

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

**ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
МІСЬКОГО ГОСПОДАРСТВА імені О. М. БЕКЕТОВА**

**ВОДОПІДГОТОВКА
НА ПІДПРИЄМСТВАХ ТЕПЛОЕНЕРГЕТИКИ
З ВИКОРИСТАННЯМ НА-КАТІОНІТОВИХ ФІЛЬТРІВ**

МОНОГРАФІЯ

**Харків
ХНУМГ ім. О. М. Бекетова
2024**

УДК 628.164.081.312.32:628.34]:621.311.22

А37

Автори:

Айрапетян Тамара Степанівна, кандидат технічних наук, доцент кафедри водопостачання, водовідведення і очищення вод Харківського національного університету міського господарства імені О. М. Бекетова;

Чуб Ірина Миколаївна, кандидат технічних наук, доцент кафедри водопостачання, водовідведення і очищення вод Харківського національного університету міського господарства імені О. М. Бекетова

Рецензенти:

Мартинов Сергій Юрійович, доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри водопостачання, водовідведення та бурової справи Національного університету водного господарства та природокористування;

Прозульний Віктор Йосипович, доктор технічних наук, професор кафедри гідротехнічного будівництва Одеської державної академії будівництва та архітектури

*Рекомендовано до друку Вченою радою ХНУМГ ім. О. М. Бекетова,
протокол № 6 від 29.12.2023*

Айрапетян Т. С.

А37

Водопідготовка на підприємствах теплоенергетики з використанням Na-катионітових фільтрів : монографія / Т. С. Айрапетян, І. М. Чуб ; Харків. нац. ун-т міськ. госп-ва ім. О. М. Бекетова ; перекл. з рос. – Харків : ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2024. – 151 с.

ISBN 978-966-695-601-2

У монографії висвітлено наукові підходи для вирішення проблем водопідготовки на підприємствах теплоенергетики з використанням Na-катионітових фільтрів.

Монографія є перекладним виданням з російської мови видання «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.

Монографія рекомендована науковим та інженерно-технічним працівникам, проєктувальникам, а також може бути корисна здобувачам, що навчаються за спеціальностями 192 – Будівництво та цивільна інженерія і 194 – Гідротехнічне будівництво, водна інженерія та водні технології.

УДК 628.164.081.312.32:628.34]:621.311.22

ISBN 978-966-695-601-2

© Т. С. Айрапетян, И. Н. Чуб, 2020

© ХНУГХ им. А. Н. Бекетова, 2020

© Т. С. Айрапетян, І. М. Чуб, 2024

© ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2024

ЗМІСТ

ВСТУП.....	5
1 ВИКОРИСТАННЯ Na-КАТІОНІТОВИХ ФІЛЬТРІВ ДЛЯ ВОДОПІДГОТОВКИ ПІДПРИЄМСТВ ТЕПЛОЕНЕРГЕТИКИ.....	6
1.1 Значення водопідготовки системи водопостачання підприємств теплоенергетики	6
1.2 Методи підготовки води на підприємствах теплоенергетики....	8
1.3 Іонообмінне обладнання для водопідготовки на ТЕС.....	15
1.3.1 Сучасні уявлення про іонний обмін	15
1.3.2 Основні типи іонообмінних апаратів.....	26
1.4 Методи розрахунку іонообмінних фільтрів.....	48
1.4.1 Загальна характеристика інженерних методів розрахунку іонообмінних фільтрів водопідготовки.....	54
1.4.2 Застосування ЕОМ до розрахунку іонообмінних процесів водопідготовки з урахуванням наявних алгоритмів.....	58
1.5 Скорочення та переробка стічних вод Na-катіонітових фільтрів.....	60
2 ОСНОВНІ ФАКТОРИ, ЩО ВПЛИВАЮТЬ НА ПРОЦЕС ПОМ'ЯКШЕННЯ ВОДИ.....	72
2.1 Особливості процесу пом'якшення на Na-катіонітових фільтрах з нерухомим шаром, формування робочої зони.....	72
2.2 Розподіл концентрації речовини всередині робочої зони...	75
3 ЗАМКНЕНИЙ ЦИКЛ ВОДОПОСТАЧАННЯ УСТАНОВОК ВОДОПІДГОТОВКИ З Na-КАТІОНІТОВИМИ ФІЛЬТРАМИ.....	78
3.1 Метод обробки стічних вод Na-катіонітових фільтрів для повторного використання.....	78
3.2 Вплив перемішування на інтенсифікацію процесу пом'якшення води, кристалізацію карбонату кальцію та флокуляцію завислих речовин.....	86
3.3 Визначення величин градієнта швидкості та гідравлічної крупності завислих речовин.....	88
3.4 Споруди для спільного очищення стічних вод від технологічних процесів водопідготовки.....	97
3.5 Удосконалена схема водопостачання установок водопідготовки з Na-катіонітовими фільтрами.....	102
4 МЕТОД РОЗРАХУНКУ Na-КАТІОНІТОВОГО ФІЛЬТРА.....	107
4.1 Спосіб урахування нерівноважних умов пом'якшення в Na-катіонітовому фільтрі.....	107

4.2 Математична модель пом'якшення води в нерівноважних умовах.....	111
4.3 Алгоритм розрахунку робочих параметрів катіонітового фільтра.....	116
4.4 Застосування розробленого методу розрахунку визначення раціональних робочих параметрів катіонітового фільтра.....	121
4.5 Порівняльна характеристика розробленого методу розрахунку Na-катіонітового фільтра.....	132
4.6 Програмний комплекс для розрахунку раціональних робочих параметрів Na-катіонітових фільтрів.....	136
ВИСНОВОК.....	140
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	141

ВСТУП

Енергетика – це ключова стратегічна галузь, що забезпечує сталий розвиток будь-якої країни, і водночас – одне з джерел несприятливого впливу на навколишнє природне середовище.

Підприємства теплоенергетики (ТЕЦ, ТЕС) є одними з найбільших споживачів води. Їх функціонування характеризується великою кількістю стічних вод та забруднень, які є небезпечними для навколишнього природного середовища.

Стічні води теплових електростанцій утворюються в технологічному процесі ТЕС, зокрема від водопідготовчих установок, від продувки замкнених технологічних контурів, від систем гідрозоловидалення. Скидання неочищених стічних вод у навколишнє природне середовище призводить до зростання мінералізації та забруднення природних вод. Технології для очищення стічних вод, що застосовуються, вимагають удосконалення практично на більшості підприємств теплоенергетики. Тому вдосконалення технології водопідготовки та скорочення стічних вод залишається актуальним завданням.

Ця монографія присвячується проблемі скорочення стічних вод від Na-катіонітових установок водопідготовчого обладнання. У монографії авторами пропонується комплексне вирішення проблем Na-катіонітових фільтрів (водопідготовки): а саме скорочення їхніх стічних вод та експлуатаційних витрат (води і реагентів на власні потреби).

У першому розділі цієї роботи розглянуто методи переробки та повторного використання стічних вод Na-катіонітових фільтрів, проаналізовано методи їх розрахунку. Також у роботі наведено чинники, що впливають на процес пом'якшення води всередині фільтра та формування робочої зони. Обґрунтовано технологію замкненого циклу водопостачання установок з Na-катіонітовими фільтрами та запропоновано методику їх розрахунку на основі розробленого програмного комплексу.

Запропоновані в роботі технічні рішення для створення замкненого циклу пом'якшення води водопідготовчих установок (ВПУ) дозволяють скоротити витрати води і реагентів на власні потреби фільтрів та скидання забруднених стічних вод у водні об'єкти.

1 ВИКОРИСТАННЯ НА-КАТІОНІТОВИХ ФІЛЬТРІВ ДЛЯ ВОДОПІДГОТОВКИ ПІДПРИЄМСТВ ТЕПЛОЕНЕРГЕТИКИ

1.1 Значення водопідготовки системи водопостачання підприємств теплоенергетики

Вода є теплоносієм, що застосовується на теплових електростанціях у їх системах та установках тепlopостачання. Тому системи водопідготовки та очищення води є важливим елементом підприємств теплоенергетики, оскільки від якості води, що надходить на живлення котлів, залежить надійність і ефективність їх роботи.

Якісна підготовка води, що використовується в теплоенергетичній галузі, повинна забезпечувати надійну роботу обладнання та зменшення скидів екологічно небезпечних речовин у біосферу.

Витрати води на теплоелектростанціях можуть доходити, залежно від їх потужності, до 100 м³/с. Відпрацьована пара після парових турбін конденсується, а конденсат знову використовується для одержання пари високого тиску. Витрата води на ТЕС залежить від її типу, одиничної потужності турбін і параметрів пари, виду палива, що застосовується, і району розміщення, специфіки роботи зовнішніх споживачів теплової енергії.

На ТЕС вода витрачається на живлення та продувку котлів, охолодження конденсаторів парових турбін, масло- та повітроохолоджувачів, підшипників та інших механізмів, на золовидалення тощо.

Основна кількість води (85–95 %) використовується для конденсації відпрацьованої пари в конденсаторах турбін. Інші 5–15 % обсягу води витрачаються так: 3–8 % – на охолодження масла та повітря, 0,2–0,8 % – на поповнення втрат пари в основному паротурбінному циклі та підживлення тепломережі, 2–5 % на видалення золи та шлаку, а також на допоміжні процеси, пов'язані з промивкою і регенерацією Na-катионітових фільтрів [1–3].

Крім систем охолодження в теплоенергетиці є споживачі хімічно обробленої води, які висувають до неї свої вимоги (згідно зі встановленими нормативами). До таких споживачів води належать парові котли, випарники, пароутворювачі, теплові мережі із закритою або відкритою системою тепlopостачання (зокрема водогрійні котли) [1–5].

Обладнання ТЕЦ повинно експлуатуватися без утворення відкладень на нагрівальних поверхнях [2]. Такі відкладення утворюються з домішок та розчинених солей, що надходять з водою, тому вихідна вода піддається спеціальній фізико-хімічній обробці [1, 3–8].

Типову схему обігу води в робочому циклі ТЕЦ [5] наведено на рисунку 1.1.

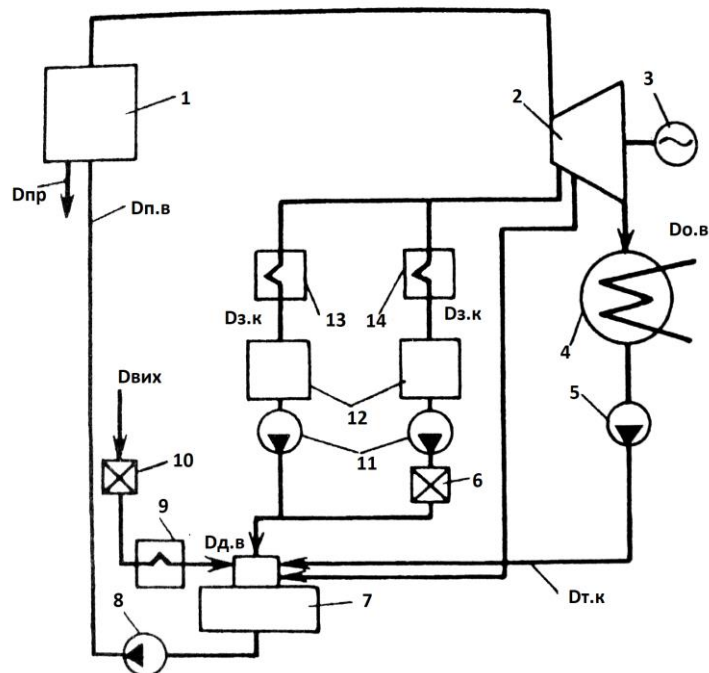


Рисунок 1.1 – Принципова схема обігу води в циклі ТЕЦ:
 1 – котел; 2 – турбіна з відбором пари для потреб виробництва та теплофікації; 3 – електрогенератор; 4 – конденсатор;
 5 – конденсатний насос; 6 – установка очищення зворотного забрудненого виробничого конденсату; 7 – деаератор;
 8 – поживний насос; 9 – підігрівач додаткової води;
 10 – ВПУ; 11 – насоси зворотного конденсату;
 12 – баки зворотного конденсату; 13 – теплофікаційний споживач пари;
 14 – виробничий споживач пари

Як вихідна сировина на водопідготовчій установці, а також для інших цілей на ТЕЦ використовується природна (технічна) вода ($D_{\text{вих}}$).

Додаткова вода ($D_{\text{д.в.}}$) направляється в контур для поповнення втрат пари та конденсату після обробки із застосуванням фізико-хімічних методів очищення.

Турбінний конденсат ($D_{\text{т.к.}}$) – основна складова живильної води.

Зворотний конденсат ($D_{з.к.}$) від зовнішніх споживачів пари використовується після очищення зовнішніх забруднень. Він є складовою живильної води.

Поживна вода ($D_{п.в.}$), що подається в котли, є сумішшю турбінного і зворотного конденсату, додаткової води, а також конденсату регенеративних підігрівачів.

Продувочна вода ($D_{пр}$) – вода, що виводиться з котла, парогенератора або реактора на очищення або в дренаж для підтримання в воді, що випаровується, заданої концентрації домішок. Склад та концентрація домішок у котловій та продувочній водах однакові.

Охолоджувальна або циркуляційна вода ($D_{о.в.}$) використовується для конденсації відпрацьованої пари.

Підживлювальна вода подається в теплові мережі для заповнення втрат води, що циркулює в них.

На промислових ТЕЦ, що відпускають пару на різні технологічні потреби підприємств, існують також зовнішні втрати пари та конденсату, тому кількість додаткової води на таких ТЕЦ може досягати 10–50 % кількості пари, що генерується [4, 5].

Водопідготовчі установки ВПУ призначені для заповнення пароводяних втрат споживачів пари та тепломережі. Продуктивність ВПУ (кількість обробленої води) залежить від розміру втрат пароводяного циклу ТЕЦ, неповернення конденсату споживачами пари, втрат тепломережі та визначається нормами технологічного проектування теплових електростанцій [2].

1.2 Методи підготовки води на підприємствах теплоенергетики

Методи обробки води та можливість використання її в системах оборотного водопостачання залежать передусім від вимог, що ставляться до якості води, яка використовується в цих системах [3, 6–8]. Для забезпечення роботи теплових електростанцій, на яких використовуються котли високого (тиск до 10 МПа) та надвисокого тиску (тиск 17–22 МПа), на відміну від інших технічних споживачів води, потрібна знесолена вода.

Отримання водяної пари при високій температурі забезпечується в парових котлах високого тиску, тому розчинені солі, що містяться в поживній воді навіть у незначній кількості (наприклад, загальна жорсткість менше 3 мг/кг), можуть призвести до аварійного стану котельних агрегатів і виходу їх з ладу. Стан пари характеризується такими термодинамічними параметрами, як тиск (Па, МПа), питомий об'єм ($\text{м}^3/\text{кг}$),

температура (°С, К), ентальпія (кДж/кг), внутрішня енергія (кДж/кг), ентропія (кДж/кг), ступінь перегріву та ступінь сухості.

Залежно від початкових параметрів пари (тиску та температури) розрізняють установки низьких, середніх, високих, докритичних, критичних, надкритичних параметрів пари (табл. 1.1).

Таблиця 1.1 – Класифікація параметрів пари залежно від початкових тиску та температури

Параметри пари	Тиск, МПа	Температура, °С
Низькі	менше 1,3	200–330
Середні	5	420–450
Високі	9	480–535
Докритичні	13	540
Надкритичні	24	540

Деякі інші вимоги висуваються до якості води, яка використовується в основному енергетичному циклі (живильній воді). Така вода має бути звільнена від завислих речовин, солей жорсткості та розчиненого кисню [8–10]. Так, наприклад, показники якості поживної води котлів з природною і багаторазовою циркуляцією продуктивністю 0,7 т/год і більше не повинні перевищувати або виходити за межі значень, зазначених у таблиці 1.2 – для газотурбінних котлів, у таблиці 1.3 – для водотрубних котлів з робочим тиском пара 10 МПа (100 кгс/см²).

Таблиця 1.2 – Норми якості поживної води парових газотурбінних котлів

Показник	Для котлів, що працюють	
	на рідкому паливі	на інших видах палива
Прозорість за шрифтом, см, не менше	40	20
Загальна жорсткість, мкг-екв/кг	30	100
Вміст розчиненого кисню (для котлів із паропроductивністю 2 т/год і більше), мкг/кг	50	100

Таблиця 1.3 – Норми якості поживної води водотрубних котлів з природною циркуляцією та робочим тиском пари 10 МПа

Показник	Для котлів, що працюють	
	на рідкому паливі	на інших видах палива
Загальна жорсткість, мкг-екв/кг	1	3
Вміст сполук заліза, (у перерахунку на Fe) мкг/кг	20	30
Вміст розчиненого кисню, мкг/кг	10	10
Значення рН при 25 °С	9,1 ± 0,1	9,1 ± 0,1
Вміст нафтопродуктів	0,3	0,3

Показники якості поживної води інших типів котлів різного тиску наведено у довідковій літературі [2, 8, 10].

Таким чином, щоб задовольнити вимоги до якості води всіх споживачів, необхідно піддати її спеціальній фізико-хімічній обробці.

Залежно від якості вихідної та вимог до води, що додається у систему, на підприємствах теплоенергетики застосовуються різні водопідготовчі установки (далі – ВПУ). У загальному вигляді схеми водопідготовки передбачають попереднє очищення від механічних домішок та хімічну обробку води (пом'якшення та знесолення за допомогою іонного обміну) для приведення її якості у відповідність до вимог споживачів щодо жорсткості, лужності та загального вмісту солей.

Попередня підготовка води перед її обробкою іонним обміном є необхідною стадією технологічного процесу. В процесі очищення води від механічних домішок методом осадження з води видаляється більша частина домішок, що містяться в ній у грубодисперсному або колоїдному стані. Як споруди на стадії попередньої підготовки води застосовуються відстійники, освітлювачі та механічні фільтри. Для поліпшення процесів осадження та освітлення оброблюваної води застосовується коагуляція.

Часто процес коагуляції поєднують із вапнуванням води, в результаті чого знижується жорсткість та лужність води. Як коагулянти при поєднанні процесів коагуляції та вапнування використовують сірчаноокисле залізо (залізний купорос) $\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ або хлорне залізо $\text{FeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ [6–9].

На заключному етапі хімічної обробки води застосовують:

- пом'якшення, в процесі якого з води видаляються солі кальцію та магнію, які зумовлюють жорсткість;
- знесолення, що передбачає видалення з води розчинених солей;

– знекремнення, що призначене для видалення з води кремнієвої кислоти та її солей;

– дегазація – видалення з води газів, насамперед, кисню та вільної вуглекислоти;

– стабілізаційна обробка води (хімічна обробка), метою якої є зменшення корозійних властивостей води та запобігання випаданню солей жорсткості.

Пом'якшенням води називають процеси, в результаті яких відбувається зниження концентрації солей кальцію та магнію. Найбільш поширеними у практиці водопідготовки є такі *методи пом'якшення води* [1, 5, 11–13]:

1. Реагентні, що засновані на зв'язуванні іонів Ca^{2+} і Mg^{2+} , що містяться у воді, різними реагентами в практично нерозчинні сполуки, які легко видаляються при подальшому відстоюванні.

2. Термічні, в результаті яких іони кальцію та магнію осідають у вигляді нерозчинних сполук при нагріванні води до температури вище $100\text{ }^\circ\text{C}$.

3. Іонообмінні, засновані на фільтруванні води крізь спеціальні матеріали, що здатні обмінювати іони Na^+ , H^+ на іони Ca^{2+} або Mg^{2+} , які містяться у воді.

Вибір того чи іншого методу зниження солей жорсткості визначається якістю вихідної води, необхідною глибиною пом'якшення та техніко-економічними міркуваннями.

Як реагенти для пом'якшення води застосовують вапно, кальциновану соду, їдкий натр та інші речовини. Реагентне пом'якшення води здійснюють як без її підігріву, так і з підігріванням. Залежно від використовуваного реагенту розрізняють вапняний, вапняно-содовий, їдко-натрієвий, фосфатний та барієвий способи пом'якшення.

Пом'якшення води вапнуванням (декарбонізація) застосовується при високій карбонатній та низькій некарбонатній жорсткості, а також у випадку, коли не потрібно видаляти з води солі некарбонатної жорсткості.

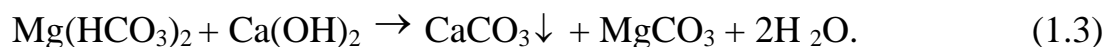
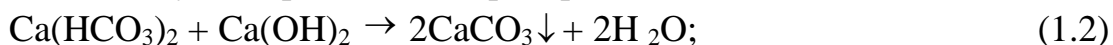
Найчастіше для пом'якшення води застосовується вапняно-содовий метод. Цей метод дозволяє видалити з води основну масу солей тимчасової (карбонатної) та постійної (некарбонатної) жорсткості.

Сутність вапняно-содового методу пом'якшення зводиться до таких процесів.

Гашене вапно реагує з розчиненим у воді вуглекислим газом:



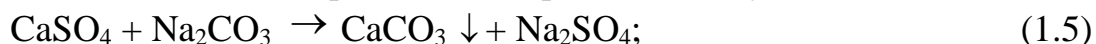
а також вступає в реакцію з гідрокарбонатами кальцію і магнію:



У разі надлишку вапна карбонат магнію взаємодіє з ним з утворенням гідроксиду магнію, який випадає в осад:



Видалення солей некарбонатної жорсткості відбувається так:



Однак при застосуванні вапняно-содового методу не вдається повністю усунути жорсткість через деяку розчинність сполук CaCO_3 і Mg(OH)_2 . Тому такий метод застосовують для неглибокого пом'якшення води (до 1,4–1,8 мг-екв/л). У випалку підігрівання води та при введенні деякого надлишку реагентів (10–20 %) кінцева жорсткість може бути знижена до 0,35–1 мг-екв/л.

У процесі реагентного пом'якшення води утворюються завислі речовини, що складаються в основному з нерозчинних сполук солей жорсткості, що випадають в осад. Для видалення цих речовин застосовуються освітлювачі та механічні фільтри.

Реагентним методом можна знизити загальну жорсткість води до 0,4–0,8 мг-екв/л. Чим вище температура оброблюваної води, тим нижчу жорсткість води можна одержати реагентним методом. Для більш глибокого пом'якшення води застосовують метод іонного обміну.

До складу систем реагентного пом'якшення води входять апаратура для приготування та дозування реагентів, змішувачі, відстійники або освітлювачі, фільтри та установки для стабілізаційної обробки води.

Для пом'якшення води вапняним або вапняно-содовим методами застосовують вихровий реактор (напірний або відкритий), який є досить ефективним. Вихровий реактор – залізобетонний або сталевий корпус, звужений донизу (кут конусності 15–20°). Приблизно до половини висоти він наповнений контактною масою. Швидкість руху води у нижній вузькій частині вихрового реактора дорівнює 0,8–1 м/с; швидкість висхідного потоку у верхній частині на рівні водовідвідних пристроїв – 4–6 мм/с.

Як контактну масу застосовують пісок або мармурову крихту з розміром зерен 0,2–0,3 мм, з розрахунку 10 кг на 1 м³ об'єму реактора. При гвинтовому висхідному потоці води контактна маса зважується, піщинки

зіштовхуються одна з одною і на їх поверхні інтенсивно кристалізується CaCO_3 та поступово піщинки перетворюються на кульки правильної форми. Гідравлічний опір контактної маси становить 0,3 м на 1 м висоти. Коли діаметр кульок збільшується до 1,2 мм, крупну найбільш важку контактну масу випускають з нижньої частини реактора і завантажують свіжу. Вихрові реактори не затримують гідроксиду магнію, що випадає в осад, тому їх слід застосовувати разом із фільтрами, встановленими за ними.

У технологічних схемах реагентного пом'якшення води з освітлювачами замість вихрових реакторів застосовують вертикальні змішувачі [9]. У освітлювачах слід підтримувати постійну температуру, не допускаючи коливань більше $1\text{ }^\circ\text{C}$ протягом години, оскільки виникають конвекційні струми, закаламучування осаду та його винесення. Подібну технологію застосовують для пом'якшення каламутних вод, що містять велику кількість солей магнію. У цьому випадку змішувачі завантажують контактної масою.

Технологія обробки води на другому етапі залежить від її подальшого використання.

Для видалення з води певних іонів у технології водопідготовки застосовують два процеси: *катіонування* – видалення катіонів та *аніонування* – видалення аніонів. При цьому процеси катіонування води можуть мати цілком самостійне значення (для пом'якшення води), тоді як процеси аніонування застосовуються лише у комплексі з катіонуванням (у схемах знесолення води). Процеси іонування на ВПУ ТЕС здійснюються здебільшого на насипних іонітних фільтрах.

В основі іонообмінних методів лежить здатність різних речовин вилучати позитивні або негативні іони в обмін на еквівалентну кількість інших. Іонний обмін є одним із найбільш ефективних методів пом'якшення та знесолення води.

Під час підготовки води для підживлення тепломережі або котлів низького тиску для освітлення води, яка пройшла обробку вапном, зазвичай використовують Na -катіонітовий метод пом'якшення, у процесі якого основна кількість іонів кальцію та магнію замінюється на іони натрію.

Процес Na -катіонування може бути як одноступінчастим, так і двоступінчастим. Сутність технології Na -катіонування полягає в тому, що вода послідовно проходить через один або два ступені катіоніту, що містить як обмінні іони катіони натрію. У цьому випадку у фільтрах першого ступеня вода пом'якшується до жорсткості 0,1–0,05 мг-екв/кг, при

середній швидкості фільтрування 15–20 м/год, а у фільтрах другого ступеня жорсткість попередньо пом'якшеної води знижується до 0,03–0,01 мг-екв/кг [8, 9, 11].

Крім того, у деяких випадках вода, що використовується для живлення парових котлів високого і надвисокого тиску, повинна проходити знекремнення, оскільки кремнієва кислота є основним компонентом складних силікатних відкладень (відкладення утворюються з катіонами кальцію, магнію тощо). Глибина знекремнення живильної води для котлів визначається їх робочим тиском, температурою та конструкцією. Найчастіше застосовується магнезіальне знекремнення води.

Зазначені методи дозволяють видалити тільки солі жорсткості, інші компоненти солевмісту (хлориди, сульфати) залишаються у воді. Таку воду в котли подавати не можна, отже, поряд з методами пом'якшення, потрібно також зменшити загальний солевміст. Норми якості води для живлення котлів, особливо високого та надвисокого тиску, вимагають практично повного її знесолення. У таких випадках необхідно застосовувати іонообмінні процеси Н-ОН-аніонування [6–9, 14].

Способи іонного обміну можуть застосовуватись у різних поєднаннях залежно від необхідної якості очищеної води. Вибір методу катіонування визначається у кожному конкретному випадку хімічним складом води, умовами роботи системи та техніко-економічним порівнянням варіантів. При пом'якшенні води методом іонного обміну можуть застосовуватися Na-катіонування, Н- і Н-Na-катіонування (паралельне або послідовне).

З метою пом'якшення води використовуються катіони природного (глауконіт) і штучного походження, що володіють здатністю обмінювати катіони натрію або водню на катіони жорсткості, які містяться у воді. До катіонітів штучного походження відносяться сульфовугілля, катіоніти КУ-1, КУ-2, КУ-23 тощо.

Іонообмінний метод знесолення води полягає в послідовному пропусканні води через Н-катіонітовий, а потім ОН-аніонітовий фільтри. У Н-катіонітовому фільтрі катіони, що містяться у воді, зокрема Ca^{2+} , Mg^{2+} і Na^+ , замінюються іоном H^+ катіоніту. При пропусканні води після Н-катіонітових фільтрів через аніонітові фільтри аніони утворених кислот обмінюються на іон OH^- . Як аніоніти застосовують іонообмінні смоли. Вуглекислий газ, що виділяється в процесі розкладання гідрокарбонатних солей, видаляється в дегазаторі.

Внаслідок створення синтетичних мембран стали застосовуватися методи мембранної сепарації, в яких використовуються властивості напівпроникності певних мембран (проникні для води та деяких речовин, але непроникні для інших розчинених речовин та завислих частинок) [12, 15]. Ці методи є продовженням розвитку методів фільтрування у напрямку тонкої та найтоншої сепарації і полягають у фільтруванні рідини через напівпроникні мембрани, що пропускають воду та затримують гідратовані іони розчинених у воді солей та молекули органічних сполук. До цих методів відносять:

- мікрофільтрування, при якому виділяються частинки діаметром більше кількох мкм;
- ультрафільтрація, заснована на фільтруванні водних розчинів органічних речовин і колоїдних розчинів через великі напівпроникні мембрани, у процесі якого відбувається уловлювання молекул з молекулярною масою від 10 до 100 кг/моль – залежно від мембрани, що використовується;
- зворотний осмос (гіперфільтрація), який виділяє іони та молекули з молярною масою кілька сотень г/моль.

1.3 Іонообмінне обладнання, що застосовується для водопідготовки на ТЕС

1.3.1 Сучасні уявлення про іонний обмін

Обробка води методом іонного обміну ґрунтується на здатності деяких нерозчинних у воді речовин (іонообмінних матеріалів або іонітів), змінювати іонний склад води. Для цього оброблювану воду пропускають через фільтри. Просочуючись через зерна іоніту, вода обмінює частину іонів розчинених у ній електролітів на еквівалентну кількість іонів іоніту, в результаті цього змінюється іонний склад як води, що фільтрується, так і самого іоніту.

Процес іонного обміну суттєво відрізняється від процесу адсорбції тим, що якщо при адсорбції відбувається лише накопичення речовини, що сорбується з розчину на поверхні будь-якого матеріалу, то при іонному обміні сорбція з розчину іонів одного виду обов'язково супроводжується переходом раніше сорбованих іонів іншого виду в розчин. Отже, при іонному обміні іони одного виду замінюються іонами іншого.

Здатність іонітів до іонного обміну пояснюється їх будовою [9, 11]. Будь-який іоніт складається з твердої основи (матриці), на яку тим чи

іншим способом нанесені спеціальні функціональні групи, здатні при поміщенні іоніту в розчин утворювати на поверхні іоніту потенціал-утворювальні іони, тобто виникає заряд. Внаслідок цього навколо твердої фази створюється дифузний шар із протилежно заряджених іонів (протиіонів).

Іони дифузного шару мають підвищений запас кінетичної енергії і можуть виходити з дифузного шару в розчин, але при цьому з розчину в дифузний шар повинні переходити іони того ж знаку заряду. Таким чином, іоніт можна представити як твердий електроліт, нерухома частина якого становить одну його частину, а рухливі протиіони – іншу (рис. 1.2) [6, 11, 16].

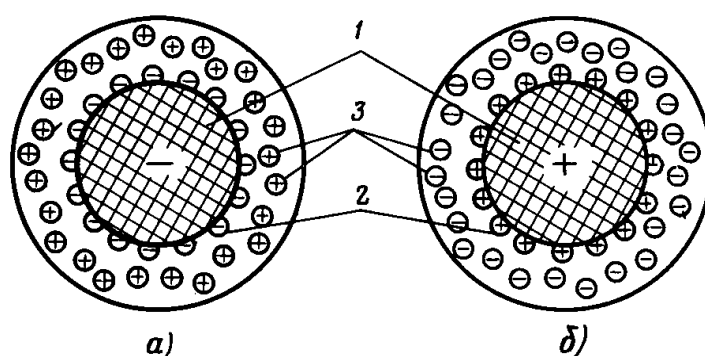


Рисунок 1.2 – Схема структури зерна іоніту:
a – катіоніт, *б* – іоніт; 1 – матриця;
 2 – потенціал-утворювальні іони; 3 – іони

Іонний обмін, як і будь-яка хімічна реакція, підпорядковується загальним термодинамічним законам рівноваги [11, 15, 16]. Проникнення води в зерно іоніту викликає дисоціацію іоногенних груп, яка менша, ніж у розчині, проте достатня для того, щоб іон міг вільно дифундувати, тому матрицю можна розглядати як аналог іону в розчині електроліту. Таким чином, при контакті розчину електроліту з іонітом відбувається іонний обмін, який протікає до рівноваги. Реакція відбувається зворотно в еквівалентних співвідношеннях.

Розглянемо таку рівновагу, яка встановлюється, коли іоніт, насичений протиіонами А стикається з розчином ВУ. У цьому випадку відбувається обмін іонів: частина іонів А замінюється в іоніті іонами В, а частина іонів В у розчині – відповідно іонами А:



Стан рівноваги, якого прагне система, називається іонообмінною рівновагою. Процес (1.8), що призводить до встановлення рівноваги, є,

зазвичай, зворотним, тому вказують подвійні стрілки у рівнянні. Іонний обмін, що протікає за схемою (1.8), є строго стехіометричним процесом. Якщо певна кількість протиіонів А залишає іоніт, то в ньому залишається надлишковий електричний заряд, який для збереження електронейтральності компенсується поглинанням обов'язково еквівалентної кількості протиіонів В. Таким чином, процес обміну іонів сам по собі не змінює загальну концентрацію (в еквівалентах) як у розчині, так і в іоніті.

При іонному обміні велике значення мають селективність та швидкість встановлення іонної рівноваги. При рівновазі кількісні співвідношення протиіонів А, здатних до обміну, в іоніті і в розчині зазвичай різні. Як правило, іоніт поглинає один із протиіонів та збагачується ним. Це називається селективністю. Селективність – важлива властивість іоніту, що характеризує його здатність до поділу іонів та здатність селективно поглинати окремі іони або групи іонів з їхньої суміші. Деякі іоніти виявляють високу вибірковість по відношенню до якогось одного іона порівняно з іншими. У цьому випадку говорять про специфічність іоніту, пов'язану з особливостями хімічної взаємодії іоніту з іоном.

Отже, реакції іонного обміну підпорядковуються правилам, що характерні для реакцій звичайних електролітів, зокрема правилам еквівалентності обміну іонів та зворотності цього процесу.

Еквівалентність обміну іонів полягає в тому, що зниження концентрації якогось іону в розчині в результаті іонообмінного процесу викликає еквівалентне підвищення концентрації іншого іону, що надходить в розчин з іоніту.

Зворотність процесу обміну іонів є однією з найважливіших закономірностей, що дозволяють економно використовувати іонообмінний матеріал у технологічних схемах. Переважний напрямок реакції іонного обміну визначається згідно із законом діючих речовин. При виснаженні іоніту можна, підвищивши у розчині концентрацію початкових обмінних іонів, зрушити реакцію іонного обміну у бік відновлення іоніту до вихідного стану, тобто провести регенерацію іоніту.

Положення іонообмінної рівноваги залежить від властивостей іоніту та електролітів, що містяться в розчині, їх кількості, концентрації розчину, а також від температури.

Для характеристики іонообмінної рівноваги застосовуються різні фізичні величини чи графічні уявлення.

Для опису стану рівноваги, крім констант іонного обміну, застосовують коефіцієнт розподілу та коефіцієнт поділу чи селективності (вибірковості) – $K_{вир}$.

За умови однакових зарядів іонів, що обмінюються, концентраційна константа рівноваги і коефіцієнт поділу дорівнюють, а у разі обміну іонів з різним зарядом вони можуть істотно відрізнятися. Стан рівноваги системи зазвичай зображується графічно у вигляді ізотерм іонного обміну. Ізотерма обміну зазвичай відображає залежність еквівалентної частки протиону А в іоніті від його еквівалентної частки у розчині.

Ізотерма є однією з найважливіших характеристик іонного обміну, оскільки вона дозволяє визначити рівноважну обмінну ємність, середню рухому силу процесу масообміну, число одиниць перенесення та теоретичних ступенів контакту, тобто показники, необхідні для визначення розмірів іонітових апаратів.

Для отримання ізотерми зручніше застосовувати еквівалентну частку, ніж відношення кількостей протиіонів m_A/m_B .

Еквівалентна частка $\bar{\gamma}_A$ в іоніті виконує не тільки функцію еквівалентної частки в розчині γ_A , вона також залежить від загальної концентрації розчину та температури. Для спрощення приймаємо загальну концентрацію розчину постійною, у цьому випадку ізотерма обміну зображується кривою в координатах $\bar{\gamma}_A - \gamma_A$ (рис. 1.3).

Ізотерма обміну зображує еквівалентну частку одного з іонів, які конкурують в іоніті, як функцію еквівалентної частки в розчині. Коефіцієнт поділу для деякого довільно обраного складу визначається співвідношенням площ двох прямокутних майданчиків I та II над та під ізотермою, що торкаються ізотерми у відповідній точці (точці заданого складу). Пунктирною лінією зображується ізотерма обміну для іоніту, що не володіє селективністю.

Коефіцієнт поділу залежить, як і ізотерма, від загальної концентрації розчину та від температури [13, 17, 18].

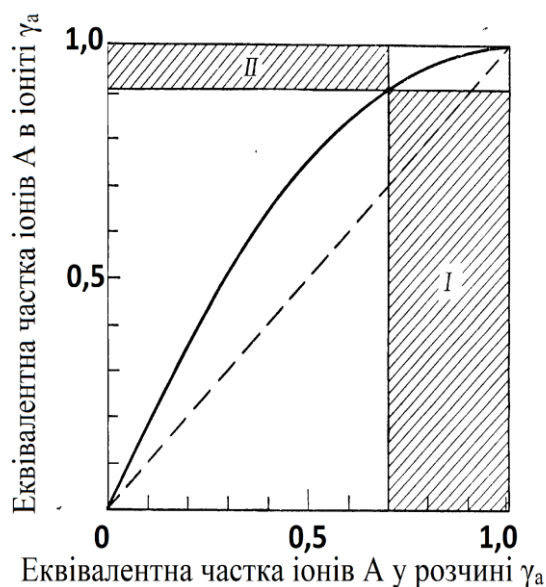


Рисунок 1.3 – Схематичне зображення ізотерми обміну та коефіцієнту поділу

Ізотерма обміну є графічним зображенням, яким можна визначити дані, що характеризують положення рівноваги у цій системі за певних умов досліду. Умови досліду дають точку на поверхні ізотерми, положення якої визначає рівновагу. Однак для узагальнених теоретичних розрахунків необхідні числові величини, що характеризують рівновагу за певних умов досліду. Як такі величини застосовуються коефіцієнт поділу, коефіцієнт рівноваги або розподілу. Певному значенню однієї з цих величин відповідає лише одна точка ізотерми обміну.

Іншою величиною, що часто застосовується для опису рівноваги, є так званий *коефіцієнт рівноваги*. Цей коефіцієнт – не постійна величина, яка так само як і коефіцієнт поділу, залежить від властивостей іоніту та розчину, від температури, загальної концентрації розчину та кількісних співвідношень іонів у розчині А та іоніті В.

Тривалість робочого циклу іонітних фільтрів визначається обмінною ємністю іоніту, тобто його здатністю до іонного обміну [6, 11]. Після використання до заданої межі обмінної ємності іоніту необхідним є її відновлення шляхом видалення затриманих ним іонів з води, що обробляється, і заміщення їх іонами, які цей іоніт віддавав воді в період робочого циклу. Таким чином, відновлення виснаженого іоніту є процесом іонного обміну, що проводиться у зворотному порядку.

Обмінну ємність розрізняють вагову, об'ємну та робочу. Вагова та об'ємна ємності є стандартними показниками, які визначаються в лабораторних умовах за стандартними методиками та зазначаються у

паспортних даних на готову продукцію. Робоча іонообмінна ємність не може бути виміряна в лабораторних умовах, оскільки залежить від геометричних розмірів шару смоли і від конкретних характеристик розчинів, що обробляються (рівня регенерації, швидкості потоків, концентрації розчинених речовин, необхідних показників якості оброблюваного розчину, точного розміру частинок).

Кожен катіоніт має певну обмінну ємність, яка виражається кількістю катіонів, які катіоніт може обміняти протягом циклу фільтрування.

У технології очищення води обмінну ємність катіоніту виражають у грам-еквівалентах затриманих катіонів на 1 м^3 катіоніту, що є в набряклому стані після перебування у воді, тобто в такому стані, в якому катіоніт міститься у фільтрі.

Повна обмінна ємність катіоніту – така кількість грам-еквівалентів катіонів, яка затримує 1 м^3 катіоніту, що перебуває в робочому стані, до того моменту, коли жорсткість фільтрату збігається з жорсткістю вихідної води.

Робоча обмінна ємність катіоніту – така кількість грам-еквівалентів катіонів, яка затримує 1 м^3 катіоніту до моменту «проскоку» катіонів у фільтрат.

Обмінна ємність, віднесена до всього обсягу катіоніту, завантаженого у фільтр, називається *ємністю поглинання фільтра*.

У разі кількісної оцінки сорбційних властивостей іоніту розрізняють повну та рівноважну обмінну ємність.

Повна обмінна ємність визначає обмінну ємність іоніту за всіма активними групами. Повна обмінна ємність обраного для застосування іоніту – стала величина. У поліфункціональних іонітів повна обмінна ємність складається з повних обмінних ємностей окремих типів активних груп. Для поліфункціональних іонітів повна обмінна ємність може бути визначена окремими типами активних груп.

Рівноважна обмінна ємність або робоча обмінна ємність завжди розглядається для конкретних умов протікання процесу і гранично прагне величини повної обмінної ємності.

Адсорбційна ємність пов'язана з молекулярною сорбцією речовин із розчинів. При обміні іонів у розчинах електроліту – це необмінно поглинений електроліт. Адсорбційна ємність враховує кількість речовини, яка поглинена іонітом понад число протиіонів, яке необхідне для нейтралізації активних груп.

Розглядаючи дані, представлені в літературі з обмінної ємності іонітів, слід звернути увагу на адсорбційне поглинання.

Ємність іонітів. Концентрація протиіонів та фіксованих іонів при визначенні повної та рівноважної обмінної ємності виражається через масову ємність, об'ємну ємність та молярність.

Масова (вагова) ємність – кількість мг-екв протиіонів всіх типів, що припадають на навес абсолютно сухого іоніту масою в 1 г (мг-екв/г).

Об'ємна ємність – сумарна кількість мг-екв протиіонів всіх типів, що припадають на 1 см³ набряклого іоніту (мг-екв/см³).

Об'ємна ємність не є постійною і залежить від:

- 1) кількості розчинників в іоніті;
- 2) типу протиіонів;
- 3) складу балансу розчину та інших факторів, що впливають на набухання іоніту.

Найбільш часто масову ємність іонообмінних смол виражає кількість мг-екв протиіонів, що містяться в 1 г катіоніту в Н-формі (стандартний стан) або аніоніту в СІ-формі.

Кінетика іонного обміну. Дослідження кінетики іонного обміну дозволяють встановити швидкість досягнення, максимальну робочу ємність іоніту для певного складу розчину та заданої температури, механізм взаємодії іонів з іонним балансом при іонному обміні. Розраховуються коефіцієнти дифузії зовнішнього і внутрішнього масопереносу [11, 16, 18].

У процесі іонного обміну відбувається зміна концентрації речовини (речовин) в розчині та іоніті в часі. Знання закономірностей цього процесу (якісних і кількісних) необхідно при розгляді механізму, розрахунку обладнання та отриманні інформації про рівномірний розподіл елементів.

Іонообмінний процес складається з трьох стадій:

- дифузії обмінюваних іонів від або до поверхні розділу фази;
- дифузії обмінюваних іонів всередині зерна іоніту в протилежних напрямках;
- хімічної реакції подвійного обміну.

При цьому остання стадія характеризує хімічну кінетику, а дві перші носять дифузійний характер.

Швидкість багатостадійного процесу визначає швидкість найбільш повільної стадії. Більшість експериментальних даних щодо іонного обміну, отриманих в статичних і динамічних умовах, показали, що швидкість процесу визначається дифузійними стадіями – зовнішньою (стадія 1) або внутрішньою (стадія 2) дифузиею, тобто швидкість іонного обміну істотно залежить від розміру зерен катіоніту або аніоніту [3, 11, 13].

Встановлення механізму кінетики іонного обміну є складним завданням і вимагає урахування всіх факторів, що впливають на швидкість обміну (розмір зерен іоніту, швидкість перемішування, температура тощо).

Вичерпні відомості про механізм дифузії дає метод переривання (рис. 1.4), за допомогою якого можна найбільш простим способом експериментально визначити лімітну стадію. При зовнішньо дифузійній стадії крива насиченості не має перегибу після закінчення переміщення, а при внутрішньо дифузійній стадії швидкість початкового процесу вища, оскільки у разі переривання процесу концентрація в зерні вирівнюється і в початковий момент швидкість процесу збільшується через більший градієнт концентрації [11, 19].

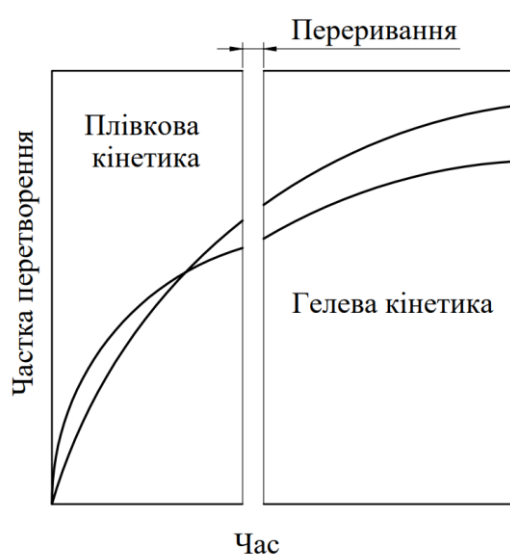


Рисунок 1.4 – Кінетичні криві гелевої і плівкової кінетики в разі переривання іонного обміну

При змішано-дифузійному механізмі метод переривання не завжди дає однозначну відповідь на питання, чи впливає дифузійний опір в рідкій плівці на межі поділу фаз на кінетику процесу. Тому механізм досліджуваного процесу оцінюють також за залежністю швидкості іонного обміну від діаметра частинок, графічним методом інтерпретації кінетичних даних у вигляді $\ln(1-F) = -K' \delta$ для зовнішньо-дифузійної кінетики та $F = -K\sqrt{\tau}$ – для початкового періоду внутрішньої дифузії. Використовується, крім того, критерій Біо: $Bi = \frac{\beta R_{\text{ч}}}{D_{\text{сop}}}$.

При $Bi \leq 0,1$ – зовнішня дифузія, $Bi > 30$ – внутрішня, $30 < Bi \leq 0,1$ – змішана [13, 18–20].

У деяких випадках буває складніше встановити визначальну стадію за умов проведення процесу в апараті безперервної дії, оскільки за ходом посилення відносної зовнішньої або внутрішньої дифузії вона може змінюватися. Під час розрахунку обладнання такі моменти необхідно враховувати, тому потрібно використовувати кілька способів аналізу, щоб визначити лімітну стадію залежно від гідродинамічних, концентраційних, геометричних та інших факторів.

У разі дифузії в гелі градієнти концентрації в зерні вирівнюються протягом переривання контакту іоніту і розчину, тобто коли обміну іонами немає. Таким чином, після відновлення контакту швидкість обміну виявляється більшою порівняно зі швидкістю до переривання. Зростання швидкості, таким чином, є доказом внутрішньо-дифузійної кінетики.

Внутрішньо-дифузійний характер кінетики підтверджується також відсутністю впливу на швидкість іонного обміну зміни швидкості обертання мішалки реактора. Час, необхідний для досягнення певної міри завершеності процесу іонного обміну, пропорційний квадрату радіуса зерна іоніту. Останнє є характерною ознакою внутрішньо-дифузійної (гелієвої) кінетики.

Отже, відносна роль зовнішньої чи внутрішньої дифузії залежатиме від дифузійного потоку та апаратного оформлення. Зовнішньо-дифузійна кінетика виявлятиметься в дуже розбавлених розчинах, на іонітах з високою ємністю та малим числом поперечних зв'язків. І тут швидкість процесу залежатиме від гідродинамічних чинників (інтенсивності перемішування). Внутрішньо-дифузійна кінетика, очевидно, переважатиме в концентрованих розчинах на іонітах з великою кількістю поперечних зв'язків тощо.

Плівкова кінетика. При розгляді моделі передбачається, що дифузія в зерно відбувається як дифузія до плоскої стінки, а концентрація на зовнішній межі плівки залишається постійною.

Градієнт концентрації в іоніті та на межі «плівка – іоніт» відсутній, що пов'язано зі швидким вирівнюванням концентрації в зерні. У плівці концентрація змінюється лінійно. На межі «рідина – іоніт» існує рівновага для всіх концентрацій від 0 до x .

Для плівкової (зовнішньо-дифузійної) кінетики швидкість іонообмінного процесу описується рівнянням першого закону Фіка.

Товщина плівки залежить від режиму руху розчину та змінюється в межах від 100 до 10 мкм, іноді при турбулентному режимі досягає 1 мкм. Значення коефіцієнта дифузії у розчинах $D_{ж}$ коливається в межах 10^{-4} – 10^{-5} см²/с.

За допомогою коефіцієнта дифузії можна знайти час напівобміну за формулою:

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

Для зовнішньо-дифузійної кінетики характерні такі ознаки [11, 20]: енергія активації в 1,1–2,5 разу вища, ніж при внутрішньо-дифузійній, що становить 17–25 кДж/моль, швидкість процесу обернено пропорційна радіусу зерна, константа швидкості K обернено пропорційна коефіцієнту розподілу $\alpha_{\text{р}}$, лінійно збільшується при підвищенні концентрації елемента, що сорбується в розчині, та швидкості його перемішування або фільтрації через шар іоніту, швидкість реакції не залежить від ступеня зшивання іоніту.

Зовнішня дифузія лімітує процес у дуже розбавлених розчинах $x < 0,001$ М. У разі концентрації іонів вище 0,001 М дифузійний потік починає збільшуватися, зростає роль дифузії в зерні.

Гелева кінетика. Експериментальні дослідження процесів насичення та регенерації іонітів за допомогою спеціальної техніки показали, що всередині зерен іоніту є рухомі поверхні контакту фаз.

При дифузії іонів у зерні іоніту необхідно враховувати зміну в часі градієнта концентрації, тому для опису гелевої кінетики використовують другий закон Фіка.

Коефіцієнти дифузії неорганічних іонів у синтетичних іонітах органічного типу (смолах) перебувають у межах 10^{-6} – 10^{-8} см²/с [16, 19]. Аніонні комплекси металів, органічні іони дифундують із меншою швидкістю: значення $D \approx 10^{-8}$ – 10^{-9} см²/с. Коефіцієнт дифузії в органічних та неорганічних синтетичних іонітах змінюються в межах 10^{-6} – 10^{-9} см²/с. У розчинах коефіцієнти дифузії істотно вищі (10^{-4} – 10^{-5} см²/с), тому процес іонного обміну, зазвичай, лімітується дифузією в зерні.

Змішана кінетика може спостерігатися при концентраціях іонів $0,1 > c > 0,001$ М, а зовнішньо-дифузійна при $c < 0,001$ М [11, 20].

В апаратах безперервної дії концентрація речовини (речовин) дуже суттєво змінюється по довжині іоніту (апарату ланцюжка), і тому механізм процесу може бути різним, проте розрахунок зазвичай проводиться з урахуванням стадії, що потребує найбільшого часу контактування реагентів, тобто з урахуванням внутрішньо-дифузійної кінетики. При цьому необхідно знати і вплив концентрації компонента, що витягується, і присутніх основних реагентів – кислот, солей – на кінетичні закономірності процесу.

Як правило, в лабораторії знімається серія кінетичних кривих при великій кількості обертів мішалки ($N_m > 200$ об/хв), щоб унеможливити дію зовнішньо-дифузійних факторів. Криві $y, x - f_1(\tau), y = f_2(x)$ обробляються, і потім визначається кінетичний коефіцієнт масопередачі B як tg кута нахилу прямої в координатах $\ln(y_p - y) - \tau$ (рис. 1.5) для декількох концентрацій вилучених речовин. Зазначений коефіцієнт застосовується до розрахунку висоти апарата.

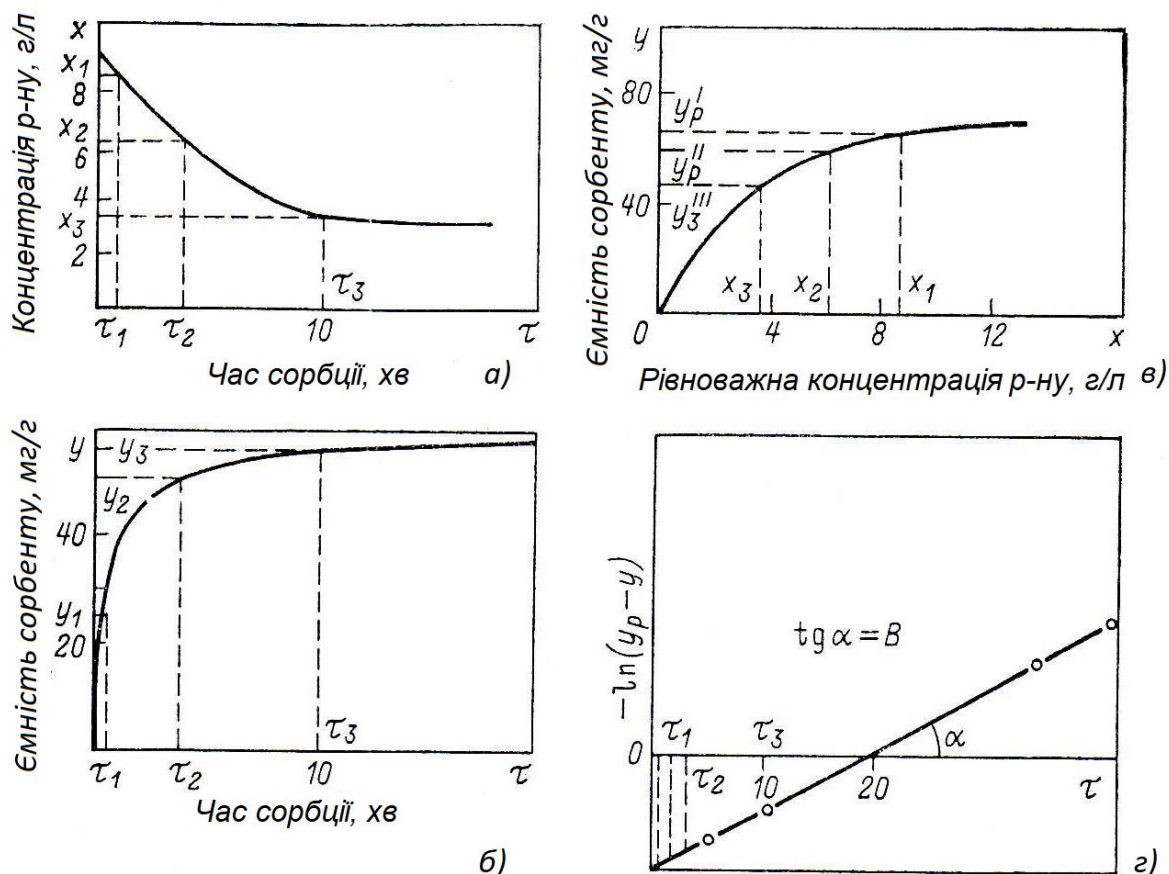


Рисунок 1.5 – Характеристики систем та їх розрахунок за даними лабораторних досліджень:

а, б – кінетичні характеристики;

в – рівноважна характеристика; г – розрахунок B_k

У промисловості іонний обмін зазвичай протікає в динамічних умовах, коли розчин або іоніт, або той і інший, перебувають у русі. Порівняно з динамічним методом, у статичному, тобто у разі перемішування розчину з іонітом до встановлення рівноваги, після одного контакту розчин часто містить іон, що обмінюється, і потрібно повторення контактів зі свіжим іонітом або застосування більшої його кількості. У разі застосування динамічного методу процес проводять, пропускаючи розчин через колону, заповнену іонітом. Під час фільтрації через шар іоніту

створюються умови більш сприятливі, оскільки розчин, у міру просування вздовж колони, стикається з новими шарами невикористаного іоніту. Слід зазначити, що в динамічних умовах більш повно, ніж у статичних, використовується обмінна ємність смоли, оскільки видалення іонів, що витісняються з потоком розчину, зміщує рівновагу іонного обміну. Найбільш ефективним є застосування колон для поділу близьких елементів.

На іонний обмін у динамічних умовах впливають статичні фактори (параметри іонообмінної рівноваги), кінетичні фактори (швидкість обміну та швидкість руху розчину). Таким чином, динаміка іонного обміну описується за допомогою системи рівнянь статички, кінетики та матеріального балансу. Часто процес контролюється зовнішньою або внутрішньою дифузиею, хоча іноді він залежить від інших факторів, наприклад від зміни обсягу іоніту, від дифузійного електричного потенціалу, який може виникати, якщо іони мають різні заряди і різні рухливості тощо. У зв'язку з цим запропоновано безліч кінетичних рівнянь щодо різних варіантів механізму процесу. Часто в динамічних умовах використовуються загальні закономірності дифузійних адсорбційних процесів, отримані щодо сорбції газів на різних іонітах, де масопередача значною мірою залежить від гідродинамічних умов.

Ефективне використання в технології будь-яких іонітів неможливе без розуміння їх сорбційно-кінетичних властивостей. На сьогодні кінетика іонного обміну для гелевих сорбентів [11, 13, 16] вивчена значно більшою мірою, ніж для неорганічних іонітів. Це пов'язано з тим, що органічні іоніти мають кращі кінетичні властивості, ніж звичайні неорганічні, і ширше представлені в сучасній технології. Основною причиною поганих кінетичних властивостей неорганічних іонітів нерідко виявляється повільна дифузія іонів у кристалітах [11, 21]. У той самий час саме особливостями обміну іонів усередині кристалітів пояснюється висока селективність неорганічних іонітів.

1.3.2 Основні типи іонообмінних апаратів

Ефективність очищення води та обсяг відходів, зручність та безпека обслуговування значною мірою визначаються апаратурним оформленням процесу водопідготовки.

На сьогодні відомо дуже багато конструкцій іонообмінних апаратів. Для зручності їх розгляду сучасні апарати можуть бути розбиті на окремі групи, близькі за конструкцією, принципом дії та характеристиками.

Запропоновано різні варіанти класифікації іонообмінного обладнання [17, 24–28], проте найбільш вдалою можна вважати класифікацію, яку представлено на рисунку 1.6.

Відповідно до представленої класифікації іонообмінне обладнання поділяється на групи за двома основними ознаками – за режимом роботи та за гідродинамічним режимом. За цими ознаками апарати іонного обміну поділяються на такі групи (рис. 1.6): періодичної, безперервної та напівбезперервної дії; із суцільним та псевдозрідженим (завислим) шаром іоніту. Наведена класифікація включає основні відомі типи іонообмінних апаратів та є досить зручною не лише при розгляді особливостей апаратурного оформлення процесу, але і при аналізі закономірностей гідродинаміки шару іоніту.

За характером взаємного руху фаз в апараті установки безперервної та напівбезперервної дії можуть бути: з паралельним (прямотечійним), перехресним (змішаним) та протитечійним рухом. За способом організації пересування іоніту існують апарати з гравітаційним та примусовим рухом іоніту.

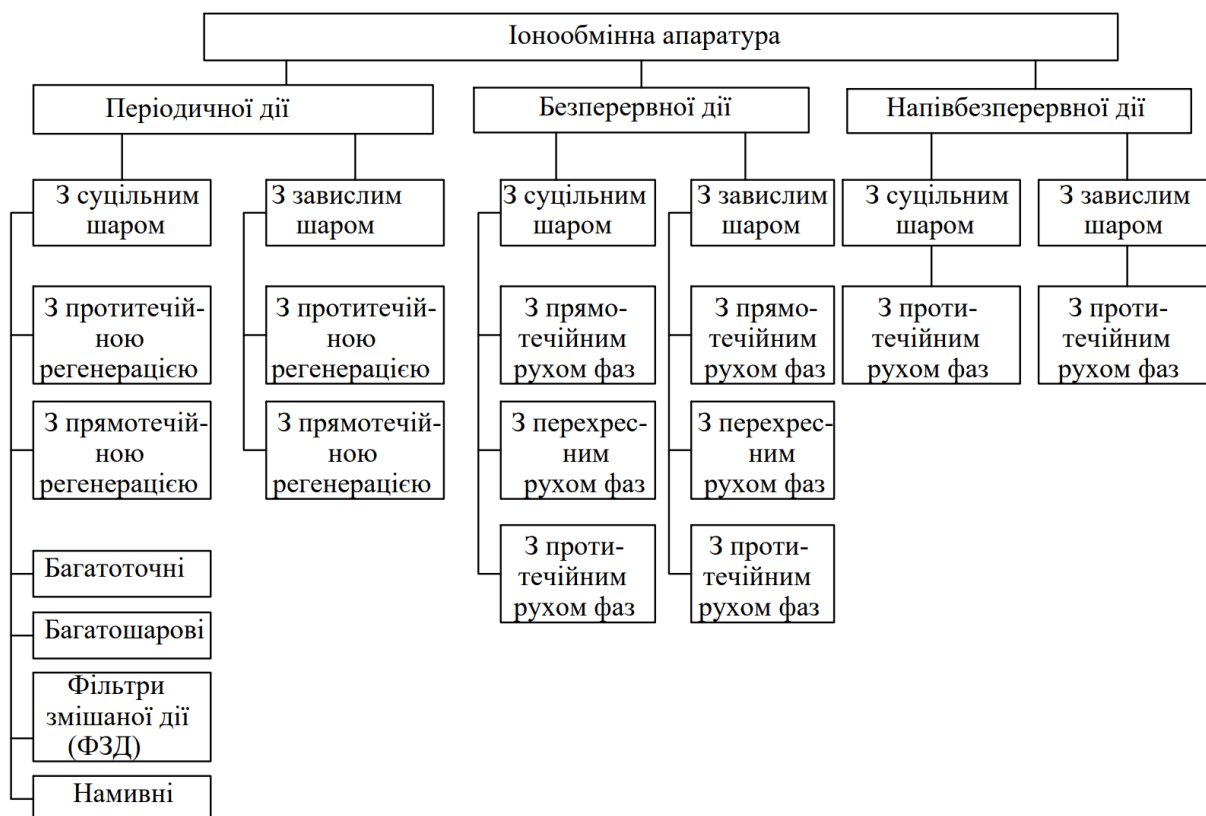


Рисунок 1.6 – Класифікація іонообмінного обладнання

Кожна із цих ознак є дуже важливою під час опису апарату, а їх сукупність досить повно характеризує конструкцію. Апарати кожної групи мають позитивні та негативні сторони. Вибір апарату для заданого процесу

визначається необхідними технологічними параметрами, масштабами виробництва та надійністю конструкції.

Нижче охарактеризовано різні групи апаратів та розглянуто найбільш перспективні конструкції.

Апарати періодичної дії характеризуються тим, що всі технологічні процеси (очищення, розпушування, регенерація, відмивання) проводяться в одному апараті послідовно.

У вітчизняній водопідготовці застосовуються лише апарати періодичної дії із суцільним (щільним) шаром іоніту. Робота таких апаратів заснована на фільтруванні розчину через нерухомий шар іонообмінної смоли, що розміщений всередині апарату.

Такі іонообмінні апарати прості за конструкцією, для їх обслуговування не потрібен кваліфікований персонал. До їх недоліків потрібно віднести великий обсяг самих апаратів та завантаження іоніту, значну витрату реагентів, необхідність підведення до кожного апарату великої кількості комунікацій із запірною арматурою, високі вимоги до надійності цієї арматури, складність автоматизації.

Регенерація іоніту у фільтрах здійснюється проточійно або протитечійно.

Апарати із суцільним нерухомим шаром іоніту називають *іонообмінними фільтрами*. Усі вони, за винятком наливних фільтрів, близькі за конструкцією та схемою включення.

Іонообмінний фільтр являє собою вертикальну посудину, частково заповнену іонітом, і має кілька дренажних та розподільчих систем для введення та виведення реагентів. Це простий і надійний апарат, який випускається серійно. Він досі є основним у водопідготовці.

Іонообмінні фільтри можуть бути вискоелективними та забезпечувати високу питому продуктивність (при малому солемісті розчину). При цьому вони не придатні для переробки розчинів, що містять суспензії, вимагають великих завантажень іоніту та виробничих площ.

Усі процеси іонообмінного циклу проводять у фільтрі шляхом послідовного пропускання відповідних розчинів через шар іоніту. При цьому оброблюваний розчин пропускають до «проскоку», тобто до того моменту, коли концентрація визначального компонента перевищить норму. Після цього іоніт регенерують, пропускаючи розчин кислоти або лугу, і відмивають водою від залишків регенеруючого розчину. Крім того, періодично завантаження іоніту розпушують потоком води або повітря знизу для усунення каналів, що утворилися в шарі іоніту, застійних зон і видалення механічних забруднень.

Для забезпечення безперервності процесу очищення розчину на кожній операції необхідно встановлювати щонайменше два апарати, один з яких працює в режимі іонного обміну, а інший у цей час регенерується. За високих вимог до надійності (водопідготовка ТЕЦ та АЕС) встановлюють ще резервні апарати.

Місткість іоніту в одиночному фільтрі використовується не повністю, оскільки просок солей починається задовго до повного насичення його шару. На рисунку 1.7 показано розподіл концентрації солей у шарі іонообмінної смоли. Проскок солей починається, коли робоча зона (4) підніметься до верхньої межі шару. При цьому частина іоніту залишиться ненасиченою. Від відношення товщини зони зміни концентрацій (2) до висоти шару залежить робоча ємність іоніту. Висота робочого шару залежить від кінетики процесу іонного обміну, його швидкості і концентрації розчину.

У разі збільшення висоти апарату зростає робоча ємність, проте зростає гідравлічний опір. Тому високі апарати використовують щодо повільних процесів при малих швидкостях розчину. Зазвичай під час водопідготовки та водоочищення висота шару іоніту становить 0,7–1,5 м.

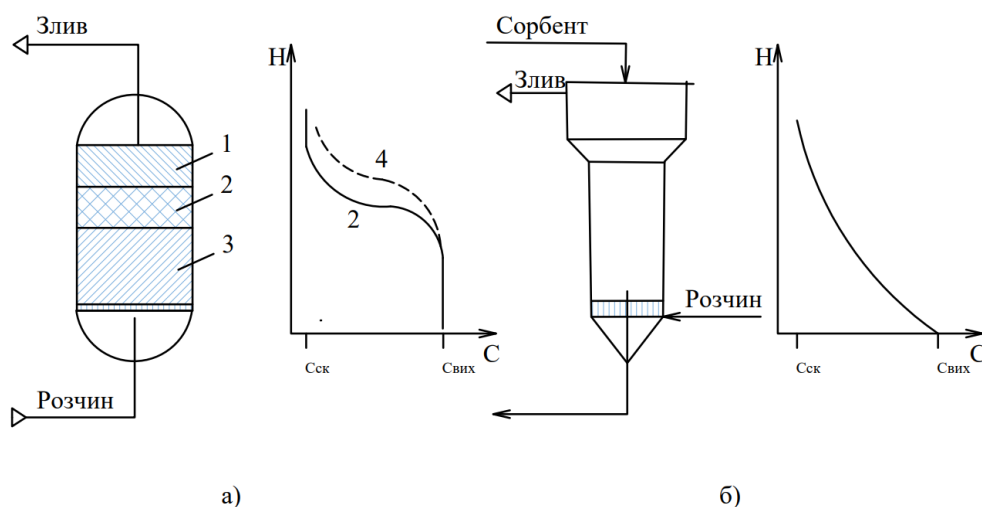


Рисунок 1.7 – Схема роботи апаратів періодичної (а) та безперервної (б) дії:

- 1 – насичений іоніт; 2 – зона зміни концентрації;
- 3 – регенований іоніт; 4 – початок «просоку»

Завантаження іоніту у фільтр прямо пропорційне його продуктивності, концентрації розчину та часу роботи (фільтроциклу) і обернено пропорційне ємності іоніту.

Продуктивність фільтра залежить від способу подачі та виведення розчину.

У фільтрах найбільш поширена подача рідини зверху вниз (рис. 1.8), що дозволяє досягати, при відповідному тиску, дуже великої швидкості руху розчину, а також спрощує конструкцію та експлуатацію апарату.

Спосіб проведення регенерації іоніту значною мірою визначає економічність та ефективність всього процесу. Можливі два основні варіанти.

При *прямотечійній регенерації* [11, 27–30] (рис. 1.8, а) регенеруючий розчин подають у тому ж напрямку, що й оброблюваний (зазвичай зверху вниз). При цьому чистий регенеруючий розчин спочатку контактує з верхнім шаром найбільш насиченої смоли, а потім – з нижнім, найменш насиченим.

У результаті нижні шари іоніту, що лежать ближче до виходу розчину з апарату, регенеруються гірше за інших, у той час як для забезпечення високої якості очищення необхідно, щоб рівень їх регенерації був високим. Для цього доводиться витратити велику кількість реагентів, що у кілька разів перевищує необхідну стехіометричну кількість.

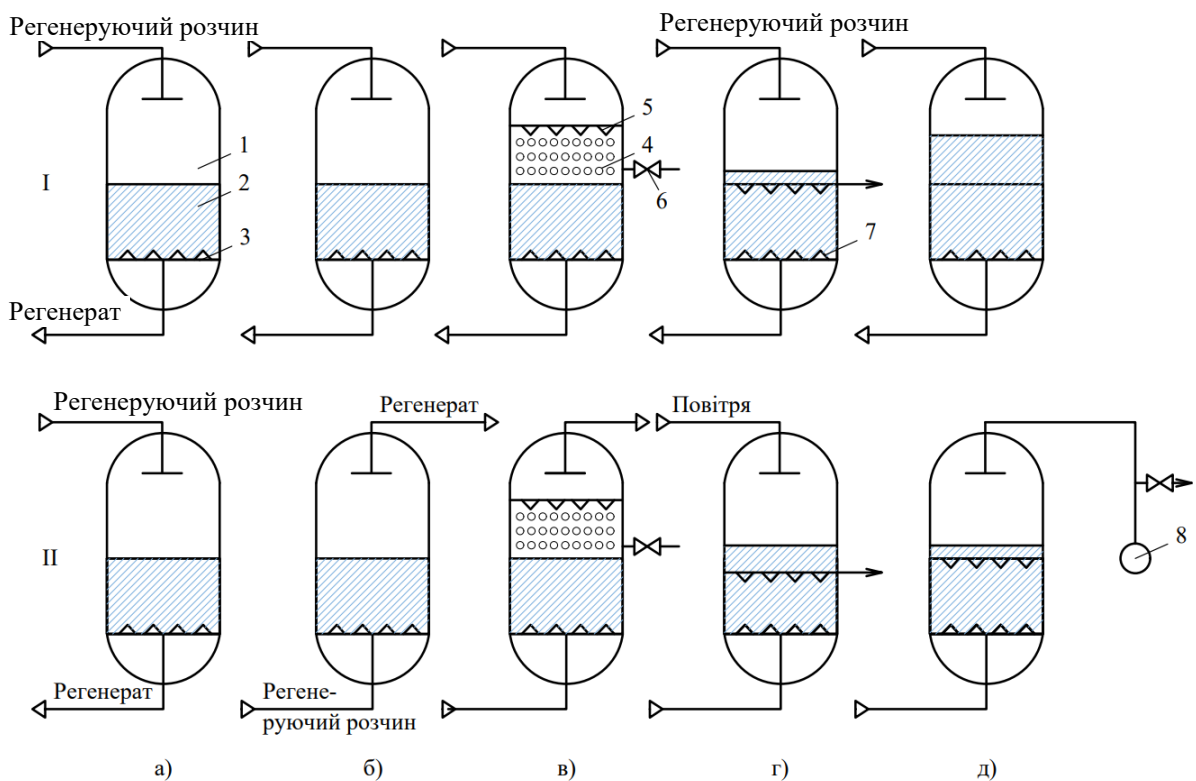


Рисунок 1.8 – Схеми іонообмінних фільтрів, що працюють із фільтрацією рідини зверху вниз: I – іонний обмін; II – регенерація; а – *прямотечійний фільтр*; б, в, г, д – *протитечійні*; 1 – корпус; 2 – шар іоніту; 3 – нижній дренажно-розподільний устрій; 4 – кульки з інертного матеріалу; 5 – верхній дренажний устрій; 6 – штуцер зливу водяної подушки; 7 – занурювальний дренажний устрій; 8 – циркуляційний насос

Значного скорочення витрати реагентів та підвищення економічної ефективності можна досягти, застосовуючи фільтри з протитечійною регенерацією [24, 29, 30].

Фільтри з протитечійною регенерацією відрізняються від прямотечійних тим, що вони мають нижню та верхню дренажні системи. Принцип роботи фільтра полягає в тому, що регенеруючий розчин і відмивна вода надходять у напрямку, протилежному напрямку фільтрування знесолюваної води (рис. 1.8, б). У результаті в апараті створюється такий розподіл ступеня регенерації іоніту, що вода, яка очищається, спочатку контактує зі смолою, що містить деяку кількість забруднень, а потім контактує з більш відрегенованою смолою (рис. 1.8, в). На виході розчину з апарату сорбент є максимально чистим. Цим досягається висока глибина очищення при відносно невеликих (у 1,5–3 рази менших, ніж у разі застосування прямотечійних фільтрів) витратах реагентів та відповідному збільшенні концентрації регенератів.

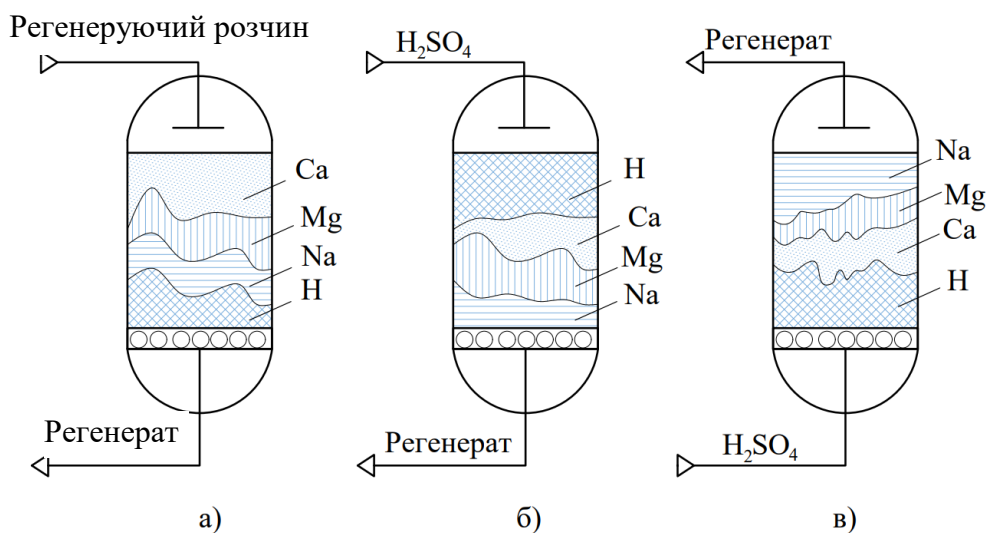


Рисунок 1.9 – Розподіл іонів у шарі катіоніту:

а – при іонному обміні; б – при прямотечійній регенерації;

в – при протитечійній регенерації

Для ефективної роботи протитечійного фільтра необхідно запобігти перемішуванню шару іоніту, при якому може порушитися розподіл концентрацій солей, що створився по висоті шару. Перемішування може виникнути при розпушуванні шару, необхідному для видалення твердих суспензій, і при регенерації. Тому в протитечійних фільтрах або переробляють чисті розчини (у цьому випадку розпушування проводиться зрідка), або застосовують спеціальні заходи, що забезпечують мінімальне порушення структури шару при розпушуванні та регенерації.

Для колон, у яких процес іонного обміну здійснюється знизу догори, а регенерація зверху донизу, перемішування в процесі регенерації відсутнє. Оскільки в більшості конструкцій процес іонного обміну відбувається при русі води зверху вниз, а регенерація – знизу вгору, і при цьому можливе псевдозрідження і перемішування шару, то для його запобігання використовують різні способи [17], сутність яких зводиться до механічного або гідравлічного блокування шару іоніту. Практичне застосування отримали лише три з них [22].

1. Регенерацію проводять при малих швидкостях подачі розчину 1–5 м/год (рис. 1.8 б). Розпушування здійснюють при подачі води зі швидкістю 8–10 м/год. У цьому випадку як фільтри можуть використовуватися звичайні прямооточні.

2. У простір над смолою вводять інертні пружні кульки (4) більшого, ніж сорбент, діаметра, з меншою щільністю (рис. 1.8, в) [22]. Ці кульки дозволяють смолі «дихати», тобто змінювати об'єм у різних розчинах. Крім того, заповнення вільного об'єму фільтра інертними тілами зменшує цей об'єм у 2–3 рази, що покращує ефективність відмивання смол від регенерату та дозволяє проводити його без зливу водяної подушки. За необхідності проведення розпушування шару іоніту, частина або всі інертні тіла тимчасово виводяться з фільтра до спеціального бункера, розташованого над або поряд з робочим фільтром.

3. На деякій відстані нижче від верхнього шару смоли розміщують дренажний устрій для виведення регенерату. Регенеруючий розчин вводять знизу, одночасно через верхній розподільник подають стиснене повітря (рис. 1.8, з), воду або рециркулюють регенерат (рис. 1.8, д). Такі фільтри є стандартними у вітчизняній водопідготовці. Вони можуть бути вдосконалені для переробки каламутних розчинів. У цьому випадку розпушується тільки верхній шар іоніту під час подачі води через середній дренаж. Розпушування всього шару проводиться дуже рідко. У такому разі верхній шар відіграє роль механічного фільтра. Скорочення витрати регенеруючого розчину може бути досягнуто при ступінчасто-протитечійній регенерації [17].

Хоча переваги протитечійного фільтрування були відомі давно, однак апарати, що працюють за таким принципом, стали широко застосовуватися лише з появою спеціальних конструкцій фільтрів та розвиненого виробництва високоефективних іонітів.

Конструкція фільтрів для реалізації протитечійної технології відрізняється наступним: дренажно-розподільні пристрої являють собою тарілки з вмонтованими в них ковпачками. Затиснутий шар іоніту

перешкоджає перемішуванню матеріалу, завдяки чому найбільш відрегенований шар дозволяє отримати високу якість води. Однорідний (монодисперсний) гранулометричний склад знижує гідравлічний опір шару, тому протитечійні фільтри можуть працювати за більш високих швидкостей, ніж прямотечійні.

Однією з перших технологій протитечійного іонування була технологія *Schwebebett*, розроблена та запропонована до впровадження компанією «Bayer» у 60-70-х роках минулого століття [17]. Вперше було запропоновано заповнити активною іонообмінною смолою практично весь об'єм фільтру. За технологією *Schwebebett*, регенерація іонообмінної смоли проводиться згори вниз (низхідний потік), а робочий цикл – знизу догори (рис. 1.10). Маса іоніту перебуває в затиснутому стані між верхньою та нижньою дренажно-розподільчими системами. Між шаром іоніту і верхньою дренажною системою розташований шар інертного матеріалу (100–300 мм заввишки), тому між смолою та цим матеріалом залишається невелика зона вільного простору (необхідна для «дихання» іонообмінної смоли при переході з однієї робочої форми до іншої).

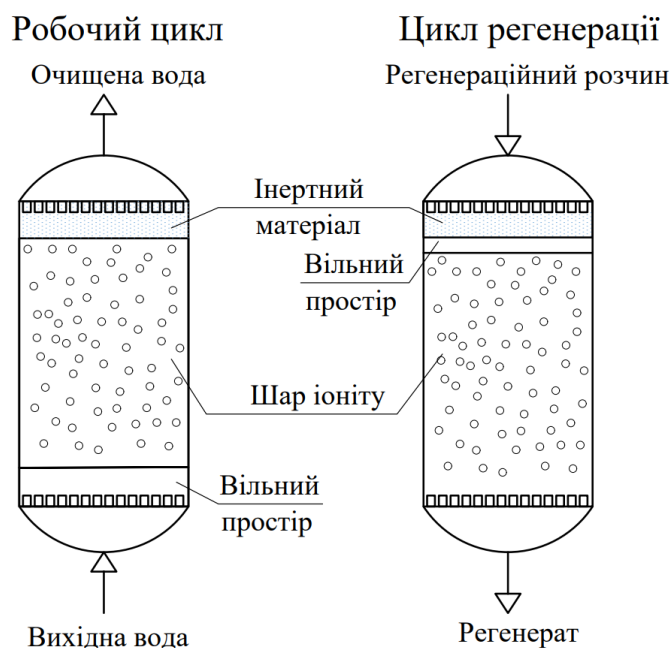


Рисунок 1.10 – Схема конструкції *Schwebebett*

За технологією *Schwebebett* [15, 17, 30], за рахунок майже повного заповнення смолою фільтра забезпечується стійка робота апарату за швидкості 10–50 м/год. Недоліками цієї технології є чутливість до зміни витрати оброблюваної води, необхідність регулярного проведення розпушувальної промивки. Аналіз досвіду експлуатації *Schwebebett* показав, що при використанні протитечійної технології, порівняно з

прямотечійною, необхідно пред'являти значно жорсткіші вимоги до якості попереднього очищення.

У результаті робіт із вдосконалення цієї технології (з кінця 60-х до початку 80-х років минулого століття) з'явилися технічні рішення для протитечійної регенерації, запатентовані під назвами *Uftbett*, *Rinsebett* та *Multistep* (остання розробка призначалася головним чином для фінішного очищення демінералізованої води).

На рисунку 1.11 представлено конструктивні особливості фільтрів, призначених для реалізації зазначених процесів.

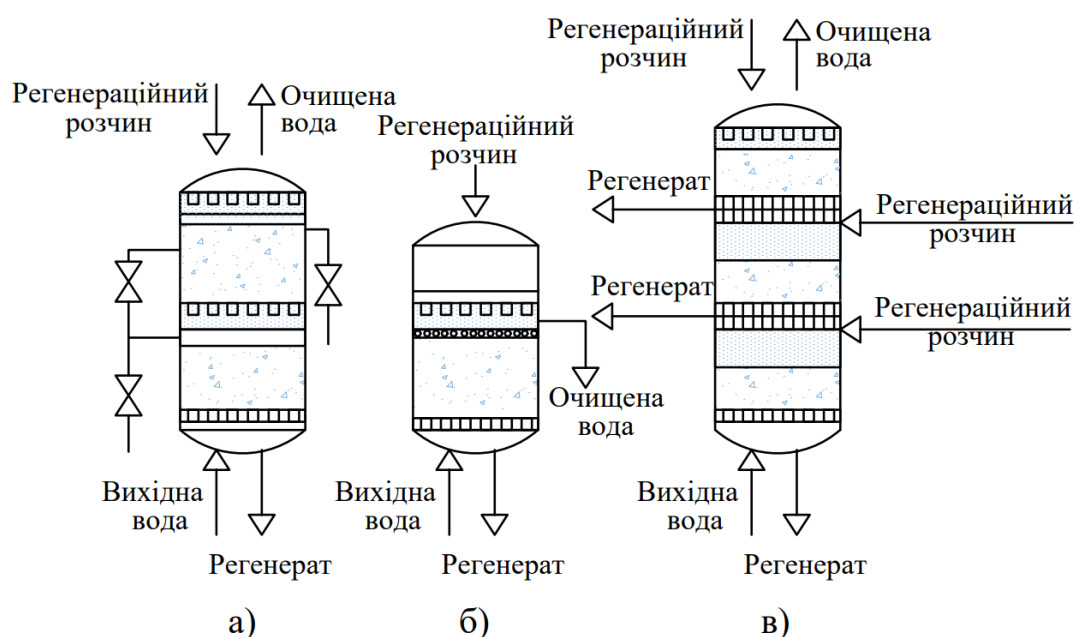


Рисунок 1.11 – Схеми конструкцій фільтрів, що працюють за технологіями:

а – Liftbett, б – Rinsebett, в – Multistep

За технологією *Liftbett* («Ліфтбед») [15, 17] іонообмінний апарат складається з двох секцій, встановлених одна над одною і розділених подвійною дренажною системою. Верхня секція (камера) повністю завантажена іонітом та шаром інертного матеріалу, а нижня – заповнена іонітом частково (на 1/3 висоти), тому іонний обмін здійснюється зі швидкістю від 2 до 50 м/год. При цьому нижній шар є частково псевдозрідженим, а верхній – суцільним.

Для технології *Rinsebett* розроблено таку конструкцію фільтра. Дещо вище середини висоти фільтра встановлена перфорована плита, через отвори якої можуть вільно проходити гранули іоніту під час фільтрування води знизу вгору. Під нею дренажно-розподільна система для відведення обробленої води. Частина іоніту, так званий покривний шар, розміщена

над перфорованою плитою. Під час робочого циклу цей шар перешкоджає надмірному розширенню основного іонообмінного шару та поглинає основну кількість забруднень та іонітний дріб'язок. Він же забезпечує проведення розпушувальної промивки безпосередньо у фільтрі без перевантаження іоніту в спеціальну ємність.

Незважаючи на те, що ця технологія забезпечує можливість розпушувати шар іонообмінної смоли безпосередньо у фільтрі (усувається тим самим один із недоліків, властивих *Schwebebett*), вона не набула широкого поширення через конструктивні та експлуатаційні складнощі. Крім того, *Rinsebett* поступається за значенням коефіцієнта використання корисного об'єму фільтра технології *Schwebebett* [22, 30].

Протитечійні технології регенерації реалізовані в процесах «Амберпак» (розробка компанії «Rohm and Haas») і «Апкоре» (розробка компанії «Dow Chemical») [11, 22, 30] пройшли промислові випробування в різних енергосистемах країни та показали хороші і стабільні результати щодо зниження витрати реагентів та води власних потреб за високої надійності та ступеня автоматизації.

Технологія «Амберпак» передбачає завантаження всього об'єму фільтра іонітом, без інертного матеріалу. Так само, як в описаних вище технологіях компанії «Вауер», оброблювана вода рухається знизу вгору, регенеруючий розчин – згори вниз. Фільтр системи «Амберпак» є однокамерним або багатоканальним апаратом з системами верхнього і нижнього розподілу, а також збору води. Фільтри практично повністю завантажуються іонообмінною смолою, при цьому залишається малий вільний простір, що дозволяє усунути перемішування шарів іоніту під час роботи фільтра та забезпечує високу якість фільтрату при знижених питомих витратах реагентів, що подаються на відновлення іонообмінного потенціалу фільтруючого навантаження. Фільтрування знизу вгору суттєво знижує гідравлічний опір завантаженого іоніту за рахунок ефекту «наверненого» шару і дозволяє працювати з вищими швидкостями.

За схемою «Амберпак» проведення розпушування у самому фільтрі виключається, оскільки іоніту нікуди розширюватися і тому передбачено періодичне вивантаження нижнього (фронтального по відношенню до вихідної води) шару іоніта у спеціальну ємність для відмивання від завислих домішок. Для розпушування та відмивання від іонітового дріб'язку частина завантаження подається гідротранспортом у спеціальний резервуар, звідки після проведення операції повертається у фільтр. Робота фільтрів за системою «Амберпак» вимагає заміни іонообмінних смол, які традиційно застосовуються, на смоли класу «Амберджет» і «Амберліт RF»,

які спеціально розроблені для такої технології і мають високу стабільність. Фільтри системи «Амберпак» характеризуються однорідністю гранул, що забезпечує покращення кінетики обміну, відсутністю забивання щілин у дренажі дрібними частинками іоніту та покращенням умов регенерації і відмивки.

Недоліком цієї технології є необхідність виносного розпушування промивки. Для розпушувальної промивки іоніту паралельно з робочими фільтрами встановлюється відкрита колона, куди з періодичністю в кілька тижнів гідроперевантажується нижній шар іоніту.

Технологія «Апкоре» передбачає очищення води в низхідному потоці із застосуванням монодисперсних іонітів «Дауекс-Апкоре» та регенерацію у висхідному потоці в затиснутому шарі іоніту. До основних особливостей процесу «Апкоре» можна віднести високе значення коефіцієнту використання об'єму фільтра – іонообмінною смолою заповнено 80–90 %, наявність верхнього та нижнього розподільних устроїв, дуже вузька зона вільного простору (до 100 мм заввишки) і шар плаваючого інерту, а також напрямок потоку регенераційного розчину знизу вгору. При цьому обробка вихідної води відбувається аналогічно до відповідної стадії прямопотічної технології – згори вниз.

Фільтр для процесу «Апкоре» (рис. 1.12) завантажений плаваючим зернистим інертним матеріалом, що притискається до верхнього розподільного устрою. По висоті фільтра залишається невеликий вільний простір, нижче якого розташовується іоніт. Розмір зерен «інерту» обраний таким, що через нього при висхідному потоці вільно проходять дрібні частинки іоніту та інші суспензії, тоді як цілі зерна іоніту затримуються. У зв'язку з тим, що робочий цикл здійснюється в низхідному потоці, шар іоніту залишається нечутливим до змін навантаження та виключається можливість внутрішньосферного перемішування.

Досвід експлуатації показав, що технологія «Апкоре», порівняно з традиційною паралельнопотічною, дозволяє:

- покращити якість очищеної води;
- скоротити кількість встановленого обладнання (фільтри, насоси, баки), арматури, трубопроводів у 2–3 рази;
- знизити витрати хімічних реагентів (кислота, луг, сіль) на потреби водопідготовчих установок (ВПУ) у 1,5–3 рази;
- зменшити витрати води на власні потреби ВПУ та, відповідно, обсяг мінералізованих стічних вод у 2–6 разів.

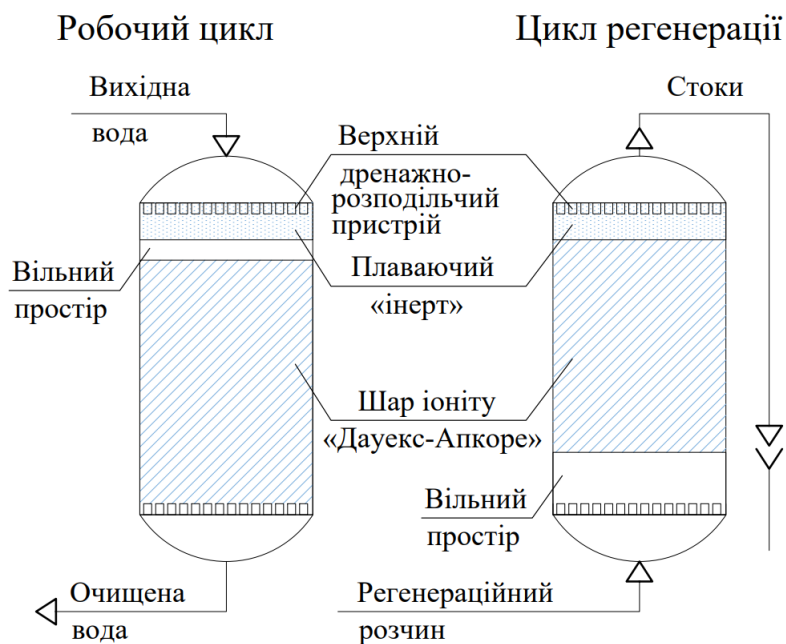


Рисунок 1.12 – Система «Апкоре»

Відзначаються й інші переваги цієї технології [11, 22]:

- можливість використання вітчизняного обладнання (паралельнотечійні фільтри типу ФП I);
- простота конструкції та монтажу внутрішніх (верхнє та нижнє) дренажно-розподільчих устроїв та можливість виготовлення розподільчих устроїв на вітчизняних заводах;
- відсутність жорстких вимог щодо вмісту завислих речовин у вихідній воді перед іонітними протитечійними фільтрами;
- виключення залежності якості очищеної води від зміни навантаження іонообмінних фільтрів, широкий діапазон продуктивності ВПУ.

Таким чином, для фільтрів з протитечійною регенерацією характерні дві основні переваги: по-перше, підвищення ефективності і зниження витрат реагентів при досягненні максимуму робочої обмінної ємності смоли; по-друге, покращення якості обробленої води за рахунок того, що нижні шари іоніту в протитечійному фільтрі регенеруються свіжим розчином при великому надлишку реагентів, що дозволяє скоротити кількість ступенів очищення.

Зазвичай до всіх протитечійних технологій висуваються дві основні вимоги:

- зона з високим ступенем регенерації має бути цілісною і перебувати в тій частині шару іоніту, яка розташована якомога ближче до виходу обробленої води;

– шар іоніту повинен залишатися в затиснутому стані як під час робочого циклу, так і під час регенерації.

Реалізація цих вимог призводить до ускладнення конструкцій протитечійних фільтрів порівняно з паралельнотечійними. Проте зменшення кількості встановлюваних протитечійних фільтрів, використовуваних фільтруючих матеріалів, а також питомих витрат на регенерацію іонітних фільтрів та відповідне зниження сольових скидів дозволяють оцінювати протитечійну технологію іонного обміну як одну з найперспективніших.

Таким чином, серед численних зарубіжних та вітчизняних конструкцій протитечійних фільтрів широко застосовуються три рішення, що задовольняють такі вимоги:

1. Фільтри з верхнім введенням води, що обробляється при блокуванні іоніту від розширення і при регенерації за рахунок подачі зверху води або частини регенераційного розчину.

2. Фільтри з очищенням води у напрямку знизу вгору та регенераційного розчину зверху вниз (типу «Амберпак»).

3. Фільтри з подачею води зверху вниз, а регенераційного розчину – знизу вгору (типу «Апкор»).

Основні характеристики використовуваних у промисловості іонообмінних фільтрів [6, 15] наведено у таблиці 1.1.

Таблиця 1.1 – Основні характеристики іонообмінних фільтрів

Тип фільтра	Стандартні		Schwebebett	Liftbett	Rinsebett
	прямотечійні	протитечійні			
1	2	3	4	5	6
Діаметр апаратів, м	3,4	3,4	4,0	4,0	2,0
Питома продуктивність, м ³ /м ² ·год	2–50	2–50	1–50	2–50	2–50
Максимальна продуктивність, м ³ /год	450	450	410	400	150
Об'єм іоніту, м ³	10–30	10–30	30–100	10–40	5–10

Продовження таблиці 1.1

1	2	3	4	5	6
Ступінь використання обмінної ємкості, %	30–50	30–50	60–80	70–90	40–60
Витрата реагентів, % теоретичної	300–600	150–250	105–110	100–105	110–150
Якість води	Низька	Висока	Висока	Висока	Середня
Можливість переробки розчинів з зависями	+	+	–	–	+

Отже, можна дійти висновку, що у світовій практиці накопичено позитивний досвід промислового освоєння протитечійного іонообмінного знесолення за допомогою технологій різного типу. Усі технології мають приблизно однакові техніко-економічні показники та сприяють значному зниженню витрати води на власні потреби та реагентів на регенерацію фільтрів, що скорочує скидання стічних вод та загальну кількість мінеральних компонентів у них. Зменшується необхідна кількість обладнання та обсяг іонообмінних матеріалів.

Описані конструкції іонообмінних фільтрів використовуються в установках підготовки води для технологічних процесів, води для підживлення для ТЕС, АЕС, очищення рідких радіоактивних відходів і нерадіоактивних скидних вод гідрометалургійних виробництв, а також для переробки концентрованих технологічних розчинів, зокрема гідрометалургійного виробництва.

Фільтри змішаної дії (далі – ФЗД) – це фільтри періодичної дії, які є частково видозміненими вертикальними фільтрами, які завантажують аніоном і катіоном у співвідношенні 1:2, після чого зерна смоли перемішують повітрям. При пропусканні через нього води відбувається глибоке знесолення і знекремнення. Однак для таких фільтрів важко підібрати відповідний гранулометричний склад та підготувати рівномірно перемішану шихту. Неоднорідність шихти призводить до зниження динамічної обмінної ємності та впливає на якість фільтрату.

Апарати з сумішшю катіоніту та аніоніту ФЗД (рис. 1.13) використовують для глибокого очищення малоконцентрованих розчинів (контурні, продувні води, конденсат парових турбін) або для фінішного очищення розчинів після звичайних іонітових установок

(живильна вода АЕС). Вони дозволяють довести вміст солей у розчині до одиниць мікрограмів на літр. При застосуванні звичайних апаратів для отримання такої глибини очищення потрібно 4–6 пар фільтрів з катіонітом та аніонітом. При цьому ФЗД допускають значно більші швидкості фільтрування.

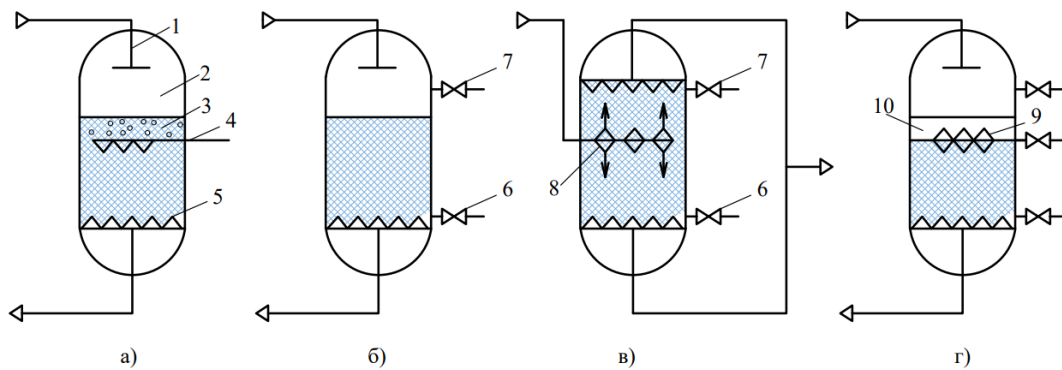


Рисунок 1.13 – Схеми фільтрів зі змішаним шаром іонітів:

а – з внутрішньою регенерацією; *б* – з виносною регенерацією;

в – двопоточний; *г* – із захисним шаром катіоніту

1 – розподільник; *2* – корпус; *3* – змішаний шар; *4* – середній дренаж;

5 – нижній дренаж; *6, 7* – штуцери вивантаження та завантаження смол;

8 – збірно-розподільний пристрій; *9* – розподільник розчину;

10 – шар катіоніту

Зазвичай у ФЗД використовують суміш з катіоніту в Н-формі та аніоніту в ОН-формі, однак в системах підтримання водного режиму першого контуру АЕС, коли потрібно не знесолення, а видалення продуктів корозії та радіонуклідів, застосовуються суміші іонітів у формах $NH_4^+ - OH^-$; $N_2H_5^+ - OH^-$; $K^+ - OH^-$; $K^+ - H_2BO_3^-$.

Існують два основні різновиди ФЗД – з внутрішньою та виносною регенерацією.

У ФЗД з виносною регенерацією шляхом гідроперевантаження (висхідним потоком води) здійснюється видалення всього відпрацьованого іоніту в спеціальний апарат, у якому проводиться поділ суміші на катіоніт і аніоніт, а потім в апарати, в яких проводиться регенерація. Відрегеновані іоніти перемішуються і потім подаються у ФЗД. Оскільки в таких ФЗД очищення здійснюють в одному апараті, оптимізованому для його здійснення, а поділ та регенерацію – в іншому, вони мають значно більші можливості.

Існують кілька типів ФЗД з виносною регенерацією. Найпоширеніший звичайний фільтр (рис. 1.13 б) з верхнім розподільником

і нижнім дренажем, зі штуцерами для гідравлічного завантаження та вивантаження суміші іонітів. У такому ФЗД фільтрація проводиться зверху вниз при швидкостях до 100–150 м/год. Однак такий спосіб регенерації складний та вимагає спеціальної установки.

Є багатопотокові варіанти ФЗД із виносною регенерацією (рис. 1.13, в) [6, 15], у яких в одному корпусі об'єднуються кілька апаратів. У такому випадку показаний двопотоковий фільтр. Одиначна продуктивність таких фільтрів може досягати 2 000–4 000 м³/год.

ФЗД із внутрішньою регенерацією (рис. 1.13, а) містить, крім верхнього розподільника та нижньої дренажної системи, додаткову середню дренажну систему. Оскільки у ФЗД використовується механічна суміш катіоніту та аніоніту, які повинні регенеруватися кислотою та лугом відповідно, то після насичення шару їх суміші необхідно розділити її на складові.

У ФЗД із внутрішньою регенерацією всі операції – іонний обмін, регенерація та промивка смол – здійснюються в одному апараті (рис. 1.13, а). Поділ суміші іонітів проводиться безпосередньо в самому фільтрі, причому після поділу аніоніт розташовується у верхньому шарі, а катіоніт – у нижньому. Загальна висота шару ФЗД зазвичай становить 1 м, причому співвідношення висоти шарів аніоніту і катіоніту становить 1 : 2. Це пояснюється тим, що обидва іоніти повинні виснажуватися одночасно, а обмінна ємність аніоніту менша, ніж обмінна ємність катіоніту. У зв'язку з цим вибирається таке положення середньої дренажної системи, при якому в кінці поділу суміші вона була б на межі між шарами катіоніту і аніоніту. У такому разі регенерація проводиться за рахунок подачі розчину луку зверху, а кислоти – знизу, з одночасним відведенням регенераційних розчинів через середню дренажну систему. Такий точний поділ шару на практиці здійснити важко, тому регенерація у такому фільтрі проходить дещо гірше, ніж у ФЗД з виносною регенерацією. Часу також витрачається більше, проте загалом установка ФЗД виявляється у такому випадку набагато простішою. У ФЗД із внутрішньою регенерацією розчин фільтрується зверху вниз зі швидкістю до 50 м/год. При високих швидкостях можлива поломка середнього дренажу через стиснення шару іоніту. Тому для запобігання цьому явищу пропонується робити середній дренаж рухомим.

Апарат із завислим (псевдозрідженим) шаром іоніту характеризуються тим, що всі його частинки перебувають у безперервному русі відносно одна одної. Такий рух створюється подачею розчину під шар іоніту зі швидкістю, що перевищує швидкість псевдозрідження [22, 33].

Остання залежить від різниці щільностей іоніту та розчину, його в'язкості, розміру частинок смоли тощо. Максимальна швидкість розчину не може перевищувати швидкості винесення дрібних частинок смоли з шару.

Створити завислий шар частинок можна і механічним шляхом, перемішуючи рідину з сорбентом за допомогою повітря, мішалок, вібрації. У цих випадках розчин може рухатися через шар або залишатися нерухомим.

Інтенсивне перемішування шару смоли усуває застійні зони між частинками смоли і робить всю поверхню частинок доступною для масообміну (немає точок торкання та мікростаїїних зон, як у суцільному шарі). Крім того, під час інтенсивного перемішування зменшується товщина нерухомої плівки навколо зерна, що знижує вплив зовнішньодифузійного фактору та в деяких випадках збільшує швидкість процесу сорбції.

Іншою важливою перевагою псевдозрідженого шару є те, що завдяки постійному руху частинок існує можливість переробляти розчини, що містять значні кількості твердих частинок. Крім того, опір псевдозрідженого шару руху рідини незначний.

Конструкції іонообмінних апаратів безперервної та напівбезперервної дії. Класичні прямотечійні іонообмінні апарати з нерухомим шаром смоли, які широко використовуються у водопідготовці для пом'якшення та знесолення води, мають певні принципові недоліки. Це – періодичність роботи апаратів, оскільки через певний час внаслідок насичення іонообмінної смоли їх відключають для проведення регенерації. Під час здійснення регенерації за прямотечійною схемою реагенти використовуються недостатньо повно, тому їх витрати більші. У результаті неповного використання реагентів завантаження іонообмінних фільтрів регенерується лише частково, внаслідок чого спостерігається погіршення ступеня очищення води через підвищений «проскок» іонів [16, 27, 32].

Усунути прості іонообмінні фільтрів та скоротити загальну кількість фільтрів і кількість смоли в іонообмінних апаратах можна за рахунок використання апаратів, в яких іоніт, у міру його насичення вилученими з води іонами, видаляється з робочої зони у зону регенерації і в еквівалентній кількості замінюється раніше відрегенованою смолою.

Відомі іонообмінні апарати безперервної дії зі щільним іонітом та зі слабо розширеним або псевдозрідженим шаром. Для апаратів зі щільним шаром характерна найменша довжина зони масопереносу і, відповідно, загальна висота шару іоніту відносно невелика – така, що не перевищує 3–5 м. У випадку псевдозрідженого шару іоніту довжина зони

масопереносу у 8–10 разів перевищує довжину зони масопереносу в щільному шарі. Тому загальна висота псевдозрідженого шару іоніту в апараті має бути в кілька разів більшою, ніж в апаратах із щільним шаром іонообмінної смоли.

Установки безперервного та напівбезперервного іонного обміну характеризуються тим, що в них кожна технологічна операція проводиться в окремому апараті або виділеній секції апарату, а іоніт безперервно пересувається через ці секції, при цьому його витрата для всіх апаратів однакова (рис. 1.14) [11, 34]. Число апаратів залежить від кількості технологічних операцій, необхідної глибини вилучення та ефективності апаратів на цих операціях.

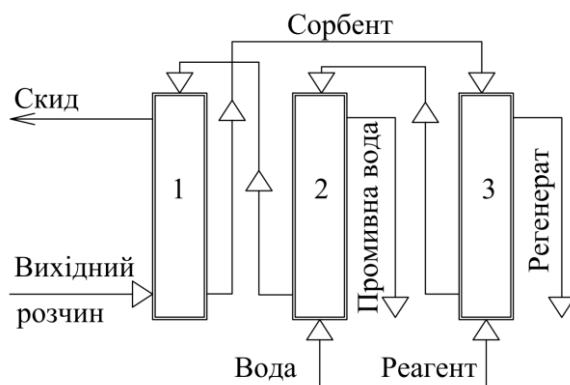


Рисунок 1.14 – Схема установки безперервного іонного обміну:

1 – сорбційний апарат; 2 – промивний апарат;

3 – регенераційний апарат

В апаратах безперервної дії обидві фази подаються і рухаються всередині них безперервно. В апаратах напівбезперервної дії рух іоніту відбувається періодично: при зупинках або реверсуванні руху розчину.

Крім реакційних апаратів, до складу установок іонного обміну безперервної дії (УБД) входить допоміжне обладнання для вимірювання витрат використовуваних розчинів, для дозування і транспортування іоніту, поділу смоли і транспортуючого розчину. Перевагою таких установок, порівняно з установками періодичної дії, є те, що вони дозволяють отримати більш збагачені регенерати, скоротити завантаження смоли та витрати реагентів, промивних вод, а також виробничі площі.

Розміри апаратів іонного обміну безперервної дії вибирають такими, щоб весь іоніт брав участь у процесі. Цим вони вигідно відрізняються від апаратів періодичної дії, в яких у кожен момент часу є шар свіжої (1), працюючої (2) і насиченої (3) смоли, при цьому товщина шарів (1) і (3) значно більша, ніж товщина шару (2). Внаслідок цього завантаження смол в установки безперервної дії у 2–15 разів менше, ніж в апарати періодичної

дії. Оскільки кожен процес проводиться тільки в «своєму» апараті, його тип, конструкція і розміри можуть бути обрані оптимальними.

Зазвичай апарати безперервної дії працюють з протитечею фаз в самому апараті або в їхньому каскаді, що складається з апаратів змішування або прямотечійних.

Протитечійний рух фаз (іонообміної смоли та розчину) в апараті забезпечує підвищення концентраційного напору, що дозволяє у 2–5 разів скоротити необхідний час контакту фаз і додатково зменшити кількість смоли в апараті, а також реалізувати в одному апараті необхідну кількість теоретичних ступенів контакту і відповідно глибину очищення. Протитечія і безперервний рух фаз дозволяють стабілізувати концентрації обробленого розчину та регенерату, краще використовувати ємність іоніту, а також кислоту (луг) на регенерації. У результаті досягається зменшення обсягу відходів, скорочення капітальних та експлуатаційних витрат [27, 29].

Застосування апаратів безперервного іонного обміну дає можливість кардинально вирішити низку головних завдань водопідготовки, а саме:

- проводити іонообмінні процеси за умов, близьких до оптимальних, інтенсифікувати процеси очищення води за рахунок застосування високих швидкостей фільтрування (до 75 м/с);
- суттєво знизити витрати реагентів та відмивної води;
- покращити якість фільтрату;
- знизити капітальні витрати на 20–40 % за рахунок зменшення габаритів фільтрів, будівель і зменшення кількості арматури та іонообмінних матеріалів.

Використання апаратів безперервної дії дозволяє повністю автоматизувати технологічний процес іонообмінного коригування сольового складу води, а отже, покращити умови праці, підвищити продуктивність установки, скоротити чисельність обслуговуючого персоналу.

Основною перевагою процесу безперервного іонообмінного очищення води є безперервне відновлення працездатності іонообмінного матеріалу, що дозволяє за рахунок використання однакових обсягів іоніту отримувати в апаратах безперервного іоннообмінного очищення у кілька разів більшу кількість очищеної води.

Загальним принципом роботи апаратів безперервної дії є те, що іонообмінний матеріал послідовно проходить зони робочої, регенераційної та відмивної частин установки. Різке зменшення обсягу іоніту внаслідок його багаторазового використання при безперервній циркуляції створює умови зниження вартості очищення води.

Апарати напівбезперервної дії працюють у циклічному режимі. Конструкція таких апаратів та їх автоматизація трохи складніша, тому вони розробляються тільки протитечійними, оскільки в цьому випадку досягнуті переваги виправдовують ускладнення конструкції та експлуатації.

Використовуються апарати для безперервного іонного обміну води таких типів: колонні, барабанні, стрічкові, дискові, шнекові тощо. Найбільш поширені апарати колонного типу, які є ефективними та універсальними при розробці різних схем *установок безперервного іонного обміну* (далі – УБІО). Для транспортування іонообмінного матеріалу в УБІО використовують механічні, гідравлічні та пневматичні способи.

Відомо багато різноманітних конструкцій іонообмінних установок безперервної дії, розроблених у нашій країні та за кордоном. Однак внаслідок підвищеного руйнування іонітів від стирання та складності обслуговування багатьох з них у практиці промислового водопостачання ці конструкції отримали обмежене застосування.

Апарати з суцільним шаром іоніту, що рухається. В апаратах з суцільним шаром, що рухається (зазвичай колони) робочий об'єм повністю заповнений іонітом, що забезпечує більший час контакту смоли з розчином, ніж в апаратах з псевдозрідженим шаром. Крім того, у них може проводитись фільтрування розчину з високою швидкістю. Завдяки цьому можливе створення високопродуктивних сорберів. Для цього необхідно розробити методи транспортування іоніту всередині апарату без порушення структури шару, способи безперервної подачі та вивантаження однакового обсягу іоніту, рівномірного розподілу фаз по перерізу великих апаратів, запобігання псевдозрідженню шару тощо. Від того, наскільки повно вирішуються ці питання, залежать ефективність апарату та його експлуатаційні якості.

До недоліків таких апаратів відносяться їх складність і велике завантаження смоли порівняно з апаратами з завислим шаром.

Область застосування апаратів із суцільним шаром обмежується переробкою чистих розчинів або, в крайньому випадку, таких, що містять невелику кількість суспензій.

Серед протитечійних апаратів із суцільним шаром іоніту найпростішими є колони з гравітаційним рухом іоніту. У таких апаратах іоніт подається згори, а розчин знизу (рис. 1.15, а). Відпрацьований іоніт виводиться знизу за допомогою ерліфта (3), в який подається стиснене повітря, або ежектором. Питома продуктивність таких апаратів, щоб уникнути псевдозрідження іоніту, не перевищує $1-5 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{год}$, їх

ефективність різко падає зі збільшенням діаметра, тому вони не застосовуються на практиці.

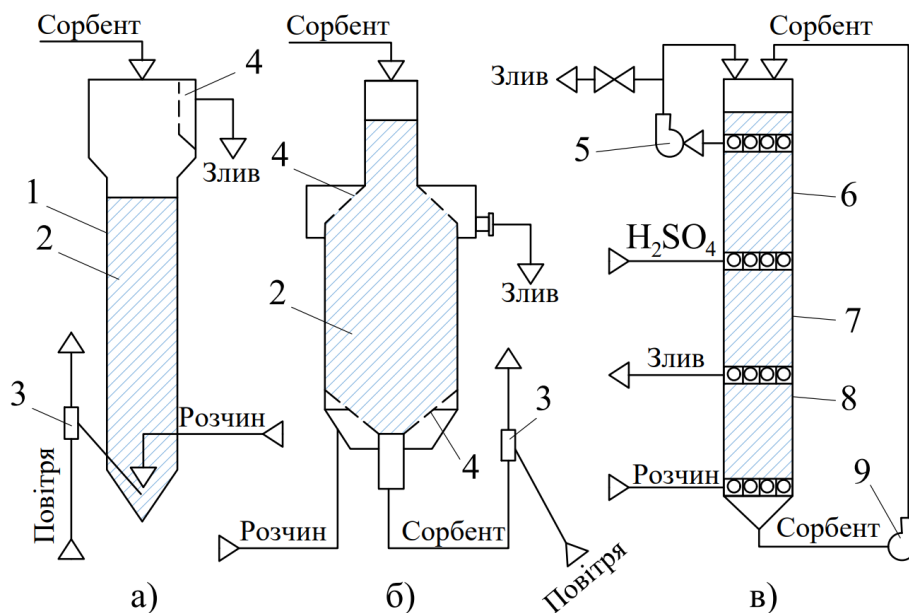


Рисунок 1.15 – Схеми апаратів із суцільним шаром іоніту безперервної дії:

а – з гравітаційним пересуванням шару іоніту;

б – з напірним стовпом іоніту; в – з «гідротараном»

1 – корпус апарату; 2 – шар іоніту (сорбенту); 3 – ерліфт;

4 – дренажні системи; 5 – циркуляційний насос;

6 – зона регенерації; 7 – зона промивки; 8 – зона сорбції;

9 – насос для іоніту

Апарати безперервної дії із примусовим рухом іоніту. З метою збільшення питомої продуктивності апаратів на шар смоли зверху здійснюють додаткове зусилля, що попереджує його псевдозрідження. На рисунку 1.15 (б) показано апарат з таким додатковим зусиллям, що створюється за допомогою напірного стовпа іоніта, на рисунку 1.15 (в) додаткове зусилля створюється за рахунок циркуляції обробленого розчину («гідротараном»). Для створення додаткового зусилля також застосовують механічні пристрої [27, 33].

Застосовуються конструкції апаратів з примусовим безперервним рухом іоніту вгору, назустріч потоку розчину [27]. Для створення такого руху іоніту застосовуються похилі спіралі або порожні шнеки типу гвинта Архімеда. Іоніт (сорбент) в таких апаратах розміщений у нижніх частинах витків спіралі, і його рух відбувається в результаті обертання корпусу апарату. Під час руху порції іоніту перевалюються всередині витків спіралі і, постійно перемішуючись з розчином, повільно піднімаються вгору,

назустріч розчину, що стікає по витках спіралі. Однак слід зазначити, що такі апарати є важкими у виготовленні, вони потребують складного механічного приводу та займають велику площу. Крім того, в апаратах з таким рухом іоніту внутрішній об'єм використовується неефективно

Апарати напівбезперервної дії. Значно простіше організувати періодичне пересування іоніту, тому створено велику кількість різних апаратів такого типу, багато з яких застосовуються у промисловості.

Одним із найбільш досконалих за конструкцією дотепер залишається апарат, розроблений на початку 60-х років фірмою «Асахи» (Японія). Апарати «Асахи» мають дуже високі техніко-економічні показники: швидкість руху 50–150 м/год, кількість смоли у 3 рази менша та менший об'єм апаратів у 2–3 рази тощо [11, 22, 27].

У процесах водопідготовки експлуатуються сорбційні апарати діаметром до 2 м та продуктивністю до 240 м³/год.

Недоліком апарату *Асахи*, як і більшості інших напівбезперервних апаратів, є велика кількість керованих клапанів, складність конструкції та схеми керування. Апарати «Асахи» випускаються за ліцензією у США та у Франції, де вони зазнали деякої модифікації. На основі цих апаратів розроблено фільтри безперервної дії зі змішаним шаром іонітів. Такі установки безперервного іонного обміну (далі – УБІО) складаються з кількох іонообмінних колон, що обслуговуються двома регенераторами (один – для катіоніту, другий – для аніоніту), а також з розділово-промивної колони для виведення суспензії та поділу іонітової суміші з необхідними мірними та змішувальними бункерами, регуляторами витрати рівня, насосами-дозаторами кислоти та лугу. Процес автоматизований за допомогою реле часу та керованих клапанів. Відмінною особливістю цієї установки є наявність розділово-промивної колони та поєднання процесів регенерації та відмивки в одній колоні. Технологічний процес у колоні сорбції відбувається у гідравлічно стисненому шарі, а в інших – у псевдозрідженому шарі.

Недоліками установок безперервної дії зі змішаним шаром іонітів є труднощі регулювання висоти шару іонітів у розподільчій колоні, закупорювання сіток збірно-розподільчих пристроїв та періодичність подачі фільтрату. В апаратах виникають великі перепади тиску, поштовхи та гідравлічні удари. Незважаючи на ці недоліки, установки дають можливість отримати воду високої якості за малих експлуатаційних та капітальних витрат.

1.4 Методи розрахунку іонообмінних фільтрів

Основне завдання опису та розрахунку іонообмінного процесу з практичного погляду – це визначення просторово-часового розподілу сорбованих та десорбованих іонів між іонітом та розчином при проходженні рідкої фази через нерухомий шар іоніту. Зазвичай це завдання зводиться до більш простого – знаходження часу захисної дії шару іоніту до «проскокової» концентрації та визначення вихідної кривої іонного обміну [27].

У типовій задачі іонообмінного очищення розчину до заданої глибини c_i (наприклад, пом'якшення або знесолення води) мета розрахунку обмежена визначенням об'єму очищеного розчину початкової концентрації c_0 , нерухомим шаром іоніту заввишки L , перерізом S і ємністю E при різних зерненнях іоніту та швидкостях потоку розчину v [16].

Для динаміки поглинання речовини з розчинів та газів нерухомим шаром сорбенту, у тому числі і іонітами, емпіричні закономірності були встановлені значно раніше за теоретичні. Накопичений експериментальний матеріал дозволив сформулювати фізичну модель динаміки сорбції в нерухомому шарі, яка є загальноприйнятою і називається моделлю фронтального відпрацювання шару [35]. При вивченні динаміки сорбції газів Н. А. Шиловим було встановлено, що динамічна сорбція призводить до утворення стаціонарного фронту сорбційної хвилі [6].

В основу розрахунку процесів та апаратів іонообмінної технології покладено теоретичні уявлення щодо теорії динаміки адсорбції [29, 34]. Виділяють рівноважні та нерівноважні ізотермічні моделі динаміки сорбції. Перші з них передбачають встановлення миттєвої локальної міжфазної рівноваги в кожній ділянці шару. У роботах [16, 36] розглянуті рівноважні моделі адсорбції без урахування і з урахуванням поздовжнього перемішування рідкої фази. В останньому випадку математичний опис процесу містить наступні рівняння [16]:

рівняння матеріального балансу:

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

рівняння ізотерми сорбції:

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

Початкові умови: $\bar{C}(x,0) = 0$, ($\tau = 0$), $C(x,0) = C_0$,

де D_l – коефіцієнт поздовжньої дифузії;

C, \bar{C} – концентрації компонента в розчині та іоніті;

τ – час від початку дослідження;

x – координата висоти шару.

Отримані точні рішення (1.10)–(1.11) для лінійної ізотерми адсорбції. Однак ці рішення є досить складними та практично не використовуються для розрахунків [36, 40].

До рівноважних моделей відноситься пошарова модель динаміки іонного обміну, розроблена Сенявіним та ін. Пошаровий метод є універсальним методом розрахунку іонообмінних апаратів [27]. Сутність цього методу полягає у заміні безперервного розподілу концентрацій у шарі та в розчині дискретними. З цією метою завантаження фільтра (апарата з щільним шаром) розбивають на кінцеві шари з кількістю іоніту в одному шарі Δm , а розчин, що надходить на вхід, – на кінцеві порції $\Delta \varphi$. При контакті порції p з шаром S розраховується рівновага між твердою та рідкою фазами відповідно до рівняння ізотерми. А разом із рівняннями балансу:

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

отримують замкнену систему рівнянь, яка вирішується за таких початкових та граничних умов:

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

Кінетичний фактор враховується вибором значення Δm .

Таким чином, для кожного шару S і порції p задача динаміки полягає у вирішенні нелінійної системи $2n$ алгебраїчних рівнянь щодо $C_i(S, p)$ та $a_i(S, p)$, яка може бути зведена до рівняння з одним невідомим, вирішуваному на ЕОМ ітераційним методом [41]:

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

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

де C_0 – сумарна вихідна концентрація іонів у розчині;

K_{ij} – константа обміну іона i на іон j ;

$\Delta \varphi$ – обсяг однієї порції;

Δm – кількість іоніту в одному шарі;

$a_i^{S,p}$ – концентрація іонів в S -шарі, при проходженні p -порції;

z_i – заряд іону.

Пошарова модель нині є єдиним способом розрахунку конкретних технологічних завдань іонного обміну сумішшю [15, 16]. Вона враховує багатокомпонентність суміші, можливість розрахунку на не повністю регенерованому фільтрі і змінній концентрації на вході. За допомогою пошарового методу можна отримати вихідні криві та криві розподілу концентрації речовини за шаром сорбенту [43]. Проте, в основу теорії пошарового методу розрахунку закладено рівноважний принцип. Насправді у межах цього методу облік кінетики процесу здійснюється у неявній формі – за допомогою вибору висоти «шару» [29, 42, 43]. Кузьмініх [44, 46] так само вважає за доцільне відмовитися від пошарового розрахунку рівноважного принципу, що міцно увійшов у теорію, оскільки не відображає основні фізико-хімічні особливості процесу обміну. Також слід зазначити, що пошарова або тарілкова модель, яка є за формою рівноважною, фактично використовується для опису нерівноважних динамічних процесів, що вкрай неприпустимо [47].

До основних недоліків моделей рівноважної динаміки адсорбції слід віднести відсутність урахування кінетичних закономірностей іонного обміну, які зазвичай істотно впливають на динамічний процес в іонітовому фільтрі.

Відомі роботи сучасних вчених, у яких автори розробили нерівноважну модель процесу фільтрації для будь-яких завантажень, що описує механізм масопереносу [48, 49]. Однак для опису іонообмінних процесів ця модель не набула широкого поширення.

Процес іонного обміну проходить п'ять послідовних стадій, а саме: 1) дифузію іона, що сорбується з розчину через плівку рідини до поверхні частинки іоніту; 2) дифузію іона, що сорбується від поверхні частинки іоніту до деякої точки її обсягу, в якій відбувається обмін; 3) хімічну реакцію обміну іонів у частинці іоніту; 4) дифузію іона, що десорбується всередині частинки іоніту; 5) дифузію іона, що десорбується через плівку рідини в ядро потоку рідкої фази.

Сукупність всіх стадій іонного обміну розглянуто в [27, 52]. При цьому виникає низка труднощів математичного характеру. У зв'язку з цим зазвичай вдаються до спрощень, використовуючи відомий кінетичний принцип лімітуючої стадії, згідно з яким швидкість процесу, що відбувається в кілька послідовних стадій, визначається швидкістю найбільш повільної з них.

Залежно від того, яка з наведених стадій визначає швидкість іонообмінного процесу, розрізняють хімічну, внутрішньо-, зовні та змішано-дифузійну кінетику. Для наближеної оцінки лімітуючої стадії швидкості іонного обміну застосовують критерії Біо, Гельферіха та Туницького [29].

Одним з найбільш надійних експериментальних методів визначення лімітуючої стадії процесу є метод переривання або кінетичної пам'яті. Детальний опис даного методу, а також інших методів визначення кінетичного механізму та виявлення лімітуючої стадії процесу наведено у роботах [27, 29].

У сорбційних процесах визначальне значення мають так звані поздовжня, зовнішня і внутрішня дифузії [27]. Поздовжня дифузія є звичайним процесом перенесення речовини вздовж шару сорбенту.

Рівняння зовнішньо-дифузійної кінетики [43]:

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

де β – зовнішній коефіцієнт масопереносу;

C_i^* – рівноважна концентрація іона i в розчині, що межує з поверхнею іоніту.

Рівняння внутрішньо-фузійної кінетики [43]:

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

де $\bar{\beta}$ – внутрішньо-дифузійний коефіцієнт масопереносу;

\bar{C}_i^* – рівноважна концентрація іона i у зерні іоніту.

Рівняння (1.14) та (1.15) засновані на так званій концепції рушійних сил теорії масопереносу, згідно з якими визначальним у процесі зміни концентрації речовини є ступінь відхилення її від рівноваги [17, 18].

Кінетику обміну при очищенні води в різних шарах катіоніту і аніоніту, що полягає в пропусканні через іоніт розведеного розчину, можна описувати як зовнішньо-дифузійну, а кінетику під час регенерації колон, що проводиться концентрованими розчинами реагентів, – як внутрішньо-дифузійну. Для іонного обміну за зовнішньо-дифузійним механізмом кінетичний коефіцієнт визначається за формулою [27, 41, 43]:

$$\beta = 9 \cdot 10^{-3} \cdot \alpha \frac{v^{0.53}}{d_3^{1.47}}, \quad (1.16)$$

де α – коефіцієнт, що характеризує іони, які обмінюються;

v – лінійна швидкість;

d_3 – діаметр зерна.

Для внутрішньо-дифузійної кінетики коефіцієнт визначається за формулою:

$$\bar{\beta} = \frac{4\pi^2 \bar{D}}{d_3^2}. \quad (1.17)$$

У роботах [52, 53] розглянуті математичні моделі апаратів витіснення з нерухомим шаром іоніту, в яких як рівняння кінетики використано рівняння зовнішньо-дифузійного масопереносу. Математичний опис процесу включає такі рівняння:

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

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

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

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

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

де v – швидкість течії рідини;

x – довжина шару іоніту у фільтрі;

C, \bar{C} – концентрації сорбованого іону в рідині та іоніті на одиницю об'єму шару;

β – кінетичний коефіцієнт.

Рівняння (1.21) та (1.22) характеризують граничні умови. Отримані чисельні рішення системи (1.18)–(1.20) – у широкому діапазоні зміни константи рівноваги для випуклих ізотерм.

Асимптотичне рівняння вихідної кривої у разі стаціонарного фронту, що охоплює всі області кінетики, запропоновано В. А. Кузьмінім [27]:

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

де V – об'єм розчину, очищеного до заданого проскоку іон-домішки у фільтраті;

K – коефіцієнт рівноваги;

E – повна обмінна ємність колонки;

C_0 – концентрація іон-домішки у розчині, що подається;

u – швидкість потоку;

\bar{D} – коефіцієнт внутрішньої дифузії речовини у зерні іоніту;

$F = C/C_0$ – концентраційне відношення;

η – критерій подібності за сукупністю визначальних параметрів процесу;

$\theta = (K - 1)n_0$ – критерій подібності, що характеризує крутизну ізотерми обміну.

Зробивши зіставлення рівняння (1.23) і рівняння Шилова, можна зрозуміти їх фізичний сенс. За своїм фізичним змістом значення kL відповідає величині $\frac{KE}{(1+\theta)C_0}$, а величина $\frac{Ur_0^2}{12D} (\theta, \eta, F)$ – величині τ_0 у рівнянні Шилова [27, 29, 40].

Г. В. Славінська досліджує можливості прогнозування форми вихідної кривої для аніоніту за асимптотичним рівнянням (1.20) при зміні концентраційно-гідродинамічних умов проведення процесу. Щоб використовувати рівняння (1.23) для знаходження значень B_i , η , θ , β , необхідно попередньо отримати вихідну криву при деяких середніх значеннях величин c та u . Таку криву називають базовою.

Відомі й інші моделі для розрахунку вихідної кривої іонного обміну [44–48]. Аналітичні рішення з урахуванням змішано-дифузійного механізму процесу отримані авторами, які при математичній постановці завдання припустили, що концентрація вихідного розчину є довільною функцією часу. В. А. Кузьмініх та В. П. Мелешко запропонували пошаровий розрахунок адсорбційної колонки. Математична модель будується за відсутності поздовжнього перемішування для випадку змішано-дифузійного контролю та нелінійної ізотерми сорбції на прикладі поділу двох іонів із суміші.

Великий інтерес становлять динамічні моделі багатоконпонентних сумішей [49–53]. Загальна система динаміки обміну суміші іонів

складається з рівнянь матеріального балансу, рівнянь кінетики та ізотерми. Узагальнене аналітичне рішення таких систем диференціальних рівнянь неможливе. Для чисельних розрахунків із застосуванням ЕОМ подібне завдання також становить великі труднощі.

Розв'язання задачі динаміки сорбційних процесів може здійснюватись також чисельними методами [54, 55].

На підставі різних математичних моделей у технології водопідготовки вирішують різноманітні завдання, зокрема здійснюють розрахунок індивідуальних фільтрів; дають оцінку технологічним залежностям під час іонування води; оптимізують окремі стадії знесолення та повні технологічні схеми як для однокомпонентних, так і багатокомпонентних систем; при повній та частковій регенерації іонітів, при цьому як на стадії експлуатації, так і при проектуванні установок [56–60]. При цьому розробники методів розрахунку, зазвичай, використовують власний банк даних, якого позбавлені потенційні користувачі.

Перспективним напрямом розробки розглянутих математичних моделей є раціональне поєднання аналітичних та чисельних методів розрахунку. При інженерних розрахунках дуже складні моделі мало прийнятні, для практичних розрахунків необхідне спрощення моделей, які забезпечують необхідну точність обчислень.

1.4.1 Загальна характеристика інженерних методів розрахунку іонообмінних фільтрів водопідготовки

На практиці користуються інженерними розрахунками на основі рівняння Шилова Н. А. [27, 34], яке встановлює зв'язок між часом захисної дії шару та його висотою:

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

де k – коефіцієнт захисної дії шару;

L – довжина шару;

τ_0 – втрачений час захисної дії шару.

На сьогодні запропоновано різні варіанти рівняння Н. А. Шилова для розрахування іонообмінного пом'якшення чи демінералізації води [11, 16].

За [16] рівняння до розрахування процесу пом'якшення має вигляд:

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

Для процесу знесолення:

$$T_{Na} = \frac{E_{раб}^{Na} \cdot H}{v \cdot (Ж + c_{Na})} - 0.025 \cdot d_3^2 \ln \cdot (Ж_o + c_{Na}), \quad (1.26)$$

де T – тривалість міжрегенераційного періоду, год;

$E_{полн}$ – повна обмінна ємність катіоніту (г-екв/м³), що визначається за заводськими паспортними даними.

$$E_{раб}^{Na} = a_{Na} \cdot \beta_{Na} \cdot E_{полн} - 0.5 \cdot q \cdot Ж_{o.мх}, \quad (1.27)$$

де a_{Na} – коефіцієнт ефективності регенерації фільтра;

β_{Na} – коефіцієнт, що враховує зниження обмінної ємності катіоніту щодо Ca²⁺ і Mg²⁺ внаслідок часткового затримання катіонів Na⁺;

q – питома витрата відмивної води, м³/м³;

$Ж_{o.мх}$ – загальна жорсткість вихідної води, г-екв/м³;

C_{Na} – концентрація натрію у вихідній воді, г-екв/м³;

H – висота шару фільтра, м;

v – швидкість фільтрування, м/год;

d_3 – діаметр зерна катіоніту, мм.

За цими рівняннями можна розраховувати ємність шару та швидкість фільтрування, а також необхідну сумарну площу робочих фільтрів. Рівняння Н. А. Шилова покладено в основу розрахунку іонітних фільтрів у процесах водопідготовки [11, 27].

Теоретичні уявлення про динаміку іонного обміну в сукупності з обробленими експериментальними даними дозволили отримати А. А. Громогласову розрахункове рівняння для вихідної кривої іонування на катіоніті КУ-2-8, що має вигляд

$$\tau = \frac{h_{сл}}{v\beta} - \frac{-\ln \varphi - 1}{0.92 \cdot v^{0.5} d_3^{-1.5} \cdot \beta^{0.5}}, \quad (1.28)$$

де τ – час фільтрування до заданого значення проскоку, год;

v – швидкість фільтрування, м/год;

d_3 – діаметр зерна катіоніту, мм;

$h_{сл}$ – висота шару катіоніту, м;

$\varphi = C_\phi / C_0$; $\beta = C_0 / q_0$;

C_0 і C_ϕ – концентрації іонів відповідно вихідна та у фільтраті;

q_0 – концентрація іонів, сорбованих одиницею об'єму катіоніту.

Метод технологічного розрахування іонітового фільтра на основі рівняння Н. А. Шилова запропонований А. В. Перловим та І. А. Легенченком.

Зазначені методи розрахування побудовані на основі загальної теорії Н. А. Шилова та повторюють рівняння (1.24). Однак жоден з наведених методів не дозволяє точно визначити параметри, тобто врахувати фактори, які впливають на формування робочої зони і розподіл концентрації компоненту, що поглинається всередині цієї зони.

Загальний аналіз інженерних методів розрахування процесу іонного обміну та їх порівняльна оцінка представлені у [27]. Основні інженерні методи розрахування процесу іонного обміну такі:

- методи, що базуються на балансових співвідношеннях;
- методи із застосуванням основ масообмінних процесів;
- методи, що допускають існування стаціонарного сорбційного фронту.

Сучасні інженерні методи розрахування повинні виконуватися з обов'язковим застосуванням засобів обчислювальної техніки та ґрунтуватися на тому, що математичний апарат не має бути надто складним, за одночасного обліку кінетики та статички [27, 29, 30, 56].

Найбільш універсальними вважаються масообмінні методи [29, 30, 57]. Їх використання обумовлено хорошим фізичним описом масообмінних процесів, зокрема сорбції. При розрахунку сорбційних (іонообмінних) апаратів за цим методом використовуються такі поняття, як «теоретичний ступінь зміни концентрації» та «число одиниць переносу» (далі – ЧОП). Насправді цей метод зводиться до знаходження висоти еквівалентного теоретичного ступеня (далі – ВЕТС) чи висоти одиниці перенесення (далі – ВОП) [27].

При використанні цього методу необхідно враховувати вид рівноважної залежності та робочої лінії [29, 34, 57]. Такий графічний спосіб розв'язання сорбційних завдань дозволяє уникнути громіздких обчислень [27]. Робоча лінія виражає матеріальний баланс по потоку речовини та її становище не зв'язано з формою ізотерми. На розташування робочої лінії впливає напрямок руху фаз, різні структурно-конфігураційні комплекси (далі – СКК). Для всіх СКК висновок рівняння робочої лінії базується на матеріальному балансі, що зв'язує шість величин: два потоки фаз і чотири концентрації.

В умовах роботи іонообмінних колон процес сорбції протікає у нерівноважних умовах. Розмір відхилення від рівноваги характеризує рушійну силу процесу [27, 40, 57]. Рушійна сила процесу визначає області протікання процесу та кількість переданої речовини. В іонному обміні вираз $\Delta \bar{C}_{cp}$ середньої рушійної сили можливий мовою будь-якої фази – твердої чи рідкої [29, 30, 34].

Основне рівняння масопередачі для іонного обміну, залежно від вираження рушійної сили, запишеться у вигляді [34]:

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

Середня рушійна сила визначається за рівнянням [34, 57]:

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

Інтеграл у рівнянні (1.27) називається числом одиниць переносу та визначається графоаналітично [29].

Для технічних розрахунків у межах одного ступеня [27, 29]

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

У випадку лінійної ізотерми середня рушійна сила розраховується як середньологарифмічна величина:

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

Ця формула застосовна і для розрахунку середньої рушійної сили для одного ступеня, оскільки вважається, що у його межах ізотерма лінійна [27].

Застосування масообмінних методів розрахунку пов'язане з урахуванням гідродинамічних моделей структури потоків [56, 57]. Під структурою потоків розуміють сукупність різних показників, що описують гідродинамічний стан системи [34, 40]. Під час розрахунку користуються ідеалізованими моделями структур потоків [27, 39, 40].

За допомогою масообмінних методів можуть бути визначені параметри рівняння Н. А. Шилова. При розрахунку апарату з нерухомим шаром використовують поняття середнього ступеня насичення сорбенту в зоні масопередачі $\varphi \cdot \bar{C}_p$, що дорівнює:

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

де C_0 , $0C_{np}$ – вихідна та проскокова концентрація вхідного розчину та фільтрату, мг-екв/л.

Масообмінні методи набули великого поширення для розрахунків апаратів з протічійним рухом фаз і завислим шаром. Цим розрахункам присвячено велику кількість робіт [34, 59].

За допомогою ізотерми та робочої лінії може бути використаний графічний метод побудови концентраційної кривої в сорбенті. Однак отриманий концентраційний профіль не враховує реальних умов [27].

При розрахунку протитечійних апаратів та апаратів з псевдозрідженим шаром необхідним є введення динамічної ізотерми або псевдорівноважної кривої. Ця крива ближча до реальних умов роботи колон у динамічних умовах і тому використання залежності $a_{дин} = f(c)$ для інженерних розрахунків іонообмінних апаратів краще [27]. Г. М. Вольдман при обговоренні методики розрахунку числа ступенів у протитечійному апараті вказує на те, що співвідношення концентрацій речовини в іоніті \bar{C} та розчині C визначається: по-перше – рівноважним співвідношенням $\bar{C}_p = f(C)$, а по-друге, – ступенем наближення до рівноваги, що досягається $\alpha = \bar{C} / \bar{C}_p$, так що

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

З поняттям кінетичної чи псевдорівноважної кривої пов'язане поняття реальних ступенів [39, 57], і навіть ефективності ступеня за Мерфрі [40]. Однак у більшості досліджень при розрахунку динамічної ізотерми або псевдорівноважної кривої для протитечійних апаратів ця крива не використовується для опису нерівноважних умов іонного обміну в апаратах з нерухомим шаром, відсутня також методика розрахунку [27].

1.4.2 Застосування ЕОМ для розрахунку іонообмінних процесів водопідготовки на основі наявних алгоритмів

Використання засобів обчислювальної техніки у процесах водопідготовки передбачає розробку комп'ютерних програм при плануванні, проведенні та обробці результатів експериментів, а також при проектуванні іонообмінних апаратів на основі теоретичних уявлень про процес [27, 59, 60].

У роботі [55] виділено основні процеси, що потребують формування математичної моделі (сорбція, регенерація та відмивання іоніту від продуктів регенерації і надлишку регенераційного розчину) та складено математичні моделі процесів, що відбуваються в іонообмінному фільтрі.

У роботах [54, 55] автори наводять методики вирішення практичних завдань у галузі водопідготовки та водного режиму теплових та атомних електростанцій з докладним описом етапів постановки задачі, побудови математичної моделі, розробки алгоритму та складання програми.

Наводиться програма для розрахування двоступінчастої іонітної водопідготовчої установки. Головним завданням програми є розрахунок кількості фільтрів, їх діаметра для кожного ступеня, без урахування картини сорбції у самих фільтрах, а також без урахування кінетики. Ці програми не вирішують головних сорбційних завдань, а саме: прогноз форми вихідної кривої та розподіл речовини за шаром сорбенту.

У [54, 60, 61] надана загальна характеристика пакету розрахункових методик водопідготовки в середовищах Mathcad і Excel. Наводяться програми до розрахування найважливіших показників води, кривої титрування, добутоків розчинності деяких хімічних сполук. Запропоновано програми для розрахунку процесу іонного обміну. Також згадується про програму, що генерує анімаційні кліпи, що ілюструє процес загострення або розмивання фронту фільтрування залежно від виду ізотерми адсорбції фільтруючого матеріалу. На основі закладеного алгоритму будується фронт фільтрування та вихідна крива іонітового фільтра, вирішується диференціальне рівняння приватних похідних методом характеристик.

Варто зазначити, що сьогодні для прогнозу форми вихідної кривої та розв'язання завдань водопостачання запропоновано пошаровий метод, на його основі розроблено комплекс програм [61].

За фізичною природою пошарова модель є рівноважною [16], але комп'ютерна реалізація зазначеного методу забезпечує не тільки розрахунок фільтра, але й графічне візуальне уявлення результатів розрахунку [56]. Використання зазначеного комплексу програм для розрахунку процесу хімводоочищення, з урахуванням недоліків пошарової моделі, пояснюється відсутністю інших доступних методів прогнозу форми вихідної кривої та фронту сорбції.

У наведеному розділі проаналізовано сучасні методи моделювання та розрахунку іонообмінних процесів в апаратах із нерухомим шаром; надано загальну класифікацію методів розрахунку іонообмінних процесів; виконано аналіз розрахункових методик з розрахунку іонообмінних апаратів із застосуванням ЕОМ. Зазначено, що сучасні інженерні методи розрахунку іонообмінних процесів водопідготовки повинні виконуватися з обов'язковим застосуванням засобів обчислювальної техніки та ґрунтуватися на доцільності – математичний апарат не має бути надто складним, за одночасного обліку кінетики та статички. Однак для визначення раціональних робочих параметрів Na-катіонітових фільтрів у процесі їх експлуатації на сьогодні немає будь-яких чітких вказівок і немає відповідних методик. Тому розробка методу розрахунку раціональних робочих параметрів Na-катіонітових фільтрів у процесі їх експлуатації та

підвищення ефективності роботи цих установок у замкненій системі водопостачання за рахунок скорочення води та реагентів на власні потреби є актуальною. Крім того, розвиток програмних продуктів та впровадження засобів обчислювальної техніки для автоматичного виконання необхідних розрахунків у водопідготовці сприятиме впровадженню засобів автоматизації, що також суттєво дозволить знизити експлуатаційні витрати ВПУ.

1.5 Зменшення обсягу та переробка стічних вод На-катионітових фільтрів

Аналіз методів та обладнання для водопідготовки на підприємствах теплоенергетики показав, що отримання великих обсягів знесоленої та пом'якшеної води стабільного складу можливе тільки із застосуванням іонного обміну. Відносно простий і надійний метод іонного обміну має достатній запас стійкості, забезпечує задану якість очищеної води, але має і суттєвий недолік, пов'язаний з необхідністю застосування солей, кислот та лугів для регенерації іонообмінних смол.

Під час регенерації та відмивки катионітових фільтрів ВПУ утворюються скидні води. Їх склад формується в результаті протікання обмінних реакцій між виснаженим завантаженням і відповідною регенеруючою речовиною. Основними компонентами стічних вод цього типу є речовини, що утворюються в результаті обмінних реакцій, а також надмірна кількість регенеруючої речовини. Наявність інших компонентів, присутніх зазвичай у вигляді домішок, визначається їх вмістом у регенерувальній речовині та воді, що використовуються для приготування регенераційного розчину та відмивки фільтрів.

Систематичне скидання засолонених стічних вод у водойми та водотоки обмежує можливості використання природних джерел та збільшує витрати на очищення води з цих джерел, а також викликає своєрідну ланцюгову реакцію поступового зростання сольових скидів, що прискорюється. Важливим є й економічний бік цього питання, оскільки знешкодження та переробка стоків ВПУ пов'язані з великими додатковими витратами.

У зв'язку з цим постійно ведуться розробки щодо зменшення кількості сольових скидів від установок хімічної підготовки води, розробляються ефективні методи та схеми обробки стічних вод, які дозволяють скоротити скидання стічних вод та солей у каналізаційну мережу й відповідно у водні об'єкти.

На більшості підприємств теплоенергетики для пом'якшення води застосовують Na-катіонітові фільтри. Процес Na-катіонування може бути як одноступеневим, так і двоступеневим. На першому ступені Na-катіонування жорсткість води знижується до 0,1 мг-екв/л, а на другому – до 0,01 мг-екв/л.

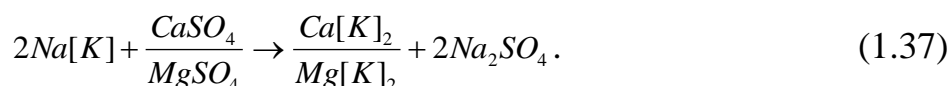
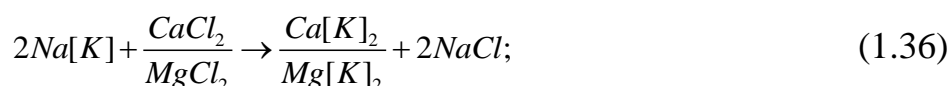
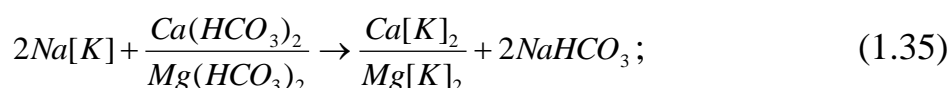
На Na-катіонітові фільтри надходить вода, що пройшла попереднє очищення.

Процес обробки води на Na-катіонітових фільтрах складається з таких послідовних операцій:

- 1) фільтрування води через шар катіоніту у фільтрах першого або другого ступенів до моменту досягнення гранично допустимої жорсткості фільтрату (швидкість фільтрування в межах 10-25 м/год);
- 2) розпушування шару катіоніту висхідним потоком води;
- 3) спуск водяної подушки на катіоніт, щоб уникнути розведення регенеруючого розчину;
- 4) регенерація катіоніту фільтруванням через нього розчину кухонної солі (швидкість фільтрування 3-5 м/год);
- 5) відмивка катіоніту.

При фільтруванні жорсткої води через шар катіоніту в результаті іонного обміну іони Ca^{2+} , Mg^{2+} , що перебувають у воді, та інші катіони поглинаються катіонітом, а замість них в розчин переходять іони Na^+ , що раніше містилися в катіоніті.

Під час обробки води на Na-катіонітових фільтрах (рис. 1.16) [5, 6, 8] іони кальцію та магнію поглинаються іонітом, а у воду переходять іони натрію. Відбуваються реакції взаємодії зарядженого Na-катіоніту з солями, що містяться у вихідній воді:



де [K] – радикал катіоніту, складної високомолекулярної сполуки, що не розчиняється у воді.

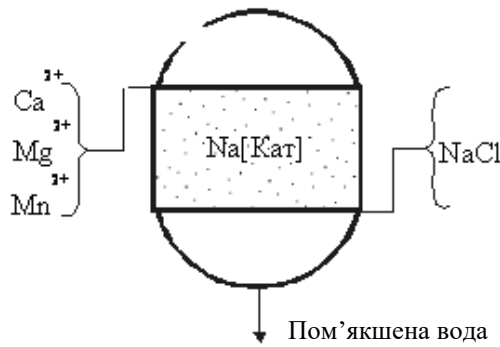


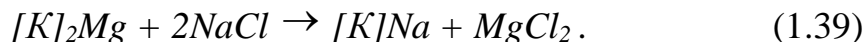
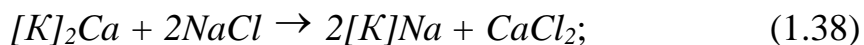
Рисунок 1.16– Схема роботи Na-катионітового фільтра

У процесі фільтрування катіоніт (іонообмінна смола), поступово насичуючись солями жорсткості (катионами кальцію і магнію), через певний час втрачає здатність пом'якшувати воду, що призводить до «проскоку» іонів та підвищення жорсткості фільтрату. Це виснаження катіоніту відбувається пошарово. Спочатку насичуються кальцієм і магнієм верхні шари Na-катионіту, втрачаючи при цьому свою поглинальну здатність. Далі катионами Ca^{2+} і Mg^{2+} насичуються наступні шари нижче. Таким чином, процес пом'якшення поступово переходить у нижню частину фільтра, а через верхній шар виснаженого катіоніту жорстка вода проходить майже без змін хімічного складу. Як тільки нижня межа «зони пом'якшення» збігається з нижньою межею завантаження катіонітового матеріалу, в пом'якшеній воді починає підвищуватися жорсткість внаслідок проскоку катіонів жорсткості (понад 200 мкг-екв/л – на фільтрах I ступеня та 500 мкг-екв/л – на фільтрах II ступеня). Na-катионіт вичерпався, і для відновлення пом'якшувальної здатності його необхідно піддати регенерації.

Оскільки реакції іонного обміну зворотні, є можливість, обробляючи насичений іоніт розчином, що містить іони Na^+ у високій концентрації, витіснити з нього сорбовані іони і відновити його сорбційну (поглинальну) здатність. Після насичення смоли фільтри з працюючого стану переходять на режим регенерації, при якому катіоніти обробляються регенераційними розчинами.

Відновлення пом'якшувальної здатності виснаженого Na-катионіту, або так званій процес регенерації, здійснюється шляхом пропускання розчину кухонної солі (NaCl), що містить катіони натрію, через шар виснаженого катіоніту. При цьому внаслідок відносно великої концентрації Na^+ у регенераційному розчині солі NaCl вони витісняють з катіоніту раніше поглинені іони Ca^{2+} і Mg^{2+} , які переходять у розчин. Катіоніт збагачується катионами натрію і знову отримує здатність пом'якшувати жорстку воду.

При цьому протікають такі реакції:



Регенерація іонітів проводиться пропусканням концентрованого регенераційного розчину через матеріал у тому напрямку, в якому йде його насичення (прямотечійна або паралельнотечійна), або в протилежному (протитечійна регенерація).

При прямотечійній регенерації, у міру просування регенерувального розчину по висоті шару виснаженого іоніту, концентрація іона, що регенерує, в розчині знижується, а іону, який витісняється, – збільшується, що призводить до необхідності істотного збільшення надлишку регенерувальної речовини. Незважаючи на це, у зв'язку з техніко-економічними та екологічними показниками, надлишок регенерувального агенту обмежується, що призводить до неповного відновлення обмінної ємності іонітів та відповідного несприятливого розподілу іонів у шарі регенованих іонітів.

Зазвичай регенерацію іонообмінних фільтрів здійснюють за протитечійною схемою. Процес протитечійної регенерації відбувається інакше. При цьому оброблювана вода та регенерувальний розчин рухаються у протилежних напрямках. У цьому випадку концентрований регенерувальний розчин спочатку зустрічається з шарами смоли малонасиченими іоном, що мінімально сорбується, тому витіснення проходить у сприятливих умовах.

Операція розпушувальної промивки має проводитися з метою усунення ущільнення маси катіоніту, що злежалася, і тим самим забезпечення більш вільного доступу регенераційного розчину до зерен катіоніту. Крім того, при цьому здійснюється видалення з фільтра завислих частинок, що накопичуються в шарі катіоніту, вносяться недостатньо освітленою пом'якшувальною водою і розчином кухонної солі, а також утворюються внаслідок поступового руйнування катіоніту в процесі експлуатації фільтра.

Розпушування катіоніту здійснюється водою, що надходить самопливом з вище розташованих баків.

У каналізацію скидаються стічні води, що утворюються протягом перших 20 хв (так звані «солі гіркоти»). Решта відмивної води збирається в баки промивної води і потім повторно використовується для розпушування при черговій регенерації Na-катіонітових фільтрів.

Таким чином, сіль $NaCl$ становить більшу частину (75 %) солей у відпрацьованих регенераційних розчинах Na -катионітових фільтрів.

Вивченню способів утилізації сольових стічних вод Na -катионітових фільтрів та можливості їх повторного використання з метою зменшення витрат реагентів на регенерацію та скорочення скидання відпрацьованих регенераційних розчинів присвячено більшість робіт з удосконалення технології Na -катионування [62–67].

Скорочення кількості сольових скидів може бути досягнуто шляхом удосконалення технологічних схем підготовки води і повторного використання стоків у циклі водопідготовки, а також за рахунок вживання інших способів очищення води, при яких утворюється менша кількість стічних вод. Для захисту водних об'єктів від скидів різних домішок, що надходять зі стоками промислових підприємств, зокрема ВПУ ТЕС, зростає увага до безреагентних методів знесолення води.

Є багато відомостей про розробку та створення безстічних і навіть «безвідходних» ВПУ на ТЕС. Так, наприклад, пропонується багаторазове використання регенераційних розчинів у циклі ВПУ та вживання досконалих технологій іонного обміну [68–71].

Основні принципи створення безстічних ВПУ такі:

1. Видалення сполук кальцію та магнію (солей жорсткості) з води у вигляді практично нерозчинних або малорозчинних сполук карбонату кальцію, гідроксиду магнію та сульфату кальцію (гіпсу) в результаті обробки води осаджувальними реагентами, переважно вапном, а в деяких випадках – з додаванням їдкого натру або кальцинованої соди.

2. Максимально можливе скорочення питомої витрати реагентів (кислоти, лугу, солі) на регенерацію іонітів. Досягається це шляхом застосування протитечійної регенерації іонітів, комбінацією слабо- та сильнокислотних катионітів, які послідовно регенеруються, а також слабо- та сильноосновних аніонітів, з повторним або багаторазовим використанням відпрацьованих регенераційних розчинів.

У протитечійних іонітних фільтрах оброблювана вода і регенераційний розчин рухаються в протилежних напрямках, внаслідок чого при фільтруванні вихідна вода спочатку стикається з не повністю відрегенованим іонітом і виснажує його, а потім на виході з фільтра контактує з глибоко відрегенованим іонітом, який практично повністю поглинає з води залишки іонітів та забезпечує високу якість фільтрату.

Скорочення обсягу сольових скидів на ТЕС можливе за допомогою комбінованих схем водопідготовки, в яких передбачають спочатку значне зниження солевмісту вихідної води (переважно за допомогою мембранних методів), а потім видалення залишкових солей, тобто повне знесолювання

води за допомогою іонітних фільтрів (у багатьох випадках з використанням фільтрів змішаної дії).

Розробка ефективних та економічних заходів, спрямованих на значне зниження споживання реагентів для регенерації іонітів та захист водних об'єктів від забруднення мінеральними солями установок хімічної підготовки води, є актуальним та важливим завданням, пов'язаним із збереженням такого природного ресурсу, як кам'яна сіль. Одним із напрямків вирішення цієї проблеми є повторне використання відпрацьованих регенераційних розчинів (далі – ВРР) Na-катіонітових фільтрів.

Одним зі способів утилізації стічних вод іонітних фільтрів водопідготовчих установок є їх випаровування [76]. Це дозволяє отримувати сольові відходи у вигляді сухих солей або дуже концентрованих розчинів, що спрощує їх захоронення або утилізацію. За таким способом стічні води, зокрема відпрацьовані регенераційні розчини (далі – ВРР), подаються спочатку до освітлювача, де пом'якшуються содо-вапнуванням, а потім у випарні апарати, звідти – у допалювальні апарати, в яких випаровуються до сухого стану. Сухі солі захороняються у водонепроникних могильниках.

Застосування подібних схем, безумовно, дозволяє уникнути утворення стічних вод ВПУ ТЕС, що забруднюють водоймища, але вартість їх дуже висока.

Оскільки в процесі регенерації та відмивки іоніту відбувається багаторазове розведення розчину солі, то більш перспективним рішенням є технології, за якими відпрацьовані регенераційні розчини катіонітових фільтрів піддаються реагентному пом'якшенню, концентруються і повторно використовуються для регенерації тих самих катіонітових фільтрів [76].

Відомі різні варіанти вирішення цього завдання. Наприклад, за одним із способів [76], (рис. 1.17) ВРР і відмивні води збираються в баку (2) і за допомогою насоса (3) подаються в освітлювач (4), де піддаються содо-вапняній обробці. Після цього вода збирається в бак (5), звідки насосом (6) подається у концентратор (7). Концентрат збирається у баку (8), а потім насосом (9) подається на регенерацію катіонітного фільтра (1). Як концентратор може бути використаний випарний апарат або електродіалізатор [5, 76]. Для запобігання випаданню CaCO_3 і $\text{Mg}(\text{OH})_2$ товщі катіоніту концентрат випарних апаратів повинен підкислюватися такою кількістю кислоти, щоб іони OH^- та CO_3^{2-} переводилися у H_2O та HCO_3^- .

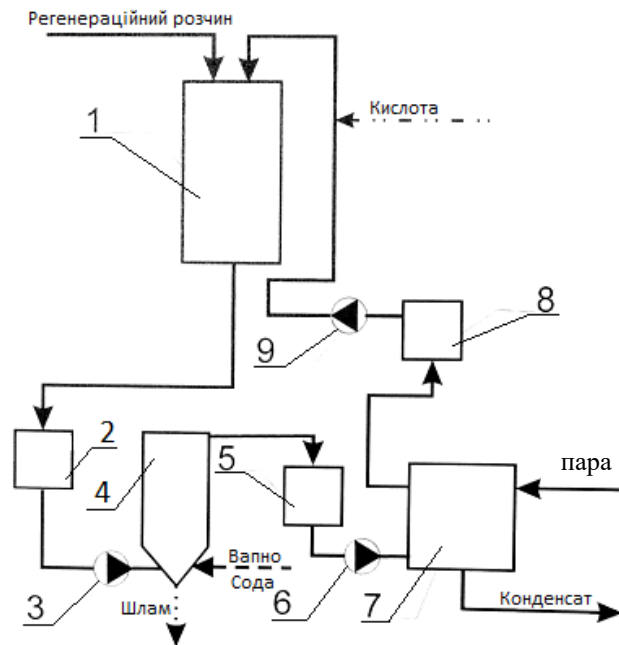


Рисунок 1.17 – Обробка відпрацьованих регенераційних розчинів
 Na-катіонітових фільтрів з використанням випарних апаратів
 1 – катіонітний фільтр; 2 – бак для збору ВРР і відмивних вод;
 3, 6, 9 – насос; 4 освітлювач; 5 – бак помякшеної води;
 7 – концентратор; 8 – бак збору концентрату

Одним зі способів створення безстічного пом'якшення води є технологія, представлена на рисунку 1.18, а [76].

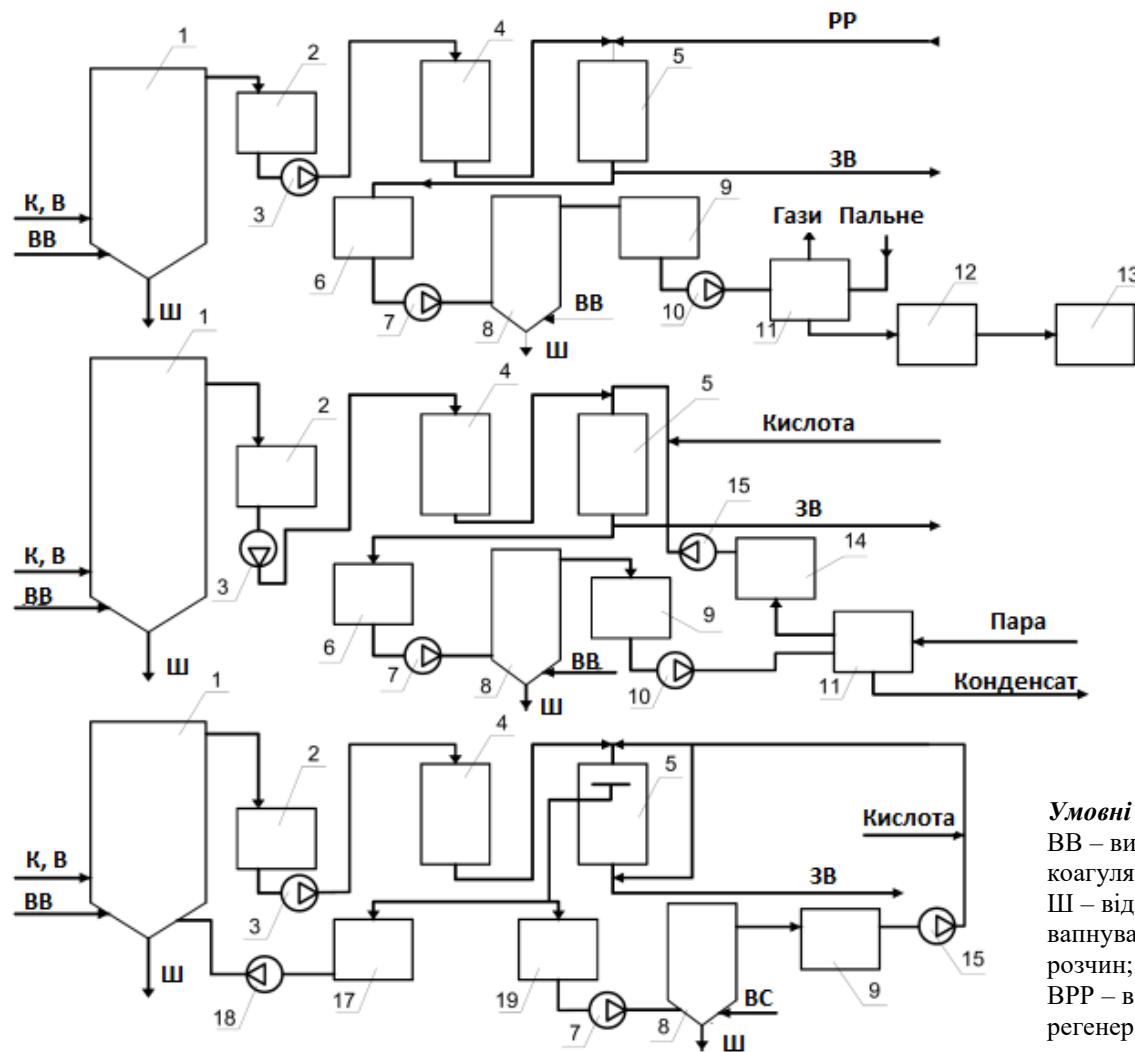


Рисунок 1.18 – Установки безстічного пом'якшення води

1 – освітлювач вихідної води; 2, 9 – бак освітленої води; 3, 7, 10, 15, 16, 18 – насос; 4 – механічний фільтр; 5 – катіонітний фільтр; 8 – освітлювач; 11 – випарні апарати; 12 – допалювальні апарати; 13 – могильники для захоронення сухої солі; 14 – бак концентрату; 17 – бак, в якому збирається розведена частина ВРР і відмивні води

За схемою, наведеною на рисунку 1.18, а, вихідна вода піддається вапнуванню та коагуляції або тільки коагуляції в освітлювачі і збирається в баку освітленої води (2). Далі насосом (3) вода фільтрується послідовно через механічний фільтр (4) та катіонітний фільтр (5); отримана пом'якшена вода (далі – ПВ) прямує споживачеві. ВРР і відмивні води катіонітних фільтрів збираються в баку (6).

Якщо стічні води катіонітних фільтрів містять вільні кислоти (ВРР Н-катіонітних фільтрів, включених за схемою паралельного або послідовного Н-На-катіонування), останні нейтралізуються вапном або іншим лужним реагентом. Далі ці стічні води насосом (7) подаються до освітлювача (8), де пом'якшуються содо-вапнуванням і збираються в баку (9). Насосом (10) ці пом'якшені стоки подаються у випарні апарати (11), упарюються до концентрації 100–200 г/л, а потім розчин сольової суміші подається в допалювальні апарати (12), де цей розчин випаровується до сухого стану. Сухі солі захороняються у водонепроникних могильниках (13). Може також застосовуватися схема, у якій відсутній вузол содо-вапнування, але при цьому ускладнюється робота випарних апаратів.

Застосування таких схем, безумовно, усуває стоки ВПУ ТЕС, що забруднюють водоймища, але вартість їх дуже висока.

Основні капітальні витрати припадають на випарні апарати, що вимагають дорогих та дефіцитних сплавів, нержавіючих сталей та титану. Установка очисних споруд з урахуванням випарних апаратів призводить до збільшення розрахункових витрат більше ніж у 2 рази.

Більш перспективним рішенням є технології утилізації стічних вод, за якими ВРР катіонітних фільтрів обробляються відповідними реагентами і повторно використовуються для регенерації тих самих катіонітних фільтрів. Одна з таких технологій передбачає содо-вапнування стічних вод, їх концентрування та регенерацію катіонітних фільтрів отриманим розчином. За таким способом (рис. 1.18, б) ВРР та відмивні води збираються в баку (6) і насосом (7) подаються в освітлювач (8), де піддаються содо-вапняній обробці. Далі вода збирається в бак (9), звідки насосом (10) подається концентрат (11). Концентрат збирається у баку (14) і потім насосом (15) подається на регенерацію катіонітних фільтрів. Як концентрат може бути використаний випарний апарат або електродіалізатор. Найдоцільнішим є застосування випарного апарату (випарника). Для запобігання випаданню CaCO_3 і $\text{Mg}(\text{OH})_2$ у товщі катіоніту концентрат випарних апаратів необхідно підкислювати такою витратою кислоти, щоб усувалися іони OH і CO_3 переводились в HCO_3 .

Якщо як концентратор використовуються випарники типу *B*, то для запобігання утворенню карбонатних відкладень на поверхнях нагріву необхідно підкислювати содо-вапняний розчин перед подачею його у випарник.

Недоліком цього є необхідність використання випарних апаратів, що значно підвищує капітальні й експлуатаційні витрати.

Розроблені останнім часом технології пом'якшення води дозволяють забезпечити можливість використання ВРР для регенерації катіонітних фільтрів без застосування дорогих випарних апаратів.

На рисунку 1.18, *в* наведено схему пом'якшення води без випарних апаратів. За такою схемою розведена частина ВРР та відмивні води збираються в бак (17), звідки насосом (18) протягом фільтроциклу подаються до освітлювача вихідної води (1). Концентрована частина ВРР збирається в баку (19), а потім насосом (7) подається в освітлювач (8), де піддається содо-вапняній обробці.

Отриманий розчин підкислюється та направляється для регенерації катіонітного фільтра. Витрата кислоти (сірчаної або соляної) приймається з таким розрахунком, щоб лужність пом'якшеної води становила 0,3–0,5 мг-екв/л, а витрата соди визначається з розрахунку забезпечення необхідної концентрації регенераційного розчину (РР) [76].

У разі використання сірчаної кислоти РР становить розчин сульфату натрію, і до зм'якшеної води потрапляють сульфат-іони, а при використанні соляної кислоти – відповідно хлор-іони. Сірчана кислота дешевша; вона є менш небезпечною в роботі і у такому разі у воду потрапляють менш агресивні у корозійному відношенні сульфат-іони. Недоліком є необхідність обмеження концентрації РР до 1,5–3 %, тоді як при використанні соляної кислоти концентрацію РР можна підвищувати до 4–5 % і більше. Катіонування може бути здійснено за прямооточною, протитечійною або двопоточно-протитечійною схемами. Для підвищення якості фільтрату при помірній витраті та концентрації РР найбільш доцільним є застосування двопоточно-протитечійної схеми. При цьому РР та відмивні води подаються у фільтр зверху та знизу і відводяться з верхньої дренажної системи, розташованої на 0,55–0,6 загальної висоти завантаження катіоніту. Як катіоніт може бути використаний КУ-2 або сульфовугілля. Для згладжування лужності фільтрату в схему необхідно включити буферний фільтр, що саморегенерується, завантажений сульфовугіллям.

За технологією пом'якшення води, наведеної на рисунку 1.18, *в*, частина солей жорсткості і натрію у складі розведеного ВРР, і відмивної

води повертається в освітлювач вихідної води. Кількість цих солей можна оцінити коефіцієнтом α , який показує частку солей, що повертаються в освітлювач вихідної води, по відношенню до жорсткості води, що надходить в катіонітний фільтр, тобто $C_{\text{возвр}} = \alpha J_{\text{изв}}$. Значення коефіцієнта α встановлено експериментально і для технічних розрахунків його можна приймати в межах 0,1–0,15.

Перспективним напрямом при виділенні надлишкових солей із стічних вод іонітами є використання мінеральних сорбентів, особливо природного походження [76]. Останні мають альтернативну перспективу за рахунок меншої вартості вихідної сировини, доступності видобутку у місцях споживання, підвищеної вибіркової до різних іонів, появи нових сорбентів та можливості виключення стадії регенерації. Локальне застосування для очищення води від іонів важких металів знайшли такі природні сорбенти, як глини та глинисті мінерали, цеоліти, торф, кремнеопалові мінерали, алюмосилікати.

Виходячи з вищевикладеного, основним завданням, яке стоїть перед українськими підприємствами теплоенергетики, є перехід на енерго- та ресурсозберігаючі технології. Для його реалізації є перспективним комплексний підхід до вирішення проблем водопостачання ТЕС та ТЕЦ. Скорочення кількості стічних вод ВПУ може бути досягнуто удосконаленням задіяних технологічних схем підготовки води та повторним використанням стоків у циклі водопідготовки, а також впровадженням розрахункових методик для визначення раціональних робочих параметрів катіонітових фільтрів [72, 73].

Виконаний аналіз показав, що значна частина стічних вод, які утворюються у процесі хімічної підготовки води на підприємствах теплоенергетики, забруднені солями жорсткості та хлоридами і досі скидаються у каналізацію. Показано, що найбільш перспективним напрямом у питанні попередження забруднення водних об'єктів стічними водами хімводопідготовки є розробка методів та способів їх обробки з метою повторного використання їх у циклі хімічної підготовки води. Однак при всьому різноманітті технологічних схем та рішень, спрямованих на скорочення кількості стічних вод ВПУ та зниження витрати реагентів, питання створення замкнутої системи хімводоочищення залишається на практиці не до кінця розробленим.

Аналіз наявних технологічних схем і рішень дозволяє зробити висновок, що сучасні методи очищення стічних вод ВПУ відрізняються складністю, високою вартістю і не дозволяють створювати замкнені циркуляційні контури хімічної підготовки води для підживлення парових котлів.

У більшості випадків Na-катіонітові фільтри є основним апаратним оформленням процесу пом'якшення води на підприємствах теплоенергетики. Аналіз роботи цих апаратів показує, що однією з проблем, що виникають під час їх експлуатації, є зафіксовані робочі параметри (швидкість, робоча ємність, кількість солі та води для власних потреб), які визначаються при проектуванні цих установок. Однак в процесі експлуатації, з часом, необхідна кількість пом'якшеної води може змінюватися, отже, проведення процесу пом'якшення при фіксованих робочих параметрах призводить до неефективного використання катіонітового завантаження фільтрів та нераціонального використання води і реагентів на власні потреби, а також надмірного скидання регенераційних вод у навколишнє середовище. Крім того, в процесі експлуатації водопідготовчого обладнання (Na-катіонітових фільтрів) можуть змінюватися робочі параметри. Для управління процесом водопідготовки необхідно мати можливість виконання автоматизованих розрахунків. Необхідний розвиток програмних продуктів та впровадження засобів обчислювальної техніки для автоматичного виконання необхідних розрахунків та подальшої автоматизації процесу.

Таким чином, для вирішення проблем водопідготовки українських підприємств теплоенергетики рекомендується створення замкненого циклу водопостачання установок водопідготовки та розробка програмного забезпечення на основі вдосконаленого методу розрахунку для автоматизованого виконання всіх необхідних розрахунків щодо визначення раціональних робочих параметрів натрій-катіонітових фільтрів у процесі їх експлуатації.

2 ОСНОВНІ ФАКТОРИ, ЩО ВПЛИВАЮТЬ НА ПРОЦЕС ПОМ'ЯКШЕННЯ ВОДИ

2.1 Особливості процесу пом'якшення на Na-катионітових фільтрах із нерухомим шаром, формування робочої зони

Катионіт у процесі експлуатації, поступово насичуючись катіонами кальцію і магнію, втрачає здатність пом'якшувати воду, що призводить до «проскоку» накипоутворювальних іонів і підвищення жорсткості фільтрату. Процес виснаження катионіту відбувається пошарово. У процесі катіонного обміну в апараті з нерухомим шаром відбувається зміна концентрацій у часі і по висоті шару як в іоніті, так і в рідині. Зміну концентрації речовини, що поглинається, в часі (в іоніті та рідині) можна представити графічно (рис. 2.1).

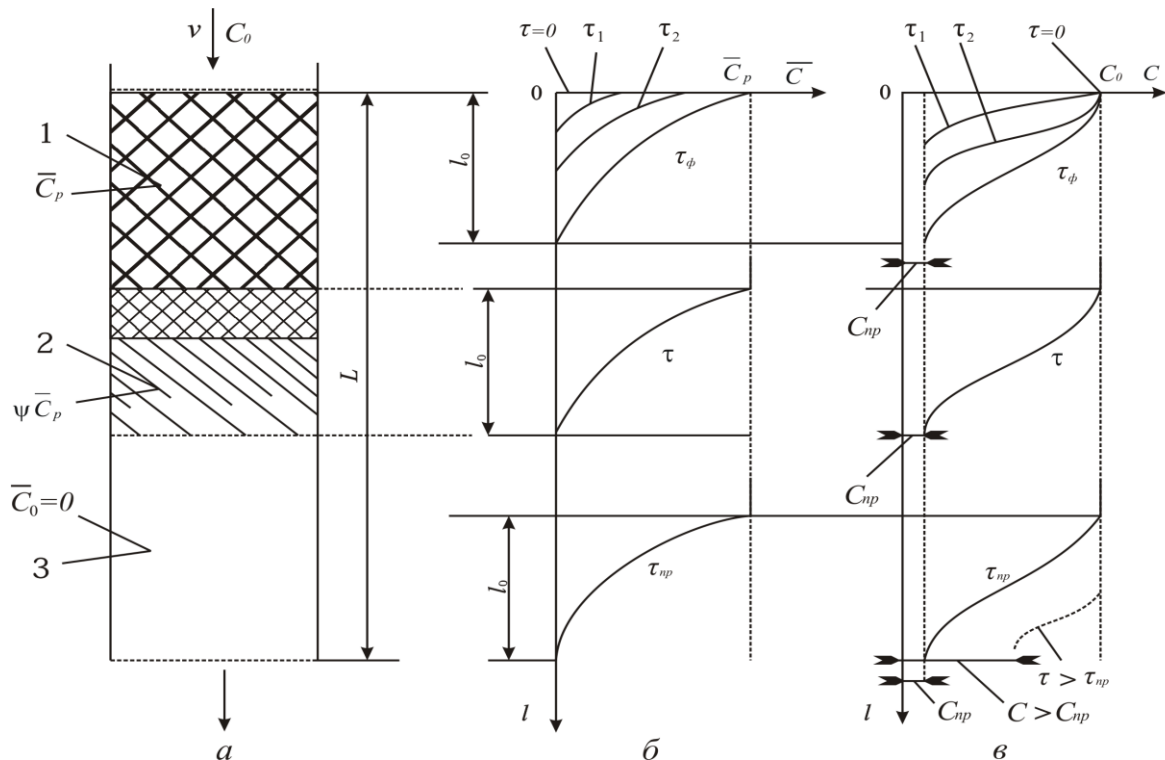


Рисунок 2.1 – Аналіз катионообміну в реальних умовах:

a – ділянки шару іоніту в момент часу:

1 – повне насичення, *2* – часткове насичення (зона реакції – фронт сорбції), *3* – чистий сорбент (відсутність речовини, що поглинається, в шарі); *б, в* – процес сорбції на насичених і ненасичених ділянках, концентрації речовини відповідно в сорбенті й рідині

На рисунку 2.1 показано схему процесу іонообміну та поля концентрацій у нерухомому шарі іоніту й рідини. У початковий момент часу $\tau=0$ шар не містить речовини, що поглинається. Подається рідина з постійною швидкістю v .

Як правило, спочатку насичуються верхні шари Na-катіоніту, втрачаючи при цьому свою поглинальну здатність. Ступінь насичення цих лобових ділянок поступово наростає (моменти часу, рис. 2.1, $\alpha - \tau_1, \tau_2$), концентрація в іоніті з плином часу стає ближчою до рівноважної \bar{C}_p . Далі катіонами Ca^{2+} і Mg^{2+} насичуються наступні розташовані нижче шари. Таким чином, процес пом'якшення поступово зсувається в нижню частину фільтра, а через верхній шар виснаженого катіоніту жорстка вода проходить майже без змін хімічного складу.

У деякий момент часу τ_ϕ перший шар іоніту у верхньому перерізі насичений до концентрації \bar{C}_p (рис. 2.1, δ), відповідає рівновазі з концентрацією рідини, що надходить C_0 . Таким чином, у момент τ_ϕ утворилася початкова ділянка шару протяжністю l_0 з характерним поступовим зниженням (зверху вниз) концентрації в іоніті від \bar{C}_p до 0. Ділянка протяжністю l_0 називається працюючим шаром або зоною реакції (масопередачі), де відбувається практично повне поглинання сорбованого іона. Робочий шар l_0 переміщується з незмінним розподілом у ньому концентрації речовини, що поглинається. Характерний час τ_ϕ називається часом формування фронту сорбції, а переміщення концентраційних кривих являє собою концентраційну хвилю або фронт сорбції. Ділянка довжиною, що рухається вниз l_0 , являє собою розмитий фронт сорбції. Переміщення концентрацій відбувається в режимі паралельного переносу, коли ізотерма опукла [27, 57]. Більшість процесів іонообмінної сорбції проводять за опуклої ізотерми, тому зона реакції приймається незмінною.

Процес катіонування в апараті з нерухомим шаром поділяється на два періоди: 1) період формування зони пом'якшення; 2) період паралельного перенесення зони пом'якшення. Цей період починається з моменту τ_ϕ .

Розрахунок процесу іонного обміну в нерухомому шарі полягає у визначенні часу, протягом якого в шарі заданої довжини відбувається обмін іонами з потоку рідини так, щоб концентрація на виході з шару не перевищувала заданої величини (до «проскоку»). Залежність часу сорбції τ від висоти шару іоніту L представлена на рисунку 2.2.

У завершальний момент процесу катіонування нижня межа «зони пом'якшення» збігається з нижньою межею завантаження катіонітового матеріалу, у пом'якшеній воді починає підвищуватися твердість унаслідок

«проскоку» катіонів жорсткості. (понад 0,05–0,1 г-екв/дм³). Це свідчить про те, що Na-катіоніт виснажився, і для відновлення пом'якшувальної здатності його необхідно піддати регенерації. У цей момент шар катіоніту в апараті можна розділити на дві ділянки: на основну (верхню), протяжністю $L-l_0$, де концентрація в іоніті \bar{C}_p відповідає практично повному насиченню (рівноважна з потоком вихідної концентрації C_0), і на ділянку протяжністю l_0 , насичення у якій неповне.

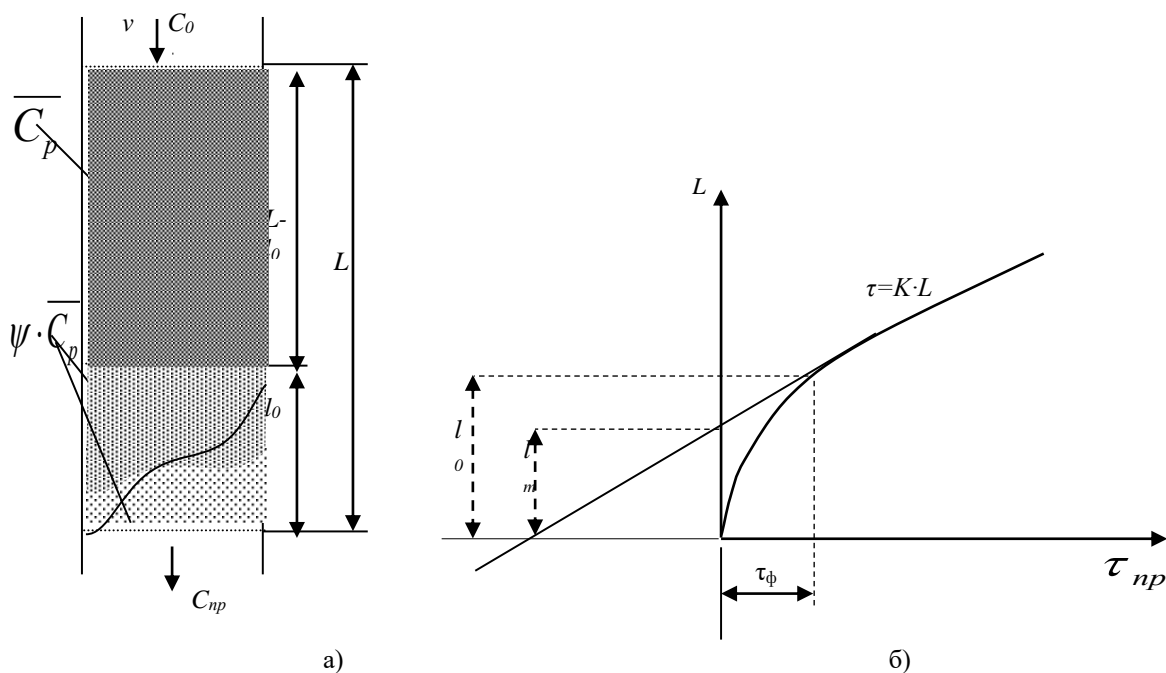


Рисунок 2.2 – Схема процесу іонного обміну в апараті (а) і залежність часу іонного обміну τ від довжини шару катіоніту L (б):

L – висота шару; l_0 – довжина працюючого шару (зони масопередачі);
 l_m – довжина мертвого шару; τ_ϕ – час формування фронту; C_0 – вихідна концентрація речовини у воді, що надходить на фільтр; C_{np} – проскокова концентрація у фільтраті; v – швидкість води, що подається;
 \bar{C}_p – рівноважна концентрація речовини, що поглинається, в іоніті;
 $\psi\bar{C}_p$ – середня по зоні концентрація іонів в іоніті

Довжина не повністю відпрацьованого шару l_0 визначається профілем концентрацій речовини, що поглинається, в рухомій і нерухомій фазах і зображена на рисунку 2.2, а. На цьому рисунку (а) показано момент «проскоку», коли зона реакції досягла вихідної межі катіонообмінного апарату. У результаті неповного насичення ділянки протяжністю l_0 утворюється зона невикористаного іоніту або «мертвого» шару. Ця

невикористана в реальних умовах обмінна ємність шару визначена на рисунку 2.2, б, як довжина l_m . Для визначення середньої концентрації протионів у робочій зоні (величини питомої іонообмінної сорбції на ділянці l_0) і довжини невикористаного шару іоніту застосовують середній ступінь насичення ψ робочої зони (рис. 2.1–2.2) [56].

Для визначення робочої ємності в зоні реакції і ступеня використання катіоніту в ній необхідно визначити фактори, що впливають на характер розподілу поглинальної речовини в робочій зоні.

2.2 Розподіл концентрації речовини всередині робочої зони

Зона реакції або робоча зона, що міститься між ще не відпрацьованими і вже відпрацьованими шарами, завжди має кінцеву довжину. Концентрація в ній, як у рідині, так і в катіоніті, плавно змінюється вздовж її довжини за законами, що визначаються кінетикою в цій системі [74]. На цій довжині, яка називається довжиною працюючого шару і позначається як l_0 , відбувається практично повне поглинання речовини. У цьому шарі формується певне поле концентрацій речовини, що поглинається. Наявність цієї зони свідчить про опір масопередачі; причому, чим більший опір, тим більша довжина зони [56].

Згідно з рисунком 2.1, в, формування фронту сорбції відбувається за час τ_ϕ і має певну довжину l_ϕ . Зіставлення довжини зони формування фронту l_ϕ з довжиною зони реакції l_0 при іонообмінній сорбції показало, що співвідношення цих довжин залежить від форми ізотерми іонообміну [74]. Для несильно опуклих ізотерм довжина зони формування фронту у два і більше разів більша за довжину зони масопередачі. Для дуже опуклих ізотерм співвідношення l_ϕ/l_0 близьке до одиниці і навіть менше за неї [74].

Розподіл концентрацій у будь-якій із фаз називають фронтом сорбції або концентраційною кривою. За опуклої ізотерми фронт сорбції переміщується в режимі паралельного переносу [27]. Це пов'язано з тим, що в процесі іонообмінної сорбції за опуклої ізотерми одночасно діють два фактори. Перший фактор – поздовжня дифузія, яка спричиняє розмивання сорбційного фронту. Другий фактор пов'язаний із законом Віке. Дія цього закону призводить до стиснення сорбційного фронту [27]. Природно припустити, що за наявності двох ефектів, які протилежно діють, після закінчення тривалого часу їхня дія компенсується, і фронт сорбції почне переміщатися шаром із постійною швидкістю в режимі паралельного перенесення. Вона характеризується незмінною формою концентраційної

кривої, що переміщається з постійною швидкістю вздовж шару катіоніту.

Форма фронту залежить від інтенсивності поздовжнього перемішування, природи іоніту, швидкості та концентрації вихідного розчину. Оскільки форма фронту відповідає динаміці виходу сорбованої речовини з шару іоніту, то на виході з колони вона називається вихідною кривою.

Від виду кривої фронту фільтрування залежить ступінь використання обмінної ємності іоніту під час роботи фільтра в динамічних умовах [74]. Фронт фільтрування може бути розмитим або гострим. На рисунку 2.3 показано вихідні криві за гострого та дифузійного фронтів фільтрування [74]. Визначення розподілу речовини по шару іоніту – складне експериментальне й математичне завдання. Про розподіл сорбованих катіонів фільтра зазвичай судять за вихідними кривими, тобто за зміною концентрації іонів у фільтраті, який виходить із колонки. Вихідна крива характеризує гостроту фронту і ширину робочої зони. Крім того, вона є найважливішою динамічною характеристикою роботи фільтрувального шару. На її основі визначаються технологічні характеристики, такі як робоча ємність іоніту, час роботи іоніту до «проскоку», а також ступінь використання іоніту в конкретних умовах іонного обміну.

Для експериментального підтвердження впливу робочої зони на обмінну здатність Na-катіонітового фільтра проводили дослідження, результати яких наведено в [74, 75].

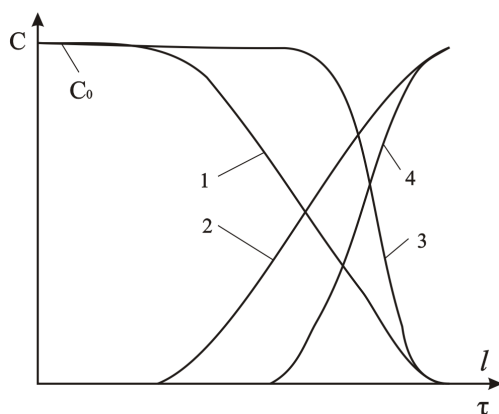


Рисунок 2.3 – Фронти фільтрування та вихідні криві в іонітних фільтрах:

1 – дифузійний фронт фільтрування;

2 – вихідна крива за дифузійного фронту; 3 – гострий фронт фільтрування;

4 – вихідна крива за гострого фронту;

l – висота шару іоніту; τ – час роботи фільтра

Лабораторні дослідження проводили з метою визначення невикористаної ємності катіоніту та встановлення чинників, які на неї

впливають, а також визначення зміни концентрації катіонів жорсткості у фільтраті по висоті робочої зони фільтра. Результати експериментальних досліджень наведено на рисунку 2.4. Концентраційні криві (рис. 2.4) отримано для швидкості фільтрування 5 м/год і вихідної жорсткості води 7 мг-екв/дм³.

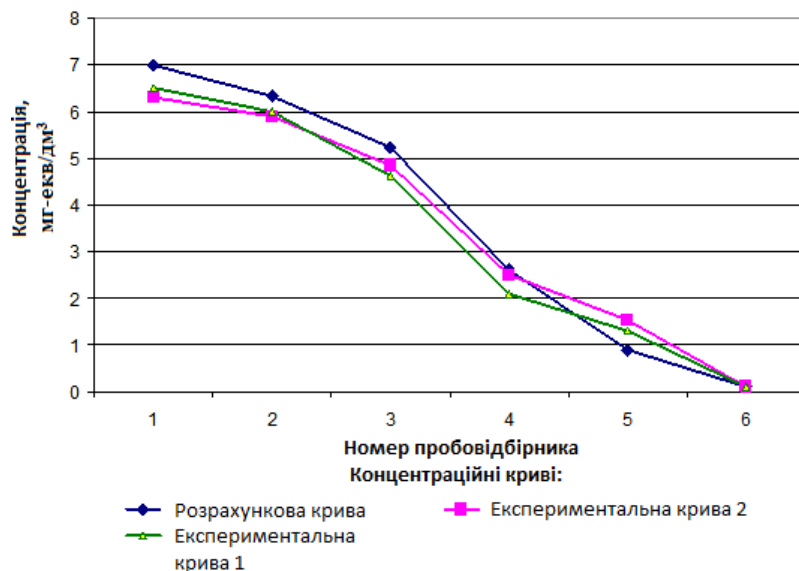


Рисунок 2.4 – Зміна концентрацій по висоті робочої зони для швидкості фільтрування 5 м/год

Експериментально було також встановлено залежність невикористаної ємності катіоніту в робочій зоні від вихідної концентрації катіонів жорсткості оброблюваної води. Результати цих досліджень показано на рисунку 2.5.

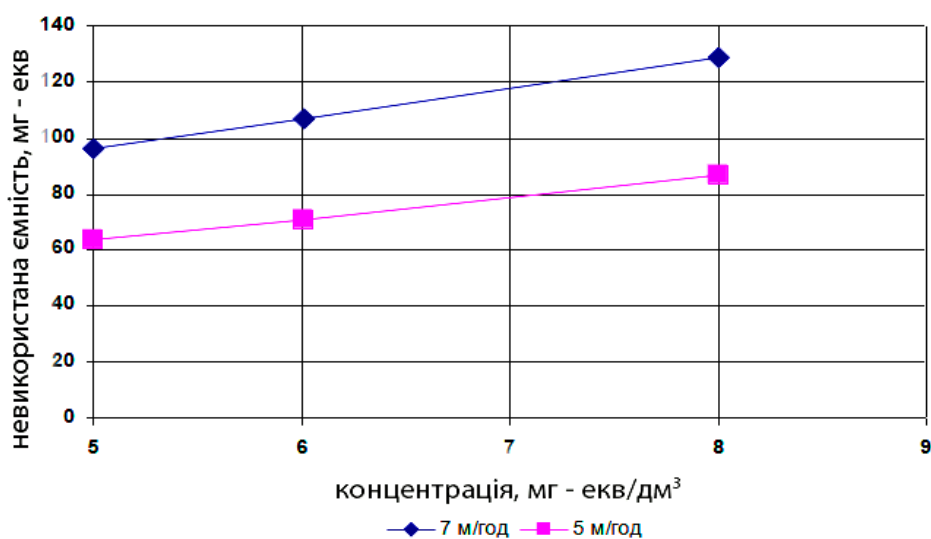


Рисунок 2.5 – Залежність невикористаної ємності катіоніту в робочій частині установки від концентрації оброблюваної води і швидкості фільтрування

Коефіцієнт масопередачі для води розраховували за критеріальним співвідношенням [74, 75]:

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

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

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

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

де D – коефіцієнт дифузії в рідкій фазі, m^2/c .

3 ЗАМКНЕНИЙ ЦИКЛ ВОДОПОСТАЧАННЯ УСТАНОВОК ХІМІЧНОЇ ПІДГОТОВКИ ВОДИ З НА-КАТІОНІТОВИМИ ФІЛЬТРАМИ

3.1 Метод обробки стічних вод Na-катіонітових фільтрів для повторного використання

На більшості підприємств теплоенергетики для видалення з води солей жорсткості застосовують Na-катіонітові фільтри. На I ступені жорсткість води знижується до 0,1 мг-екв/л, а на II – до 0,01 мг-екв/л [3, 5–8]. У процесі фільтрування іонообмінна смола цих фільтрів поступово насичується солями жорсткості, тому через певний час ці фільтри необхідно регенерувати, тобто відновлювати їхню іонообмінну здатність. Для регенерації Na-катіонітових фільтрів найчастіше використовують розчин кухонної солі (NaCl). У результаті регенерації утворюються стічні води, які містять кухонну сіль, а також солі кальцію і магнію ($CaCl_2$, $MgCl_2$). Хімічний склад стічних вод від регенерації Na-катіонітових фільтрів характеризується високим солевмістом і високою жорсткістю. Ці води становлять основний об'єм хімічно забруднених стічних вод, які утворюються в процесі хімічної підготовки води. Методи очищення цих стічних вод, на жаль, відсутні. Тому вони скидаються в каналізаційну мережу і потрапляють у водні об'єкти, забруднюючи їх цими солями.

Авторами роботи детально вивчено динаміку зміни хімічного складу стічних вод, що утворюються в процесі регенерації Na-катіонітових фільтрів I і II ступенів пом'якшення живильної води для парових котлів високого і середнього тиску [76]. При цьому проби стічних вод відбирали з інтервалом одна – дві хвилини і визначали в них концентрації хлоридів,

величини жорсткості (кальцій і магній) і лужності. Ці ж показники хімічного складу визначали і в усереднених пробах стічних вод за перші 20 хв і за весь період регенерації (відмивання) Na-катіонітових фільтрів.

Динаміка зміни хлоридів і жорсткості води в процесі промивання (регенерації) Na-катіонітових фільтрів I ступеня показана на рисунку 3.1. У процесі досліджень [76] встановлено, що концентрація хлоридів зростає з часом відмивання, досягаючи максимуму на 8–12 хв, потім концентрація хлоридів поступово знижується, досягаючи мінімуму до кінця відмивання (на I ступені Na-катіонітових фільтрів – 150–200 мг/л, на II – 85–90 мг/л). Максимальна величина жорсткості у воді від промивання Na-катіонітових фільтрів спостерігається на 5–7 хв (950–1000 мг-екв/л на I ступені та 200–220 мг-екв/л – на II ступені Na-катіонування). Потім величина жорсткості також знижується. Процес відмивання завершується, коли величина жорсткості знижується до величини 0,3–0,4 мг-екв/л – на фільтрах I ступеня і 0,02 мг-екв/л – на фільтрах II ступеня.

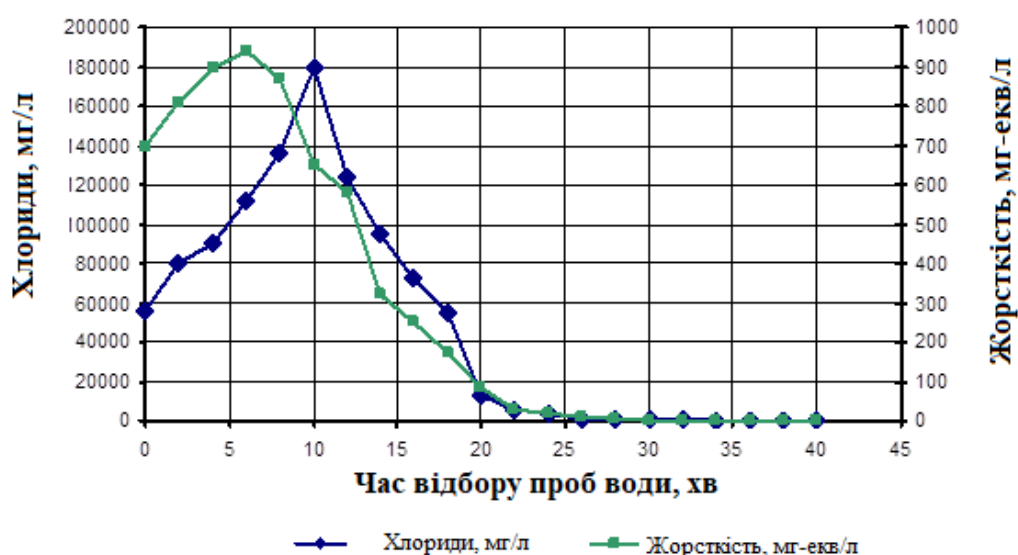


Рисунок 3.1 – Динаміка зміни концентрації хлоридів і жорсткості води в процесі відмивання (регенерації) Na-катіонітових фільтрів I ступеня

Отримані результати дослідження процесу відмивання (регенерації) Na-катіонітових фільтрів свідчать про те, що максимальну кількість NaCl виводять із фільтра за перші 20 хв (95–97 %), у наступні 10–20 хв до завершення відмивання з фільтра виводиться всього 3–5 % NaCl. Середня концентрація хлоридів у воді від відмивання фільтрів за перші 20 хв коливається від 50 г/л до 70 г/л, в останні 10–20 хв – від 0,8 г/л до 1,2 г/л.

До обсягу досліджень входило також складання балансу хлоридів у воді, що подається на регенерацію, і в стічній воді [74]. Проведено дослідження балансу хлоридів під час регенерації на першій і другій ступенях Na-катіонування. Для регенерації Na-катіонітових фільтрів

використовується розчин кухонної солі (NaCl), концентрація якого на фільтрах I ступеня становить 6–8 %, на фільтрах II ступеня – 8–10 % концентрації.

Відповідно до інструкції з експлуатації водопідготовчої установки концентрація хлоридів у регенераційному розчині, що подається до Na-катіонітових фільтрів I і II ступенів, має бути на рівні 6–9 %. У зв'язку з цим концентрація хлоридів у відмивній воді не повинна перевищувати цю концентрацію. Однак відповідно до проведених досліджень концентрація хлоридів у відмивній воді, починаючи з 3-ї хв і закінчуючи 14-ою хв, перевищує цю величину, досягаючи максимуму (19 %) на 9-й хв. Такі відхилення зумовлені порушеннями технологічної інструкції з експлуатації обладнання для приготування та дозування розчину NaCl.

Таким чином, у процесі детального вивчення кількісних і якісних характеристик стічних вод від підготовки води для живлення парових котлів встановлено, що стічні води від відмивання Na-катіонітових фільтрів I і II ступеня поділяють на дві частини:

- 1) перші 20 хв («солі гіркоти»), тобто вода, насичена хлористими сполуками кальцію і магнію. Ці стічні води скидаються в каналізацію;
- 2) порція фільтрату, що залишилася, яка спрямовується на повторне використання для розпушування.

Встановлено, що під час регенерації Na-катіонітових фільтрів розчином хлориду натрію (NaCl) корисно використовується загалом близько 30 % масового вмісту іонів натрію [76]. Іони, що залишилися, потрапляють у природні водойми з відпрацьованими регенераційними розчинами та промивними водами. Це є однією з причин постійного підвищення солевмісту поверхневих джерел.

Систематичне скидання засолонених стічних вод у водні об'єкти обмежує можливості використання природних джерел і збільшує витрати на очищення води, що забирається з цих джерел. Відбувається свого роду ланцюгова реакція поступового зростання сольових накопичень. Важливим є й економічний бік цього питання, оскільки знешкодження та переробка стоків ВПУ пов'язані з великими додатковими витратами.

У зв'язку з цим постійно ведуться розробки в галузі зменшення кількості сольових скидів від установок хімічної підготовки води, розробляють ефективні методи і схеми обробки стічних вод, які дають змогу скоротити скидання стічних вод і солей у каналізаційну мережу і відповідно у водні об'єкти [65–68].

Головним завданням цієї роботи є розробка й обґрунтування технології обробки та використання найбільш концентрованої частини відмивних вод Na-катіонітових фільтрів у замкнутому циклі регенерації.

Водночас це є частиною ще більш загального завдання переведення установки хімічної підготовки живильної води загальною на замкнутий цикл, що виключає скидання стічних вод у міську каналізаційну мережу.

З метою визначення можливості повторного використання стічних вод у замкнутому циклі регенерації Na-катіонітових фільтрів авторами роботи вивчено процес пом'якшення зазначених стічних вод у лабораторних і промислових умовах.

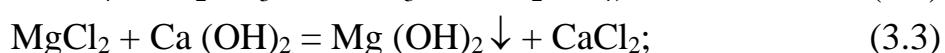
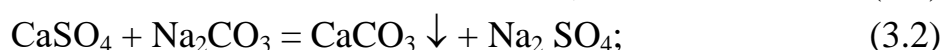
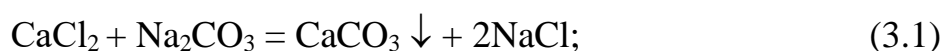
Метою експериментальних досліджень було вивчення параметрів пом'якшення стічних вод від регенерації Na-катіонітових фільтрів і виявлення можливості повторного використання обробленої (пом'якшеної) води в замкнутому циклі [76].

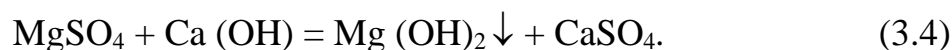
Пом'якшенню піддавали стічні води, хімічний склад яких відповідає стічним водам, відібраним з інтервалом 2 хв у процесі регенерації Na-катіонітових фільтрів [76]. При цьому величина загальної жорсткості оброблюваної води коливалася в межах 41,0–950,0 мг-екв/л, концентрація хлоридів – 6,5–190,0 г/л, загальний солевміст – 1500–4500 мг/л.

Процес обробки (пом'якшення) зазначених стічних вод здійснювали содо-вапняним методом [76, 77]. Дози кальцинованої соди та вапна для обробки води приймали відповідно до стехіометричних концентрацій кальцію та магнію в оброблюваній воді. Основний обсяг досліджень виконано за температур води – 18–22 °С, відповідних середнім температурам стічних вод від регенерації Na-катіонітових фільтрів.

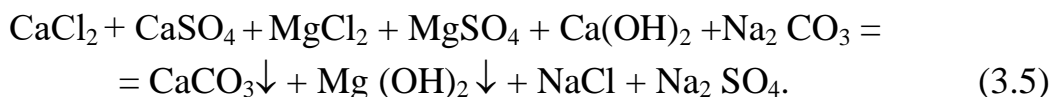
Специфічною особливістю цієї обробки є надзвичайно висока концентрація солей жорсткості. Ця обставина вимагала поетапного, а в низці випадків і багаторазового подавання розчину вапна в оброблювану воду, що зумовлено порівняно низькою розчинністю вапна. Виконані дослідження дали змогу встановити необхідні для ефективного пом'якшення дози реагентів.

Ефективність процесу пом'якшення стічних вод визначали шляхом аналізу оброблених вод на вміст концентрацій кальцію, магнію, величину загальної лужності, а також концентрацію хлоридів. Процеси, що протікають під час обробки води, характеризуються такими реакціями [5, 8, 9, 12]:





Сумарна реакція виглядає наступним чином:



У таблиці 3.1 наведено результати експериментальних досліджень процесу пом'якшення зазначених стічних вод содо-вапняним методом [76, 77].

Як показали проведені дослідження [75], обробка стічних вод содо-вапняним методом дає змогу знизити загальну жорсткість до 0,6–4,0 мг-екв/л, концентрацію кальцію – до 0,37–2,7 мг-екв/л, магнію – 0,22–1,3 мг-екв/л, тобто така обробка сприяє видаленню солей постійної жорсткості в осад у вигляді малорозчинного CaCO_3 і $\text{Mg}(\text{OH})_2$, при цьому концентрація хлориду натрію залишається незмінною. Це дає можливість використовувати оброблені (пом'якшені) води в замкнутому циклі регенерації Na-катіонітових фільтрів, що виключає скидання стічних вод у водні об'єкти [77, 78].

Таблиця 3.1 – Результати пом'якшення модельних розчинів, що імітують склад стічних вод від регенерації Na-катіонітових фільтрів I ступеня, содо-вапняним методом

№ з/п	Хімічний склад модельних розчинів стічних вод		Доза реагентів, г/л		Хімічний склад пом'якшеної води		
	Складові, одиниці виміру	Концентрація	Вапно	Кальцин. сода	Cl ⁻ , г/л	Ж _{общ} , мг-екв/л	Ca ²⁺ , мг-екв/л
1	Cl ⁻ , г/л	56,0	15,08	44,95	56,0	4,1	2,5
	Ж _{заг} , мг-екв/л	700,0					
	Ca ²⁺ , мг-екв/л	485,0					
	Mg ²⁺ , мг-екв/л	215,0					
2	Cl ⁻ , г/л	90,0	17,92	58,84	90,0	4,7	3,1
	Ж _{заг} , мг-екв/л	900,0					
	Ca ²⁺ , мг-екв/л	627,0					
	Mg ²⁺ , мг-екв/л	273,0					
3	Cl ⁻ , г/л	180,0	13,53	43,09	180,0	3,9	2,3
	Ж _{заг} , мг-екв/л	652,0					
	Ca ²⁺ , мг-екв/л	458,0					
	Mg ²⁺ , мг-екв/л	194,0					
4	Cl ⁻ , г/л	180,0	13,53	43,09	180,0	3,9	2,3
	Ж _{заг} , мг-екв/л	652,0					
	Ca ²⁺ , мг-екв/л	458,0					
	Mg ²⁺ , мг-екв/л	194,0					

Варто також зазначити, що для розроблення технології пом'якшення розглянутих стічних вод необхідно враховувати дані пом'якшення як разових, так і усереднених проб стічних вод. Тому істотний інтерес становлять також дослідження з пом'якшення усереднених проб стічних вод за перші 20 хв промивання Na-катіонітових фільтрів [77]. При цьому встановлено, що величина загальної жорсткості пом'якшеної води перебуває в межах 2,0–2,5 мг-екв/л.

У процесі проведення досліджень з пом'якшення стічних вод від регенерації Na-катіонітових фільтрів содо-вапняним методом також вивчено процес відстоювання (ущільнення) осаду, що при цьому утворюється, і визначено його фізичні та фізико-хімічні властивості. На рисунку 3.2 представлено криві кінетики процесу осадження (ущільнення) осаду досліджуваних вод під час пом'якшення содо-вапняним методом.

Для перевірки й уточнення основних закономірностей процесу обробки (пом'якшення) стічних вод від регенерації Na-катіонітових фільтрів, отриманих унаслідок експериментальних досліджень на модельних стоках, виконано серію дослідів на реальних стічних водах, відібраних під час регенерації Na-катіонітових фільтрів, що експлуатуються на ЗАТ «Теплоелектроцентрально-3» м. Харкова. Дослідження проводили для визначення ефективності пом'якшення зазначених стічних вод содо-вапняним методом і вивчення можливості їх повторного використання [76].

Тривалість відмивання Na-катіонітових фільтрів становить, як правило, 40–50 хв. Однак найбільш концентрована частина солей вимивається за перші 20 хв. Тому пом'якшенню піддавали стічні води, відібрані в процесі відмивання (регенерації) Na-катіонітових фільтрів I ступеня за перші 10 хв і за 20 хв відмивання (усереднені проби). Аналіз складу стічних вод, що підлягають обробці, показав, що величина загальної жорсткості в усереднених пробах, відібраних за перші 10 хв відмивання, коливається в межах від 580 мг-екв/л до 760 мг-екв/л, концентрація хлоридів – від 43 г/л до 70 г/л. Жорсткість води в усереднених пробах, відібраних за 20 хв відмивання, становить від 450 мг-екв/л до 640 мг-екв/л, концентрація хлоридів – від 38 г/л до 65 г/л.

Кінетику процесу осадження зазначених вод вивчали в усереднених пробах, відібраних за перші 10 хв і 20 хв відмивання Na-катіонітових фільтрів. У таблиці 3.2 представлено результати експериментальних досліджень з пом'якшення усереднених проб стічних вод за перші 20 хв відмивання Na-катіонітових фільтрів.

Таблиця 3.2 – Результати пом'якшення усереднених проб стічних вод від регенерації Na-катіонітових фільтрів содо-вапняним методом (за перші 20 хв відмивки)

№ з/п	Хімічний склад стічних вод		Доза реагентів, г/л		Хімічний склад пом'якшеної води							
					у разі порційної подачі вапна				у разі одноразової подачі вапна			
	Складові, одиниці виміру	Концентрація	вапно	кальц. сода	Cl, г/л	Ж _{заг} , мг-екв/л	Ca ²⁺ , мг-екв/л	Mg ²⁺ , мг-екв/л	Cl, г/л	Ж _{общ} , мг-екв/л	Ca ²⁺ , мг-екв/л	Mg ²⁺ , мг-екв/л
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1	Cl, г/л	59,0	11,67	37,55	59,0				59,0			
	Ж _{заг} , мг-екв/л	570,0				2,9				3,0		
	Ca ²⁺ , мг-екв/л	400,0					1,8				1,9	
	Mg ²⁺ , мг-екв/л	170,0						1,1				1,1
			12,83	41,30	59,0				59,0			
						1,9				2,0		
							1,1				1,4	
								0,8				0,6
			10,50	33,79	59,0				59,0			
						4,8				5,0		
							3,4				3,5	
								1,4				1,5

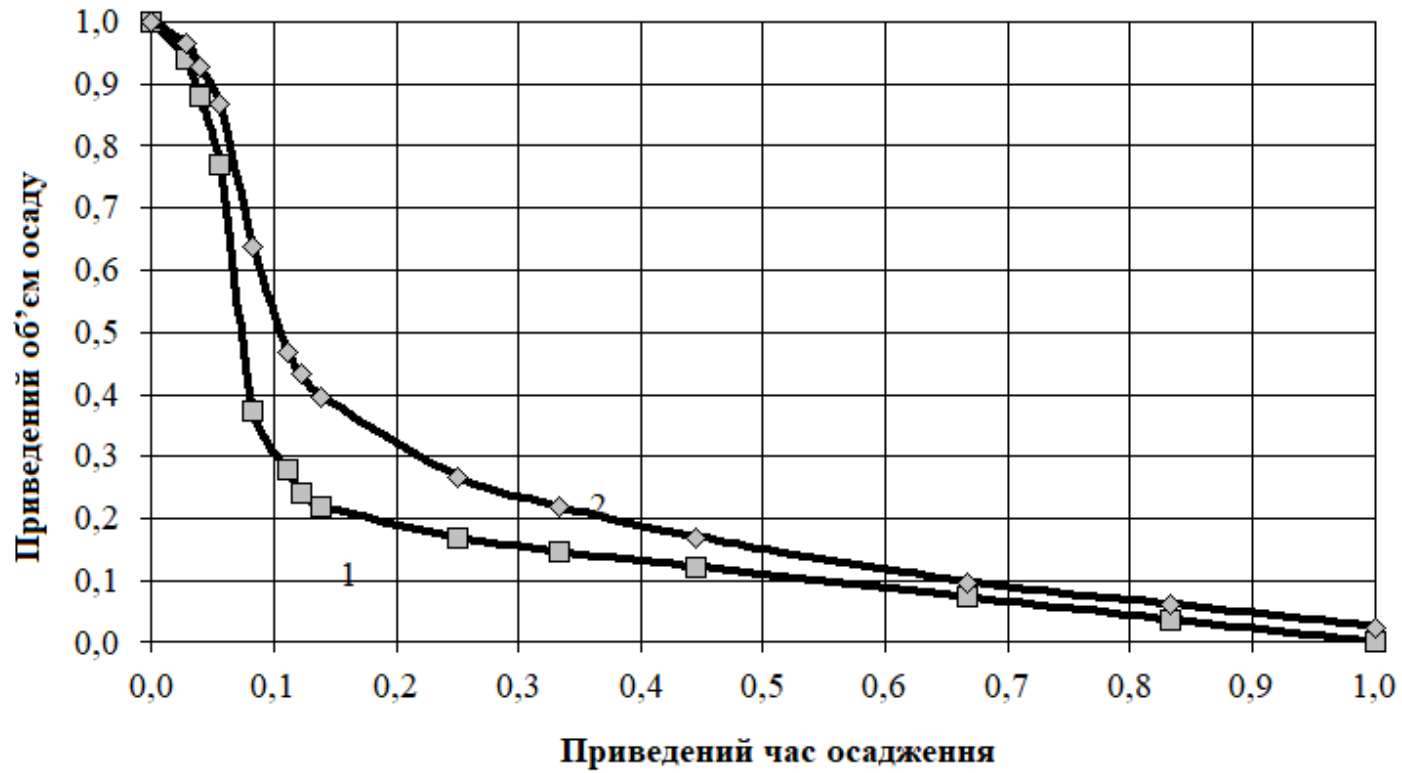


Рисунок 3.2 – Кінетика осадження осаду під час пом'якшення усереднених проб стічних вод, відібраних за перші 20 хв відмивання Na-катіонітових фільтрів содо-вапняним методом (при одноразовій подачі реагентів):

1 – при Ж = 480 мг-екв/л; 2 – при Ж = 590 мг-екв/л

Дані, отримані під час обробки (пом'якшення) реальної води, яку відбирали безпосередньо в процесі промивання Na-катіонітових фільтрів, добре узгоджуються з дослідженнями, проведеними на модельних розчинах, що імітують склад зазначених стічних вод.

Результати експериментів показали, що величина концентрації іонів кальцію в пом'якшеній воді перебуває в межах 1,1–3,2 мг-екв/л, концентрація іонів магнію коливається від 0,7 мг-екв/л до 1,6 мг-екв/л (за розрахункових доз речовин, що реагують). Така глибина пом'якшення (оброблення) содо-вапняним методом достатня, тобто відповідає вимогам, що висуваються до регенераційних розчинів. Це дає можливість використовувати стічні води від регенерації Na-катіонітових фільтрів у замкнутому циклі регенерації [74–76].

3.2 Вплив перемішування на інтенсифікацію процесу пом'якшення води, кристалізацію карбонату кальцію і флокуляцію завислих речовин

Вивчено вплив швидкості перемішування води на інтенсивність протікання реакції пом'якшення [76, 79]. На основі отриманих результатів висунуто ідею здійснення в одному апараті двох процесів – флокуляції завислих речовин і подрібнення кристалів малорозчинних солей (наприклад, карбонату кальцію), що протікають за аналогічними фізико-хімічними законами.

Проведено лабораторні досліди з вивчення впливу швидкості та тривалості перемішування на прискорення кристалізації карбонату кальцію, що утворюється під час зрушення вуглекислотної рівноваги та під час реакції пом'якшення води. Розглянемо методику проведення досліджень. Розчини, що містять солі тимчасової жорсткості (бікарбонат кальцію – до 20 ммоль/л), і лужні розчини, що містять солі постійної жорсткості (Ca(OH)_2 – до 20 ммоль/л), зливали в одну ємність і перемішували протягом 30 с. Потім розчин піддавали оберտальному перемішуванню за допомогою спеціальної мішалки. Тривалість перемішування в різних дослідах варіювали протягом 5, 10, 15 і 20 хв. Після перемішування в розчин опускали сталеві пластини (у всіх дослідах на 30 хв) і визначали кількість кальцію, що висадився на їхній поверхні. Досліди групували в серії з однаковою швидкістю перемішування. Серії дослідів відповідали швидкості перемішування 0,01; 0,1; 0,12; 0,4 м/с. Для контролю було проведено досліди без перемішування. Крім того, проводили досліди з безладним перемішуванням. Усі досліди проводили за температури води 20 °С.

Усереднені результати досліджень першої групи експериментів наведено в таблиці 3.3. Із наведених даних випливає, що зі збільшенням швидкості перемішування процес пом'якшення води відбувається інтенсивніше. Наприклад, за швидкості перемішування 0,1 м/с протягом 10 хв на пластині висаджується 0,48 мг Са, а за швидкості перемішування 0,4 м/с – 0,18 мг Са відповідно.

Дослідження [76] також показали, що безладне перемішування порівняно зі спокоем інтенсифікує процес пом'якшення води, проте набагато менше, ніж обертальне перемішування.

Таблиця 3.3 – Вплив перемішування на швидкість протікання процесу пом'якшення води

Тривалість перемішування, хв	Кількість висадженого кальцію, кг					
	Без перемішування	Швидкість обертального перемішування, м/с				Безладне перемішування 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

Примітка. У таблиці 3.3 кількість карбонату кальцію, що висадився, представлено в перерахунку на кальцій.

Отримані під час проведення цієї групи експериментів результати показали, що у відкритих гідроциклонах і камерах флокуляції гідроциклонного типу, де величини швидкостей руху води аналогічні дослідженим, процеси укрупнення завислих речовин та інтенсифікація кристалізації карбонату кальцію відбуваються одночасно.

Друга група експериментів, проведених на лабораторній моделі, показала, що при збільшенні швидкості обертання мішалки з 30 до 155 об/хв розміри кристалів карбонату кальцію зменшуються з 200–500 до 1–10 мкм, а адгезійна здатність зменшується в 10 разів. Що більша швидкість перемішування, то менший час, необхідний для утворення дрібних кристалів, що мають низьку адгезійну здатність. Наприклад, для великих швидкостей необхідний час перемішування становить 1–5 хв, для малих – понад 10 хв. У процесі досліджень виявлено,

що кристали карбонату кальцію, отримані за інтенсивного перемішування, значно більшою мірою сприяють інтенсифікації процесів флокуляції та седиментації завислих речовин, ніж кристали, що утворюються без інтенсивного перемішування. Необхідним параметром для кристалізації карбонату кальцію є швидкість перемішування в активній зоні 500–1000 об/хв, що відповідає лінійній швидкості 1,9–5,6 м/с і тривалості перемішування 1–5 хв. При цьому ефективність процесу стабілізаційної обробки води досягає 90–95 %.

3.3 Визначення величин градієнта швидкості та гідравлічної крупності завислих речовин

У цій роботі, на основі експериментальних даних стосовно стічних вод, що утворюються від деяких стадій хімічної підготовки води, запропоновано математичний опис процесу відстоювання, що дає змогу дати оцінку ефективності укрупнення механічних домішок під впливом флокуляційного перемішування. У цьому випадку досліджувалися стічні води від промивання механічних фільтрів і розпушування завантаження Na-катіонітових фільтрів, вивчалися гідромеханічні параметри завислих речовин, що містяться в цих стічних водах (гідравлічна крупність, гранулометричний склад тощо), які залежать від таких параметрів флокуляційного перемішування, як тривалість перемішування і величина градієнта швидкості [79].

Першим кроком у дослідженні використання флокуляційного перемішування для інтенсифікації процесу очищення стічних вод є оцінювання флокуляційних властивостей суспендованих речовин без застосування реагентів. Дослідження було проведено на прикладі стічних вод від розпушення Na-катіонітових фільтрів I та II ступенів та промивних вод механічних фільтрів цеху хімводоочищення ЗАТ «ТЕЦ-3». Однією з ознак, що визначають основні властивості дисперсних систем, є розміри частинок дисперсної фази. Вивчення дисперсності завислих речовин стічних вод є необхідною ланкою в дослідженнях закономірності укрупнення суспензії в очисних спорудах, має важливе значення при виборі типу очисної споруди, а також для характеристики фільтраційних властивостей осаду (шламу). Було проведено дослідження гранулометрії завислих речовин стічних вод.

У таблиці 3.4 представлено гранулометричні склади суспензії, отримані на підставі кривих осадження суспензії стічних вод для різних вихідних концентрацій твердого [76].

Таблиця 3.4 – Гранулометричні склади суспензії, що міститься в суміші стічних вод від розпушування завантаження Na-катионітових фільтрів і вод від промивання механічних фільтрів

Розмір частинок, мкм	Вихідна концентрація твердого, г/л					Щільність суспензії, кг/м ³
	2	1,5	1	0,67	0,3	
>44	35	4,5	3	3	3	1,9
10–44	59	71,5	49	33	28	
5–10	3	17	35	18	21	
<5	3	7	13	46	48	

Наведені дані свідчать про досить високий ступінь укрупнення завислих речовин у процесі відстоювання в результаті гравітаційної флокуляції. У зв'язку з цим було досліджено процес флокуляції суспензії в повільно перемішуваній воді за рахунок градієнтної флокуляції.

Вивчення флокульованості суспензії проводили в циліндрах діаметром 60 мм, за робочого об'єму води 1000 см³. Циліндри заповнювали досліджуваною суспензією, потім проводили швидке її перемішування протягом 30 с для того, щоб суспензія рівномірно розподілилася по всьому об'єму. Після цього суспензію в кожному циліндрі піддавали повільному обертальному перемішуванню за допомогою лопаті з окружними швидкостями 0,2 м/с при $G = 26 \text{ с}^{-1}$. Час перемішування в різних циліндрах становить 0,3–10 хв. Для порівняння в одному з циліндрів перемішування не здійснювали. Після закінчення заданого часу відстоювання з кожного циліндра за допомогою сифона відбирали пробу води об'ємом 500 см³, у якій визначали концентрацію завислих речовин. Час повільного перемішування та відстоювання сумарно становив 15 хв, тобто при збільшенні першого фактора другий зменшувався. Слід зазначити, що вказана методика відрізняється від відомої, де час відстоювання постійний, змінюється лише час повільного перемішування. Оскільки під час механічної флокуляції може відбуватися часткове випадання суспензії в осад, то в цьому випадку важко визначити, за рахунок чого підвищується ступінь освітлення: за рахунок флокульованості чи збільшення сумарного часу випадання частинок. У цих експериментах цей недолік усунуто. З наведених у таблиці 3.5 даних випливає, що, незважаючи на менш сприятливі умови випадання суспензії порівняно з відомою методикою, досліджувана суспензія має високу флокуляційну здатність.

Таблиця 3.5 – Вплив перемішування на флокуляцію завислих речовин

Час повільного перемішування, хв	Час відстоювання, хв	Залишкова концентрація завислих речовин, мг/л	Кількість завислих речовин, що випадають		Початкова концентрація, г/л
			г/л	відсоток від початкового	
Стічні води від промивання механічних фільтрів					
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
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
Стічні води від розпушення Na-катионітових фільтрів					
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

Повільне перемішування протягом 1–5 хв призводить до значного зменшення концентрації завислих речовин у відстояній воді з 200–300 мг/л у холостому досліді до 90–150 мг/л після перемішування (рис. 3.3) [79].

Визначення величини градієнта швидкості G під час обертання води в циліндрі здійснювали відповідно до такої розрахункової схеми (рис. 3.4).

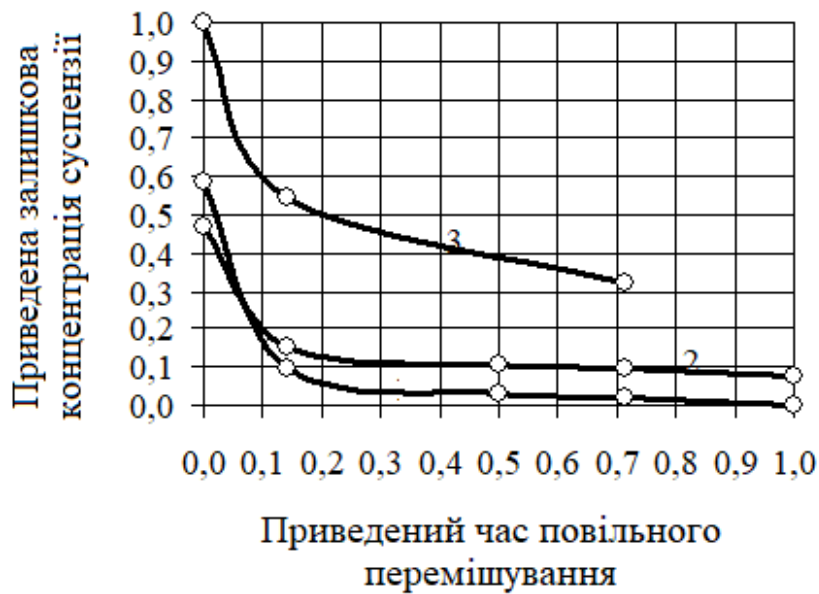


Рисунок 3.3 – Залежність ефективності освітлення від тривалості перемішування:

- 1 – початкова концентрація суспензії – 4,25 г/л;
- 2 – початкова концентрація суспензії – 2,0 г/л;
- 3 – початкова концентрація суспензії – 1,0 г/л

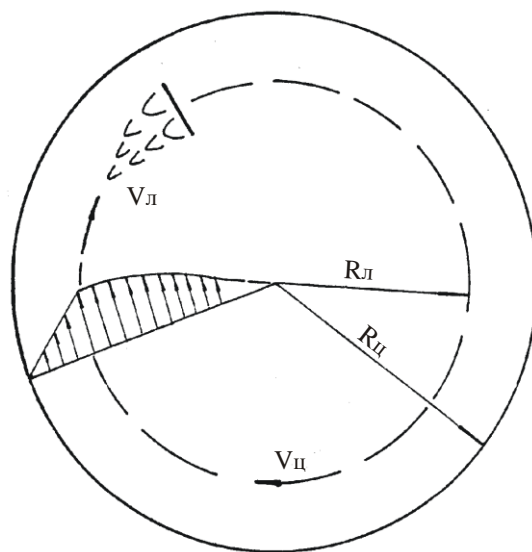


Рисунок 3.4 – Розрахункова схема для визначення величини градієнтів швидкостей:

- $v_{ц}$ – максимальна тангенціальна швидкість, м/с; $v_{л}$ – швидкість руху лопаті, м/с; $R_{л}$ – радіус кола, описаного центром лопаті, м;
- $R_{ц}$ – радіус циліндра, м

За рахунок постійного обертання лопаті в циліндрі встановлюється обертальний рух. Максимум тангенціальної швидкості ($V_{ц}$) розташований на радіусі центру лопаті. Рух рідини в циліндрі ламінарний. Обтікання

лопаті (в її випереджальному рідину русі) турбулентне, але турбулентність швидко гаситься. Прийmemo, що момент опору рідини M_c дорівнює моменту, що додається до лопаті M_l . Величина останнього може бути визначена за формулою:

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

де F – сила, що діє на лопать, Н;

b – плече сили, що дорівнює одиничному розміру.

$$F = 0,44 \cdot \rho \cdot (v_l - v_u)^2 \cdot R_l^2; \quad (3.7)$$

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

Для визначення величини M_c скористаємося формулою моменту опору рідини між двома циліндрами, що обертаються:

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

де R_l – радіус кола, що відповідає центру мішалки;

R_u – радіус кола циліндра.

Враховуючи, що $M_l = M_c$, отримаємо:

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

З рівняння (3.10) після нескладних перетворень можна отримати квадратне рівняння для визначення максимуму тангенціальної швидкості v_u за відомими величинами v_l , R_u и R_l :

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

З метою визначення величини середнього градієнта швидкості скористаємося залежністю

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

де W – потужність, витрачена на перемішування одиниці об'єму рідини, Вт/м³.

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

де N – потужність, витрачена на перемішування всього об'єму рідини, Вт.

V – величина обсягу, м³.

$$N = F \cdot v_l = 0,44 \cdot \rho \cdot (v_l - v_u)^2 \cdot R_l^2 \cdot v_l, \quad (3.14)$$

Водночас величину v_u визначено з розв'язку квадратного рівняння (3.11).

Перемішуваний об'єм води в циліндрі визначається за формулою:

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

де H – висота стовпа рідини, м.

Остаточно, з урахуванням (3.13) – (3.15) вираз для значення $G_{ср}$ набуває такого вигляду:

$$G_{ср} = \frac{R_l}{R_u} (v_l - v_u) \sqrt{\frac{0,44 \rho v_l}{\pi \mu H}}. \quad (3.16)$$

Приклад розрахунку:

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

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

Розрахунок починається з розв'язання квадратного рівняння (3.11) з метою визначення максимуму тангенціальної швидкості. За наведеними вище вихідними даними квадратне рівняння має два позитивних корені: $v_{u1} = 0,1968 \text{ м/с}$ і $v_{u2} = 0,20325 \text{ м/с}$.

Враховуючи, що має виконуватися співвідношення $v_u < v_l$ і що $v_l = 0,2 \text{ м/с}$, подальші обчислення виконуємо з використанням першого кореня, тобто $v_u = 0,1968 \text{ м/с}$.

Підставивши задані значення v_l , R_u , R_l і H , а також розраховану величину v_u у рівняння (3.16), отримаємо $G_{ср} \approx 26 \text{ с}^{-1}$.

Здатність завислих речовин до флокуляції можна оцінити за величиною константи коагуляції K . Умовно можна розділити всю сукупність частинок на дрібні та великі (флокули). Якщо прийняти, що коагулюють між собою тільки дрібні частинки і що функція їхнього розподілу не змінена, то можна знайти залежність для визначення їхньої концентрації в момент часу t відповідно до теорії Смолуховського, замінивши в них початкову кількість частинок (n_0) на початкову концентрацію (C_0), а кількість частинок у момент часу t на концентрацію (C):

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

Іншою величиною, що характеризує інтенсивність флокуляції, є середня швидкість осадження (U) флокул, що утворилися. Можна припустити, що зважені речовини, які перебувають у об'ємі, що відстоюється, складаються з дрібних частинок, які ще не коагулювали, і флокул, що не встигли осісти. Якщо деяка маса m флокул утворилася в проміжку від τ до $\tau - d\tau$, то до моменту t у відстоюваному обсязі залишиться $\frac{mU(t-\tau)}{H}$ флокул.

Для m справедливий вираз:

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

а для маси флокул, що не випали,

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

Проінтегрувавши вираз (3.19) і склавши його з (3.17), отримаємо вираз для залишкової концентрації суспензії в об'ємі, що відстоюється:

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

Знаючи залишкову концентрацію в певні моменти часу t_1 і t_2 , можна скласти два рівняння для визначення гідравлічної крупності U і константи K .

Повертаючись тепер до таблиці 3.3, зауважимо, що, мабуть, час перемішування, більший за 1 хв, не впливає на подальше укрупнення суспензії. Тому дані дослідів можна розглядати як результати відстоювання в суспензії протягом різного часу. Підставивши в рівняння (3.20) дані експериментів, отримаємо два рівняння, з яких визначимо: $K = 0,018$; $U = 0,3$.

Водночас аналогічний розрахунок для суспензій, що відстоюються без перемішування, дає такі показники: $K = 0,007$; $U = 0,15$.

Варто зазначити, що константа k і гідравлічна крупність U за наявності перемішування характеризують сумарний вплив гравітаційного і градієнтного чинників на флокуляцію суспензії. За відсутності перемішування ці константи характеризують лише гравітаційний фактор.

Проведені дослідження показали принципову можливість прискорення процесу укрупнення завислих речовин і збільшення швидкості осадження утворених флокул порівняно з вихідною водою в результаті флокуляційного перемішування. При цьому встановлено, що укрупнення суспензії стічних вод від розпушення Na-катионітових фільтрів під дією перемішування відбувається навіть без застосування реагентів. Це пояснюється тим, що розглянута категорія суспензії має природні флокуляційні властивості.

Для оцінки гідродинаміки флокуляційного перемішування стічних вод дуже важливо визначити величину коефіцієнта молекулярної дифузії D_m ($\text{м}^2/\text{с}$). Його чисельне значення можна визначити, розв'язуючи рівняння (3.20) дифузії руху, що не встановився, для

елементарного (тонкого) шару води завтовшки δ (мм):

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

Розв'язок цього рівняння наведено в монографії А. М. Кравчука [77] у такому вигляді:

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

де C_{sp} – концентрація завислих речовин на межі шару води, мг/л;

C_{cp} – середня концентрація завислих речовин у шарі води, мг/л;

C_0 – початкова концентрація завислих речовин у шарі води, мг/л;

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

t – час перебування завислих речовин у шарі води, с.

З рівняння (3.23) визначаємо D_m .

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

Таблиця 3.6 – Результати розрахунку коефіцієнта молекулярної дифузії

δ , мм	C_0 , мг/л	C_{sp} , мг/л	C_{cp} , мг/л	t , с	D_m , 10^{-15} м ² /с
0,000 001	0,000 50	0,000 05	0,000 3	60	1,47
0,000 001	0,001 10	0,000 05	0,000 8	60	3,11
0,000 001	0,000 45	0,000 05	0,000 2	60	1,91
0,000 001	0,000 40	0,000 05	0,000 2	60	1,97
0,000 001	0,000 35	0,000 05	0,000 2	60	2,07
0,000 001	0,000 30	0,000 05	0,000 2	60	2,20

Т. Кемп запропонував використовувати невимірюваний добуток $G \cdot t$ (t – тривалість перемішування) як критерій перемішування для оцінки гідродинамічних умов флокуляції [76, 79].

Проте величини G і t , а також добуток $G \cdot t$ не зберігаються при переході від одного виду стічних вод до іншого. Це призводить до необхідності визначення критерію Кемпа для кожного виду стічних вод. Ба більше, на величину $G \cdot t$ великий вплив має також зміна якості (наприклад, концентрації завислих речовин) одного й того самого виду стічних вод.

Таким чином, критерій $G \cdot t$ не завжди прийнятний при переході від одного виду стічних вод до іншого. У роботі [76] рекомендовано використовувати як умову подібності процесу флокуляції добуток $C_0 \cdot G \cdot t$. Для різних видів стічних вод промислових підприємств, загалом,

дотримується деяка стабільність величини $C_0 \cdot G \cdot t$ у межах $1,2 \cdot 10^7 - 2,5 \cdot 10^7$.

Ці дані свідчать про те, що при переході від одного виду стічних вод до іншого величина $G \cdot t$ змінюється в межах від $1,2 \cdot 10^3$ до $6 \cdot 10^4$, тобто більш ніж на один порядок, у той час як величина добутку $C_0 \cdot G \cdot t$ змінюється в середньому від $1,8 \cdot 10^7$ мг/л до $2,4 \cdot 10^7$ мг/л, тобто в межах 30 %. Тому для виробничих стічних вод було рекомендовано як основний розрахунковий параметр щодо флокуляційного перемішування прийняти замість критерію Кемпа $G \cdot t$ параметр $C_0 \cdot G \cdot t$.

Значення параметра $C_0 \cdot G \cdot t$, за якого відбувається найефективніше видалення нерозчинених забруднень зі стічних вод від промивання механічних фільтрів і стічних вод від розпушування завантаження Na-катіонітових фільтрів хімоводоочищень ТЕЦ і ТЕС, відрізняється від наведених вище та перебуває в межах $3,6 \cdot 10^6 - 4 \cdot 10^6$. Мабуть, це пояснюється вищими флокуляційними властивостями нерозчинених домішок досліджуваних стічних вод. Однак у категорії зазначених вище стічних вод значення цього параметра за різного якісного та кількісного складу нерозчинених забруднень стічних вод не змінюється (табл. 3.7).

Таблиця 3.7 – Параметри флокуляційного перемішування за найбільш інтенсивного утворення пластівців нерозчинених забруднень

Концентрація нерозчинених домішок, мг/л	Параметри флокуляційного перемішування			
	G, c^{-1}	t, c	$G \cdot t$	$C_0 \cdot G \cdot t, мг/л$
При концентрації $C_0 = 200$	40	450	18 000	$3,6 \cdot 10^6$
При концентрації $C_0 = 400$	30	300	9 000	$3,6 \cdot 10^6$
При концентрації $C_0 = 700$	20	250	5 000	$3,5 \cdot 10^6$
Суміш стічних вод, $C_0 = 600$	25	200	5 000	$3,0 \cdot 10^6$
Суміш стічних вод, $C_0 = 800$	25	200	5 000	$4,0 \cdot 10^6$

Таким чином, параметр $C_0 \cdot G \cdot t$ може бути використаний для визначення основних показників та оцінки інтенсивності флокуляційного перемішування стічних вод від промивання механічних фільтрів ХВО підприємств теплоенергетики.

3.4 Споруди для спільного очищення стічних вод від технологічних процесів водопідготовки

Результати дослідження роботи установок хімічної підготовки води на підприємствах теплоенергетики (зокрема ЗАТ «ТЕЦ-3» м. Харкова) [77, 78] показали, що технологія хімічного водоочищення (далі – ХВО) характеризується наявністю декількох послідовних операцій (етапів), пов'язаних з очищенням і пом'якшенням свіжої води.

На кожному етапі хімічної підготовки води на підприємствах теплоенергетики утворюються стічні води та опади, значна частина яких нині скидається в каналізаційну мережу. Усе сказане вище стосується, насамперед, таких видів стічних вод:

- стічні води та осади (шлами) від освітлювачів (вертикальних відстійників) для реагентного (содо-вапняного) пом'якшення води;
- стічні води від промивання (регенерації) механічних фільтрів;
- стічні води від розпушення завантаження Na-катіонітових фільтрів;
- стічні води від промивання (регенерації) Na-катіонітових фільтрів.

Авторами роботи детально вивчено динаміку зміни концентрації завислих речовин, процеси седиментації та відстоювання у стічних водах від розпушення завантаження Na-катіонітових фільтрів I та II ступенів і промивних водах від регенерації механічних фільтрів. Також вивчено кінетику освітлення шламової пульпи, що видаляється з вертикальних відстійників. Результати цих досліджень покладено в основу розроблення методів і апаратів для цих категорій стічних вод з метою їх використання в замкненому оборотному циклі.

Повторне використання стічних вод установок хімічної підготовки води, зокрема стічних вод від розпушення завантаження Na-катіонітових фільтрів першого і другого ступенів і промивних вод механічних фільтрів, дає змогу істотно скоротити кількість свіжої (підживлювальної) води, що подається в цех хімічної підготовки, і відповідно зменшити скидання стічних вод у каналізаційну мережу.

Під час вибору типу споруди, призначеної для спільного очищення (відстоювання) стічних вод від промивання механічних фільтрів і стічних вод від розпушування завантаження Na-катіонітових фільтрів I та II ступенів, передусім керувалися тим, щоб в апараті створювали максимально сприятливі гідродинамічні умови для укрупнення частинок механічних домішок за рахунок різного роду коагуляції та флокуляції [80]. Крім того, як показали проведені дослідження, процес очищення зазначених стічних вод істотно інтенсифікується при використанні повільного (флокуляційного) перемішування води.

Застосовувані зазвичай для очищення стічних вод від механічних домішок горизонтальні та радіальні відстійники традиційних конструкцій мають низку недоліків: низька продуктивність (питомі гідравлічні навантаження перебувають у межах $1\text{--}2\text{ м}^3/\text{м}^2\text{г}$), непристосованість для роботи з коагуляцією і флокуляцією, недосконалість конструкцій (коефіцієнт використання об'єму не перевищує 0,5), періодичне видалення осаду тощо. У горизонтальних відстійниках не можна організувати безперервне видалення осаду, що випав, що призводить до порушення їхньої роботи в частині освітлення води і створює труднощі під час подальшого зневоднення, утилізації або складування шламів. Крім того, їм притаманні недосконалість пристроїв впуску, розподілу та збору води. Конструктивні удосконалення передбачають поліпшення гідравлічних режимів роботи відстійників за допомогою систем розосередженого збору освітленої води, а також створення сприятливих умов для укрупнення механічних домішок шляхом влаштування камер флокуляції. Крім того, необхідно передбачати механічне видалення осаду. Найчастіше відстійники виконуються з вбудованими камерами флокуляції.

Застосування відкритих гідроциклонів, а також радіальних відстійників з камерами флокуляції циклонного типу дає змогу інтенсифікувати процес очищення стічних вод завдяки посиленій градієнтній коагуляції в обертовому потоці води.

Відкриті гідроциклони доцільно застосовувати для освітлення порівняно невеликих кількостей стічних вод (не більше $100\text{--}200\text{ м}^3/\text{г}$), що мають значну концентрацію суспензії та високі флокуляційні властивості. За рахунок тангенціальної подачі води у відкритому гідроциклоні забезпечується обертання всього об'єму води, що міститься в апараті. Швидкості руху води при цьому тут значно менші, ніж у напірних гідроциклонах, тому вони забезпечують не відкидання частинок до стінок апарату, а їхнє укрупнення в процесі повільного обертально-поступального руху.

У нижній частині відкритого гідроциклона відбувається швидке укрупнення частинок за рахунок кінетичної та градієнтної коагуляції. Зважені речовини, що укрупнилися в процесі такого руху (флокули), випадають у конусну частину і потім відводяться через шламівий отвір. Вода, що очищається, піднімається вгору, проходить в отвір конусної діафрагми і переливається в кільцевий водозбірний лоток, а потім очищена вода відводиться для подальшої обробки. У міру переміщення вгору градієнти швидкостей зменшуються, і відбувається подальше укрупнення частинок. Наявність діафрагми сприяє розширенню потоку води та відділенню завислих речовин.

На рисунку 3.5 представлено схему відкритого гідроциклону традиційної конструкції. Завдяки тангенціальній подачі в апараті створюється обертально-поступальний рух води, що сприяє укрупненню, флокуляції завислих частинок. Це укрупнення відбувається завдяки градієнтній коагуляції. Укрупненню частинок сприяє також та обставина, що вода, яка очищається, і домішки, які осідають, перебувають у зустрічному русі. Така гідродинаміка апарату дає змогу домогтися істотної інтенсифікації процесу очищення порівняно з вертикальними відстійниками й освітлювачами зі зваженим шаром осаду.

Результати досліджень з освітлення стічних від регенерації механічних фільтрів і розпушування Na-катионітових фільтрів, а також досвід багаторічних досліджень і експлуатації відкритих гідроциклонів [14] дають змогу застосувати їх для очищення зазначених стічних вод.

На відміну від конструкцій відкритих гідроциклонів, що застосовувалися раніше, запропоновано вдосконалену конструкцію (рис. 3.6), особливостями якої є:

- забезпечення механічного видалення осаду за допомогою скребкової ферми, яка приводиться в рух електричним приводом. Це дає змогу унеможливити засмічення (забивання) шламових отворів, що істотно спрощує експлуатацію;
- наявність пристрою для переміщення осаду унеможлиблює його ущільнення і цементацію за рахунок утворення малорозчинного карбонату кальцію;
- підвищується надійність експлуатації відкритого гідроциклону.

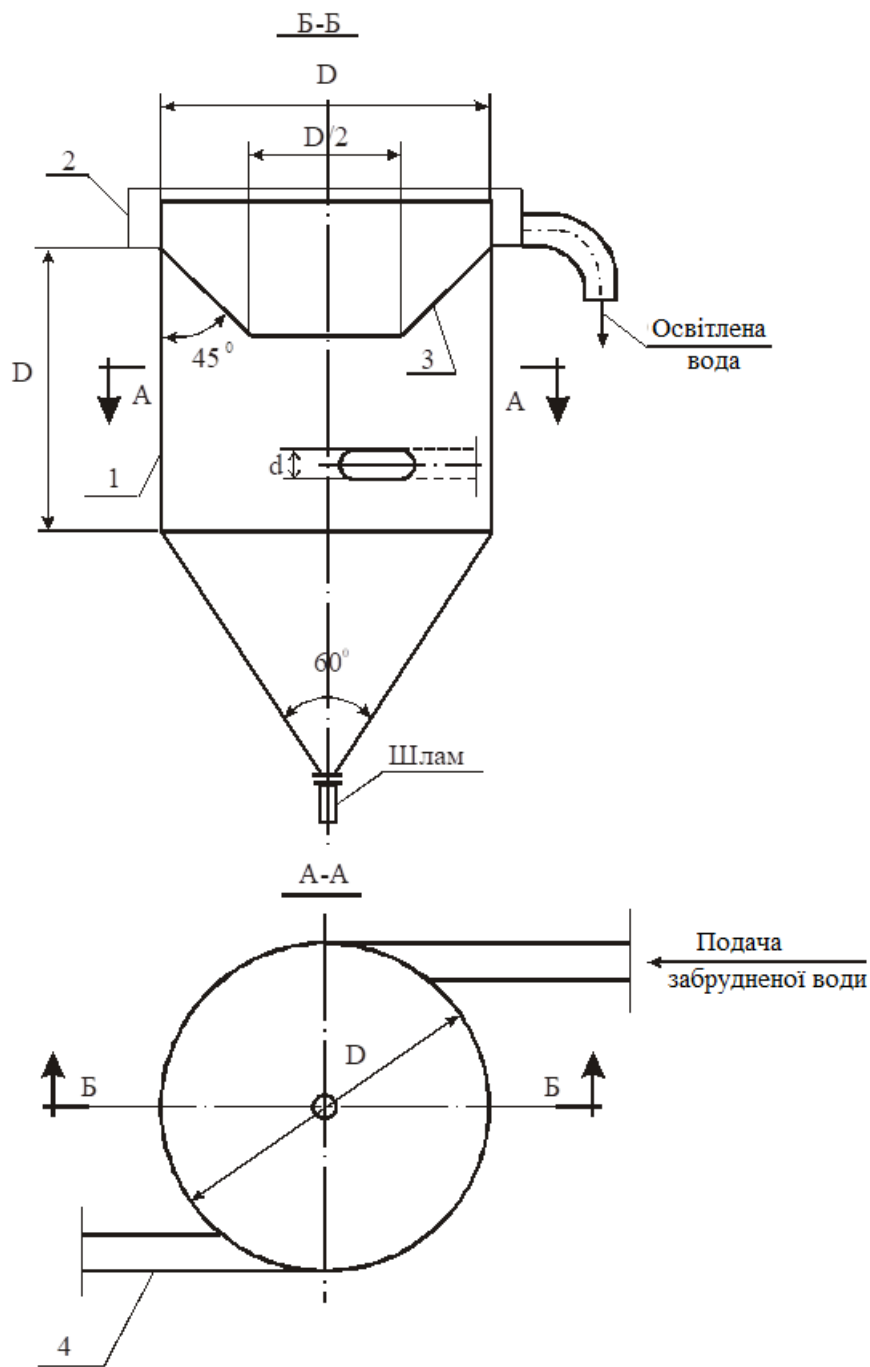


Рисунок 3.5 – Відкритий гідроциклон:
 1 – корпус; 2 – лоток освітленої води; 3 – конічна діафрагма;
 4 – тангенціальні патрубки підведення забрудненої води

У таблиці 3.8 наведено дані досліджень відкритого гідроциклону запропонованої конструкції [80]. З отриманих результатів випливає, що відкритий гідроциклон дає змогу ефективно очищати розглянуті категорії стічних вод.

Таблиця 3.8 – Ефективність очищення стічних вод від регенерації механічних фільтрів і розпушування Na-катіонітових фільтрів у відкритому гідроциклоні $d = 400$ мм (модель апарату)

Концентрація суспензії, мг/л		Питоме гідравлічне навантаження, $\text{м}^3/\text{м}^2\cdot\text{год}$	Гідравлічна крупність висаджених частинок (за кінетикою осадження), мм/с	Середня вертикальна швидкість руху води, мм/с
до гідроциклону	освітлена вода			
Регенерація механічних фільтрів				
615	58	2,83	0,25	0,786
931	71	3,68	0,25	1,022
1 010	64	4,24	0,30	1,178
1 051	112	4,75	0,40	1,319
716	45	5,34	0,55	1,483
800	40	5,90	0,60	1,639
Розпушування Na-катіонітових фільтрів				
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 Удосконалена схема водопостачання установок водопідготовки з Na-катіонітовими фільтрами

На підставі проведених досліджень розроблено технічні рішення, що забезпечують роботу системи установок хімічної підготовки води в замкнутому режимі, який унеможливорює скидання стічних вод у міську каналізаційну мережу і, отже, у водні об'єкти [81, 82]. Створення замкненої системи установок хімічної підготовки води зумовлює необхідність прогнозування хімічного складу оброблюваної води на всіх етапах обробки, включно з визначенням сольового складу (концентрація хлоридів) у живильній воді, яка спрямовується в котли для виробництва пари.

У результаті проведених досліджень розроблено технічні рішення щодо переведення системи регенерації Na-катіонітових фільтрів на замкнений режим роботи [76, 78].

Розроблено технологічну схему очищення (обробки) і повторного використання стічних вод, що утворюються в процесі хімічної підготовки води, яка дає змогу повністю виключити або істотно скоротити скидання стічних вод і солей у водні об'єкти [76]. Виконано розрахунки водного та матеріального (сольового) балансів, які дали змогу визначити рівень загального солемісту та його компонентів (зокрема хлоридів) в основних потоках води.

Рекомендовану схему водопостачання та водовідведення установок хімоводоочищення (ХВО) [76] для живлення парових котлів (стосовно ЗАТ «Теплоелектроцентрально-3» м. Харкова) наведено на рисунку 3.7.

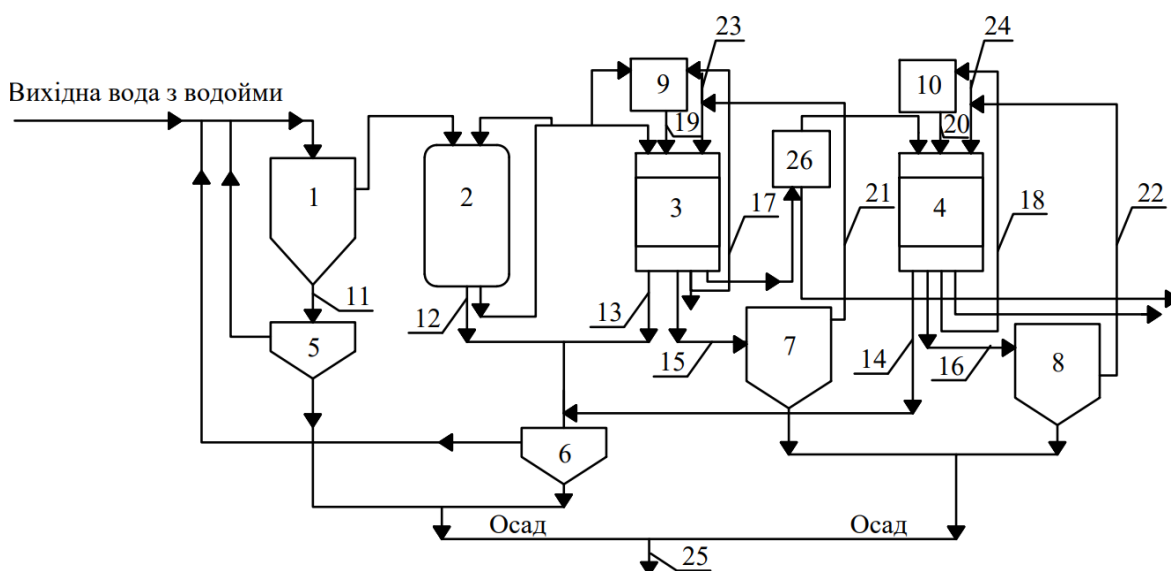


Рисунок 3.7 – Рекомендована схема водопостачання та водовідведення ХВО:

1, 7, 8 – вертикальний відстійник; 2 – механічний фільтр; 3, 4 – Na-катіонітові фільтри I та II ступенів; 5, 6 – відкритий гідроциклон із механічним видаленням осаду; 9, 10 – промивні баки; 11 – видалення осаду з вертикальних відстійників; 12 – відвід промивної води від механічних фільтрів; 13, 14 – відведення стокових вод від розпушування Na-катіонітових фільтрів I і II ступенів; 15, 16 – вода від відмивання (регенерації) Na-катіонітових фільтрів I і II ступенів (за перші 20 хв – «солі гіркоти»); 17, 18 – відведення другої порції від відмивання (регенерації) Na-катіонітових фільтрів; 19, 20 – подача води на розпушування Na-катіонітових фільтрів; 21, 22 – подача циркуляційного сольового розчину (після пом'якшення) на регенерацію Na-катіонітових фільтрів; 23, 24 – подача свіжого розчину NaCl; 25 – відведення осаду на утилізацію у виробництво будівельних матеріалів; 26 – бак пом'якшеної води

На відміну від наявної схеми, стічні води пропонується піддавати обробці з подальшим використанням на потреби хімічної підготовки води. При цьому виключається скидання стічних вод у каналізаційну мережу і скорочується кількість свіжої води, що подається на установку хімічної підготовки води.

Основні відмінні ознаки рекомендованої схеми полягають у такому:

1. Стічні води від розпушування завантаження Na-катіонітових фільтрів спільно зі стічними водами від промивання механічних фільтрів спрямовують на очищення у відкриті гідроциклони з механічним видаленням осаду, а потім повертають до початку споруд для повторного використання.

2. Стічні води (шламова пульпа), що видаляються з вертикальних відстійників (поз. 1, рис. 3.7), також рекомендується очищати в удосконалених очисних пристроях – відкритих гідроциклонах з механічним видаленням осаду. Після очищення стічні води цієї категорії рекомендується направляти на повторне використання замість свіжої води. Витрата цієї води становить $15 \text{ м}^3/\text{г}$, що також дає змогу скоротити витрату свіжої води.

3. Стічні води від відмивання Na-катіонітових фільтрів I і II ступенів (перші 20 хв відмивання) найконцентрованіші, так звані «солі гіркоти», рекомендується спрямовувати на оброблення (пом'якшення) вапняно-содовим методом у вертикальні відстійники (поз. 7, 8, рис. 3.7), які додатково споруджуються з метою осадження солей жорсткості.

Очищений регенерат, що містить розчин кухонної солі, рекомендується знову направити на регенерацію натрій-катіонітових фільтрів за замкнутим циклом.

Для заповнення втрат кухонної солі з осадом, що видаляється з вертикальних відстійників, до очищеного регенерату додається свіжий розчин кухонної солі в кількості, еквівалентній втраченій з осадом. Це дає змогу отримати економію кухонної солі, що подається на регенерацію Na-катіонітових фільтрів, та істотно скоротити кількість стічних вод від промивання (регенерації) натрій-катіонітових фільтрів.

4. Другу частину стічних вод від відмивання (регенерації) Na-катіонітових фільтрів I і II ступенів, менш концентровану за солями жорсткості та хлоридами, рекомендується спрямувати в промивні баки і використовувати повторно для розпушування завантаження фільтрів.

5. Осад, що видаляється з вертикальних відстійників (поз. 7, 8, рис. 3.7) і відкритих гідроциклонів (поз. 5, 6, рис. 3.7), необхідно

спрямувати для зневоднення на фільтр-преси, а потім – на утилізацію на склад будівельних матеріалів.

Рівняння водного балансу рекомендованої схеми водопостачання та водовідведення ХВО можна представити у такому вигляді:

$$Q_{CB} = Q_K + Q_T + Q_{КАН} + Q_{НЕВР}, \quad (3.25)$$

де Q_{CB} – витрата свіжої води, м³/г;

Q_K – витрата води, що подається для живлення парових котлів, м³/г;

Q_T – витрата води, що подається в тепломережу, що дорівнює 64,27 м³/г;

$Q_{КАН}$ – витрата води, що скидається зі шламом у каналізацію, м³/г;

$Q_{НЕВР}$ – неврахована витрата стічних вод, м³/г.

Баланс хлоридів у замкнутому оборотному циклі стічних вод хімводоочищення

Можливість використання очищених (оброблених) стічних вод від основних технологічних операцій хімічної підготовки води в замкнутому циклі водопостачання визначається насамперед сольовим складом води на всіх стадіях її підготовки, тобто параметрами сольового (матеріального) балансу. Насамперед необхідно визначити сталу концентрацію хлоридів у воді, що йде на живлення парових котлів і в теплову мережу.

У цьому розділі виконано прогнозування сольового складу в циркулюючих розчинах для окремих циклів (системи регенерації Na-катионітових фільтрів I і II ступенів), а також у воді на всіх стадіях хімводоочищення загалом за переведення на замкнутий режим роботи.

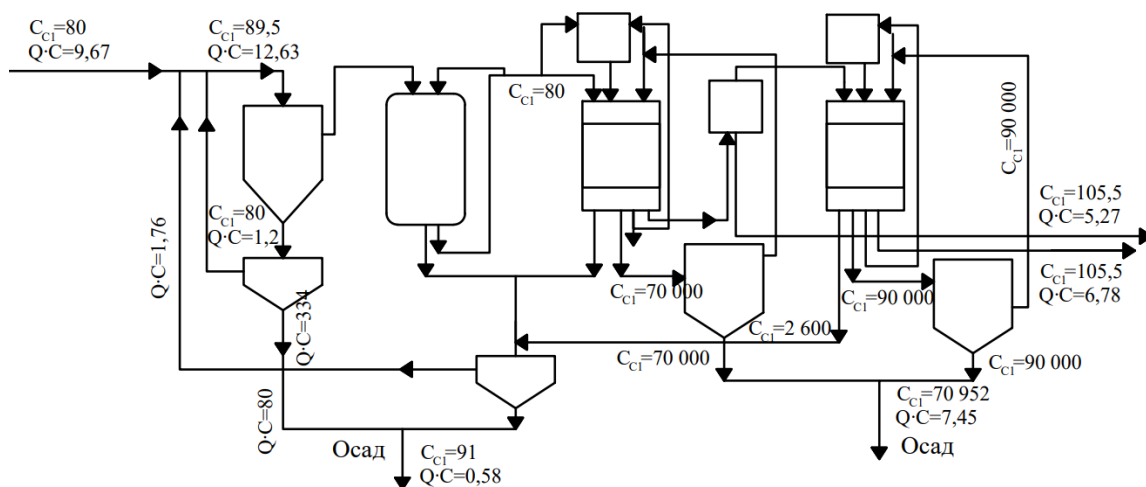


Рисунок 3.8 – Баланс хлоридів у системі водопостачання та водовідведення ХВО

Примітка 1. Концентрації хлоридів надані у мг/л.

Примітка 2. Кількість солей приведено в кг/год.

Сольовий баланс (баланс за хлоридами) у замкнутих оборотних циклах розраховували за рівнянням водно-сольового балансу, що становить вираз рівності надходження солей до системи і виходу з неї в умовах рівноваги.

Для замкнутого оборотного циклу стічних вод по ХВО загалом, що складається з двох внутрішніх оборотних циклів, рівняння водно-сольового балансу можна записати в такому вигляді:

$$Q_{св} \cdot C_{св} + \sum_{i=1}^{N_u} Q_{возвр_i} \cdot C_{возвр_i} = Q_k \cdot C_x + Q_m \cdot C_x + \sum_{i=1}^N Q_{кан_i} \cdot C_{кан_i}, \quad (3.26)$$

де $Q_{св}$ – витрата свіжої води, м³/год; $C_{св}$ – концентрація хлоридів у свіжій воді; N_u – кількість оборотних циклів; $Q_{возвр_i}$ – кількість (витрата) підживлювальної води І-го циклу, що повертається, м³/год; $C_{возвр_i}$ – концентрація хлоридів у воді і-го циклу, г/л; Q_k – витрата води, що подається для живлення парових котлів, м³/год; Q_m – витрата води, що подається в тепломережу, м³/ч; C_x – концентрація хлоридів на виході із системи у воді, що йде для живлення парових котлів і в тепломережу, г/л; $Q_{кан_i}$ – витрата води, що скидається зі шламом з І-го циклу, м³/год; $C_{кан_i}$ – концентрація хлоридів у воді, що скидається зі шламом з І-го циклу, г/л.

У результаті розрахунків встановлено концентрацію хлоридів у воді на виході з установки хімічної підготовки води для живлення парових котлів і для теплової мережі – $C_x = 105,5$ мг/л (розрахунки проведено для зимового періоду, як найбільш несприятливого). Для порівняння зазначимо, що за наявної схеми хімічної підготовки води концентрація хлоридів становить 80 мг/л. Варто зазначити, що таке незначне підвищення концентрації солей (хлоридів) у воді не чинить негативного впливу на роботу системи.

Окремо складено сольові баланси для замкнутих циклів регенерації Na-катионітових фільтрів І і ІІ ступенів (рис. 3.9).

Усі кількості солей дано в кг з розрахунку на одну регенерацію. Рівняння сольового балансу для замкнутого циклу регенерації Na-катионітових фільтрів першого ступеня можна представити в такому вигляді:

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

Переведення системи водопостачання установок хімічної підготовки води на замкнутий режим роботи дає змогу, по-перше, істотно скоротити

скидання стічних вод і солей у водні об'єкти і, по-друге, зменшити кількість свіжої води, що забирається з річки. І те, й інше сприяє поліпшенню якості води, але для реалізації цих заходів необхідні додаткові капіталовкладення.

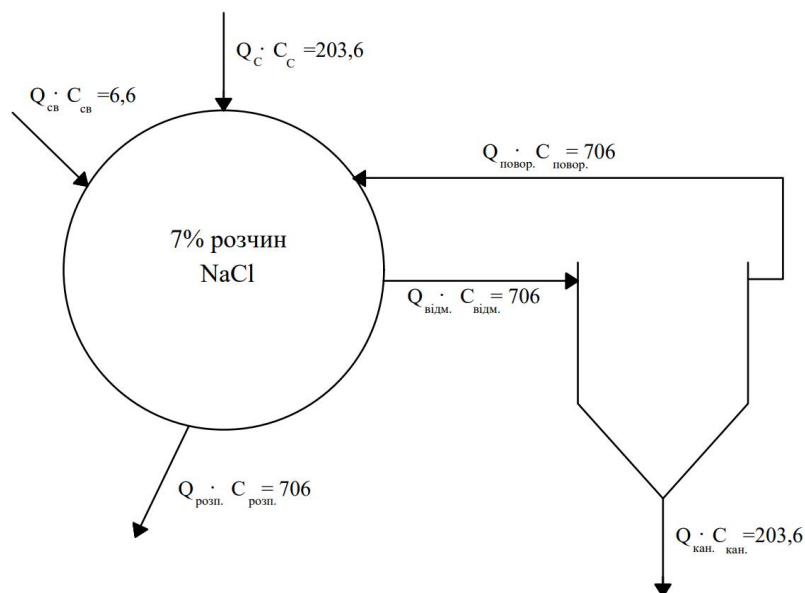


Рисунок 3.9 – Сольовий баланс (баланс за хлоридами) замкнутого циклу регенерації Na-катіонітових фільтрів 1-го ступеня:

$Q_{св}C_{св}$ – кількість солі, що подається з водою на розпушування завантаження фільтрів I ступеня, кг/год; $Q_{розп}C_{розп}$ – кількість солі, що скидається зі стічними водами від розпушування фільтрів I ступеня, кг/год; $Q_c C_c$ – кількість кухонної солі, що подається на регенерацію фільтрів I ступеня, кг/год; $Q_{повор.}C_{повор.}$ – кількість солі, що повертається з очищеним регенератом, який містить розчин кухонної солі, на регенерацію Na-катіонітових фільтрів за замкнутим циклом, кг/год; $Q_{кан.}C_{кан.}$ – кількість солі, яка скидається з осадом у каналізаційну мережу, кг/год

Співвідношення економії від скорочення платежів за забруднення довкілля і платежів за свіжу воду з додатковими капіталовкладеннями (з урахуванням терміну окупності) і визначає економічну ефективність заходів щодо переведення ХВО на замкнуту схему роботи.

Під час оцінки економічної ефективності пропонованих у роботі заходів урахували: необхідність збільшення витрат на спорудження гідроциклонів і двох вертикальних відстійників; вартість додаткових комунікацій; економію свіжої води, що подається в систему; зменшення обсягів скидання води в каналізацію; вартість зневодненого осаду, кількість NaCl.

4 МЕТОД РОЗРАХУНКУ Na-КАТІОНІТОВОГО ФІЛЬТРА

4.1 Спосіб урахування нерівноважних умов пом'якшення в Na-катионітовому фільтрі

У розділі 1.3 було зазначено, що знання закономірностей процесу іонного обміну (зміна концентрації речовини в розчині та іоніті в часі) необхідне під час розрахунку обладнання. Поведінку речовини під час іонного обміну, її механізм розподілу в робочій зоні фільтра докладно представлено в розділі 2. Зазначалося, що необхідно враховувати нерівноважні умови процесу.

Одним зі способів урахування нерівноважних умов є псевдорівноважна крива [75]. Метод побудови псевдорівноважної кривої наводиться нижче. За допомогою ізотерми та робочої лінії методом «від ступеня до ступеня» [74] вписують певну кількість щаблів, які називаються рівноважними. Для кожного рівноважного ступеня згідно з певним характером змішування реагентів у зоні масопередачі, а саме ідеальним перемішуванням твердої фази та відсутністю перемішування рідини, визначають середню рушійну (рис. 4.1). На рисунку 4.1 показано ізотерму, робочу лінію та рівноважний ступінь.

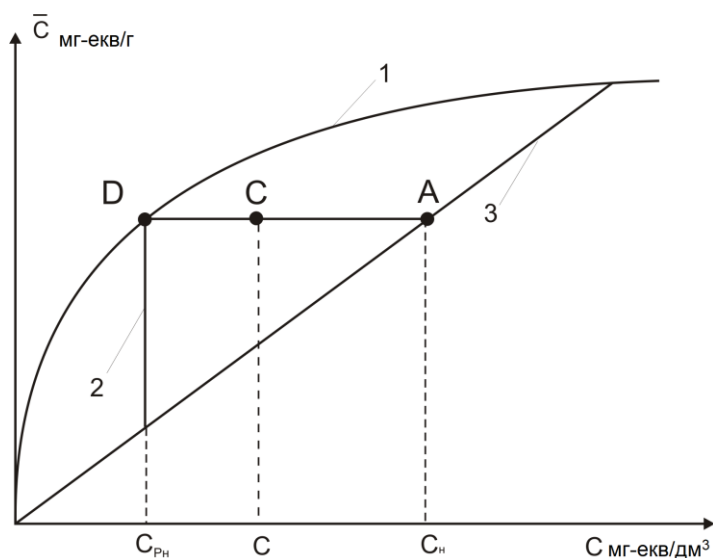


Рисунок 4.1 – Зміна робочих концентрацій на ступені в нерівноважних умовах:

1 – ізотерма; 2 – рівноважний ступінь; 3 – робоча лінія

Приймемо, що іоніт на одному ступені ідеально перемішаний і концентрація його постійна, а речовина, яку поглинають у воді, змінює свою концентрацію від C_n до C у нерівноважних умовах. Для рівноважних

умов відстань AD відома і визначається за графіком. Відстань AC невідома, її необхідно розрахувати. Щоб визначити невідому відстань AC, необхідно зробити таке. За умови, що ізотерма сорбції в ділянці одного ступеня лінійна, середня рушійна сила для ступеня на рисунку 4.1 визначається за рівнянням:

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

Відповідно до формули [27, 56]:

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

Після необхідних перетворень, а також з урахуванням рівняння балансу і кінетичного рівняння масопередачі [101] для одного ступеня, отримали:

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

У формулу (4.3) входить значення S_x – число одиниць перенесення. Визначають S_x за формулою (4.2). Оскільки S_x залежить від концентрації розчину, то розраховують S_x для кожного ступеня окремо. З рівняння (4.3) знаходимо:

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

З рисунка 4.1:

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

Величина невідомого відрізка AC визначається за виразом:

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

Величина відрізка AD визначається графічно, після чого AC обчислюється за формулою (4.6). Щоб визначити невідомі відрізки AC у всьому діапазоні зміни концентрації (по всій ізотермі), необхідно скористатися поняттям ефективності ступеня.

Відрізок AD (рис. 4.2) характеризує зміну складу рідкої фази в рівноважних умовах. Відрізок MN характеризує зміну складу твердої фази.

У реальних робочих умовах тривалість контакту фаз скорочується, рівновага не настає. Цим пояснюється неповне використання ємності іоніту в динамічних умовах. У цьому випадку говорять про дійсні

концентрації і реальні ступені. Кількісною характеристикою, що зв'язує рівноважний і реальний процеси зміни концентрацій у фазах, є ефективність ступеня за Мерфрі, яка зазвичай виражається відношенням дійсної концентрації певної фази на ступені до рівноважної концентрації фази на тому самому ступені [74]. Ефективність за Мерфрі може бути виражена як за рідкою, так і за твердою фазою.

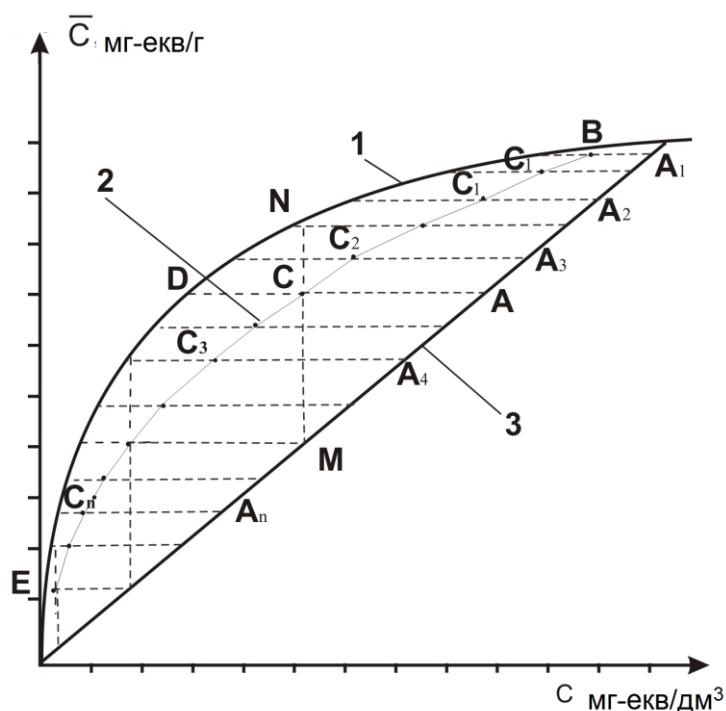


Рисунок 4.2 – Побудова псевдорівноважної кривої
 1 – ізотерна; 2 – псевдорівноважна крива; 3 – робоча лінія

На рисунку 4.2 відрізок AD зображує рушійну силу на вході рідини в деякий ступінь, а відрізок AC – зміну робочої концентрації рідини в цьому ступені. Таким чином, ефективність рівноважного ступеня (рис. 4.2) за рідкою фазою $E_{жс} = AC/AD$. Рушійну силу можна виразити і в концентраціях твердої фази.

Тоді відрізок MN зображує рушійну силу на вході іоніту в ступінь, а відрізок CM – зміну концентрації в іоніті на цьому ступені. Відношення $E_m = CM/NM$ дорівнює ефективності за твердою фазою.

З рисунка 4.2 видно, що ефективність змінюється за ступенями в усьому діапазоні зміни концентрації. На це впливає вид ізотерми і вихідна концентрація іонів. Кожному рівноважному шаблю відповідає певне значення ефективності, оскільки вона залежить від кінетичного коефіцієнта або числа одиниць перенесення на кожному рівноважному шабллі.

Перетворимо вираз ефективності ступеня за рідкою фазою $E_{жс}$ з урахуванням формули (4.5) і отримаємо:

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

Вираз (5.7) відповідає значенню ефективності на одному рівноважному щаблі, тоді як для загальної кількості рівноважних щаблів усієї ізотерми середнє значення ефективності визначається як середнє арифметичне за формулою:

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

Отримавши середнє значення ефективності для всієї ізотерми, можна перейти до побудови псевдорівноважної кривої. На графіку (рис. 4.2) між робочою лінією та ізотермою через певний інтервал (довільно) проведено горизонтальні відрізки (наприклад, AD). Ці відрізки ділять у відношенні, що дорівнює значенню середньої ефективності, визначеної за формулою (4.8), і отримують потрібні відрізки. Потім ці відрізки відкладають на проведених горизонтальних лініях ($A_1C_1, A_2C_2, A_3C_3 \dots A_nC_n$, рис. 4.2). Через отримані точки C проводять псевдорівноважну криву EB (рис. 4.2).

Таким чином, динамічна ізотерма являє собою функцію:

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

Коефіцієнт α показує ступінь наближення до рівноваги і називається **коефіцієнтом обліку нерівноважних умов** [100, 115]. Обчислюється цей коефіцієнт за запропонованим співвідношенням:

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

де β – кінетичний коефіцієнт, c^{-1} , визначений за формулою(1.16);

$V_{p.з}$ – об'єм катіоніту в робочій зоні, m^3 ;

$Q_{сек}$ – секундна витрата рідини, m^3/c .

Ця формула є зручною для технологічних розрахунків, і коефіцієнт, що враховує нерівноважні умови, може легко застосовуватися в розрахунках [74].

4.2 Математична модель пом'якшення води в нерівноважних умовах

Для визначення концентрацій усередині утвореної робочої зони було розроблено математичну модель.

На стадії роботи катіонітового фільтра (пом'якшення) переважно використовуються опуклі ізотерми. За такого виду ізотерм процес сорбції складається з двох стадій: формування фронту і його паралельного перенесення. При опуклій ізотермі на форму переміщуваного сорбційного фронту впливають два фактори: розмиття фронту (завдяки поздовжньому перемішуванню) і його стиснення (через опуклу форму ізотерми).

Наявність цих двох протилежних чинників призводить до того, що починаючи з деякого моменту часу сорбційний фронт переміщується без зміни форми, тобто відбувається його зміщення паралельно самому собі.

Ця стадія називається режимом паралельного перенесення. У разі стаціонарного фронту всі концентраційні точки фронту рухаються шаром іоніту з однаковою швидкістю u . Тому задачу зручно перетворити в систему координат, що рухається з даним фронтом. Заміна поточної відстані по довжині шару x на відстань за шириною профілю концентрацій z дає змогу розглядати зміну концентрацій у рамках сорбційного фронту. Концентрація в рухомій системі координат буде функцією z , оскільки незмінний профіль переміщується разом із новою системою координат. Якщо швидкість переміщення початку координат дорівнює u , а старою координатою довільної точки $c \in x$, то значення нової координати буде таким:

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

Для розгляду тільки стадії паралельного перенесення необхідно задати граничні умови:

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

Ці граничні умови відповідають тому, що «попередку» сорбційного фронту розчин врівноважений з іонітом вихідного складу, а «після» фронту іоніт врівноважений з вихідним розчином. Тобто передбачається, що далеко від входу розчину в колоні встановлюється міжфазова рівновага. Таким чином, розглядається тільки зміна концентрацій усередині робочої частини катіонітового апарату.

Для розрахунку концентрацій у робочій зоні апарата необхідно використовувати складене рівняння матеріального балансу і рівняння псевдорівноважної кривої [74], оскільки розподіл концентрацій усередині робочої частини апарата відбувається в нерівноважних умовах. З огляду на недоліки наявних рівноважних моделей, для врахування реальних умов насичення (відпрацювання) іоніту пропонується використовувати отримане рівняння псевдорівноважної кривої замість ізотерми [74]. Така заміна пояснюється тим, що псевдорівноважна крива ближча до реальних умов роботи апаратів у динамічних умовах.

Математично ця крива описується тією самою функціональною залежністю, що й ізотерма, проте має інші коефіцієнти. Перевагою псевдорівноважної кривої є те, що її отримано на основі ізотерми, проте вона враховує нерівноважність процесу обміну в динамічних умовах (за допомогою введення коефіцієнта).

Таким чином, на основі наведених вище міркувань запропоновано нову математичну модель для розрахунку обміну катіонів у зоні масопередачі нерухомого шару, яка складається з рівняння псевдорівноважної кривої та рівняння матеріального балансу:

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

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

де u і v – швидкості руху катіоніту і розчину м/с;

\bar{c}_0 і C_0 – вихідні концентрації речовини, що входить у робочу зону, в катіоніті та рідині.

Цю систему рівнянь розв'язують для кожного шару. Кількість шарів у робочій зоні може бути будь-якою, однак, рекомендована кількість – 5-10 [75].

Для пояснення розглянемо зону масопередачі нерухомого шару. Вода входить у робочу зону зверху з лінійною швидкістю V (м/год) і початковою концентрацією $C_{вх} = C_0$, а сорбент (катіоніт) ($\bar{c}_0 = 0$) входить у неї знизу і рухається вгору зі швидкістю u (м/год). На рисунку 4.3 показано робочу зону, розбиту на шари, m .

Знизу іоніт входить у зону масопередачі таким, що не містить речовини, яку поглинають, а виходить із робочої зони насичений згідно з умовами рівноваги.

Умовно можна вважати, що в стаціонарному режимі концентрація рідкої фази $j-1$ ступеня, що виходить, буде вхідною для j (рис. 4.3), а сорбент (іоніт), який надходить з $j+1$ ступеня на j , буде перебувати

в рівновазі зі складом рідкої фази $j+1$ ступеня.

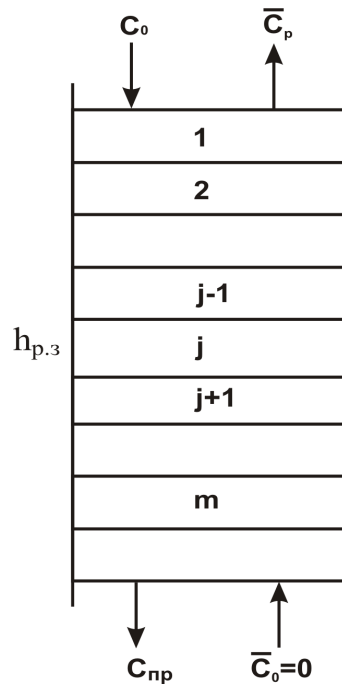


Рисунок 4.3 – Схема подачі та виведення катіоніту і рідини у робочій зоні апарата:

j – ступінь; $h_{р.з}$ – висота робочої зони; \bar{C}_0 , \bar{C}_p – концентрація речовини в катіоніті на вході та виході з робочої зони; C_0 , $C_{пр}$ – концентрація речовини у воді на вході та виході з робочої зони

Відповідно до цього, значення концентрацій на всіх m щаблях у рідкій і твердій фазах можуть бути отримані із системи рівнянь:

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

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

де $\bar{c}_{jдин}$, $c_{jдин}$ – концентрації катіонів у катіоніті та воді на j -му ступені в динамічних умовах;

m – кількість ступенів.

Також граничними умовами для рівнянь (4.15) і (4.16) є: $C(0, t) = C_0$ – на вході у фільтр надходить розчин із вихідною концентрацією C_0 ; $\bar{C}(h, 0)$ – на початку ($t = 0$) шар іоніту в будь-якій точці h не містить протиіонів. Підставляючи в систему (4.16) замість $\bar{c}_{jдин}$ його значення з (4.15), отримаємо:

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

Для визначення невикористаної ємності катіоніту в робочій зоні (хвостову, г-екв), пропонується використовувати співвідношення нижче з

урахуванням отриманих значень для кожного шару іоніту за рівнянням:

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

де ΔV_j – об'єм катіоніту на j - шарі;

\bar{C}_0 – ємність катіоніту з урахуванням умов регенерації г-екв/м³.

Метод розв'язування системи рівнянь. Для розрахунку приймемо, що φ – деяка функція, що є псевдорівноважною кривою:

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

де k – константа рівноваги;

\bar{c}_∞ – максимальна ємність іоніту, мг – екв/г;

$\bar{c}_{\text{дин}}$ – концентрація поглиненої речовини в іоніті мг – екв/г;

c_j – концентрація речовини в рідкій фазі, мг – екв/дм³;

α – коефіцієнт, що враховує нерівноважні умови.

Візьмемо до розгляду квадратичну функцію $\Phi(c)$, що приймає мінімальне значення за значень аргументів c , які задовольняють усім рівнянням системи (4.17):

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

де $\Phi(c) = 0$

Застосуємо метод найменших квадратів:

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

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

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

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

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

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

де $\min \Phi(c) = 0$

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

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

Так як від C_j залежать три функції g_{j-1} , g_j , g_{j+1} , то маємо три різні часткові похідні: $i = j+1$, $i = j$, $i = j-1$.

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

$$\Psi_j = \frac{\partial \Phi(c)}{\partial c_j} = -2g_{j+1}(c)ku, \quad (4.30)$$

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

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

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

Далі отримана $\Psi(C)=0$ – система з m нелінійних рівнянь може бути розв’язана, наприклад, методом Ньютона [74]. Розроблений спосіб побудови концентраційного фронту відповідає реальним умовам іонообмінної сорбції, що протікає в нерівноважних динамічних умовах. Ця методика може бути використана також для прогнозу форми вихідної кривої.

Форма фронту визначає найважливішу характеристику процесу поглинання іона в апараті – вихідну криву сорбції, що являє собою залежність концентрації іона в розчині, який виходить з колони, від об’єму пропущеного розчину або від часу [56].

4.3 Алгоритм розрахунку робочих параметрів Na-катіонітового фільтра

Раніше було зазначено, що в робочій частині апарата використовується не вся обмінна ємність катіоніту. Для визначення невикористаної (хвостової) ємності катіоніту в цій частині апарату можна застосувати розроблений спосіб визначення концентрацій у катіоніті та воді й визначити форму концентраційного фронту. Для пояснення звернемося до рисунка 4.4, на якому концентраційний фронт ділить зону пом'якшення на дві частини: використану і невикористану. Невикористана ємність катіоніту дорівнює площі незаштрихованої фігури, або об'єму води Δw_1 – з наростаючою концентрацією починаючи від моменту «проскоку» C_{np} до C_0 .

Таким чином, розроблений метод визначення концентрацій і форми фронту всередині робочої зони можна використовувати для визначення невикористаної (хвостової) ємності катіоніту, який не вступив у взаємодію з розчином, що протікає [98]. Для цього необхідно визначити обсяг і кількість функціональних груп (г-екв) катіоніту, які не беруть участі в обміні в момент настання проскоку:

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

де $V_{н.з.}$ – невикористаний об'єм катіоніту (мертва зона) в робочій зоні апарату, м³;

\bar{C}_0 – ємність завантаженого катіоніту, розрахована з урахуванням умов регенерації та часткового затримання катіонів Na⁺, г-екв/м³.

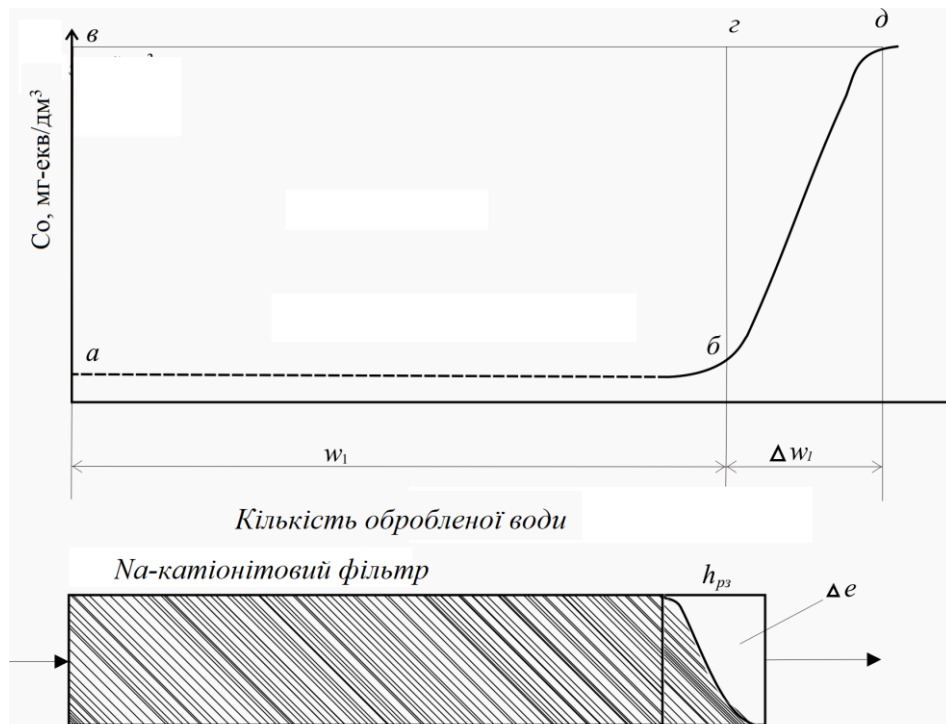


Рисунок 4.4 – Графічна інтерпретація процесу катіонування води:

v_1 – обсяг пропущеної води до проскоку, m^3 ;

Δe – невикористана (хвостова) ємність катіоніту в робочій зоні h_{pz}

Значення робочої обмінної ємності катіоніту не є постійним, тому що воно залежить від концентрації та виду вловлюваних з води катіонів, співвідношення сольових компонентів в оброблюваній воді, значення рН, висоти шару іоніту, швидкості фільтрування та умов регенерації. Для врахування перерахованих чинників і отримання адекватного значення робочої обмінної ємності катіоніту необхідно використовувати розроблений метод визначення форми концентраційного фронту. Для цього необхідно визначити висоту робочої зони, яка, як відомо, залежить від швидкості фільтрування, діаметра зерна іоніту, концентрації вихідної води і визначається за рівнянням:

$$h_{p.z.} = 4 \cdot 10^{-2} v_k \cdot d_k^2 \cdot 2,3 \lg C_0, \text{ м}, \quad (4.33)$$

де d_k^2 – діаметр зерна катіоніту, мм;

v_k – швидкість фільтрування, м/год;

C_0 – концентрація солей жорсткості у вихідній воді, мг-екв/дм³.

Ця формула використовується для розрахунку іонітових фільтрів водопідготовки [83, 84].

Для отриманої робочої зони визначають концентрації всередині робочої зони і форму концентраційного фронту за методикою, наведеною

вище. Потім визначають об'єм і кількість функціональних груп (г-екв) катіоніту в робочій зоні, які не брали участі в обміні під час настання «проскоку», за формулою (5.18).

Використання в розрахунку повної обмінної ємності E_n може призвести до неточних результатів, оскільки в процесі експлуатації обмінна ємність знижується. Зниження обмінної ємності пов'язане з умовами регенерації катіоніту і враховується коефіцієнтом ефективності регенерації α_{Na} . Крім того, необхідно враховувати зниження обмінної ємності внаслідок часткового затримання катіонів Na^+ за допомогою коефіцієнта β_{Na} . Тому, враховуючи певний обсяг невикористаного катіоніту в робочій зоні $V_{н.з.}$ і зниження обмінної ємності катіоніту в процесі експлуатації, можна визначити кількість грам-еквівалента (г-екв) катіоніту (E_p), що бере участь в обміні для заданих концентраційно-динамічних умов за такою залежністю [74, 84]:

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

де V_k – об'єм катіоніту у фільтрі, м³;

\bar{C}_0 – ємність катіоніту з урахуванням умов регенерації та часткового затримання катіонів Na^+ , г-екв/м³.

Знаючи кількість г-екв. катіоніту, що бере участь в обміні, вихідну концентрацію катіонів жорсткості у воді та швидкість фільтрування, можна визначити кількість обробленої води за фільтроцикл і час роботи фільтра до «проскоку» за такими залежностями:

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

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

Перевагою наведених формул є врахування невикористаної обмінної ємності в динамічних умовах залежно від довжини робочої зони та форми концентраційного фронту, що, своєю чергою, залежать від швидкості фільтрування, діаметра зерна катіоніту та вихідної концентрації води. Розроблений метод визначення працюючого і непрацюючого об'ємів можна використовувати для розрахунку ступеня використання обмінної ємності завантаженого у фільтр катіоніту за такою залежністю:

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

де Δe – невикористана ємність катіоніту, $\Delta e = \bar{C}_0 \cdot V_{н.з.}$

Для визначення часу роботи фільтра до «проскоку» з урахуванням розробленого методу визначення невикористаної ємності, можна скористатися наведеною нижче залежністю:

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

де K_v – коефіцієнт захисної дії, який виражає ємність одиниці об'єму сорбенту (катіоніту) год/м³.

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

Тут u – швидкість руху стаціонарного фронту. Крім того, необхідно враховувати також зниження обмінної ємності катіоніту в процесі його експлуатації – \bar{C}_0 . Тоді обчислення виконують за формулою:

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

Після перетворень для визначення часу роботи катіонітового фільтра пропонується така остаточна залежність:

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

Робоча ємність e_p – це ємність катіоніту в динамічних умовах – ДОЄ (ємність до проскоку) з урахуванням формули (4.41), дорівнюватиме:

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

Розробка алгоритму Na-катіонітового фільтра

Вихідними даними для виконання розрахунку є такі: діаметр фільтра – d , м; висота шару іоніту – h_k , м; концентрація речовини у вихідній воді – C_0 , г-екв/м³; обмінна ємність катіоніту – $\bar{C}_0 (E_n)$, г-екв/м³; ізотерма і робоча лінія відомі; діаметр зерна катіоніту – d_s ; швидкість розчину, що пропускається – v , м/год; продуктивність установки – Q м³/год.

На основі розробленого способу врахування нерівноважних умов, а також способу визначення невикористаного катіоніту в процесі експлуатації, розроблено новий алгоритм розрахування катіонітового фільтра, який наведено нижче [74].

1. Визначається висота робочої зони $h_{p.z.}$ для заданої швидкості пом'якшення і вихідної жорсткості.
2. Розраховується коефіцієнт масообміну β .
3. Визначається швидкість руху стаціонарного фронту u , м/год за формулою (4.40) відповідно.
4. Для заданих параметрів визначається коефіцієнт, що враховує нерівноважні умови α , за формулою (4.10).
5. За наведеною методикою, використовуючи систему рівнянь (4.16), визначається концентраційний профіль для робочої зони. Можна також використовувати графічний спосіб визначення за методикою, наведеною в [85].
6. Визначається невикористана (хвостова) ємність за (4.18) і займаний нею обсяг V_{nz} .
7. Визначається ДОЕ – робоча ємність (кількість грам-еквівалентів, що беруть участь в обміні), за співвідношенням (4.42).
8. Визначається кількість пом'якшеної води за фільтроцикл і час роботи фільтра до «проскоку» τ_{np} за (4.41).
9. За відомою невикористаною обмінною ємністю катіоніту визначається ступінь використання η ємності завантаженого у фільтр катіоніту.

4.4 Застосування розробленого методу розрахунку для визначення раціональних робочих параметрів катіонітового фільтра

Живлення водогрійних котлів котелень здійснюється водою, приготовленою на установці підготовки води з Na-катіонітовими фільтрами. Для пом'якшення використовується водопровідна вода, що надходить із харківського водопроводу (для прикладу), яка має такі показники: (C_0) $J_0 = 6,5-7$ мг-екв/л, $L = 4,5-5$ мг-екв/дм³, вміст іонів $Ca^{2+} = 4,6$ мг-екв/дм³, $Mg^{2+} = 2,4$ мг-екв/дм³, $Na^+ = 1,3$ мг-екв/дм³, $Cl^- = 1,55$ мг-екв/дм³, $SO_4^{2-} = 3,1$ мг-екв/дм³, $SiO_3^{2-} = 2,95$ мг-екв/дм³, солевміст 738 мг/дм³, рН = 7,1.

Розглянемо водопідготовку у два ступені на фільтрах діаметром 3,4–3 м відповідно, завантажених катіонітом КУ-2-8. Висота завантаження катіоніту становить 1,6–1,8 м.

Продуктивність цієї установки коливається в межах 45–220 м³/год. (при середньому значенні 200 м³/добу).

Основні технологічні параметри роботи Na-катіонітових фільтрів наведено в таблиці 4.1.

Продуктивність ВПУ (кількість обробленої води) залежить від розміру втрат пароводяного циклу, неповернення конденсату споживачами тепла, втрат тепломережі [6–8].

Часто фактична продуктивність ВПУ виявляється нижчою за розрахункову.

Дані таблиці 4.1 показують фактичні витрати пом'якшеної води і сезонну нерівномірність у потребі води. Крім того, розміри апаратів, висота завантаження, продуктивність установки, а також швидкість пом'якшення визначають під час проектування і під час пуско-налагоджувальних робіт.

Для визначення раціональних робочих катіонітових фільтрів у процесі їх експлуатації пропонується використовувати розроблений метод розрахунку [74, 84].

Таблиця 4.1 – Режимна карта роботи Na-катіонітових фільтрів водогрійної котельні

№ з/п	Параметр	Ступінь	Період			
			Січень	Лютий	Березень	Квітень
1	2	3	4	5	6	7
1	Виробництво хімоочищеної води, м ³		58 420	134 255	111 140	23 505
2	Кількість регенерацій	I	28	65	54	12
		II	2	3,5	3	0,6
3	Кількість встановлених фільтрів	I	3	3	3	3
		II	2	2	2	2
4	Кількість працюючих фільтрів	I	1	1	1	1
		II	1	1	1	1
5	Продуктивність одного фільтра, м ³ /год	I	182	182	182	182
		II	180	180	180	180
6	Тривалість фільтроциклу, год	I	11,4	11,4	11,4	11,4
		II	216	216	216	130
7	Продуктивність установки, м ³ /год		546	546	546	546

Продовження таблиці 4.1

1	2	3	4	5	6	7
Розпушування						
7	Тривалість, хв	I	20	20	20	20
		II	20	20	20	20
8	Обсяг води, м ³	I	196,5	196,5	196,5	196,5
		II	174,7	174,7	174,7	174,7
Регенерація						
9	Витрата солі на одну регенерацію, кг	I	2 000	2 000	2 000	2 000
		II	1 150	1 150	1 150	1 150
10	Витрата води на приготування 8 %-вого розчину солі, м ³	I	24	24	24	24
		II	14	14	14	14
Відмивка						
11	Тривалість, хв	I	40	40	40	40
		II	35	35	35	35
12	Витрата води, м ³	I	83	83	83	83
		II	51	51	51	51

Приклад розрахунку. На основі аналізу експлуатаційних даних обладнання хімводоочищення мають розроблятися заходи, що поліпшують їхню роботу. Одним зі способів поліпшення та підвищення економічності роботи Na-катіонітових фільтрів є подовження фільтроциклу за рахунок зміни швидкості фільтрування.

Використовуючи розроблений спосіб визначення робочої ємності та часу корисної роботи фільтра, можна визначати кількість регенерацій для різної швидкості фільтрування, а також витрати солі та води на власні потреби, для заданих або змінених умов експлуатації.

Відомо, що значення ДОЄ катіоніту не є постійним, оскільки залежить від концентрації, швидкості, висоти фільтрувального шару, питомої витрати агента, що регенерує, та інших чинників. Оскільки концентрація катіонів жорсткості в пом'якшуваній воді постійна (хоча змінюється за сезонами), а швидкість може змінюватися, то для кожної швидкості необхідно визначити значення робочої обмінної ємності завантаженого катіоніту.

Для швидкості 20 м/год визначаємо висоту робочої зони і час роботи фільтра до регенерації.

Визначаємо висоту робочої зони за формулою:

$$h_{p.z.} = 4 \cdot 10^{-2} v_k \cdot d_k^2 \cdot 2,3 \lg C_0 = 4 \cdot 10^{-2} \cdot 20 \cdot 0,6^2 \cdot 2,3 \lg 7 = 0,56 \text{ м.}$$

Для подальшого розрахунку необхідно визначити невикористану динамічну обмінну ємність, яка не використовується $Δe$ г-екв (рис. 4.4). Для цього необхідно визначити розподіл концентрацій і форму концентраційного фронту, що утворюється в робочій частині апарата. За розподілом концентрацій визначається невикористана динамічна ємність. Використовуємо розроблений метод визначення концентраційної кривої [74].

Для системи Ca^{2+} , Mg^{2+} – Na^+ визначаємо коефіцієнт, що враховує нерівноважні умови $α$. Для даних умов – вихідної концентрації, швидкості, обмінної ємності катіоніту – значення $α$ визначається за формулою:

$$α = \frac{e^{\ln C_0} - 1}{e^{\ln C_0}} = \frac{e^{\ln 7} - 1}{e^{\ln 7}} = 0,86$$

Враховуючи отриманий коефіцієнт $α$ і значення k , псевдорівноважну криву можна обчислити за формулою:

$$\bar{C}_{дин} = α \frac{k \cdot \bar{C}_0 \cdot C}{1 + k \cdot C} = 0,86 \frac{1,4 \cdot 1200 \cdot C}{1 + 1,4 \cdot C}$$

Використовуючи отриману псевдорівноважну криву і рівняння матеріального балансу, можна розрахувати розподіл концентрації всередині робочої зони фільтра.

Швидкість руху стаціонарного фронту визначається за формулою (4.40). Для швидкості 20 м/год вона буде такою:

$$u = \frac{h \cdot v}{(1 + h \cdot \varepsilon)} = \frac{0,0058 \cdot 20}{(1 + 0,0058 \cdot 0,39)} = 0,117 \text{ м/год}$$

Розподіл концентрації відбувається по всій робочій частині апарату і ділить цю частину на відпрацьовану і невикористану. Для визначення невикористаної ємності катіоніту необхідно знати розподіл концентрацій всередині робочої зони фільтра. Для швидкості 20 м/год, площі апарату і висоти завантаженого катіоніту було виконано відповідні обчислення [74]. Обсяг невикористаного катіоніту дорівнює $V_{н.з} = 2,7 \text{ м}^3$, а невикористана (хвостова) ємність – 3240 г-екв. Тоді робоча ємність катіонітового фільтра

$$E_p = \bar{C}_0 \cdot (V_k - V_{н.з}) = 0,8 \cdot 1500 \cdot (14,56 - 2,7) = 14232 \text{ г-екв.}$$

Кількість обробленої води за фільтроцикл і час роботи фільтра до «проскоку» τ_{np} визначаються так:

$$w = \frac{E_p}{(C_0 - C_{np})} = \frac{14232}{(7 - 0,1)} = 2062 \text{ м}^3.$$

$$\tau_{np} = \frac{E_p}{(C_0 - C_{np}) \cdot f \cdot v} = \frac{14232}{(7 - 0,1) \cdot 9,1 \cdot 20} = 11,33 \text{ год.}$$

Робоча обмінна ємність катіонітового фільтра до проскоку дорівнює:

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

де f – площа катіонітових фільтрів I ступеня, 9,1 м²;

h – висота шару катіоніту у фільтрі 1,6 м – для першого ступеня.

$$e_p = \frac{14232}{9,1 \cdot 1,6} = 977, \text{ г-екв/м}^3;$$

Невикористана обмінна ємність катіоніту (Δe) г-екв, визначається за обсягом $V_{н.з}$:

$$\Delta e = V_{н.з} \cdot \bar{C}_0 = 2,7 \cdot 0,8 \cdot 1500 = 3240 \text{ г-екв.}$$

Ступінь використання обмінної ємності завантаженого у фільтр катіоніту (η) за відомої невикористаної динамічної обмінної ємності становитиме для швидкості 20 м/год:

$$\eta = \frac{14232}{17472} = 0,81 \text{ або } 81 \%$$

У фільтрі, що нормально працює, η має бути більше 85 % [6], що свідчить про недостатнє використання динамічної обмінної ємності завантаженого у фільтр катіоніту. Отже, розроблений метод розрахунку форми концентраційного фронту дає змогу точніше визначити невикористану динамічну обмінну ємність завантаженого катіоніту й обґрунтовано вибрати раціональну швидкість за даної концентрації води з урахуванням η .

Зміна швидкості катіонування змінює не тільки висоту робочої зони, а й форму концентраційного фронту, ступінь використання ємності завантаженого катіоніту. Змінюється низка інших параметрів: час «проскоку», робоча ємність, а також кількість солі на одну регенерацію і кількість регенерацій на добу. Отже, для обґрунтованого вибору раціональних параметрів необхідно визначити витрати води та реагентів на власні потреби.

Визначимо кількість регенерацій у квітні за швидкості 20 м/год. З таблиці 4.1 видно, що обсяг пом'якшеної води ($Q_{зм}$) у квітні становив 23 505 м³. Визначимо кількість регенерацій для обсягу пом'якшеної води [6]:

$$n_p = \frac{Q_{зм} \cdot Ж_0}{f \cdot h_k \cdot e_p} = \frac{23505 \cdot 7}{9,1 \cdot 1,6 \cdot 980} \approx 12;$$

кількість солі на одну регенерацію:

$$q_c = e_p \cdot h_k \cdot \gamma_c \cdot f \cdot 10^{-3} = 980 \cdot 1,6 \cdot 9,1 \cdot 140 \cdot 10^{-3} = 1997 \text{ кг},$$

де γ_c – питома витрата солі, г/г-екв, (для фільтрів I ступеня γ_c приймають рівним 120–150 г/г-екв).

Об'єм води для розчинення солі за концентрації регенераційного розчину солі 8 % визначається так:

$$Q_p = \frac{q_{c,l} \cdot 100}{1000 \cdot p \cdot b} \text{ м}^3,$$

де p – густина розчину солі, кг/м³, $p = 1,056$ кг/м³;

b – концентрація розчину, %.

$$Q_p = \frac{1997 \cdot 100}{1000 \cdot 1,056 \cdot 8} \approx 23,7 \text{ м}^3.$$

Визначимо витрату води на розпушування фільтрів I ступеня за один фільтроцикл:

$$Q_{роз} = \frac{i \cdot f \cdot 60 \cdot t_{роз}}{1000} \text{ м}^3,$$

де i – інтенсивність подачі води для розпушування, л/с·м².

$t_{роз}$ – час розпушування, хв.

$$Q_{роз} = \frac{4 \cdot 9,1 \cdot 60 \cdot 20}{1000} = 44 \text{ м}^3.$$

Витрату води на відмивання катіоніту від продуктів регенерації визначимо так:

$$Q_{відм} = q_{відм} \cdot f \cdot h_k \text{ м}^3,$$

де $q_{відм}$ – питома витрата води на відмивання катіоніту, м³/м³ (приймаємо рівним для КУ-2-8 – 6 м³/м³);

$$Q_{відм} = 6 \cdot 9,1 \cdot 1,6 \approx 87,3 \text{ м}^3.$$

Загальна витрата води на власні потреби фільтра I ступеня за вказаний період така:

$$Q_o = (23,7 + 44 + 87,3) \cdot 12 = 1860 \text{ м}^3.$$

Загальна кількість солі, витрачена на пом'якшення води об'ємом 23 505 м³, така:

$$q_{c,заг} = e_p \cdot h_k \cdot \gamma_c \cdot f \cdot 10^{-3} \cdot n_p = 980 \cdot 1,6 \cdot 9,1 \cdot 140 \cdot 10^{-3} \cdot 12 \approx 23970 \text{ кг}.$$

Розрахунок катіонітових фільтрів II ступеня. Визначимо витрату води на власні потреби для фільтрів II ступеня. Наведена вище методика для фільтрів II ступеня рідко застосовується, оскільки вихідна

концентрація катіонів жорсткості води, що надходить на фільтри цього ступеня, незначна, а швидкість фільтрування – максимальна.

За низьких концентрацій катіонів жорсткості (більше або дорівнює 0,1 мг-екв/л) вплив кінетики виражений слабо. У катіонітових фільтрах робоча зона досить висока за рахунок великої швидкості фільтрування. У зв'язку з цим у таких апаратах робоча зона дуже велика.

Фільтри II ступеня працюють як бар'єрні, крім того, відомо з практики, що регенеруються вони значно рідше, ніж фільтри I ступеня, а міжрегенераційний період у них значно більший. Тому обмежимося визначенням витрат солі та води на власні потреби фільтрів II ступеня.

На II ступені працюють два фільтри: один – робочий, другий – резервний, діаметром 3 м, вони завантажені сульфовугіллям. Висота завантаження катіоніту становить 1,8 м.

Визначимо кількість регенерацій для даного обсягу пом'якшеної води:

$$n_p = \frac{Q_{ум} \cdot Ж_0}{f \cdot h_k \cdot e_p} = \frac{23505 \cdot 0,1}{7,1 \cdot 1,8 \cdot 300} \approx 0,6.$$

Визначимо кількість солі на одну регенерацію:

$$q_c = e_p \cdot h_k \cdot \gamma_c \cdot f \cdot 10^{-3} = 300 \cdot 1,8 \cdot 7,1 \cdot 300 \cdot 10^{-3} \approx 1,15 \text{ т.}$$

Кількість води для розчинення солі за концентрації регенераційного розчину солі 8 % становитиме:

$$Q_p = \frac{q_{c,II} \cdot 100}{1000 \cdot p \cdot b} \text{ м}^3,$$

де p – густина розчину солі, кг/м³ ($p = 1,056$ кг/м³);

b – концентрація розчину, %

$$Q_p = \frac{1150 \cdot 100}{1000 \cdot 1,056 \cdot 8} \approx 13,6 \text{ м}^3.$$

Визначимо витрату води на розпушування фільтрів II ступеня за один фільтроцикл:

$$Q_{роз} = \frac{i \cdot f \cdot 60 \cdot t_{роз}}{1000} \text{ м}^3,$$

де i – інтенсивність подачі води для розпушування, л/с·м²;

$t_{роз}$ – час розпушування, 20–30 хв;

$$Q_{роз} = \frac{4 \cdot 7,1 \cdot 60 \cdot 20}{1000} = 34,1 \text{ м}^3.$$

Витрата води на відмивання катіоніту від продуктів регенерації:

$$Q_{відм} = q_{відм} \cdot f \cdot h_k \text{ м}^3,$$

де $q_{відм}$ – питома витрата води на відмивання катіоніту, $\text{м}^3/\text{м}^3$ приймаємо рівним для сульфовугілля – $4 \text{ м}^3/\text{м}^3$;

$$Q_{відм} = 4 \cdot 7,1 \cdot 1,8 \approx 51,1 \text{ м}^3.$$

Загальна витрата на власні потреби фільтра II ступеня за вказаний період становила:

$$Q_o = (13,6 + 34,1 + 51,1) = 98,8 \text{ м}^3.$$

Для аналізу робочих параметрів катіонітового фільтра, таких як робоча ємність, час «проскоку» і кількість регенерацій, у разі зміни швидкості фільтрування необхідно за таким самим алгоритмом виконати відповідні розрахунки і для інших швидкостей – 18, 17, 15, 13, 12, 10 (м/год). Нижче наведено загальний розрахунок.

Для швидкостей 18, 17, 15, 13, 12, 10 (м/год) визначимо висоту робочої зони і час роботи фільтра до регенерації.

Визначимо довжину робочої зони:

$$h_{p.z.} = 4 \cdot 10^{-2} v_k \cdot d_k^2 \cdot 2,3 \lg \mathcal{K}_{u.e} = 4 \cdot 10^{-2} \cdot 18 \cdot 0,6^2 \cdot 2,3 \lg 7 = 0,51 \text{ м};$$

$$h_{p.z.} = 4 \cdot 10^{-2} v_k \cdot d_k^2 \cdot 2,3 \lg \mathcal{K}_{u.e} = 4 \cdot 10^{-2} \cdot 17 \cdot 0,6^2 \cdot 2,3 \lg 7 = 0,48 \text{ м};$$

$$h_{p.z.} = 4 \cdot 10^{-2} v_k \cdot d_k^2 \cdot 2,3 \lg \mathcal{K}_{u.e} = 4 \cdot 10^{-2} \cdot 15 \cdot 0,6^2 \cdot 2,3 \lg 7 = 0,42 \text{ м};$$

$$h_{p.z.} = 4 \cdot 10^{-2} v_k \cdot d_k^2 \cdot 2,3 \lg \mathcal{K}_{u.e} = 4 \cdot 10^{-2} \cdot 13 \cdot 0,6^2 \cdot 2,3 \lg 7 = 0,37 \text{ м};$$

$$h_{p.z.} = 4 \cdot 10^{-2} v_k \cdot d_k^2 \cdot 2,3 \lg \mathcal{K}_{u.e} = 4 \cdot 10^{-2} \cdot 12 \cdot 0,6^2 \cdot 2,3 \lg 7 = 0,34 \text{ м};$$

$$h_{p.z.} = 4 \cdot 10^{-2} v_k \cdot d_k^2 \cdot 2,3 \lg \mathcal{K}_{u.e} = 4 \cdot 10^{-2} \cdot 10 \cdot 0,6^2 \cdot 2,3 \lg 7 = 0,28 \text{ м}.$$

Швидкість руху стаціонарного фронту визначимо за формулою (4.40) для швидкостей 18, 17, 15, 13, 12, 10 м/год дорівнює:

– для 18 м/год $u = 0,084$ м/год; для 17 м/год $u = 0,079$ м/год;

– для 15 м/год $u = 0,069$ м/год; для 13 м/год $u = 0,06$ м/год;

– для 12 м/год $u = 0,056$ м/год; для 10 м/год $u = 0,047$ м/год.

Для цих швидкостей, дотримуючись викладеної вище методики, провели відповідні обчислення і визначили обсяг невикористаного катіоніту за формою сорбційного фронту. Слід зауважити, що на форму концентраційного фронту значний вплив має концентрація вихідної води.

Оскільки концентрація катіонів жорсткості не змінюється, то форма концентраційного фронту залишається практично незмінною. Це підтверджується також значеннями коефіцієнта α , що враховує нерівноважні умови, які визначено в роботі [75]. Вони коливаються в межах 0,86–0,94. Однак швидкість впливає на протяжність концентраційного фронту (це пов'язано з довжиною зони пом'якшення), тому невикористана обмінна ємність завантаженого катіоніта визначається за довжиною робочої частини фільтра і за формою утвореного фронту, який можна вважати незмінним за заданої концентрації вихідної води. З урахуванням наведених вище обчислень визначається робоча ємність катіонітового фільтра для кожної швидкості.

Для швидкості 18 м/год обсяг невикористаної зони $V_{н.з} = 2,5 \text{ м}^3$. Робоча ємність катіонітового фільтра при цьому:

$$E_p = 0,8 \cdot 1500 \cdot (14,56 - 2,5) = 14472 \text{ г-екв.}; \quad e_p = \frac{14472}{9,1 \cdot 1,6} = 994, \text{ г-екв/м}^3.$$

Обсяг обробленої за фільтроцикл води і час роботи фільтра до «проскоку» такі:

$$w = \frac{E_p}{(C_0 - C_{np})} = \frac{14472}{(7 - 0,1)} = 2097, \text{ м}^3;$$

$$\tau_{np} = \frac{E_p}{(C_0 - C_{np}) \cdot f \cdot v} = \frac{14472}{(7 - 0,1) \cdot 9,1 \cdot 18} = 12,8, \text{ год.}$$

Для швидкості 17 м/год обсяг невикористаної зони дорівнює $V_{н.з} = 2,23 \text{ м}^3$. Робоча ємність катіонітового фільтра при цьому

$$E_p = 0,8 \cdot 1500 \cdot (14,56 - 2,23) = 14796 \text{ г-екв.}, \quad e_p = \frac{14796}{9,1 \cdot 1,6} = 1016, \text{ г-екв/м}^3.$$

Обсяг обробленої за фільтроцикл води і час роботи фільтра до «проскоку» такі:

$$w = \frac{E_p}{(C_0 - C_{np})} = \frac{14796}{(7 - 0,1)} = 2144, \text{ м}^3;$$

$$\tau_{np} = \frac{E_p}{(C_0 - C_{np}) \cdot f \cdot v} = \frac{14796}{(7 - 0,1) \cdot 9,1 \cdot 17} = 13,86, \text{ год.}$$

Для швидкості 15 м/год обсяг невикористаної зони дорівнює $V_{н.з} = 2,2 \text{ м}^3$. Робоча ємність катіонітового фільтра при цьому

$$E_p = 0,8 \cdot 1500 \cdot (14,56 - 2,2) = 14832 \text{ г-екв.}; \quad e_p = \frac{14832}{9,1 \cdot 1,6} = 1019, \text{ г-екв/м}^3.$$

Обсяг обробленої за фільтроцикл води і час роботи фільтра до «проскоку» такі

$$w = \frac{E_p}{(C_0 - C_{np})} = \frac{14832}{(7 - 0,1)} = 2150, \text{ м}^3;$$

$$\tau_{np} = \frac{E_p}{(C_0 - C_{np}) \cdot f \cdot v} = \frac{14832}{(7 - 0,1) \cdot 9,1 \cdot 15} = 15,74 \text{ год.}$$

Для швидкості 13 м/год обсяг невикористаної зони дорівнює $V_{н.з} = 1,8 \text{ м}^3$. Робоча ємність катіонітового фільтра при цьому буде дорівнювати

$$E_p = 0,8 \cdot 1500 \cdot (14,56 - 1,8) = 15312 \text{ г-екв.}, e_p = \frac{15312}{9,1 \cdot 1,6} = 1052, \text{ г-екв/м}^3.$$

Обсяг обробленої за фільтроцикл води і час роботи фільтра до «проскоку» такі:

$$w = \frac{E_p}{(C_0 - C_{np})} = \frac{15312}{(7 - 0,1)} = 2219 \text{ м}^3;$$

$$\tau_{np} = \frac{E_p}{(C_0 - C_{np}) \cdot f \cdot v} = \frac{15312}{(7 - 0,1) \cdot 9,1 \cdot 13} = 18,7 \text{ год.}$$

Для швидкості 12 м/год обсяг невикористаної зони дорівнює $V_{н.з} = 1,5 \text{ м}^3$. Робоча ємність катіонітового фільтра при цьому

$$E_p = 0,8 \cdot 1500 \cdot (14,56 - 1,5) = 15672 \text{ г-екв.}, e_p = \frac{15672}{9,1 \cdot 1,6} = 1076, \text{ г-екв/м}^3.$$

Обсяг обробленої за фільтроцикл води і час роботи фільтра до «проскоку» такі:

$$w = \frac{E_p}{(C_0 - C_{np})} = \frac{15672}{(7 - 0,1)} = 2271, \text{ м}^3;$$

$$\tau_{np} = \frac{E_p}{(C_0 - C_{np}) \cdot f \cdot v} = \frac{15672}{(7 - 0,1) \cdot 9,1 \cdot 12} = 20,8 \text{ год.}$$

Для швидкості 10 м/год обсяг невикористаної зони дорівнює $V_{н.з} = 1,18 \text{ м}^3$. Робоча ємність катіонітового фільтра при цьому

$$E_p = 0,8 \cdot 1500 \cdot (14,56 - 1,18) = 16056 \text{ г-екв.}, e_p = \frac{16056}{9,1 \cdot 1,6} = 1103, \text{ г-екв/м}^3.$$

Обсяг обробленої за фільтроцикл води і час роботи фільтра до «проскоку» такі:

$$w = \frac{E_p}{(C_0 - C_{np})} = \frac{16056}{(7 - 0,1)} = 2326, \text{ м}^3;$$

$$\tau_{np} = \frac{E_p}{(C_0 - C_{np}) \cdot f \cdot v} = \frac{16056}{(7 - 0,1) \cdot 9,1 \cdot 10} = 25,2 \text{ год.}$$

Таким чином, при зниженні швидкості фільтрування робоча ємність збільшується – за рахунок зменшення робочої зони пом'якшення.

Визначимо ступінь використання ємності завантаженого у фільтр катіоніту для перерахованих швидкостей, за відомої невикористаної динамічної ємності:

$$\eta_{18} = \frac{14592}{17472} = 0,83, \text{ або } 83 \% ; \eta_{17} = \frac{14796}{17472} = 0,84 \text{ або } 84 \% ;$$

$$\eta_{15} = \frac{14832}{17472} = 0,85 \text{ або } 87 \% ; \eta_{13} = \frac{15312}{117472} = 0,86 \text{ або } 86 \% ;$$

$$\eta_{12} = \frac{15672}{17472} = 0,89 \text{ або } 89 \% \quad \eta_{10} = \frac{16056}{17472} = 0,91 \text{ або } 91 \% .$$

Для кожної швидкості необхідно визначити витрати води і реагентів на власні потреби, кількість регенерацій. Розрахунок виконується так само, як це було виконано для швидкості 20 м/год. Усі результати обчислень наведено в таблиці 4.2.

Таблиця 4.2 – Зміна технологічних параметрів за різної швидкості фільтрування

Швидкість, м/год	Технологічні показники			
	Час роботи фільтра до «проскоку» τ_{np} , ГОД	Робоча ємність, e_p , г-екв./м ³	Загальна кількість солі, $q_{c.заг}$, кг/міс.	Загальна витрата води на власні потреби, Q_o , м ³ /міс.
20	11,33	980	23 964	1 860
18	12,8	994	22 893	1 752
17	13,9	1 016	22 780	1 705
15	15,74	1 019	22 628	1 690
13	18,76	1 052	21 440	1 560
12	20,8	1 076	21 930	1 570
10	25,2	1 103	22 470	1 583

Проаналізувавши дані таблиці, можна зробити висновок про те, що при зниженні швидкості зростає робоча ємність, зменшується довжина робочої зони і збільшується час настання «проскоку». Зменшується кількість регенерацій, проте дещо зростає витрата солі на одну регенерацію. Водночас знижується витрата води на власні потреби. Крім того, зростає ступінь використання обмінної ємності завантаженого у фільтр катіоніту. Слід підкреслити, що виконаний розрахунок був проведений тільки для однієї концентрації пом'якшуваної води. При зміні концентрації вихідної води зміняться і робочі параметри. Ба більше, зміна концентрації впливає на висоту зони пом'якшення, форму концентраційного фронту і ступінь використання обмінної ємності завантаженого у фільтр катіоніту.

Застосування розробленого методу розрахунку для визначення раціональних робочих параметрів катіонітового фільтра в процесі експлуатації дає змогу врахувати всі фактори, а саме нерівноважний характер катіонообміну за умови зміни початкових даних, кількість невикористаного катіоніту у фільтрі, а також зниження обмінної здатності катіонообмінної смоли в процесі її експлуатації. Дуже важливо, що розроблений метод розрахунку пов'язує всі параметри катіонного обміну [74]. Задіяні методи розрахунку водопідготовки не враховують кількість катіоніту, що не бере участі в обміні, тому їхня точність є невеликою. Встановлення залежності невикористаного катіоніту від швидкості фільтрування та його впливу на визначення часу роботи фільтра до «проскоку», а також врахування зниження обмінної ємності завантаженого катіоніту в процесі його експлуатації – головні переваги розробленого методу розрахунку. Головним критерієм під час зниження швидкості фільтрування та визначення економічно вигідних раціональних параметрів катіонітових фільтрів є потреба в певній кількості пом'якшеної води, а це залежить від роботи котлів, сезону опалення та низки інших факторів.

Розроблений спосіб врахування нерівноважних умов і метод розрахунку невикористаного катіоніту дозволяють отримати нові математичні залежності для розрахунку робочих параметрів катіонітових фільтрів у процесі експлуатації з метою підвищення ефективності їхньої роботи та зниження витрат води і реагентів на власні потреби водопідготовки.

4.5 Порівняльна характеристика розробленого методу розрахунку На-катионітового фільтра

Для порівняння розробленого (вдосконаленого) методу розрахунку катионітового фільтра було використано відомий метод визначення часу роботи фільтра за формулою А. А. Громогласова [74].

Для тих самих умов за різних швидкостей фільтрування визначали час роботи фільтра до «проскоку». Були отримані такі результати періоду роботи фільтра до «проскоку»:

$$\tau = \frac{1,6}{20 \cdot 0,0058} - \frac{-\ln \frac{0,1}{7} - 1}{0,92 \cdot 20^{0,5} \cdot 0,6^{-1,5} \cdot 0,0058^{0,5}} = 8,94, \text{ год};$$

$$\tau = \frac{1,6}{18 \cdot 0,0058} - \frac{-\ln \frac{0,1}{7} - 1}{0,92 \cdot 18^{0,5} \cdot 0,6^{-1,5} \cdot 0,0058^{0,5}} = 10,14, \text{ год};$$

$$\tau = \frac{1,6}{17 \cdot 0,0058} - \frac{-\ln \frac{0,1}{7} - 1}{0,92 \cdot 17^{0,5} \cdot 0,6^{-1,5} \cdot 0,0058^{0,5}} = 11,22, \text{ год};$$

$$\tau = \frac{1,6}{15 \cdot 0,0058} - \frac{-\ln \frac{0,1}{7} - 1}{0,92 \cdot 15^{0,5} \cdot 0,6^{-1,5} \cdot 0,0058^{0,5}} = 13,09, \text{ год};$$

$$\tau = \frac{1,6}{13 \cdot 0,0058} - \frac{-\ln \frac{0,1}{7} - 1}{0,92 \cdot 13^{0,5} \cdot 0,6^{-1,5} \cdot 0,0058^{0,5}} = 15,5, \text{ год};$$

$$\tau = \frac{1,6}{12 \cdot 0,0058} - \frac{-\ln \frac{0,1}{7} - 1}{0,92 \cdot 12^{0,5} \cdot 0,6^{-1,5} \cdot 0,0058^{0,5}} = 17,07, \text{ год};$$

$$\tau = \frac{1,6}{10 \cdot 0,0058} - \frac{-\ln \frac{0,1}{7} - 1}{0,92 \cdot 10^{0,5} \cdot 0,6^{-1,5} \cdot 0,0058^{0,5}} = 20,98, \text{ год}.$$

Результати розрахунку за пропонованою залежністю (колонка 2) і за рівнянням А. А. Громогласова (колонка 3) зведено в таблицю 4.3.

Таблиця 4.3 – Порівняння отриманих результатів

Швидкість, м/год	$\tau_{np} = \frac{\alpha \cdot \bar{C}_0}{C_0 \cdot v \cdot f} \cdot (V_k - V_{н.з.})$ (пр опонована 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 порівняння використовували також інший метод обчислення часу «проскоку» для Na-катіонітових фільтрів (1.25):

$$T_{Na} = \frac{E_{раб} \cdot h_k}{v \cdot C_o} - \frac{0,02 \cdot E_{раб} d_3^2 \ln \cdot C_o}{C_o}, \text{ год};$$

$$T_{Na} = \frac{1200 \cdot 1,6}{20 \cdot 7} - \frac{0,02 \cdot 1200 \cdot 0,6^2 \ln \cdot 7}{7} = 11,31 \text{ год};$$

$$T_{Na} = \frac{1200 \cdot 1,6}{18 \cdot 7} - \frac{0,02 \cdot 1200 \cdot 0,6^2 \ln \cdot 7}{7} = 12,84 \text{ год};$$

$$T_{Na} = \frac{1200 \cdot 1,6}{17 \cdot 7} - \frac{0,02 \cdot 1200 \cdot 0,6^2 \ln \cdot 7}{7} = 13,73 \text{ год};$$

$$T_{Na} = \frac{1200 \cdot 1,6}{15 \cdot 7} - \frac{0,02 \cdot 1200 \cdot 0,6^2 \ln \cdot 7}{7} = 15,9 \text{ год};$$

$$T_{Na} = \frac{1200 \cdot 1,6}{13 \cdot 7} - \frac{0,02 \cdot 1200 \cdot 0,6^2 \ln \cdot 7}{7} = 18,7 \text{ год};$$

$$T_{Na} = \frac{1200 \cdot 1,6}{12 \cdot 7} - \frac{0,02 \cdot 1200 \cdot 0,6^2 \ln \cdot 7}{7} = 20,46 \text{ год};$$

$$T_{Na} = \frac{1200 \cdot 1,6}{10 \cdot 7} - \frac{0,02 \cdot 1200 \cdot 0,6^2 \ln \cdot 7}{7} = 25,03 \text{ год}.$$

Результати зведено в таблицю 4.4 [75].

Отримані результати було проаналізовано та встановлено чинники, які вплинули на результат у кожній із трьох формул.

Аналіз рівняння Громогласова [74] показав, що фрагмент $\frac{h_{сл}}{v \cdot \beta}$ відповідає kL з рівняння А. Н. Шилова, а частина, що залишилася,

$\frac{-\ln\varphi-1}{0,92 \cdot v^{0,5} \cdot d_3^{-1,5} \cdot \beta^{0,5}}$ – це τ_0 . Величина τ_0 – це втрата часу захисної дії шару, яка залежить від формування робочої зони $l_0(h_{p3})$ і швидкості її пересування u , тобто від $\frac{h_{p3}}{u}$. Проте τ_0 не рівно $\frac{h_{p3}}{u}$, оскільки в робочій зоні частина катіоніту використовується, а частина – ні. Але фрагмент формули (1.28) $\frac{-\ln\varphi-1}{0,92 \cdot v^{0,5} \cdot d_3^{-1,5} \cdot \beta^{0,5}}$ приблизно дорівнює $\frac{h_{p3}}{u} = K \cdot h_{p3}$, це зрозуміло з цієї формули. Інакше кажучи, за рівнянням (1.28) визначається час «проскоку», але без урахування h_{p3} довжини робочої зони. Так було отримано значення періоду роботи фільтра до «проскоку», цим пояснюється їхня відмінність. Час роботи фільтра, обчислений за рівнянням (1.28), менший за інші отримані значення. Якщо ж переписати рівняння А. А. Громогласова в термінах рівняння О. М. Шилова, то формула (1.28) зміниться так:

$$\tau_{np} = K \cdot h_{cl} - K \cdot h_{p3} = K \cdot (h_{cl} - h_{p3})$$

Таблиця 4.4 – Порівняння отриманих результатів

Швидкість, м/год	$\tau_{np} = \frac{\alpha \cdot \bar{C}_0}{C_0 \cdot v \cdot f} \cdot (V_k - V_{н.з})$ (пропонована формула)	$T_{Na} = \frac{E_{раб} \cdot h_k}{v \cdot C_0} - \frac{0,02 \cdot E_{раб} \cdot d_3^2 \ln \cdot C_0}{C_0}$ (1.25)	$\Delta\tau$
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

Рівняння (1.25) точно так само зіставляється з рівнянням А. Н. Шилова і $\frac{E_{раб} \cdot h_k}{v \cdot C_0}$ рівно kL ($L = h_k$). Коефіцієнт K показує час насичення шару сорбенту довжиною 1 м, год/м: $K = \frac{1}{u} = \frac{q_0}{C_0 \cdot v}$. Другу

частину рівняння (1.25) – $\frac{0,02 \cdot E_{\text{раб}} d_3^2 \ln \cdot C_o}{C_o}$ також отримано за допомогою

співвідношення $\frac{h_{pz}}{u} = K \cdot h_{pz}$, однак при цьому введено коефіцієнт 0,5, що теж підтверджується розрахунками. Введення коефіцієнта у формулу пояснюється тим, що автори спробували врахувати час насичення робочої зони і прийняли, що умовно в робочій зоні катіоніт насичений лише наполовину: $\tau_0 = 0,5 \cdot K \cdot h_{pz}$. Такий підхід правильніший порівняно з попереднім, оскільки в момент «проскоку» враховує кількість насиченого і ненасиченого катіоніту в робочій зоні. Однак у разі такого способу не враховуються умови, що впливають на процес насичення катіоніту в робочій частині апарату.

Також для порівняння було використано інші поширені методи, які використовуються в практичних розрахунках. Зіставлення цих формул з відомим рівнянням О. М. Шилова також вказує на те, що час «проскоку» за цими формулами визначається без урахування часу (кінетики) τ_0 , тобто спрощено, для всього об'єму завантаженого у фільтр катіоніту. Наприклад,

$$\tau = \frac{e_p \cdot h_k}{v \cdot \mathcal{K}_{u,6}} = K \cdot h_{cl} \quad (4.43)$$

Проведені дослідження дають змогу зробити висновок про те, що розроблений спосіб визначення часу роботи фільтра (4.41) враховує наявність робочої зони в момент «проскоку» та найповніше відображає процес насичення в ній (відпрацювання) іоніту, що залежить від форми концентраційного фронту, що утворюється, вихідної концентрації води, нерівноважних умов і швидкості.

Таким чином, розроблений спосіб урахування нерівноважних умов і метод розрахунку концентраційного фронту дали змогу вдосконалити наявний метод розрахунку катіонітових фільтрів та використовувати його для визначення робочих параметрів у процесі експлуатації за умови зміни швидкості фільтрування з метою скорочення витрат води на власні потреби водопідготовки та підвищення ефективності їхньої роботи.

Отримані результати дають змогу зробити висновок про те, що розроблений метод визначення робочих параметрів катіонітового фільтра добре узгоджується з експериментальними даними.

4.6 Програмний комплекс для розрахунку раціональних робочих параметрів Na-катионітових фільтрів

Розроблене програмне забезпечення реалізовано за допомогою технології Java (Java Development Kit/Java Runtime Environment версії 1.5) і має такі переваги, зумовлені як самою технологією, так і безпосередньою специфікою програми [74]:

1. Висока масштабованість за рахунок застосування об'єктно-орієнтованого програмування (далі – ООП).

2. Безпека роботи програми «Водопідготовка» в межах віртуальної машини Java і, як наслідок, відсутність прямої взаємодії програми з операційною системою (далі – ОС) і виключення збоїв роботи ОС.

3. Мультиплатформність (було проведено тести на трьох ОС: Windows XP, MacOS, Linux), тобто одна версія для всіх ОС.

4. Дані подано в кодуванні UTF-8, що дає змогу використовувати широкий спектр мов одночасно, зокрема, арабську, китайську тощо.

5. Зберігання даних у вигляді файлів і використання зручного для опрацювання та стандартизації формату зберігання даних XML.

6. Можливість (за незначного доопрацювання) використовувати означене ПЗ не тільки на ПЕОМ, а й на КПК і мобільних телефонах, що підтримують технологію Java, що робить це ПЗ незамінним у випадках, коли встановлення ПК на об'єкті неможливе чи небажане, наприклад, через вібрацію, підвищену вологість, запиленість тощо; підвищується також мобільність обслуговуючого персоналу.

7. Можливість (за незначного доопрацювання) використовувати це ПЗ як програмне забезпечення для веб.

8. Можливість використовувати спільно з вільним ПЗ (з ліцензійної точки зору).

9. Використання Java (JDK/JRE) не пов'язане з ліцензійними відрахуваннями, що особливо актуально для вітчизняних підприємств.

Запуск програми. Роботу цієї програми тестували на трьох ОС: Windows XP, MacOS 10.4.10, OpenSUSE Linux 10.2.

Проект і дані проекту. Під проектом розуміють набір даних, представлених у вигляді файлу формату xml. Extensible Markup Language (далі XML) – це мова розмітки документів, що дозволяє структурувати інформацію різного типу, використовуючи для цього довільний набір інструкцій. Розробників інтернет-додатків, які намагаються на практиці використовувати нову технологію, можуть зацікавити конкретні питання, пов'язані з проблемами створення, опрацювання XML-документів, їх

відображення на стороні клієнта.

XML було обрано як базовий формат для ПЗ «Водопідготовка» з таких причин:

1. Ця технологія може виявитися корисною для розробників складних інформаційних систем з великою кількістю додатків, пов'язаних потоками інформації найрізноманітнішої структури. У цьому випадку XML-документи виконують роль універсального формату для обміну інформацією між окремими компонентами великої програми.

2. XML є базовим стандартом для нової мови опису ресурсів – RDF, що дає змогу спростити багато проблем у веб, пов'язаних із пошуком потрібної інформації, забезпеченням контролю за вмістом мережевих ресурсів, створенням електронних бібліотек тощо.

3. Мова XML дає змогу описувати дані довільного типу і використовується для подання спеціалізованої інформації, наприклад, хімічних, математичних, фізичних формул, медичних рецептів, нотних записів тощо. Це означає, що XML може слугувати потужним доповненням до HTML для поширення у веб «нестандартної» інформації.

4. XML-документи можуть використовуватися як проміжний формат даних у триланкових системах. Зазвичай схема взаємодії між серверами додатків і баз даних залежить від конкретної СУБД і діалекту SQL, використовуваного для доступу до даних. Якщо ж результати запиту будуть представлені в деякому універсальному текстовому форматі, то ланка СУБД, як така, стане «прозорою» для програми.

5. Інформація, що міститься в XML-документах, може змінюватися, передаватися на машину клієнта й оновлюватися частинами.

6. XML можна використовувати у звичайних додатках для зберігання й оброблення структурованих даних у єдиному форматі.

XML-документ являє собою звичайний текстовий файл, у якому за допомогою спеціальних маркерів створюються елементи даних, послідовність і вкладеність яких визначає структуру документа і його зміст. Основною перевагою XML-документів є те, що за відносно простого способу створення та обробки (звичайний текст може редагуватися будь-яким тестовим процесором і оброблятися стандартними XML-аналізаторами) вони дають змогу створювати структуровану інформацію, яку добре «розуміють» комп'ютери.

Створення проєкту. Для створення нового проєкту необхідно запустити програму і вибрати закладку «Установки», після чого з'явиться форма для внесення вихідних даних. Далі потрібно заповнити форму, після внесення даних натиснути кнопку «Зберегти».

Форма набуде такого вигляду (рис. 4.9).

The screenshot shows a software window titled "АРМ 'Масообмін'". It has three tabs: "ступені", "установки", and "інформація". The "установки" tab is active. On the left side, there is a list of input fields for various parameters: x1, y1, x2, y2, кроки, L0, Висота шару, м, Швидкість, м/г, Витрата, м3/г, Площа фільтра, м2, Кінетичний коефіцієнт, Порізність шару, Повна обмінна ємність, мг екв/л, and Концентрація іонів у рідині, мг екв/л. Below these fields is a "Зберегти" button. On the right side, there is a large empty table with two columns labeled "x" and "y". At the bottom right of the table area are two buttons: "точка+" and "точка-". At the bottom left of the window, there is a progress indicator showing "0%".

Рисунок 4.9 – Форма заповнення даних

Тепер можна приступити до внесення інформації, що описує точки ізотерми. Це робиться шляхом додавання рядків таблиці в правій частині форми. Необхідно натиснути кнопку «Точка+» і додати новий порожній рядок. Його комірки обов'язково мають бути заповнені цифровими значеннями.

Робота з проектом. Робота з проектом базується на аналізі текстової та графічної частин результату розрахунку, для виконання якого потрібно вибрати закладку «Ступені», відкрити головне меню і виконати пункт «Розрахунок».

Результат розрахунку представлений також у закладках «Інформація», «Ступені», «Концентраційна крива» і «Вихідна крива» (рис. 4.11).

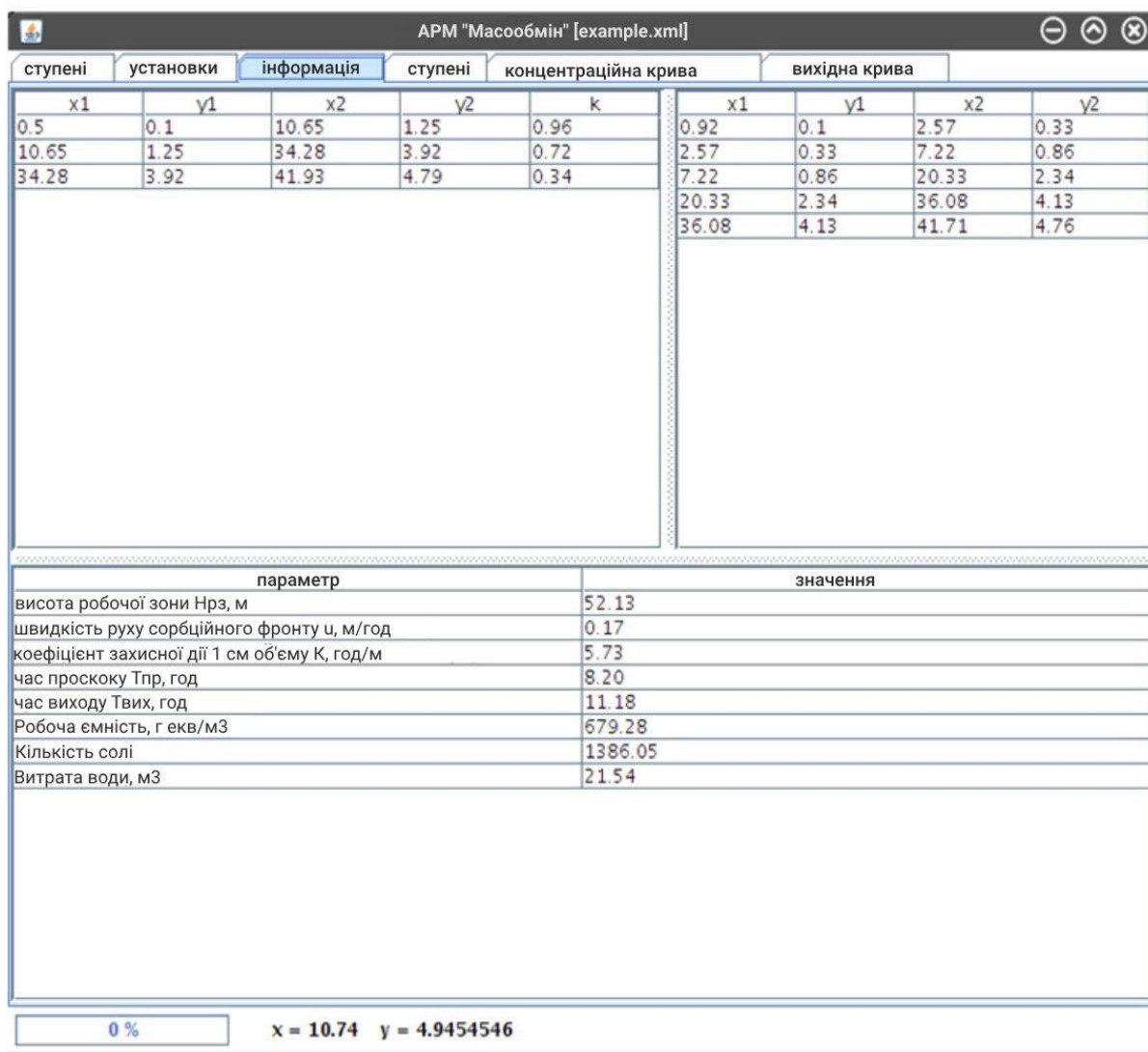


Рисунок 4.11 – Подання результату розрахунку в текстовому вигляді

Таким чином, графічна інформація представлена в закладках «Ступені», «Концентраційна крива» і «Вихідна крива».

Графіки в цих закладках мають одну особливість, необхідну оператору ПЗ «Водопідготовка», який аналізує графічні дані. Переміщаючи курсор миші в межах графіка, у нижній частині вікна відображаються координати точки графіка, які відповідають положенню курсора миші на екрані.

У верхній частині вікна, де вказано назву програми, міститься ім'я файлу-проекту, з яким у цей момент проводиться робота.

ВИСНОВКИ

У монографії «Водопідготовка на підприємствах теплоенергетики з використанням Na-катіонітових фільтрів» авторами розроблено методику розрахунку фільтра, що дає змогу визначати раціональні робочі параметри Na-катіонітового фільтра і технічні рішення для створення замкнутого циклу пом'якшення води водопідготовчих установок:

1. Визначено й теоретично обґрунтовано спосіб (принцип) урахування нерівноважних умов, що виникають під час пом'якшення води в катіонітових апаратах з нерухомим щільним шаром. Теоретично обґрунтовано залежність для визначення коефіцієнта, що враховує нерівноважні умови насичення катіоніту. Запропоновано математичну модель для розрахунку концентрації іонів усередині робочої зони апарата. Застосування розробленого методу розрахунку для визначення ефективних, раціональних робочих параметрів катіонітового фільтра дає змогу при зміні швидкості фільтрування визначати робочу ємність і час корисної роботи катіонітового фільтра. Регулювання технологічних робочих параметрів у процесі експлуатації дає економію витрат води і реагентів на власні потреби водопідготовки в середньому на 10–15 %.

2. Розроблено програмний комплекс для автоматизованого виконання всіх необхідних розрахунків з визначення раціональних параметрів катіонітових установок у процесі їх експлуатації. Усі наведені алгоритми запропоновано сконцентрувати у вигляді АРМа оператора-технолога хімводопідготовки. Впровадження АРМа дасть змогу скоротити в процесі експлуатації до 15 % витрати води і реагентів на власні потреби катіонітових фільтрів, а ступінь використання ємності завантаженого у фільтр катіоніту збільшити до 91 %.

3. Розроблено технологію повторного використання стічних вод від промивання (регенерації) Na-катіонітових фільтрів, що полягає в їхній обробці реагентним методом з подальшим поверненням на цілі регенерації. Дана технологія дає змогу отримати економію кухонної солі до 70 %, скоротити витрату свіжої води на власні потреби та суттєво скоротити кількість регенераційних стічних вод – на 20 %.

4. Запропоновано вдосконалену конструкцію відкритого гідроциклону з механічним видаленням осаду для очищення (обробки) стічних вод від основних процесів хімічної підготовки води. Встановлено, що флокуляційне перемішування інтенсифікує процес пом'якшення води та випадання солей жорсткості в осад, підвищує ефективність очищення; прискорює процес укрупнення завислих речовин.

5. Запропоновані технічні рішення для створення замкнутого циклу пом'якшення води водопідготовчих установок є екологічно безпечними і дають змогу скоротити скидання забруднених стічних вод у водні об'єкти.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Орлов В. О. Водопостачання промислових підприємств : навч. посіб. / В. О. Орлов, Л. Л. Литвиненко, А. М. Орлова. – Київ : Знання, 2014. – 278 с.
2. Правила будови і безпечної експлуатації парових та водогрійних котлів (зі змінами та доповненнями) : ДНАОП 0.00-1.08-94 / Комітет по нагляду за охороною праці України. – Київ : Основи, 1999. – 592 с. – Існує електрон. версія. (Режим доступу: http://irbis-nbuv.gov.ua/cgi-bin/irbis_all/cgiirbis_64.exe, вільний).
3. Гомеля М. Д. Сучасні методи кондиціонування та очистки води у промисловості : монографія / М. Д. Гомеля, В. М. Радовенчик, Т. О. Шаблій. – Київ : Графіка, 2007. – 168 с.
4. Гічов Ю. Ю. Теплові електростанції і проблеми перетворення енергії. Частина I : навч. посіб. – Дніпро : НМетАУ, 2017. – 59 с.
5. Варламов Г. Б. Теплоенергетичні установки та екологічні аспекти виробництва енергії : підручник / Г. Б. Варламов, Г. М. Любчик, В. А. Малярченко. – Київ : ІВЦ «Політехніка», 2003. – 232 с.
6. Дорощенко В. В. Водопідготовка : навч. посіб. / В. В. Дорощенко, І. Г. Коцюба, Т. О. Єльнікова, О. І. Уваєва. – Житомир : Державний університет «Житомирська політехніка», 2020. – 163 с.
7. Долінський А. А. Особливості водопідготовки для котельних / А. А. Долінський, О. М. Ободович, В. В. Сидоренко, А. Ю. Лимар // Теплофізика та теплоенергетика. – 2021. – Т. 43. – № 4. – С. 17–24.
8. Поржезінський Ю. Г. Основи проектування водопідготовки ТЕЦ і котелень харчових підприємств : навч. посіб. / Ю. Г. Поржезінський. – Київ : НУХТ, 2008. – 206 с.
9. Орлова А. М. Водопідготовка : інтерактивний комплекс навчально-методичного забезпечення / А. М. Орлов, В. О. Орлов. – Рівне : НУВГП, 2009. – 182 с.
10. Зеркалов Д. В. Експлуатація котельних установок [Електрон. ресурс] : довідник / Д. В. Зеркалов. – Електрон. текст. дані. – Київ : Техніка, 1992. – 144 с. – Режим доступу : http://irbis-nbuv.gov.ua/cgi-bin/irbis_all/cgiirbis_64.exe (дата звернення: 24.05.2021). – Назва з екрана.
11. Іванченко Л. В. Хімія і технологія води : навч. посіб. / Л. В. Іванченко, В. Я. Кожухар, В. В. Брем. – Одеса : Екологія, 2017. – 208 с.

12. Тугай А. М. Водопостачання : підручник / А. М. Тугай, В. О. Орлов. – Київ : Знання. – 2009. – 735 с.

13. Гомеля М. Д. Фізико-хімічні основи процесів очищення води : підручник / М. Д. Гомеля, Т. О. Шаблій, Я. В. Радовенчик. – Київ : Кондор, 2019. – 256 с.

14. Навчально-методичний посібник «Технології захисту водного середовища» для спеціальностей 101 «Екологія», 183 «Технології захисту навколишнього середовища» всіх форм навчання. – Полтава : НУ «Полтавська політехніка імені Юрія Кондратюка», Миколаїв : Національний університет кораблебудування імені адмірала Макарова. 2022. – 306 с.

15. Процеси та апарати хімічної технології : підручник : у 2 ч. / [Л. Л. Товажнянський, А. П. Гатлінська, В. О. Лещенко та ін.] ; за заг. ред. Л. Л. Товажнянського. – Харків : НТУ «ХП». – 2007. – 540 с.

16. Мінаєва В. О. Хроматографічний аналіз : підручник для студентів вищих навчальних закладів В. О. Мінаєва. – Черкаси : Вид. від. ЧНУ імені Богдана Хмельницького, 2013. – 284 с.

17. Шалугін В. С. Процеси та апарати промислових технологій : навч. посіб. / В. С. Шалугін, В. М. Шмандій. – Київ : Центр учбової літератури, 2008. – 392 с.

18. Степанюк А. Р. Процеси та обладнання хімічних технологій – 1. Базові принципи теорії тепломасообміну [Електрон. ресурс] : навч. посіб. / А. Р. Степанюк, С. В. Гулієнко. – Електрон. текст. дані. – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2018. – 160 с.

19. Методичні вказівки до вивчення курсу «Хроматографічні методи розділення органічних сполук» для студентів спеціальності «Хімічна технологія органічних речовин» / Уклад. : О. Г. Юрченко, В. М. Родіонов. – Київ : ІВЦ «Політехніка», 2000. – 130 с.

20. Опорний конспект лекцій з дисципліни «Методи розділення та концентрування в аналітичній хімії» / Ф. О. Чмиленко, Л. П. Жук, Т. С. Чмиленко. – Донецьк : РВВ ДНУ, 2012. – 28 с.

21. Фізико-хімічні методи очищення води. Керування водними ресурсами / Під редакцією І. М. Астреліна та Х. Ратнавіра. Проект «Water Harmony». – Київ : ТОВ «Друкарня Вольф», 2015. – 578 с.

22. Кишневський В. А. Сучасні методи обробки води в енергетиці : [навч. посібник для студентів спеціальностей «Теплоенергетика», «Атомна енергетика» та експлуатаційного персоналу ТЕС і АЕС] / В. А. Кишневський. – Одеса : ОГПУ, 1999. – 196 с.

23. Нові високоефективні методи очищення від розчинних та нерозчинних поллютантів : монографія / [І. М. Трус та ін.]. – Київ : Кондор Видавництво, 2020. – 272 с.

24. Степанов Д. В. Котельні установки промислових підприємств : навч. посіб. / Д. В. Степанов, Є. С. Корженко, Л. А. Боднар ; Вінницький національний технічний університет. – Вінниця : ВНТУ, 2011. – 120 с. – Існує електрон. версія. (Режим доступу: http://irbis-nbuv.gov.ua/cgi-bin/irbis_all/cgiirbis_64.exe, вільний).

25. Серія видань «Світ сучасної водопідготовки» Методи і матеріали / За редакцією Т. Є. Мітченко. – Київ, 2019. – 132 с.

26. Серія видань «Світ сучасної водопідготовки» Технологічні рішення / За редакцією Мітченко Т. Є. – Київ, 2021. – 82 с.

27. Чуб І. М. Масообмінні процеси водопідготовки : навч. посіб. / І. М. Чуб. – Харків : ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2021. – 161 с.

28. Теплові процеси та апарати хімічних і нафтопереробних виробництв / Ю. Ю. Лукач, І. О. Мікульонок, Г. Л. Рябцев, М. В. Сезонов. – Київ : НМЦВО, 2000. – Ч. 1. – 172 с.

29. Процеси та апарати природоохоронних технологій : підручник : у 2 т. / [Л. Д. Пляцук, Р. А. Васькін, В. П. Шапорев та ін.]. – Суми : Сумський державний університет, 2017. – Т. 2. – 521 с.

30. Процеси та обладнання хімічної технології : у 2 ч. : підручник / [Я. М. Корнієнко, Ю. Ю. Лукач, І. О. Мікульонок та ін.]. – Київ : НТУУ «КПІ», 2011. – Ч. 1. – 300 с.

31. Процеси та обладнання хімічної технології : у 2 ч. : підручник / [Я. М. Корнієнко, Ю. Ю. Лукач, І. О. Мікульонок та ін.]. – Київ : НТУУ «КПІ», 2011 – Ч. 2. – 416 с.

32. Трус І. М. Кондиціонування води для промисловості : навч. посіб. для студ. спеціальності 101 «Екологія», 161 «Хімічні технології та інженерія» / І. М. Трус, М. Д. Гомеля, М. М. Твердохліб. – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2023. – 155 с.

33. Процеси і апарати. Гідромеханічні процеси : підручник / [В. С. Бойко, К. О. Самойчук, В. Г. Тарасенко та ін.]. – Мелітополь, 2019. – 212 с.

34. Ткачов В. О. Масопередача : конспект лекцій для студентів 3–4 курсів денної і заочної форм навчання напрямів 0926 – Водні ресурси, 6.060103 – Гідротехніка (Водні ресурси), спеціальності 6.092600 – Водопостачання та водовідведення / В. О. Ткачов, І. М. Чуб. – Харків : ХНАМГ, 2010. – 83 с.

35. Кишневський В. П. Системи обробки води в енергетиці. Розрахунки і проектування : навч. посіб. / В. П. Кишневський, В. В. Чиченін. – Одеса : ОНПУ, 2003. – 160 с.
36. Математичні методи в хімії та хімічній технології / Ю. К. Рудавський, Є. М. Мокрий, З. Г. Піх та ін. – Львів : Світ, 1993. – 208 с.
37. Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод : підручник / [А. К. Запольський, Н. А. Мішкова-Клименко та ін.]. – Київ : Лібра. 2000. – 551 с.
38. Воронін Л. Г. Основні залежності та приклади розрахунків теплообмінних апаратів : навч. посіб. / Л. Г. Воронін, Л. І Ружинська, А. Р. Степанюк. – Київ : НТУУ «КПІ», 2011. – 68 с.
39. Процеси і апарати. Гідромеханічні процеси : підручник / [В. С. Бойко, К. О. Самойчук, В. Г. Тарасенко та ін.] – Мелітополь, 2019. – 212 с.
40. Мікульонок І. О. Механічні, гідромеханічні і масообмінні процеси та обладнання хімічної технології : навч. посіб. / І. О. Мікульонок. – 2-ге вид., перероб. і допов. – Київ : ІОЦ «Політехніка», 2002. – 304 с.
41. Сабадаш В. В. Дослідження адсорбційно-дифузійних процесів у нерухомому шарі дисперсного матеріалу в статичних та динамічних умовах / В. В. Сабадаш, Я. М. Гумницький // Наукові праці ОНАХТ. – 2017. – Т. 81. – № 1. – С. 54–59.
42. Dabrowski A. Adsorption--from theory to practice // Adv Colloid Interface Sci. – 2001. – № 8; 93 (1–3). – P.135–224.
43. Гумницький Я. М. Зовнішньодифузійна кінетика адсорбції купруму природним цеолітом / Я. М. Гумницький, О. В. Сидорчук // Наукові праці Одеської національної академії харчових технологій. – 2013. – Т. 1. – № 43. – С. 77–80.
44. Сидорчук О. В. Методика визначення кінетичних залежностей адсорбції іонів купруму на цеоліті різного фракційного складу / О. В. Сидорчук, Я. М. Гумницький // Актуальні проблеми харчової промисловості : матеріали Всеукраїнської науково-технічної конференції. – Тернопіль, 2013. – С. 174.
45. Концевой А. Л. Аналіз статички і динаміки обміну іонів різного заряду / А. Л. Концевой, С. А. Концевой, О. О. Таргонська // Вода і водоочисні технології. Науково-технічні вісті. – 2012. – № 2. – С. 50–58

46. Гумницький Я. М. Динаміка адсорбції з рідинної фази природними та синтетичними цеолітами / Я. М. Гумницький, В. В. Сабадаш, А. М. Гивлюд // Збірник матеріалів VI Всеукр. з'їзду екологів з міжнародною участю, Вінниця, 20–22 вересня 2017 р. – Вінниця : Вінницький національний технічний університет. – 2017. – С. 195–196.

47. Моделювання статистики та кінетики адсорбції йонів амонію / О. В. Мацуська, Я. М. Гумницький, Р. П. Параняк, В. В. Сабадаш // Комп'ютерне моделювання в хімії та технологіях і сталий розвиток : тези доповідей другої міжнар. наук.-практич. конференції. – Київ, 2010. – С. 96–98.

48. Сабадаш В. В. Очищення багатокомпонентних промислових стічних вод // Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування : збірник матеріалів 4-го Міжнародного конгресу, Львів, 21–23 вересня 2016 року. – Львів, 2016. – С. 141–142.

49. Гумницький Я. М. Математична модель адсорбції в апараті колонного типу / Я. М. Гумницький, В. В. Сабадаш // Комп'ютерне моделювання в хімії та технологіях і системах сталого розвитку – КМХТ–2018 : збірник наукових статей VI міжнар. наук.-практ. конф. – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2018. – С. 105–107.

50. Сабадаш В. В. Адсорбційні процеси в природних дисперсних системах / В. В. Сабадаш, Я. М. Гумницький // Матеріали XVI Міжнар. наук.-методичн. конфер. БЖДЛ – 2018, Львів, 25–27 квітня 2018 р. – С. 169 – 171.

51. Медведєв Р. Б. Особливості водно-хімічного режиму та математичного моделювання другого контуру АЕС із реактором типу ВВЕР-1000 / Р. Б. Медведєв, С. Л. Мердух // Наукові вісті : наук.-техн. журнал. – 2013. – № 3. – С. 132–139.

52. Сабадаш В. В. Теоретичні основи сорбційних процесів на природних та синтетичних сорбентах : автореф. дис. ... д-ра техн. наук : 05.17.08 / Сабадаш Віра Василівна ; Нац. університет «Львівська політехніка». – Львів, 2019. – 42 с.

53. Гой Т. П. Наближені методи розв'язування диференціальних рівнянь : навчальний посібник для студентів напрямів підготовки «Математика» та «Прикладна математика» / Т. П. Гой, М. І. Копач, І. В. Федак. – Івано-Франківськ : Видавничо-дизайнерський відділ Центру інформаційних технологій Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, 2010. – 148 с.

54. Гаєв Є. О. Універсальний математичний пакет MATLAB і типові задачі обчислювальної математики : навч. посіб. / Є. О. Гаєв, Б. М. Нестеренко. – Київ : НАУ, 2004. – 176 с.
55. Процеси та апарати хімічної технології : підручник : у 2 ч. / Л. Л. Товажнянський, А. П. Гатлінська, В. О. Лещенко та ін. ; за заг. ред. Л. Л. Товажнянського. – Харків : НТУ «ХП». – 2007. – Ч. 1. – 616 с.
56. Кравчук А. М. Масопередача в спорудах систем водопостачання і водовідведення : навч. посіб. / А. М. Кравчук. – Київ, 2000. – 168 с.
57. Адсорбційні процеси у природних дисперсних системах / В. В. Сабадаш, Я. М. Гумницький, М. І. Басумак, Н. В. Глимбоцька // Вісник НУ «Львівська політехніка». – 2013. – № 761. – С. 277–280.
58. Концевой А. Л. Математичне моделювання динаміки рівноважного обміну різнозарядних іонів / А. Л. Концевой, С. А. Концевой, О. О. Таргонська // Комп'ютерне моделювання в хімії і технологіях та системах сталого розвитку, КМХТ – 2012 : збірник наукових статей Третьої міжнародної науково-практичної конференції, м. Київ, м. Рубіжне, 10–12 травня 2012 року. – Київ : НТУУ «КП», 2012. – С. 97–100.
59. Хусаїнов Д. Я. Введення в моделювання динамічних систем : навч. посіб / Д. Я. Хусаїнов, І. І. Харченко, А. В. Шатирко. – Київ : Київський національний університет імені Тараса Шевченка, 2010. – 132 с.
60. Математичне моделювання теплових процесів в енергетиці та промисловості. Практикум : навч. посіб. для студ. третього рівня вищої освіти (PhD) спеціальності 144 «Теплоенергетика» / Уклад. Д. В. Риндюк, В. А. Пешко ; КПІ ім. Ігоря Сікорського. – Київ, 2021. – 75 с.
61. Екологічно-безпечні методи знесолення мінералізованих вод та утилізація осадів у складі будівельних матеріалів : монографія / І. М. Трус, Г. Ю. Флейшер, М. Д. Гомеля, В. В. Токарчук. – Київ : Кондор, 2018. – 164 с.
62. Трус І. М. Маловідходні технології демінералізації води / І. М. Трус. – Київ : Кондор, 2017. – 248 с.
63. Шаблій Т. О. Очищення мінералізованих стічних вод від сульфатів та їх пом'якшення / Т. О. Шаблій, В. В. Рисухін, М. Д. Гомеля // Вісник НТУ «ХП» : зб. наук. пр. Темат. вип. «Нові рішення в сучасних технологіях». – Харків : НТУ «ХП». – 2011. – № 43. – С. 31–38.
64. Рисухін В. В. Переробка концентратів з підвищеною мінералізацією / В. В. Рисухін, Т. О. Шаблій, М. Д. Гомеля // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2012. – № 3/6 (57). – С. 16–20.

65. Гомеля М. Д. Переробка розчинів хлористого натрію з отриманням хлоридів алюмінію / М. Д. Гомеля, Я. В. Радовенчик, Я. П. Мартинюк // Інтегровані технології та енергозбереження. – 2007. – № 4. – С. 66.

66. Синєжук І. Б. Розробка ресурсозберігаючої технології регенерації натрій-катионових фільтрів : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.23.04 / Синєжук Інна Борисівна ; Київ. нац. ун-т будівництва і архітектури. – Київ, 2004. – 19 с.

67. Грабітченко В. М. Комплексна переробка високомінералізованих стоків в екологічно безпечному промисловому водоспоживанні : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 21.06.01 / Грабітченко Валентина Миколаївна ; Нац. техн. ун-т України «Київський Політехнічний Інститут імені Ігоря Сікорського», Київ, 2017. – 23 с.

68. Gomelya M. Research into ion exchange softening of highly mineralized waters / M. Gomelya, V. Hrabitchenko, A. Trohimenko, T. Shablій // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2016. – № 4/10 (82). – С. 4–9.

69. Грабітченко В. М. Очищення високомінералізованих вод / В. М. Грабітченко, І. М. Трус, М. Д. Гомеля // Вісник одеської державної академії будівництва та архітектури. – 2015. – Вип. 59. – С. 31–36.

70. Макаренко І. М. Іонообмінне знесолення та пом'якшення вод із підвищеним рівнем мінералізації та жорсткості / І. М. Макаренко, І. М. Трус, В. М. Грабітченко // Науковий та науково-виробничий збірник Одеського політехнічного університету. – 2014. – № 1 (43). – С. 235–241.

71. Айрапетян Т. С. Ресурсосберегающие технологии в процессах водоподготовки на ТЭС / Т. С. Айрапетян, И. Н. Чуб // MOTROL. Commission of motorization and energetics in agriculture: Polish Academy of sciences. – Lublin. – 2013. – Vol. 15. – № 6. – P. 141–149.

72. Современные методы водоподготовки / Т. С. Айрапетян, И. Н. Чуб // Сучасні проблеми охорони довкілля та раціонального використання ресурсів у водному господарстві : матер. конф, м. Миргород, 22–26 квітня 2013 р. – Київ : Т-во «Знання України», 2013. – С. 35–37.

73. Чуб І. М. Підвищення ефективності роботи натрій-катионітових фільтрів в системі водопостачання підприємств теплоенергетики : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.23.04 / Чуб Ірина Миколаївна ; Нац. ун-т водного госп-ва та природокористування. – Рівне, 2010. – 20 с.

74. 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.

75. Айрапетян Т. С. Замкнений цикл водопостачання установок хімічної підготовки води підприємств теплоенергетики : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.23.04 / Айрапетян Тамара Степанівна; Київськ. нац. ун-т будівництва і архітектури. – Київ, 2004. – 20 с.

76. Айрапетян Т. С. Умягчение промывных (регенерационных) сточных вод натрий-катионитовых фильтров // Науковий вісник будівництва. – Харків : ХДТУБА, ХОТВ АБУ, 2008. – Вип. 46. – С.154–157.

77. 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.

78. 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.

79. 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.

80. 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.

81. Пат. Україна, МКІ СО2F1/42. Спосіб регенерації катіонітових фільтрів з подальшою обробкою регенерату / Г. С. Пантелят, О. А. Сыроватський, Т. С. Епоян (Україна); Харківський держаний університет будівництва та архітектури. – № 64055А 2002032370 : заявл. 26.03.2002; опубл. 16.02.2004, Бюл. № 2.

83. 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.

84. 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.

85. 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.

Електронне наукове видання

АЙРАПЕТЯН Тамара Степанівна,
ЧУБ Ірина Миколаївна

**ВОДОПІДГОТОВКА
НА ПІДПРИЄМСТВАХ ТЕПЛОЕНЕРГЕТИКИ
З ВИКОРИСТАННЯМ НА-КАТІОНІТОВИХ ФІЛЬТРІВ**

МОНОГРАФІЯ

Відповідальний за випуск *Г. І. Благодарна*

Редактор *М. О. Гаман*

Комп'ютерне верстання *І. В. Волосожарова*

Підп. до друку 06.02.2024. Формат 60 × 84/16.
Ум. друк. арк. 8,7.

Видавець і виготовлювач:

Харківський національний університет
міського господарства імені О. М. Бекетова,
вул. Маршала Бажанова, 17, Харків, 61002.

Електронна адреса: office@kname.edu.ua

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи:

ДК № 5328 від 11.04.2017.