовались тем, что в аппарате создавались максимально благоприятные гидродинамические условия для укрупнения частиц механических примесей за счет различного рода коагуляции и флокуляции [107, 108]. Кроме того, как показали проведенные исследования, процесс очистки указанных сточных вод существенно интенсифицируется при использовании медленного (флокуляционного) перемешивания воды.

Применяемые обычно для очистки сточных вод от механических примесей горизонтальные и радиальные отстойники традиционных конструкций имеют ряд недостатков: низкая производительность (удельные гидравлические нагрузки находятся в пределах  $1-2 \text{ м}^3/\text{м}^2 \times \text{ч}$ ), неприспособленность для работы с коагуляцией и флокуляцией, несовершенство конструкций (коэффициент использования объема не превышает 0,5), периодическое удаление осадка и др. В горизонтальных отстойниках нельзя организовать непрерывное удаление выпавшего осадка, что приводит к нарушению их работы в части осветления воды и создает трудности при дальнейшем обезвоживании, утилизации или складировании шламов. Кроме того, им присущи несовершенство устройств впуска, распределения и сбора воды. Конструктивные усовершенствования предусматривают улучшение гидравлических режимов работы отстойников с помощью систем рассредоточенного сбора осветленной воды, а также создание благоприятных условий для укрупнения механических примесей путем устройства камер флокуляции. Кроме того, необходимо предусматривать механическое удаление осадка. Чаще всего отстойники выполняются со встроенными камерами флокуляции.

Применение открытых гидроциклонов, а также радиальных отстойников с камерами флокуляции циклонного типа позволяет интенсифицировать

процесс очистки сточных вод за счет усиленной градиентной коагуляции во вращающемся потоке воды.

Открытые гидроциклоны целесообразно применять для осветления сравнительно небольших количеств сточных вод (не более 100–200 м<sup>3</sup>/ч), обладающих значительной концентрацией взвеси и высокими флокуляционными свойствами.

За счет тангенциальной подачи воды в открытом гидроциклоне обеспечивается вращение всего объема воды, находящегося в аппарате. Скорости движения воды при этом здесь значительно меньше, чем в напорных гидроциклонах, поэтому они обеспечивают не отбрасывание частиц к стенкам аппарата, а их укрупнение в процессе медленного вращательно-поступательного движения.

В нижней части открытого гидроциклона происходит быстрое укрупнение частиц за счет кинетической и градиентной коагуляции. Взвешенные вещества, укрупнившиеся в процессе такого движения (флокулы), выпадают в конусную часть и затем отводятся через шламовое отверстие. Очищаемая вода поднимается вверх, проходит в отверстие конусной диафрагмы и переливается в кольцевой водосборный лоток, а затем очищенная вода отводится для дальнейшей обработки. По мере перемещения вверх градиенты скоростей уменьшаются, и происходит дальнейшее укрупнение частиц. Наличие диафрагмы способствует расширению потока воды и отделению взвешенных веществ.

На рисунке 3.5 представлена схема открытого гидроциклона традиционной конструкции. Благодаря тангенциальной подаче в аппарате создается вращательно-поступательное движение воды, которое способствует укрупнению, флокуляции взвешенных частиц. Это укрупнение происходит благодаря градиентной коагуляции. Укрупнению частиц способствует также то обстоятельство, что очищаемая вода и осаждающиеся примеси находятся во встречном движении. Такая гидродинамика аппарата позволяет добиться существенной интенсификации процесса очистки по сравнению с вертикальными отстойниками и осветлителями со взвешенным слоем осадка.

Результаты исследований по осветлению сточных от регенерации механических фильтров и взрыхления Na-катионитовых фильтров, а также опыт многолетних исследований и эксплуатации открытых гидроциклонов [109] позволяют применить их для очистки указанных сточных вод.

В отличие от ранее применявшихся конструкций открытых гидроциклонов предложена усовершенствованная конструкция (рис. 3.6), особенностями которой являются:

- обеспечение механического удаления осадка с помощью скребковой фермы, которая приводится в движение электрическим приводом. Это позволяет исключить засорение (забивание) шламовых отверстий, что существенно упрощает эксплуатацию;
- наличие устройства для перемещения осадка исключает его уплотнение и цементацию за счет образования малорастворимого карбоната кальция;
- повышается надежность эксплуатации открытого гидроциклона.

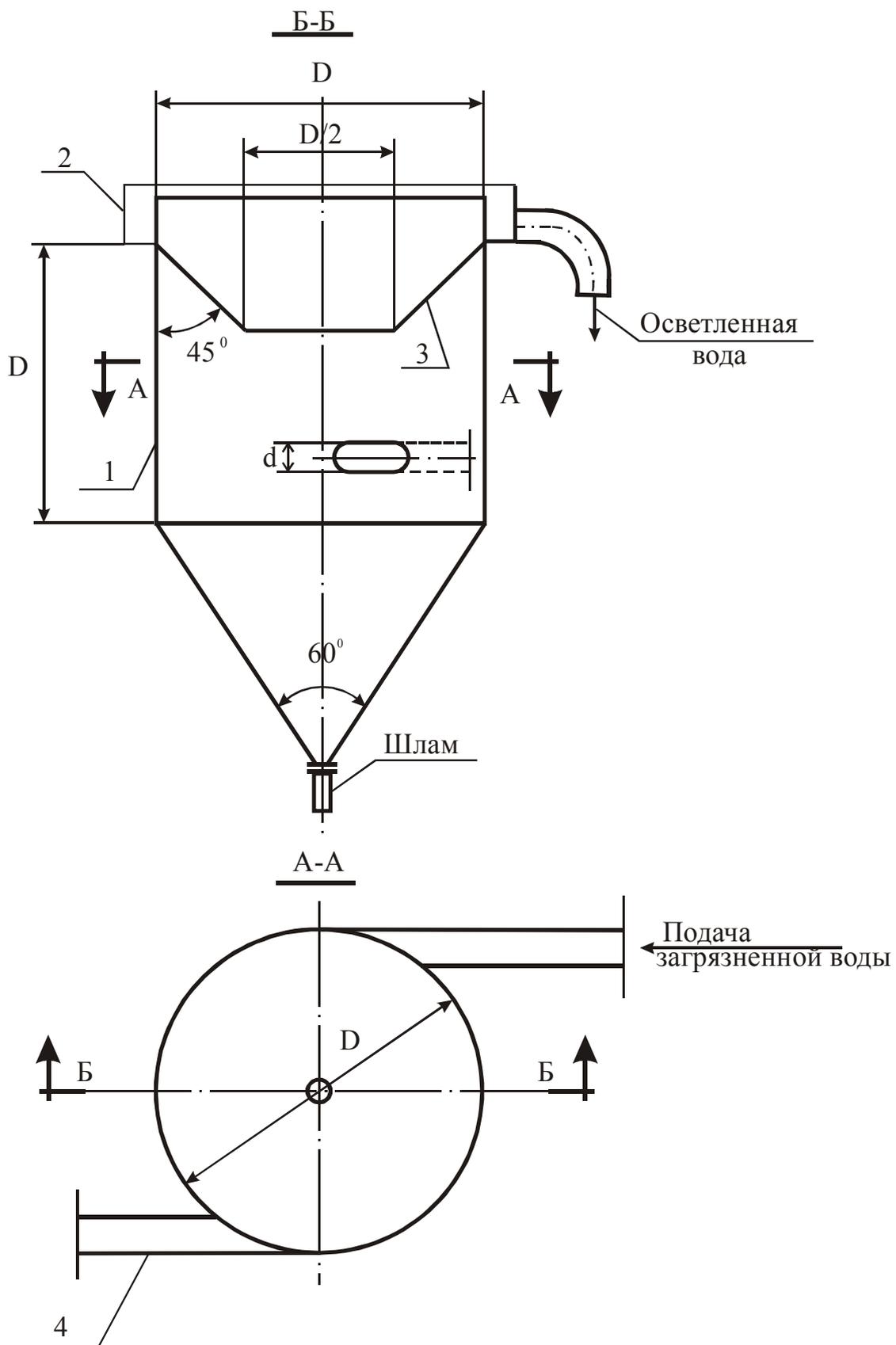


Рисунок 3.5 – Открытый гидроциклон:  
 1 – корпус; 2 – лоток осветленной воды; 3 – коническая диафрагма;  
 4 – тангенциальные патрубки подвода загрязненной воды

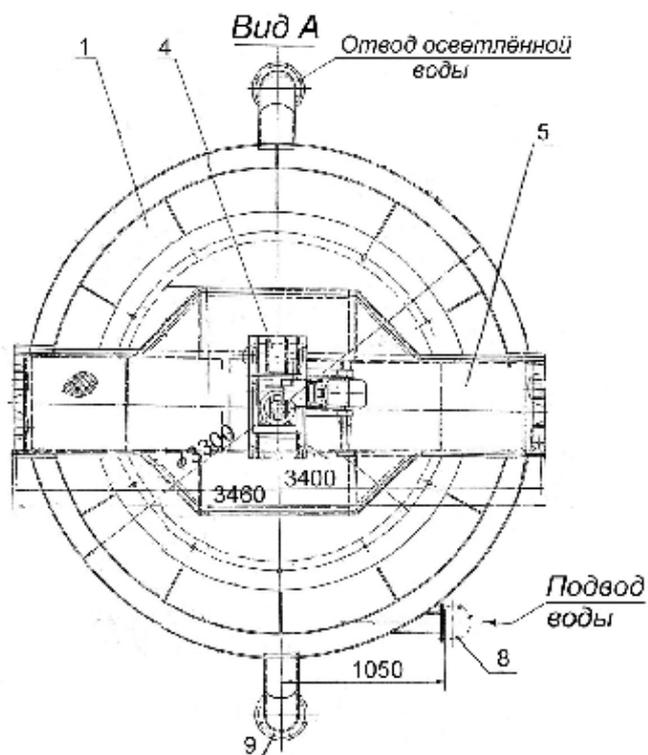
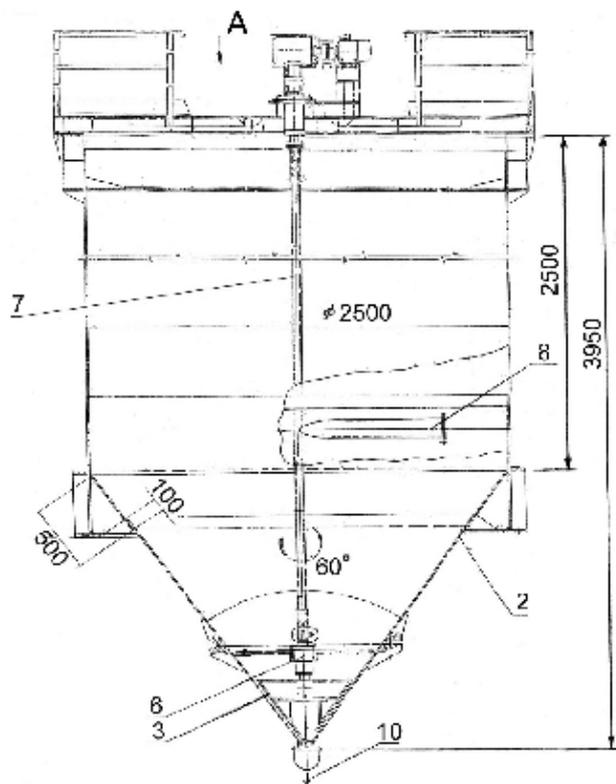


Рисунок 3.6 – Открытый гидроциклон с механическим удалением осадка:

- 1 – корпус гидроциклона; 2 – коническая часть гидроциклона; 3 – ферма для удаления осадка; 4 – механизм для вращения вала; 5 – мост обслуживания; 6 – устройство для крепления фермы на валу; 7 – вал; 8 – трубопровод для подачи сточной воды (шламовой пульпы); 9 – отвод осветлённой воды; 10 – отвод осадка

В таблице 3.8 приведены данные исследований открытого гидроциклона предложенной конструкции [107]. Из полученных результатов следует, что открытый гидроциклон позволяет эффективно очищать рассматриваемые категории сточных вод.

Таблица 3.8– Эффективность очистки сточных вод от регенерации механических фильтров и взрыхления Na-катионитовых фильтров в открытом гидроциклоне  $d = 400\text{мм}$  (модель аппарата)

Концентрация взвеси, мг/л		Удельная гидравлическая нагрузка, $\text{м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$	Гидравлическая крупность высаженных частиц (по кинетике осаждения), мм/с	Средняя вертикальная скорость движения воды, мм/с
до гидроциклона	осветленная вода			
Регенерация механических фильтров				
615	58	2,83	0,25	0,786
931	71	3,68	0,25	1,022
1010	64	4,24	0,30	1,178
1051	112	4,75	0,40	1,319
716	45	5,34	0,55	1,483
800	40	5,90	0,60	1,639
Взрыхление Na-катионитовых фильтров				
520	60	6,20	0,30	1,722
760	60	7,34	0,45	2,039
820	65	8,50	0,55	2,361
240	40	10,08	0,60	2,800
400	45	10,50	0,65	2,917
440	50	11,40	0,80	3,167

### 3.5 Усовершенствованная схема водоснабжения установок водоподготовки с Na-катионитовыми фильтрами

На основании проведенных исследований разработаны технические решения, обеспечивающие работу системы установок химической подготовки воды в замкнутом режиме, исключающем сброс сточных вод в городскую канализационную сеть и, следовательно, в водные объекты [111-114]. Создание замкнутой системы установок химической подготовки воды вызывает необходимость прогнозирования химического состава обрабатываемой воды на всех этапах обработки, включая определение солевого состава (концентрация хлоридов) в питательной воде, направляемой в котлы для производства пара.

В результате проведенных исследований разработаны технические решения по переводу системы регенерации Na-катионитовых фильтров на замкнутый режим работы [101, 104, 105].

Разработана технологическая схема очистки (обработки) и повторного использования сточных вод, образующихся в процессе химической подготовки воды, которая позволяет полностью исключить или существенно сократить сброс сточных вод и солей в водные объекты [105, 111, 112]. Выполнены расчеты водного и материального (солевого) балансов, которые позволили определить уровень общего солесодержания и его компонентов (в частности хлоридов) в основных потоках воды.

Рекомендуемая схема водоснабжения и водоотведения установок химической подготовки воды (ХВО) [111, 112, 115] для питания паровых котлов (применительно к ЗАО «Теплоэлектроцентральный-3» г. Харькова) представлена на рисунке 3.7. В отличие от существующей схемы, сточные воды предлагается подвергать обработке с последующим использованием на нужды химической подготовки воды. При этом исключается сброс сточных вод в канализационную сеть и сокращается количество свежей воды, подаваемой на установку химической подготовки воды. Основные отличительные особенности рекомендуемой схемы заключаются в следующем:

1. Сточные воды от взрыхления загрузки Na-катионитовых фильтров совместно со сточными водами от промывки механических фильтров направляются на очистку в открытые гидроциклоны с механическим удалением осадка и затем возвращаются к началу сооружений для повторного использования.

2. Сточные воды (шламовая пульпа), удаляемые из вертикальных отстойников (поз. 1, рис. 3.7), также рекомендуется очищать в усовершенствованных очистных устройствах – открытых гидроциклонах с механическим удалением осадка. После очистки сточные воды этой категории рекомендуется направлять на повторное использование вместо свежей воды. Расход этой воды составляет  $15 \text{ м}^3/\text{ч}$ , что также позволяет сократить расход свежей воды.

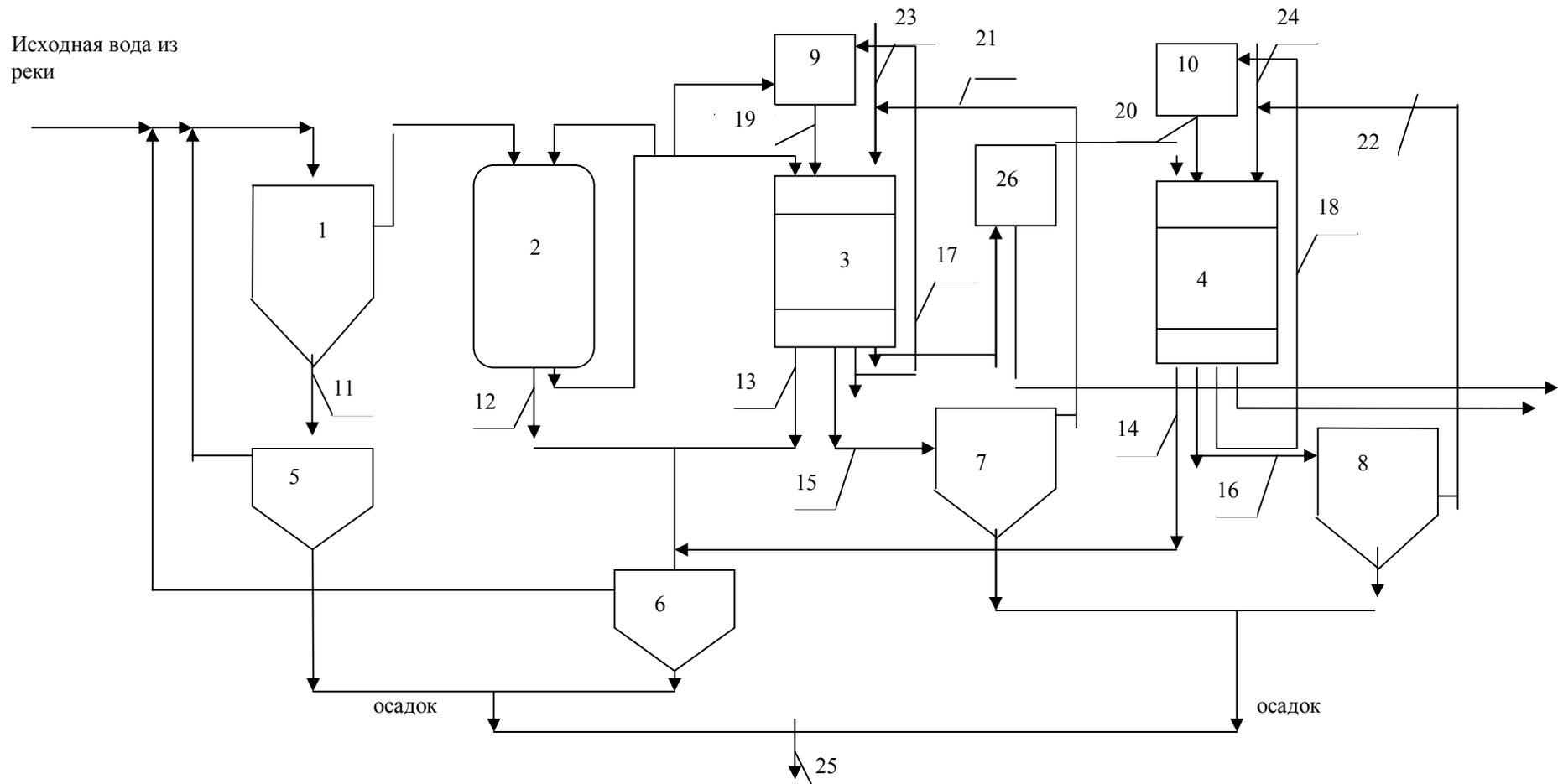


Рисунок 3.7 – Рекомендуемая схема водоснабжения и водоотведения ХВО:

1, 7, 8 – вертикальный отстойник; 2 – механический фильтр; 3, 4 – Na-катионитовые фильтры I и II ступеней; 5 – открытый гидроциклон с механическим удалением осадка; 9, 10 – промывочные баки; 11 – удаление осадка из вертикальных отстойников; 12 – отвод промывной воды от механических фильтров; 13, 14 – отвод сточных вод от взрыхления Na-катионитовых фильтров 1-й и 2-й ступеней; 15, 16 – вода от отмывки (регенерации) Na-катионитовых фильтров I и II ступеней (за первые 20 мин. – «соли горечи»); 17, 18 – отвод второй порции от отмывки (регенерации) Na-катионитовых фильтров; 19, 20 – подача воды на взрыхление Na-катионитовых фильтров; 21, 22 – подача циркуляционного солевого раствора (после умягчения) на регенерацию Na-катионитовых фильтров; 23, 24 – подача свежего раствора NaCl; 25 – отвод осадка на утилизацию в производство строительных материалов; 26 – бак умягченной воды

3. Сточные воды от отмывки Na-катионитовых фильтров I и II ступеней (первые 20 мин. отмывки) наиболее концентрированные, так называемые «соли горечи» рекомендуется направлять на обработку (умягчение) известково-содовым методом в дополнительно сооружаемые вертикальные отстойники (поз. 7, 8, рис. 3.7) с целью осаждения солей жесткости. Очищенный регенерат, содержащий раствор поваренной соли, рекомендуется вновь направить на регенерацию натрий-катионитовых фильтров по замкнутому циклу.

Для восполнения потерь поваренной соли с осадком, удаляемым из вертикальных отстойников, к очищенному регенерату добавляется свежий раствор поваренной соли в количестве, эквивалентном потерянной с осадком. Это позволяет получить экономию поваренной соли, подаваемой на регенерацию Na-катионитовых фильтров и существенно сократить количество сточных вод от промывки (регенерации) натрий – катионитовых фильтров.

4. Вторую часть сточных вод от отмывки (регенерации) Na-катионитовых фильтров I и II ступеней, менее концентрированную по солям жесткости и хлоридам, рекомендуется направить в промывочные баки и использовать повторно для взрыхления загрузки фильтров.

5. Осадок, удаляемый из вертикальных отстойников (поз.7, 8, рис. 3.7) и открытых гидроциклонов (поз. 5, 6, рис. 3.7), необходимо направить для обезвоживания на фильтр – прессы, а затем на утилизацию в составе строительных материалов.

Уравнение водного баланса рекомендуемой схемы водоснабжения и водоотведения ХВО можно представить в следующем виде:

$$Q_{CB} = Q_K + Q_T + Q_{KAN} + Q_{HEYUЧ}, \quad (3.25)$$

где  $Q_{CB}$  – расход свежей воды, м<sup>3</sup>/ч;

$Q_K$  – расход воды, подаваемой для питания паровых котлов, м<sup>3</sup>/ч;

$Q_T$  – расход воды, подаваемой в теплотрассу, равный 64,27 м<sup>3</sup>/ч;

$Q_{KAN}$  – расход воды, сбрасываемой со шламом в канализацию, м<sup>3</sup>/ч;

$Q_{HEYUЧ}$  – неучтенный расход сточных вод, м<sup>3</sup>/ч.

#### *Баланс хлоридов в замкнутом оборотном цикле сточных вод химводоочистки (ХВО)*

Возможность использования очищенных (обработанных) сточных вод от основных технологических операций химической подготовки воды в замкнутом цикле водоснабжения определяется, прежде всего, солевым составом воды на всех стадиях ее подготовки, т. е. параметрами солевого (материального) баланса. В первую очередь необходимо определить установившуюся концентрацию хлоридов в воде, идущей на питание паровых котлов и в тепловую сеть.

В данном разделе выполнено прогнозирование солевого состава в циркулирующих растворах для отдельных циклов (системы регенерации Na-катионитовых фильтров I и II ступеней), а также в воде на всех стадиях химводоочистки в целом при переводе на замкнутый режим работы.



Солевой баланс (баланс по хлоридам) в замкнутых оборотных циклах рассчитывали по уравнению водно-солевого баланса, которое представляет собой выражение равенства прихода солей в систему и выхода из нее в условиях равновесия.

Для замкнутого оборотного цикла сточных вод по ХВО в целом, состоящего из двух внутренних оборотных циклов, уравнение водно-солевого баланса можно записать в следующем виде:

$$Q_{св} \cdot C_{св} + \sum_{i=1}^{N_{ц}} Q_{возвр_i} \cdot C_{возвр_i} = Q_{к} \cdot C_x + Q_{т} \cdot C_x + \sum_{i=1}^N Q_{кан_i} \cdot C_{кан_i}, \quad (3.26)$$

где  $Q_{св}$  – расход свежей воды, м<sup>3</sup>/ч;  $C_{св}$  – концентрация хлоридов в свежей воде;  $N_{ц}$  – количество оборотных циклов;  $Q_{возвр_i}$  – возвращаемое количество (расход) подпиточной воды  $i$ -го цикла, м<sup>3</sup>/ч;  $C_{возвр_i}$  – концентрация хлоридов в воде  $i$ -го цикла, г/л;  $Q_{к}$  – расход воды, подаваемый для питания паровых котлов, м<sup>3</sup>/ч;  $Q_{т}$  – расход воды, подаваемый в теплосеть, м<sup>3</sup>/ч;  $C_x$  – концентрация хлоридов на выходе из системы в воде, идущей для питания паровых котлов и в теплосеть, г/л;  $Q_{кан_i}$  – расход воды, сбрасываемый со шламом из  $i$ -го цикла, м<sup>3</sup>/ч;  $C_{кан_i}$  – концентрация хлоридов в воде, сбрасываемой со шламом из  $i$ -го цикла, г/л.

В результате расчетов установлена концентрация хлоридов в воде на выходе из установки химической подготовки воды для питания паровых котлов и для тепловой сети –  $C_x = 105,5$  мг/л (расчеты проведены для зимнего периода, как наиболее неблагоприятного). Для сравнения укажем, что при существующей схеме химической подготовки воды, концентрация хлоридов составляет 80 мг/л. Следует отметить, что такое незначительное повышение концентрации солей (хлоридов) в воде не оказывает отрицательного влияния на работу системы.

Отдельно составлены солевые балансы для замкнутых циклов регенерации Na-катионитовых фильтров I и II ступеней (рис. 3.9). Все количества солей даны в кг из расчета на одну регенерацию.

Уравнение солевого баланса для замкнутого цикла регенерации Na-катионитовых фильтров первой ступени можно представить в следующем виде:

$$Q_{св} \cdot C_{св} + Q_c \cdot C_c = Q_{кан} \cdot C_{кан} + Q_{взр} \cdot C_{взр}, \quad (3.27)$$

Перевод системы водоснабжения установок химической подготовки воды на замкнутый режим работы позволяет, во-первых, существенно сократить сброс сточных вод и солей в водные объекты и во-вторых, уменьшить количество свежей воды, забираемой из реки. И то и другое способствует улучшению качества воды, но для реализации этих мероприятий необходимы дополнительные капиталовложения.

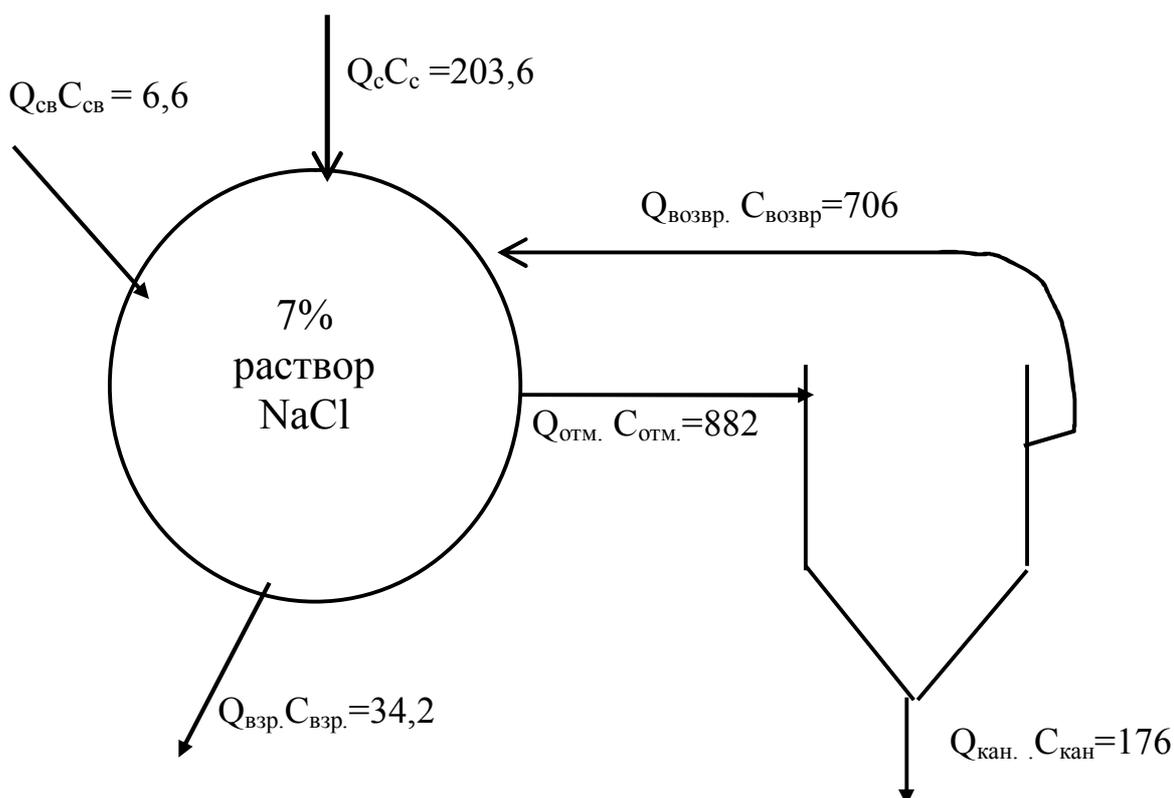


Рисунок 3.9 – Солевой баланс (баланс по хлоридам) замкнутого цикла регенерации Na-катионитовых фильтров 1-й ступени:

$Q_{св}C_{св}$  – количество соли, подаваемое с водой на взрыхление загрузки фильтров I ступени, кг/ч;  $Q_{взр}C_{взр}$  – количество соли, которое сбрасывается со сточными водами от взрыхления фильтров I ступени, кг/ч;  $Q_{с}C_{с}$  – количество поваренной соли, подаваемой на регенерацию фильтров I ступени, кг/ч;  $Q_{возвр}C_{возвр}$  – количество соли, возвращаемое с очищенным регенератом, содержащим раствор поваренной соли, на регенерацию Na-катионитовых фильтров по замкнутому циклу, кг/ч;  $Q_{кан}C_{кан}$  – количество соли, которое сбрасывается с осадком в канализационную сеть, кг/ч

Соотношение экономии от сокращения платежей за загрязнение окружающей среды и платежей за свежую воду с дополнительными капиталовложениями (с учетом срока окупаемости) и определяет экономическую эффективность мероприятий по переводу ХВО на замкнутую схему работы.

При оценке экономической эффективности предлагаемых в работе мероприятий учитывались: необходимость увеличения затрат на сооружение гидроциклонов и двух вертикальных отстойников; стоимость дополнительных коммуникаций; экономия свежей воды, подаваемой в систему; уменьшение объемов сброса воды в канализацию; стоимость обезвоженного осадка, количество NaCl.

## 4 МЕТОД РАСЧЕТА Na-КАТИОНИТОВОГО ФИЛЬТРА

### 4.1 Способ учета неравновесных условий умягчения в Na-катионитовом фильтре

В разделе 1 было отмечено, что знание закономерностей процесса ионного обмена (изменение концентрации вещества в растворе и ионите во времени) необходимо при расчете оборудования. Поведение вещества при ионном обмене, его механизм распределения в рабочей зоне фильтра подробно представлено в разделе 2. Отмечалось, что необходимо учитывать неравновесные условия процесса.

Одним из способов учета неравновесных условий является псевдоравновесная кривая [101]. Метод построения псевдоравновесной кривой приводится ниже. При помощи изотермы и рабочей линии методом «от ступени к ступени» [98] вписывают определенное количество ступеней, которые называются равновесными. Для каждой равновесной ступени согласно определенному характеру смешения реагентов в зоне массопередачи, а именно идеальному перемешиванию твердой фазы и отсутствию перемешивания жидкости, определяют среднюю движущую (рис. 4.1). На рисунке 4.1 показана изотерма, рабочая линия и равновесная ступень.

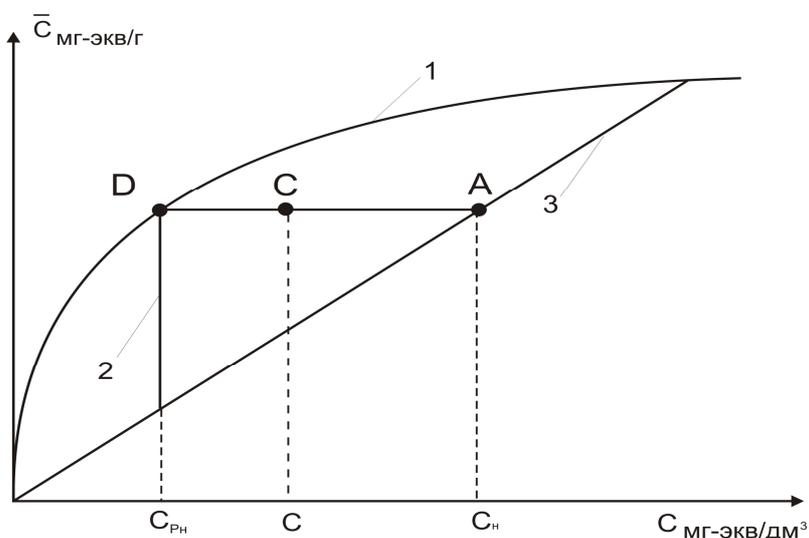


Рисунок 4.1 – Изменение рабочих концентраций на ступени в неравновесных условиях:

*1– изотерма; 2– равновесная ступень; 3– рабочая линия*

Примем, что ионит на одной ступени идеально перемешан и концентрация его постоянна, а поглощаемое вещество в воде меняет свою концентрацию от  $C_n$  до  $C$  в неравновесных условиях. Для равновесных условий расстояние  $AD$  известно и определяется по графику. Расстояние  $AC$  неизвестно, его необходимо рассчитать. Чтобы определить неизвестное расстояние  $AC$  необходимо сделать следующее. При условии, что

изотерма сорбции в области одной ступени линейная, средняя движущая сила для ступени на рисунке 4.1 определяется по уравнению:

$$\Delta C_{cp} = \frac{(C_n - C_{pn}) - (C - C_{pn})}{\ln \frac{C_n - C_{pn}}{C - C_{pn}}} \quad (4.1)$$

Согласно формуле [23, 76]:

$$\Delta C_{cp} = \frac{C_n - C_k}{S_x}, \text{ или } S_x = \frac{C_n - C_k}{\Delta C_{cp}}. \quad (4.2)$$

После необходимых преобразований, а также с учетом уравнения баланса и кинетического уравнения массопередачи [101] для одной ступени, получили:

$$S_x = \frac{\beta \cdot V_{cm}}{Q_{сек}} = \frac{C_n - C_k}{\Delta C_{cpc}} = \ln \frac{C_n - C_{pn}}{C - C_{pn}} \quad (4.3)$$

В формулу (4.3) входит значение  $S_x$  – число единиц переноса. Определяют  $S_x$  по формуле (4.2). Поскольку  $S_x$  зависит от концентрации раствора, то рассчитывают  $S_x$  для каждой ступени отдельно. Из уравнения (4.3) находим:

$$\frac{C_n - C_{pn}}{C - C_{pn}} = e^{S_x} = e^{\frac{\beta \cdot V_{cm}}{Q_{сек}}} = C \quad (4.4)$$

Из рисунка 4.1:

$$\frac{C_n - C_{pn}}{C - C_{pn}} = \frac{AD}{AD - AC} = e^{S_x} = C, \quad (4.5)$$

Величина неизвестного отрезка AC определяется по выражению:

$$AC = \frac{AD(e^{S_x} - 1)}{e^{S_x}} \quad (4.6)$$

Величина отрезка AD определяется графически, после чего AC вычисляется по формуле (4.6). Чтобы определить неизвестные отрезки AC во всем диапазоне изменения концентрации (по всей изотерме), необходимо воспользоваться понятием эффективности ступени.

Отрезок AD (рис. 4.2) характеризует изменение состава жидкой фазы в равновесных условиях. Отрезок MN характеризует изменение состава твердой фазы. В реальных рабочих условиях длительность контакта фаз сокращается, равновесие не наступает. Этим объясняется неполное использование емкости ионита в динамических условиях. В этом случае говорят о действительных концентрациях и реальных ступенях. Количественной характеристикой, связывающей равновесный и реальный процессы изменения концентраций в фазах, является эффективность ступени по Мэрфри, которая обычно выражается отношением действительной концентрации данной фазы на ступени к равновесной концентрации фазы на той же ступени [98]. Эффективность по Мэрфри может быть выражена как по жидкой, так и по твердой фазе.

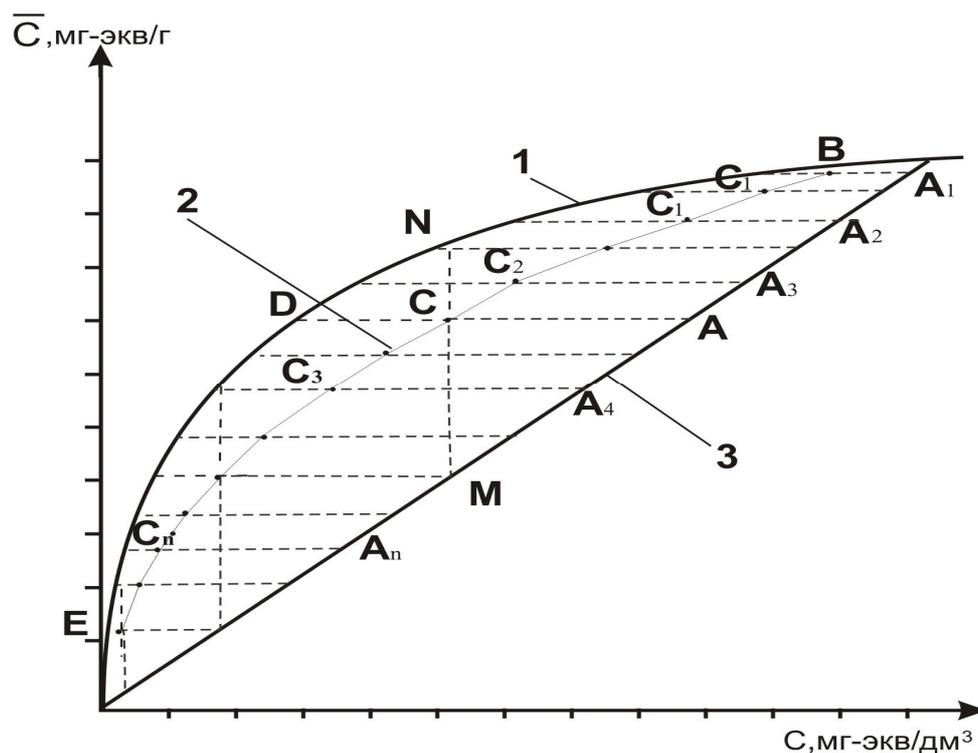


Рисунок 4.2 – Построение псевдоравновесной кривой  
 1 – изотерма; 2 – псевдоравновесная кривая; 3 – рабочая линия

На рисунке 4.2 отрезок AD изображает движущую силу на входе жидкости в некоторую ступень, а отрезок AC – изменение рабочей концентрации жидкости в этой ступени. Таким образом, эффективность равновесной ступени (рис. 4.2) по жидкой фазе  $E_{жс} = AC/AD$ . Движущую силу можно выражать и в концентрациях твердой фазы. Тогда отрезок MN изображает движущую силу на входе ионита в ступень, а отрезок CM – изменение концентрации в ионите на этой ступени. Отношение  $E_m = CM/NM$  равно эффективности по твердой фазе.

Из рисунка 4.2 видно, что эффективность изменяется по ступеням во всем диапазоне изменения концентрации. На это влияет вид изотермы и исходная концентрация ионов. Каждой равновесной ступени соответствует определенное значение эффективности, так как она зависит от кинетического коэффициента или числа единиц переноса на каждой равновесной ступени.

Преобразуем выражение эффективности ступени по жидкой фазе  $E_{жс}$  с учетом формулы (4.5) и получим:

$$E_{жс} = AC/AD = \frac{AD(e^{S_x} - 1)}{e^{S_x}} \bigg/ AD = \frac{(e^{S_x} - 1)}{e^{S_x}}. \quad (4.7)$$

Выражение (4.7) соответствует значению эффективности на одной равновесной ступени, тогда как для общего количества равновесных ступеней всей изотермы среднее значение эффективности определяется как среднее арифметическое по формуле:

$$E_{жс0} = \frac{(e^{S_{1x}} - 1)}{e^{S_{1x}}} + \frac{(e^{S_{2x}} - 1)}{e^{S_{2x}}} + \dots + \frac{(e^{S_{nx}} - 1)}{e^{S_{nx}}} = \sum_{n=1}^n \frac{(e^{S_{nx}} - 1)}{e^{S_{nx}}} / n. \quad (4.8)$$

Получив среднее значение эффективности для всей изотермы, можно приступить к построению псевдоравновесной кривой.

На графике (рис. 4.2) между рабочей линией и изотермой через определенный интервал (произвольно) проведены горизонтальные отрезки (например, AD). Эти отрезки делят в отношении, равном значению средней эффективности определенной по формуле (4.8), и получают нужные отрезки. Затем эти отрезки откладывают на проведенных горизонтальных линиях ( $A_1C_1$ ,  $A_2C_2$ ,  $A_3C_3$ ...  $A_nC_n$ , рис. 4.2). Через полученные точки C проводят псевдоравновесную кривую EB (рис. 4.2).

Таким образом, динамическая изотерма представляет собой функцию:

$$\bar{c}_{дин} = \alpha \cdot f(c) \quad (4.9)$$

Коэффициент  $\alpha$  показывает степень приближения к равновесию и называется **коэффициентом учета неравновесных условий** [100, 115]. Вычисляется этот коэффициент по предложенному соотношению:

$$\alpha = \frac{\left( \frac{\exp S_x - 1}{S_x} \right)}{\frac{\exp S_x - 1}{S_x}} = \frac{e^{\ln C_0 - 1}}{e^{\ln C_0}} = \frac{e^{\frac{\beta \cdot V_{p.з}}{Q_{сек}} - 1}}{e^{\frac{\beta \cdot V_{p.з}}{Q_{сек}}}}, \quad (4.10)$$

где  $\beta$  – кинетический коэффициент,  $c^{-1}$ , определяемый по формуле (1.16);

$V_{p.з}$  – объем катионита в рабочей зоне,  $m^3$ ;

$Q_{сек}$  – секундный расход жидкости,  $m^3/c$ .

Данная формула является удобной для технологических расчетов, и коэффициент, учитывающий неравновесные условия, может легко применяться в расчетах [100, 115].

## 4.2 Математическая модель умягчения воды в неравновесных условиях

Для определения концентраций внутри образующейся рабочей зоны, была разработана математическую модель.

На стадии работы катионитового фильтра (умягчение) преимущественно используются выпуклые изотермы. При таком виде изотерм процесс сорбции состоит из двух стадий: формирования фронта и его параллельного переноса. При выпуклой изотерме на форму перемещающегося сорбционного фронта оказывает влияние два фактора: размытие фронта (за счет продольного перемешивания) и его сжатие (из-за выпуклой формы изотермы). Наличие этих двух противоположных факторов приводит к тому, что начиная с некоторого момента времени,

сорбционный фронт перемещается без изменения формы, то есть происходит его смещение параллельно самому себе. Эта стадия называется режимом параллельного переноса. В случае стационарного фронта все концентрационные точки фронта движутся по слою ионита с одинаковой скоростью  $u$ . Поэтому задачу удобно преобразовать в систему координат, движущуюся с данным фронтом. Замена текущего расстояния по длине слоя  $x$  на расстояние по ширине профиля концентраций  $z$  позволяет рассматривать изменение концентраций в рамках сорбционного фронта. Концентрация в движущейся системе координат будет функцией  $z$ , поскольку неизменный профиль перемещается вместе с новой системой координат. Если скорость перемещения начала координат равна  $u$ , а старой координатой произвольной точки  $s$  является  $x$ , то значение новой координаты будет таким:

$$z = x - ut \quad (4.11)$$

Для рассмотрения только стадии параллельного переноса необходимо задать граничные условия:

$$\begin{aligned} z \rightarrow +\infty; & \quad C \rightarrow 0; & \quad \bar{C} \rightarrow 0; \\ z \rightarrow -\infty; & \quad C \rightarrow C_0; & \quad \bar{C} \rightarrow f(C_0) \end{aligned} \quad (4.12)$$

Данные граничные условия соответствуют тому, что «впереди» сорбционного фронта раствор равновесен с ионитом исходного состава, а «после» фронта ионит равновесен с исходным раствором. То есть предполагается, что вдали от входа раствора в колонне устанавливается межфазовое равновесие. Таким образом, рассматривается только изменение концентраций внутри рабочей части катионитового аппарата.

Для расчета концентраций в рабочей зоне аппарата необходимо использовать составленное уравнение материального баланса и уравнение псевдоравновесной кривой [98, 116, 117], так как распределение концентраций внутри рабочей части аппарата осуществляется в неравновесных условиях. Учитывая недостатки существующих равновесных моделей, для учета реальных условий насыщения (отработки) ионита предлагается использовать полученное уравнение псевдоравновесной кривой вместо изотермы [117]. Такая замена объясняется тем, что псевдоравновесная кривая ближе к реальным условиям работы аппаратов в динамических условиях. Математически данная кривая описывается той же функциональной зависимостью, что и изотерма, однако имеет другие коэффициенты. Преимуществом псевдоравновесной кривой является то, что она получена на основе изотермы, однако учитывает неравновесность процесса обмена в динамических условиях (посредством введения коэффициента).

Таким образом, на основе на приведенных выше рассуждений, предложена новая математическая модель для расчета обмена катионов в зоне массопередачи неподвижного слоя, состоящая из уравнения псевдоравновесной кривой и уравнения материального баланса:

$$\bar{c}_{дин} = f(c) \quad c = \varphi(\bar{c}_{дин}); \quad (4.13)$$

$$u(\bar{c}_p - \bar{c}_0) = v(c_0 - c_{np}), \quad (4.14)$$

где  $u$  и  $v$  – скорости движения катионита и раствора м/с;

$\bar{c}_0$  и  $c_0$  – исходные концентрации вещества входящего в рабочую зону в катионите и жидкости.

Данная система уравнений решается для каждого слоя. Количество слоев в рабочей зоне может быть любым, однако, рекомендуемое количество – 5–10. [100].

Для объяснения рассмотрим зону массопередачи неподвижного слоя. Вода входит в рабочую зону сверху с линейной скоростью  $v$  (м/ч) и начальной концентрацией  $C_{вх} = C_0$ , а сорбент (катионит) ( $\bar{C}_0 = 0$ ) входит в нее снизу и движется вверх со скоростью  $u$  (м/ч). На рисунке 4.3 показана рабочая зона, разбитая на слои,  $m$ .

Снизу ионит входит в зону массопередачи не содержащим поглощаемого вещества, а выходит из рабочей зоны насыщенный согласно условиям равновесия.

Условно можно считать, что в стационарном режиме, выходящая концентрация жидкой фазы  $j - 1$  ступени будет входящей для  $j$  (рис. 4.3), а сорбент (ионит), поступающий с  $j + 1$  ступени на  $j$ , будет находиться в равновесии с составом жидкой фазы  $j + 1$  ступени.

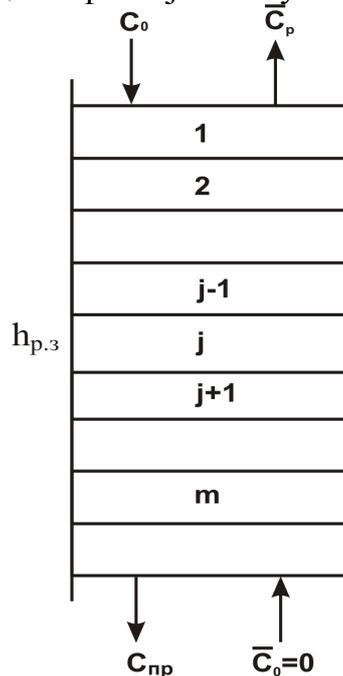


Рисунок 4.3 – Схема подачи и вывода катионита и жидкости в рабочей зоне аппарата:

$j$  – ступень;  $h_{p.з}$  – высота рабочей зоны;  $\bar{C}_0$ ,  $\bar{C}_p$  – концентрация вещества в катионите на входе и выходе из рабочей зоны;  $C_0$ ,  $C_{np}$  – концентрация вещества в воде на входе и выходе из рабочей зоны

В соответствии с этим, значения концентраций на всех  $m$  ступенях в жидкой и твердой фазах могут быть получены из системы уравнений:

$$\bar{c}_{j\text{дин}} = f(c_j); \quad j = 1, 2, \dots, m; \quad (4.15)$$

$$u(\bar{c}_{j\text{дин}} - \bar{c}_{j+1\text{дин}}) - v(c_{j-1} - c_j) = 0, \quad j = 1, 2, \dots, m, \quad (4.16)$$

где  $\bar{c}_{j\text{дин}}, c_{j\text{дин}}$  – концентрации катионов в катионите и воде на  $j$ -й ступени в динамических условиях;

$m$  – количество ступеней.

Также граничными условиями для уравнений (4.15) и (4.16) являются:  $C(0, t) = C_0$  – на входе в фильтр поступает раствор с исходной концентрацией  $C_0$ ;  $\bar{C}(h, 0)$  – в начале ( $t = 0$ ) слой ионита в любой точке  $h$  не содержит противоионов.

Подставляя в систему (4.16) вместо  $\bar{c}_{j\text{дин}}$  его значение из (4.15), получим:

$$\frac{u}{v} [f(c_j) - f(c_{j+1})] - c_{j-1} + c_j = 0, \quad j = 1, 2, \dots, m \quad (4.17)$$

Для определения неиспользованной емкости катионита в рабочей зоне (хвостовую, г-экв), предлагается использовать соотношение ниже с учетом полученных значений для каждого слоя ионита по уравнению:

$$\bar{C}_0 \cdot V_{p.z} - \sum_{j=1}^m \bar{C}_{j\text{дин}} \cdot \Delta V_j = \Delta e, \quad (4.18)$$

где  $\Delta V_j$  – объем катионита на  $j$ -слое;

$\bar{C}_0$  – емкость катионита с учетом условий регенерации г-экв/м<sup>3</sup>.

**Метод решения системы уравнений.** Для расчета примем, что  $\varphi$  – некоторая функция, являющаяся псевдоравновесной кривой:

$$\bar{c}_{j\text{дин}} = \varphi(c_j), \quad \bar{c}_{\text{дин}} = \alpha \frac{k\bar{c}_\infty c_j}{1 + kc_j} = \varphi(c), \quad (4.19)$$

где  $k$  – константа равновесия;

$\bar{c}_\infty$  – максимальная емкость ионита, мг – экв/г;

$\bar{c}_{\text{дин}}$  – концентрация поглощенного вещества в ионите мг – экв/г;

$c_j$  – концентрация вещества в жидкой фазе, мг – экв/дм<sup>3</sup>;

$\alpha$  – коэффициент, учитывающий неравновесные условия.

Введем в рассмотрение квадратичную функцию  $\Phi(c)$ , принимающую минимальное значение при значениях аргументов  $c$ , которые удовлетворяют всем уравнениям системы (4.17):

$$0 = \Phi(c) = (g, g) \geq 0 \quad g_j = \frac{u}{v-u} \left( (\bar{c}_j) - (\bar{c}_{j-1}) \right) - c_{j+1} + c_j, \quad j = \overline{1, m} \quad (4.20)$$

$$\Phi(c) = 0$$

Применим метод наименьших квадратов:

$$R^m : \|g\| = \sqrt{\sum_{k=1}^m g_k^2} \quad (4.21)$$

$$(c_j) = \frac{k\bar{c}_\infty c_j}{1+kc_j} = \frac{\bar{c}_\infty + k\bar{c}_\infty c_j - \bar{c}_\infty}{1+kc_j} = \frac{\bar{c}_\infty(1+kc_j)}{1+kc_j} - \frac{\bar{c}_\infty}{1+kc_j} = \bar{c}_\infty - \frac{\bar{c}_\infty}{1+kc_j} \quad (4.22)$$

$$g_j = \frac{u}{v-u} \left( \bar{c}_\infty - \frac{\bar{c}_\infty}{1+kc_j} - \bar{c}_\infty + \frac{\bar{c}_\infty}{1+kc_{j-1}} \right) - c_{j+1} + c_j \equiv g_j \quad (4.23)$$

$$\frac{u\bar{c}_\infty}{v-u} \left( \frac{1-kc_j - (1+kc_{j-1})}{(1+kc_j)(1+kc_{j-1})} \right) - c_{j+1} + c_j \equiv g_j \quad (4.24)$$

$$- \frac{u\bar{c}_\infty k}{v-u} \frac{c_j + c_{j-1}}{(1+kc_j)(1+kc_{j-1})} - c_{j+1} + c_j \equiv g_j \equiv g_k \quad (4.25)$$

$$\Phi(c) = \|g(c)\|^2 = \sum_{k=1}^m \left( - \frac{u\bar{c}_\infty k}{v-u} \frac{c_j + c_{j-1}}{(1+kc_j)(1+kc_{j-1})} - c_{j+1} + c_j \right)^2 \quad (4.26)$$

где  $\min \Phi(c) = 0$

$$\frac{u\bar{c}_\infty}{v-u} \left( \frac{1}{1+kc_{i-1}} - \frac{1}{1+kc_i} \right) - c_{i+1} + c_i \equiv g_i \quad (4.27)$$

$$\frac{\partial \Phi(c)}{\partial c_j} = \frac{\partial}{\partial c_j} \sum_{i=1}^m g_i^2(c) = 2 \sum_{i=1}^m g_i(c) \frac{\partial g_i(c)}{\partial c_j} \quad (4.28)$$

Так как от  $C_j$  зависит три функции  $g_{j-1}$ ,  $g_j$ ,  $g_{j+1}$ , то имеем три различные частные производные:  $i = j+1$ ,  $i = j$ ,  $i = j-1$ .

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Phi(c)}{\partial c_j} &= \frac{\partial}{\partial c_j} g_{j+1}^2 + \frac{\partial}{\partial c_j} g_j^2(c) + \frac{\partial}{\partial c_j} g_{j-1}^2(c) = \\ &= 2 \left[ g_{j+1}(c) \frac{\partial}{\partial c_j} g_{j+1}(c) + g_j(c) \frac{\partial}{\partial c_j} g_j(c) + g_{j-1}(c) \frac{\partial}{\partial c_j} g_{j-1}(c) \right] = \\ &= 2 \left\{ g_{j+1}(c) \frac{\partial}{\partial c_j} \left( \frac{u\bar{c}_\infty}{v-u} \left( \frac{1}{1+kc_j} - \frac{1}{1+kc_{j+1}} \right) - c_{i+2} + c_{i+1} \right) + g_j(c) \frac{\partial}{\partial c_j} \times \right. \end{aligned} \quad (4.29)$$

$$\begin{aligned} &\times \left[ \frac{u\bar{c}_\infty}{v-u} \left( \frac{1}{1+kc_{j-1}} - \frac{1}{1+kc_j} \right) - c_{j+1} + c_j \right] + g_{j-1}(c) \frac{\partial}{\partial c_j} \times \\ &\times \left[ \frac{u\bar{c}_\infty}{v-u} \left( \frac{1}{1-kc_{j-2}} - \frac{1}{1+kc_{j-1}} \right) - c_j + c_{j-1} \right] \left. \right\} = 2 \left\{ -g_{j+1}(c) \frac{kv\bar{c}_\infty}{(1+kc)^2(v-u)} + g_j(c) \right\} \times \\ &\times \left[ \frac{u\bar{c}_\infty}{v-u} \frac{k}{(1+kc_j)^2} + 1 \right] - g_{j-1}(c). \end{aligned}$$

$$\Psi_j = \frac{\partial \Phi(c)}{\partial c_j} = -2g_{j+1}(c) \frac{ku\bar{c}_\infty}{(v-u)(1+kc_j)^2} + 2g_j(c) \left[ \frac{ku\bar{c}_\infty}{(v-u)(1+kc_j)^2} + 1 \right] - 2g_{j-1}(c), \quad (4.30)$$

где  $g_i \equiv \frac{u\bar{c}_\infty}{v-u} \left( \frac{1}{1+kc_{i-1}} - \frac{1}{1+kc_i} \right) - c_{i+1} + c_i$ .

Обозначим:

$$\Psi_1(C) = \frac{\partial \Phi(c)}{\partial c_1}$$

$$\begin{cases} \Psi_1(C) = 0 \\ \dots \\ \Psi_m(C) = 0 \end{cases} \quad \Psi(C) = \begin{pmatrix} \Psi_1(C) \\ \dots \\ \Psi_m(C) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ \dots \\ 0 \end{pmatrix} = 0 \quad (4.31)$$

Далее полученная  $\Psi(C)=0$  – система из  $m$  нелинейных уравнений может быть решена, например, методом Ньютона [98, 118].

Разработанный способ построения концентрационного фронта соответствует реальным условиям ионообменной сорбции, протекающей в неравновесных динамических условиях. Данная методика может быть использована также для прогноза формы выходной кривой.

Форма фронта определяет важнейшую характеристику процесса поглощения иона в аппарате – выходную кривую сорбции, представляющую собой зависимость концентрации иона в растворе, выходящем из колонны, от объема пропущенного раствора или от времени [76].

### 4.3 Алгоритм расчета рабочих параметров Na-катионитового фильтра

Ранее было отмечено, что в рабочей части аппарата используется не вся обменная емкость катионита. Для определения неиспользованной (хвостовой) емкости катионита в этой части аппарата можно применить разработанный способ определения концентраций в катионите и воде и определить форму концентрационного фронта. Для объяснения обратимся к рисунку 4.4, на котором концентрационный фронт делит зону умягчения на две части: использованную и неиспользованную. Неиспользованная емкость катионита равна площади незаштрихованной фигуры, или объему воды  $\Delta w_1$  – с нарастающей концентрацией начиная от момента «проскока»  $C_{np}$  до  $C_0$ .

Таким образом, разработанный метод определения концентраций и формы фронта внутри рабочей зоны, можно использовать для определения неиспользованной (хвостовой) емкости катионита, не вступившего во взаимодействие с протекающим раствором [98]. Для этого необходимо определить объем и количество функциональных групп (г-экв) катионита, которые не участвуют в обмене в момент наступления проскока:

$$\Delta e = V_{н.з.} \cdot \bar{C}_0 = \Delta v_1 \cdot C_{cp}^{xg}, \quad (4.32)$$

где  $V_{н.з.}$  – неиспользованный объем катионита (мертвая зона) в рабочей зоне аппарата, м<sup>3</sup>;

$\bar{C}_0$  – емкость загруженного катионита, рассчитанная с учетом условий регенерации и частичного задержания катионов  $Na^+$ , г-экв/м<sup>3</sup>.

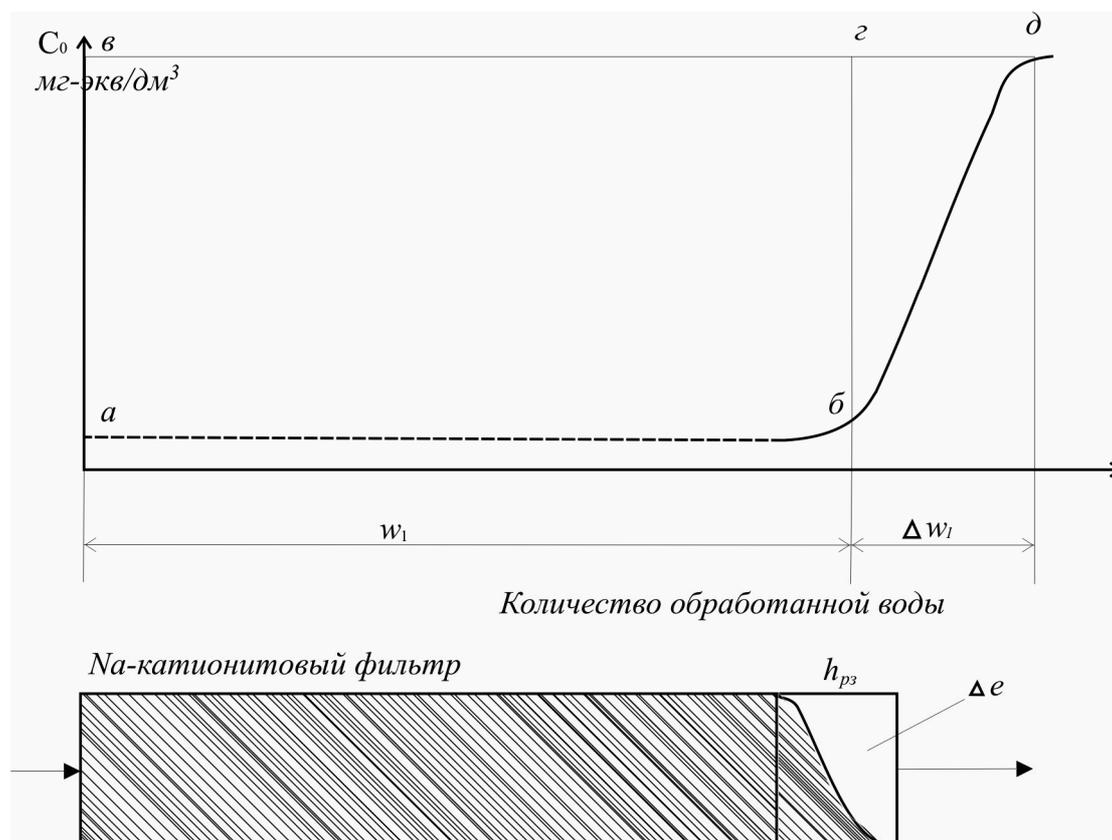


Рисунок 4.4 – Графическая интерпретация процесса катионирования воды:  
 $w_1$  – объем пропущенной воды до проскока,  $\text{м}^3$ ;

$\Delta e$  – неиспользованная (хвостовая) емкость катионита в рабочей зоне  $h_{pz}$

Значение рабочей обменной емкости катионита не является постоянным, так как оно зависит от концентрации и вида улавливаемых из воды катионов, соотношения солевых компонентов в обрабатываемой воде, значения рН, высоты слоя ионита, скорости фильтрования и условий регенерации. Для учета перечисленных факторов и получения адекватного значения рабочей обменной емкости катионита необходимо использовать разработанный метод определения формы концентрационного фронта. Для этого необходимо определить высоту рабочей зоны, которая, как известно, зависит от скорости фильтрования, диаметра зерна ионита, концентрации исходной воды и определяется по уравнению:

$$h_{p.z.} = 4 \cdot 10^{-2} v_k \cdot d_k^2 \cdot 2.3 \lg C_0, \text{ м}, \quad (4.33)$$

где  $d_k^2$  – диаметр зерна катионита, мм;

$v_k$  – скорость фильтрования, м/ч;

$C_0$  – концентрация солей жесткости в исходной воде, мг-экв/дм<sup>3</sup>.

Данная формула используется для расчета ионитовых фильтров водоподготовки [119 – 121].

Для полученной рабочей зоны определяются концентрации внутри рабочей зоны и форма концентрационного фронта по методике, приведенной выше. Затем определяется объем и количество функциональных групп (г-экв) катионита в рабочей зоне, которые не

участвовали в обмене при наступлении «проскока», по формуле (4.18).

Использование в расчете полной обменной емкости  $E_n$  может привести к неточным результатам, так как в процессе эксплуатации обменная емкость понижается. Понижение обменной емкости связано с условиями регенерации катионита и учитывается коэффициентом эффективности регенерации  $\alpha_{Na}$ . Кроме того, необходимо учитывать снижение обменной емкости вследствие частичного задержания катионов  $Na^+$  при помощи коэффициента  $\beta_{Na}$ . Поэтому, учитывая определенный объем неиспользованного катионита в рабочей зоне  $V_{н.з.}$  и снижение обменной емкости катионита в процессе эксплуатации, можно определить количество грамм – эквивалента (г – экв.) катионита ( $E_p$ ), участвующих в обмене для данных концентрационно-динамических условий по следующей зависимости [98, 121]:

$$E_p = \bar{C}_0 \cdot (V_k - V_{н.з.}), \quad (4.34)$$

где  $V_k$  – объем катионита в фильтре, м<sup>3</sup>;

$\bar{C}_0$  – емкость катионита с учетом условий регенерации и частичного задержания катионов  $Na^+$ , г-экв/м<sup>3</sup>.

Зная количество г-экв. катионита, участвующих в обмене, исходную концентрацию катионов жесткости в воде и скорость фильтрования, можно определить количество обработанной воды за фильтроцикл и время работы фильтра до «проскока» по следующим зависимостям:

$$w = \frac{E_p}{(C_0 - C_{np})}, \text{ м}^3; \quad (4.35)$$

$$\tau_{np} = \frac{E_p}{(C_0 - C_{np}) \cdot f \cdot v}, \text{ ч.} \quad (4.36)$$

Преимуществом приведенных формул является учет неиспользованной обменной емкости в динамических условиях в зависимости от длины рабочей зоны и формы концентрационного фронта, которые в свою очередь зависят от скорости фильтрования, катионита и исходной концентрации воды. Разработанный метод определения работающего и неработающего объемов можно использовать для расчета степени использования обменной емкости загруженного в фильтр катионита по следующей зависимости:

$$\eta = \frac{E_p}{E_p + \Delta e} = \frac{E_p}{\bar{C}_0 \cdot V_k} \quad (4.37)$$

где  $\Delta e$  – неиспользованная емкость катионита,  $\Delta e = \bar{C}_0 \cdot V_{н.з.}$

Для определения времени работы фильтра до «проскока» с учетом разработанного метода определения неиспользованной емкости, можно воспользоваться приведенной ниже зависимостью:

$$\tau_{np} = K_v \cdot (V_k - V_{н.з}) \quad (4.38)$$

где  $K_v$  – коэффициент защитного действия, который выражает емкость единицы объема сорбента (катионита) ч/м<sup>3</sup> [24, 66].

$$K_v = \frac{I}{u \cdot f}, \quad (4.39)$$

Здесь  $u$  – скорость движения стационарного фронта. Кроме того, необходимо учитывать также снижение обменной емкости катионита в процессе его эксплуатации –  $\bar{C}_0$ . Тогда вычисления выполняют по формуле:

$$u = \frac{\frac{C_0}{\bar{C}_0} v}{\left(1 + \frac{C_0}{\bar{C}_0} \cdot \varepsilon\right)}, \text{ м/ч, или } u = \frac{C_0}{\bar{C}_0} v, \text{ м/ч.} \quad (4.40)$$

После преобразований для определения времени работы катионитового фильтра предлагается следующая окончательная зависимость [123]:

$$\tau_{np} = \frac{1}{u \cdot f} \cdot (V_k - V_{н.з}) = \frac{\bar{C}_0}{C_0 \cdot v \cdot f} \cdot (V_k - V_{н.з}) = \frac{\bar{C}_0}{C_0 \cdot v} h_k \cdot \left(1 - \frac{V_{н.з}}{V_k}\right), \text{ ч.} \quad (4.41)$$

Рабочая емкость  $e_p$  – это емкость катионита в динамических условиях – ДОЕ (емкость до проскока) с учетом формулы (4.41), будет равна:

$$e_p = \frac{\bar{C}_0 \cdot (V_k - V_{н.з})}{f \cdot h_k} = \bar{C}_0 \cdot \left(1 - \frac{V_{н.з}}{V_k}\right). \quad (4.42)$$

### Разработка алгоритма Na-катионитового фильтра

Исходными данными для выполнения расчета являются такие: диаметр фильтра –  $d$ , м; высота слоя ионита –  $h_k$ , м; концентрация вещества в исходной воде –  $C_0$ , г-экв/м<sup>3</sup>; обменная емкость катионита –  $\bar{C}_0(E_n)$ , г-экв/м<sup>3</sup>; изотерма и рабочая линия известны; диаметр зерна катионита –  $d_s$ ; скорость пропускаемого раствора –  $v$ , м/ч; производительность установки –  $Q$  м<sup>3</sup>/ч.

На основе разработанного способа учета неравновесных условий, а также способа определения неиспользованного катионита в процессе эксплуатации, разработан новый алгоритм расчет катионитового фильтра, который приведен ниже [116, 120].

1. Определяется высота рабочей зоны  $h_{p.з.}$  для заданной скорости умягчения и исходной жесткости.

2. Рассчитывается коэффициент массообмена  $\beta$ .

3. Определяется скорость движения стационарного фронта  $u$ , м/ч по формуле (4.40) соответственно.

4. Для заданных параметров определяется коэффициент, учитывающий неравновесные условия  $\alpha$ , по формуле (4.10).

5. По приведенной методике, используя систему уравнений (4.16), определяется концентрационный профиль для рабочей зоны. Можно также использовать графический способ определения по методике приведенной в [116].

6. Определяется неиспользованная (хвостовая) емкость по (4.18) и занимаемый ею объем  $V_{нз}$ .

7. Определяется ДОЕ – рабочая емкость (количество грамм-эквивалентов, участвующих в обмене), по соотношению (4.42).

8. Определяется количество умягченной воды за фильтроцикл и время работы фильтра до «проскока»  $\tau_{пр}$  по (4.41).

9. По известной неиспользованной обменной емкости катионита определяется степень использования  $\eta$  емкости загруженного в фильтр катионита.

#### **4.4 Применение разработанного метода расчета для определения рациональных рабочих параметров катионитового фильтра**

Питание водогрейных котлов котельных осуществляется водой, приготовленной на установке подготовки воды с Na-катионитовыми фильтрами. Для умягчения используется водопроводная вода, поступающая из харьковского водопровода (для примера), которая имеет следующие показатели:  $(C_0)$   $Ж_0=6,5-7$  мг-экв/л.,  $Щ=4,5-5$  мг-экв/дм<sup>3</sup>,  $Ca^{2+}=4,6$  мг-экв/дм<sup>3</sup>,  $Mg^{2+}=2,4$  мг-экв/дм<sup>3</sup>,  $Na^+=1,3$  мг-экв/дм<sup>3</sup>,  $Cl^-=1,55$  мг-экв/дм<sup>3</sup>,  $SO_4^{2-}=3,1$  мг-экв/дм<sup>3</sup>,  $SiO_3^{2-}=2,95$  мг-экв/дм<sup>3</sup>, солесодержание 738 мг/дм<sup>3</sup>, pH=7,1.

Рассмотрим водоподготовку в две ступени на фильтрах диаметром 3,4 – 3 м соответственно, загруженных катионитом КУ-2-8. Высота загрузки катионита составляет 1,6 – 1,8 м. Производительность этой установки колеблется в пределах 45 – 220 м<sup>3</sup>/ч. (при среднем значении 200 м<sup>3</sup>/сут).

Основные технологические параметры работы Na-катионитовых фильтров приведены в таблице 4.1.

Производительность ВПУ (количество обработанной воды) зависит от размера потерь пароводяного цикла, невозврата конденсата потребителями тепла, потерь теплосети и определяется [4]. Часто фактическая производительность ВПУ оказывается ниже расчетной.

Данные таблицы 4.1 показывают фактические расходы умягченной воды и сезонную неравномерность в потребности воды. Кроме того, размеры аппаратов, высота загрузки, производительность установки, а также скорость умягчения определяются в момент проектирования и при пуско-наладочных работах.

Для определения рациональных рабочих катионитовых фильтров в процессе их эксплуатации предлагается использовать разработанный метод расчета [98, 121].

Таблица 4.1 – Режимная карта работы Na-катионитовых фильтров водогрейной котельной

№ п/п	Параметр	Степень	Период			
			Январь	Февраль	Март	Апрель
1	2	3	4	5	6	7
1	Производство химочищенной воды, м <sup>3</sup>		58 420	134 255	111140	23 505
2	Количество регенераций	I	28	65	54	12
		II	2	3,5	3	0,6
3	Число установленных фильтров	I	3	3	3	3
		II	2	2	2	2
	Число работающих фильтров	I	1	1	1	1
		II	1	1	1	1
4	Производительность одного фильтра, м <sup>3</sup> /ч	I	182	182	182	182
		II	180	180	180	180
5	Продолжительность фильтроцикла, ч	I	11,4	11,4	11,4	11,4
		II	216	216	216	130
6	Производительность установки, м <sup>3</sup> /ч		546	546	546	546
<b>Взрыхление</b>						
7	Продолжительность, мин	I	20	20	20	20
		II	20	20	20	20
8	Объем воды, м <sup>3</sup>	I	196,5	196,5	196,5	196,5
		II	174,7	174,7	174,7	174,7
<b>Регенерация</b>						
9	Расход соли на одну регенерацию, кг	I	2 000	2 000	2 000	2 000
		II	1 150	1 150	1 150	1 150
10	Расход воды на приготовление 8% -процентного раствора соли, м <sup>3</sup>	I	24	24	24	24
		II	14	14	14	14
<b>Отмывка</b>						
11	Продолжительность, мин	I	40	40	40	40
		II	35	35	35	35
12	Расход воды, м <sup>3</sup>	I	83	83	83	83
		II	51	51	51	51

**Пример расчета.** На основе анализа эксплуатационных данных оборудования химводоочистки должны разрабатываться мероприятия, улучшающие их работу. Одним из способов улучшения и повышения экономичности работы Na-катионитовых фильтров является продление фильтроцикла за счет изменения скорости фильтрования.

Используя разработанный способ определения рабочей емкости и времени полезной работы фильтра, можно определять количество регенераций для разной скорости фильтрования, а также расход соли и воды на собственные нужды, для заданных или изменившихся условий эксплуатации.

Известно, что значение ДОЕ катионита не является постоянным, так как зависит от концентрации, скорости, высоты фильтрующего слоя, удельного расхода регенерирующего агента и других факторов. Поскольку концентрация катионов жесткости в умягчаемой воде постоянная (хотя меняется по сезонам), а скорость может изменяться, то для каждой скорости необходимо определить значения рабочей обменной емкости загруженного катионита.

Для скорости 20 м/ч определяем высоту рабочей зоны и время работы фильтра до регенерации.

Определяем высоту рабочей зоны по формуле:

$$h_{p.z.} = 4 \cdot 10^{-2} v_k \cdot d_k^2 \cdot 2.3 \lg C_0 = 4 \cdot 10^{-2} \cdot 20 \cdot 0,6^2 \cdot 2.3 \lg 7 = 0,56 \text{ м.}$$

Для дальнейшего расчета необходимо определить неиспользованную динамическую обменную емкость  $\Delta e$  г-экв (рис. 4.4). Для этого необходимо определить распределение концентраций и форму концентрационного фронта, образующуюся в рабочей части аппарата. По распределению концентраций определяется неиспользованная динамическая емкость. Используем разработанный метод определения концентрационной кривой [98, 99].

Для системы  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  –  $\text{Na}^+$  определяем коэффициент, учитывающий неравновесные условия  $\alpha$ . Для данных условий – исходной концентрации, скорости, обменной емкости катионита – значение  $\alpha$  определяется по формуле:

$$\alpha = \frac{e^{\ln C_0} - 1}{e^{\ln C_0}} = \frac{e^{\ln 7} - 1}{e^{\ln 7}} = 0.86$$

Учитывая полученный коэффициент  $\alpha$  и значение  $k$ , псевдоравновесную кривую можно вычислить по формуле :

$$\bar{C}_{дин} = \alpha \frac{k \cdot \bar{C}_0 \cdot C}{1 + k \cdot C} = 0.86 \frac{1.4 \cdot 1200 \cdot C}{1 + 1.4 \cdot C}.$$

Используя полученную псевдоравновесную кривую и уравнение материального баланса можно рассчитать распределение концентрации внутри рабочей.

Скорость движения стационарного фронта определяется по формуле (4.40). Для скорости 20 м/ч она будет такой:

$$u = \frac{h \cdot v}{(1 + h \cdot \varepsilon)} = \frac{0.0058 \cdot 20}{(1 + 0.0058 \cdot 0.39)} = 0,117 \text{ м/ч}$$

Распределение концентрации происходит по всей рабочей части аппарата и делит эту часть на отработанную и неиспользованную. Для определения неиспользованной емкости катионита, необходимо знать распределение концентраций внутри рабочей зоны фильтра. Для скорости 20 м/ч, площади аппарата и высоты загруженного катионита, были выполнены соответствующие вычисления [116–118]. Объем неиспользованного катионита равен  $V_{н.з} = 2,7 \text{ м}^3$ , а неиспользованная (хвостовая) емкость – 3240 г-экв. Тогда рабочая емкость катионитового фильтра

$$E_p = \bar{C}_0 \cdot (V_k - V_{н.з}) = 0.8 \cdot 1500 \cdot (14.56 - 2.7) = 14232 \text{ г-экв.}$$

Количество обработанной воды за фильтроцикл  $w$  и время работы фильтра до «проскока»  $\tau_{np}$  определяются так:

$$w = \frac{E_p}{(C_0 - C_{np})} = \frac{14232}{(7 - 0.1)} = 2062, \text{ м}^3.$$

$$\tau_{np} = \frac{E_p}{(C_0 - C_{np}) \cdot f \cdot v} = \frac{14232}{(7 - 0.1) \cdot 9.1 \cdot 20} = 11.33, \text{ ч.}$$

Рабочая обменная емкость катионитового фильтра до проскока равна:

$$e_p = \frac{E_p}{f \cdot h}; \quad e_p = \frac{\bar{C}_0 \cdot (V_k - V_{н.з})}{f \cdot h_k} = \bar{C}_0 \cdot \left(1 - \frac{V_{н.з}}{V_k}\right)$$

где  $f$  – площадь катионитовых фильтров I ступени,  $9,1 \text{ м}^2$ ;

$h$  – высота слоя катионита в фильтре 1,6 м – для первой ступени.

$$e_p = \frac{14232}{9.1 \cdot 1.6} = 977, \text{ г-экв/м}^3;$$

Неиспользованная обменная емкость катионита ( $\Delta e$ ) г-экв, определяется по объему  $V_{н.з}$ :

$$\Delta e = V_{н.з} \cdot \bar{C}_0 = 2.7 \cdot 0.8 \cdot 1500 = 3240 \text{ г-экв.}$$

Степень использования обменной емкости загруженного в фильтр катионита ( $\eta$ ) при известной неиспользованной динамической обменной емкости составит для скорости 20 м/ч :

$$\eta = \frac{14232}{17472} = 0.81, \text{ или } 81\%$$

В нормально работающем фильтре  $\eta$  должно быть больше 85% [6], что свидетельствует о недостаточном использовании динамической обменной емкости загруженного в фильтр катионита. Следовательно, разработанный метод расчета формы концентрационного фронта позволяет более точно определить неиспользованную динамическую обменную емкость загруженного катионита и обоснованно выбрать

рациональную скорость при данной концентрации воды с учетом  $\eta$ .

Изменение скорости катионирования изменяет не только высоту рабочей зоны, но и форму концентрационного фронта, степень использования емкости загруженного катионита. Изменяется ряд других параметров: время «проскока», рабочая емкость, а также количество соли на одну регенерацию и количество регенераций в сутки. Следовательно, для обоснованного выбора рациональных параметров необходимо определить расход воды и реагентов на собственные нужды.

Определим количество регенераций в апреле при скорости 20 м/ч. Из таблицы 5.1 видно, что объем умягченной воды ( $Q_{ум}$ ) в апреле составил 23505 м<sup>3</sup>. Определим количество регенераций для данного объема умягченной воды [6]:

$$n_p = \frac{Q_{ум} \cdot Ж_0}{f \cdot h_k \cdot e_p} = \frac{23505 \cdot 7}{9.1 \cdot 1.6 \cdot 980} \approx 12;$$

количество соли на одну регенерацию:

$$q_c = e_p \cdot h_k \cdot \gamma_c \cdot f \cdot 10^{-3} = 980 \cdot 1.6 \cdot 9.1 \cdot 140 \cdot 10^{-3} = 1997 \text{ кг},$$

где  $\gamma_c$  – удельный расход соли, г/г-экв, (для фильтров I ступени  $\gamma_c$  принимают равным 120-150 г/г-экв).

Объем воды для растворения соли при концентрации регенерационного раствора соли 8 % определяется так:

$$Q_p = \frac{q_{c,I} \cdot 100}{1000 \cdot p \cdot b} \text{ м}^3,$$

где  $p$  – плотность раствора соли, кг/м<sup>3</sup>,  $p=1,056$  кг/м<sup>3</sup>;

$b$  – концентрация раствора, %.

$$Q_p = \frac{1997 \cdot 100}{1000 \cdot 1,056 \cdot 8} \approx 23.7 \text{ м}^3.$$

Определим расход воды на взрыхление фильтров I ступени за один фильтроцикл:

$$Q_{взр} = \frac{i \cdot f \cdot 60 \cdot t_{взр}}{1000} \text{ м}^3,$$

где  $i$  – интенсивность подачи воды для взрыхления, л/с·м<sup>2</sup>.

$t_{взр}$  – время взрыхления, мин.

$$Q_{взр} = \frac{4 \cdot 9.1 \cdot 60 \cdot 20}{1000} = 44 \text{ м}^3.$$

Расход воды на отмывку катионита от продуктов регенерации определим так:

$$Q_{отм} = q_{отм} \cdot f \cdot h_k \text{ м}^3,$$

где  $q_{отм}$  – удельный расход воды на отмывку катионита, м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> (принимаем равным для КУ-2-8 – 6 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>);

$$Q_{отм} = 6 \cdot 9,1 \cdot 1,6 \approx 87,3 \text{ м}^3.$$

Общий расход на собственные нужды фильтра I ступени за указанный период такой:

$$Q_o = (23,7 + 44 + 87,3) \cdot 12 = 1860 \text{ м}^3.$$

Общее количество соли, затраченное на умягчение 23 505 м<sup>3</sup>, такое:

$$q_{с.общ} = e_p \cdot h_k \cdot \gamma_c \cdot f \cdot 10^{-3} \cdot n_p = 980 \cdot 1,6 \cdot 9,1 \cdot 140 \cdot 10^{-3} \cdot 12 \approx 23970 \text{ кг}.$$

*Расчет катионитовых фильтров II ступени.* Определим расход воды на собственные нужды для фильтров II ступени. Приведенная выше методика для фильтров II ступени редко применяется, так как исходная концентрация катионов жесткости воды, поступающей на фильтры этой ступени, не значительна, а скорость фильтрования – максимальна. При низких концентрациях катионов жесткости, (больше или равно 0,1 мг-экв/л) влияние кинетики выражено слабо. В катионитовых фильтрах рабочая зона достаточно высокая за счет большой скорости фильтрования. В связи с этим в таких аппаратах рабочая зона очень большая. Фильтры II ступени работают как барьерные, кроме того, известно из практики, что регенерируются они значительно реже, чем фильтры I ступени, а межрегенерационный период у них значительно больше. Поэтому ограничимся определением расходов соли и воды на собственные нужды фильтров II ступени.

На II ступени работают два фильтра: один – рабочий, второй – резервный, диаметром 3м, они загружены сульфугоглем. Высота загрузки катионита составляет 1,8 м.

Определим количество регенераций для данного объема умягченной воды:

$$n_p = \frac{Q_{ум} \cdot Ж_0}{f \cdot h_k \cdot e_p} = \frac{23505 \cdot 0,1}{7,1 \cdot 1,8 \cdot 300} \approx 0,6.$$

Определим количество соли на одну регенерацию:

$$q_c = e_p \cdot h_k \cdot \gamma_c \cdot f \cdot 10^{-3} = 300 \cdot 1,8 \cdot 7,1 \cdot 300 \cdot 10^{-3} \approx 1,15 \text{ т}.$$

Количество воды для растворения соли при концентрации регенерационного раствора соли 8 % составит:

$$Q_p = \frac{q_{с,п} \cdot 100}{1000 \cdot p \cdot b} \text{ м}^3,$$

где  $p$  – плотность раствора соли, кг/м<sup>3</sup> ( $p=1,056$  кг/м<sup>3</sup>);

$b$  – концентрация раствора, %

$$Q_p = \frac{1150 \cdot 100}{1000 \cdot 1,056 \cdot 8} \approx 13,6 \text{ м}^3.$$

Определим расход воды на взрыхление фильтров II ступени за один фильтроцикл:

$$Q_{взр} = \frac{i \cdot f \cdot 60 \cdot t_{взр}}{1000} \text{ м}^3,$$

где  $i$  – интенсивность подачи воды для взрыхления, л/с·м<sup>2</sup>;  
 $t_{взр}$  – время взрыхления, 20-30 мин;

$$Q_{взр} = \frac{4 \cdot 7.1 \cdot 60 \cdot 20}{1000} = 34.1 \text{ м}^3.$$

Расход воды на отмывку катионита от продуктов регенерации:

$$Q_{отм} = q_{отм} \cdot f \cdot h_k \text{ м}^3,$$

где  $q_{отм}$  – удельный расход воды на отмывку катионита, м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> принимаем равным для сульфоугля – 4 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>;

$$Q_{отм} = 4 \cdot 7,1 \cdot 1,8 \approx 51.1 \text{ м}^3.$$

Общий расход на собственные нужды фильтра II ступени за указанный период составил:

$$Q_o = (13.6 + 34.1 + 51.1) = 98,8 \text{ м}^3.$$

Для анализа рабочих параметров катионитового фильтра, таких как рабочая емкость, время «проскока» и количество регенераций, при изменении скорости фильтрования, необходимо по такому же алгоритму выполнить соответствующие расчеты и для других скоростей – 18, 17, 15, 13, 12, 10 (м/ч). Ниже приведен общий расчет.

Для скоростей 18, 17, 15, 13, 12, 10 (м/ч) определим высоту рабочей зоны и время работы фильтра до регенерации.

Определим длину рабочей зоны:

$$h_{п.з.} = 4 \cdot 10^{-2} v_k \cdot d_k^2 \cdot 2.3 \lg \mathcal{K}_{u.с} = 4 \cdot 10^{-2} \cdot 18 \cdot 0,6^2 \cdot 2.3 \lg 7 = 0,51 \text{ м};$$

$$h_{п.з.} = 4 \cdot 10^{-2} v_k \cdot d_k^2 \cdot 2.3 \lg \mathcal{K}_{u.с} = 4 \cdot 10^{-2} \cdot 17 \cdot 0,6^2 \cdot 2.3 \lg 7 = 0,48 \text{ м};$$

$$h_{п.з.} = 4 \cdot 10^{-2} v_k \cdot d_k^2 \cdot 2.3 \lg \mathcal{K}_{u.с} = 4 \cdot 10^{-2} \cdot 15 \cdot 0,6^2 \cdot 2.3 \lg 7 = 0,42 \text{ м};$$

$$h_{п.з.} = 4 \cdot 10^{-2} v_k \cdot d_k^2 \cdot 2.3 \lg \mathcal{K}_{u.с} = 4 \cdot 10^{-2} \cdot 13 \cdot 0,6^2 \cdot 2.3 \lg 7 = 0,37 \text{ м};$$

$$h_{п.з.} = 4 \cdot 10^{-2} v_k \cdot d_k^2 \cdot 2.3 \lg \mathcal{K}_{u.с} = 4 \cdot 10^{-2} \cdot 12 \cdot 0,6^2 \cdot 2.3 \lg 7 = 0,34 \text{ м};$$

$$h_{п.з.} = 4 \cdot 10^{-2} v_k \cdot d_k^2 \cdot 2.3 \lg \mathcal{K}_{u.с} = 4 \cdot 10^{-2} \cdot 10 \cdot 0,6^2 \cdot 2.3 \lg 7 = 0,28 \text{ м}.$$

Скорость движения стационарного фронта определим по формуле (4.40) для скоростей 18, 17, 15, 13, 12, 10 м/ч равна:

- для 18 м/ч  $u = 0,084$  м/ч; для 17 м/ч  $u = 0,079$  м/ч;
- для 15 м/ч  $u = 0,069$  м/ч; для 13 м/ч  $u = 0,06$  м/ч;
- для 12 м/ч  $u = 0,056$  м/ч; для 10 м/ч  $u = 0,047$  м/ч.

Для данных скоростей, следуя изложенной выше методике, провели соответствующие вычисления и определили объем неиспользованного катионита по форме сорбционного фронта. Следует заметить, что на форму концентрационного фронта значительное влияние оказывает концентрация исходной воды. Поскольку концентрация катионов жесткости не меняется, то форма концентрационного фронта остается практически неизменной. Это подтверждается также значениями коэффициента  $\alpha$ , учитывающего неравновесные условия, которые определены в работе [100]. Они колеблются в пределах 0,86 – 0,94. Однако скорость оказывает влияние на протяженность концентрационного фронта

(это связано с длиной зоны умягчения), поэтому неиспользованная обменная емкость загруженного катионита определяется по длине рабочей части фильтра и по форме образовавшегося фронта, который можно считать неизменным при данной концентрации исходной воды. С учетом приведенных выше вычислений, определяется рабочая емкость катионитового фильтра для каждой скорости.

Для скорости 18 м/ч объем неиспользованной зоны  $V_{н.з} = 2,5 \text{ м}^3$ . Рабочая емкость катионитового фильтра при этом:

$$E_p = 0.8 \cdot 1500 \cdot (14.56 - 2.5) = 14472 \text{ Г-экв.}; \quad e_p = \frac{14472}{9.1 \cdot 1.6} = 994, \text{ Г-экв/м}^3.$$

Объем обработанной за фильтроцикл воды и время работы фильтра до «проскока» такие:

$$w = \frac{E_p}{(C_0 - C_{np})} = \frac{14472}{(7 - 0.1)} = 2097, \text{ м}^3;$$

$$\tau_{np} = \frac{E_p}{(C_0 - C_{np}) \cdot f \cdot v} = \frac{14472}{(7 - 0.1) \cdot 9.1 \cdot 18} = 12.8, \text{ ч.}$$

Для скорости 17 м/ч объем неиспользованной зоны равен  $V_{н.з} = 2,23 \text{ м}^3$ . Рабочая емкость катионитового фильтра при этом

$$E_p = 0.8 \cdot 1500 \cdot (14.56 - 2.23) = 14796 \text{ Г-экв.}, \quad e_p = \frac{14796}{9.1 \cdot 1.6} = 1016, \text{ Г-экв/м}^3.$$

Объем обработанной за фильтроцикл воды и время работы фильтра до «проскока» такие:

$$w = \frac{E_p}{(C_0 - C_{np})} = \frac{14796}{(7 - 0.1)} = 2144, \text{ м}^3;$$

$$\tau_{np} = \frac{E_p}{(C_0 - C_{np}) \cdot f \cdot v} = \frac{14796}{(7 - 0.1) \cdot 9.1 \cdot 17} = 13.86, \text{ ч.}$$

Для скорости 15 м/ч объем неиспользованной зоны равен  $V_{н.з} = 2,2 \text{ м}^3$ . Рабочая емкость катионитового фильтра при этом

$$E_p = 0.8 \cdot 1500 \cdot (14.56 - 2.2) = 14832 \text{ Г-экв.}; \quad e_p = \frac{14832}{9.1 \cdot 1.6} = 1019, \text{ Г-экв/м}^3.$$

Объем обработанной за фильтроцикл воды и время работы фильтра до «проскока» такие

$$w = \frac{E_p}{(C_0 - C_{np})} = \frac{14832}{(7 - 0.1)} = 2150, \text{ м}^3;$$

$$\tau_{np} = \frac{E_p}{(C_0 - C_{np}) \cdot f \cdot v} = \frac{14832}{(7 - 0.1) \cdot 9.1 \cdot 15} = 15.74 \text{ ч.}$$

Для скорости 13 м/ч объем неиспользованной зоны равен  $V_{н.з} = 1,8 \text{ м}^3$ . Рабочая емкость катионитового фильтра при этом

$$E_p = 0.8 \cdot 1500 \cdot (14.56 - 1.8) = 15312 \text{ Г-экв.}, \quad e_p = \frac{15312}{9.1 \cdot 1.6} = 1052, \text{ Г-экв/м}^3.$$

Объем обработанной за фильтроцикл воды и время работы фильтра до «проскока» такие:

$$w = \frac{E_p}{(C_0 - C_{np})} = \frac{15312}{(7 - 0.1)} = 2219, \text{ м}^3;$$

$$\tau_{np} = \frac{E_p}{(C_0 - C_{np}) \cdot f \cdot v} = \frac{15312}{(7 - 0.1) \cdot 9.1 \cdot 13} = 18.7, \text{ ч.}$$

Для скорости 12 м/ч объем неиспользованной зоны равен  $V_{н.з} = 1,5 \text{ м}^3$ .  
Рабочая емкость катионитового фильтра при этом

$$E_p = 0.8 \cdot 1500 \cdot (14.56 - 1.5) = 15672 \text{ Г-экв.}, \quad e_p = \frac{15672}{9.1 \cdot 1.6} = 1076, \text{ Г-экв/м}^3.$$

Объем обработанной за фильтроцикл воды и время работы фильтра до «проскока» такие

$$w = \frac{E_p}{(C_0 - C_{np})} = \frac{15672}{(7 - 0.1)} = 2271, \text{ м}^3;$$

$$\tau_{np} = \frac{E_p}{(C_0 - C_{np}) \cdot f \cdot v} = \frac{15672}{(7 - 0.1) \cdot 9.1 \cdot 12} = 20.8, \text{ ч.}$$

Для скорости 10 м/ч объем неиспользованной зоны равен  $V_{н.з} = 1,18 \text{ м}^3$ .  
Рабочая емкость катионитового фильтра при этом

$$E_p = 0.8 \cdot 1500 \cdot (14.56 - 1.18) = 16056 \text{ Г-экв.}, \quad e_p = \frac{16056}{9.1 \cdot 1.6} = 1103, \text{ Г-экв/м}^3.$$

Объем обработанной за фильтроцикл воды и время работы фильтра до «проскока» такие

$$w = \frac{E_p}{(C_0 - C_{np})} = \frac{16056}{(7 - 0.1)} = 2326, \text{ м}^3;$$

$$\tau_{np} = \frac{E_p}{(C_0 - C_{np}) \cdot f \cdot v} = \frac{16056}{(7 - 0.1) \cdot 9.1 \cdot 10} = 25.2, \text{ ч.}$$

Таким образом, при снижении скорости фильтрования рабочая емкость увеличивается, за счет уменьшения рабочей зоны умягчения.

Определим степень использования емкости загруженного в фильтр катионита  $\eta$ , для перечисленных скоростей, при известной неиспользованной динамической емкости:

$$\eta_{18} = \frac{14592}{17472} = 0.83, \text{ или } 83 \%; \quad \eta_{17} = \frac{14796}{17472} = 0.84 \text{ или } 84 \%;$$

$$\eta_{15} = \frac{14832}{17472} = 0.85 \text{ или } 87 \%; \quad \eta_{13} = \frac{15312}{117472} = 0.86 \text{ или } 86 \%;$$

$$\eta_{12} = \frac{15672}{17472} = 0.89 \text{ или } 89 \%; \quad \eta_{10} = \frac{16056}{17472} = 0.91 \text{ или } 91 \%.$$

Для каждой скорости необходимо определить расход воды и реагентов на собственные нужды, количество регенераций. Расчет

выполняется так же, как это было выполнено для скорости 20 м/ч.

Все результаты вычислений приведены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Изменение технологических параметров при разной скорости фильтрования

Скорость, м/ч	Технологические показатели			
	Время работы фильтра до проскока $\tau_{пр}$ , ч	Рабочая емкость, $e_p$ , г-экв./м <sup>3</sup>	Общее количество соли, $q_{с.общ}$ , кг/мес	Общий расход воды на собственные нужды, $Q_o$ , м <sup>3</sup> /мес
20	11,33	980	23964	1860
18	12,8	994	22893	1752
17	13,9	1016	22780	1705
15	15,74	1019	22628	1690
13	18.76	1052	21440	1560
12	20,8	1076	21930	1570
10	25,2	1103	22470	1583

Проанализировав данные таблицы 4.2, можно сделать вывод о том, что при снижении скорости растет рабочая емкость, уменьшается длина рабочей зоны и увеличивается время наступления «проскока». Уменьшается количество регенераций, однако несколько растет расход соли на одну регенерацию. Вместе с тем снижается расход воды на собственные нужды. Кроме того, растет степень использования обменной емкости загруженного в фильтр катионита. Следует подчеркнуть, что выполненный расчет был произведен только для одной концентрации умягчаемой воды. При изменении концентрации исходной воды изменятся и рабочие параметры. Более того, изменение концентрации влияет на высоту зоны умягчения, форму концентрационного фронта и степень использования обменной емкости загруженного в фильтр катионита.

Применение разработанного метода расчета для определения рациональных рабочих параметров катионитового фильтра в процессе эксплуатации позволяет учесть все факторы, а именно неравновесный характер катионообмена при изменении исходных данных, количество неиспользованного катионита в фильтре, а также снижение обменной способности катионообменной смолы в процессе ее эксплуатации. Очень важно, что разработанный метод расчета связывает все параметры катионного обмена [122]. Существующие методы расчета водоподготовки не учитывают количество катионита, которое не участвует в обмене, поэтому их точность невелика. Установление зависимости

неиспользованного катионита от скорости фильтрования и его влияния на определение времени работы фильтра до «проскока», а также учет снижения обменной емкости загруженного катионита в процессе его эксплуатации – главные преимущества разработанного метода расчета. Главным критерием при снижении скорости фильтрования и определении экономически выгодных рациональных параметров катионитовых фильтров является потребность в определенном количестве умягченной воды, а это зависит от работы котлов, сезона отопления и ряда других факторов.

Разработанный способ учета неравновесных условий и метод расчета неиспользованного катионита, позволяют получить новые математические зависимости для расчета рабочих параметров катионитовых фильтров в процессе эксплуатации с целью повышения эффективности их работы и снижения расхода воды и реагентов на собственные нужды водоподготовки.

#### 4.5 Сравнительная характеристика разработанного метода расчета Na-катионитового фильтра

Для сравнения разработанного (усовершенствованного) метода расчета катионитового фильтра был использован известный метод определения времени работы фильтра по формуле А. А. Громогласова [6].

Для тех же условий при разных скоростях фильтрования определяли время работы фильтра до «проскока». Были получены следующие результаты:

$$\tau = \frac{1.6}{20 \cdot 0.0058} - \frac{-\ln \frac{0.1}{7} - 1}{0.92 \cdot 20^{0.5} \cdot 0.6^{-1.5} \cdot 0.0058^{0.5}} = 8.94, \text{ ч};$$

$$\tau = \frac{1.6}{18 \cdot 0.0058} - \frac{-\ln \frac{0.1}{7} - 1}{0.92 \cdot 18^{0.5} \cdot 0.6^{-1.5} \cdot 0.0058^{0.5}} = 10.14, \text{ ч};$$

$$\tau = \frac{1.6}{17 \cdot 0.0058} - \frac{-\ln \frac{0.1}{7} - 1}{0.92 \cdot 17^{0.5} \cdot 0.6^{-1.5} \cdot 0.0058^{0.5}} = 11.22, \text{ ч};$$

$$\tau = \frac{1.6}{15 \cdot 0.0058} - \frac{-\ln \frac{0.1}{7} - 1}{0.92 \cdot 15^{0.5} \cdot 0.6^{-1.5} \cdot 0.0058^{0.5}} = 13.09, \text{ ч};$$

$$\tau = \frac{1.6}{13 \cdot 0.0058} - \frac{-\ln \frac{0.1}{7} - 1}{0.92 \cdot 13^{0.5} \cdot 0.6^{-1.5} \cdot 0.0058^{0.5}} = 15.5, \text{ ч};$$

$$\tau = \frac{1.6}{12 \cdot 0.0058} - \frac{-\ln \frac{0.1}{7} - 1}{0.92 \cdot 12^{0.5} \cdot 0.6^{-1.5} \cdot 0.0058^{0.5}} = 17.07, \text{ ч};$$

$$\tau = \frac{1.6}{10 \cdot 0.0058} - \frac{-\ln \frac{0.1}{7} - 1}{0.92 \cdot 10^{0.5} \cdot 0.6^{-1.5} \cdot 0.0058^{0.5}} = 20.98, \text{ ч}.$$

Результаты расчета по предлагаемой зависимости (колонка 2) и по уравнению А. А. Громогласова (колонка 3) сведены в таблицу 4.3.

Таблица 4.3 – Сравнение полученных результатов

Скорость, м/ч	$\tau_{np} = \frac{\alpha \cdot \bar{C}_0}{C_0 \cdot v \cdot f} \cdot (V_k - V_{н.з})$ (предлагаемая формула)	$\tau = \frac{h_{сл}}{v\beta} - \frac{-\ln \varphi - 1}{0.92 \cdot v^{0.5} d_3^{-1.5} \cdot \beta^{0.5}}$ (1.28 - А.А. Громогласов)	$\Delta\tau$
20	11,33	8,94	2,39
18	12,8	10,14	2,75
17	13,9	11,22	2,68
15	15,74	13,09	2,91
13	18,76	15,5	3,26
12	20,8	17,7	3,1
10	25,2	20,98	4,52

Для сравнения использовали также другой метод вычисления времени «проскока» для Na-катионитовых фильтров (1.25):

$$T_{Na} = \frac{E_{паб} \cdot h_k}{v \cdot C_0} - \frac{0,02 \cdot E_{паб} \cdot d_3^2 \ln \cdot C_0}{C_0}, \text{ ч};$$

$$T_{Na} = \frac{1200 \cdot 1.6}{20 \cdot 7} - \frac{0,02 \cdot 1200 \cdot 0.6^2 \ln \cdot 7}{7} = 11.31, \text{ ч};$$

$$T_{Na} = \frac{1200 \cdot 1.6}{18 \cdot 7} - \frac{0,02 \cdot 1200 \cdot 0.6^2 \ln \cdot 7}{7} = 12.84, \text{ ч};$$

$$T_{Na} = \frac{1200 \cdot 1.6}{17 \cdot 7} - \frac{0,02 \cdot 1200 \cdot 0.6^2 \ln \cdot 7}{7} = 13.73, \text{ ч};$$

$$T_{Na} = \frac{1200 \cdot 1.6}{15 \cdot 7} - \frac{0,02 \cdot 1200 \cdot 0.6^2 \ln \cdot 7}{7} = 15.9, \text{ ч};$$

$$T_{Na} = \frac{1200 \cdot 1.6}{13 \cdot 7} - \frac{0,02 \cdot 1200 \cdot 0.6^2 \ln \cdot 7}{7} = 18.7, \text{ ч};$$

$$T_{Na} = \frac{1200 \cdot 1.6}{12 \cdot 7} - \frac{0,02 \cdot 1200 \cdot 0.6^2 \ln 7}{7} = 20.46, \text{ ч};$$

$$T_{Na} = \frac{1200 \cdot 1.6}{10 \cdot 7} - \frac{0,02 \cdot 1200 \cdot 0.6^2 \ln 7}{7} = 25.03 \text{ ч.}$$

Результаты сведены в таблицу 4.4 [100].

Таблица 4.4 – Сравнение полученных результатов

Скорость, м/ч	$\tau_{np} = \frac{\alpha \cdot \bar{C}_0}{C_0 \cdot v \cdot f} \cdot (V_k - V_{н.з})$ (предлагаемая формула)	$T_{Na} = \frac{E_{раб} \cdot h_k}{v \cdot C_0} - \frac{0,02 \cdot E_{раб} d_3^2 \ln C_0}{C_0}$ (1.25)	$\Delta \tau$
1	2	3	4
20	11,33	11,3	0.03
18	12,8	12,84	0.04
17	13,9	13,73	0.17
15	15,74	15,9	0.24
13	18.76	18,7	0.06
12	20,8	20,46	0,46
10	25,2	25,03	0.17

Полученные результаты были проанализированы и установлены факторы, которые повлияли на результат в каждой из трех формул.

Анализ уравнения Громогласова [6] показал, что фрагмент  $\frac{h_{сл}}{v \cdot \beta}$  соответствует  $kL$  из уравнения А. Н. Шилова, а оставшаяся часть  $\frac{-\ln \varphi - 1}{0.92 \cdot v^{0.5} \cdot d_3^{-1.5} \cdot \beta^{0.5}}$  – это  $\tau_0$ . Величина  $\tau_0$  – это потеря времени защитного действия слоя, которая зависит от формирования рабочей зоны  $l_0$  ( $h_{pz}$ ) и скорости ее передвижения  $u$ , то есть от  $\frac{h_{pz}}{u}$ . Однако  $\tau_0$  не равно  $\frac{h_{pz}}{u}$ , так как в рабочей зоне часть катионита используется, а часть нет. Но фрагмент формулы (1.28)  $\frac{-\ln \varphi - 1}{0.92 \cdot v^{0.5} \cdot d_3^{-1.5} \cdot \beta^{0.5}}$  приблизительно равен  $\frac{h_{pz}}{u} = K \cdot h_{pz}$ , это понятно по этой формуле. Другими словами, по уравнению (1.28) определяется время «проскока», но без учета  $h_{pz}$  длины рабочей зоны. Так были получены значения  $\tau$ , этим объясняется их отличие. Время работы фильтра, вычисленное по уравнению (1.28), меньше других полученных значений. Если же переписать уравнение А. А. Громогласова

в терминах уравнения А.Н. Шилова, то формула (1.28) изменится так:

$$\tau_{np} = K \cdot h_{cl} - K \cdot h_{pз} = K \cdot (h_{cl} - h_{pз})$$

Уравнение (1.25) точно так же сопоставляется с уравнением А. Н. Шилова и  $\frac{E_{раб} \cdot h_k}{v \cdot C_o}$  равно  $kL$  ( $L = h_k$ ). Коэффициент  $K$  показывает

время насыщения слоя сорбента длиной 1 м, ч/м:  $K = \frac{1}{u} = \frac{q_0}{C_o \cdot v}$ . Вторая

часть уравнения (1.25) –  $\frac{0,02 \cdot E_{раб} d_3^2 \ln \cdot C_o}{C_o}$  также получена при помощи

соотношения  $\frac{h_{pз}}{u} = K \cdot h_{pз}$ , однако, при этом введен коэффициент 0,5, что

тоже подтверждается расчетами. Введение коэффициента в формулу объясняется тем, что авторы попытались учесть время насыщения рабочей зоны и приняли, что условно в рабочей зоне катионит насыщен лишь наполовину:  $\tau_0 = 0.5 \cdot K \cdot h_{pз}$ . Такой подход более правильный по сравнению с предыдущим, так как в момент «проскока» учитывает количество насыщенного и ненасыщенного катионита в рабочей зоне. Однако при таком способе не учитываются условия, влияющие на процесс насыщения катионита в рабочей части аппарата.

Также для сравнения были использованы другие распространенные методы, которые используются в практических расчетах. Сопоставление этих формул с известным уравнением А. Н. Шилова также указывает на то, что время «проскока» по этим формулам определяется без учета времени (кинетики)  $\tau_0$ , то есть упрощенно, для всего объема загруженного в фильтр катионита. Например,

$$\tau = \frac{e_p \cdot h_k}{v \cdot \mathcal{K}_{u.g}} = K \cdot h_{cl} \quad (4.43)$$

Проведенные исследования позволяют сделать вывод о том, что разработанный способ определения времени работы фильтра (4.41) учитывает наличие рабочей зоны в момент «проскока» и наиболее полно отражает процесс насыщения в ней (отработки) ионита, который зависит от формы образующегося концентрационного фронта, исходной концентрации воды, неравновесных условий и скорости.

Таким образом, разработанный способ учета неравновесных условий и метод расчета концентрационного фронта позволили усовершенствовать существующий метод расчета катионитовых фильтров и использовать его для определения рабочих параметров в процессе эксплуатации при изменении скорости фильтрования, с целью сокращения расходов воды на собственные нужды водоподготовки и повышения эффективности их работы.

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что разработанный метод определения рабочих параметров катионитового фильтра хорошо согласуется с экспериментальными данными.

#### **4.6 Программный комплекс для расчета рациональных рабочих параметров На-катионитовых фильтров**

Разработанное программное обеспечение реализовано при помощи технологии Java (Java Development Kit/Java Runtime Environment версии 1.5) и имеет следующие преимущества, обусловленные как самой технологией, так и непосредственной спецификой программы [120]:

1. Высокая масштабируемость за счет применения объектно-ориентированного программирования (далее ООП).

2. Безопасность работы программы «Водоподготовка» в пределах виртуальной машины Java и как следствие отсутствие прямого взаимодействия программы с операционной системой (далее ОС) и исключение сбоев работы ОС.

3. Мультиплатформность (были проведены тесты на трех ОС: Windows XP, MacOS, Linux), т. е. одна версия для всех ОС.

4. Данные представлены в кодировке UTF-8, что позволяет использовать широкий спектр языков одновременно, в т. ч. арабский, китайский и т. д.

5. Хранение данных в виде файлов и использование удобного для обработки и стандартизации формата хранения данных XML.

6. Возможность (при незначительной доработке) использовать данное ПО не только на ПЭВМ, но и на КПК и мобильных телефонах, поддерживающих технологию Java, что делает это ПО незаменимым в случаях, при которых установка ПК на объекте невозможна или нежелательна, например из-за вибрации, повышенной влажности, запыленности и т. п.; повышается также мобильность обслуживающего персонала.

7. Возможность (при незначительной доработке) использовать данное ПО как программное обеспечение для веб.

8. Возможность использовать совместно со свободным ПО (с лицензионной точки зрения).

9. Использование Java (JDK/JRE) не сопряжено с лицензионными отчислениями, что особенно актуально для отечественных предприятий.

*Запуск программы.* Работа данной программы тестировалась на трех ОС: Windows XP, MacOS 10.4.10, OpenSUSE Linux 10.2.

*Проект и данные проекта.* Под проектом понимают набор данных, представленных в виде файла формата xml. Extensible Markup Language (далее XML) – это язык разметки документов, позволяющий структурировать информацию разного типа, используя для этого произвольный набор инструкций. Разработчиков интернет – приложений, пытающихся на практике использовать новую технологию, могут заинтересовать конкретные вопросы, связанные с проблемами создания, обработки XML-документов, их отображения на стороне клиента.

XML был выбран в качестве базового формата для ПО «Водоподготовка» по следующим причинам:

1. Эта технология может оказаться полезной для разработчиков сложных информационных систем с большим количеством приложений, связанных потоками информации самой различной структуры. В этом случае XML – документы выполняют роль универсального формата для обмена информацией между отдельными компонентами большой программы.

2. XML является базовым стандартом для нового языка описания ресурсов – RDF, позволяющего упростить многие проблемы в веб, связанные с поиском нужной информации, обеспечением контроля за содержимым сетевых ресурсов, создания электронных библиотек и т. д.

3. Язык XML позволяет описывать данные произвольного типа и используется для представления специализированной информации, например химических, математических, физических формул, медицинских рецептов, нотных записей, и т. д. Это означает, что XML может служить мощным дополнением к HTML для распространения в веб «нестандартной» информации.

4. XML-документы могут использоваться в качестве промежуточного формата данных в трехзвенных системах. Обычно схема взаимодействия между серверами приложений и баз данных зависит от конкретной СУБД и диалекта SQL, используемого для доступа к данным. Если же результаты запроса будут представлены в некотором универсальном текстовом формате, то звено СУБД, как таковое, станет «прозрачным» для приложения.

5. Информация, содержащаяся в XML-документах, может изменяться, передаваться на машину клиента и обновляться по частям.

6. XML может использоваться в обычных приложениях для хранения и обработки структурированных данных в едином формате.

XML-документ представляет собой обычный текстовый файл, в котором при помощи специальных маркеров создаются элементы данных, последовательность и вложенность которых определяет структуру документа и его содержание. Основным достоинством XML – документов является то, что при относительно простом способе создания и обработки (обычный текст может редактироваться любым текстовым процессором и обрабатываться стандартными XML-анализаторами) они позволяют создавать структурированную информацию, которую хорошо «понимают» компьютеры.

*Создание проекта.* Для создания нового проекта необходимо запустить программу и выбрать закладку «Установки», после чего появится форма для внесения исходных данных. Далее требуется заполнить форму, после внесения данных нажать кнопку «Сохранить». Форма примет следующий вид (рис. 4.5).

Рисунок 4.5 – Форма заполнения данных

Теперь можно приступить к внесению информации, описывающей точки изотермы. Это делается путем добавления строк таблицы в правой части формы. Необходимо нажать кнопку “Точка+” и добавить новую пустую строку. Ее ячейки обязательно должны быть заполнены цифровыми значениями.

*Работа с проектом.* Работа с проектом базируется на анализе текстовой и графической частей результата расчета, для выполнения которого требуется выбрать закладку «Ступени», открыть главное меню и выполнить пункт «Расчет».

Результат расчета представлен также в закладках «Информация», «Ступени», «Концентрационная кривая» и «Выходная кривая» (рис. 4.6).

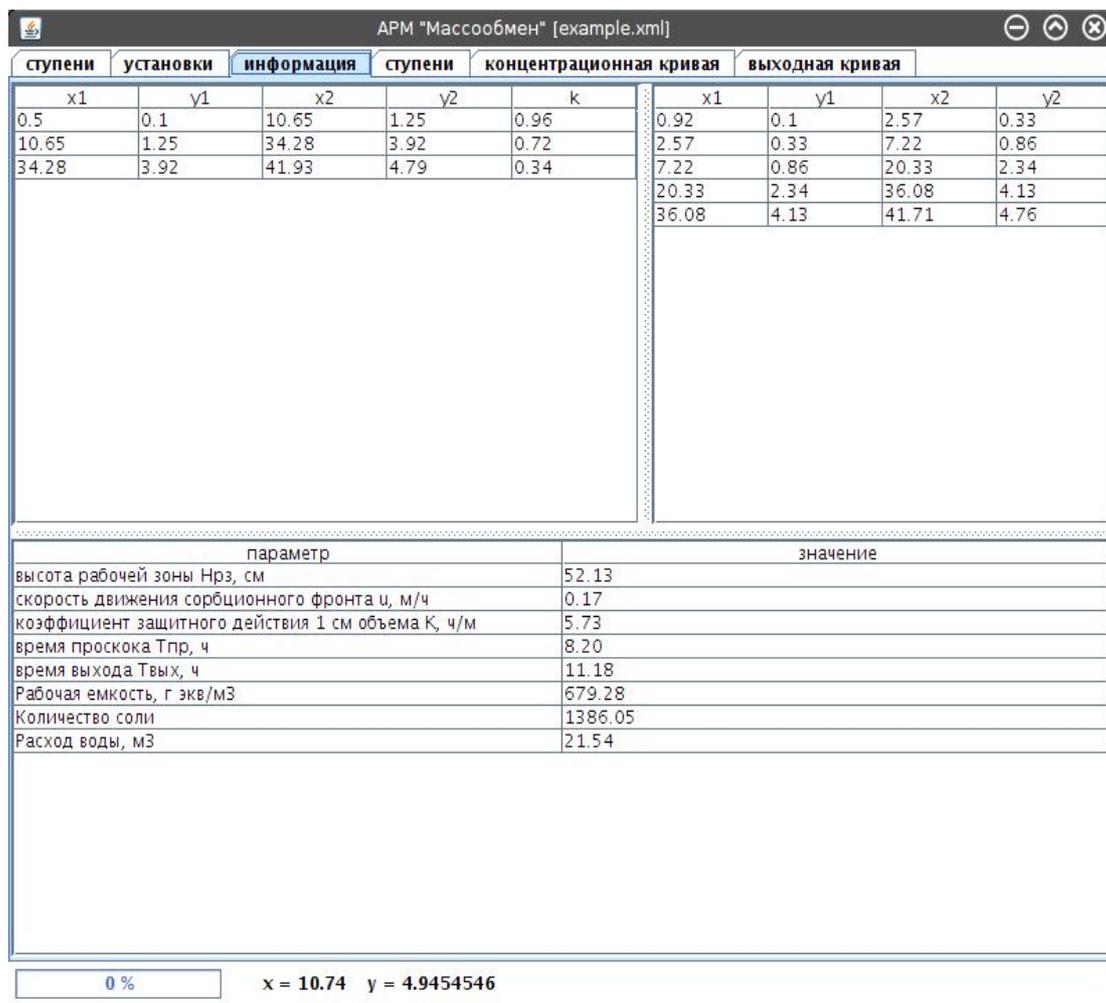


Рисунок 4.6 – Представление результата расчета в текстовом виде

Таким образом, графическая информация представлена в закладках «Ступени», «Концентрационная кривая» и «Выходная кривая». Графики в этих закладках имеют одну особенность, необходимую оператору ПО «Водоподготовка», который анализирует графические данные. Перемещая курсор мыши в пределах графика, в нижней части окна отображаются координаты точки графика, которые соответствуют положению курсора мыши на экране.

В верхней части окна, где указано название программы, содержится имя файла-проекта, с которым в данный момент проводится работа.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В монографии «Водоподготовка на предприятиях теплоэнергетики с использованием Na-катионитовых фильтров» авторами разработаны методика расчета фильтра, которая позволяет определять рациональные рабочие параметры Na-катионитового фильтра и технические решения для создания замкнутого цикла умягчения воды водоподготовительных установок.

1. Определен и теоретически обоснован способ (принцип) учета неравновесных условий, возникающих при умягчении воды в катионитовых аппаратах с неподвижным плотным слоем. Теоретически обоснована зависимость для определения коэффициента учитывающего неравновесные условия насыщения катионита. Предложена математическая модель для расчета концентрации ионов внутри рабочей зоны аппарата. Применение разработанного метода расчета для определения эффективных, рациональных рабочих параметров катионитового фильтра позволяет при изменении скорости фильтрования определять рабочую емкость и время полезной работы катионитового фильтра. Регулирование технологических рабочих параметров в процессе эксплуатации дает экономию расхода воды и реагентов на собственные нужды водоподготовки в среднем на 10 – 15 %.

2. Разработан программный комплекс для автоматизированного выполнения всех необходимых расчетов по определению рациональных параметров катионитовых установок в процессе их эксплуатации. Все приведенные алгоритмы предложено сконцентрировать в виде АРМа оператора-технолога химводоподготовки. Внедрение АРМа позволит сократить в процессе эксплуатации до 15 % расход воды и реагентов на собственные нужды катионитовых фильтров, а степень использования емкости загруженного в фильтр катионита увеличить до 91%.

3. Разработана технология повторного использования сточных вод от промывки (регенерации) Na-катионитовых фильтров, которая заключается в их обработке реагентным методом с последующим возвратом на цели регенерации. Данная технология позволяет получить экономию поваренной соли до 70%, сократить расход свежей воды на собственные нужды и существенно сократить количество регенерационных сточных вод на 20%.

4. Предложена усовершенствованная конструкция открытого гидроциклона с механическим удалением осадка для очистки (обработки)

сточных вод от основных процессов химической подготовки воды. Установлено, что флокуляционное перемешивание интенсифицирует процесс умягчения воды и выпадения солей жесткости в осадок, повышает эффективность очистки; ускоряет процесс укрупнения взвешенных веществ.

5. Предложенные технические решения для создания замкнутого цикла умягчения воды водоподготовительных установок являются экологически безопасными и позволяют сократить сброс загрязненных сточных вод в водные объекты.

## СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Стерман Л. С. Физические и химические методы обработки воды на ТЭС / Л. С. Стерман, В. Н. Покровский.– М.: Энергоатомиздат, 1991. – 327 с.
2. Правила будови і технічної експлуатації водопідготовчих установок і засобів організації і проведення водно-хімічного режиму енергооб'єктів. – Харків, 1999. – 164 с.
3. Мещерский Н. А. Эксплуатация водоподготовительных установок электростанций высокого давления / Н. А. Мещерский [2-е изд., перераб.] – М.: Энергоатомиздат, 1984. – 407 с.
4. Копылов А. С. Водоподготовка в энергетике / А. С. Копылов, В. М. Лавыгин, В. Ф. Очков – М.: Изд-во МЭИ, 2003. – 309 с.
5. Клячко В. А. Подготовка воды для промышленного и городского водоснабжения / В. А. Клячко, И. Э. Апельцин. – М.: Гос. изд-во. лит. по стр-ву, архитектуре и строительным материалам, 1962. – 819 с.
6. Громогласов А. А. Водоподготовка: Процессы и аппараты : Учеб. пособие для вузов / А. А. Громогласов, А. С. Копылов, А. П. Пильщиков; Под ред. О. И. Мартыновой. – М.: Энергоатомиздат, 1990. – 272 с.
7. Водоподготовка / Б. Н. Фрог, А. П. Левченко; Под ред. Г. И. Николадзе. – М.: МГУСА, 1996. – 678 с.
8. Тепловые и атомные электрические станции : Спр-к /Под ред. В. А. Григорьева, В. М. Зорина. – 2-е изд., перераб.и доп. – М.: Энергоатомиздат, 1989. – 608 с. – (теплоэнергетика и теплотехника; кн. 3).
9. Рихтер Л. А. Охрана водного и воздушного бассейнов от выбросов ТЭС / Л. А. Рихтер, Э. П. Волков, В. Н. Покровский. – М.: Энергоиздат, 1981. – 296 с.
10. Кострикин Ю. М. Водоподготовка и водный режим энергообъектов низкого и среднего давления / Ю. М. Кострикин, Н. А. Мещерский, О. В. Коровина. – М.: Энергоатомиздат, 1990. – 254 с.
11. Шкроб М. С. Водоподготовка / М. С. Шкроб, В. Ф. Вихрев. Под ред. М. С. Шкроба. [2-е изд. перераб. и доп.] – М.: Энергия, 1973. – 416 с.
12. Абрамов Н. Н. Водоснабжение / Н. Н. Абрамов [2-е изд., перераб. и доп.] – М.: Стройиздат, 1974. – 480 с.
13. Кульский Л. А. Технология очистки природных вод / Л. А. Кульский, П. П. Строкач – [2-е изд., перераб. и доп.] – Киев : Вища шк., 1986. – 352 с.
14. Николадзе Г. И. Водоснабжение / Г. И. Николадзе [3-е изд., перераб.

и доп.] – М.: Стройиздат, 1989. – 496 с.

15. Процессы и аппараты передовых технологий водоподготовки и их программированные расчеты: учеб. пособие для вузов / А. С. Копылов, В. Ф. Очков, Ю. В. Чудова. — М.: Издательский дом МЭИ, 2009. — 222 с.

16. Сенявин М. М. Ионный обмен в технологии и анализе неорганических веществ / М. М. Сенявин. – М.: Химия, 1980. – 272 с.

17. Веницианов Е. В. Теория и практика сорбционных процессов / Е. В. Веницианов, М. М. Сенявин. // Труды Воронежского гос. ун-та, 1978, вып.12. – С. 28–32.

18. Ионные методы очистки веществ / Под ред. Г. А. Чикина, О. Н. Мягкого. – Воронеж : Издательство ВГУ, 1984. – 372 с.

19. Сенявин М. М. Теоретические основы деминерализации пресных вод / М. М. Сенявин, Р. Г. Рубинштейн, И. В. Комарова. – М.: Наука, 1975. – 324 с.

20. Рачинский В. В. Введение в общую теорию динамики сорбции и хроматографии / В. В. Рачинский – М.: Наука, 1964. – 136 с.

21. Веницианов Е. В. Решение задачи динамики сорбции в области смешанно-диффузионной кинетики при линейной изотерме при помощи электронно-вычислительной машины / Е. В. Веницианов, Е. М. Малахов, Р. Н. Рубинштейн // Журн. физ. химии. – 1973. – Т. 47, № 3. – С. 665–669.

22. Макроскопическая модель кинетики многокомпонентного ионного обмена: принципы и применение / А. М. Долгоносков, Р. К. Хамизов, А. Н. Крачак, А. Г. Прудковский, Н. К. Колотилина // Сб.: Теория и практика сорбционных процессов. – Воронеж, 1997. – Вып.22. – С.26–35.

23. Захаров Е. И. Ионообменное оборудование атомной промышленности / Е. И. Захаров, Б. Е. Рябчиков, В. С. Дьяков. – М.: Энергоатомиздат, 1987. – 245 с.

24. Гребенюк В. Д. Обессоливание воды ионитами / В. Д. Гребенюк, А. А. Мазо. – М.: Химия, 1980. – 256 с.

25. Практикум по ионному обмену / В. Ф. Селеменев, Г. В. Славинская, В. И. Горшков, В. Ю. Хохлов // Воронеж : ВГУ, 2004. – 159 с.

26. Кузьминых В. А. Особенности кинетики селективности многоионного обмена / В. А. Кузьминых, С. И. Карпов, В. Ф. Селеменев. // Сорбционные и хроматографические процессы – 2001. т. 1, Вып.4. – С. 3–12.

27. Полянский Н. Г. Методы исследования ионитов. / Н. Г. Полянский, Г. В. Горбунов, Н. Л. Полянская. – М.: Химия, 1976. – 208 с.

- 28.Никольский Б. П. Иониты в химической технологии. / Б. П. Никольский, П. Г. Романков. – Л.: Химия, 1982. – 416 с.
- 29.Аширов А. Ионообменная очистка сточных вод, растворов и газов / А. Аширов. – Л.: Химия, 1983. – 295 с.
- 30.Серпионова Е. Н. Промышленная адсорбция газов и пара. Изд. 2–е переработ.: учеб. пособие [для студ. высш. учеб. заведений] / Е. Н. Серпионова. – М.: Высшая школа, 1969. – 416 с.
- 31.Корольков Н. М. Теоретические основы ионообменной технологии / Н. М. Корольков. – Рига: Лиесма, 1968. – 293 с.
- 32.Когановский А. М. Адсорбция и ионный обмен в процессах водоподготовки и очистки сточных вод / А. М. Когановский. – Киев : Наук. думка, 1983. – 240 с.
- 33.Рябчиков Б. Е. Ионообменное оборудование для водоочистки и водоподготовки / Б. Е. Рябчиков, Е. И. Захаров. – М.: ЦНИИцветметинформации, 1984. – 54 с.
- 34.Кишневський В. А. Сучасні методи обробки води в енергетиці: [Навчальний посібник для студентів спеціальностей «Теплоенергетика», «Атомна енергетика» та експлуатаційного персоналу ТЕС и АЕС] / В. А. Кишневський. – Одеса : ОГПУ, 1999. – 196 с.
- 35.Горшков В. И. Ионный обмен в противоточных колоннах / В. И. Горшков, М. С. Сафонов, Н. М. Воскресенский. – М.: Наука, 1981.– 224 с.
- 36.Рязанцев Ю. П. Математическое моделирование непрерывного процесса адсорбционного выделения компонентов из смесей в аппаратах со ступенчато-противоточными псевдооживленными слоями адсорбента / Рязанцев Ю. П., Новикова Е. Н. // Теоретические основы химической технологии. – 1980. – Т. 14. – №1. – С. 36–42.
- 37.Юрчевский Е. Б. Внедрение противоточной технологии ионирования на базе реконструкции установленного оборудования // Энергосбережение и водоподготовка. – 1998. – №1. – С. 52—59.
- 38.Романков П. Г. Массообменные процессы химической технологии / П. Г. Романков, Н. Б. Рашковская, В. Ф. Фролов – Л.: Наука, 1975. – 333 с.
- 39.Романков П. Г. Массообменные процессы химической технологии (системы с дисперсной твердой фазой) / П. Г. Романков, В. Ф. Фролов. – Л.: Химия, 1990. – 384 с.
- 40.Кельцев Н.А. Промышленная адсорбция газов и паров / Н. А. Кельцев.

– М.: Химия, 1976. – 511 с.

41. Галкина Н. А. Послойный расчет динамики ионного обмена смесей с применением электронной вычислительной машины / Н. А. Галкина, В. Б. Арефьев, М. М. Сенявин // (Теория ионного обмена и хроматографии) – М.: Наука, 1968. – С. 159–166.

42. Применение математической модели для расчета процесса деаммонизации и умягчения городских сточных вод / Л. Н. Полетаев, А. С. Соболев, К. М. Абдуллаев, И. А. Малахов. – Теплоэнергетика. – 1980. – №11. – С. 69–71

43. Водоподготовка на ТЭЦ при использовании городских сточных вод / К. М. Абдуллаев, И. А. Малахов, Л. Н. Полетаев и др. – М.: Энергоатомиздат. 1988. – 272 с.

44. Кузьминых В. А. Теория и практика сорбционных процессов / В. А. Кузьминых, Г. А. Чикин // Воронеж – 1989. – Вып. 20. – С. 23–29

45. Кузьминых В. А. Теория и практика сорбционных процессов / В. А. Кузьминых, Г. А. Чикин. // Воронеж – 1983. – Вып. 16. – С. 3–12.

46. Кузьминых В. А. Теория и практика сорбционных процессов / В. А. Кузьминых, В. П. Мелешко // Воронеж, 1980. – Вып. 13. – С. 3–14

47. Кокотов Ю. А. Теоретические основы ионного обмена / Ю. А. Кокотов, П. П. Золотарев, Г. Э. Елькин. – Л.: Химия – 1986. – 280 с.

48. Олейник А. Я. Математическое моделирование процесса удаления железа из природных вод фильтрованием / А. Я. Олейник, Г. И. Семенко // Химия и технология воды. – Т. 19. – №5. – 1997. – С. 451–457.

49. Олійник О. Я. Моделювання і розрахунки параметрів глибокої очистки стічних вод на фільтрах в аеробних умовах / О. Я. Олійник, С. О. Рибаченко // Вісник НУВГП. : Зб. наук. праць. – Вип. 4 (40). – Рівне: 2007. – С. 515–520.

50. Моделирование процессов доочистки хозяйственно-бытовых сточных вод на фильтрах / А. Я. Олейник, Т. В. Василенко, С. А. Рибаченко, Хамад Ихаб Ахмад. // НТЗ Проблеми водопостачання, водовідведення та гідраліки. – 2 – 6. – вип. 7 – С. 85–97.

51. Обертас И. А. Моделирование процессов умягчения воды на катионитовых фильтрах. / И. А. Обертас, А. Я. Олейник // Доповіді НАН України. – 2007, № 10. – С. 134–138.

52. Корольков Н. М. Массообменные процессы химической технологии. Жидкостная сорбция / Н. М. Корольков. – Рига : Лиесма, 1978. 247 с.

53. Коган В. Б. Теоретические основы типовых процессов химической технологии / В. Б. Коган – Л.: Химия, 1977. – 592 с.

54. Берд Р. Явления переноса / Р. Берд, В. Стюарт, Е. Лайтфут. – М.: Химия, 1974. – 687 с.

55. Расчет выходной кривой динамической сорбции триптофана высокоосновным анионитом / Г. В. Славинская, В. Ф. Селеменев, О. Н. Хохлова, О. Ю. Кондрина // Журнал физической химии. – Т. 78, – №8. – 2004, – С. 1475–1478.

56. Славинская Г. В. Расчет сорбции хлорид-иона анионитом АВ-17-8 по асимптотическому уравнению динамики сорбции / Г. В. Славинская // Теория и практика сорбционных процессов. – Воронеж, 1992. – Вып. 7. – С. 838–842.

57. Славинская Г. В. Методика расчета выходных кривых ионообмена по асимптотическому уравнению динамики сорбции / Г. В. Славинская // Химия и технология воды – 1993. – Т. 15, №4 – С. 243–249.

58. Славинская Г. В. Применение асимптотического уравнения динамики сорбции для расчета поглощения хлорид-ионов высокоосновным анионитом при неполной регенерации / Г. В. Славинская // Журнал физической химии – Т. 67. – №10 – 1993. – С. 2140–2143.

59. Дмитриев Э. М. Две разностные системы для математической модели процесса многокомпонентного ионного обмена / Э. М. Дмитриев, Н. А. Тихонов, С. А. Якунин. // Вестник московского университета. Вычислительная математики и кибернетика. – 1991. – №3. – С. 25–30.

60. Кузьминых В. А. Теория приближенного расчета динамики ионного обмена и хроматографии при смешанно-диффузионной кинетике. I. Приближенная смешанно-диффузионная кинетическая модель / В. А. Кузьминых, В. П. Мелешко, В. Ю. Голицын // Журн. физ. химии. – 1980. – Т. 54. – № 4. – С. 973–978.

61. Кузьминых В. А. Теория приближенного расчета динамики ионного обмена и хроматографии при смешанно-диффузионной кинетике. II. Динамика ионного обмена в режиме параллельного переноса / В. А. Кузьминых, В. П. Мелешко // Журн. физич. химии. – 1980. – Т. 54. – №4. – С. 979–984.

62. Кузьминых В. А. Теория приближенного расчета динамики ионного обмена и хроматографии при смешанно-диффузионной кинетике. I II. Послойный метод расчета разделения двух компонентов из смеси /

В. А. Кузьминых, В. П. Мелешко // Журн. физич. химии. – 1980. – Т. 54. – № 7. – С. 1802–1808.

63. Смирнов Н. Н. Расчет и моделирование ионообменных реакторов / Н. Н. Смирнов, С. Н. Волжинский. – Л.: Химия, 1984. – 217 с.

64. Лукин В. Д. Циклические адсорбционные процессы: Теория и расчет / В. Д. Лукин, А. В. Новосельский – Л., Химия, 1989. – 256 с.

65. Очков В. Ф. MathCad 7 Pro для студентов и инженеров / В. Ф. Очков. – М: КомпьютерПресс, 1998. – 384 с.

66. Перлов А. В. Метод технологического расчета ионитового фильтра / А. В. Перлов, И. А. Легенченко // Химия и технология воды, 1990. – Т. 12. – № 4.

67. Моделирование технологических процессов в ионитных фильтрах / И. М. Закова, И. В. Комарова, К. Ю. Одинцов и др. // Теплоэнергетика. – 1983. – № 7. – С. 13–16.

68. Решение задач динамики ионного обмена многокомпонентных смесей на анионитах. – в кн.: Ионный обмен / Е. В. Веницианов, Н. К. Галкина, О. Д. Ипполитова, Е. М. Махалов. – М.: Наука, 1981. С. 137–151.

69. Технологические зависимости на основе математической модели при Н-катионировании вод различного состава / В. Ф. Гвоздев, Н. К. Галкина, И. В. Комарова и др. // Теплоэнергетика. – 1990. – № 7. – С. 25–28.

70. Расчет технологических характеристик ионирования на основе математической модели. / Гвоздев В. Ф., Комарова И. В., Шептовицкая К. И. // Теплоэнергетика. – 1982. – № 9. – С. 2–6.

71. Дмитриев Э. М. Оптимизация процессов многокомпонентного ионного обмена / Э. М. Дмитриев, Н. А. Тихонов // Вестник московского университета. Вычислительная математики и кибернетика. 1992. – № 2. – С. 41–46.

72. Лебедев Ю. А. Математическое моделирование процесса очистки воды в ионообменном фильтре промышленной установки / Ю. А. Лебедев, Н. А. Тихонов. // Журн. вычисл. математики и матем. физики. – 1988. – 28. – № 3. – С. 461–465.

73. Вольдман Г. М. Основы экстракционных и ионообменных процессов гидрометаллургии / Г. М. Вольдман. – М.: Металлургия, 1982. – 372 с.

74. Общий курс процессов и аппаратов химической технологии Т.1 / В. Г. Айштейн, М. К. Захаров, Г. А. Носов и др. – М.: Высшая школа, 2002.

– 887 с.

75. Процессы и аппараты химической технологии : учебник : в 2 кн. / Ю. Т. Дытнерский. – М.: Химия, 1995. – 608 с.

76. Общий курс процессов и аппаратов химической технологии : Т.2. / В. Г. Айштейн, М. К. Захаров, Г. А. Носов и др. – М.: Высшая школа, 2003. – 930 с.

77. Процессы и аппараты химической технологии : [учебник в 2-х частях]. / Л. Л. Товажнянский, А. П. Готлинская. – Харьков. : НТУ «ХПИ», 2005. – 532 с.

78. Кафаров В. В. Основы массопередачи / В. В. Кафаров. – М. : Химия, 1971. – 494 с.

79. Массопередача в спорудах систем водопостачання і водовідведення: Навч. посібник / А. М. Кравчук. – Київ, 2000. – 168 с.

80. Адсорбционная технология очистки сточных вод / А. М. Когановский, Т. М. Левченко, И. Г. Рода и др. – Киев : Техника, 1981. – 175 с.

81. Трёмийон Б. Разделение на ионообменных смолах / Б. Трёмийон. – М.: Мир, 1967. – 427 с.

82. Очков В. Ф. Решение инженерно-технических задач в среде Mathcad / В. Ф. Очков [Теплоэнергетика и теплотехника. Кн. 1.]. – М.: Издательство МЭИ, 1999.

83. Мартынова О. И. Водоподготовка: Расчеты на персональном компьютере / О. И. Мартынова, А. В. Никитин, В. Ф. Очков – М.: Энергоатомиздат, 1990. – 264 с.

84. Солодянников В. В. Расчет и математическое моделирование процессов водоподготовки / В. В. Солодянников. – М.: Энергоатомиздат, 2003. – 384 с.

85. Комплекс программ расчета процесса химводоочистки на основе математической модели / И. В. Комарова, Н. К. Галкина и др. // Наука производству, 1998. – № 2 (4). – С.61–63.

86. Долгоносов А. М. Ионный обмен и ионная хроматография / А. М. Долгоносов, М. М. Сенявин, И. Н. Волощик. – М.: «Наука», 1993. – 222 с.

87. Повышение экологической безопасности тепловых электростанций : Учебное пособие для вузов / А. И. Абрамов, Д. П. Елизаров, А. Н. Ремезов и др. Под ред. А. С. Седлова. – М.: Издательство МЭИ, 2001.

88. Малоотходная технология ионообменного умягчения воды в

аппаратах с подвижным слоем катионита и утилизацией регенерирующего раствора / И. В. Никитин, И. В. Старостина, С. Е. Талтыкин // Химия и технология воды. – 1996. – 18, №4. – С. 412–415.

89. Мамет А. П. О возможных решениях проблемы стоков систем водоподготовки на ТЭС / А. П. Мамет, Е. Б. Юрчевский // Теплоэнергетика. – №8. – 1996. – С. 2–6.

90. Фейзиев Г. К. Высокоэффективные методы умягчения, опреснения и обессоливания воды. – М.: Энергоатомиздат, 1988. – 192 с.

91. Беспалов В. И. Природоохранные технологии на ТЭС : учебное пособие / В. И. Беспалов, С. У Беспалова, М. А. Вагнер; Томский политехнический университет. – 2-е изд. – Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2010. – 240 с.

92. Синежук И. Б. К вопросу о повторном использовании отработанных регенерационных растворов при регенерации Na-катионовых фильтров / И. Б. Синежук, Б. Д. Синежук // Вестник Донбасской государственной академии строительства и архитектуры. – Сб. науч. тр. – Макеевка : Изд. ДГАСА. – 1998. – вып. 98-2(10). – С. 44–46.

93. Разработка малоотходных технологий переработки высокоминерализованных вод / К. М. Абдуллаев, М. М. Агамалиев, Р. М. Мусаев и др. // Тез. докл. Первой Закавказской научн.-техн. конф. «Охрана окружающей среды». – Батуми. – 1986. – С. 47–48.

94. Попов А. И. Безотходные системы очистки сточных вод и водоподготовок в промышленной энергетике. /А. И. Попов, Г. Н. Малюта.– Саратов : Изд-во университета. 1992. – 199 с.

95. Переработка природных и техногенных вод с использованием модифицированных цеолитов / Р. Х. Хамизов., Э. Г. Новицкий, Л. И. Миронова [и др.] // Техника машиностроения – М.: 1996. – № 4, С. 112–118.

96. Айрапетян Т. Ресурсосберегающие технологии в процессах водоподготовки на ТЭС /Т. Айрапетян, И. Чуб // MOTROL. Commission of motorization and energetics in agriculture: Polish Academy of sciences. – Lublin. – 2013. – Vol. 15. – № 6. – P. 141–149.

97. Современные методы водоподготовки / Т. С. Айрапетян, И. Н. Чуб // Матер. конф. „Сучасні проблеми охорони довкілля та раціонального використання ресурсів у водному господарстві” (22-26 квітня 2013 р. м. Миргород). – Київ : Т-во „Знання України”. – 2013. – С. 35–37.

98. Чуб И. Н. Применение массообменных методов для расчета ионообменных фильтров/ И. Н. Чуб // Сборник докладов 7-ого Международного конгресса «Вода, экология и технология», часть 2 (ЭКВАТЭК–2006).– М., 2006. – С. 855–856.

99. Чуб И. Н. Расчет аппаратов с плотным слоем на основе разработанного способа учета неравновесной сорбции/ И. Н. Чуб // Коммунальное хозяйство городов: науч.- техн. сб.– Киев : Техника, 2006. – Вып. 74. – С. 263–266. – (Серия «Технические науки и архитектура»).

100. Чуб И. Н. Исследование процесса умягчения в катионитовом фильтре/ И. Н. Чуб // Науковий вісник будівництва.– Харків: ХДТУБА, ХОТВ АБУ. – 2008. – Вип. 50. – С. 125–129.

101. Айрапетян Т. С. Исследование баланса хлоридов при регенерации натрий-катионитовых фильтров на первой и второй ступенях химической подготовки воды // Коммунальное хозяйство городов : науч.-техн. сб. / ХНАГХ – Киев : Техніка, 2007. – Вып. 74. – С. 173–177.

102. Когановский А. М. Очистка и использование сточных вод в промышленном водоснабжении / А. М. Когановский, Н. Л. Клименко и др – М.: Химия, 1983. – 288 с.

103. Айрапетян Т. С. Умягчение промывных (регенерационных) сточных вод натрий-катионитовых фильтров // Науковий вісник будівництва. – Харків: ХДТУБА, ХОТВ АБУ, 2008.–Вип.46. – С.154–157.

104. Использование промывных (регенерационных) сточных вод натрий-катионитовых фильтров в замкнутом циркуляционном контуре / Т. С. Айрапетян, Г. С. Пантелят, А. А. Сыроватский, А. С. Карагяур // Науковий вісник будівництва. – Харків : ХДТУБА, ХОТВ АБУ. – 2005. – Вип. 33. – С. 179–182.

105. Пантелят Г. С. Технология обработки сточных вод от регенерации натрий-катионитовых фильтров / Г. С. Пантелят, Т. С. Эпоян // Науковий вісник будівництва. – Харків : ХДТУБА, ХОТВ АБУ. – 2002. – Вип.19. – С. 96–99.

106. Айрапетян Т. С. Влияние перемешивания на интенсификацию процесса умягчения воды, кристаллизацию карбоната кальция и флокуляцию взвешенных веществ сточных вод ТЭЦ / Т. С. Айрапетян, А. А. Сыроватский, А. С. Карагяур // Науковий вісник будівництва. – Харків : ХДТУБА, ХОТВ АБУ. – 2007. – Вип. 43. – С. 150–152.

107. Определение типа и конструкции аппарата для совместной очистки сточных вод от взрыхления натрий-катионитовых фильтров (1-й и 2-й ступеней) и промывных вод механических фильтров с целью их повторного и многократного использования / Т. С. Айрапетян, Г. С. Пантелят, А. А. Сыроватский, А. С. Карагяур // Науковий вісник будівництва. – Харків: ХДТУБА, ХОТВ АБУ. – 2005. – Вип. 31. – С. 172–176.

108. Пантелят Г. С. Исследование интенсификации очистки сточных вод основных металлургических производств с помощью флокуляционного перемешивания. – Сталь, 1992, №1. – С. 89-91.

109. Скирдов И. В. Очистка сточных вод в гидроциклонах / В. Г. Пономарев. – М.: Стройиздат, 1975. – 176 с.

110. Айрапетян Т. С. Создание замкнутой системы оборотного водоснабжения установок химической подготовки воды предприятий теплоэнергетики / Т. С. Айрапетян, Г. С. Пантелят // Сб. науч. тр. Междунар. науч.-практ. конф. – Крым, г. Щелкино. – 2003. – С. 63–64.

111. Пантелят Г. С. Предотвращение сброса в водные объекты сточных вод предприятий теплоэнергетики / Г. С. Пантелят, Т. С. Эпоян // Зб. допов. Міжнар. конгр. "Екологія, технологія, економіка, водопостачання, каналізація" (ЕТЕВК-2003). – Крим, м. Ялта, 2003. – С. 413–415.

112. Эпоян Т. С. Замкнутый цикл регенерации натрий-катионитовых фильтров предприятий теплоэнергетики // Коммунальное хозяйство городов. Науч. техн. сб. ХГАГХ – Киев : Техніка, 2001. – Вып. 36. – С. 294–297.

113. Айрапетян Т. С. Пути сокращения объемов сточных вод на тепловых электрических станциях / Т. С. Айрапетян, И. Н. Чуб // Водопостачання та водовідведення : Виробн.-практ. журнал. – Киев, 2015 – Вып. №1 – С. 20–23.

114. Пат. України №64055А МКІ СО2F1/42. Спосіб регенерації катіонітових фільтрів з подальшою обробкою регенерату / Пантелят Г. С., Сыроватський О. А., Эпоян Т. С. (Україна). – 2002032370: Заявл. 26.03.2002; Опубл. 16.02.2004, Бюл. № 2. – 2 с.

115. Айрапетян Т. С. Рекомендуемая схема замкнутого цикла регенерации натрий-катионитовых фильтров предприятий теплоэнергетики / Т. С. Айрапетян, Г. С. Пантелят // Зб. допов. Міжнар. конгр. "Екологія, технологія, економіка, водопостачання, каналізація" (ЕТЕВК-2005). – Крим, м. Ялта. – 2005. – С. 390–394.

116. Чуб И. Н. Расчет сорбционных фильтров с неподвижным слоем для процессов водоподготовки/ И. Н. Чуб // Сборник тезисов докладов участников I Всеукраинской научно–практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. – Киев, 2006. – С. 134.

117. Чуб И. Н. Графоаналитический расчет процессов сорбции с помощью компьютерной программы «Массообмен» / И. Н. Чуб // Зб. доп. Міжнар. конгр. «Екологія, технологія, економіка, водопостачання, каналізація» (ЕТЕВК-2005). – Крим, м. Ялта. – 2005. – С. 222–224.

118. Станишевский С. А. Разработка математической модели неравновесной сорбции / С. А. Станишевский, И. Н. Чуб // Коммунальное хозяйство городов : науч.- техн. сб. – Киев : Техника, 2006. – Вып. 74. – С. 246–250. – (Серия «Технические науки и архитектура»).

119. Чуб И. Н. Повышение эффективности процессов водоподготовки/ И. Н. Чуб, В. А. Ткачев, А. В. Ромашко // Вісник НУВГП. – Зб. наук. праць. – вип. 4 (40). Ч. 2 – Рівне, 2007. – С. 609–914.

120. Чуб И. Н. Применение материальных балансов для расчета и организации регенерационных процессов по рациональным схемам/ И. Н. Чуб, В. А. Ткачев//Збірка наукових праць Луганського національного аграрного університету. – Луганськ : Вид-во ЛНАУ, 2007. – № 72 (95).– С. 179–182. – (Серія: «Технічні науки»).

121. Чуб И. Н. Повышение эффективности работы Na-катионитовых установок на основе разработанного АРМа/ И. Н. Чуб // Науковий вісник будівництва. – Харків: ХДТУБА, ХОТВ АБУ. – 2008.– Вип. 46. – С. 208– 212.

122. Чуб И. Н. Разработка метода расчета и повышение эффективности работы Na–катионитовых фильтров/ И. Н. Чуб // Программа и тезисы докладов XXXIV научно-технической конференции преподавателей, аспирантов и сотрудников Харьковской национальной академии городского хозяйства: «Строительство, архитектура, экология». Часть 1. – Харьков. 2008. – С. 188–190.

123. Чуб И. Н. Разработка мероприятий для повышения эффективности работы натрий-катионитовых фильтров / И. Н. Чуб, В. А. Ткачев // Коммунальное хозяйство городов : науч.- техн. сб. – Киев : Техника, 2008. – Вып. 84. – С. 131–136. – (Серия: технические науки и архитектура).

*Наукове видання*

**АЙРАПЕТЯН** Тамара Степанівна  
**ЧУБ** Ірина Миколаївна

**ВОДОПІДГОТОВКА  
НА ПІДПРИЄМСТВАХ ТЕПЛОЕНЕРГЕТИКИ  
З ВИКОРИСТАННЯМ НА-КАТІОНІТОВИХ ФІЛЬТРІВ**

МОНОГРАФІЯ

(рос. мовою)

Відповідальний за випуск *Г. И. Благодарная*

Редактор *О. А. Норик*

Комп'ютерне верстання *Т. С. Айрапетян, І. М. Чуб*

Дизайн обкладинки *Г. А. Коровкіна*

Підп. до друку 08.10.2019. Формат 60×84/16  
Друк на ризографі. Ум. друк. арк. 8,5  
Тираж 300 пр. Зам. №

Видавець і виготовлювач:  
Харківський національний університет  
міського господарства імені О. М. Бекетова,  
вул. Маршала Бажанова, 17, Харків, 61002.  
Електронна адреса: [rectorat@kname.edu.ua](mailto:rectorat@kname.edu.ua)  
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи:  
ДК № 5328 від 11.04.2017.