



УДК 541.1+628.16

Определение коэффициентов математической модели регенерации и отмывки ионообменников для пополнения банка данных программы расчета ионообменных технологических схем

Комарова И.В., Галкина Н.К.

Институт геохимии и аналитической химии имени В.И.Вернадского РАН, Москва

Поступила в редакцию 21.07.2015 г.

На основании экспериментального изучения процесса отмывки ионитов Varion AT-660, Varion AD, Zerolite-FF, IRA-120, Diaion-SK1B, Duolite-C20 получены коэффициенты математической модели заполнения колонны реагентом и отмывки, которые включены в банк данных коэффициентов программы «Createscheme».

Ключевые слова: ионообменники, гидродинамика регенерации, отмывки и глубокой отмывки, коэффициенты математических моделей, банк данных.

Determination of coefficients of mathematical model of regeneration and washing for ion-exchange technological schemes data base supplementation

Komarova I.V., Galkina N.K.

V.I.Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, Moscow

Replenishment the data base for the calculating program of technological schemes of demineralization «Createscheme» by hydrodynamic coefficients for a number ion-exchangers applied in power plant.

Regeneration and washing process in few different flow rate was illustrated by output curves on special ASNI GEOHI conductometric stand. For the description of hydrodynamic process the diffusive model was accepted. Two parameters were defined by method of inversed problems: coefficient of longitudinal diffusion (D) and porosity of an ion-exchangers (ϵ). These parameters were estimated by minimization of the criterion which is the sum of squares of deviations of experimental breakthrough curves from model one.

Correlation of longitudinal diffusion coefficients on the flow rate were described by the simple regression equation. By the developed technique were investigated anion-exchangers AT-660, AD, Zerolite-FF – 1 N alkali, and also cation-exchangers IRA-120, Diaion-SK1B, Duolite-C20 – 1 N hydrochloric acid and their indicators in the formulas of dependence of coefficient of diffusion on flow rate were defined. For anion-exchangers the deep washing coefficients were also defined. The received coefficients were included to the data base of mathematical models of regeneration and washing coefficients used by the «Createscheme» program for calculation of ion-exchange technological schemes.

Keywords: ion exchangers, hydrodynamic model of regeneration, washing and deep washing, coefficients of mathematical models, database.

Введение

В практике водоподготовки на ТЭС кроме отечественных ионитов (анионитов АВ-17 и АН-31, катионита КУ-2) используются иониты, выпускаемые зарубежными фирмами-производителями ионитов. В частности, аниониты АТ-660 и АД фирмы Varion (Венгрия), анионит Zerolite-FF (Великобритания) используются на водоподготовительной установке ТЭЦ-21 ОАО Мосэнерго, катионит IRA-120 (Room and Naas, США) применяют на ТЭЦ ОАО Северсталь [1, 2].

Важными стадиями процесса обессоливания воды, в основном определяющими его экономическую эффективность, являются регенерация и отмывка ионитов. Технологические регламенты процессов регенерации и отмывки разрабатываются практически всегда экспериментальным путем на опытных установках, уточняются при наладке [3, 4] и проверяются при эксплуатации в промышленных условиях.

В ГЕОХИ РАН в результате многолетних исследований по математическому моделированию и оптимизации ионообменных процессов разработана программа «Createscheme», позволяющая рассчитывать технологические схемы ионообменной водоподготовки по математическим моделям всех стадий данного процесса с использованием экспериментально полученных коэффициентов моделей [5]. Создан и включен в программу банк коэффициентов математических моделей.

Ранее [6] нами было показано, что скорость процессов регенерации и отмывки обусловлена гидродинамическими факторами и описывается уравнением продольной диффузии. Разработана методика проведения экспериментов и обработки результатов с целью получения двух параметров диффузионной модели: коэффициента продольной диффузии (D) и порозности слоя ионита (ϵ). В этой работе также детально изучены процессы заполнения колонны с анионитом АВ-17 щелочью различной концентрации и его отмывки при разных размерах колонны. Эти исследования показали возможность использования коэффициентов для расчета процесса регенерации и отмывки в колоннах при высоте слоя более 25 см и для концентрации регенерирующего раствора более 0.3N. Полученные в таких условиях коэффициенты математических моделей могут быть использованы для расчета процесса в промышленных фильтрах. Полученные нами коэффициенты математических моделей для системы анионит АВ-17 - щелочь [6] и катионит КУ-2 - соляная кислота [7] включены в банк данных программы «Createscheme».

Целью настоящей работы было пополнение банка данных этой программы гидродинамическими коэффициентами для ряда ионитов, применяемых в практике обессоливания воды на ТЭЦ.

Эксперимент

Методика проведения эксперимента разработана ранее [6] и заключается в том, что через анионит в гидроксильной форме или катионит в водородной форме (пространство между зернами заполнено дистиллированной водой), сверху вниз пропускали 1 М раствор (для анионита - щелочи, для катионита - кислоты) до установления на выходе колонны постоянной концентрации, равной исходной. Получаемые выходные кривые отражают гидродинамику потока и позволяют рассчитать коэффициенты модели при регенерации.

При отмывке анионита или катионита на вход колонны подается дистиллированная вода до тех пор, пока на выходе из колонны концентрация щелочи или кислоты не достигнет заданного значения.

Экспериментальные выходные кривые получены на кондуктометрическом стенде системы АСНИ-ГЕОХИ [8] на колонне длиной 52 см и сечением 25.25 см² при четырех значениях скорости потока в интервале 0.1-1.0 см/сек. Частота опроса датчика измерения электропроводности в потоке на выходе из колонны составляла 1 сек. Начало и конец каждой стадии определяется моментом переключения клапанов, осуществляющих подачу в колонну растворов разной природы. По разработанной методике были исследованы системы аниониты (АТ-660, AD, Zerolite-FF) – 1 М щелочь, а также катиониты (IRA-120, Diaion-SK1B, Duolite-C20) – 1 М соляная кислота. Экспериментальные выходные кривые, а также результаты их обработки хранятся в банке экспериментальных данных АСНИ-ГЕОХИ.

В качестве примера на рис. 1 представлены выходные кривые, полученные при заполнении колонны щелочью и последующей отмывки анионитов при скорости потока 0.7 см/сек. Для сравнения на рис. 1 приведены ранее полученные выходные кривые заполнения колонны щелочью и отмывки анионита АВ-17 [6].

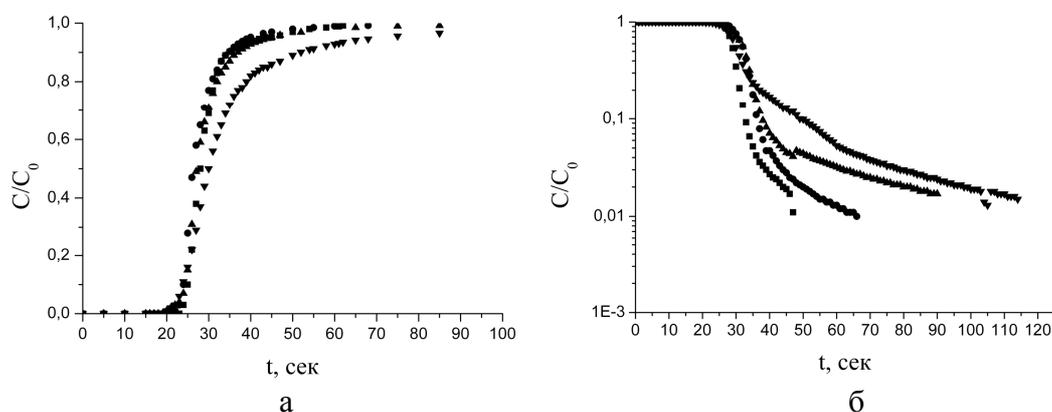


Рис. 1. Выходные кривые при заполнении щелочью колонны с анионитом (а) и отмывки колонны от щелочи (б). Скорость потока 0.7 см/сек.

Ионообменники: ■ - АВ-17, ◆ - АТ - 660, ▲ – AD, ▼- Zerolite –FF.

Обсуждение результатов

Для описания гидродинамического перемешивания была принята диффузионная модель [9]:

$$\varepsilon \frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - v \frac{\partial c}{\partial x} \quad (1)$$

с граничными и начальными условиями вида

$$D \frac{\partial c}{\partial t} = v(c - \varphi(t)) \quad \text{при } x=0, \quad \frac{\partial c}{\partial x} = 0 \quad \text{при } x=l, \quad (2)$$

$$c = \psi(x) \quad \text{при } t=0 \quad (3)$$

где c - концентрация, x - координата, l - высота слоя ионита, t - время, v - скорость потока, D - коэффициент продольной диффузии, ε - порозность.

Методом решения обратных задач определялись два параметра: D и ε . При этом использовался метод наименьших квадратов. Оценки искомым параметров

получались минимизацией критерия, являющегося суммой квадратов отклонений вычисленных и экспериментальных точек выходных кривых [6].

Зависимости коэффициентов продольной диффузии от скорости потока для исследованных катионитов и анионитов представлены на рис. 2-5.

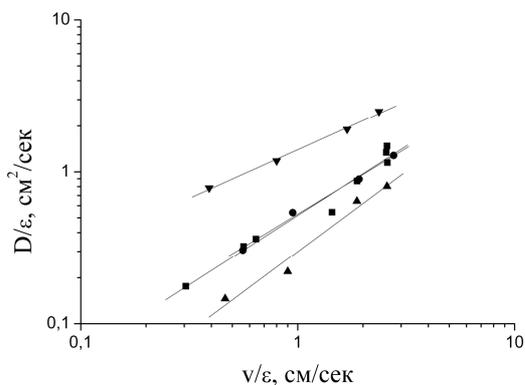


Рис. 2. Зависимость коэффициента продольной диффузии от скорости потока при заполнении щелочью колонны с анионитом: ■ - АВ-17, ◆ - АТ-660, ▲ - АD, ▼ - Zerolite -FF

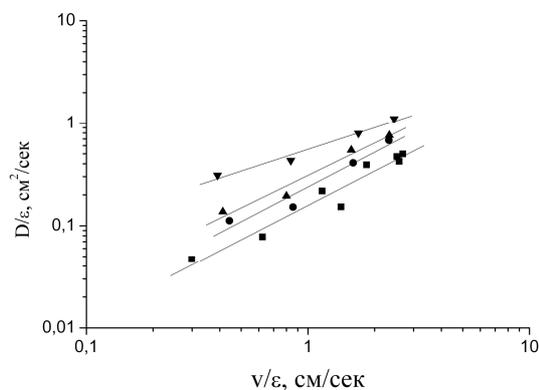


Рис. 3. Зависимость коэффициента продольной диффузии от скорости потока при отмывке анионитов от щелочи: ■ - АВ-17, ◆ - АТ-660, ▲ - АD, ▼ - Zerolite -FF

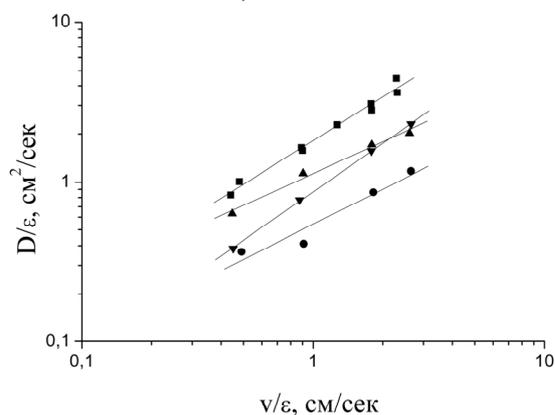


Рис. 4. Зависимость коэффициентов продольной диффузии от скорости потока при заполнении кислотой колонны с катионитом: ■ - КУ-2, ◆ - ИРА-120, ▲ - Diaion- SK-1B, ▼ - Duolite -C20

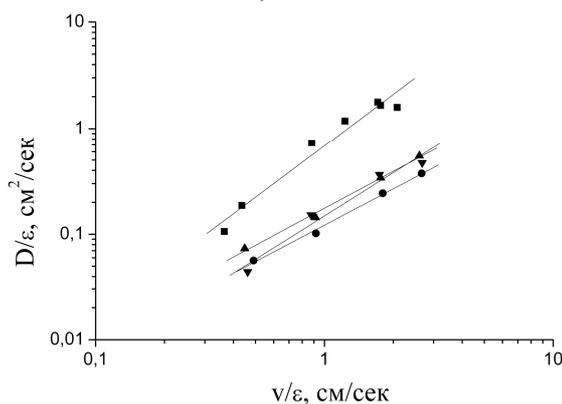


Рис. 5. Зависимость коэффициентов продольной диффузии от скорости потока при отмывке от кислоты катионитов: ■ - КУ-2, ◆ - ИРА-120, ▲ - Diaion- SK-1B, ▼ - Duolite -C20

Зависимость коэффициента продольной диффузии от скорости потока дается формулой линейной регрессии:

$$\frac{\log D}{\varepsilon} = n \frac{\log v}{\varepsilon} + \log k \quad (4)$$

Отсюда

$$\frac{D}{\varepsilon} = k \left(\frac{v}{\varepsilon} \right)^n \quad (5)$$

Значения коэффициентов k и n , представленные в табл. 1-2, согласуются с литературными данными [10] и данными, полученными нами ранее для отечественных ионитов АВ-17 [6] и КУ-2 [7].

Глубокая отмывка рассмотрена только для анионитов, так как в технологических схемах фильтр, загруженный высокоосновным анионитом,

является последней ступенью очистки, и качество получаемой обессоленной воды зависит от глубины отмывки анионита последней ступени очистки.

Таблица 1. Коэффициенты зависимости продольной диффузии от скорости потока для анионитов

Анионит	Заполнение колонны щелочью			Отмывка колонны от щелочи		
	k	n	Коэффициент корреляции R	k	n	Коэффициент корреляции R
AB-17	0.52	0.91	0.983	0.16	1.1	0.972
AT-660	0.53	0.87	0.996	0.24	1.12	0.973
AD	0.30	1.05	0.986	0.31	1.05	0.981
Zerolite	1.4	0.64	0.998	0.55	0.71	0.987

Таблица 2. Коэффициенты зависимости продольной диффузии от скорости потока для катионитов

Катионит	Заполнение колонны кислотой			Отмывка колонны от кислоты		
	k	n	Коэффициент корреляции, R	k	n	Коэффициент корреляции, R
IRA-120	0.54	0.73	0.966	0.121	1.14	0.998
Diaion- SK1B	1.13	0.66	0.983	0.176	1.16	0.997
Duolite- C20	0.87	1.00	0.999	0.148	1.35	0.982
KY-2	1.81	0.9	0.991	0.68	1.61	0.981

В предыдущих публикациях было показано [6, 7], что для описания заключительного этапа отмывки может быть использовано решение уравнения (1) для идеального перемешивания при переменном значении порозности:

$$c(t) = e^{-\frac{t \cdot v}{\varepsilon l}} \quad (6)$$

Зависимость порозности от времени отмывки представлена следующим образом:

$$\varepsilon = K_2 \cdot e^{2.3 \cdot K_1 \cdot v \cdot \frac{t}{l}} \quad (7)$$

где t - время, с; l - высота слоя, см. Из этой формулы методом решения обратных задач получены значения коэффициентов K_1 и K_2 , которые связаны с расходом отмывочной воды, на единицу объема сорбента V/W .

Зависимость коэффициента K_1 от V/W описывается функцией (8), из которой, методом наименьших квадратов были получены оценки коэффициентов C и D :

$$K_1 = \frac{C}{D + \frac{V}{W}} \quad (8)$$

Параметр K_2 связан с V/W формулой линейной регрессии:

$$K_2 = A \frac{V}{W} + B \quad (9)$$

из которой рассчитываются коэффициенты A и B .

В табл. 3 представлены значения коэффициентов A , B , C , D , из которых можно рассчитать выходные кривые глубокой отмывки изученных анионитов.

Таблица 3. Значения коэффициентов глубокой отмывки анионитов.

Анионит	ν , см/сек	C	D	A	B
АТ-660	0.186	0.55	4.0	0.026	0.14
	1.0	0.50	4.0	0.026	0.17
Среднее		0.52	4.0	0.026	0.16
AD	0.186	0.50	3.4	0.026	0.15
	0.365	0.50	4.0	0.026	0.17
	0.693	0.57	4.0	0.026	0.20
Среднее		0.52	3.8	0.026	0.17
Zerolite-FF	0.181	0.50	3.5	0.026	0.17
	0.356	0.55	4.0	0.026	0.18
	0.707	0.50	4.0	0.026	0.22
Среднее		0.52	3.8	0.026	0.19

Заключение

Определены значения коэффициентов в формулах зависимости продольной диффузии от скорости потока для катионитов IRA-120, Diaion-SK1B, Duolite-C20 на стадиях заполнения колонн соляной кислотой и их отмывки, а также для анионитов АТ-660, AD, Zerolite-FF – при заполнении колонн щелочью и их отмывке. Определены коэффициенты A , B , C , D характеризующие глубокую отмывку исследованных анионитов.

Полученные коэффициенты включены в банк данных коэффициентов математических моделей регенерации и отмывки, используемых программой «Createscheme» для расчета ионообменных технологических схем.

Список литературы

- 1.Ларин Б.М., Бушуев Е.Н. // *Вестник ИГЭУ*. 2006. №. 2. С. 35-37.
2. Ларин Б.М. // *Теплоэнергетика*. 2006. № 38.С. 10-13.
- 3.Алексеева Т.В., Кострова Л.В., Мусарова Г.М., Ермошенко Ю.В. Методические указания по применению ионитов на водоподготовительных установках тепловых электростанций. РД 34.37.526-94 АЩЦТ «ВТИ» .1994.
- 4.Водоподготовительные установки и водно-химический режим ТЭС. Организация эксплуатации и технического обслуживания. Нормы и требования СТО 70238424.27 .100.027-2009.
- 5.Прудковский А.Г., Комарова И.В., Галкина Н.К. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2014. Т. 14. № 5. С. 824-831.
- 6.Галкина Н.К., Комарова И.В., Анфилов Б.Г., Шептовецкая К.И. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2004.Т. 4. № 5. С. 644-652.
- 7.Комарова И.В., Галкина Н.К., Шептовецкая К.И // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2011. Т. 11. № 2. С. 151-158.
- 8.Аргин М.А., Комарова И.В., Кострыкин А.И. // *Химия и технология воды*. 1990. Т. 12. № 3. С. 282-284.
9. Веницианов Е.В., Закова И.М., Комарова И.В. // *Теоретические основы химической технологии*. 1981. Т. 15. № 2. С. 307-309.

10. Ширяев В.К., Сафонов М.С., Горшков В.И. // *Журн. физич. химии*. 1969. Т. 43. № 1. С.1603.

References

1. Larin B.M., Bushuev E.N., *Vestnik IGEU*, 2006, No 2, pp. 35-37.
2. Larin B.M., *Teploenergetika*, 2006, No 38, pp.10-13.
3. Alekseeva T.V., Kostrova L.V., Musarova G.M., Ermoshenko Yu.V. Metodicheskie ukazaniya po primeneniyu ionitov na vodopodgotovitel'nykh ustanovkakh teplovykh elektrostantsii RD 34.37.526-94 ASHchShchT «VTI», 1994.
4. Vodopodgotovitel'nye ustanovki i vodno-khimicheskii rezhim TES. Organizatsiya ekspluatatsii i tekhnicheskogo obsluzhivaniya Normy i trebovaniya STO 70238424.27.100.027-2009.
5. Prudkovskii A.G., Komarova I.V., Galkina N.K., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2014, Vol. 14, No5, pp. 824-831.
6. Galkina N.K., Komarova I.V., Anfilov B.G., Sheptovetskaya K.I., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2004, Vol. 4, No 5, pp. 644-652.
7. Komarova I.V., Galkina N.K., Sheptovetskaya K.I., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2011, Vol. 11, No 2, pp.151-158.
8. Argin M.A., Komarova I.V., Kostykin A.I., *Khimiya i tekhnologiya vody*, 1990, Vol. 12, No 3, pp. 282-284.
9. Venitsianov E.V., Zakova I.M., Komarova I.V., *Teoreticheskie osnovy khimicheskoi tekhnologii*, 1981, Vol. 15, No. 2, pp. 307-309.
10. Shiryayev V.K., Safonov M.S., Gorshkov V.I., *Zhurn.fizich. khimii*, 1969, Vol. 43. No 1, p.1603.

Комарова Ирина Владимировна – к.х.н., старший научный сотрудник, лаборатория сорбционных методов, ГЕОХИ РАН, Москва

Галкина Надежда Константиновна – к.х.н., старший научный сотрудник, лаборатория сорбционных методов, ГЕОХИ РАН, Москва

Komarova Irina V. – Ph.D. (Chem.), Senior researcher, Lab of Sorption Methods, GEOKHI RAS, Moscow

Galkina Nadezhda R. – Ph.D. (Chem.), Senior researcher, Lab of Sorption Methods, GEOKHI RAS, Moscow