



УДК 541.1+628.16

Универсальный подход к расчету и оптимизации схем ионообменной водоподготовки

Комарова И.В.

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

Поступила в редакцию 20.10.2011 г.

Аннотация

На основании обобщения полученных результатов разработан алгоритм и составлена программа, реализующая универсальный подход к решению задачи расчета и оптимизации технологических схем ионообменного обессоливания воды на ТЭС и АЭС, используя математические модели всех стадий процесса.

Универсальность подхода состоит в построении вариантов технологических схем, позволяющего собирать схемы по модульному принципу в интерактивном режиме из отдельных модулей.

Ключевые слова: технологическая схема, расчет, оптимизация, ионообменное обессоливание воды, универсальный подход, модульный принцип.

On the basis the generalization results the algorithm and program are developed for realizing the universal approach to solving the problem of the calculation and optimization of technological schemes of ion exchange water purification on electric power stations, using mathematical models of all stages of the process. The universality of the approach is characterized by constructing variants of technological scheme for collection the principle designer in on line mode of the individual modules

Keywords: technological scheme, calculation, optimization, ion exchange water purification, modular, universal approach

Введение

В лаборатории сорбционных методов ГЕОХИ РАН в течение ряда лет проводятся работы по расчету и оптимизации ионообменных фильтров и технологических схем обессоливания и умягчения воды в водоподготовительных установках ТЭС, а также в процессах очистки конденсата АЭС.

На основании математических моделей отдельных стадий разработаны программы, позволяющие рассчитывать каждую стадию процесса и последовательность стадий как в отдельном фильтре, так и в технологических схемах. В частности, созданы программы расчета технологического цикла «сорбция, взрыхление, регенерация, отмывка, сорбция» для сильного и слабого катионита, для сильного и слабого анионита при поточной регенерации [1-4], для двухступенчатой технологической схемы с предварительно включенным катионитовым фильтром при последовательном включении фильтров и ступенчато противоточной регенерации [5], для двух и трехступенчатой схемы водоподготовки

при поточной регенерации [6-8], схемы очистки конденсата атомных станций, состоящей из катионита и ФСД [9].

Разработанный подход позволяет в настоящее время осуществлять имитационное моделирование сложных технологических схем, заключающееся в замене исследуемого процесса адекватной математической моделью. Для решения технологических задач создана экспериментальная, математическая и программная база.

Проведена классификация схем по способу соединения фильтров (последовательное и параллельное), по количеству ступеней очистки. Рассмотрены схемы с последовательным (блочным) включением фильтров при однократном и многократном использовании сорбентов.

При оптимизации схемы с блочным включением фильтров технологическая схема рассматривается как единое целое, при котором на каждом шаге оптимизации проводится расчет процесса последовательно для всех фильтров. Поиск минимума критерия оптимальности осуществляется градиентными методами.

Результатом оптимизации такой схемы является продолжительность фильтроцикла, которая является общим параметром всей схемы, а также согласованные с ним режимы работы ступеней.

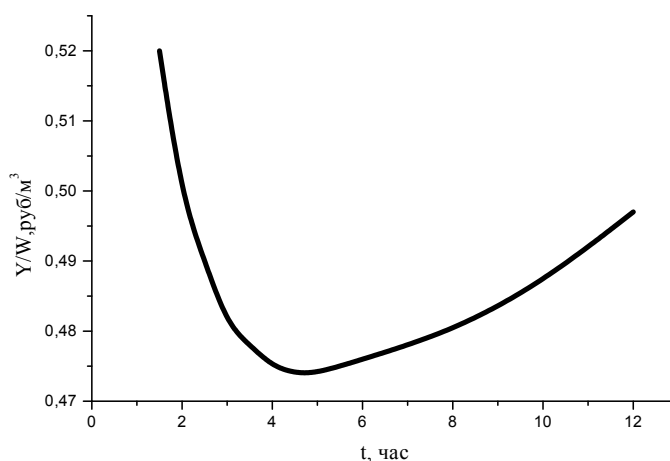


Рис. 1. Зависимость критерия оптимальности от продолжительности фильтроцикла при очистке воды соленосодержанием $C_0 = 5$ мг-экв/л (глубина очистки $C/C_0 = 0.1$)

Зависимость величины приведенных затрат на единицу очищенной воды, выбранного в качестве критерия оптимальности, от продолжительности фильтроцикла имеет минимум (рис.1). Это обусловлено тем, что при очень коротких циклах величина критерия большая, поскольку такой цикл производит воду только для технического обслуживания установки. С увеличением продолжительности цикла величина критерия уменьшается, достигает минимума, а затем снова нарастает в связи с ростом затрат на регенерацию. Эта зависимость всегда имеет одну форму, но для каждой системы положение минимума различно.

Такие технологические схемы используются при очистке природных и сточных вод, а также в процессах, когда одновременно с очисткой раствора необходимо извлечь из него ценные или вредные компоненты.

До настоящего времени для расчета и оптимизации каждой схемы создавалась отдельная программа, учитывающая особенности схемы.

Ранее нами был решен ряд задач расчета и оптимизации схем с последовательным включением фильтров для одно- и многокомпонентных систем. Рассмотрены процессы очистки растворов при однократном и многократном использовании сорбентов а также при условии одновременного извлечения из них целевых компонентов.

В каждом случае был разработан алгоритм и составлена программа. Результаты расчета проверены экспериментально.

1. Расчет, оптимизация и визуализация процесса очистки природных вод и извлечения из них целевых компонентов при однократном использовании сорбента реализованы в технологической схеме, которая состоит из последовательно включенных фильтров. Первые по ходу потока фильтры должны быть достаточно полно отработаны по извлекаемым компонентам, а последние направлены на очистку раствора от них до заданной глубины. Отработанные фильтры после каждого фильтроцикла заменяются на фильтры такого же объема, подключаемые на конец схемы. Расчет проводится до наступления стабилизации.

Исходные данные: производительность установки, состав очищаемой воды, требуемое качество фильтрата, равновесные и кинетические коэффициенты, степень отработки фильтров отключаемой части схемы. Расчет продолжается до тех пор, пока на выходе схемы концентрация не превысит допустимую.

Выход на стационарный режим определяется совпадением времен проскока и средних степеней отработки для двух последовательных итераций процесса. Процесс выхода на стационарный режим выдается в виде набора графиков распределения сорбированного компонента по слою сорбента для последовательных циклов сорбции, проведенных при одинаковом режиме.

Оптимизация осуществляется для стационарного режима. Критерий оптимальности представляет собой сумму комплексов характеристик схемы (продолжительность фильтроцикла, степень отработки, объем сорбента, перепад давления на фильтре) с заданными коэффициентами.

Варьируемые параметры: число фильтров, высота слоя сорбента в одном фильтре, диаметр зерна сорбента, скорость потока, число отключаемых фильтров

На первом этапе оптимизации задаются количество фильтров в схеме N_s , высота слоя сорбента l и его зернение r . Находится оптимальное соотношение между скоростью потока v и числом фильтров N_f при котором степень отработки для стабилизированного цикла равна заданной. Чем меньше отключаемых колонок, тем больше скорость потока при заданной степени отработки. Оцениваются значения критерия оптимальности. Затем производится направленное изменение высоты слоя, зернения сорбента, а также количества фильтров в схеме методом градиентов с целью минимизации критерия.

В связи с тем, что величина степени отработки сорбента в отключаемой части схемы зависит от методов дальнейшей переработки сорбента, вклад каждого из них должен быть включен в критерий оптимизации, после чего можно найти оптимальную величину степени отработки. Если не рассматривать разные методы последующей обработки отключаемого сорбента, задача должна решаться для различных задаваемых значениях степени отработки.

После нахождения оптимального значения критерия для данной степени отработки проводится расчет для нового значения степени отработки

Результаты оптимальных режимов для разных степеней отработки формируются в виде итоговой таблицы. Чем меньше степень отработки, тем больше отключаемых фильтров.

На основе созданной программы проведен расчет и оптимизация типовой задачи очистки маломинерализованных вод от радионуклидов стронция и цезия на клиноптилолитах.

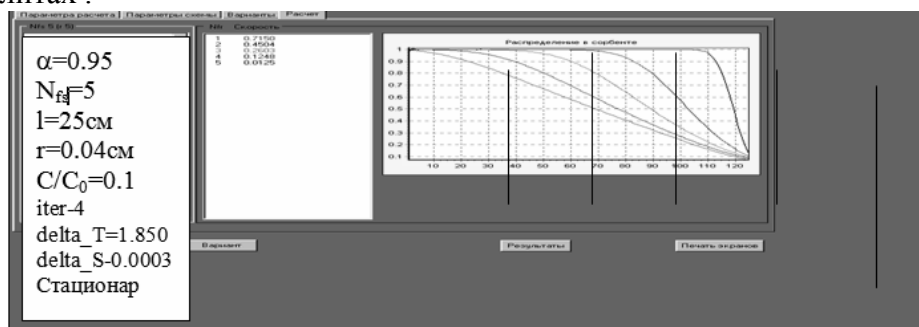


Рис. 2. Пример формы представления данных в программе оптимизации

2. Рассчитан и экспериментально проверен процесс очистки сточной воды от избыточного сульфата кальция при многократном использовании ионитов, когда одновременно происходит очистка раствора и извлечение из него целевых компонентов [10].

Схема ионообменной очистки сточной воды состоит из двух фильтров с катионитом и двух фильтров с анионитом. Время работы схемы соответствует такой продолжительности фильтроцикла, при которой первая колонна отработана до заданной степени отработки, вторая – до проскока целевого компонента,

После отключения полностью отработанного фильтра на регенерацию второй по ходу фильтр становился первым, а регенерированный фильтр подключался как замыкающий. Таким образом, начиная со второго цикла, первые по ходу процесса фильтры оказываются частично отработанными по кальцию и сульфат-иону.

Размеры колонок катионита и анионита подбирались таким образом, чтобы емкости фильтров и соответственно продолжительность фильтроцикла были одинаковыми. В момент остановки фильтров на регенерацию по проскоку кальция первые фильтры как катионитовый, так и анионитовый полностью отработаны по кальцию и сульфату.

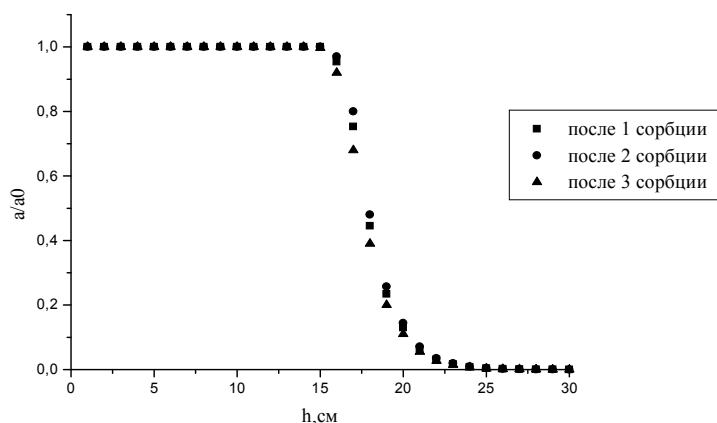


Рис. 3а. Распределение иона кальция по слою катионита КУ-2 при последовательных циклах очистки ($C/C_0=0.0001$)

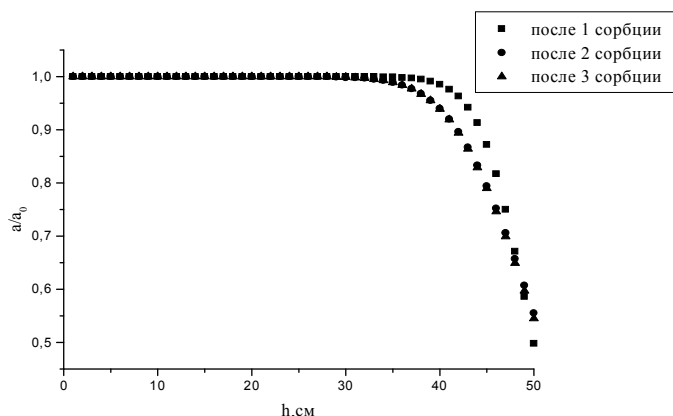


Рис. 3б. Распределение сульфат-иона по слою анионита при последовательных циклах очистки ($C/C_0=0.5$)

3. Разработан алгоритм и составлена программа, позволяющая выбрать оптимальное соотношение однократно используемых различных сорбентов в трехступенчатой схеме очистки раствора при заданной общей высоте слоя [11]. Исходными величинами для расчета схемы, удовлетворяющей условию равной для всех фильтров продолжительности фильтроцикла (t_c) является производительность установки и общая высота слоя сорбентов (L_0). Задача сводится к решению нелинейного уравнения относительно продолжительности сорбции:

$$L_0 - \sum L_i(t_c) = 0$$

Для нахождения корня данного уравнения использовали метод деления отрезка пополам. Полученное решение является единственным, так как при постоянных режимных параметрах каждого фильтра только при одном сочетании высот слоев сорбентов в них будет достигнута общая высота для данной продолжительности фильтроцикла.

Оптимизация проведена для схемы с последовательно включенными фильтрами, заполненными сорбентами (катионит, анионит и уголь) при общей высоте слоя сорбентов 92 см, среднем диаметре зерен катионита, анионита и угля соответственно 0.66, 0.66 и 2.0 мм для модельного раствора смеси ацетата аммония с исходной концентрацией $2.8 \cdot 10^{-3}$ н и этилового спирта — 40 мг/л, линейной скорости пропускания раствора 0.0055 см/с.

При первоначально экспериментально выбранном соотношении сорбентов (высота слоя катионита и анионита 19.2 см, угля 53.6 см) время очистки определяется проскоком органического не ионизируемого компонента (этанола) и составляет 38 ч. При этом проскок иона ацетата наступает через 310 а аммония - через 440 ч, что указывает на выбор неоптимального соотношения сорбентов.

При оптимальном соотношении сорбентов продолжительность работы трехступенчатой схемы очистки раствора заданного состава можно увеличить до 66 ч при той же общей высоте слоя сорбентов. При этом высота слоя катионита составляет 3.0 анионита — 4.5 и угля — 84.5 см и имеет место одновременный проскок наименее сорбируемого компонента на каждом сорбенте.

4. Для блочной схемы обессоливания воды на Калининской АЭС показана возможность визуализации процесса с целью перенастройки режимов работы при изменении исходных данных [5]. Комплекс программ "Водоподготовка КАЭС", состоящий из пакетов программ расчета и графического представления получаемых результатов, ориентирован на расчет и оптимизацию процесса ионообменной водоочистки.

Расчет отдельного фильтра позволяет получить выходные кривые и распределение сорбированных компонентов по высоте фильтра в процессе последовательно проводимых технологических стадий (очистка, взрыхление, регенерация, отмывка), а также продолжительность фильтроцикла и динамическую обменную емкость.

Расчет регенерации производится отдельно для катионитов и анионитов по схеме ступенчатого противотока, когда регенерационный раствор подается на последний фильтр сверху вниз, регенерационный раствор, выходящий из этого фильтра, поступает на вход следующего одноименного фильтра также сверху вниз. Отмывка от избытка реагента и продуктов регенерации производится по той же схеме.

Комплекс дает возможность получить оценку текущего состояния фильтров и прогнозировать моменты изменения их режимов

Обобщение результатов по использованию разработанных нами программ расчета и оптимизации схем отдельных ионообменных процессов позволило перейти к разработке универсального подхода к расчету и оптимизации схем с блочным включением фильтров. Необходимыми условиями реализации универсального подхода для расчета и оптимизации схем являются:

1. Наличие программ, реализующих математические модели всех стадий технологического процесса в ионообменном фильтре

2. Доказательство адекватности математических моделей реальному процессу для фильтров любого размера (лабораторные колонки, стендовые колонны, промышленные фильтры).

3. Наличие банка данных по коэффициентам математических моделей для отечественных ионитов

4. Классификация технологических схем и обобщенное представление математической модели технологической схемы.

5. Связь критерия оптимальности с параметрами оптимизации и разработанные методы оптимизации.

В настоящее время разработан алгоритм универсальной программы расчета последовательной схемы водоподготовки, позволяющей в интерактивном режиме создавать схему с любым количеством фильтров, соединенных в любой последовательности при использовании различных схем регенерации.

Схема состоит из последовательности фильтров, загруженных разными сорбентами. В каждом фильтре осуществляется несколько чередующихся стадий (очистка, взрыхление, регенерация, отмывка.). Схема собирается по принципу конструктора, состоящего из отдельных модулей.

Модуль представляет собой фильтр на определенной стадии процесса, который имеет 2 входа:

1) Распределение компонентов по высоте слоя в твердой $a_i(x)$ и жидкой $c_i(x)$ фазах перед началом стадии при $t=0$.

2) Концентрации всех компонентов в растворе на входе в фильтр в зависимости от времени $c_i(t)$ при $x=0$ во время проведения стадии и 2 выхода:

1) Рассчитанное распределение компонентов по высоте слоя в твердой $a_i(x)$ и жидкой $c_i(x)$ фазах в момент окончания стадии при $t=t_k$.

2) Концентрации всех компонентов в растворе на выходе из фильтра в зависимости от времени $c_i(t)$ при $x=L$.

Работа с программой осуществляется в режиме “on Line” при помощи меню.

Создание технологической схемы начинается заданием количества фильтров, после чего на экране выдается схема сорбции со схематическим

изображением фильтров (рис. 4). Последовательно задаются характеристики каждого фильтра. Тип и марка ионита в фильтре вводятся из базы данных, остальные параметры с экрана. В базе данных хранятся данные для отечественных ионитов КУ-2, АН-31, АВ-17, применяемых в водоподготовке (рис. 5).

Схема	Раствор	Условия окончания сорбции	аниониты		катиониты		Сорбент																		
			Регенер.	Отм.	Регенер.	Отм.																			
<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; text-align: center;"> <p>Число фильтров</p> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px 10px; display: inline-block;">5</div> </div> <table border="1" style="border-collapse: collapse; text-align: center;"> <tr><td>фильтров</td><td>5</td></tr> <tr><td>Номер фильтра</td><td>1</td></tr> <tr><td>Высота слоя, см</td><td>200</td></tr> <tr><td>Сечение фильтра, м²</td><td>7.06</td></tr> <tr><td>Высота подушки</td><td>0</td></tr> <tr><td>Тип сорбента</td><td>катионит</td></tr> <tr><td>Марка</td><td>КУ-2</td></tr> <tr><td>Диаметр зерна, см</td><td>0.06</td></tr> <tr><td>Порозность</td><td>0.45</td></tr> </table> </div>								фильтров	5	Номер фильтра	1	Высота слоя, см	200	Сечение фильтра, м ²	7.06	Высота подушки	0	Тип сорбента	катионит	Марка	КУ-2	Диаметр зерна, см	0.06	Порозность	0.45
фильтров	5																								
Номер фильтра	1																								
Высота слоя, см	200																								
Сечение фильтра, м ²	7.06																								
Высота подушки	0																								
Тип сорбента	катионит																								
Марка	КУ-2																								
Диаметр зерна, см	0.06																								
Порозность	0.45																								

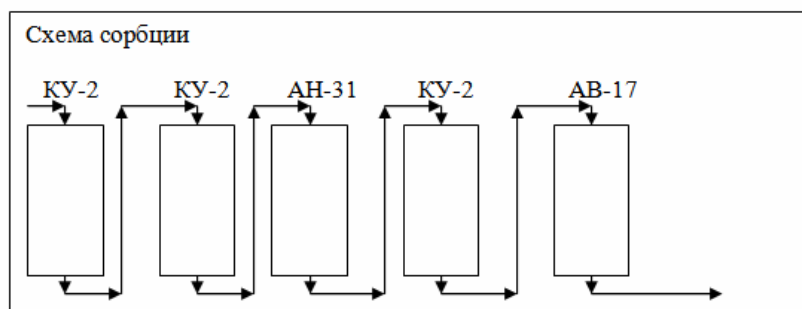


Рис. 4. Создание схемы

Для проведения расчета схемы задается производительность, состав раствора на входе в блок фильтров. Описание входного раствора включает в себя концентрации всех компонентов раствора (каждый компонент имеет свой номер) в ионной форме в моль/л.

Остановка блока фильтров на регенерацию осуществляется при заданных значениях номера фильтра, номера и концентрации целевого компонента.

Расчет стадии сорбции производится последовательно для каждого фильтра послойным методом. На основании известной величины производительности и сечения всех фильтров в схеме определяется для каждого фильтра линейная скорость потока, число слоев, объем элементарной порции, объем элементарного слоя, отношение объема элементарной порции к объему элементарного слоя.

В результате расчета выдается распределение по слою ионитов в твердой и жидкой фазах, а также выходные кривые после каждого фильтра, которые сохраняются в файлах для расчета следующей стадии.

Взрыхление проводится для каждого катионитового и анионитового фильтра независимо. В результате взрыхления средние концентрации всех компонентов в твердой фазе равномерно распределены по высоте слоя. Концентрации

компонентов в жидкой фазе соответствуют концентрации компонентов в воде, подающейся на взрыхление.

Схема	Раствор	Условия окончания сорбции	Регенерация	Отмывка	Сорбенты
КУ-2					
Полная обменная емкость		1.9	Als		1.0
Константа диссоциации		1. E18			
Константы обмена					
K1	0	K2	1.2	K3	0
K4	0	K5	1.7	K6	2.3
	K7	0			
АВ-17					
Полная обменная емкость		0.86	Als		1.1
Константа диссоциации		1. E14			
Константы обмена					
K1	0	K2	3.0	K3	1.5
K4	1.8	K5	1.0	K6	1.0
K7	6.0	K8	1.7		
АН-31					
Полная обменная емкость		2.0	D		1.5 E-8
Константа диссоциации		1.0 E-5			
Константы обмена					
K1	0	K2	0.5	K3	1.0
K4	1.0	K5	1.0	K6	1.0
K7	1.0	K8	1.2		

Рис. 5. База данных

Стадия взрыхления может вообще отсутствовать.

Схема регенерации и отмывки собирается отдельно для катионитовой и анионитовой части фильтров в соответствии с выбранным режимом: поток, противоток, ступенчатый противоток (рис.6).

Выбирается из меню вода, используемая для разбавления реагента и отмывки. Задается концентрация реагента, время регенерации и время отмывки, а также расход воды на регенерацию и отмывку.

На основании известной величины производительности и сечения фильтров для каждого фильтра определяется линейная скорость потока. Отношение объема элементарной порции к объему элементарно слоя принимается равной $v/m = \varepsilon/1 - \varepsilon$. Задается время элементарной порции, определяется объем элементарной порции и число слоев. Автоматически производится перестройка распределения компонентов по слою, полученного после сорбции, с учетом изменившегося числа слоев при регенерации. Аналогичное действие производится между регенерацией и отмывкой.

Необходимые для расчета коэффициенты математической модели автоматически выбираются из базы данных сорбентов.

основе математической модели, Теплоэнергетика, 1981, № 9, С.53-55.

5. Комарова И.В., Галкина Н.К., Анфилов Б.Г. и др. Комплекс программ расчета процесса химводоочистки на основе математической модели // Наука производству. 1998. № 2 (4). С.53-57.

6. Махалов Е.М., Свечинский В.Б., Комарова И.В. и др. Оптимизация схемы ионообменной водоподготовки методом локальной декомпозиции // Химия и технология воды. 1982. № 5. С. 403-407.

7. Махалов Е.М., Комарова И.В.. Оптимальное проектирование схем ионообменной водоподготовки на основе математической модели // Химия и технология воды. 1986. № 5. С. 15-20.

8. Махалов Е.М., Комарова И.В. Оптимизация схем ионообменной водоподготовки на основе банка технологических зависимостей, полученного по математической модели. // Химия и технология воды. 1990. № 3. С. 258-262.

9. Аргин М.А., Комарова И.В., Галкина Н.К. и др. Применение математической модели для описания процесса конденсатоочистки в целях выбора оптимальных соотношений ионитов на АЭС // Атомная энергия. 1985. Вып. 2. С.137-138.

10. Комарова И.В., Галкина Н.К., Шептовецкая К.И. и др. Комплексная очистка промышленных сточных вод с повышенным содержанием сульфата кальция. Сообщение 1 Ионообменная очистка сточной воды // Сорбционные и хроматографические процессы. 2007. Т. 7. Вып.2. С.187- 196

11. Золотарева Е.А., Колосова Г.М., Гайдадымов В.Б. и др. Выбор оптимальных сочетаний сорбентов при очистке конденсата // Химия и технология воды. Т.4 №3 1982. С.260-263.

Комарова Ирина Владимировна – к.х.н.,
ст. научный сотрудник Института геохимии и
аналитической химии им. В.И.Вернадского
РАН, Москва

Komarova Irina V. – PhD, senior researcher in
Vernadsky Institute of Geochemistry and
Analytical Chemistry of Russian Academy of
Science, Moscow,
E-mail: ivk.geohi@gmail.com