



УДК 544.726.3

Использование математического моделирования для оптимизации параметров работы блока умягчения в промышленной установке комплексной переработки морской воды

Токмачев М.Г.

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва

Поступила в редакцию 16.03.2010 г.

Аннотация

В работе исследованы значения параметров ионообменного процесса, реализуемого в блоке умягчения водного раствора при его эксплуатации в составе промышленной установки «EIS-20». Исследование проведено методом математического моделирования. Предложен подход определения температурной зависимости коэффициентов равновесия. Получены оптимальные значения параметров процесса.

Ключевые слова: математическое моделирование, ионообменный процесс, коэффициент равновесия

The paper addresses parameters values of an ion exchange process. The process is realized in a desalination unit by its operation as a part of the industrial facility "EIS-20". The investigation was performed by the method of mathematical modeling. An approach to determination of selectivity coefficient dependence on temperature was suggested.

Key words: the method of mathematical modeling, ion exchange process, selectivity coefficient

Введение

Эффективные методы опреснения морской воды должны минимизировать возможность отложения твердых осадков, прежде всего, сульфата кальция, на опреснительных элементах. Глубокая степень умягчения - декальцинирования морской воды, повышающая эффективность и рентабельность процесса опреснения, может быть достигнута ионообменными методами. В работах [1,2] была предложена идея "самоподдерживающихся" процессов и на примере слабосоленых вод с использованием промышленных катионитов была показана принципиальная возможность реализации циклического процесса умягчения-опреснения водных растворов, в которых регенерация ионитов в рабочих циклах осуществляется рассолом, получающимся после опреснительных установок. В работах [3-6] была показана возможность реализации таких процессов для морской воды и предложена технология ее комплексной безотходной переработки.

В настоящее время с использованием технологий, разработанных в ГЕОХИ РАН и в компании EIS (Германия), в г. Дубаи на берегу Персидского залива

сооружается промышленная модульная установка очистки воды марки «EIS-20». Установка предназначена для безотходной переработки морской воды и получения из нее питьевой и хозяйственно-бытовой воды, соответствующей Директивам ЕС и Рекомендациям ВОЗ. Кроме того, с ее помощью планируется производство товарных солепродуктов: хлорида и сульфата магния, хлорида натрия, хлорида калия и сульфата кальция.

Одним из узлов установки является блок умягчения воды, который предназначен для удаления кальция и основан на использовании двухстадийного циклического ионообменного процесса. Учитывая то, что установка может работать в различных температурных режимах, в настоящей работе проведена оптимизация параметров технологического процесса в возможном диапазоне температур. Среди варьируемых параметров рассматривались длительность и температуры растворов в процессах сорбции и регенерации, а также коэффициент упаривания. Эффективность процесса повышается с увеличением длительности сорбции. При этом должны были выполняться два обязательных условия: получение допустимо низкой концентрации кальция на выходе и возможность существования самоподдерживающегося процесса. Решение оптимизационной задачи получено методами математического моделирования. По результатам вариантных расчетов определены времена работы циклов такой установки для различных температур растворов, поступающих в фильтры в процессах сорбции и регенерации.

Описание технологического процесса

Принципиальная схема рассматриваемого модуля показана на рис. 1.

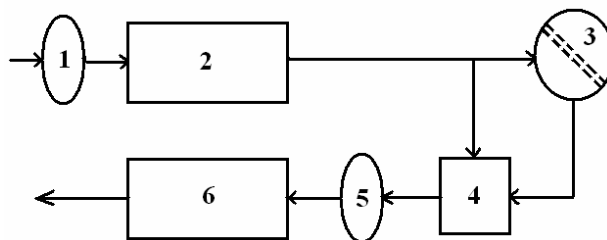


Рис. 1. Блок умягчения по самоподдерживающейся схеме: 1 - теплообменник для нагрева исходного раствора; 2 и 6 – сорбционные колонны, 3 – термодистилляционная установка, 4 – промежуточная емкость, 5 – теплообменник для охлаждения регенерирующего рассола

Исходный концентрат морской воды непрерывно поступает в блок умягчения. Вначале концентрат проходит через теплообменник 1 и нагревается до температуры t_1 , а затем поступает в сорбционную колонну 2. Умягченная вода поступает в емкость 3, откуда идет на термодистилляцию. Рассол (электролит) после термодистилляции непрерывно поступает в промежуточную емкость 4, откуда забирается для последующей переработки. Вначале концентрат проходит через теплообменник 5 и охлаждается до температуры t_2 , а затем поступает в сорбционную колонну в противоположном направлении.

Сорбционные колонны 2 и 6 работают в противофазе; пока одна из них находится в режиме удаления кальция из исходного концентрата, вторая регенерируется рассолом после термодистилляционной установки. В конце цикла колонны 2 и 6 меняются местами.

Переход с одного режима работы блока умягчения воды на другой осуществляется путем изменения конфигурации технологической схемы, т.е. за счет изменения положения автоматических трубопроводных клапанов.

Для получения циклического режима времена сорбции и регенерации должны совпадать.

Математическая модель

В работе использовалась математическая модель циклического ионообменного процесса, описанная в статьях [7-9]. Математическая модель состоит из системы дифференциальных уравнений - уравнения переноса для катионов и анионов, кинетики ионного обмена, электронейтральности в фазе сорбента, материального баланса веществ и уравнений равновесия комплексообразования, а также учитывает переход от концентраций к активностям компонентов и явление изотермического пересыщения. Кроме того, в математическую модель также входят начальные и граничные условия для концентраций ионов и потоков растворов. Численное решение модели, реализованной в программном комплексе, проводится с использованием конечно-разностных схем. Модель верифицирована путем сравнения с результатами ряда экспериментов и для ряда граничных случаев с результатами расчетов по другим программам.

Температурная зависимость коэффициента равновесия K

Наиболее важным аспектом при задании массива исходных данных является определение температурной зависимости коэффициентов равновесия. В настоящей работе был предложен следующий подход.

Как известно, зависимость коэффициента равновесия K от температуры T можно описывать следующим образом [10]:

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H}{R \cdot T^2} \quad (1)$$

где ΔH – изменение энтальпии, R – универсальная газовая постоянная.

Это соотношение можно представить в другой форме:

$$K(T) = A \cdot e^{-\frac{B}{T}} \quad (2)$$

Здесь A и B – некоторые константы.

В случае описания равновесия ионного обмена путем упрощенного уравнения Никольского без учета активностей [5], т.е. если все коэффициенты активностей равны единице, численные значения коэффициента равновесия между кальцием и натрием при различных температурах составляют: $K_{Na}^{Ca} = 0.9$ при $T = 20^\circ\text{C}$ и $K_{Na}^{Ca} = 1.2$ при $T = 75^\circ\text{C}$ [11]. По этим двум реперным точкам можно определить значения коэффициентов A и B в формуле (2) и построить зависимость коэффициента равновесия между кальцием и натрием от температуры $K_{Na}^{Ca}(T)$.

$$\left(\frac{c_{Na^+}}{\mu_{Na}} \right) = K_{Na}^K \left(\frac{c_{K^+}}{\mu_K} \right) = K_{Na}^{Ca} \left(\frac{c_{Ca^{2+}}}{\mu_{Ca}} \right)^{1/2} = K_{Na}^{Mg} \left(\frac{c_{Mg^{2+}}}{\mu_{Mg}} \right)^{1/2} \quad (3)$$

где c – концентрация иона в фазе раствора, а μ – равновесная ей концентрация в сорбенте.

В процессе верификации математической модели, в которой в уравнении Никольского фигурируют активности компонентов [9], было найдено значение исправленного коэффициента равновесия между кальцием и натрием $K_{Na}^{Ca}=1.2$ (при $T=25^{\circ}\text{C}$). Таким образом, увеличение значения коэффициента равновесия на $\sim 25\%$ - есть вклад коэффициентов активности. Следовательно, для нахождения зависимости $K_{Na}^{Ca}(T)$ в случае учета активностей компонентов в растворе пропорционально модифицируем найденную кривую. Она отражена в табл. 1.

При этом коэффициент равновесия между кальцием и магнием находится в диапазоне $K_{Mg}^{Ca}=5.0-5.3$.

Таблица 1. Температурная зависимость исправленного коэффициента равновесия между кальцием и натрием K_{Na}^{Ca} на модифицированном цеолите А

T, C	$K_{Na}^{Ca}(T)$	T, C	$K_{Na}^{Ca}(T)$	T, C	$K_{Na}^{Ca}(T)$	T, C	$K_{Na}^{Ca}(T)$
20	1.17	40	1.28	60	1.39	80	1.50
25	1.20	45	1.31	65	1.42	85	1.52
30	1.23	50	1.34	70	1.44	90	1.55
35	1.26	55	1.37	75	1.47	95	1.57

Расчет циклического режима

Ниже показаны параметры циклических режимов обработки концентрированного раствора при различных температурах сорбции и регенерации. Расчетные температуры раствора в процессах сорбции и регенерации и соответствующие значения коэффициентов равновесия приведены в табл. 2. Состав исходного раствора представлен в табл. 3.

Таблица 2. Значения температур и исправленных коэффициентов равновесия

№ опыта	Режим	T, C	K_{Na}^{Ca}	K_{Na}^{Mg}
1	сорбция	50	1.34	0.26
	регенерация	25	1.20	0.23
2	сорбция	45	1.33	0.25
	регенерация	30	1.23	0.24
3	сорбция	45	1.33	0.25
	регенерация	35	1.26	0.24

Таблица 3. Состав исходного раствора

Компонент	Na	Ca	Mg	K	SO ₄	Cl
Концентрация C , г-экв/л	0.84	0.038	0.13	0.01	0.046	1.026

Ниже перечислены значения остальных параметров задачи:

- полная обменная емкость слоя сорбента $a_2=3.75$ мг-экв / мл слоя;
- порозность $\varepsilon=0.35$;
- расход раствора в процессе сорбции $Q=12.5$ м³/ч;
- объем сорбента в каждой колонне $V=4$ м³;
- «мертвый объем» $V_m = 1.4$ м³.

Технология процесса позволяет изменять коэффициент упаривания в диапазоне $\Phi= 3.5 - 4.0$.

Согласно техническому заданию, среднее значение концентрации кальция после сорбции не должно превышать 8% от концентрации кальция в C_0 исходном растворе, или 60 мг/л.

Кинетические коэффициенты β были определены в работе [12] и составляют следующие значения для различных компонентов: для натрия – 20 ч⁻¹; для кальция и магния – по 10 ч⁻¹; и для калия – 30 ч⁻¹.

В табл. 4 представлены результаты расчетов, где время полуцикла означает длительность сорбции (регенерации) в одном цикле. Температурные условия в процессе сорбции и регенерации во время различных опытов приведены в табл. 2. В рамках одного опыта изменялись степень упаривания и время полуцикла. Результаты численного моделирования представлены для тех вариантов, когда устанавливался самоподдерживающийся циклический процесс.

Из табл. 4 видно, что концентрация кальция на выходе в опыте №1 всегда ниже, чем в других двух опытах при прочих равных условиях, т.е. увеличение разницы температур обрабатываемых растворов в сорбции и регенерации увеличивает степень очистки для любых рассмотренных начальных условий, что легко объяснимо. Высокий коэффициент равновесия в процессе сорбции увеличивает эффективную обменную емкость к кальцию, что позволяет увеличить возможное время сорбции. Низкий коэффициент равновесия в процессе регенерации уменьшает эффективную обменную емкость, что увеличивает скорость выхода кальция из сорбента.

Таблица 4. Параметры циклических процессов

№ опыта	Степень упаривания	Время полуцикла	Объем раствора, проходящий через сорбент за один цикл сорбции	Средняя концентрация кальция		
				в мертвом объеме в процессе сорбции	в баке после сорбции (с учетом мертвого объема)	в баке после сорбции (без учета мертвого объема)
	Φ	t_{max} , ч	V_{Σ} , м ³	$\bar{C} (V_m)$, мг/л	\bar{C} , мг/л	C_{Ca} , мг/л
1	4.0	3.6	45	367	106	98
2	4.0	3.6	45	420	115	106
3	4.0	3.6	45	440	118	108
1	4.0	3.2	40	182	48	43
2	4.0	3.2	40	208	54	49
3	4.0	3.2	40	222	56	50
1	3.5	3.6	45	323	105	98
2	3.5	3.6	45	364	115	107
3	3.5	3.6	45	387	119	110
1	3.5	3.2	40	158	48	44
2	3.5	3.2	40	181	54	49
3	3.5	3.2	40	194	56	52
3	3.5	2.8	35	81	26	24

Увеличение времени цикла приводит к ухудшению степени умягчения воды. С другой стороны, такое увеличение делает производство более технологичным за счет уменьшения частоты оперативных переключений, что снижает число отказов

трубопроводной арматуры, приводит к более длительной выработке ее ресурса, определяемого числом срабатываний, и увеличивает период между капитальными ремонтами. Таким образом, здесь конкурируют два фактора: качество продукции и эксплуатационные издержки. Оптимальным представляется максимально возможная длительность цикла, при которой выполняются требования по степени умягчения воды. Как следует из табл. 4, при времени полуцикла 3.6 ч не удастся обеспечить требуемое качество выходного раствора, а при времени 3.2 ч можно получить необходимую степень умягчения воды с некоторым запасом, который целесообразно сделать для учета неопределенности модели и исходных данных.

Как видно из табл. 4, степень упаривания в рассмотренном диапазоне мало влияет на эффективность процесса.

В начальный период этапа сорбции технологическими решениями предусмотрено выдавливание «мертвого объема» в емкость 4 в связи с тем, что в нем содержится сильно концентрированный остаток после регенерации предыдущего цикла. Несмотря на малый объем (1.4 м^3) концентрированного остатка по сравнению с общим объемом перекачиваемого за полуцикл раствора (см. столбец 4 табл. 4), он имеет высокую концентрацию (см. столбец 5 в табл. 4) и оказывает существенное влияние на качество умягчения воды. В последних двух столбцах табл. 4 показан эффект от такого технологического решения.

На рис. 2 показано равновесное распределение полной обменной емкости всего объема сорбента (15000 г-экв) после регенерации в зависимости от номера цикла в опыте №1 (для исходных условий, отображенных в первой строке табл. 4). Циклический режим, который характеризуется выходом каждой из кривых изменения загрузки на постоянное значение, устанавливается достаточно быстро (т.е. за несколько циклов) из-за того, что на регенерацию идет очень концентрированный рассол, и сорбент регенерируется практически «начисто». На рис. 2 приведены кривые для Ca, K и Mg. Так как весь остальной объем в сорбенте занимает Na, то при выходе трех указанных компонентов в циклический режим Na также следует устойчивой циклике.

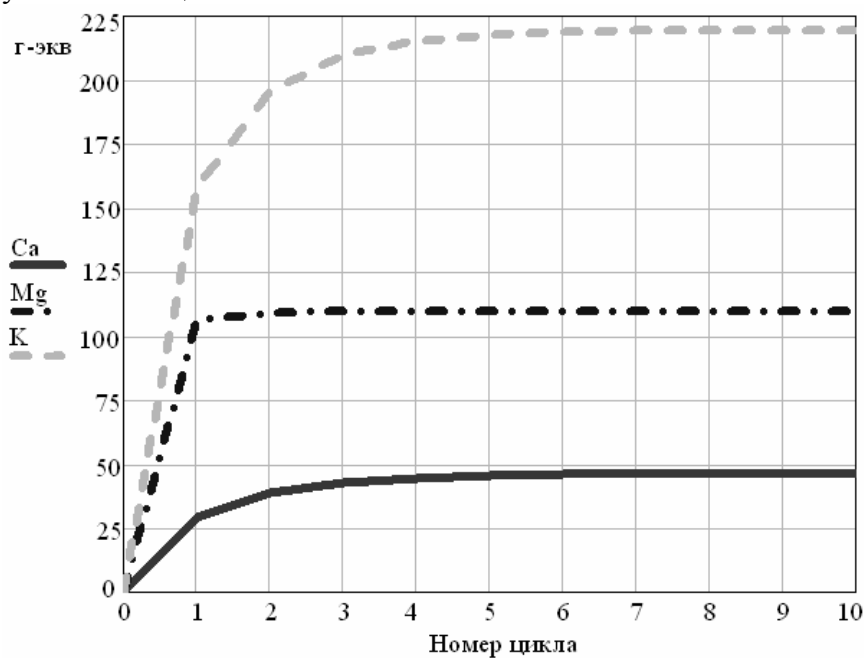


Рис. 2 Изменение загрузки сорбента после регенерации в зависимости от номера цикла

На рис. 3 дано распределение концентрации кальция вдоль сорбционной колонки после 1-ой и 36-ой сорбции в том же опыте. Из рисунка видно, что процесс является достаточно эффективным, т.к. эффективная обменная емкость по кальцию после сорбции заполняется на 0.85.

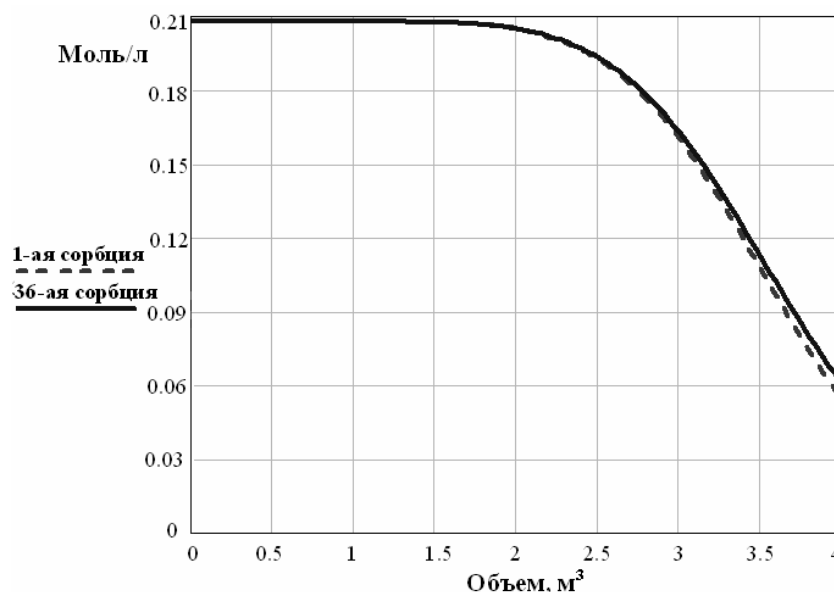


Рис. 3. Распределение кальция по сорбенту после 1-ой и после 36-ой сорбции

Заключение

Результаты численного моделирования ионообменного процесса умягчения концентрированного раствора при работе промышленной установки комплексной переработки морской воды доказали принципиальную возможность организации циклического самоподдерживающегося режима в рассмотренных температурных диапазонах (см. табл. 2). Показано, что наилучший результат получается при максимальной разнице температур растворов в процессах сорбции и регенерации, т.е. в опыте №1. Для получения раствора с требуемой концентрацией кальция не выше 60 мг/л после сорбции необходимо установить длительность полуцикла не больше чем 3.2 ч при степени упаривания $\Phi=3.5-4.0$.

Автор выражает благодарность д.х.н. Хамизову Р.Х. за помощь в работе.

Список литературы

1. Klein G., Vermeulen T. Cyclic performance of layered beds for binary ion exchange // AICHE Symp. Ser. – 1975. v. 71. №152. p. 69-76.
2. Klein G., Design and development of cyclic operations // NATO ASI Ser. Ser. E. – 1981. v. 33. p. 427-441.
3. Khamizov R., Myasoedov B.F., Rudenko B.A. et al. Method for complex Processing of sea water, U.S. Patent N 5,814,224. 1998 (Patent of Israel N 119 083, 2000. Jap. Patent N 3 0454 378, 2000).
4. Muraviev D.N., Khamizov R.Kh., Tikhonov N.A., J. Gómez Morales, Clean ("Green") Ion Exchange Technologies. IV. Development of Sorbent for Self-sustaining decalcification of Mineralized Waters, Ind. Eng.Chem. 2004. 1998. v.42. № 6. p.2496-2501.

5.Хамизов Р.Х., Тихонов Н.А., Руденко Б.А., Циклический самоподдерживающийся процесс// Сорбционные и хроматографические процессы. 2002. №1. с.6-15.

6.Новицкий Э.Г., Хамизов Р.Х. Комбинированная сорбционно-мембранная технология комплексной переработки морской воды на основе самоподдерживающихся безреагентных процессов // Крит. технол. Мембраны. 2002. № 14. с. 69–77.

7.Tokmachev M.G., Tikhonov N.A., Khamizov R.Kh. Investigation of cyclic self-sustaining ion exchange process for softening water solutions on the basis of mathematical modeling. // Reactive and Functional Polymers. 2008. v. 68. p.1245-1252.

8.Токмачёв М.Г., Тихонов Н.А., Хамизов Р.Х. Изучение безреагентного циклического ионообменного процесса обработки природных вод // Математическое моделирование, Москва, 2008 г., т.20, № 3, с.59-76.

9.Токмачёв М.Г., Тихонов Н.А., Хамизов Р.Х. О возможности осуществления безреагентного самоподдерживающегося циклического процесса обработки морской воды на нескольких последовательных слоях сорбентов // Сорбционные и хроматографические процессы, 2007 г., т.7, №5, с.850-862.

10. Огурцов А.Н. Лекции по физической химии, ч.2 Химическое равновесие // <http://www.ilt.kharkov.ua/bvi/ogurtsov/pc2equil.pdf>.

11. Khamizov R.Kh., Ivanov V.A., Madani A.A., Dual-temperature Ion Exchange. A Review // Reactive and Functional Polymers. 2010. Special Issue, in press.

12. Токмачев М.Г. Математическое моделирование безреагентного многокомпонентного циклического ионообменного процесса опреснения природных вод. кандидатская диссертация. Москва. 2008.

Токмачев Михаил Геннадьевич – к.ф.-м.н., науч. сотрудник физического факультета МГУ им. Ломоносова, Москва, тел. +7-916-726-41-74

Tokmachev Mikhail G. – PhD, Researcher at physical department of Moscow State Lomonosov University, e-mail: mike_tokm@yahoo.com