

MINISTERUL EDUCATIEI SI INVATAMINTULUI
INSTITUTUL POLITEHNIC "TRAIAN VUIA" TIMISOARA
FACULTATEA DE TEHNOLOGIE CHIMICA

ING. LUCIAN NEGULESCU

CONTRIBUTII LA TRATAREA APELOR ALCALINE
PENTRU ALIMENTAREA CAZANELOR DE ABUR

TEZA DE DOCTORAT

BIBLIOTECA CENTRALĂ
UNIVERSITATEA "POLITEHNICA"
TIMIȘOARA

CONDUCATOR STIINTIFIC

Prof.Dr.Ing.VASILE COCHECI

- 1982 -

INSTITUTUL POLITEHNIC TIMIȘOARA	
5.19	1
Volume	444 053
Dupe	258 . G

**Dedic această teză
soției și celor doi fii ai mei**

Autorul exprimă și pe această cale adâncă sa recunoștință și gratitudine față de Prof. Dr. Ing. Vasile Cocheci, conducătorul științific al prezentei teze de doctorat, pentru neobosită și valoroasă muncă de îndrumare.

De asemenea, autorul mulțumește în mod sincer colegilor de serviciu din Inspekția pentru cazane, recipiente sub presiune și instalații de ridicat - ISCIR - precum și cadrelor didactice și cercetătorilor din catedra Bazele Tehnologiei Chimice -Institutul Politehnic Timișoara, pentru sprijinul acordat la elaborarea tezei.

C U P R I N S

	<u>pag.</u>
1. INTRODUCERE	1
2. CONDITIILE DE CALITATE IMPUSE APEI DE ALIMENTAREA CAZANELOR DE ABUR	2
2.1 Influențe funcțional constructive	2
2.1.1 Influența presiunii și temperaturii	2
2.1.2 Influența raportului volum apă : suprafață de transfer termic	5
2.2. Condițiile impuse apei pentru alimentarea cazanelor, apei din generator și pentru abur	12
2.2.1 Suspensii prezente în apă	12
2.2.2 Oxigen dizolvat în apă	12
2.2.3 Conținutul de silice în apă	13
2.2.4 Indicii de condiționare ai apei de alimentarea cazanelor de abur	13
2.2.5 Indicii apei din generatoarele de abur	14
2.2.6 Indicii aburului	14
3. CHIMISMUL APEI DIN INTERIORUL CAZANULUI	16
3.1 Echilibrele fizico-chimice ale apei pure	16
3.2 Acțiunea apei asupra fierului	17
3.3 Sistemul $CO_2 - H_2O$	20
4. CARACTERIZAREA SURSELOR DE APA BRUTA FOLOSITE IN CENTRALELE TERMICE	29
5. CONSECINTELE TRATARII NECORESPUNZATOARE A APELOR ALCALINE	34

6. PROCESE DE SCHIMB IONIC PE COLOANA	41
6.1 Frantul stabil de echilibru	41
6.2 Frontul staționar	44
6.2.1 Definirea frontului staționar	44
6.2.2 Criteriile de formare a frontului staționar	46
6.3 Modele de coloane	49
6.3.1 Modele de tip "cinetică chimică"	49
6.3.2 Stabilirea ecuației bilanțului de materiale	49
6.3.3 Obținerea și extrapolarea rezultatelor	51
6.3.4 Modele de tip "cinetică fizică"	52
6.3.5 Modele de coloane bazate pe teoria talerelor	55
7. TRATAREA APELOR ALCALINE IN VEDEREA UTILIZARII LOR LA ALIMENTAREA CAZANELOR	59
7.1 Implicațiile alcalinității asupra regimului chimic al cazanelor de abur și asupra comportării ionizilor	59
7.2 Schimbul cationic în cazul apelor cu conținut ridicat de bicarbonat de sodiu	72
7.3 Verificarea teoretică a soluției propuse	108
8. SCHEMA DE AUTOMATIZARE SI CONTROL A PROCESELOR DE TRATAREA APEI	121
9. CONCLUZII GENERALE	127
10. BIBLIOGRAFIE	129

1. INTRODUCERE

Creșterea continuă a necesarului de energie termică și electrică, ca urmare a dezvoltării industriei în țara noastră, a determinat apariția de centrale termoelectrice dotate cu cazane de abur cu parametri ridicați și randamente sporite.

Acelaș fenomen evolutiv s-a petrecut în toată lumea dezvoltarea fiind dirijată în două direcții: în domeniul constructiv și mai ales în domeniul procesului tehnologic de generarea aburului.

Ambele direcții de dezvoltare au fost dominate de factori economici: reducerea indicelui referitor la consumul specific de metal (tonă metal/tonă abur produs orar), reducerea consumului specific de combustibil pe tona de abur produs, precum și factorii de creștere a siguranței în funcționare prin micșorarea inerției potențiale [1,2].

Urmările imediate ale acestor concepții au fost: a) supraîncărcarea volumului și suprafeței de separare apă-abur, b) reducerea volumului de apă, respectiv diminuarea grosimii medii de lichid pe suprafața de transfer termic și c) creșterea fluxului specific de transfer termic pe suprafețele de încălzire.

Toate acestea au condus la importante complicații ale regimului chimic al apei pentru cazane, fiind necesară elaborarea unor norme severe [3,4] și găsirea metodelor de obținerea unei ape de înaltă puritate (ultrapure water) [5].

Complexitatea fenomenelor fizico-chimice, care au loc în cazan, a dat naștere unei noi ramuri a chimiei: "Chimia apei pentru cazane" [6].

Do fapt evoluția constructiv-funcțională a cazanelor de abur a mers paralel cu cea a tehnicii de tratare a apei având drept scop realizarea unei funcționări sigure și raționale, fără avarii

2. CONDITIILE DE CALITATE IMPUSE APEI DE ALIMENTARE A CAZANELOR DE ABUR

Valorile limită ale indicilor de calitate a apei de alimentare a cazanelor de abur au fost stabilite în scopul evitării în funcționarea cazanelor a depunerilor, coroziunilor și impurificării aburului.

În scopul stabilirii valorilor limită s-a studiat influența parametrilor funcțional-constructivi ai cazanelor.

2.1. Influențele parametrilor funcționali-constructivi

Acești determină valorile limită ale indicilor de calitate ai apei având drept criterii:

- presiunea și temperatura,
- raportul între volumul de apă și suprafața de transfer termic,
- transferul termic specific,
- raportul între debitul de abur și volumul spațiului de separare respectiv suprafața de separare apă-abur,
- modul de circulație a apei în cazan (circulație naturală sau forțată, multiplă sau unică).

2.1.1. Influența presiunii și temperaturii

Într-un cazan temperatura celor două faze - apă și abur saturat - este egală pentru ambele faze și depinde de presiunea de funcționare.

Datorită structurii deosebite a moleculei de apă, diagrama de stare a vaporilor de apă, prezintă unele anomalii [7] așa cum se vede în figura 2.1. Temperatura critică ridicată indică existența interacțiunilor.

Important pentru funcționarea cazanelor este raportul între greutatea specifică a apei și a aburului la diverse temperaturi.

Așa cum se vede în tabelul 2.1. acest raport tinde spre unu, odată cu creșterea presiunii, devenind 1 la punctul critic.

Acest fapt are implicații în viteza de circulație, care este proporțională cu diferența patratelor greutăților specifice ale celor două faze respectiv:

$$w = k (\gamma_{\text{apă}}^2 - \gamma_{\text{abur}}^2) \quad (1)$$

în care: w este viteza ascensională a aburului în țevile fierbătoare,

k - coeficient,
 $\delta_{\text{apă}}$ - greutatea specifică a apei,
 δ_{abur} - greutatea specifică a aburului.

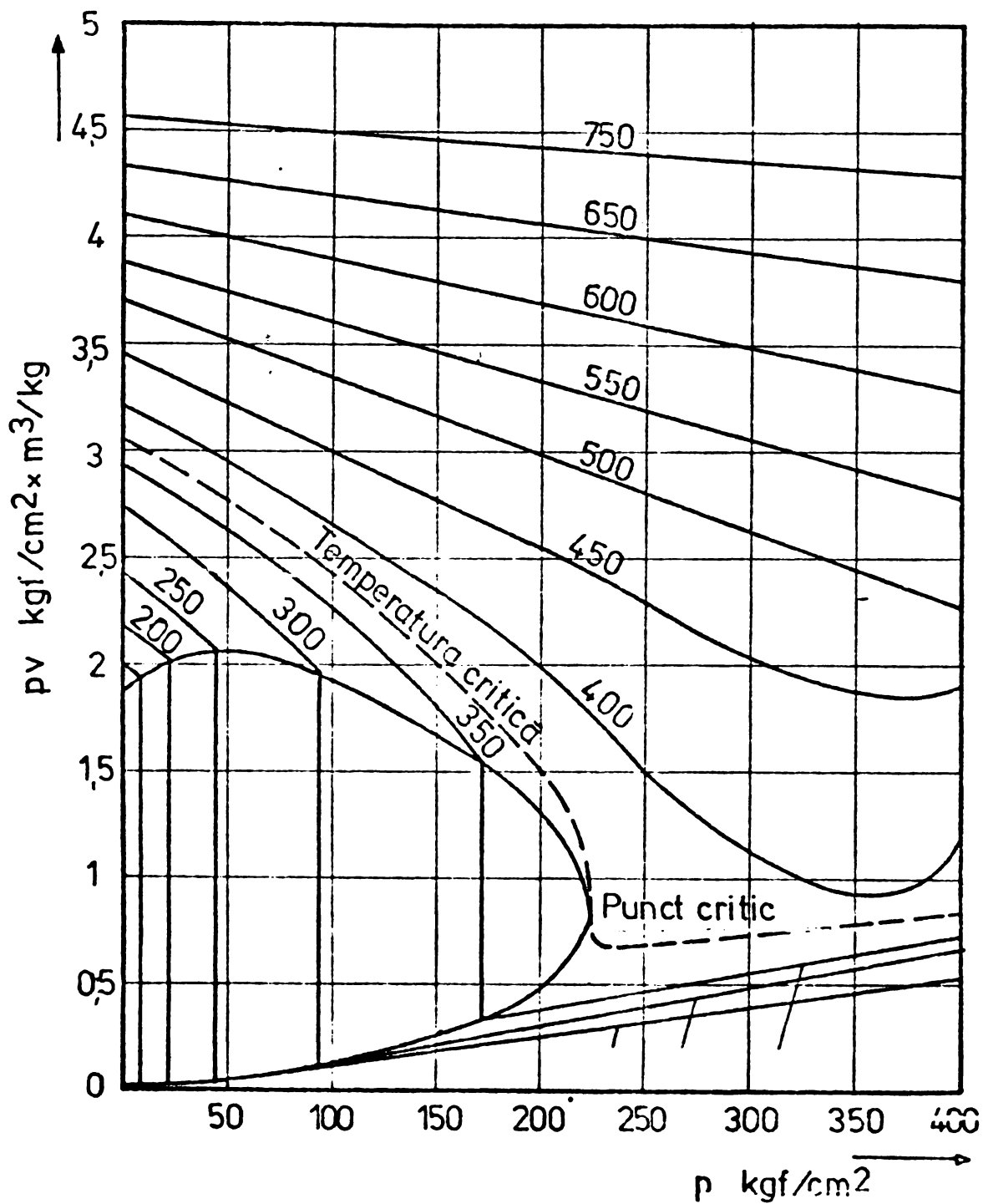


Fig.21

Diagrama de stare a aburului $p v = f(p)$ pentru diverse temperaturi (p în kg/cm^2 ; v în m^3/kg ; t în $^{\circ}\text{C}$)

Tabelul 2.1

Comparație între greutatele specifice și temperatură

Pre- siunea	Greutatea specifică a apei (δ')	Greutatea specifică a aburului (δ'')	Raport
ats	kg/m ³	kg/m ³	δ'/δ''
30	822	15,2	54,00
60	759	30,7	24,50
100	692	54,8	12,60
150	607	95,0	6,40
200	500	164,5	3,04
225,5 ^{x)}	324	324	1,00

x) presiunea critică.

Acest fapt are implicații în viteza de circulație așa cum s-a arătat în relația (1).

Viteza scade cu creșterea presiunii și se anulează la punctul critic. Ca urmare a acestui fenomen s-a trecut la construcția de cazane cu circulație forțată unică (străbateră) [8].

Pentru aceste tipuri de cazane, pretențiile pentru apă sînt maxime, fiind necesară apă ultrapură.

Trebuie de asemenea menționată comportarea unor compuși cum ar fi silicea, care își mărește coeficientul de repartiție între faza lichidă și cea de vapori, proporțional cu creșterea presiunii [9]. O comportare asemănătoare o are și aluminiul în apa din cazan [10]. Prezența aluminiului poate fi datorată condensatului provenit de la fabricile de alumina [29].

O altă cale pe care aluminiul poate ajunge în apa de alimentare a cazanelor de abur este aceea a folosirii în procesul de coagulare a sărurilor de aluminiu (sulfat de aluminiu, aluminat de sodiu, coagulanți complecși cu conținut de aluminiu).

Aluminiu rezidual din apele limpezițe cu săruri de aluminiu, funcție de pH-ul aplicat, variază în conținut de la 1,5 ppm (solubilitatea $Al(OH)_3$ la temperatura ordinară) pînă la mai mulți ppm la pH-uri alcaline o dată cu trecerea în aluminați.

Aluminiul conținut în apele limpezițe, sub formă cationică sau anionică, este reținut de masele ionice, a căror capacitate de schimb este afectată.

La cază de epuizare a masei ionice din lanțul de demineralizare, aluminiul este eluat treptat și ajunge în sistemul de vaporizare al cazanului de abur de unde se precipită sub forma unor depuneri foarte periculoase.

Acest lucru face ca procedeele de coagulare cu sulfat de aluminiu să fie excluse în cazul instalațiilor de demineralizarea apei cu schimbători de ioni [57].

În consecință cu creșterea presiunii și cu complexitatea funcțional-constructivă ale cazanelor de abur, pretențiile pentru calitatea apei de alimentare se măresc. Acest fapt a avut drept urmare accentuarea aspectului de siguranță în funcționare, pentru realizarea unui regim chimic corect al apei și a condus la necesitatea elaborării de prescripții oficiale [11].

2.1.2 Influența raportului volum apă : suprafață de transfer termic

Dintre caracteristicile constructiv-funcționale ale unui cazan, o deosebită importanță pentru regimul chimic prezintă suprafața de transfer termic și volumul de apă. Raportul între aceste două mărimi reprezintă o medie a grosimii stratului de apă pe suprafața de transfer termic. În tabelul 2.2 se prezintă valorile acestui raport pentru diferite cazane de abur [11].

Tabelul 2.2

Raportul dintre volumul de apă și suprafața de transfer termic

Tipul cazanului	Raportul dintre volumul de apă și suprafața de transfer termic, m^3/m^2
Cu tub de flacără	0,10 ... 0,25
Cu tub de flacără și țevi de fum	0,09 ... 0,12
Cu cutie de foc și țevi de fum	0,04 ... 0,05
Cu țevi de apă cu înclinare mică	0,06 ... 0,10
Cu țevi de apă cu înclinare mare	0,05 ... 0,08
Cu țevi de ecran și circulație naturală	0,02 ... 0,06
Cu circulație forțată unică	0,01 ... 0,04

După cum se observă din tabelul 2.2 stratul de apă se subțiază simțitor la cazanele cu volum mic de apă, apărînd fenomene de strat, concomitent și cu faptul că vaporizarea are loc la cazanele moderne în țevi și nu în tambur.

Acest lucru a făcut ca noțiunea de "strat limită" să joace un rol important în chimia apei de cazan.

Căldura rezultată din arderea unui combustibil este transferată prin pereții țevii de oțel către curentul de apă sau de abur. Temperatura fluidului în interiorul țevii scade către zona centrală a țevii.

Scăderea are loc brusc prin stratul laminar, adiacent peretelui și apoi continuu către zona centrală, aflată în regim turbulent, așa cum se poate vedea în fig. 2.2.

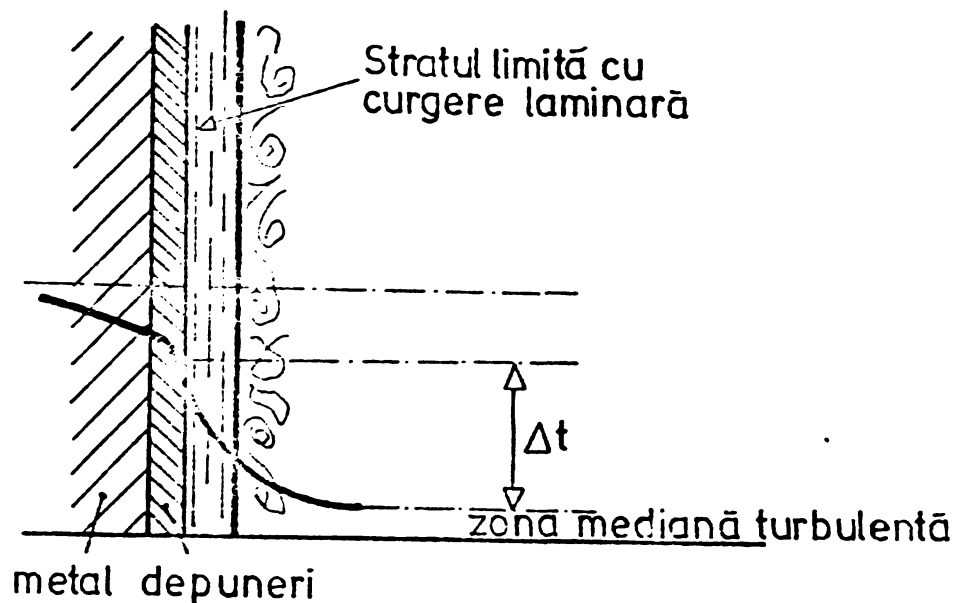


Fig.22,

Reprezentarea gradientelor de temperatură la transferul staționar al căldurii

Pentru o prezentare cât mai completă, în figură s-a reprezentat și un strat izolator de depuneri.

Căderea bruscă a temperaturii prin stratul limită se explică, atât prin slaba conductivitate termică a apei, cât și prin faptul că în acest strat nu există practic transfer transversal de materie și deci nu poate fi vorba de o transmisie prin convecție. Transferul de căldură și temperatura sînt cuplate în stratul limită, crescînd și descrescînd împreună, ceea ce se poate exprima prin relația:

$$Q = \alpha \cdot \Delta t \quad (2)$$

în care :

- Q = cantitatea de căldură transferată prin unitatea de suprafață, în unitatea de timp, kcal/m².h ,
- α = coeficient de transfer al căldurii, kcal/m².h.°C ,
- Δt = diferența de temperatură între suprafețele considerate, °C.

Coeficientul α depinde de mai mulți factori ca: forma geometrică a sistemului fierbător, felul curgerii, caracterizarea fluidului și rugozitate, fapt care face dificilă determinarea lui pe cale experimentală.

In caracterizarea fenomenelor este necesară aprecierea grosimii stratului limită. Se face apel la relația lui Newton pentru tensiunea de forfecare într-o curgere laminară.

Valorile pentru domeniile uzuale de exploatare a cazanelor au fost calculate cu relația:

$$\delta = \frac{8 \eta}{\lambda \cdot \rho \cdot w} \quad (3)$$

în care :

- δ = grosimea stratului limită, mm ,
- η = vîscozitatea apei, g.sec⁻¹.cm⁻¹ ,
- λ = coeficient de rezistență a transferului de căldură
cca 0,03 în cazul apei la 300°C ,
- ρ = densitatea mediului curgător, g/cm³,
- w = viteza de curgere , m/sec.

In tabelul 2.3 sînt trecute valorile uzuale pentru temperaturile folosite în mod curent.

Tabelul 2.3

Valori uzuale pentru

t, °C	20	50	100	150	200	300	temperatura critică
, mm	0,3	0,2	0,1	0,05	0,04	0,03	0,01

Aceste aprecieri rămîn valabile, atîta timp cît nu are loc formarea de bule de abur. Bulele primare iau naștere pe perețele țevii și după desprindere traversează stratul limită către centrul țevii. Apare astfel un transfer radial de materie, ceea ce are drept urmare o creștere puternică a coeficientului de transfer termic, care la fierbere are valori de 10 ... 30 ori mai mari, decît în cazul curgerii fără fierbere.

In timpul fierberii, bulele desprinzîndu-se de pe pereți și avînd practic o mișcare perpendiculară pe perețele țevii, contribuie la mărirea grosimii stratului limită.

Funcție de nivelul temperaturii, în stratul limită și zona centrală, se deosebesc diferite forme de fierbere:

- fierbere subrăcită, în care stratul limită a atins temperatura de fierbere, în timp ce zona centrală se află sub această temperatură; transportul de materie radial accentuat datorită creșterii coeficientului de transmisie a căldurii;
- fierbere de miez; zona centrală atinge și ea temperatura de fierbere, bulele de abur ce iau naștere pe

pereteii țevii rămân răspândite pe toată secțiunea țevii, mai dens în zona centrală; stratul limită are o temperatură superioară celei de fierbere, ceea ce conduce la vaporizarea spontană cu un transfer bun al căldurii;

- fierbere în film, apare când încărcarea termică a suprafeței țevii depășește o valoare "critică", bulele de abur se reunesc într-un film continuu, care are drept urmare o înrăutățire a transferului de căldură; peretele țevii ajungând la supraîncălziri de peste 100°C .

Valorile critice ale încărcărilor suprafețelor de transfer termic, funcție de presiunea de regim a cazanului, sînt prezentate în fig. 2.3.

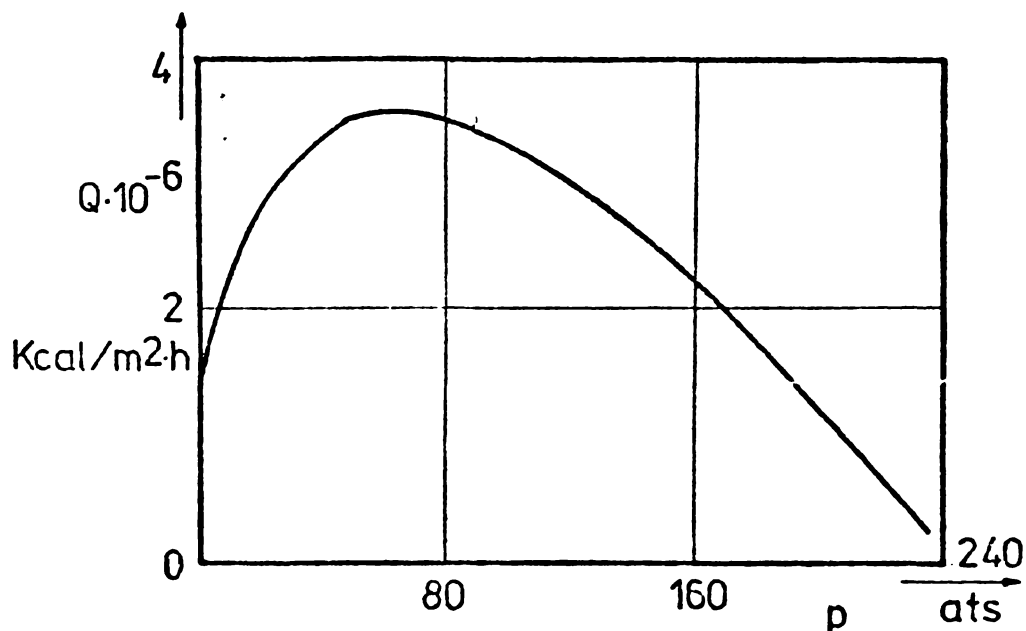


Fig.2.3

Încărcarea termică critică a suprafețelor de transfer termic funcție de presiunea cazanului

În practica exploatării cazanelor de abur, forma cea mai importantă sub care apare vaporizarea este fierberea de miez, deși există prezize pentru limitarea ei.

Stratul subțire limită în acest caz, avînd temperaturi peste cele corespunzînd punctului de fierbere, are o configurație instabilă. Depășirea temperaturii este accentuată și de concentrarea sărurilor în acest strat.

Din stratul limită pleacă spre miezul de abur, bulele formate și locul lor este preluat de apa din cazan, care provoacă un transport continuu de săruri.

Transportul de săruri în stratul limită de vaporizare trebuie legat de cantitatea de abur produsă :

$$V = \frac{Q}{r}, \text{ kg/m}^2 \cdot \text{h} \quad (4)$$

Această cantitate, bine înțeles, este înlocuită de apă.

Dacă apa din cazan are un conținut de săruri m^0 (mol/kg) transportul de săruri în stratul limită va fi :

$$S = \frac{Q \cdot m^0}{r}, \text{ mol/m}^2 \cdot \text{h} \quad (5)$$

Semnificațiile din relațiile (4) și (5) sînt următoarele:

V = vaporizarea specifică, $\text{kg/m}^2 \cdot \text{h}$,

Q = transferul de căldură, $\text{kcal/m}^2 \cdot \text{h}$,

r = căldura de vaporizare, kcal/kg ,

S = transportul de săruri, $\text{mol/m}^2 \cdot \text{h}$,

m^0 = concentrația în săruri a apei din cazan, mol/kg .

Căldura de vaporizare se găsește într-o dependență invers proporțională de presiune. La presiuni mai ridicate transportul de săruri este mai mare.

Concentrarea de săruri în stratul limită este importantă; la straturi de 1 mm concentrația sărurilor atinge cîteva g pe kg.

În stratul limită nexistînd o temperatură omogenă, nu se poate considera o stare de echilibru și ținînd seama de legea gazelor în cazul presiunii osmotice, se ajunge la :

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{T_2}{T_1} \quad (6)$$

În care c_1 și c_2 reprezintă concentrațiile sărurilor în straturile cu temperaturi T_1 respectiv T_2 . Concentrațiile deci, în cazul ideal, sînt invers proporționale cu temperaturile absolute. În practică se constată diferențe mai mari, decît cele stabilite de ecuația (6).

Starea staționară poate fi considerată ca egalitatea între cele două sensuri de transporturi de săruri de la și spre stratul limită:

$$S = S_r \quad (7)$$

unde S are semnificația din relația (5), iar S_r este transportul invers, adică spre stratul limită.

Transportul invers al sărurilor poate avea loc pe calea convecției.

Sărurile pot ajunge în faza de vapori pe două căi, prin antrenare mecanică de către bulele de abur a picăturilor de apă, sau sub forma de săruri dizolvate în abur.

Cantitatea de săruri dizolvate în abur este determinată de distribuția între cele două faze:

în care:

m_v = concentrația sărurilor în abur, mol/kg ,

δ_i = coeficientul de distribuție,

m = Concentrația sărurilor în stratul limită, mol/kg.

Conferm relației (4), cantitatea totală de abur produs este Q/r iar transportul de săruri, datorat dizolvării în abur va fi:

$$S_r = \frac{Q \cdot m_v}{r} = \frac{Q \cdot \delta_i \cdot m}{r} \quad (9)$$

Pentru determinarea concentrării sărurilor în stratul limită este satisfăcătoare relația:

$$\frac{m}{m^0} = \frac{1}{\delta_i} \quad (10)$$

În cazul clorurii de sodiu δ_i este la 130 bar de cca 10^{-4} și deci în stratul limită concentrația trebuie să fie 10^4 , ceea ce practic este foarte puțin probabil.

În fig. 2.4 se prezintă dependența distribuției de presiune.

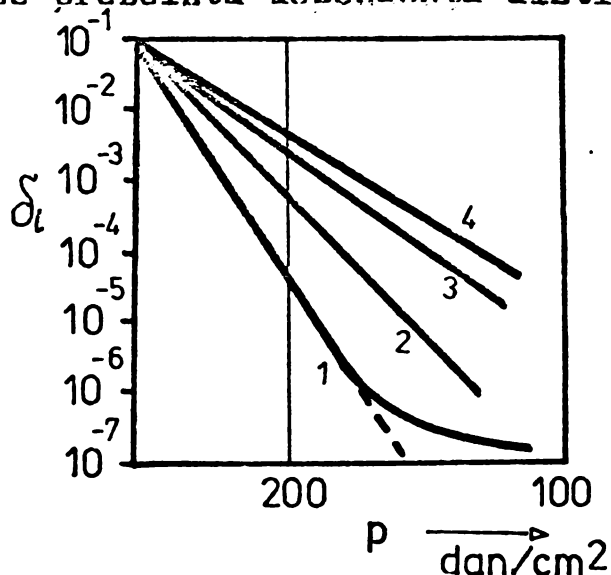


Fig. 2.4
Dependența coeficienților de repartiție de presiune

Dacă se consideră transportul de săruri, în procesul de generare a aburului sub forma de bule cu rază medie, care se desprind din stratul limită și trec în zona centrală, transportând cu ele și o parte din lichid, se obține relația:

$$S_r = \frac{Q \cdot \delta_b \cdot \rho_a \cdot m}{a \cdot r \cdot \rho_v} \quad (11)$$

unde:

δ_b = grosimea învelișului bulei de abur,

ρ_a = densitatea fazei lichide,

ρ_v = densitatea fazei de vapori,

a = raza bulei ,

și revenind la relația (10) se obține în mod analog :

$$\frac{m}{m_0} = \frac{a \cdot \rho_v}{\delta_b \cdot \rho_a} \quad (12)$$

Pentru raportul între raza bulei și grosimea învelișului limită, se atribuie valori de $10^2 \dots 10^3$, în timp ce pentru raportul ρ_v / ρ_a la cazane de înaltă presiune, valori de ordinul 10^{-1} astfel:

$$\frac{m}{m_0} = 10^2 \cdot 10^{-1} \dots 10^3 \cdot 10^{-1} = 10 \dots 100$$

adică concentrări de 10 ... 100 ori în stratul limită, ceea ce corespunde unor cazuri din practică.

S.R. Benson 12 , pe o altă cale, a găsit o expresie, folosind analogia între transportul de căldură și materie:

$$\frac{m}{m_0} = 1 + \frac{r^2 \cdot Q}{r \cdot \lambda \cdot A \cdot \rho_a} \left(\frac{v \cdot \rho_a}{\eta} \right)^{2/3} \quad (12a)$$

La încărcări termice de ordinul 10^5 kcal/m².h concentrarea în stratul limită se stabilește de 10 ori cobcentrarea din apa din generator. Alți autori merg la valori mai mari ca 10^2 .

Intr-o țevă de lungime dată, raportul între volumul stratului limită și volumul total este dat de relația :

$$\frac{V_S}{V_T} = \frac{2\delta}{R} \quad (13)$$

în care :

$$\begin{aligned} V_S &= \text{volumul stratului limită,} \\ V_T &= \text{volumul total,} \\ R &= \text{raza țevii.} \end{aligned}$$

Pentru țevile fierbătoare ale unui cazan cu presiune înaltă raportul este de ordinul 10^{-1} .

Dacă se consideră V_T ca volumul total al apei din cazan trebuie ca în relația (13) să se intervină cu un factor referitor la fiecare fracțiune de suprafață, pe care poate lua naștere un strat limită și care poate fi aproximativ de 10^{-1} . În acest caz $V_S / V_T = 10^{-2}$.

Bilanțul total al sărurilor în stratul limită și în apa din cazan este:

$$V_S \cdot m + V_T \cdot m^0 = V_T \cdot m_1^0 \quad (14)$$

În această relație m^0 reprezintă conținutul de săruri din apa din cazan după și m^0 înainte de formarea vreunui strat limită.

Din relația (14) rezultă:

$$\frac{m_1^0}{m^0} = 1 + \frac{V_S}{V_T} \cdot \frac{m}{m^0} \quad (15)$$

sau înlocuind cu cifrele de mai sus :

$$\frac{m_1^0}{m^0} = 1 + 0,01 \frac{m}{m^0} \quad (16)$$

Dacă raportul m/m^0 depășește mult valoarea 10, atunci acesta trebuie stabilit prin analize comparabile ale apei din cazan, înainte și după punerea în funcțiune, deoarece altfel trebuie aplicată o desalinare de peste 10%.

S-a observat că unele săruri ca: fosfații, silicații și sulfatii, după punerea în funcțiune a cazanului, în anumite împrejurări dispar (fenomenul de hide-out), fapt care nu este întâlnit niciodată în cazul clorurilor. Acest fenomen conduce la concluzia că fiecare sare are un coeficient diferit de difuzie și de reîntoarcere în faza lichidă.

G. Class 13 consideră că procesele, care conduc la fenomenele de hide-out în straturile din țevile fierbătoare se datoresc următoarelor cauze:

- concentrări de săruri, ca urmare a proceselor de transport pe pereții interiori ai țevilor,
- micșorarea solubilității în apa supraîncălzită din straturile limită, funcție de natura sării,
- formarea modifițiilor cristaline greu solubile.

2.2 Condițiile impuse apei pentru alimentarea cazanelor, apei din generator și pentru abur

În afara sărurilor, trebuie ținut seama și de alți indicatori ai regimului chimic al apei cum sînt:

2.2.1 Suspensii prezente în apă

Prezența acestora este nedorită datorită efectelor negative materializate în formarea de depuneri, antrenări în procesul de generare și separare a aburului de faza lichidă [18,19].

În lucrarea [58] sînt prezentați și alți parametri care intervin în regimul chimic al apei din cazan și anume:

2.2.2 Oxigen dizolvat în apă

Oxigenul nu intervine direct în procesul de coroziune a suprafețelor de încălzire. Cazanele de abur reprezintă niște excelente degazoare. Producerea de hidrazină, în combinație cu oxigenul dizolvat în apă, în circuitul în amonte de cazan, contribuie la murdărirea țevilor fierbătoare.

Degazarea termică și injecția continuă de hidrazină fac

posibilă reducerea murdăririi suprafețelor prin eliminarea oxigenului dizolvat.

2.2.3 Conținut de silice în apă

Silicea conținută în apa de alimentare a generatoarelor de abur poate conduce la două feluri de enajunsuri: formarea de depuneri dure de silicați, foarte slabe conducătoare de căldură, care conduc la fluajul metalului; solubilizarea silicei în abur la presiuni ridicate și depunerea pe paletajul turbinei. la cca 10 bar, producând serioase reduceri ale randamentului.

Apare ca necesară limitarea conținutului de silice în apă din cazan, prin apa de adaos desiliciată și prin purja continuă. Ca urmare a unor experiențe îndelungate, s-a stabilit că dacă se limitează silicea în abur la 20 ppb este posibilă împiedicarea formării de depuneri în turbine. Acest conținut poate fi menținut limitând concentrația în silice a apei din generatorul de abur în funcție de presiunea de regim [40].

2.2.4 Indicii de condiționarea apei de alimentare a generatoarelor de abur

În stabilirea indicilor trebuie să se țină cont nu numai de tipul generatorului, de quantumul de transfer termic maximal, de presiunea de funcționare, dar și de condițiile de utilizare a aburului produs, de eventualele surse de contaminare și de natura metalelor, care formează întreg circuitul apă-abur.

Condiționarea apei rezultă ca un compromis între condițiile de mai sus. Astfel:

- cu cât pH-ul este mai ridicat, cu atât coroziunea oțelului este mai redusă,
- cu cât pH-ul este mai ridicat, cu atât coroziunea aliajelor de cupru este mai importantă.

Ca urmare a celor de mai sus se propun indicii pentru toate generatoarele de abur cu presiuni peste 80 bar.

Apa de alimentare

Conductivitatea apei de extracție după trecerea prin rășină cationică și raportată la 25°C	σ_0	+ 0,2 μ S/cm (1)
Duritatea reziduală		nedecelabilă
Silicea		20 ppb
Supersiile		20 ppb (2)
Oxigenul dizolvat la intrarea în cazan		10 ppb
pH-ul măsurat la 25°C		9,0 ... 9,6 (3)
Sodiul		Na ₀ + 1 ppb (4)

(1) σ_0 este conductivitatea aburului suprafețelor de

- prin rășina cationică (0,2 ... 0,5 $\mu\text{S}/\text{cm}$),
- (2) fierul și cuprul în stare dizolvată și particule în suspensie,
- (3) dacă schimbătoarele de căldură de joasă presiune sînt din oțel, domeniul de pH poate fi extins la 9,0 ... 9,2
- (4) Na_0 este conținutul de sodiu al aburului supraîncălzit.

Pentru condiționarea apei se pot aplica :

- a) condiționarea cu fosfat, în doze foarte mici (sub 1 ppm în apa din generator) pentru generatoarele de presiune înaltă și flux termic ridicat, nu mai în cazul centralelor cu circuite de răcire cu apă provenită din mare sau cu salinitate mare și fără tratarea integrală a condensatului. Injecția de fosfat evită căderi importante ale pH-ului în cazul scăpărilor la condensator. Condiționarea cu doze obișnuite de fosfat este admisă numai pentru cazane cu presiuni sub 80 bar și flux termic sub $3,5 \times 10^6$ kcal/m².h, [17],
- b) condiționarea cu agenți alcalini volatili, la salinitate nulă este recomandată pentru toate generatoarele de presiune înaltă și transfer ridicat de căldură.

2.2.5 Indicii apei din generatoarele de abur

În funcție de cele două procedee de condiționare aplicate în generatorul de abur vom avea:

Apa din generatoarele de abur

	a) condiționarea cu fosfat	b) condiționarea volatilă la salinitate nulă
Conductivitatea, $\mu\text{S}/\text{cm}$	≤ 10	≤ 5
Conductivitate, după rășina cationică, $\mu\text{S}/\text{cm}$	-	2
pH, la 25°C	$9,2 \pm 0,2$	pH-ul apei de alimentare - 0,2
Na_3PO_4	≤ 3	0
Silice, ppm	$\leq 0,3$	$\leq 0,2$

2.2.6 Indicii aburului

Ca urmare a menținerii indicilor apei din generatorul de abur se va obține un abur curat avînd indicii de mai jos.

	Abur saturat	Abur supra- încălzit	Abur supra- încălzit in- termediar
Conductivitate după ră- șina cationică, uS/cm	δ_0	δ_0	δ_0
pH, la 25°C	pH-ul apei de alimentare	-	0,2
Fier și cupru total, ppb	< 25	< 25	< 25
Sodiu, ppb	< 10	< 10	< 10

Conductivitatea cationică a aburului supraîncălzit intermediar, care se stabilește într-un circuit în absența unei contaminări (δ_0) nu poate fi fixată decât pentru un circuit dat. Această valoare cuprinsă de obicei între 0,2 și 0,5 uS/cm, depinde de calitatea apei de adaos. Calitatea apei de adaos depinde de buna funcționare a pretratării apei brute, care alimentează instalația de demineralizare. Coagularea aplicată nu permite totdeauna să se elimine totalitatea coloizilor din apa brută. Frațiunea neeliminată traversează diverse paturi de rășină ionică și nu este reținută decât parțial și nu participă la măsurarea conductivității la eșirea din lanțul de demineralizare (< 0,1 uS/cm). Pătrunși în cazan acești coloizi se descompun termic. Frațiunea volatilă a acestor produse de degradare cu caracter anionic este luată în considerare la măsurarea conductivității cationice. [58].

3. CHIMISMUL APEI DIN INTERIORUL CAZANULUI

Considerațiile asupra chimismului apei din interiorul cazanului trebuie să aibe în vedere, pe de o parte efectele acestuia asupra funcționalității cazanului (depuneri, coroziuni și impurificarea aburului) iar pe de altă parte sistemul de echilibre fizico-chimice care au loc în cazan.

3.1 Echilibrele fizico-chimice ale apei pure

În cele ce urmează se vor discuta, acele echilibre fizico-chimice, care sînt implicate în funcționarea cazanelor de abur și care sînt puternic influențate de temperatură respectiv presiune, cei doi parametri care caracterizează regimul de funcționare al cazanelor.

În primul rînd trebuie considerate proprietățile apei pure și apoi ale apei naturale adică ale unei soluții foarte diluate.

Disociația apei, prima caracteristică considerată este puternic influențată de temperatură. La temperatura ordinară pH-ul neutru al apei este 7; acesta se reduce la temperaturi mai ridicate, așa cum se poate vedea în fig. 3.1 [14].

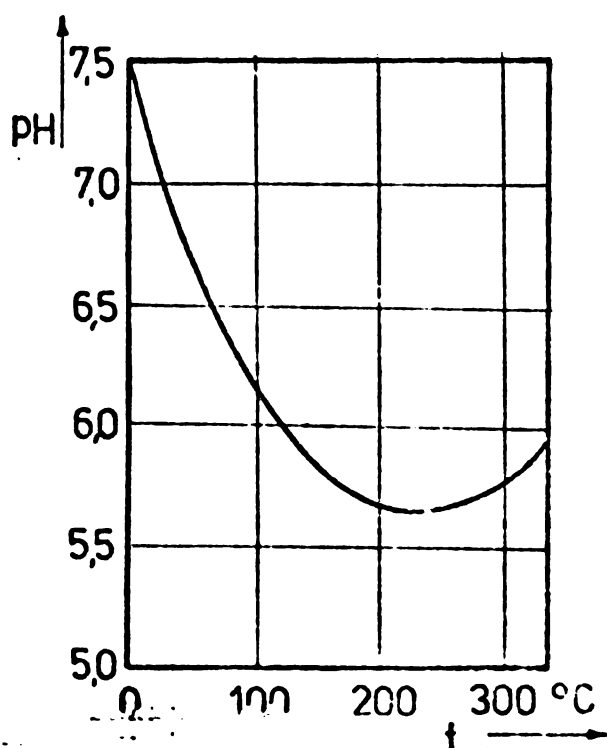


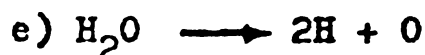
Fig.3.1

pH-ul apei pure funcție de temperatură

În trecut s-a emis ipoteza că această coborîre a pH-ului, ar avea influență asupra fenomenelor de coroziune, fapt care nu a fost confirmat, deoarece o apă neutră rămîne neutră permanent. Deoarece în practica cazanelor nu există apă pură, ci o apă conținînd substanțe dizolvate (fosfați, amoniac, bicarbonați), care suferă o hidroliză, astfel că pH-ul apei nu depinde numai de produsul ionic al acesteia, ci de toate constantele de disociere, ale tuturor electroliților slabi, pre-

Pentru aceste motive s-a adoptat un "pH standard", care reprezintă valoarea determinată la 25°C.

Prin supraîncălzirea aburului la temperaturi înalte apar descompuneri ale moleculei de apă:



Între produsele de reacție și vaporii de apă la o temperatură și presiune dată, se stabilește un echilibru, care poate fi determinat prin calcul. La temperaturi sub 700°C , reacțiile c), d), e) nu au loc, petrecându-se numai primele două reacții, pentru care constantele de disociere au formulele :

$$K_1 = \frac{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (17)$$

$$K_2 = \frac{p_{\text{OH}} \cdot p_{\text{H}_2}^{1/2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (18)$$

În care apar ca necunoscute cele 4 presiuni parțiale $p_{\text{H}_2}, p_{\text{O}_2}, p_{\text{OH}}$, fiind necesare încă două ecuații. Una din acestea reprezintă valoarea p_{H_2} , rezultată din relațiile între reacțiile între reacțiile a) și b) și anume :

$$p_{\text{H}_2} = 2p_{\text{O}_2} + \frac{1}{2}p_{\text{OH}} \quad (19)$$

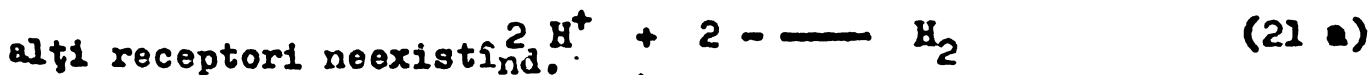
iar a doua :

$$P = p_{\text{H}_2\text{O}} + p_{\text{O}_2} + p_{\text{H}_2} + p_{\text{OH}} \quad (20)$$

neglijând presiunile parțiale ale produselor de descompunere.

3.2 Acțiunea apei asupra fierului

În apa pură (liberă de oxigen) singurul proces catodic, care poate decurge este dezvoltarea de hidrogen, conform reacției:



alți receptori neexistând.

În cazul luat în considerare suprafețele de fier vin în contact numai cu apa și se dezvoltă hidrogenul. Dacă rece în totalitate procesul este electrochimic este obligator ca în anumite locuri pe suprafața de fier să funcționeze și catodi, constituindu-se astfel elemente locale.

Dacă temperatura este suficient de înaltă, hidrogenul este liber

444063
258 G

de pH.

Cu puține excepții, componentele unui cațan vin în contact numai cu ape alcaline sau neutre. În astfel de ape coroziunea datorită hidrogenului este de obicei minimă. Coroziunea care are loc în ape neutre sau bazice trebuie să aibe alte cauze, în special oxigen dizolvat.

Interes deosebit prezintă presiunea parțială a oxigenului, care în practică este redată satisfăcător de relația (22) :

$$p_{O_2} = \left(\frac{P \cdot K_1}{2} \right)^{2/3} \quad (22)$$

sau pentru exprimarea directă în ppm (6) se poate folosi relația (23) :

$$q_{O_2} = 1,12 \cdot 10^6 \left(\frac{K_{O_2}}{P} \right)^{1/3} \quad (23)$$

valorile lui K putînd fi luate din tabelul 3.1.

Valorile lui K_1 sub 700°C

Tabelul 3.1

$t, ^\circ\text{C}$	$K_1, (\text{atm})^{1/2}$
0	$1,58 \cdot 10^{-40}$
100	$5,25 \cdot 10^{-30}$
200	$1,30 \cdot 10^{-20}$
300	$2,00 \cdot 10^{-19}$
400	$2,50 \cdot 10^{-16}$
500	$5,00 \cdot 10^{-14}$
600	$2,80 \cdot 10^{-12}$
700	$8,10 \cdot 10^{-11}$

O aplicație a relației (23) este prezentată în figura 3.2.

Din examinarea curbelor din fig.3.2 reiese că pînă la 600°C oxigenul provenit din disocierea apei nu poate juca un rol important. Chiar la cea mai bună degazare a apei de alimentare, oxigenul rezidual este întotdeauna mai mare, decît cel rezultat din disocierea aburului. În consecință presiunea parțială a oxigenului în abur este determinată, de regulă, doar de conținutul de oxigen din apa de alimentare.

Pentru relațiile dintre fier și apă s-a folosit diagrama Chaudron [15], care în esență stabilește că, peste 570°C , se formează la contactul fierului cu apa oxidul FeO și sub această

temperatură Fe_3O_4 . Pentru temperaturi mai mici ca 570°C , se poate considera reacția :

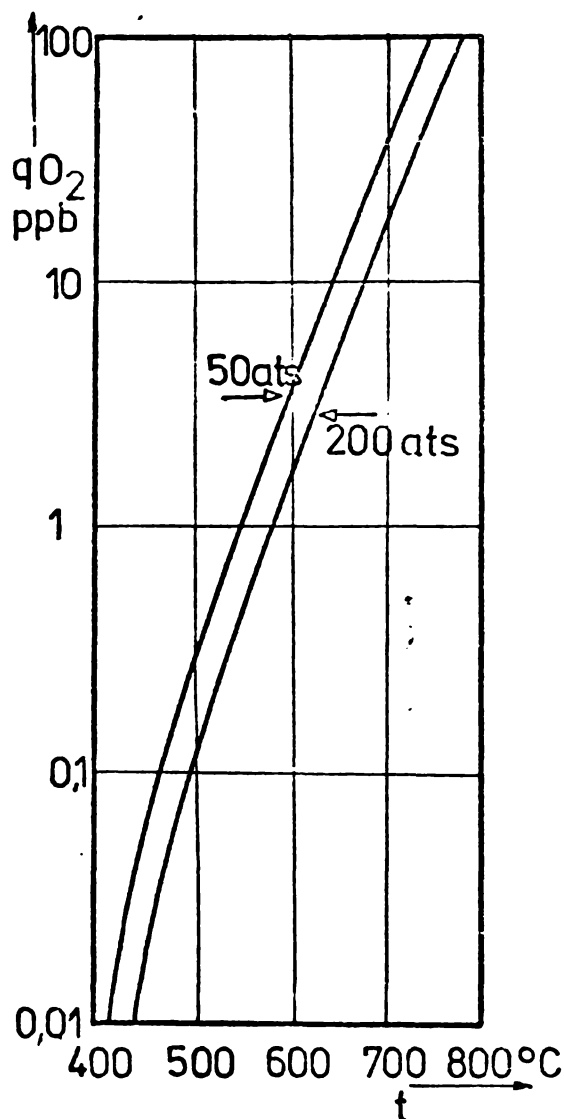
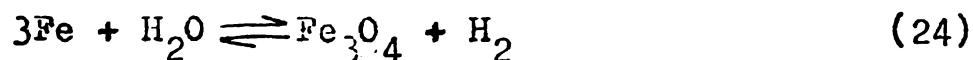


Fig. 3.2

Conținutul în oxigen al vaporilor de apă ca urmare a disocierii termice

Deoarece în cazan hidrogenul dezvoltat, pleacă permanent cu aburul echilibrul este deplasat de la stînga la dreapta, cu forma de magnetită și se atenuiază treptat prin acoperirea fierului cu stratul de oxid.

Folosirea diagramei Chaudron, în domeniul cazanelor de abur, este limitată, deoarece condițiile de echilibru, formulate de această diagramă sînt deranjate, atît prin dispariția fierului solid, cît și prin lipsa de hidrogen. Prin aceasta nu se schimbă constatarea, confirmată de tot mai mulți autori în ultima vreme [14], că are loc o degajare continuă de hidrogen din cazan.

După formarea stratului protector, hidrogenul decelat este o consecință a "stării staționare a formării stratului protector" în care atomii de fier, datorită temperaturii, difuzează prin rețeaua cristalină a magnetitei și ajung la suprafață.

În mod obișnuit se constată conținuturi de 4 ... 10 ppm H_2 , care depășesc conținutul atribuit descompunerii termice a aburului care este de cca 0,1 ppb.

Din măsurătorile efectuate [15] s-a constatat un conținut de oxigen în abur, care depășește pe cel din apa de alimentare și care nu poate fi pus pe seama comportării stratului protector.

Alți autori susțin creșterea conținutului de oxigen, drept urmare a influenței dispozitivelor de luarea probelor. Astfel se menționează [6] că, creșterea conținutului de oxigen este proporțională cu diferența de presiune la luarea probelor.

3.3 Sistemul $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$

Cea mai mare importanță pentru regimul chimic al cazanelor de abur o prezintă sistemul $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$, avînd implicații directe în formarea depunerilor, proceselor de coroziune și de impurificare a aburului. În acest sens am studiat acest sistem.

În orice apă naturală este prezent sistemul $\text{H}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{CO}_2$. Prezența simultană a CaO și CO_2 în anumite concentrații este posibilă numai într-un domeniu limitat [16]. Conținutul de CO_2 total este dat de suma concentrațiilor de ioni de carbonat, bicarbonat și de CO_2 dizolvat. Concentrația CO_2 liber este determinată de solubilitatea lui în apă și trebuie considerată ca maximă, cea care este în echilibru cu presiunea parțială din aer. La o aerare suficientă a apei concentrația aceasta, la 25°C , este aproximativ $1 \cdot 10^{-5}$ moli.

Pentru simplificare, în considerațiile următoare nu s-a ținut seama de coeficienții de activitate, deși în unele exemple influența lor asupra rezultatelor poate fi de 10%.

Cele două trepte de disociere se prezintă astfel:

$$\frac{[\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CO}_2]} = K_1 \quad K_1(25^\circ\text{C}) = 4,3 \cdot 10^{-7} \quad (25)$$

$$\frac{[\text{CO}_3^{--}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CO}_2]} = K_2 \quad K_2(25^\circ\text{C}) = 5,6 \cdot 10^{-11} \quad (26)$$

produsul celor două relații, duce la relația (27) :

$$\frac{[\text{CO}_3^{--}] \cdot [\text{H}^+]^2}{\text{CO}_2} = K_1 \cdot K_2 \quad (27)$$

și luînd în considerare și apa :

$$[\text{OH}^-] \cdot [\text{H}^+] = K_w \quad K_w(25^\circ\text{C}) = 1 \cdot 10^{-14} \quad (28)$$

pentru neutralitatea electrică vom avea :

$$2[\text{Ca}^{++}] + [\text{H}^+] = 2[\text{CO}_3^{--}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{OH}^-] \quad (29)$$

Prin stabilirea unei anumite concentrații de hidrogen se se poate calcula valorile corespunzătoare ale concentrațiilor de calciu și de dioxid de carbon. Pentru conținutul total de dioxid de carbon este satisfăcătoare relația (30):

$$m_{\text{CO}_2} = [\text{CO}_2] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{--}] \quad (30)$$

sau scoțind valorile pentru HCO_3^- și CO_3^{--} din relațiile (25) și (26) se obține :

$$m_{\text{CO}_2} = [\text{CO}_2] + \left[\frac{K_1}{[\text{H}^+]} \right] \cdot \text{CO}_2 + \frac{K_1 \cdot K_2}{[\text{H}^+]^2} \cdot \text{CO}_2 \quad (31)$$

Concentrația maximă posibilă de ioni de carbonat este dată de relația (32) :

$$L = \text{Ca}^{++} \cdot \text{CO}_3^{--} = 0,9 \cdot 10^{-8}, \text{ la } 25^\circ\text{C}. \quad (32)$$

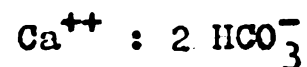
Concentrația dioxidului de carbon, aflat în apă în contact cu depunerea de carbonat de calciu, cazul frecvent al cazanelor de abur, nu este o constantă ci depinde de conținutul de calciu.

Din relațiile (29) și (32) se poate obține ecuația de gradul 2 :

$$[\text{CO}_2]^2 \cdot \left(\frac{2K_1 \cdot K_2}{[\text{H}^+]^2} + \frac{K_1}{[\text{H}^+]} \right) + [\text{CO}_2] \cdot \left(\frac{K_w}{[\text{H}^+]} - [\text{H}^+] \right) - \frac{2L[\text{H}^+]^2}{K_1 \cdot K_2} = 0 \quad (33)$$

Prin introducerea unor anumite valori pentru $[\text{H}^+]$ se obține molaritatea pentru CO_2 , iar cu relația (29) concentrația corespunzătoare pentru calciu.

În figura 3.3 sînt reprezentate toate domeniile de echilibru pentru sistemul $\text{H}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{CO}_2$. Fiecărei posibilități de compoziție a sistemului calciu-dioxid de carbon - apă îi corespunde un punct din câmpul hașurat din fig.3.3. Linia punctată din câmpul hașurat reprezintă raportul stoichiometric :



Pentru elucidarea fenomenelor am luat în studiu un număr de 3 cazane de abur din trei centrale termice diferite. Două dintre ele au servit ca termene de comparație la acestea făcîndu-se măsurătorile în mod sporadic, iar la cel de referință s-au

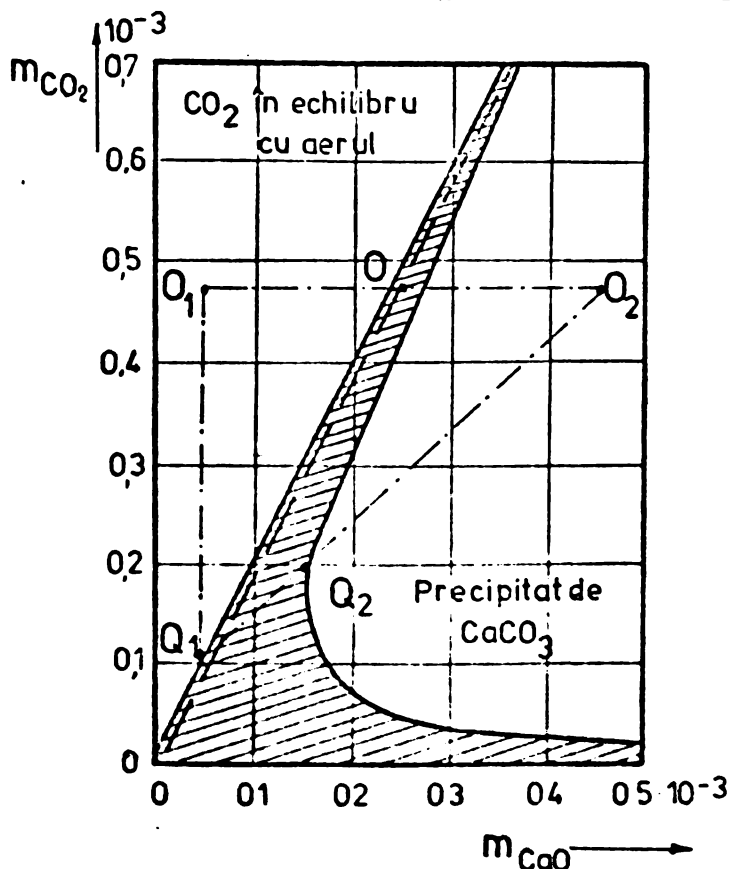
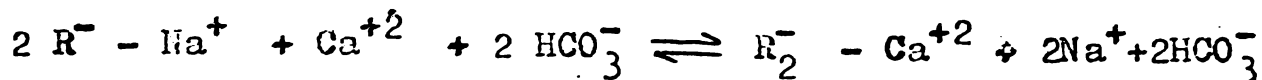


Fig.3.3

In cazul exploatării moderne , a instalațiilor de tratarea apei prin schimb ionic, dispar din sistem, practic, ionii durității, fiind înlocuiți cu sodiu:



acelaș proces fiind valabil și pentru ionul de magneziu.

Existența practic exclusivă a bicarbonatului de sodiu are implicații, atât pe traseul apei de alimentare, cât mai ales în sistemul fierbător sub presiune.

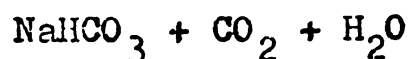
La ieșirea dintr-un filtru de dedurizare balanța ionică a apei se prezintă astfel:

Cationi	mval/l	Anioni	mval/l
Ca ⁺² + Mg ⁺²	max. 0,05	HCO ₃ ⁻	identic cu conținutul din apa influentă
Na ⁺ + K ⁺	conținutul din apa influentă + echivalentul corepunzător ionilor de Ca și Mg schimbați	Cl ⁻ SO ₄ ⁻²	influență

Incercând să stabilim constituenții din apa influentă și apa efluentă se obține:

influent	mval/l	efluent	mval/l
(HCO ₃ ⁻) ₂ (Ca ⁺² , Mg ⁺²)	a	(HCO ₃ ⁻) ₂ (Ca ⁺² , Mg ⁺²)	0,05
Cl ₂ (Ca ⁺² , Mg ⁺²)	b	(HCO ₃ ⁻) (Na ⁺ , K ⁺)	a - 0,05
Cl (Na ⁺ , K ⁺)	c	Cl ⁻ (Na ⁺ , K ⁺)	b + c
SO ₄ ⁻² (Na ⁺ , K ⁺) ₂	e	SO ₄ ⁻² (Na ⁺ , K ⁺) ₂	d + e
SO ₄ ⁻² (Ca ⁺² , Mg ⁺²)	d		

Este important de studiat sistemul :



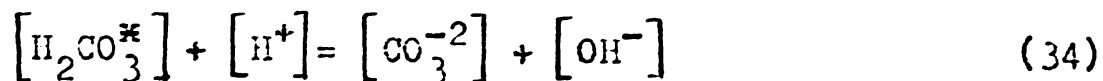
comparativ cu sistemul :



In figura 3.4 sânt redată curbele de pH pentru soluțiile de CO₂ ; (H₂CO₃) ; NaHCO₃ ; NaCO₃ la diverse diluții, determinate în laborator.

Din examinarea curbei pentru soluția pură de NaHCO₃, la concentrații obișnuite pentru apă caldă la mval/l, pH-ul rămâne 8,2.

Acest comportament se explică pe baza satisfacerii condiției echilibrului de protoni (electroneutralitate), care pentru



În domeniul apelor naturale, concentrația acidului carbonic C_T , așa cum se poate vedea în fig. 3.4.c, este mică $C_T = 10^{-3}$, în acest caz, echilibru este mai simplu :

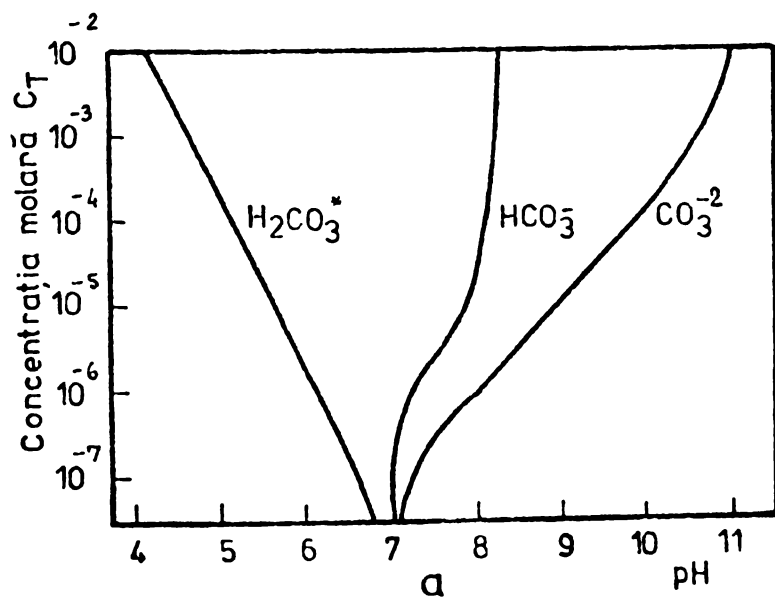


Așa cum s-a remarcat, în acest domeniu, soluțiile de NaHCO_3 se mențin la un pH constant. În domeniul mai diluat ($10^{-4}\text{M} < C_T < 10^{-7}\text{M}$), pH-ul soluțiilor pure este caracterizat, aproximativ de condiția de proton $[\text{H}_2\text{CO}_3^*] \approx [\text{OH}^-]$ și cum $C_T \rightarrow 0$, este îndeplinită condiția de electroneutralitate $[\text{H}^+] \cong [\text{OH}^-]$ și de neutralitate, $\text{pH} \cong 7$ [30].

Aceste ape sînt comune în exploatarea cazanelor și asupra fenomenologiei atît la contactul cu metalul cît și la variația parametrilor de stare (presiune și temperatură), care ieșind din limitele funcționalității precise și conduc la avarii s-a scris mult [31].

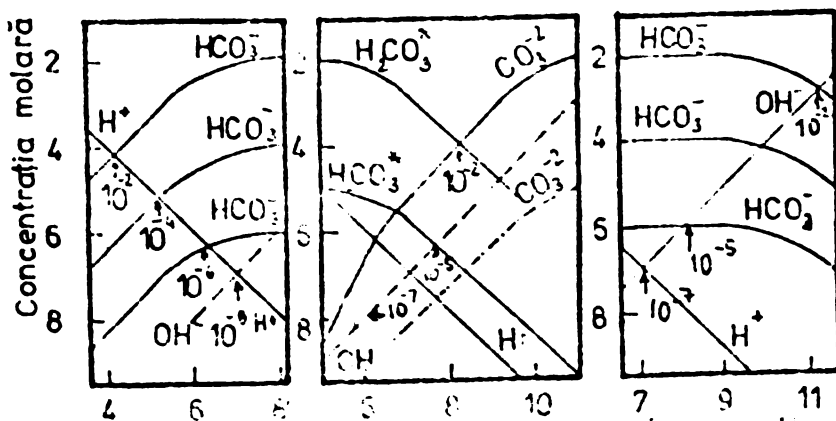
În sectoarele reci ale instalațiilor, adică la temperaturi sub $80 \dots 90^\circ\text{C}$, apele dedurizate, cu conținut de ioni HCO_3^- afectat aproape integral ionilor Na^+ , au concentrații uzuale de la:

$$10^{-2}\text{M} = 10\text{mval/l cu pH (conf. fig. 3.4) = 8,2}$$



Valorile de pH pentru diversele diluții ale soluțiilor de CO_2 (H_2CO_3); NaHCO_3 și Na_2CO_3 .

Fig. b, c și d prezintă curbele pentru soluții pure de CO_2 , NaHCO_3 și Na_2CO_3 .



pînă la :

$$10^{-3} \text{ M} = 1 \text{ mval/l cu pH (idem) = 8,2.}$$

Punînd aceste valori în curba clasică a agresivității apelor funcție de pH, se vede că acestea ies din domeniul stabilității în acel al unei slabe agresivități, fig.3.5.

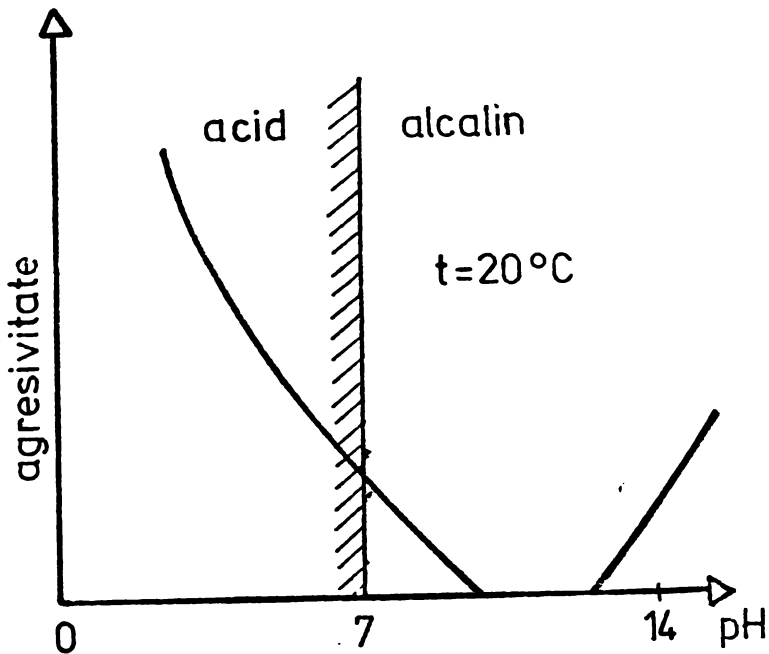


Fig.35

Viteza de coroziune funcție de pH

Au fost suspuse observației două instalații, respectiv:

- instalația A, echipată cu două cazane de tip ignitubular, prevăzută pentru obținerea apei de adaos cu o stație de tratare alimentată cu apă de suprafață. Stația se compune dintr-o pretratare cu var și sulfat feros și apoi o dedurizare de finisare cu filtre cationice în ciclul sodiu. Participarea apei de adaos fiind preponderantă, pH-ul apei de

alimentare a cazanelor s-a plasat permanent între 8,8 și 9,2. Conducta de alimentare, confecționată din oțel carbon marca OL 38 nu a necesitat să fie înlocuită, pierderea de grosime fiind de 0,2 ... 0,3 mm/an, adică 10 ... 15% din grosimea inițială, ceea ce nu a afectat rezistența acesteia;

- instalația B, echipată tot cu cazane ignitubulare; apa de adaos este obținută prin dedurizarea Na-cationică, apa provenind dintr-un puț de adîncime mică. Alimentarea se face cu 100% apă tratată (dedurizată), cu un pH de la 7,2 ... 7,8. După 4 ani, țeava formînd conducta de alimentare a cazanelor s-a corodat cu 1,0 ... 1,1 mm/an și a fost înlocuită.

S-a remediat prin corectarea pH-ului cu amoniac la valori de 8,5 ... 9,1.

Pentru elucidarea cazurilor am studiat în laborator variația funcției de proveniența soluțiilor de NaHCO_3 , respectiv s-a comparat o soluție preparată prin dedurizarea Na-cationică și o soluție preparată prin dedurizarea Na-cationică.

În tabelul 3.2 sînt prezentate rezultatele experimentărilor de laborator și transpuse grafic în fig.3.6.

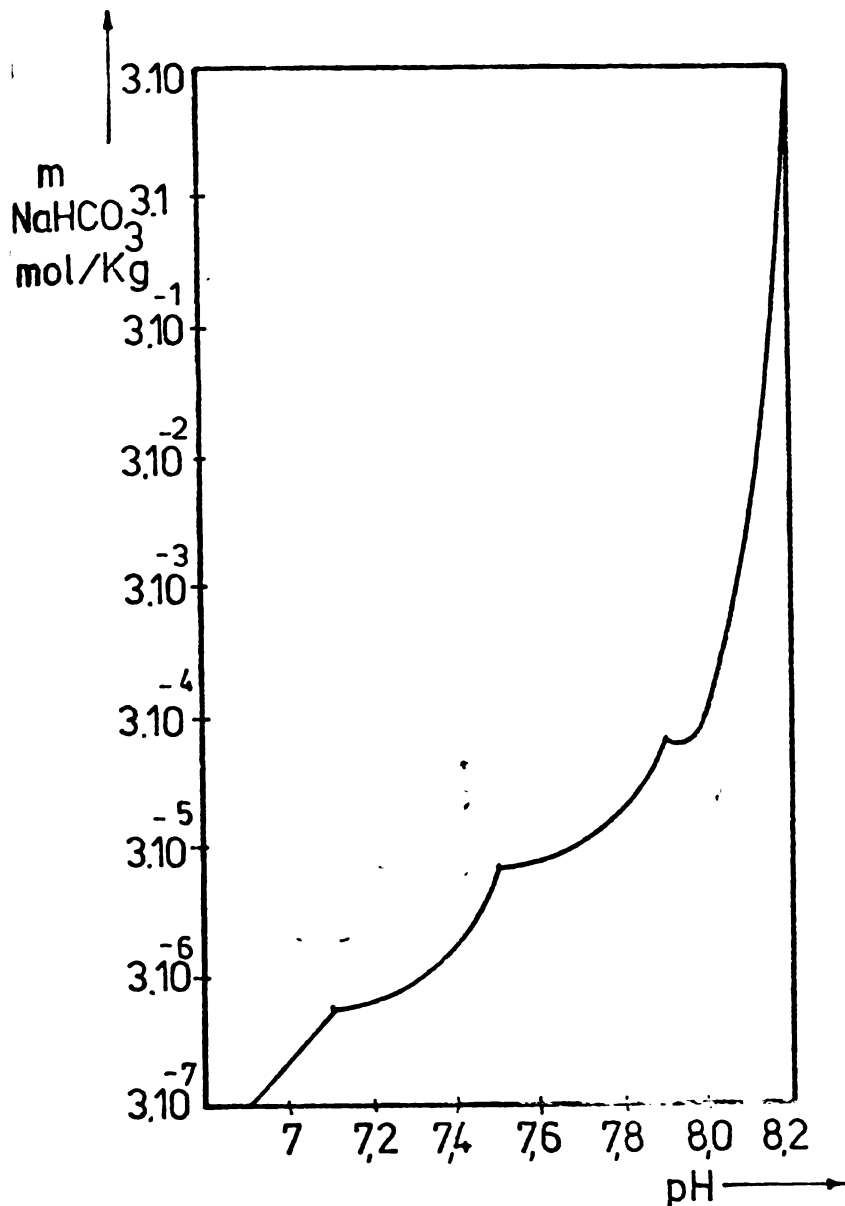
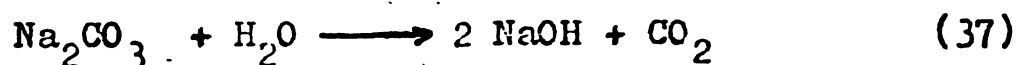
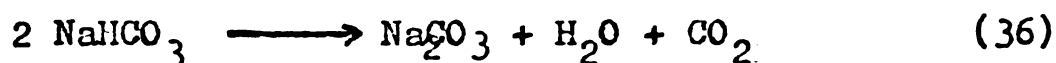


Fig.3.6

Valori determinate pentru pH-ul soluțiilor de NaHCO_3



Cazanele luate în studiu au caracteristicile :

- cazanul 1 : presiunea de regim 16 bar, debit 10 t/h și
- cazanul 2 : presiunea de regim 40 bar, debit 50 t/h.

Din examinarea rezultatelor sintetizate în tabelul 3.3

se pot lua drept valori medii :

a) pentru cazanul 1 :

$$p = 9,1 \text{ mval/l} ; m = 10,4 \text{ mval/l}$$

pentru care , dacă aplicăm relațiile :

$$p = \text{OH}^- + 1/2 \text{CO}_3^{-2} = 9,1 \text{ mval/l}$$

$$m = \text{OH}^- + \text{CO}_3^{-2} = 10,4 \text{ mval/l}$$

rezultă : $\text{OH}^- = 7,8 \text{ mval/l}$ și $\text{CO}_3^{-2} = 2,6 \text{ mval/l}$ sau exprimând

procentual = ...

În sistemul sub presiune al cazanului, bicarbonatul de sodiu prezent în toate apele tratate prin dedurizare în schimb Na-cationic, suferă transformări datorită descompunerilor termice și hidrolizei. Fenomenul este prezentat schematic prin reacțiile (36) și (37). Din ambele reacții rezultă un component volatil, care este eliminat din sistem.

Deoarece în literatura de specialitate nu există date cu privire la gradul de descompunere termică a bicarbonatului de sodiu la temperaturi peste 100°C și la presiuni ridicate, ca cele existente în funcționarea cazanelor de abur am studiat acest lucru luând în observație două cazane de abur diferite.

pH - ul soluțiilor de NaHCO_3

Tabelul 3.2

Soluție preparată de NaHCO_3			Apă dedurizată		
$\text{mol} \cdot 10^{-4} / \text{l}$	pH	CO_2 , ppm	$\text{mol} \cdot 10^{-4} / \text{l}$	pH	CO_2 , ppm
0,003	7,1	0,0132	0,003	6,98	0,0132
0,0075	7,2	0,0330	0,0075	7,02	0,0330
0,0122	7,3	0,0536	0,0122	7,12	0,0536
0,0254	7,4	0,122	0,0254	7,21	0,122
0,0427	7,5	0,188	0,0427	7,39	0,188
0,0719	7,6	0,315	0,0719	7,49	0,315
0,116	7,7	0,509	0,116	7,60	0,509

Măsurători termochimice

Tabelul 3.3

Interval h, min	Presiune bar	Debit Alimentare t/h	Alimentare m, mval/l	Apă din tambur p, mval/l; m, mval/l	Abur m, mval/l	
a)						
8,30	15,5	8,7	0,85	8,9	10,0	0,1
9,00	15,5	9,2	0,83	9,0	10,1	0,1
9,30	15,5	9,0	0,83	9,1	10,3	0,1
10,00	15,5	9,0	0,81	9,1	10,4	0,1
10,30	15,5	9,2	0,83	9,1	10,4	0,1
11,00	15,5	9,2	0,81	9,1	10,3	0,1
11,30	15,5	9,1	0,82	9,1	10,4	0,1
12,00	15,5	9,0	0,82	9,1	10,4	0,1
12,30	15,5	9,0	0,82	9,1	10,4	0,1
13,00	15,5	9,0	0,82	9,1	10,4	0,1
b)						
12,30	39,5	48,0	0,17	3,00	3,25	0,02
13,30	39,5	49,0	0,19	3,10	3,35	0,02
14,30	39,5	48,0	0,18	3,30	3,60	0,02
15,30	39,5	48,0	0,19	3,35	3,65	0,02
16,30	39,5	48,0	0,18	3,45	3,75	0,02
17,30	39,5	48,0	0,19	3,40	3,70	0,02
18,30	39,5	49,0	0,18	3,35	3,65	0,02
19,30	39,5	48,0	0,18	3,45	3,75	0,02
20,30	39,5	48,0	0,19	3,40	3,70	0,02

Aplicînd relația cu privire la bilanțul de săruri ale alcalinității :

$$\text{apa de alimentare} = \text{abur} + \text{purje} \quad (38)$$

care în cazul cazanului considerat era :

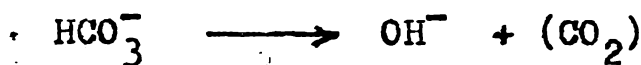
$$100 \% = 93 \% + 7 \% \quad (39)$$

Admițînd că în abur, ca urmare a transferului prin picături fine, alcalinitatea este de 0,1 mval/l și că apa de alimentare a avut în medie o alcalinitate $m = 0,82$ mval/l rezultă:

$$0,82 \cdot 100 = 0,1 \cdot 93 + 10,47 \quad (40)$$

care se verifică deci în relația (40) matematic și care constituie aplicația numerică a relațiilor (38) și (39).

Ca urmare transformarea :



este de :

$$\frac{9,1 \times 7}{0,82 \times 100} \cdot 100 = 77,7 \%$$

S-a ajuns în concluzie la necesitatea alimentării cazanului cu o apă avînd alcalinitatea maximă de 0,82 mval/l, pentru a putea menține în cazan o apă cu alcalinitate $p = 7,8$ mval/l pe seama unei purje de 7 %. Cum în general apele naturale au alcalinități peste 2,5 mval/l, acestea necesită a fi tratate corespunzător ;

b) pentru cazanul 2 valorile medii au fost:

$p = 3,4$ mval/l; $m = 3,7$ mval/l și aplicînd relația (38) se obține:

$$m = 84 \% \text{OH}^- + 16 \% \text{CO}_3^{2-}$$

Balanța apă-abur-condensat pentru acest cazan s-a prezentat astfel:

$$100 \% \text{ apă de alimentare} = 95 \% \text{ abur} + 5 \% \text{ purje} \quad (41)$$

Transferul de alcalinitate în abur a fost în medie de 0,02 mval/l, iar apa de alimentare a avut în medie o alcalinitate m de 0,18 ... 0,19 mval/l, respectiv 0,185 mval/l și aplicînd relația (41) :

$$0,19 \cdot 100 = 0,02 \cdot 95 + 3,4 \cdot 5$$

și ca urmare transformarea $\text{HCO}_3^- \longrightarrow \text{OH}^- + (\text{CO}_2)$

va fi :

$$\frac{3,4 \times 5}{0,19 \times 100} \cdot 100 = 89,5 \%$$

Pentru acest caz apare necesitatea alimentării cu apă tratată în mod avansat, cu o alcalinitate maximă de 0,19 mval/l.

Rezumînd și admițînd o evoluție liniară a gradului de des-

diagrama din fig. 3.7.

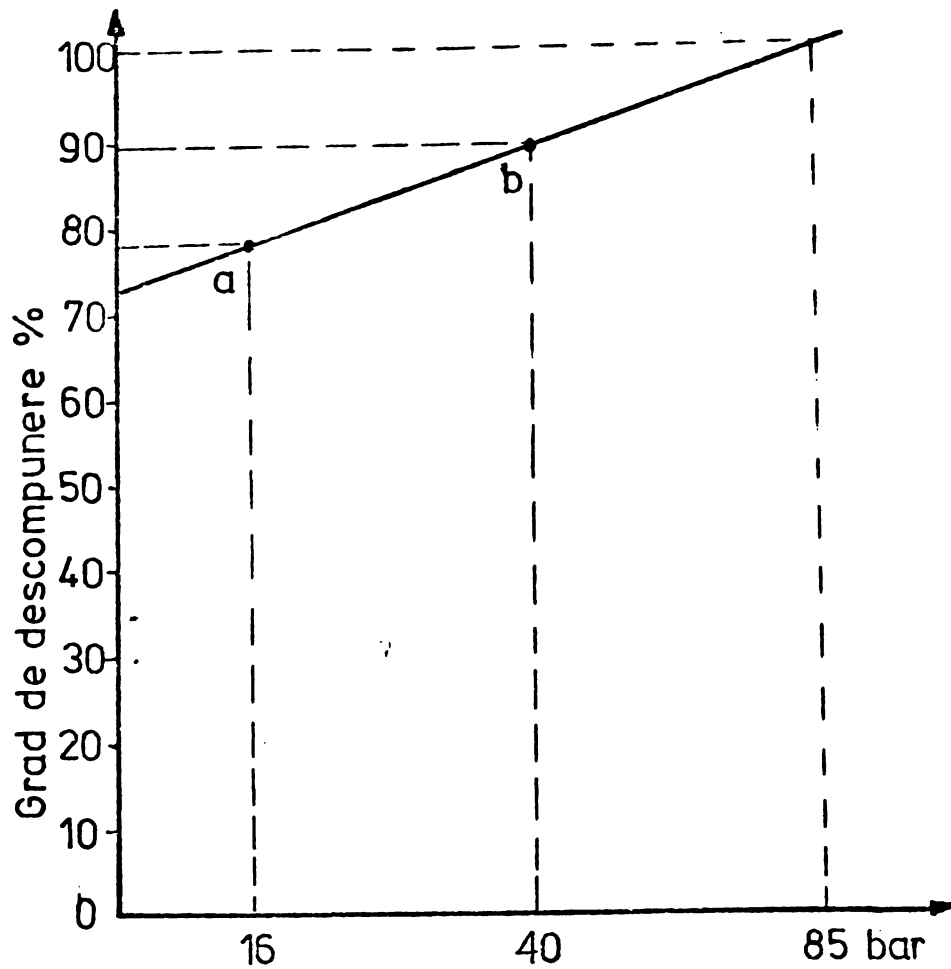


Fig.3.7

Gradul de descompunere a bicarbonaților
în funcție de presiune

$$\text{gradul de descompunere} = \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{OH}^-] + [\text{CO}_3^{-2}]} \cdot 100$$

$$a = 16 \text{ bar} = 77,7 \% \text{ OH}^- + 22,3 \% \text{ CO}_3^{-2}$$

$$b = 40 \text{ bar} = 89,5 \% \text{ OH}^- + 10,5 \% \text{ CO}_3^{-2}$$

Urmările introducerii unor cantități suplimentare, mărite de bicarbonat de sodiu, în sistemul sub presiune al cazanului se reflectă în fenomenul de primaj (fierbere tumultoasă cu antrenări de picături) și pe de altă parte în scăderea pH-ului aburului, ca urmare a înglobării de către acesta a dioxidului de carbon rezultat din descompunere.

În concluzie, prin interpretarea datelor obținute s-a urmărit elucidarea evoluției procesului de transformare a sistemului HCO_3^- , H_2O , Na^+ , în cazul cazanelor de abur de presiune medie și alimentate cu apă dedurizată, aspect nestudiat până în prezent. Conform acestor considerații se impune necesitatea tratării apei de alimentare a cazanelor în vederea eliminării bicarbonaților.

4. CARACTERIZAREA SURSELOR DE APA FOLOSITE IN CENTRALELE TERMICE

In scopul caracterizării apelor , din punct de vedere al comportării acestora în procesele de schimb ionic, am încercat stabilirea unei clasificări, în funcție numai de conținutul ionic al acestora.

Din structura compozițională a acestor ape , cea mai important loc îl ocupă sistemul sărurilor, derivînd de la dioxidul de carbon.

Pentru caracterizarea surselor de apă brută s-a utilizat criteriul referitor la "tratabilitatea" apei, adică la complexitatea procesului de tratare și la rentabilitatea acestuia.

Influența majoră asupra tratabilității apei o are structura compozițională anionică. Din acest punct de vedere putem deosebi următoarele clase:

- clasa H, cu preponderența ionului HCO_3^- ;
- clasa S, cu preponderența ionului SO_4^{2-}
- clasa C, cu preponderența ionului Cl^- .

Funcție de cationi se pot delimita trei grupe de ape:

- grupa Ca,
- grupa Mg,
- grupa Na,

în care Ca^{+2} , Mg^{+2} respectiv Na^+ este ionul preponderent.

Dacă se consideră raporturile stabilite între anioni și cationi, se disting următoarele tipuri de ape :

- tip I $(\text{HCO}_3^-) > (\text{Ca}^{+2} + \text{Mg}^{+2})$
- tip II $(\text{HCO}_3^-) < (\text{Ca}^{+2} + \text{Mg}^{+2}) / (\text{HCO}_3^-) + (\text{SO}_4^{2-}) /$
- tip III $/(\text{HCO}_3^-) + (\text{SO}_4^{2-}) / < (\text{Ca}^{+2} + \text{Mg}^{+2})$
- tip IV fără HCO_3^- , ape acide.

Combi-națiile între aceste clase , grupe și tipuri au fost reprezentate în fig. 4.1.

Primul criteriu în alegerea sursei de apă îl reprezintă disponibilitatea momentană și de durată a debitului necesar.

În cele mai multe cazuri alimentarea cazanelor de abur este legată de celelalte necesități de apă - circuite de răcire, folosințe tehnologice. Acesta este cazul termocentralelor mari sau al combinatelor chimice, de celuloză și hârtie, siderurgie etc. În acest caz se folosesc resursele de apă de suprafață, care se supun unor tratări preliminare, în vederea eliminării suspensiilor gravitaționale și coloidale din apă.

Categoria de centrale de care ne-am ocupat, echipate cu cazane industriale, de presiune medie și al căror abur este furnizat direct consumatorilor tehnologiei, se bazează pe surse locale de apă, reprezentate, în cea mai mare parte, de ape de adâncime, debitele necesare fiind mici ($10 \dots 40 \text{ m}^3/\text{h}$) [32].

Caracteristicile apelor de adâncime sînt influențate de compoziția solului. Sărurile solubile ale solului (NaCl , MgSO_4 , CaSO_4) sînt dizolvate, iar carbonații și silicații greu solubili sînt solubilizați cu ajutorul dioxidului de carbon din apă.

Ne-am preocupat în mod special de apele așa numite alcaline, adică apele care au un conținut mai mare de bicarbonați, decît duritatea, adică ape caracterizate prin inegalitatea $m \neq d_T$ și care implicit conduce la egalitatea $\text{NaHCO}_3 = m - d_T$, adică ape conținînd și bicarbonat de sodiu.

Aceste ape greu tratabile, provoacă importante neajunsuri în exploatarea cazanelor de abur, prin producerea unei alcalinități excesive în apa din cazan și a unei cantități mari de dioxid de carbon, care conferă aburului, respectiv condensatului, un caracter corosiv.

Cu toate aceste neajunsuri, aceste ape de adâncime sînt preferate, datorită temperaturii lor constante pe tot timpul anului ($9 \dots 11^\circ\text{C}$), unei compoziții chimice practic constante, o salinitate redusă și un conținut mic de substanțe organice [14].

În R.S.R. sînt reprezentative două tipuri de ape de adâncime, caracteristică zonelor de câmpie, puțuri de $180 \dots 200 \text{ m}$, de exemplu stratul freatic al orașului București cu o compoziție chimică medie prezentată în tabelul de mai jos, pe care o vom numi tip A :

Cationi	mval/l	ppm	Anioni	mval/l	ppm
Ca^{+2}	1,0	20,0	HCO_3^-	5,2	317,2
Mg^{+2}	0,3	3,6	Cl^-	0,2	7,1
Na^+, K^+	4,4	101,2	SO_4^{2-}	0,3	14,4
Total	5,7	124,8	Total	5,7	338,7

cu o salinitate totală = 463,5 ppm.

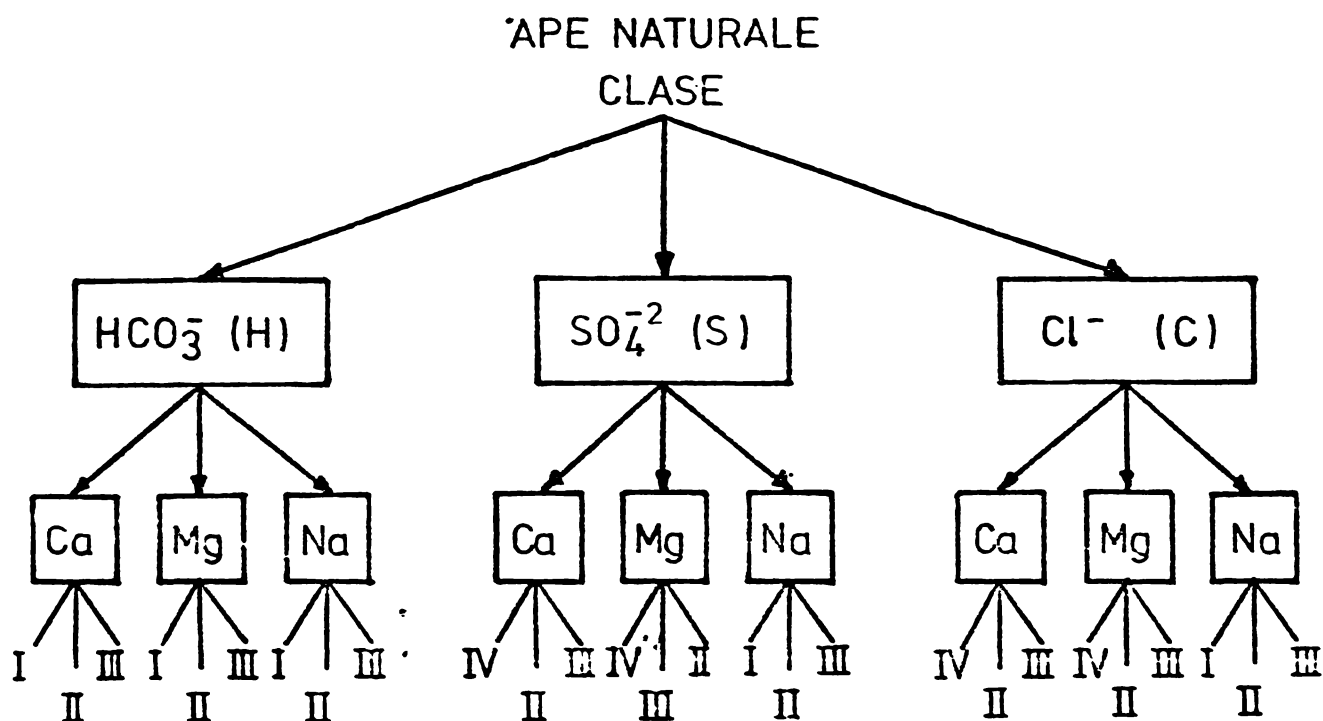


Fig.4.1

Clasificarea apelor naturale funcție de conținutul ionic

Cealaltă, denumită tip B, este caracteristică zonelor precolinare [28] (zone petrolifere) din sudul și estul țării, având o compoziție medie redată mai jos:

Cationi	mval/l	ppm	Anioni	mval/l	ppm
Ca^{+2}	3,7	74,0	HCO_3^-	11,5	701,5
Mg^{+2}	3,2	38,9	Cl^-	6,8	241,7
Na^+	18,2	418,6	SO_4^{-2}	6,5	312,0
K^+	0,2	7,8	$\text{SiO}_3^{-2}; \text{NO}_3^-$	0,5	16,0
Total	25,3	539,3	Total	25,3	1270,9

salinitatea totală 1810,2 ppm.

În vederea caracterizării acestor ape, din punct de vedere al tratabilității lor, vom face în continuare, câteva considerații.

Ne vom referi numai la metodele de dedurizare și decarbonare, de altfel în compoziția apelor am neglijat silicea, care nu intervine în aceste procese de tratare și care nu este normată pentru regiul chimic al cazanelor considerate [33].

S-au studiat în special metodele de dedurizare și decarbonare de îndepărtarea alcalinității cu ajutorul cationiților slab acizi, așa cum se va arăta în mod amănunțit în capitolul 7.

Intrucît masele ionice slab acide, care sînt mase slab dissociate, sînt puternic influențate de structura compozițională a apei influente, vom pune accentul pe caracterizarea surselor de apă din acest punct de vedere.

In fig. 4.2 am transpus într-o diagramă cuartenară, indicii variabili principali ai structurii compoziționale ai unei ape.

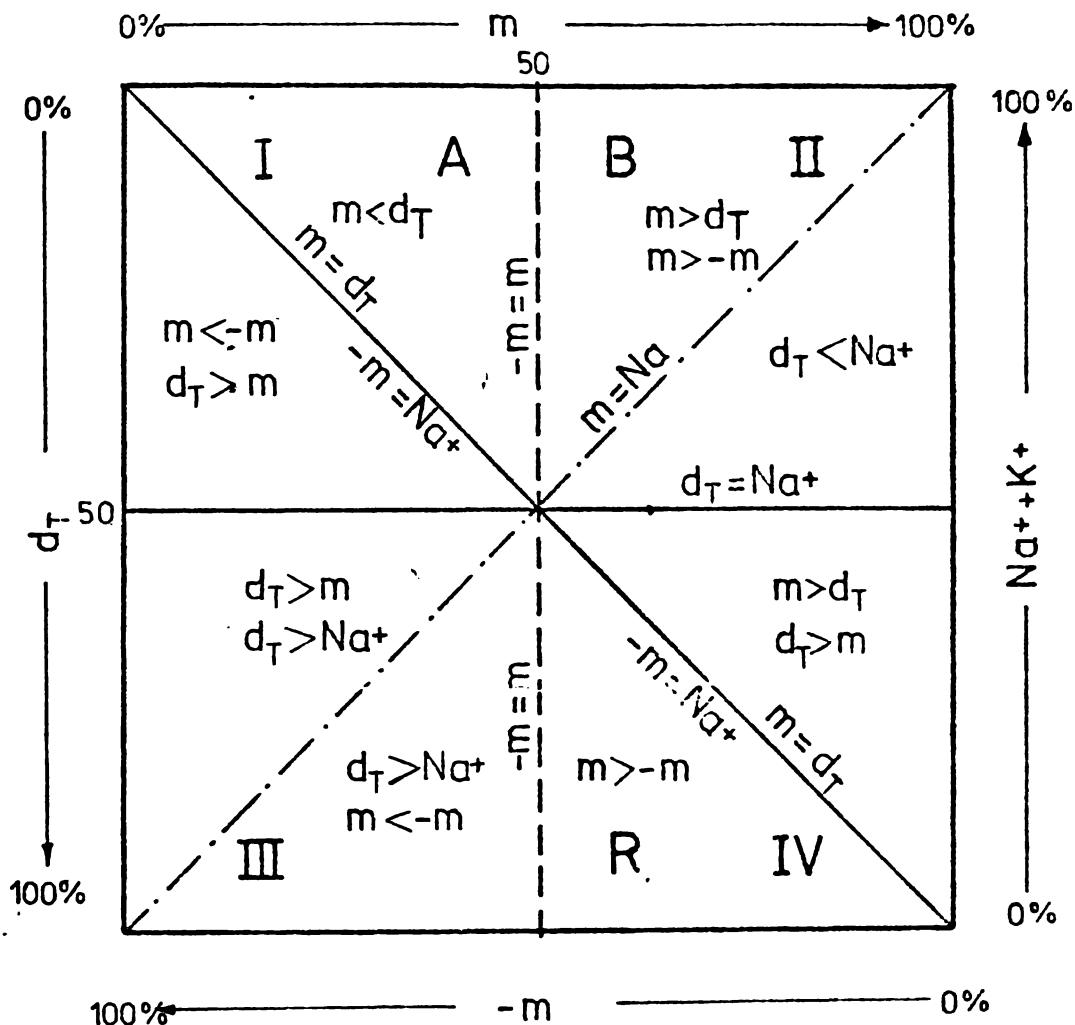


Fig.4.2

Interdependența compozițională a apei

In această diagramă am dispus în coordonate paralele și în relație invers proporțională, următoarele grupe de ioni:

- cationii - separați în duritate totală $d_T = Ca^{+2} + Mg^{+2}$ și restul cationilor : $Na^+ + K^+$;
- anionii - separați în alcalinitate $+m = HCO_3^-$ și aciditate $-m = Cl^- + SO_4^{2-}$.

Rezolvînd procentual compoziția echivalentă a celor tipuri de ape considerate se obține :

Tipul A :

$$d_T = 22,8 \% \quad +m = 91,2 \%$$

$$Na^+ + K^+ = 77,2 \% \quad -m = 8,8 \%$$

Tipul B :

$$d_T = 27,3 \% \quad +m = 45,4 \%$$

$$Na^+ + K^+ = 72,7 \% \quad -m = 54,6 \%$$

și pentru comparație s-a luat apa din rețeaua orașului București, notată cu tip R, cu compoziția:

$$d_T = 94,4 \% \quad +m = 66,6 \%$$

$$Na^+ + K^+ = 5,6 \% \quad -m = 33,4 \%$$

Inscriind aceste ape în sistemul din fig 4.2 rezultă că tipurile A și B, se plasează în dreapta diagonalei $m = d_T$, adică conțin și bicarbonat de sodiu. De asemenea ambele tipuri se află deasupra dreptei $d_T = Na^+$, adică $d_T < Na^+$, deci suma concentrațiilor ionice $Ca^{+2} + Mg^{+2}$ este mai mică, decât concentrația ionilor de Na^+ . Tipul A fiind situat în careul II are (în valori absolute) $+m > -m$, adică alcalinitatea este mai mare, decât suma concentrațiilor ionilor $Cl^- + SO_4^{-2}$, în timp ce tipul B se caracterizează (în valori absolute) $+m < -m$, adică concentrația anionilor tari $Cl^- + SO_4^{-2}$ depășește concentrația alcalinității. Plasându-se în dreapta diagonalei $m = Na^+$, respectiv $d_T = -m$, tipul A se caracterizează prin $m > Na^+$, respectiv $d_T > -m$ în timp ce tipul B are $m < Na^+$, respectiv $d_T < -m$.

Tinând seama de cele de mai sus redăm mai jos sintetic caracteristicile celor 3 tipuri de ape:

Caracteristică	Tipul A	Tipul B	Tipul R
1	$m > d_T$	$m > d_T$	$m < d_T$
2	$d_T < Na$	$d_T < Na$	$d_T > Na$
3	$m > -m$	$m < -m$	$m > -m$
4	$m > Na$	$m < Na$	$m > Na$
5	$-m < Na$	$-m < Na$	$-m > Na$

Cu ajutorul diagramei din fig. 4.2 se pot caracteriza apele, din punct de vedere al comportamentului lor față de schimbătorii de ioni.

In concluzie tipurile A și B se îndepărtează de tipul R, putînd fi caracterizate ca ape cu conținut preponderent de sodiu, față de ceilalți cationi.

Tipul B se distinge printr-un conținut de salinitate neutră (cloruri și sulfati de sodiu).

Aceste caracteristici constituie condiții și factori influenți pentru tratarea acestor ape cu schimbători de ioni, cum se va vedea în capitolele 6 și 7.

5. CONSECINTELE TRATĂRII NECORESPUNZĂTOARE A APELOR ALCALINE

După cum s-a arătat în capitolul precedent, apele de care se dispune în unele regiuni ale țării sînt caracterizate printr-o alcalinitate ridicată.

Pentru cazanele luate în considerație în lucrare, caracterizate prin :

- presiuni de la 16 la 40 bar,
- debite de abur 10 ... 100 t/h,
- volume mici de apă, raportate la suprafața de transfer termic,
- încărcări termice de cca $2 \cdot 10^5$ kcal/m².h,
- temperaturi ale aburului supraîncălzit de 255 ... 350°C,

alcalinitatea are influență directă asupra siguranței în funcționare [34]. Cerințele pentru apa de alimentare a acestor cazane sînt prezentate în tabelul 5.1.

Aceste cazane au înlocuit cazanele de tip vechi, cu volum mare de apă, cu randamente termice mai mici și consum specific mare de metal pe tona de abur produs. Cazanele vechi, robuste din punct de vedere al regimului chimic, se alimentau cu apă dedurizată sau parțial dedurizată. Astfel cazanele de tip Cornwall, cele mai simple ca tip constructiv, admiteau la alimentare ape cu durități pînă la 10°d [35]. Calciul și magneziul cuprinși în această duritate, venind în contact cu apa alcalină din cazan, precipitau sub formă de nămol, acesta fiind eliminat prin purjare intermitentă. Pentru ca precipitatul să fie mobil, neaderent, se folosește adăosul de fosfat trisodic, care cu calciul formează hidroxilapatita, $(Ca_3(PO_4)_2)_3 \cdot Ca(OH)_2$, care se depune neaderent pe suprafețele de încălzire.

Alta Alcalinitatea, pentru aceste cazane de tip vechi, nu juca un rol important, dat fiind volumul mare de apă și spațiul mare de separare a celor două faze apă-abur. Din aceste motive se funcționa cu valori ale alcalinității apei din cazan, acestea ajungînd sau chiar depășind 50 mval/l. O parte a alcalinității era consumată de precipitarea durității aduse de apa de alimentare.

În cazul cazanelor moderne, care au început să echipeze centralele industriale și să înlocuiască pe cele existente din

Cerințe pentru indicii apei de alimentare,
apei din generator și aburului

Tabelul 5.1

Cazanele luate în considerare de 16 bar și 10 t/h
se încadrează, în conformitate cu prescripțiile
tehnice oficiale 35, în categoria III - a

Categoria III - a

Cazane de abur, acvatubulare cu circulația naturală,
multiplă, de tip cu ecrane de radiație, presiuni
0,7 ... 20 bar.

Indicii apei de alimentare

- aspect : limpede, incolor, fără suspensii,
- uleiuri : nedecelabil calitativ
- durezza : maximum 0,05 mval/l
- alcalinitate m : maximum 1,4 mval/l, determinată
cu relația :

$$m = \frac{P_j \cdot p}{(100 + P_j)k}$$

în care:

- p alcalinitatea caustică a apei din cazan,
maximum 15 mval/l,
- P_j , cuantumul de purje maxim admis, 7 %,
- k coeficientul de transformare a HCO_3^- în OH^- ,
care este 0,7 pentru această categorie
- oxigen dizolvat : maximum 0,1 ppm.
- pH mai mare ca 7.

Indicii apei din cazan

- alcalinitate p : 7,5 ... 15 mval/l,
- conductivitate: maximum 2500 uS/cm,
- exces de fosfat : maximum 6 ppm PO_4^{3-} .

Indicii aburului

- conductivitate : maximum 20 uS/cm ,
- pH : mai mare ca 7

centralele vechi, procedeele de tratare în interiorul cazanului nu mai este aplicabil, datorită volumului mic și stratului subțire de apă pe țevi, depunerea aderentă fiind inevitabilă.

În practică exploatarea a continuat să persiste concepția că simpla dedurizare va satisface regimul chimic al noilor cazane. Această concepție s-a reflectat și în proiectarea cazanelor și a instalațiilor de tratare a apei aferente acestora.

Apariția concentrațiilor mari de hidroxid de sodiu în apa din cazan, ca urmare a descompunerii bicarbonatului de sodiu, rezultat din dedurizarea prin schimb ionic, a condus la neajunsuri mari în exploatarea cazanelor. [59].

Hidroxidul de sodiu, adevărat agent de spumare, în procesul de fierbere, provoacă antrenări mari de săruri din apa din cazan în abur, care se depun în țevile supraîncălzitorului. În numeroase cazuri, dependent de durata de funcționare, țevile supraîncălzitorului au fost total obturate de depuneri.

Aceste fenomene au impus elaborarea de noi reglementări în domeniul prescripțiilor tehnice, privind regimul chimic al cazanelor și anume obligativitatea efectuării de încercări termochimice cu ocazia operației de omologare a prototipurilor de cazane [36].

Încercările termochimice au drept scop să stabilească indici maxim admiși pentru apa din cazan, pentru a se obține puritatea prescrisă a aburului produs.

Aceste încercări au demonstrat importanța luării în considerare a regimului chimic încă din faza de proiectare a cazanelor respectiv a dimensionării corespunzătoare a spațiului de abur. Între încărcarea specifică a spațiului de abur, presiune și salinitatea apei din cazan există dependența exprimată în fig.5.1 [27].

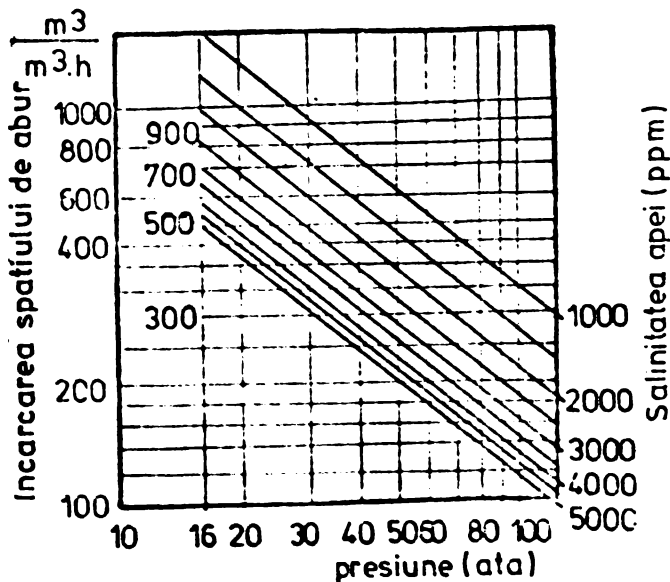


Fig.5.1

Dependența încărcării specifice a spațiului de abur,

Din examinarea a numeroase cazuri practice am dedus o relație, în cazul acestor cazane, între aceste mărimi [27]:

$$\frac{D}{V} \cdot S = 20 \dots 30 \quad (43)$$

în care:

D este debitul cazanului, t/h,

V - spațiul de separare al fazelor, m³,

S - salinitatea apei din cazan, g/l

Aplicată la cazanul tip CR 16,

avînd parametrii 16 daN/cm^2 , 10 t/h și un spațiu de separare de $0,61 \text{ m}^3$, rezultă conform formulei (43) :

$$S = \frac{25 V}{D} = \frac{25 \cdot 0,61}{10} = 1,525 \text{ g/l} .$$

Calculul a fost confirmat de măsurătorile termochimice, care au demonstrat că nu se poate funcționa cu salinități peste $2500 \mu\text{S/cm}$, respectiv cca 1250 ppm săruri [39]. Din acest conținut de săruri, hidroxidul de sodiu reprezintă cca $7,5 \text{ mval/l}$, respectiv 300 ppm sau numai 24% .

Pentru comportamentul sărurilor conținute de apa de cazan, se poate lua în considerare diagrama coeficienților de distribuție după Nernst [40] (fig. 5.2)

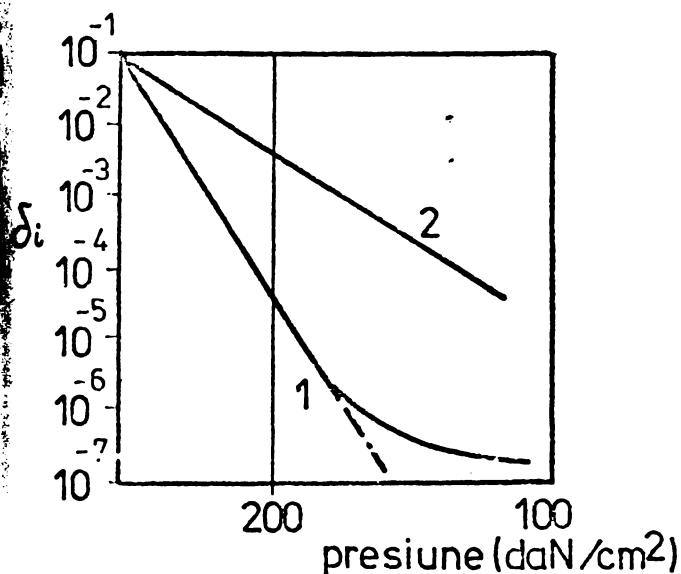


Fig.5.2

Coeficienții de distribuție, între cele două faze, după Nernst pentru săruri conținute în apă
1. Na_2SO_4 ; 2. NaOH

tor al spumei, ceea ce conduce la fenomenul de antrenare mecanică a picăturilor de apă. Clorura de sodiu are o comportare diferită fiind o "spărgătoare de spumă".

Pentru confirmarea celor de mai sus s-au analizat mai multe depuneri colectate din țevile supraîncălzitoarelor avariate de la cazane [41]. Din examinarea acestor depuneri s-a constatat că în compoziția acestora hidroxidul de sodiu și carbonatul de sodiu, acesta din urmă fiind rezultatul combinării hidroxidului antrenat mecanic cu dioxidul de carbon, provenit din descompunerea termică a bicarbonaților, în procesul de fierbere.

Notând greutatea specifică a acestor depuneri, aceasta a avut valori între $2,15 - 2,20 \text{ g/cm}^3$. Din punct de vedere al conductivității termice, se pot asimila cu depuneri avînd un coeficient $= 2 \dots 3 \text{ kcal/m} \cdot \text{s} \cdot \text{grad}$.

Să apreciem prin calcul grosimea depunerii la care țeava se

Se observă că hidroxidul de sodiu are cel mai mare coeficient de distribuție în faza lichidă și faza de vapori, adică:

$$\delta_i = \frac{X_v}{X_a}$$

în care :

δ_i = coeficientul de distribuție,

X_v = conținutul de sare al fazei de vapori,

X_a = idem al apei.

Pe lângă participarea activă a hidroxidului de sodiu la impurificarea aburului prin dispersia moleculară, menționată mai sus, acesta este un întreținător

$$t_t = \frac{Q}{K} + t_a \quad (44)$$

în care :

- t_t = temperatura peretelui țevii, °C,
 Q = sarcina termică specifică, kcal/m².h,
 K = coeficient de transfer, kcal/m².h.°C

$$K = \frac{\lambda}{S} \quad (45)$$

unde S este grosimea depunerii (m). și t_a = temp. apei la saturație.

Din combinarea celor două relații (44) și (45) se obține relația (46) :

$$S = \frac{(t_t - t_a)}{Q} \quad (46)$$

și aplicîndu-o , în cazul unui cazan de 16 bar, la care temperatura aburului saturaț este 200,4°C, transferul termic este de ordinul 2.10⁵ kcal/m².h, temperatura țevii, la care oțelul nu mai prezintă rezistență la presiunea interioară este 600°C (rezistența oțelului cca 1000 kgf/cm² față de 500 la temperatura ordinară), avem :

$$S = \frac{2 (600 - 200,4)}{2.10^5} = 0,004 \text{ m}$$

deci o depunere de 4 mm conduce la spargerea țevii.

Cel de al doilea aspect , al alimentării cazanelor cu apă care prezintă alcalinitate, este constituit de prezența CO₂ în abur, ca urmare a descompunerii bicarbonaților, Plecînd cu aburul CO₂ se regăsește dizolvat în condensatul de la schimbătoarele de căldură și destinat să se întoarcă în circuitul de alimentare a cazanului.

Prezența CO₂ în condensat îi conferă acestuia un caracter puternic corosiv, așa cum se poate vedea din diagrama din fig.

5.3 [31] .

Pentru atingerea unui pH ≈ 4,8 este nevoie de un conținut de cca 75 ppm CO₂ , așa cum rezultă din diagrama din fig.5.4 [31].

Acest lucru este confirmat și de relația :

$$\text{pH} = 6,52 - \log \frac{\text{ppm CO}_2 \text{ bicarbonat}}{\text{ppm CO}_2 \text{ liber}} \quad (47)$$

Intr-un condensat obișnuit CO₂ semilegat este de ordinul 0,2 ... 0,3 mval/l, adică 8,8 ... 13,2 ppm CO₂. In cazul alimentării cu apă, avînd alcalinitatea m de 2,5 mval/l, care se descompune 70 % în condițiile cazanului de 16 bar, rezultă în abur:

$$2,5 \times 0,7 = 1,75 \text{ mval/kg} = 77 \text{ ppm CO}_2 .$$

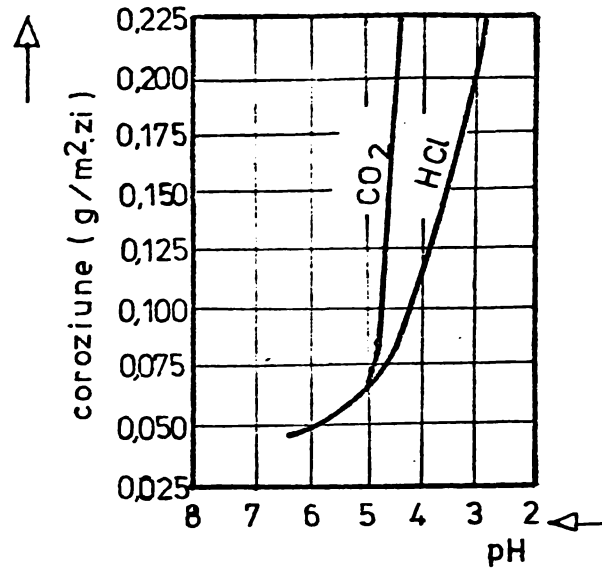


Fig.5.3

Agresiuitatea acizilor carbonic și clorhidric
la diverse valori de pH

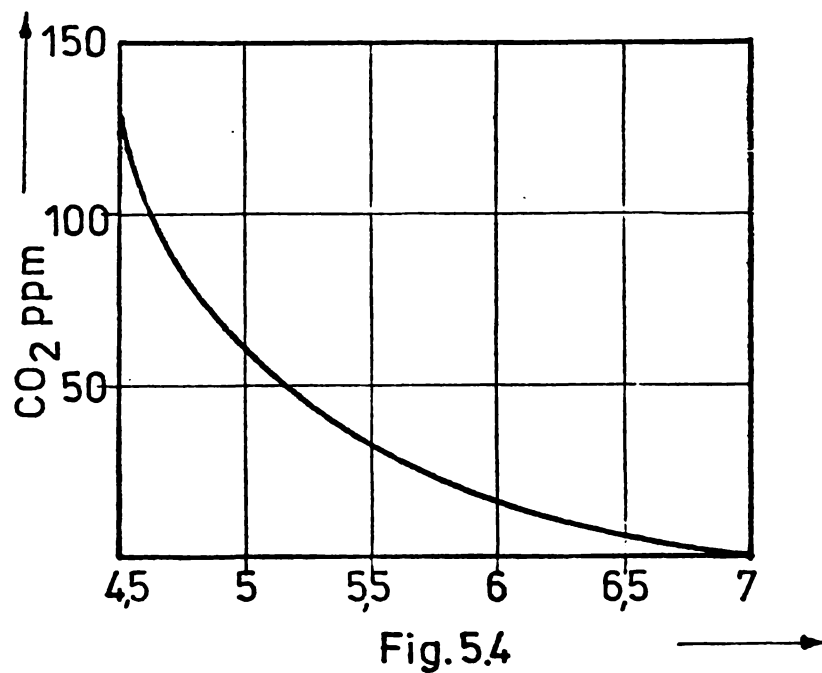


Fig.5.4

Relația între CO₂ liber și valoarea pH

Din cantitatea de 77 ppm se scad cca 12 ppm CC_2 , pentru legarea de bicarbonați și deci rămâne liberă cantitatea de 65 ppm și aplicînd relația (47) obținem:

$$pH = 6,52 - \log \frac{12}{65} = 4,78$$

La aceasta valoare a pH-ului coroziunea este apreciată la $0,2 \text{ g/m}^2 \cdot \text{zi}$ sau $0,2:7,8 \cdot 10^{-5} = 2,6 \cdot 10^{-7} \text{ m/zi} = 2,6 \cdot 10^{-4} \text{ mm/zi}$.

Coroziunea în țevile rețelei de recuperare a condensatului se manifestă sub forma de cratere, la care viteza de coroziune poate fi de pînă la 100 ori mai mare, astfel că în scurt timp se ajunge la perforarea țevii [26].

Pentru combaterea fenomenului de coroziune se adaugă apei de alimentare amoniac, pînă la un pH de 8,5 ... 9,0, acesta trecînd practic integral în abur, alcalinizîndu-l. Adaosul de amoniac este limitat [35], pînă la 1 ppm, deoarece peste această valoare devine periculos pentru schimbătoarele de căldură construite din aliaje de cupru.

În concluzie, pentru toate aceste considerente, alcalinitatea apei de alimentare trebuie adusă la limitele impuse pentru categoria respectivă de cazane, adică în cazul cazanului de 16 bar, conform relației de bilanț al sărurilor:

$$m = \frac{p \cdot P_j}{(100 + P_j)k} \quad (48)$$

în care :

- m = alcalinitatea totală a apei de alimentare, mval/l,
- \bar{p} = alcalinitatea caustică admisă de prescripții pentru apa din cazan, respectiv 7,5 mval/l,
- P_j = cuantumul de purje, admis, în cazul CT este 7 %,
- k = coeficientul de transformare a bicarbonaților, care la 16 bar este 0,7,

Aplicînd relația (48) pentru cazanul de 16 bar :

$$m = \frac{7,5 \cdot 7}{(100 + 7)0,7} = 0,7 \text{ mval/l}$$

valoare care impune o tratare de decarbonatare.

6. PROCESE DE SCHIMB IONIC PE COLOANA

Factorii care acționează asupra comportamentului coloanelor schimbătoare de ioni se pot clasifica în două categorii [24]:

1 - factori care acționează asupra echilibrului de schimb,

2 - factori care acționează asupra cineticii procesului

Aceștia din urmă factori pot fi împărțiți în :

2 a - de cinetică fizică - exprimând fenomenele de transfer (difuziune în film, difuziune în particulă, dispersie axială, difuziune în pori),

2 b - de cinetică chimică - exprimând viteza reacției de schimb ionic în sine.

Avînd la bază aceste considerente se poate face o clasificare originală a modelelor de coloană.

Se vor preciza noțiunile de front stabil, front dispersiv precum și cea de front staționar.

Un anumit număr de reguli se referă la comportamentul coloanelor de schimb ionic, în cazul în care alimentarea constă din mai mulți componenți. Aceste reguli aplicabile sistemelor ordonate și izoterme, supunîndu-se legii acțiunii maselor, se bazează pe cîteva ipoteze, dintre care cea mai importantă este cea a echilibrului instantaneu între rășină și soluție [42]. Acestea permit construcția "profilelor" concentrațiilor în coloană. Totdeauna pentru aceleași sisteme s-a stabilit o condiție necesară și suficientă a existenței "inversiunii" în ordinea afinității.

6.1. Frontul stabil la echilibru

Dacă se cercetează evoluția frontului de schimb în coloană, la diferiți timpi t (sau la un volum efluent din coloană V) și dacă $q=f(c)$ este ecuația izotermei de echilibru și debitul $V = uAt = \text{constant}$, bilanțul de materiale se prezintă astfel:

$$u \left(\frac{\partial c}{\partial z} \right)_t + \varepsilon \left(\frac{\partial c}{\partial t} \right)_z + \left(\frac{\partial q}{\partial t} \right)_z = 0 \quad (49)$$

sau

$$u_i \left(\frac{\partial c}{\partial z} \right)_t + u_i \varepsilon \Lambda \left[1 + \frac{f'(c)}{\varepsilon} \right] \left(\frac{\partial c}{\partial t} \right)_z = 0$$

Prin urmare, condiția de evoluție :

$$\left(\frac{\partial v}{\partial z}\right)_z = - \frac{(\partial c / \partial z)_v}{(\partial c / \partial v)_z}$$

se obține :

$$\left(\frac{\partial v}{\partial z}\right)_c = A \left[\varepsilon + f'(c) \right] \text{ sau } \left(\frac{\partial z}{\partial t}\right)_c = \frac{u}{\varepsilon + f(c)} \quad (50)$$

adică reprezintă viteza de propagare a concentrației c . Integrând relația (50) cu $c(0, t) = c_0$ rezultă că :

$$\frac{v}{\varepsilon + f'(c)} = A \left[z - z_0(c) \right]$$

undă $z_0(c)$ este distanța corespunzătoare, la o concentrație c la începutul operației (pentru $t=0$, $c(z, 0)$ există o distribuție arbitrară și omogenă).

In final

$$\phi(c) = \frac{v}{A(z - z_0(c))} = \varepsilon t f'(c) \quad (51)$$

reprezintă profilul concentrației în lungul coloanei.

Dacă izoterma este defavorabilă $f'(c)$ crește cu creșterea lui c și ca urmare panta dreptei $(\partial z / \partial t)_c$ se micșorează; concentrațiile puternice se vor deplasa mai încet, decât concentrațiile slabe și frontul se va etala din ce în ce mai mult, adică un front dispersiv, cu se poate vedea în figurile 6.1 și 6.2.

In caz contrar, când izoterma este favorabilă, $f'(c)$ descrește, când c crește și panta dreptei $(\partial z / \partial t)_c$ se mărește, iar frontul devine din ce în ce mai abrupt (fig. 6.3 și 6.4).

Pentru $z = \text{const.}$, în mod teoretic, c va putea lua mai multe valori, ceea ce nu are un sens fizic. Apare în consecință o discontinuitate, astfel ca suprafețele hașurate din fig. 6.4 să fie egale.

Poziția discontinuității este în mod evident dată de :

$$v = Az \left[\varepsilon + \frac{f(c_i)}{c_i} \right] = v \left[\varepsilon + \frac{f(c_i)}{c_i'} \right]$$

Frontul va fi stabil și discontinuitatea se va propaga cu o viteză dată de :

$$u = \frac{u_i \varepsilon c_0}{\varepsilon c_0 + q} \quad (52)$$

bazată pe calculul bilanțului de materiale în apropierea discontinuității.

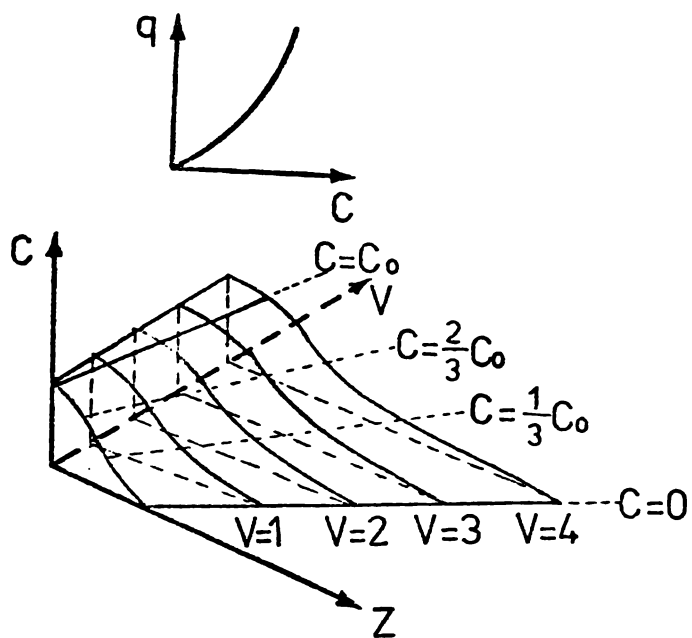


Fig.6.1

Izotermă defavorabilă; profilul concentrațiilor

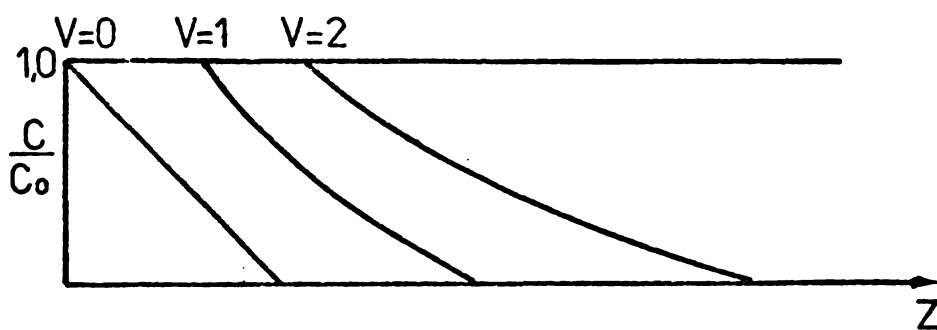


Fig.6.2

Front dispersiv

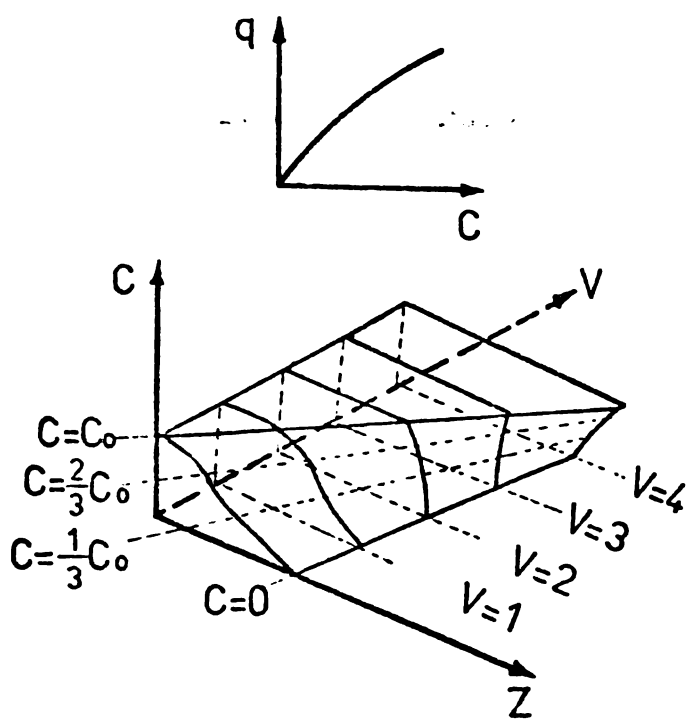


Fig.6.3

Izotermă favorabilă; profilul concentrațiilor

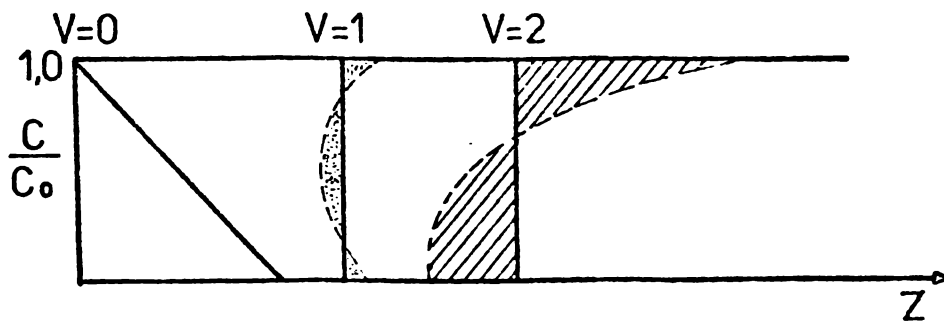


Fig.64

Front stabil

În cazul unei izoterme liniare semnalul de concentrație traversează coloana fără schimbarea formei. Acest lucru se deduce din bilanțul de materiale și izoterma $y = x$.

Concluzionând se poate spune că frontul stabil, născut numai din teoria echilibrului, se prezintă ca o undă de șoc (discontinuitate în concentrație) și se propagă în coloană cu o viteză constantă. [20,21,22,23].

6.2 Frontul staționar

6.2.1 Definirea frontului staționar

Noțiunea de front staționar se bazează pe observațiile experiențelor de laborator, care nu au remarcat discontinuități. Totuși efectelor de dispersie a vitezei de transfer al materiei și difuziei longitudinale i se opune caracterul favorabil al izotermei. Rezultă că după un timp de formare a frontului, acesta se propagă în coloană păstrându-și forma sa, așa cum se poate vedea în fig.6.5.

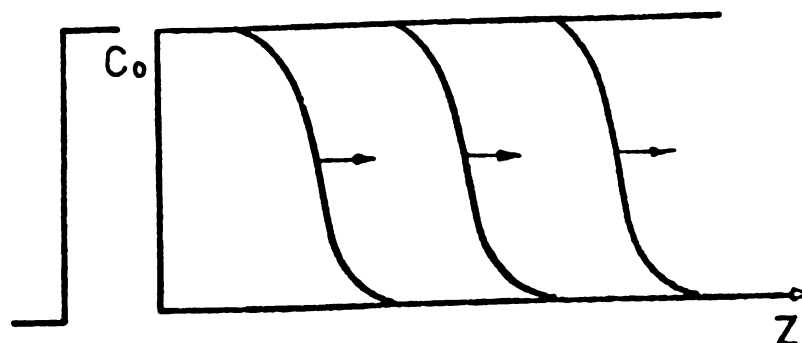


Fig.6.5

Propagarea frontului în coloană

Se poate admite că e vorba de o "zonă de șoc", a cărei viteză de propagare este aceea a discontinuității [43].

Ecuația bilanțului de materiale ia, în cazul frontului

staționar, o formă simplă. De fapt ecuația (49) se poate scrie schimbând variabila:

$$T = \frac{c_0}{Q} (ut - z\varepsilon)$$

sub forma :

$$\left(\frac{\partial F}{\partial z} \right)_{Tz} + \left(\frac{\partial y}{\partial Tz} \right)_z = 0 \quad (53)$$

Folosind relația între derivatele parțiale :

$$\frac{(\partial Tz)}{(\partial z)_F} = - \frac{(\partial F / \partial z)_{Tz}}{(\partial F / \partial T)_{z:}} \quad (54)$$

și ipoteza frontului staționar :

$$\left(\frac{\partial Tz}{\partial z} \right)_F = \text{constant}$$

putem scrie:

$$\frac{dy}{dF} = \text{constant}$$

și deci $F = y$.

Rezultatul acesta a fost generalizat [44], în cazul absorbției a doi dizolvați, urmînd izoterma lui Langmuir și în cazul în care vitezele de transfer a materiei sînt limitate. Pentru fiecare punct de tranziție II și IV (fig.6.6) se poate scrie:

$$\bar{F} = \bar{y} \quad \text{cu} \quad \bar{F} = \frac{c - c_m}{\Delta c} \quad \text{și} \quad \bar{y} = \frac{q - q_m}{\Delta q}$$

în care Δc și Δq = schimbările de concentrație totală în tranziție,

c_m și q_m = valorile minime ale lui c și q în tranziție

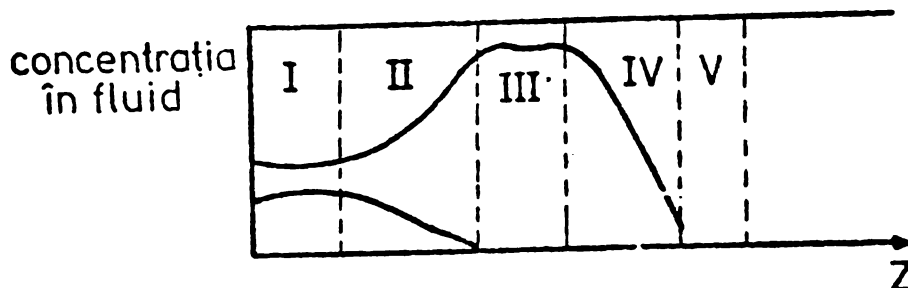


Fig.6.6

Profilul concentrației în fluid

6.2.2 Criteriile de formare al "fronturilor staționare"

S-a menționat mai sus că viteza unei discontinuități este dată de :

$$\bar{u} = \frac{\varepsilon u C_0}{Q + \varepsilon C_0}$$

în care în general :

$$\bar{u} = \frac{\varepsilon u [C_E - c(q_0)]}{(q(C_E) - q_0) + (C_E - c_1)}$$

unde:

c_1 = concentrația inițială în coloană (faza lichidă)

q_0 = concentrația inițială în coloană (faza solidă).

De asemenea s-a apreciat că efectele cinetice nu afectează anumită "dispersie", care pentru a fi mai bine descrisă se va lua în considerare una din coordonatele care urmează discontinuitatea $\xi = z - \bar{u}t$ (fig.6.7).

Dispersia frontului este măsurată de una din integrale:

$$I_1 \int_{c(\xi=0)}^{c-c(q_0)} \left\{ (q - q_0) + \varepsilon [c - c(q_0)] \right\} d\xi \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{cantitatea de} \\ \text{dizolvat pă-} \\ \text{truns în front} \end{array} \right.$$

$$I_2 \int_{q-q(C_E)}^{q(\xi=0)} \left[(q(C_E) - q) + \varepsilon (C_E - c) \right] d\xi \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{capacitatea ne-} \\ \text{utilizată a} \\ \text{coloanei} \end{array} \right.$$

pentru $I_1 = I_2$.

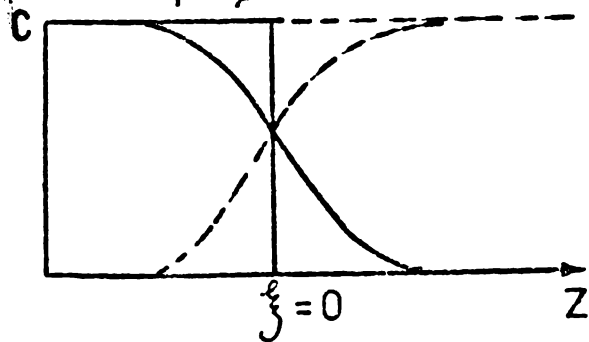


Fig.6.7

Dispersia frontului în coloană

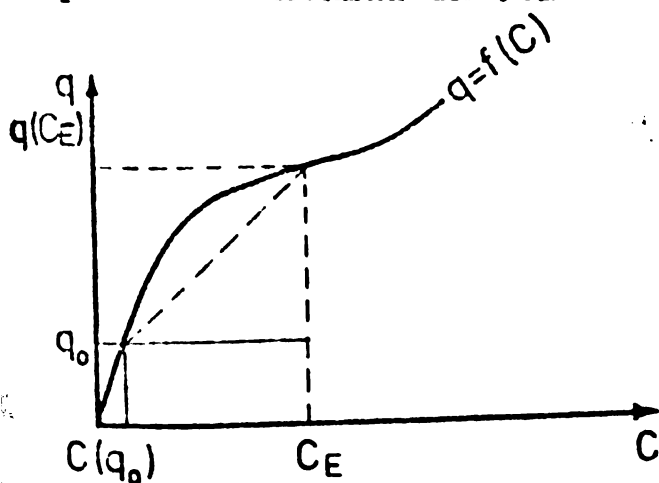


Fig.6.8

Unii cercetători [45] consideră că existența unei soluții asimptotice, $\xi(c)$, este suficientă pentru formarea unui front staționar. Soluția asimptotică există dacă la intervalul $c(q_0) < c' < C_E$ izoterma se află sub dreapta care leagă punctele $(c(q_0), q_0)$ și $(C_E, q(C_E))$, fig. 6.8.

S-a studiat convergența integralelor I_1 și I_2 pentru cazul unei cinetici de transfer al materiei:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k [f(c) - q]$$

Bilanțul de materiale asociat la această ecuație dă prin schimbarea lui $\xi = z - \bar{u}t$:

unde:

$$H = \frac{\mathcal{E}(u - \bar{u})(C_E - c_i)}{K [q(C_E) \quad q_{i0}]} \quad \text{înălțimea unității de transfer}$$

cu condițiile de limite:

$$C \longrightarrow 0 ; \frac{dC}{d\xi} \longrightarrow 0 \quad \text{dacă } \xi \longrightarrow +\infty$$

$$C \longrightarrow 1 ; \frac{dC}{d\xi} \longrightarrow 0 \quad \text{dacă } \xi \longrightarrow -\infty$$

Integrarea conduce la :

$$\int_{C(\xi=0)}^C \frac{dc}{F(c)-c} = -\frac{\xi}{H} \quad (56')$$

Egalitatea $I_1 = I_2$ permite să se determine $C(\xi=0)$ și la condițiile limită implică :

$F(C) > C$ criteriu de existență a soluției asimptotice.

Dar acest lucru nu spune nimic despre convergența lui I_1 , sau $\int_{\xi_i}^{\infty} C d\xi$ cu ξ_i suficient de mare, pentru ca să se poată înlocui (56') cu o expresie asimptotică pentru $C \longrightarrow 0$.

O dezvoltare în serie, în jurul lui $C=0$, dă :

$$F(C) - c = [F'(0) - 1] C + 1/2 F''(0) C^2 + \dots + \frac{1}{n!} F^{(n)}(0) C^n + \dots$$

Se pot prezenta două cazuri :

$$C = \text{const. exp.} \left\{ -\frac{F'(0) - 1}{H} \xi \right\} \quad (57)$$

$F'(0) > 1$ (curbele b, c) figura 6.9.

$$C = \frac{n!H}{F^n(0)} (\xi - \text{const.})^{-1/n-1} \quad n \geq 2 \quad (57')$$

și astfel integrala $\int_{\xi}^{\infty} C d\xi$ este convergentă pentru (57) și divergentă pentru (57').

Acest raționament a permis să se deducă un criteriu de formare a unui front stabil; existența unui astfel de front necesită ca izoterma $q = f(c)$ să fie deasupra dreptei:

$$(c(q_0), (q_0)), (C_E, q(C_E)) \text{ în intervalul } c(q_0) < c < C_E$$

și ca această dreaptă să nu fie tangentă la izotermă, în punctele $(c(q_0), q_0)$ și $(C_E, q(C_E))$.

Acest lucru ne duce la concluzia că izotermele a și b nu vor da fronturi stabile; izoterma c dă un front stabil, pînă la punctul de divergență C_T și un front dispersiv a lui C_T la l.o.

Notațiile folosite în acest capitol au semnificațiile:

- A = secțiunea coloanei (cm^2),
 c = concentrația în faza fluidă (mval/ml de soluție),
 C_0 = concentrația la intrarea în coloană (mval/ml de sol.),
 $F = \frac{c}{C_0}$ concentrația în fluidul normalizat,
 q = concentrația în masa schimbătoare (mval/ml de strat),
 Q = capacitatea rășinii (mval/ml de strat),
 t = timpul (secunde),
 T = parametrul de percolare, fără dimensiuni,
 \bar{u} = viteza de propagare a unei discontinuități (cm/sec),
 u = viteza într-o coloană goală, (cm/sec),
 v = volumul coloanei (cm^3),
 V = volumul soluției trecute (ml),
 z = coordonatele de lungime ale coloanei (cm),
 ε = porozitatea stratului,
 $\xi = z - ut$ (cm).

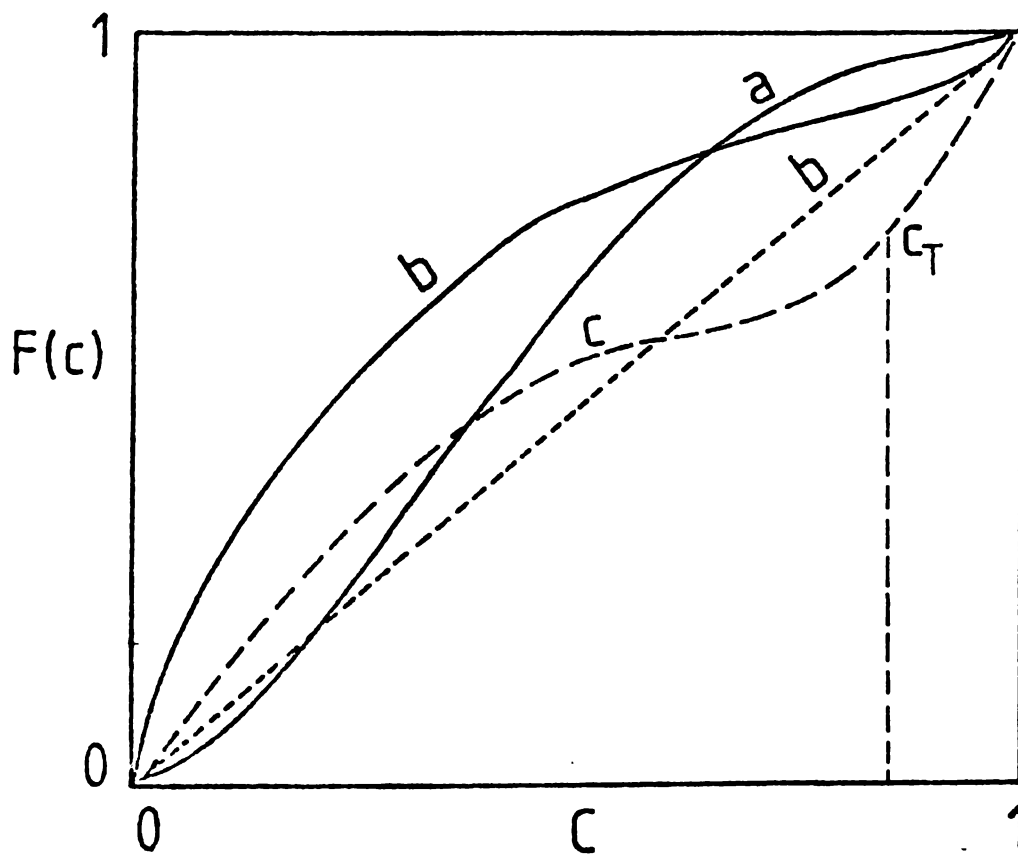


Fig.6.9

Curbele frontului staționar

6.3 Modela de coloane

În cele ce urmează vom încerca o sintetizare a multitudinilor de clasificări și transformări matematice ale fenomenelor de schimb ionic ce au loc în coloane.

Se vor considera următoarele trei grupe de modele de coloane :

a) modele de tip "cinetică chimică", unde legea vitezei este descrisă printr-o ecuație cinetică analoagă cineticii chimice;

b) modele de tip "cinetică fizică", în care intervin procese de dispersie axială, difuziunea în filmul care înconjoară granulele, difuziunea internă și difuziunea în pori, fiecare proces avînd propriul său mecanism și propriile sale legi;

c) modele bazate pe teoria talerelor, la care se încearcă comparație a operațiunilor de schimb ionic cu distilarea, luîndu-se în considerare "înălțimea echivalentă a talerului teoretic".

Se va pune accentul pe modelele , pentru care se dispune de soluții analitice.

6.3.1 Modele de tip "cinetică chimică "

În categoria acestor modele se consideră acelea la care intervine o lege cinetică analoagă legilor vitezei, folosită în cinetica chimică.

Ipotezele restrictive în considerarea acestui model sînt:

- fluidul curge în formă de piston,
- dispersia axială este neglijabilă,
- operația este izotermă.

6.3.2 Stabilirea ecuației bilanțului de materiale

Un bilanț de materiale dintr-un strat de grosime z , a unui pat fix se traduce printr-o ecuație cu derivate parțiale:

$$u_i \frac{\partial c}{\partial z} + \frac{\partial c}{\partial t} + \frac{1-\varepsilon}{t} - \frac{\partial n}{\partial t} = 0 \quad (58)$$

sau

$$u_i \frac{\partial c}{\partial z} + \frac{\partial c}{\partial t} + \frac{1}{\varepsilon} \cdot \frac{\partial q}{\partial t} = 0 \quad (58')$$

în care:

$u_i = u/\varepsilon$, viteza interstițială a fluidului,

c = concentrația în faza lichidă, (mval/l),

q = concentrația în faza solidă, (mval/ml de pat),

n = concentrația în mval/ml solid.

Legea cinetică se exprimă prin:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = 0 \quad (c, q) \quad (59)$$

Cel mai apropiat model de coloană, de coloanele schimbătoare de ioni, este cea prezentată în lucrările lui Vermeulen [46].

Bazat pe considerațiile acestuia, în cele ce urmează se tratează procesul de schimb ionic (izoterma urmînd legea acțiunii maselor) și comparativ adsorbția (izoterma lui Langmuir) făcîndu-se o alegere judicioasă a parametrilor.

Legile cinetice, pentru schimbul de ioni monovalenți și a adsorbției (Langmuir) sînt:

$$\frac{dq^E}{dt} = k_1 \left\{ c(Q-q) - \frac{1}{k^E} q(C^0 - c) \right\} \text{ unde } k^E = \frac{k_1}{k_2} \quad (60)$$

$$\frac{dq^A}{dt} = k_1 \left\{ c(Q-q) - \frac{1}{k^A} q \right\} \text{ unde } k^A = \frac{k_1}{k_2}$$

Se remarcă pentru schimbul de ioni $Q = q$ și pentru adsorbție:

$$q_\infty = \frac{k^A C_0 Q}{1 + k^A C_0}$$

și se poate defini pentru cele două procese:

$r^E = \frac{1}{k^E} \qquad r^A = \frac{1}{1 + k^A C_0}$
$\zeta^E = k_1 C_0 \left(t - \frac{z}{u_i} \right) \qquad \zeta^A = k_1 \left(\frac{1}{k^A} + C_0 \right) \left(t - \frac{z}{u_i} \right)$

și astfel legea cineticii se exprimă în mod unitar pentru ambele procese:

$$\left(\frac{\partial y}{\partial \zeta} \right)_z = F(1-y) - ry(1-F) \text{ cu } F = \frac{c}{C_0}; y = \frac{q}{q_\infty} \quad (61)$$

Prin introducerea variabilelor fără dimensiuni :

$$N = k_R \frac{z}{u_i}, \text{ numărul de unități de transfer,}$$

$$T = \frac{C_0(V - v\varepsilon)}{q_\infty V}, \text{ parametru de percolare,}$$

$$NT = \frac{k_R \varepsilon C_0}{q_\infty} \frac{V - v\varepsilon}{U} = \frac{k_R \varepsilon C_0}{q_\infty} \left(t - \frac{z}{u_i} \right)$$

unde $k_R = \frac{k_1 Q}{\varepsilon}$ parametru de percolare, $U = \frac{V - v\varepsilon}{V}$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial NT} \right)_{NT} + \left(\frac{\partial y}{\partial NT} \right)_N = 0 \quad (62)$$

$(\partial y / \partial NT)_{NT=0} = F(1 - y) - ry(1 - F)$ cu condițiile limită: $N = 0$; $F = 1$; $NT = 0$; $y = 0$.

În concluzie cu ajutorul definițiilor judicioase ale parametrilor, soluția generală conține deci drept cazuri particulare soluțiile anterioare atât pentru adsorbție cât și pentru schimb de ioni.

6.3.3 Obținerea și extrapolarea rezultatelor

În practică un proces de adsorbție, sau de schimb ionic, este terminat când concentrația la ieșirea din coloană atinge o anumită valoare, fixată în funcție de obiectivul dorit. Se adoptă denumirile "punct de străpungere" și timpul aferent "timp de străpungere". Este interesant să se studieze influența diferiților parametri: debitul, lungimea coloanei, granulomateria particulelor, concentrația totală.

Folosind cinetica de schimb a unui curent de gaz peste un pat granular [47], în cazul când adsorbția se face în mod ireversibil, urmînd o lege a cineticii de ordinul întâi al lui k , timpul de contact între fluid și solid, după perioada de formare a frontului, va fi :

$$\left(z - \frac{C_0 u}{q_\infty} t \right) / u$$

Dacă C_0/q_∞ este viteza de saturație, atunci concentrația la ieșirea din coloană va fi :

$$C = C_0 \exp - k_1 \frac{L}{u} \exp l_1 \frac{C_0}{q_\infty} t$$

a) Influența lungimii coloanei

Dacă se definește o concentrație de străpungere c^* și timpul corespunzător t^* , expresia acestuia este dată de relația:

$$t^* = \frac{Q_\infty}{C_0 u} (L - L_0) \quad (63)$$

în care L_0 este "lungimea critică" a coloanei, pentru care concentrația în efluent este c^* la $t = 0$.

b) Influența debitului

Dacă u_{c^*} este "viteza critică", pentru care efluentul prezintă o concentrație c^* la $t = 0$, rezultă:

$$t^* = \frac{L Q_\infty}{C} \left(\frac{1}{u} - \frac{1}{u_{c^*}} \right) \quad (64)$$

Notenclatura folosită în relațiile de mai sus au următoarele semnificații :

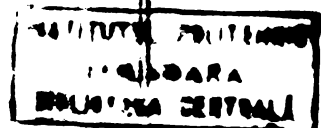
A - secțiunea coloanei (cm^2),

- F - variabilă fără dimensiuni $F = C/C_0$,
 k - constanta cinetică ($\text{mval}^{-1}\text{sec}^{-1}\text{ml}$),
 n - concentrația în solid (mval/ml de solid),
 K - constanta de echilibru $K = k_1/k_2$,
 N - variabilă fără dimensiuni $N = KQ/uz$,
 NT - $kC_0 (t - z/u_i)$,
 q - concentrația în rășină (mval/ml de rășină),
 q_0 - concentrația inițială în solid,
 q_∞ - concentrația în solid în echilibru cu o soluție de concentrație C_0 ,
 Q - capacitatea solidului sau concentrația maximă în solid (mval/ml),
 r - parametru de echilibru,
 $r_E = 1/K_E$; $r_A = 1/\ell + K^A C_0$,
 u - viteza în coloana goală ($\text{cm}\cdot\text{sec}^{-1}$),
 u_i - viteza interstițială a fluidului ($\text{cm}\cdot\text{sec}^{-1}$) $u_i = u/U$,
 U - debitul fluidului ($\text{ml}\cdot\text{sec}^{-1}$),
 v - volumul de pat corespunzând abscisei z (ml),
 V - volumul soluție trecut în coloană (ml),
 $\bar{v} = V - v$, ml,
 T - parametru de percolare $T = C_0(V - v)/Qv$,
 t - timpul (sec),
 $x = KQ/uz$, fără dimensiuni,
 $\bar{x} = z/u_i$, sec,
 z - abscisa de-a lungul coloanei,
 y - variabilă fără dimensiuni $y = q/q_\infty$,
 $y' = 1 - y$,
 \mathcal{E} - porozitatea,
 ζ - variabilă mută,
 $\zeta_E = k_1 C_0 (t - zu_i)$, fără dimensiuni,
 $\zeta_A = k_1 (C_0 + 1/k_A) (T - z/u_i)$,
 θ - variabilă fără dimensiuni, $\theta = kC_0 t$,
 $\theta' = NT - kC_0 (t - z/u_i)$, fără dimensiuni,
 $\bar{\theta} = \mathcal{E} (t - z/u_i)$, sec,
 Φ - funcție complexă de u și v .

2.4 modele de tip "cinetică fizică"

Sub această denumire cuprindem următoarele modele, în care intervine unul sau mai multe din procesele următoare :

- dispersie axială,
- difuziune externă,
- difuziune în solid,



- difuziune în pori.

Modelele concepute se pot clasifica după natura echilibrului la interfața fluid-solid, funcție de alura procesului și nume :

1. izotermă liniară,
2. izotermă constituită de două trepte,
3. izotermă neliniară,
4. izotermă ireversibilă.

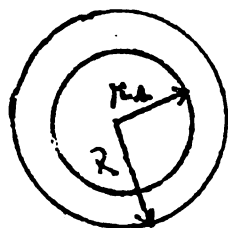
Dintre modelele concepute, cel al lui Hall [48] se apreciază ca cel mai potrivit. Acesta consideră că procesele, care controlează cinetica de schimb sînt : difuziunea în porii particulelor și difuziunea externă. În cazul particular, al unei izoterme ireversibile, granula va fi saturată prin straturi succesive. Dacă sfera saturată are raza r_i , avem următoarele relații:

$$r_i < r < R \quad \frac{\partial y}{\partial t} = 0 \quad (65)$$

$$r = r_i \quad \frac{\partial y}{\partial t} = 1$$

$$r_i < r < R \quad y = 1 \quad (66)$$

$$r_i < r \quad y = 0$$



Ipotezele modelului prezentat mai sus, consideră:

- 1) difuziunea într-o sferă poroasă și uniformă :

$$\left(\frac{\partial y}{\partial t} \right)_r = \frac{D_{por}(1-\epsilon)C_0}{Qr^2} \frac{\partial \epsilon}{\partial r} r^2 \left(\frac{\partial F}{\partial r} \right)_t \quad (67)$$

- 2) concentrație medie în solid

$$\bar{y} = \frac{3}{R^3} \int_0^R yr^2 dr \quad (68)$$

Prin diferențierea ecuație (68) se ajunge la :

$$\frac{d\bar{y}}{dt} = \frac{3}{R^3} \int_0^R \left(\frac{\partial y}{\partial t} \right)_r r^2 dr \quad (69)$$

și în final ținînd cont de (67) se obține:

$$\frac{d\bar{y}}{dt} = \frac{3D_{por}(1-\epsilon)C_0}{QR} \left(\frac{\partial F}{\partial r} \right)_t \Big|_R \quad (70)$$

Prin integrarea lui (68) se obține :

$$\bar{y} = F = \frac{R^3 - r_i^3}{R^3}$$

și se poate defini o variabilă ξ :

$$\frac{r_i}{R} = (1 - F)^{1/3} = \xi \quad (71)$$

Ecuația (67) devine :

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial r} \left[r^2 \left(-\frac{F}{r} \right) \right] = 0 \quad \text{unde} \quad r^2 \frac{\partial F}{\partial r} = g \quad (72)$$

Cu condițiile limită : $F = F_S$; $r = R$; $F = 0$; $r = r_i$
 Integrarea lui (72) conduce la:

$$g = \frac{F_S}{\frac{1}{r_i} - \frac{1}{R}} \quad (73)$$

Introducerea de variabile :

$$= \frac{C_0(V-v)}{Qv} ; N_{por} = 15 D_{por} (1 - \varepsilon) v / R^2 U ; N_F = k_F a_p \frac{v}{U} \quad (74, 75, 76)$$

Combinarea ecuațiilor (71) ... (75) conduce la:

$$\frac{dF}{dT} = \frac{3N_{por}}{15} \cdot \frac{F_S}{\xi^{-1} - 1} \quad (77)$$

3 Ecuația de flux extern

$$\frac{d\bar{v}}{dt} = k_F a_p \frac{C_0}{Q} (F - F_S)$$

ținând cont de (76) și (77) rezultă:

$$F_S = F - \frac{1}{N} \frac{dF}{dT}$$

și (76) devine:

$$N_{por} dT = \left[\frac{15}{3} (1 - F)^{-1/3} - 1 \right] \frac{dF}{F} + \frac{N_{por}}{N F} \frac{dF}{F}$$

Integrarea acestei ecuații și evaluarea constantei de integrare prin

$$\int_0^{\infty} (1 - F) dT = \int_0^1 T dF = 1$$

se poate scrie :

$$N_{por}(T-1) = \Phi(F) + \frac{N_{por}}{N F} (\ln F + 1) \quad (78)$$

unde

$$\Phi(F) \cong 2,39 - 3,59 \sqrt{1 - F}$$

Dacă se aplică simplificările :

a) difuziunea externă este neglijabilă, în acest caz

$$N_F \longrightarrow \infty \text{ și } \Phi(F) = N_{por}(T - 1) \quad \text{de unde}$$

$$F = 1 - \left(\frac{1}{3,59} \right)^2 \left[2,39 - N_{\text{por}}(t - 1) \right]^2 \quad (78.1)$$

b) difuziunea în pori este neglijabilă și atunci $N_{\text{por}} \rightarrow \infty$ și ecuația (78) devine :

$$T - 1 = \frac{1}{N_F} (\ln F + 1)$$

$$N_F(T - 1) - 1 = \ln F$$

$$F = \exp N_F (T - 1) - 1 \quad (78.2)$$

6.3.5 Modele de coloane bazate pe teoria talerelor

În vederea aprofundării mecanismului de schimb ionic pe coloană, în studiile întreprinse de noi, s-a elaborat o teorie, prin similitudine, bazată pe conceptul "taler teoretic" a lui Martin și Synge.

Utilizarea acestui model oferă un parametru ($IETT^M$), care caracterizează etalarea unui vîrf cromatografic, dar care nu descrie dinamica coloanei (acest model nu ține cont de efectele granulometriei, hidrodinamică etc).

A. Teoria lui Martin și Synge. După acești autori înălțimea unui taler este "grosimea unui strat luat astfel ca soluția care iese din taler să fie în echilibru cu concentrația medie a dizolvantului în faza staționară". Ei consideră unitatea de masă a dizolvantului cea conținută în primul taler și eluția acestei mase cu solvent pur. Dacă constanta de distribuție între concentrația în faza staționară q și concentrația fazei mobile c este k și volumul de eluat este divizat în n fracțiuni, fiecare fracțiune fiind v_i ; cantitatea în fază staționară din fiecare taler va fi exprimată printr-un termen, rezultat din dezvoltarea unui binom:

$$q_{N+1} = \frac{N! \left(1 - \frac{v}{nV} \right)^{n-N} \left(\frac{v}{nV} \right)^N}{N! (n - N)!} \quad (79)$$

unde q_{N+1} este concentrația în faza staționară a talerului $N+1$, după ce au trecut n fracțiuni de eluat, v este volumul trecut, $v = nv_i$; $V = H(A_M + KA_S)$ în care: H = înălțimea talerului, A_M = aria ocupată de faza mobilă, A_S = aria ocupată de faza staționară.

Pentru o valoare mare a lui n și aproximînd se obține:

$$N! = e^{-N} N^N \sqrt{2\pi N}$$

și apoi:

$$q_{N+1} = \frac{1}{\sqrt{2\pi N}} \left(\frac{v}{NV} \right) \exp \left(N - \frac{v}{V} \right) \quad (80)$$

Maximum de distribuție corespunde la :

$$\frac{v_{\max}}{NV} = 1$$

și deci :

$$q_{\max} = \frac{1}{\sqrt{2\pi N}}$$

se poate scrie că , concentrația maximă în efluent este :

$$c_{\max} = \frac{1}{v_{\max}} \sqrt{\frac{N}{2\pi}}$$

și că distribuția la ieșirea din coloana de N talere este :

$$c = c_{\max} \exp - \frac{N}{2} \frac{(v - v_{\max})^2}{v \cdot v_{\max}} \quad (\text{curbă Gauss}) \quad (81)$$

Lățimea bandei eluate Δv rezultă din :

$$\int_{v_{\max} - \frac{\Delta v}{2}}^{v_{\max} + \frac{\Delta v}{2}} c \, dv = 0,999$$

și calculând această integrală :

$$\Delta v = \frac{8 v_{\max}}{\sqrt{N}} \quad (82)$$

lățimea vârfului este invers proporțională cu rădăcina patrată numărului de talere.

Se poate defini eficacitatea coloanei prin raportul $\Delta v/v_{\max}$ la distilare este bine cunoscut că dată fiind o coloană, eficacitatea ei crește dacă ea conține un număr cât mai mare talere):

$$\frac{\Delta v}{v_{\max}} = \frac{8}{\sqrt{N}}$$

Se poate deci determina o înălțime echivalentă a unui taler teoretic (IETT) :

$$\text{IETT} = \frac{L}{N}$$

după ce s-a calculat N plecând de la c_{\max} .

B.Nachod [33] consideră o funcționare intermitentă a coloanei. Dacă se presupune:

$$k = \frac{q_n \cdot N}{c_n \cdot N} \quad (83)$$

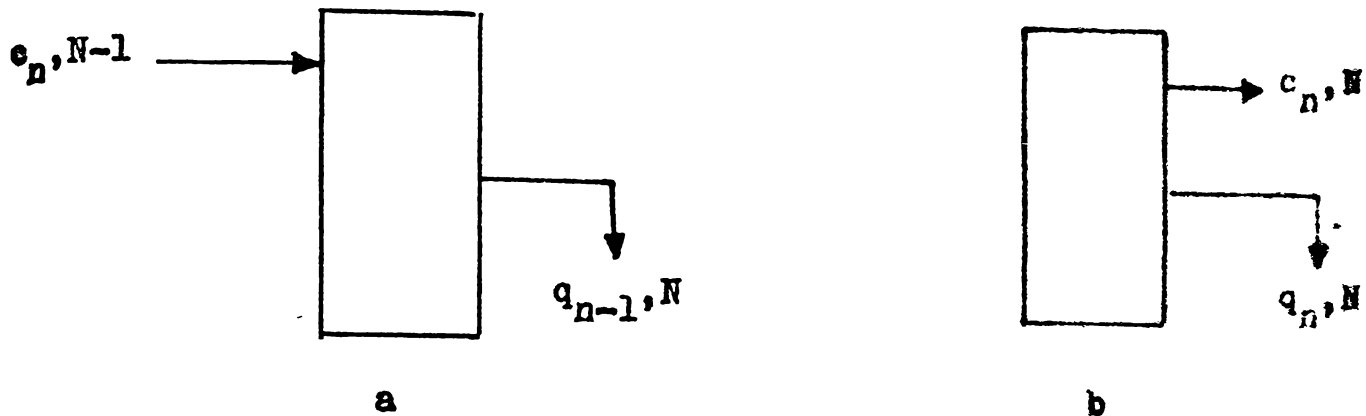
unde q_n, N, c_n sînt concentrațiile în talerul N, după ce a trecut

fracțiunea n de volum. Studiind în deaproape talerul N se observă următoarele etape:

1) după trecerea fracțiunii $n-1$ de volum, starea fazii solide este $q_{n-1,N}$ (starea a);

2) cînd fracțiunea n de volum ajunge la talerul N ($c_{n,N-1}$) se ajunge la o stabilizare a echilibrului și la sfîrșit solidul este $q_{n,N}$ și efluentul $c_{n,N}$ (starea b)

talerul N



Dacă se presupune că:

$$x = \frac{v - v_{\max}}{v \cdot v_{\max}} \sqrt{N} \quad \text{și} \quad y = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot \frac{c}{c_{\max}} = \frac{vc}{\sqrt{N}}$$

avem:

$$y = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp - \frac{x^2}{2}$$

Bilanțul de materiale va fi în acest caz :

$$c_{n,N-1} + q_{n-1,N} = q_{n,N} + c_{n,N}$$

Cînd prima fracțiune de volum ajunge în colcană, se va ajunge la ceea ce se numește talerul 0 :

$$0 + 1 = c_{1,0} + q_{1,0}$$

Tinînd cont de ecuația (83) :

$$c_{1,0} = \frac{1}{1+k}$$

după trecerea celei de a 2-a fracțiuni de volum se obține:

$$0 + \frac{k}{1+k} = c_{2,0} + q_{2,0} \quad \text{și} \quad c_{2,0} = \frac{k}{(1+k)^2}$$

Tinînd seama de bilanțurile analoage pentru 1,2 ... N talere se poate scrie:

$$c_{n,N} = \frac{(n + N - 1)!}{(n-1)! N!} \frac{k^{n-1}}{(1+k)^{n+N}}$$

și folosind formula de aproximație :

$$c_{n,N} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{(N+n-1)^{N+n-1/2}}{(n-1)^{n-1/2} n^{n+1/2}} \frac{k^{n-1}}{(1+k)^{N+1}}$$

u c = c_{max}, n = Nk, fie :

$$c_{\max} = \frac{1}{\sqrt{2\pi Nk(1+k)}}$$

În concluzia acestui capitol putem afirma că potrivit teoriei talerelor a lui Martin și Syge, se poate aplica util formula dată, deoarece este suficient să se calculeze numărul de alere prin relația $H = L/N$. Teoria preluată de Nachod este ciză, dar se referă ^{la} funcționare intermitentă a coloanei. Totuși rămâne destul de greu de a găsi analogul azotropiei din procesul de distilare, în procesul de schimb ionic în pat fix.

Considerațiunile teoretice prezentate mai înainte le vom verifica în lucrările experimentale pe care le vom prezenta în continuare.

7. TRATAREA APELOR ALCALINE ÎN VEDEREA UTILIZĂRII LOR LA ALIMENTAREA CAZANELOR DE ABUR

7.1 Implicațiile alcalinității asupra regimului chimic al cazanelor de abur și a comportării ionizilor

În evoluția constructiv-funcțională a cazanelor de abur regimul chimic al apei a jucat un rol hotărâtor. Extinderea imperativelor contemporane : reducerea consumului specific de metal, respectiv ridicarea randamentului termic, s-a făcut simțită și în cazul cazanelor de abur. Drept urmare s-a ajuns la cazane cu volume de apă și încărcări termice mari, ceea ce a impus pentru apa de alimentare a cazanelor cerințe sporite. Aceste cerințe s-au reflectat în conținutul total de săruri și în special de bicarbonat de sodiu.

Deoarece cifra minimă de concentrare a sărurilor în apa din cazan este 14,3 (purjea 7%) și pentru obținerea unui abur de calitate (conductivitatea electrică specifică, maxim 10 $\mu S/cm$), în cazan se admite o salinitate, care nu trebuie să depășească valoarea de 1250 ppm și o alcalinitate caustică de 7 mval/l.

În aceste condiții apa de alimentare va avea indicii:

$$- \text{salinitate} = \frac{1250}{14,3} = 87 \text{ ppm,}$$

$$- \text{alcalinitate} = \frac{7,0}{14,3 \cdot 0,7} = 0,7 \text{ mval/l}$$

și bineînțeles duritatea practic zero, deci cationul prezent este numai sodiul.

Pentru a aduce apele naturale la indicii de mai sus, este necesar a elimina din apă, în primul rând ionii de calciu și magneziu și apoi ionul bicarbonat, care conferă apei alcalinitatea sa. Aceste operații sînt suficiente în cazul unei ape cu o încărcare ionică de maximum 4 mval/l, din care ionul bicarbonat 2 ... 3 mval/l.

Apele avînd salinități mai mari decît aceste valori trebuie să primească un tratament complex, care să includă operațiile de durizare și decarbonatare și eliminarea sărurilor de calciu și cloruri.

În acest sens s-au efectuat cercetări în vederea stabilirii limitelor de duritate și a randamentelor de regim la diferite metode de tratare, cît și a randamentelor de regim la diferite metode de tratare, cît și a randamentelor de regim

nerare a ionizilor, utilizabili la tratarea apelor cu salinitate ridicată.

Importanța acestor lucrări constă în:

- rezolvarea regimului chimic optim la cazanele montate în zone cu ape saline,
- stabilirea unui criteriu complex de apreciere a utilizării ionizilor în funcție de compoziția apei brute.

În regiunea de sud și sud-est a țării, în județele Buzău, Prahova, Ialomița și Ilfov straturile de apă, până la adâncimi de 200 m prezintă o salinitate foarte mare.

Analizând apele provenite din 14 puțuri au fost stabilite compozițiile medii A, B și C, prezentate în tabelul 7.1.

Observație: reziduurile fixe au variat de la 1200 la 2100 ppm iar conținutul de substanțe organice a variat între 12 și 20 ppm.

În tabelul 7.2 sînt prezentate cîteva rapoarte caracteristici ale probelor de apă.

Caracteristicile comune ale acestor ape sînt:

- proporția de sodiu mai mare de 50 % față de total cationi
- raportul Ca^{+2}/Mg^{+2} este supraunitar.

Aceste două caracteristici comune nu au influențe hotărîtoare asupra comportării schimbătorilor de ioni cationici.

Tabelul 7.1

Compoziția apelor saline

Cationi	ppm	mval/l	Anioni	ppm	mval/l
<u>Proba A</u>					
Ca^{+2}	74,4	3,72	HCO_3^-	701,5	11,50
Mg^{+2}	37,9	3,16	Cl^-	249,9	6,94
$Na^+ + K^+$	426,6	18,48	SO_4^{2-}	325,7	6,92
	538,9	25,36		1277,1	25,36
<u>Proba B</u>					
Ca^{+2}	224,0	12,20	HCO_3^-	353,0	5,80
Mg^{+2}	16,8	1,40	Cl^-	852,0	24,00
$Na^+ + K^+$	395,0	17,20	SO_4^{2-}	43,0	1,00
	655,8	30,80		1253,0	30,80
<u>Proba C</u>					
Ca^{+2}	206,81	10,34	HCO_3^-	311,10	5,10
Mg^{+2}	48,64	4,00	Cl^-	1131,04	31,86
$Na^+ + K^+$	552,00	24,00	SO_4^{2-}	67,96	1,36
	807,45	38,34		1510,10	38,34

Caracteristicile probelor de apă

C a r a c t e r i s t i c i	Proba		
	A	B	C
Raportul $\text{Na}^+ / \sum \text{cationi}$	0,72	0,56	0,63
Raportul $\text{Ca}^{+2} / \text{Mg}^{+2}$	2,0	8,7	2,6
Raportul $\text{HCO}_3^- / \sum \text{anioni}$	0,45	0,19	0,13
Raportul $\text{Cl}^- / \text{SO}_4^{-2}$	1,05	24,0	23,0
Raportul $\text{HCO}_3^- / \text{Ca}^{+2} + \text{Mg}^{+2}$	1,67	0,43	0,39

Raportul dintre ionii bicarbonat și ionii care formează duritatea, constituie un factor determinant, pentru estimarea capacității schimbătorilor cationici slab acizi. Pentru prima probă acest raport este supraunitar :

$$\frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{Ca}^{+2}] + [\text{Mg}^{+2}]} \quad \text{sau} \quad \frac{m}{d_T} = 1,67 .$$

Trebuie subliniată diferența de comportament a rășinilor slab acide, cu grupe active carboxilice, comparativ cu cele neutre acide, cu grupe sulfonice, față de ionii de Ca^{+2} și Mg^{+2} și anume :

- coeficienții de activitate ai carboxilaților sînt mai mici decît cei corespunzător sulfonaților,
- solubilitatea carboxilaților este mai redusă decît a sulfonaților,
- cationii alcalino-pămîntoși formează complecși slab disociați cu grupele carboxilice.

Pentru tratarea apei cu compoziția din tabelul 7.1, proba A, trebuie avut în vedere cerințele pentru apa de alimentare a cazanelor care intră în considerație, respectiv cazane cu circulație naturală, cu suprafețele de schimb de căldură prin radiație și presiuni cuprinse între 16 și 40 bar. Pentru aceste cazane este necesară o apă de alimentare lipsită de ioni de $\text{Ca}^{+2} + \text{Mg}^{+2}$ cu un conținut de ioni HCO_3^- de 0,4 ... 1,2 mval/l și cu o salinitate totală de 2 ... 4 mval/l, ceea ce exprimat ionic revine:

Cationi	mval/l	Anioni	mval/l
$\text{Ca}^{+2} + \text{Mg}^{+2}$	0,01	$\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{-2}$	1,6 ... 2,8
Na^+	2,0 ... 4,0		
Total	2,01 ... 4,01	Total	2,0 ... 4,0

NH_4^+ , SiO_2 , CO_2 nelegat etc.) limitarea valorilor indicilor pentru apa de alimentare este impusă de evitarea impurificării aburului, datorită antrenărilor din apa din cazan. Cifra de concentrare a apei din cazan poate avea valoarea minimă de 14,3, așa cum s-a menționat, ceea ce ionic se exprimă:

Cationi	mval/l	Anioni	mval/l
Ca^{+2} } Mg^{+2} } Na^+	≠ 29,0 ... 58,0	CO_3^{-2} OH^- Cl^- } SO_4^{-2} }	0,6 ... 5,1 5,2 ... 12,2 23,2 ... 40,7
Total	29,0 ... 58,0	Total	29,0 ... 58,0

* La limita solubilității carbonatului de calciu respectiv a hidroxidului de magneziu

Apa se tratează în vederea eliminării durtății și a reducerii alcalinității, respectiv a ionului HCO_3^- precum și a salinității totale a apei. Căile tehnice pentru atingerea acestor țeluri sînt diferite și pentru alegerea uneia sau alteia din schemele posibile, factorul determinant rămîne cel economic.

Schema aleasă de noi este prezentată în fig. 7.1

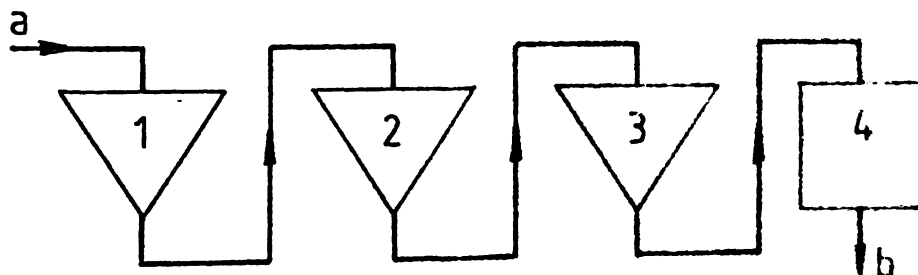


Fig.7.1

Schema instalației de tratarea apei

1 - filtru cationic slab acid; 2 - filtru cationic puternic acid; 3 - filtru anionic slab bazic; 4 - decupor de CO_2 ; a - influent (apă brută); b - efluent (apă parțial demineralizată).

Deoarece capacitățile de schimb ale maselor ionice slabe, sînt influențate puternic de compoziția apei influente, s-a studiat comportarea acestora față de apa cu compoziția probei A.

a) Comportarea cationiților slab acizi

Acești schimbători, posedă în stare regenerată, forma H^+ , grupe funcționale puțin dissociate. În consecință randamentele lor sînt puternic influențate de condițiile de funcționare, de-

arte necesarul de regenerant se apropie de cel stoichiometric, iar cînd se folosesc soluții diluate sau parțial uzate.

Ne vom limita la aplicația acestor schimbători în procesele de decarbonatare a apei, respectiv eliminarea sarcinii ionice corespunzătoare cationilor legați de anionul bicarbonat.

Factorul determinant al cineticii procesului de schimb este datorat disocierii reduse a grupelor active $-\text{COOH}$. Randamentul ciclic al unui schimbător în coloană, depinde de condițiile de la sfîrșitul ciclului (leakage) și deci de forma pe care o întîlnește frontul de epuizare. Cu cît aspectul frontului apare mai difuz și atît mai repede se ajunge la condițiile sfîrșitului de ciclu. În acest fel rămîn în filtru, în amonte de frontul de schimb, numeroase funcțiuni ionice nefolosite.

Pentru înțelegerea acestei comportări este necesar să se facă apel la cinetica schimbului ionic în coloană.

Procesul de schimb ionic în coloană se desfășoară conform curbei din fig. 7.2.

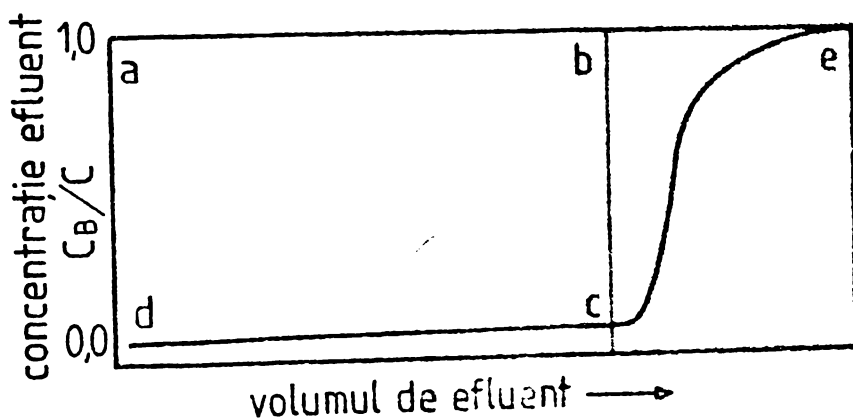


Fig. 7.2

C_B - concentrația contraionului în influent = C ;
 C_B - concentrația contraionului scăpat în efluent la începutul ciclului = 0,0

În fig. 7.2 capacitatea utilă de schimb este proporțională cu aria abcd, iar capacitatea totală cu aecd.

Pentru experimentări s-au ales rășinile slab acide :

Vionit CC 11 Combinatul Chimic Victoria

Relite C Resindion Italia

Duolite CC 3 Diaprosim Franța

Amberlite IRC 84 Rohm and Hass SUA

Zerolit 226 Zerolit Anglia

S-au folosit coloane de sticlă cu diametrul 1,5 cm, secțiunea 1,76 cm². S-au determinat în efluent ionii Na^+ , Mg^{+2} , Ca^{+2} precum și aciditatea . respectiv alcalinitatea m.

- S-a adoptat o metodă unitară pentru toate rășinile și anume
- nivelul de regenerare = 160 ... 200 %,
 - volumul de apă filtrată 240 vol/vol,
 - volumul de rășină 50 cm³,
 - sarcina specifică 8 vol/vol/h ,
 - spălarea cu apă demineralizată 6 vol/vol.

Din examinarea rezultatelor din tabelul sintetic 7.3 și din diagrama 1 se desprind următoarele:

- la nicio determinare nu s-a decelat ionii de Ca⁺² și Mg⁺² în efluent (valori valabile la sensibilitatea metodei fotometrice cu flacăre);

- la toate determinările s-au menținut, pentru mai mult de jumătate din efluent, valori negative pentru m;

- dat fiind nivelul ridicat de regenerare pentru aceste rășini, capacitatea de schimb posibilă, de luat în considerare, în cazul schemei din fig. 7.1, este foarte mare, respectiv tinde spre valoarea a ceea ce este din fig. 7.2; epuizarea fiind considerată la valoarea pozitivă a lui m, acest fapt a condus la simplificarea controlului funcțional,

În vederea ierarhizării ionizilor, propunem un criteriu STE definit prin relația:

$$STE = \frac{C_u \times \eta}{I_e \times 1000}$$

în care :

C_u = capacitatea utilă de schimb, mval/l,

I_e = sarcina ionică a influentului, mval/l

η = randamentul de regenerare (raportul între necesarul teoretic și cel practic)

Cationiți slab acizi

Tabelul 7.3

Denumirea	Influent		Ioni reținuți mval/l	Efluent mval/l	
	litri	vol/vol		m	Na ⁺
A Vionit CC 11	10	200	4457,2	-13,0...+0,2	0,86...14,1
B Relite C	9	180	4026,8	-13,6...+0,9	0,20...14,9
C Duolite C 464	9	180	3977,0	-12,9...+0,2	0,90...14,1
D Amberlite IRC	10	200	4633,8	-13,4...+0,5	0,44...14,4
E Duolite CC 3	10	200	4540,6	-12,9...+0,1	0,92...14,9
F Zerolit 226	10	200	4633,8	-13,4...+0,5	0,44...14,4

Potrivit criteriului propus de noi ordinea pentru cationiți slab acizi este cea din tabelul 7.4.

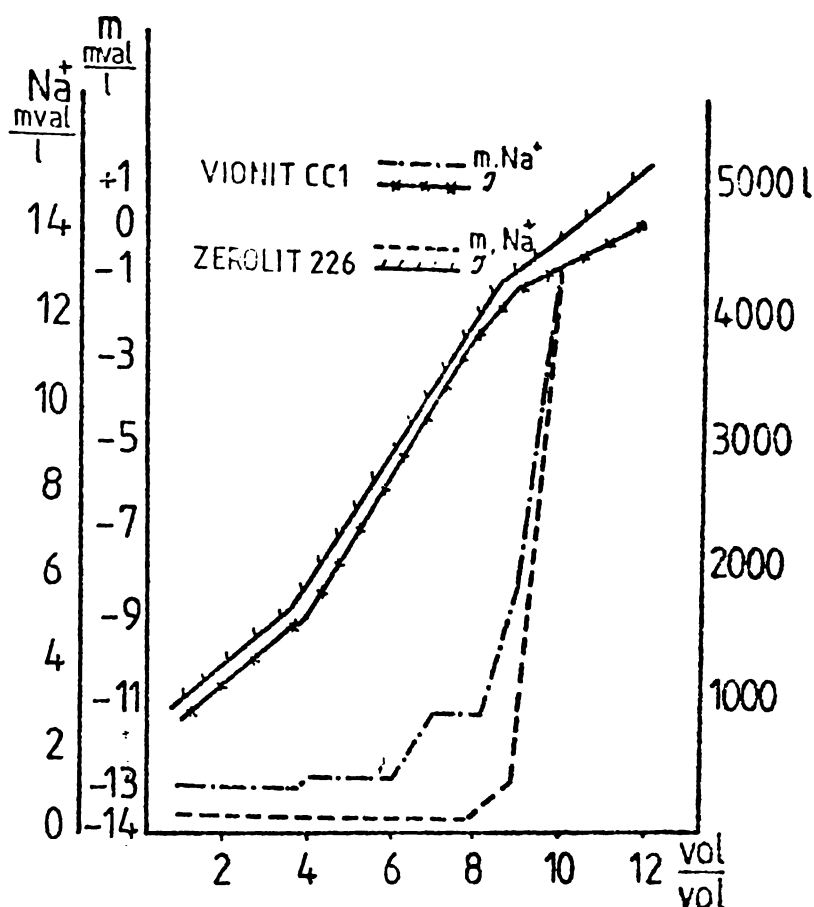


Diagrama 1

Cationiți slab acizi, rezultate Tabelul 7.4

denumirea rășinii	C_u mval/l	I_e mval/l	η	STE
Vionit CC 11	4458	2,99	0,56	0,83
Relite C	4026	2,98	0,60	0,81
Duolite C 464	3977	3,25	0,67	0,83
Duolite CC 3	4541	2,65	0,58	0,99
Amberlite IRC 84	4634	2,19	0,52	1,10
Zerolit 226	4684	1,94	0,50	1,21

Comportarea cationiților puternic acizi a fost studiată în valem pentru următorii :

- Vionit CS 3.....Combinatul Chimic Victoria
- Duolite C 20.....Diaprosim Franța
- Imac C 12.....Akzo Chemie Olanda
- Kastel C 300.....Montedison Italia

S-au utilizat de asemenea coloane de 1,5 cm diametru, volume 50 cm³, regenerarea cu 160 g HCl 100%/l diluție 3,1% .

celul 7.5 și reprezintă media a 12 cicluri.

Caracteristici ale schimbătorilor de ioni puternic acizi

Tabelul 7.5

Efluent vol/vol	Vionit CS 3		Duolite 6 20		Imac 6 12		Kastel 300	
	Ca ⁺² +Mg ⁺²	Na ⁺	Ca ⁺² +Mg ⁺²	Na ⁺	Ca ⁺² +Mg ⁺²	Na ⁺	Mg ⁺²	Na ⁺
20	-	0,67	-	0,38	-	-	-	0,70
40	-	0,67	-	0,50	-	0,44	-	0,87
60	-	0,67	-	0,50	-	0,61	-	0,78
80	0,18	2,20	-	1,22	-	0,80	-	1,93
100	0,50	2,30	0,30	2,25	0,23	2,35	0,50	2,44
C_u , val/l	1,481		1,494		1,500		1,475	
SI %	2,72		1,97		2,41		3,08	

C_u = capacitatea utilă de schimb ionic, val/l.

SI = scăpare ionică în efluent, % din sumă cationi în influent.

Observație: Concentrațiile Ca⁺²+Mg⁺² și Na⁺ sînt în mval/l, linia întreruptă reprezintă momentul cînd s-a considerat epuizată masa.

Avîndu-se în vedere rezultatele bune obținute cu rășina Vionit CS 3, care se fabrică în țară de mai mulți ani, s-au efectuat o serie de determinări suplimentare la sarcini diferite, rezultatele fiind prezentate în tabelul 7.6 [28].

În continuarea cercetărilor noastre, cu privire la tratarea apelor salinice destinate alimentării cazanelor de abur, ne-am preocupat de tratarea acestor ape cu schimbători anionici.

Examinînd structura compozițională a probei de apă A (tabelul 7.1) se pot face următoarele remarci cu privire la comportarea acestor ioni:

Conținutul mare de ioni HCO₃, care după treapta cationică trec în CO₂ liber, influențează în mod pozitiv capacitatea de schimb anioniților slab și mediu bazici.

Raportul Cl⁻/SO₄⁻² fiind supraunitar, respectiv 1,07, influențează în mod negativ capacitatea utilă de schimb anioniților slab și mediu bazici.

În fig. 7.3 este evidențiat în mod comparativ acest fenomen.

Capacitatea de schimb este mult îmbunătățită în prezența dioxidului de carbon, așa cum reiese din examinarea curbelor din fig. 7.4.

Pentru schimbul anionic viteza variază conform fig. 7.5, comparativ și cu nivelul de regenerare cu NaOH.

Pentru cei doi contraioni, care interesează, lucrarea de

Incercări cu rășina cationică VIONIT C S 31 la diferite sarcini Tabelul 7.6

Vol Vol	Ca ⁺² Mg ⁺²	m	pH	γ	Vol Vol	Ca ⁺² Mg ⁺²	Na ⁺	m,	pH	γ	Vol Vol	Ca ⁺² Mg ⁺²	Na ⁺	m	pH	γ
20	0	-13,5	1,2	4,6	20	0	3,0	-10,3	2	3,4	20	0	3,2	-12,8	2	4,25
30	0	-13,5	1,8	4,6	30	0	3,0	-9,8	2	3,4	30	0	3,4	-12,5	2	4,25
40	0	-13,5	1,8	4,9	40	0	3,0	-9,5	2	3,4	40	0	5,2	-4,0	2	4,25
50	0	-13,5	1,8	4,9	50	0	4,8	-8,0	2,5	2,5	50	0	5,4	+8,2	5,0	4,25
60	0	-13,5	2,0	2,7	60	0	4,8	+5,0	2,5	1,8	60	0	5,4	9,3	6,5	2,15
70	0	-11,0	2,0	1,8	70	0	4,8	7,3	6,5	1,9	70	0	5,4	9,3	6,5	2,15
80	0	-9,0	2,0	1,8	80	0	4,8	7,7	6,5	1,9	80	0	5,4	9,3	6,5	2,15
90	0	+3,7	6,0	1,8	90	0	38,6	8,0	6,5	1,9	90	0	6,2	9,3	6,5	2,15
100	0	8,0	6,0	1,8	100	1,2	38,6	9,0	6,5	1,9	100	0,60	6,4	9,3	6,5	2,15
110	0	10,0	6,5	1,8	110	1,8	38,6	9,0	6,5	2,1	110	0,52	8,8	9,3	6,7	2,15
120	1,2	10,0	6,5	1,8	120	2,4	39,0	10,5	6,5	2,3	120	1,2	8,8	9,3	6,7	2,15
130	3,2	10,0	6,5	1,9	130	4,6	46,0	10,5	6,5	3,8	130	2,6	9,0	9,3	6,7	2,35
140	5,8	10,0	6,5	1,9	140	5,8	46,0	11,5	7,0	3,8	140	3,2	9,0	10,8	7,0	2,35

Unități de măsură Ca⁺², Mg⁺², Na⁺ = ppm

m = mval/l

= mS/cm

față, respectiv Cl^- și SO_4^{2-} , variația vitezei de adsorbție în funcție de concentrație este dată în fig.7.6 și 7.7.

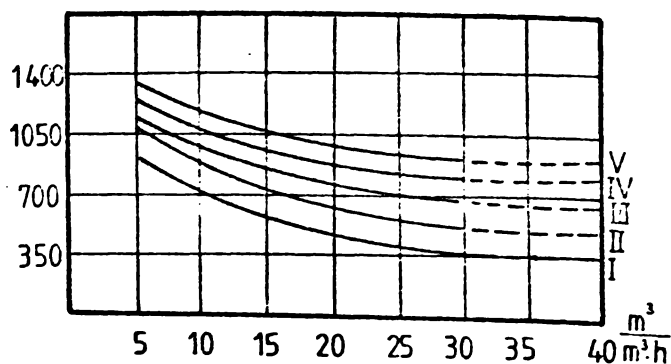


Fig.7.3

Dependența capacității de schimb a anioniților slab bazici de raportul $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ la o concentrație $\text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^- = 7,2 \text{ mval/l}$ și 10 ppm CO_2 . I = 100% Cl^- ; 0% SO_4^{2-} ; II = 75% Cl^- ; 25% SO_4^{2-} , III = 50% Cl^- ; 50% SO_4^{2-} , IV = 25% Cl^- ; 75% SO_4^{2-} , V = 0% Cl^- ; 100% SO_4^{2-} .

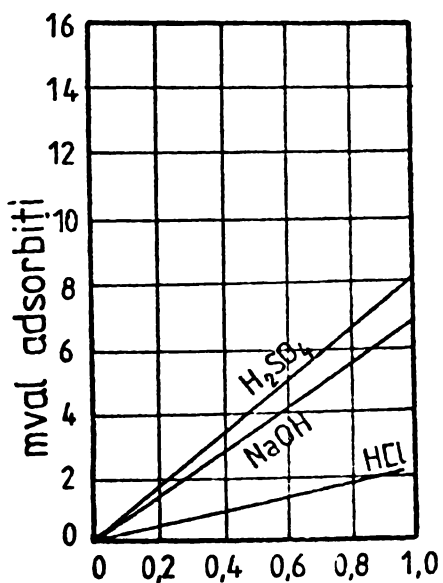


Fig.7.5

Viteza inițială de adsorbție pe rășina anionică Amberlite IRC 48

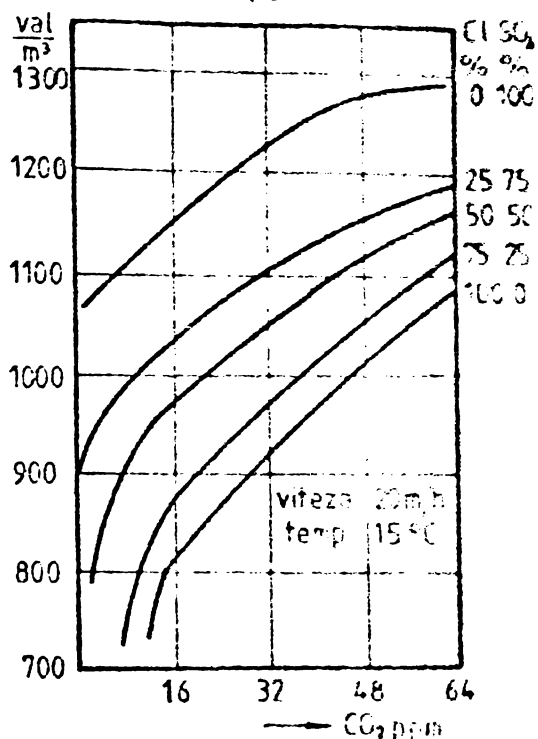


Fig.7.4

Relația între capacitate, conținut în CO_2 și raportul $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ în apă.

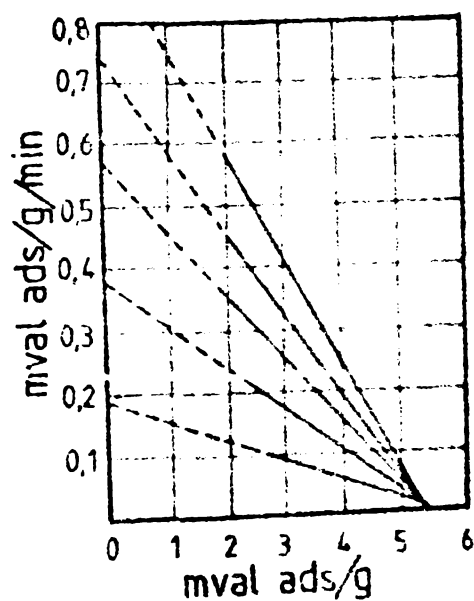


Fig 7.6

Viteza de adsorbție a HCl de către Amberlite IR 48

Efectul temperaturii... deoarece procesele pe coloane industriale nu sînt în general controlate, din acest punct de vedere, iar variația în intervalul obișnuit $10 \dots 20^\circ\text{C}$ nu prezintă importanță deosebită.

Cît privește timpul de reacție , ceea ce se exprimă în tehnica industrială prin sarcina specifică vol/vol/h, aceasta se ia în limite strînse , ținînd cont de adoptarea unor utilaje cît mai economice, așa cum se poate vedea în tabelul 7.7.

Influența sarcinii specifice Tabelul 7.7

cm ³ /cm ³ /min regenerare	cm ³ /cm ³ /min epuizare	capacitate utilă de schimb val/l
0,134	0,134	0,39
0,134	0,268	0,39
0,134	0,536	0,38
0,067	0,268	0,38
0,134	0,268	0,38
0,268	0,268	0,38
0,536	0,268	0,39
1,340	0,268	0,38

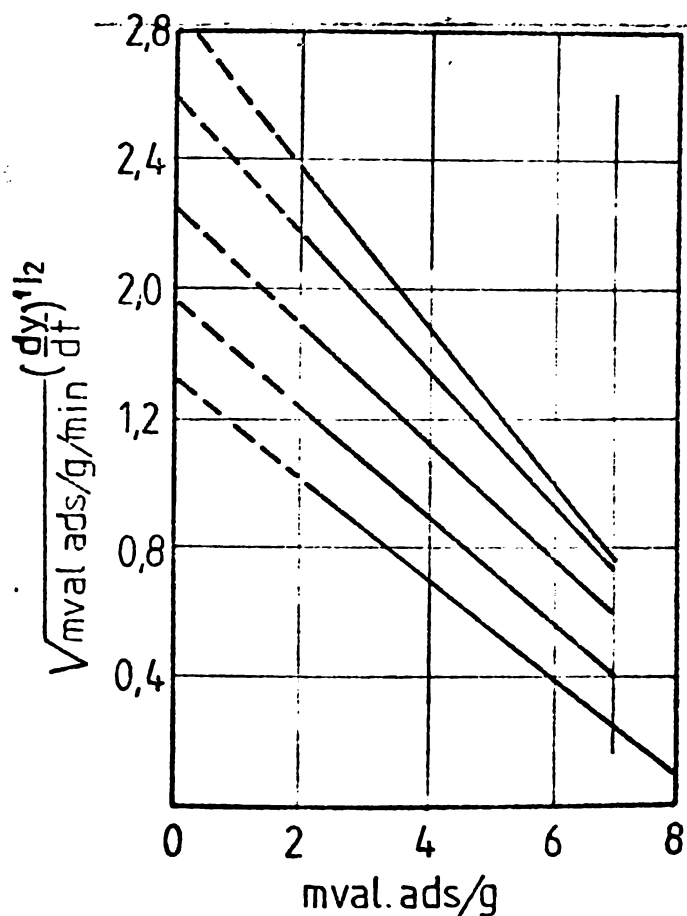


Fig.7.7

Viteza de adsorbție a H₂SO₄
pe Amberlite IR 4 B

Se observă că la sarcini egale , la regenerare și epuizare, care variază de la 0,134 cm³/cm³/min, respectiv 8 m³/m³/h pînă la 32 m³/m³/h, variația capacității de schimb este inscribilă.

Diferența între amonitii slab și mediu bazici, care sînt mai puțin disociați și cei puternici, cu o disociere mai avansată, se poate observa din datele orientative prezentate în tabelul 7.8. În contextul acestor date, preluate din literatura de specialitate, au fost stabilite condițiile de experimentare pentru determinarea com-

portării schimbătorilor slab bazici folosiți de noi.

Au fost luate în considerare următoarele rășini:

- Relite 4 MS.....Resindion Italia
- Relite EG 1.....Resindion Italia
- Amberlite IR 45.....Rohm Haas SGA
- Amberlite IR 93.....Rohm Haas SGA

Lewatit MP 62	Bayer RFG
Duolite A 368.....	Diaprosim Franța
Duolite A 366.....	Diaprosim Franța
Wofatit AKA 40	Wolfen VEB RDG
Imac A 24.....	Akzo Chemie Olanda

Tabelul 7.8

Viteze aproximative de schimb ionic

Reacția	Echilibrul de 90% se atinge în:
Anioniți slab bazici	
R- NH ₂ + HCl	5 ... 10 zile
R - NH ₃ Cl + NaOH	1 ... 3 minute
R - NH ₃ Cl + Na ₂ SO ₄	2 ... 3 minute
Anioniți puternic bazici	
R - OH + HCl	1 ... 2 minute
R - Cl + NaOH	2 ... 3 minute
R - Cl + Na ₂ SO ₄	2 ... 3 minute

Pentru experimentări s-au folosit aceleași coloane, cu diametrul de 1,5 cm, volumul rășinii 50 g sarcina specifică 8 vol/vol/h. Regenerarea s-a efectuat cu o soluție de 3,1% NaOH, fiind considerată terminată, când în efluent concentrația NaOH a fost de 1,6%.

Condițiile de regenerare și spălare sînt prezentate în tabelul 7.9.

Spălarea s-a făcut cu

10 vol/vol. În tabelul 7.10 sînt prezentate în mod sintetic rezultatele medii după 16 cicluri.

Tabelul 7.9

Regenerarea anioniților slab bazici

Rășina	Capacitatea de schimb mval/l	Nivelul de regenerare gNaOH/l	Scăparea ionică mval/ciclu	Final de spălare pH	Rendament de regenerare
Relite 4 MS	940	114	1,4	5,5	0,27
Relite EG 1	1880	173	10,4	5,6	0,44
Amberlite IR	1840	186	12,4	5,5	0,39
Amberlite IRA	1380	114	1,0	6,0	0,44
Lewatit MP 62	1220	115	1,0	5,8	0,32
Duolite A 368	940	186	1,7	5,6	0,19
Duolite A 366	2736	248	1,8	5,5	0,44
Wofatit AKA 40	1860	186	11,6	5,3	0,40
Imac A 24	1500	185	8,2	6,2	0,32

Introducînd criteriul de selecție tehnico-economică SSB propus de noi, funcție de acesta, rășinile se clasifică conform tabelului 7.11.

Cu schema prezentată în fig.7.1 se poate obține o apă

Denumirea	Influent litrii	Cl ⁻ , ppm	Efluent m, mval/l	ūS/cm	pH
Relite MS	4	3,55...53,0	0,95...0,0	175...440	6,8...4,3
Relite G 1	7,5	12,40...33,7	0,75...0,4	130...150	6,5...5,5
Amberlite IR 45	5,0	12,40...39,2	0,80...0,4	120...170	6,0...5,5
Amberlite IRA 93	5,0	3,50...3,50	0,55...0,55	37...42	6,5...5,2
Lewatit MP 62	4,5	3,50...5,30	0,15...0,40	37,5...43	5,3...6,0
Duolite A 368	4,5	5,3...92	0,60...3,50	7,0...200	6,0...6,0
Duolite A 366	11,5	0,0...7,1	0,30...0,20	14...40	5,5...2,0
Inac 24	6,0	7,1...36	0,80...0,50	120...175	6,2...5,5
Wofatit AK 40	6,5	7,1...30	0,50...0,40	120...200	5,5...5,5

71

Clasificarea rășinilor după criteriul STE Tabelul 7.11

No. line	Denumirea rășinii	Indice STE		Observații
		C _u mval/l	I _e mval/l	
1	Duolite A 366	2736	0,18	0,44 6,7
2	Amberlite IRA 93	1380	0,20	0,44 3,0
3	Lewatit M P 62	1220	0,22	0,32 1,78
4	Relite MG 1	1880	1,40	0,44 0,59
5	Relite 4 MS	940	0,40	0,27 0,55
6	Wofatit AK 40	1880	1,50	0,40 0,49

cu o conductivitate de pînă la 120 $\mu\text{S}/\text{cm}$, la o scădere a sodiului la maximum 30 ppm, după treapta cationică, ceea ce satisface cerințele unui regim chimic corespunzător pentru cazanele de abur de presiune medie.

În lucrare s-a urmărit comportarea ionizilor în scopul utilizării lor la tratarea apei de alimentare, pentru cazanele de abur de presiune medie, instalate în regiuni cu surse de apă cu salinitate ridicată.

În acest sens au fost studiați ioniți diferiți.

S-a propus un criteriu STE de ierarhizare a ionizilor în scopul unei alegeri judicioase a acestora și s-a stabilit o schemă de tratare, care satisface cerințele impuse apei de alimentare a cazanelor de presiune medie.

7.2. Schimbul cationic în cazul apelor cu conținut ridicat de bicarbonat de sodiu

Procesele de schimb pe coloană, bucurîndu-se de similitudine nelimitată, pentru o geometrie constantă, lucrările de laborator au caracter de pilot.

S-au folosit rășini slab acide cu următoarele caracteristici generale:

- suport: rășină reticulată pe bază de acrilat,
- forma : bile
- aspect: opac, deschis,
- granulația : 0,3 ... 1,5 mm,
- greutate aparentă: 700 ... 800 g/l, umedă,
- regenerant : HCl, 2 ... 3 %,
- stabilitate la pH : tot domeniu.
- temperatură maximă : 100°C ,
- stabil la acțiuni oxidante,
- variația de volum: forma H^+ — forma ($\text{Ca}^{+2}, \text{Mg}^{+2}$) + 5 ... 10 %.

Proprietăți generale

Aceste rășini preiau din apă numai cationii, care se găsesc sub forma unor săruri ale unor acizi slabi sau ca hidroxizi. Influenții trebuie să aibe un $\text{pH} > 4$. Molecule organice mari, care conțin cationi, sînt adsorbite și desorbite practic cantitativ în procesul de regenerare.

Datele caracteristice pentru procesul de schimb cationic în condițiile de lucru experimentale sînt prezentate comparativ în tabelul 7.4.

Experiențele s-au efectuat în sistem dinamic pe coloană rotativă cu diametrul de 15 mm, secțiunea de filtrare 170 cm^2 , volumul

de masă 50000 mm³, înălțimea stratului 284 mm, raportul înălțime: diametru 18,9 ...

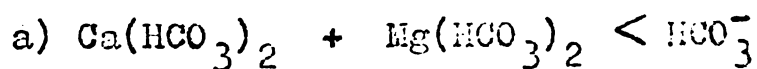
S-a folosit drept influent, apa provenită din paturi de mică adâncime, din primul strat freatic al orașului Urziceni, proba A din tabelul 7.1, cu o salinitate totală 1816,1 ppm.

Compușii posibili sînt prezentați în tabelul 7.12.

Compoziția apei brute Tabelul 7.12

Compusul	%	mval/l	ppm
Ca(HCO ₃) ₂	14,7	3,72	301,32
Mg(HCO ₃) ₂	12,5	3,16	230,68
NaHCO ₃	18,2	4,62	388,08
NaCl	27,3	6,94	405,99
Na ₂ SO ₄	25,5	6,46	458,66
Na(BiO ₃ ,NO ₃)	0,9	0,24	14,64
K(SiO ₃ ,NO ₃)	0,9	0,22	16,73
	100,0	25,36	1816,00

Se remarcă următoarele :



respectiv:

$$d_T < m \quad \text{sau} \quad m/d_T > 1$$

și în cazul de față : $m/d_T = 11,50/6,80 = 1,671$

b)

$$\frac{\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4}{\text{Ca(HCO}_3)_2 + \text{Mg(HCO}_3)_2 + \text{NaHCO}_3} > 1$$

respectiv în cazul de față :

$$\frac{6,94 + 6,46}{3,72 + 3,16 + 4,62} = 1,165$$

c)

$$\frac{\text{Na}^+ + \text{K}^+}{\text{Ca}^{+2} + \text{Mg}^{+2}} > 1 \quad \text{adică} \quad \frac{\text{Me}^+}{\text{Me}^{+2}} > 1$$

și în cazul apei noastre:

$$\frac{18,26 + 0,22}{3,72 + 3,16} = 2,686$$

Conform diagramei din fig. 4.2, pag. compoziția apei se încadrează potrivit compoziției procentuale :

$d_T=27,2\%$; $\text{Na}+\text{K}=72,9\%$; $m=45,44\%$; $-m=52,50\%$ în cercul I.

Incadrarea se poate vedea în fig 7.8.

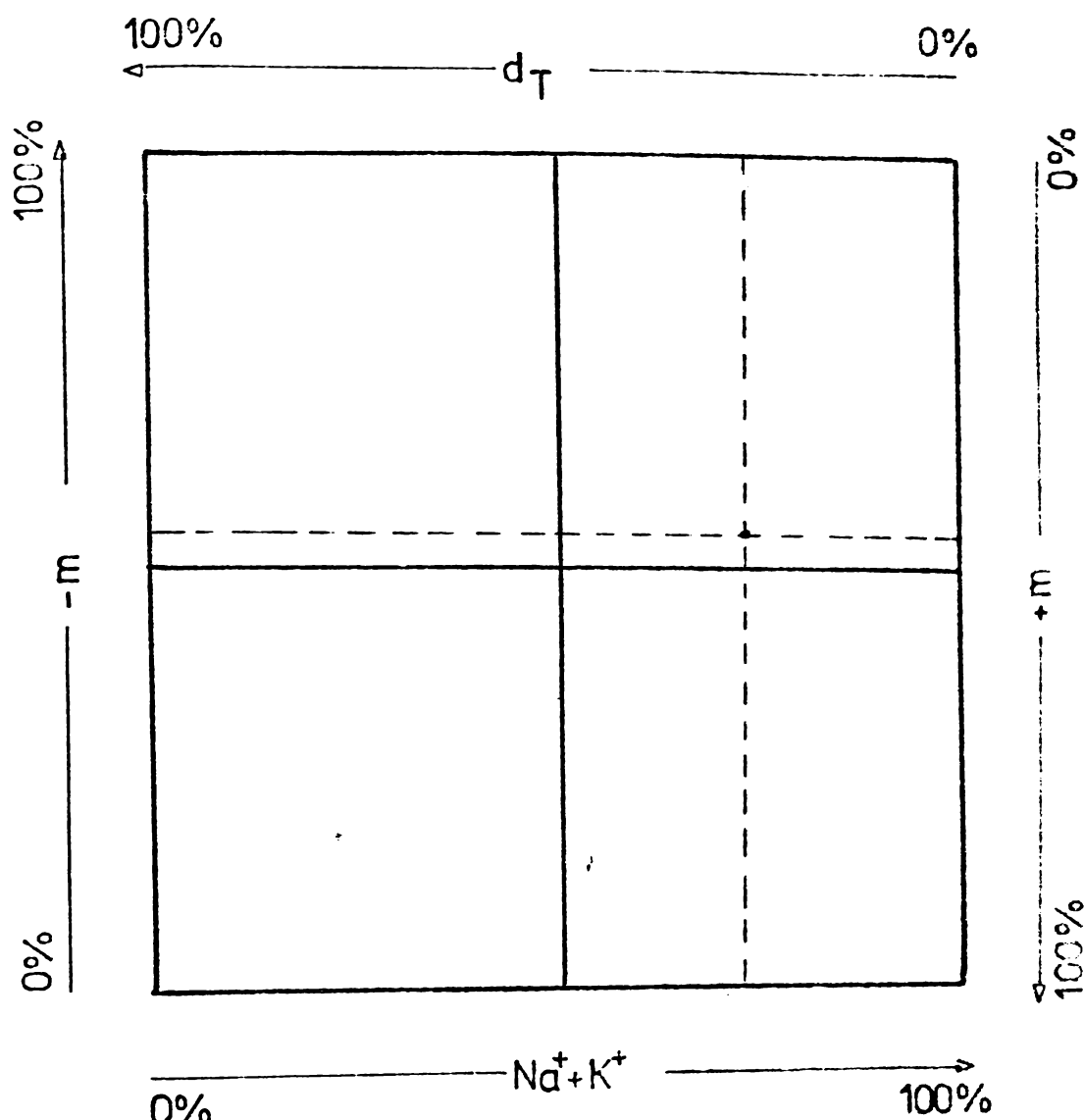


Fig7.8

Relația d_T , m , $-m$, $(Na + K)$

În caracterizarea apei se mai pot pune în evidență:

- preponderența bicarbonatului de sodiu,
- salinitatea datorită electroliților tari, $NaCl$ și $NaSO_4$ este aproape egală cu a celorlalți electroliți,
- preponderența ionilor monovalenți.

Pentru a stabili modalitățile de tratare, trebuie precizată compoziția limită admisă pentru apa de alimentare pentru categoria de cazane de care ne ocupăm [3], care sînt astfel limitate:

$Ca^{+2} + Mg^{+2}$	0,05 mval/l,
Na^+	3,2 mval/l
HCO_3^-	0,8 mval/l
$Cl^- + SO_4^{-2}$	2,4 mval/l
SiO_3^{-2}	13 ppm

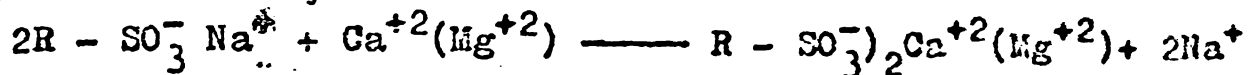
În scopul aducerii probei de apă la aceste condiții sînt necesare:

1. dedurizarea; reducerea durității de la 6,88 la 0,05 mval/l,
2. decarbonatarea; reducerea alcalinității m de la 11,50 la 0,8 mval/l,
3. demineralizarea; reducerea conținutului de anioni tari, respectiv aciditatea -m de la 13,40 la 2,4 mval/l.

Pentru realizarea condițiilor impuse apelor de alimentarea cazanelor se aplică diferite procedee de care ne vom ocupa în continuare:

1) Dedurizare

a. schimb ionic; respectiv înlocuirea ionilor durității, ionii Ca^{+2} și Mg^{+2} , cu ioni Na^{+} , folosind un cationit puternic acid, conform reacției:

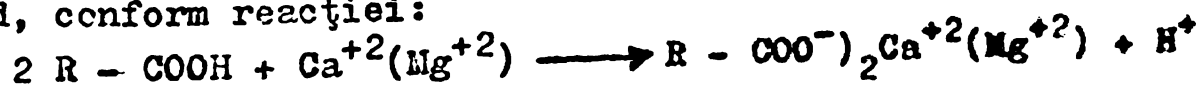


ale cărui săruri se mențin în soluție, în condițiile, care domnesc în circuitul termic al cazanelor de abur. Această metodă rezolvă numai condiția 1., adică reducerea durității, deoarece apa tratată în acest fel va prezenta următoarea balanță ionică:

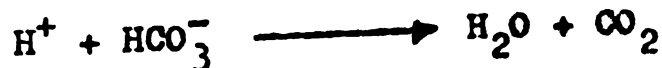
$Ca^{+2} + Mg^{+2}$	0,05 mval/l	1,0 ppm
Na^{+}	25,31 mval/l	582,1
Cationi	25,36 mval/l	583,1 ppm
HCO_3^-	11,50 mval/l	701,5 ppm
Cl^-	6,94 mval/l	246,4 ppm
SO_4^{2-}	6,46 mval/l	310,1 ppm
SiO_3^{2-}, NO_3^-	0,46 mval/l	17,0 ppm
Anioni	25,36 mval/l	1275,0 ppm

din care reiese că alcalinitatea m este mai mare decât 0,8 mval/l și salinitatea acizilor tari mai mare de 2,4 mval/l.

b. schimb ionic; respectiv înlocuirea ionilor de Ca^{+2} și Mg^{+2} , legați de anionul HCO_3^- , cu protoni, folosind un cationit slab acid, conform reacției:



și



ajungându-se la balanța:

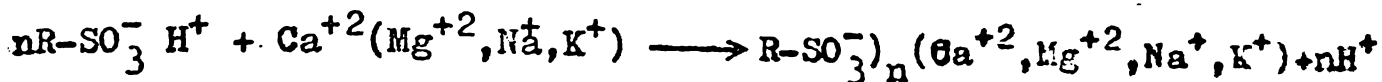
$Ca^{+2} + Mg^{+2}$	0,05 mval/l	1,0 ppm	Cl^-	6,94	246,4
Na^{+}	18,26	420,0	SO_4^{2-}	6,46	310,1
K^{+}	0,22	8,8	NO_3^-, SiO_3^{2-}	0,40	17,0

Așa cum se poate observa, cu toate că reprezintă o metodă cu eficiență ridicată, randamentul de regenerare apropiindu-se de cel teoretic, apa nu satisface condițiile optime.

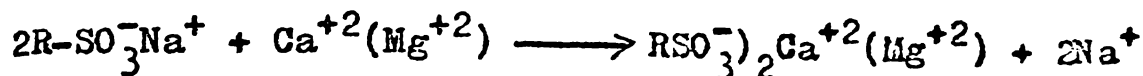
Asupra acestei metode se va insista pentru optimizarea ei.

c. schimb ionic; respectiv folosirea sistemului cu curenți parțiali, folosind un cationic puternic acid sub două forme: forma H și forma Na, având loc reacțiile:

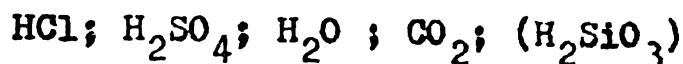
- filtrul H



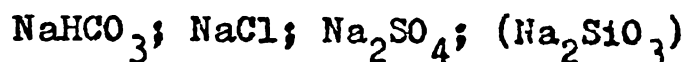
- filtrul Na



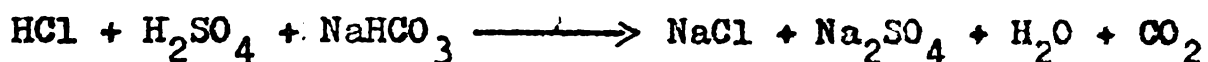
Din filtrul cu cationit sub forma H rezultă compuşii:



din filtrul cu cationit sub forma Na vor rezulta:



și în final are loc reacția:



Cei doi curenți parțiali, trebuie astfel echilibrați ca în efluentul rezultat din amestecul celor doi să se mai păstreze o alcalinitate de siguranță de cca 0,5 mval/l, obținând balanța:

	mval/l	ppm		mval/l	ppm
Ca ⁺² , Mg ⁺²	0,05	1,0	HCO ₃ ⁻	0,50	30,5
Na ⁺	14,31	329,1	Cl ⁻	6,94	246,4
			SO ₄ ⁻²	6,46	310,1
			SiO ₃ ⁻² , NO ₃ ⁻	0,46	17,0

Total	14,36	330,1	14,36	604,0
-------	-------	-------	-------	-------

Curentul care trece prin filtrul cu cationit sub forma H va avea participarea de:

$$X.(Cl^- + SO_4^{-2} - 0,5) = (HCO_3^-) \cdot (1 - X) \quad (84)$$

$$X.(6,94 + 6,46 - 0,5) = 11,50 \cdot (1 - X)$$

și X = 0,47.

Adică 47 % este debitul prin filtrul echipat cu cationit sub forma H și 53 % prin filtrul cu cationit de forma Na.

Pe lângă dificultățile tehnice, adică o reglare a celor doi curenți, procesul necesită cantități mari de acid, randamentul de regenerare fiind de numai 30 %.

Alte procedee nu au mai fost luate în considerare, ele ne mai prezentând interes.

Cele trei procedee studiate mai sus nu pot furniza apă im-
pusă alimentării cazanelor considerate. Ele ar putea satisface

S-a studiat în continuare, o apă provenind tot din puțuri de adâncime, din regiunea de su-vest a țării și avînd compoziția prezentată în tabelul 7.13.

Apa de adâncime (proba II) Tabelul 7.13					
	mval/l	ppm		mval/l	ppm
Ca ⁺²	2,0	40,0	HCO ₃ ⁻	12,0	732,0
Mg ⁺²	0,3	3,6	Cl ⁻	0,3	10,7
Na ⁺ + K ⁺	10,8	248,4	SO ₄ ⁻²	0,1	4,8
			SiO ₃ ⁻²	0,7	27,3
Total	13,1	292,0	Total	13,1	774,8

salinitatea totală 1066,8 ppm.

Repartizarea pe compuși se prezintă conform tabelului 7.14

Compoziția apei brute Tabelul 7.14			
Compusul	mval/l	ppm	%
Ca(HCO ₃) ₂	2,0	162,7	15,2
Mg(HCO ₃) ₂	0,3	21,9	2,1
NaHCO ₃	9,7	814,8	76,4
NaCl	0,3	17,6	1,6
Na ₂ SO ₄	0,1	7,1	0,7
Na ₂ SiO ₃	0,7	42,7	4,0
Total	13,1	1066,8	100,0

Caracterizînd apa, din punct de vedere al factorilor influenți, conform schimbului ionic, se obține:

a) $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{HCO}_3)_2 < \text{HCO}_3^-$ sau $d_p < m$ fie m/d_p 1 respectiv:

$$\frac{12,0}{2,3} = 5,217$$

b)

$$\frac{\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4}{\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{HCO}_3)_2 + \text{NaHCO}_3} < 1$$

respectiv :

$$\frac{0,3 + 0,1}{2,0 + 0,3 + 9,7} = 0,033$$

c)

$$\frac{\text{Na}^+ + \text{K}^+}{\text{Ca}^{+2} + \text{Mg}^{+2}} > 1$$

respectiv

$$\frac{10,8}{2,3} = 4,695$$

În comparație cu prima probă de apă studiată (proba A tabelul 7.1.) pe care o vom nota în continuare cu proba I, valorile se prezintă astfel:

Criteriu	proba I	proba II
a)	1,671	5,217
b)	1,165	0,033
c)	2,686	4,695

Introducând aceste valori într-o diagramă, în relație cu cele optime pentru un schimb ionic se obține pentru criteriul a) reprezentarea din fig. 7.9. În această figură se poate vedea depărtarea probei II de optimum schimbului ionic.

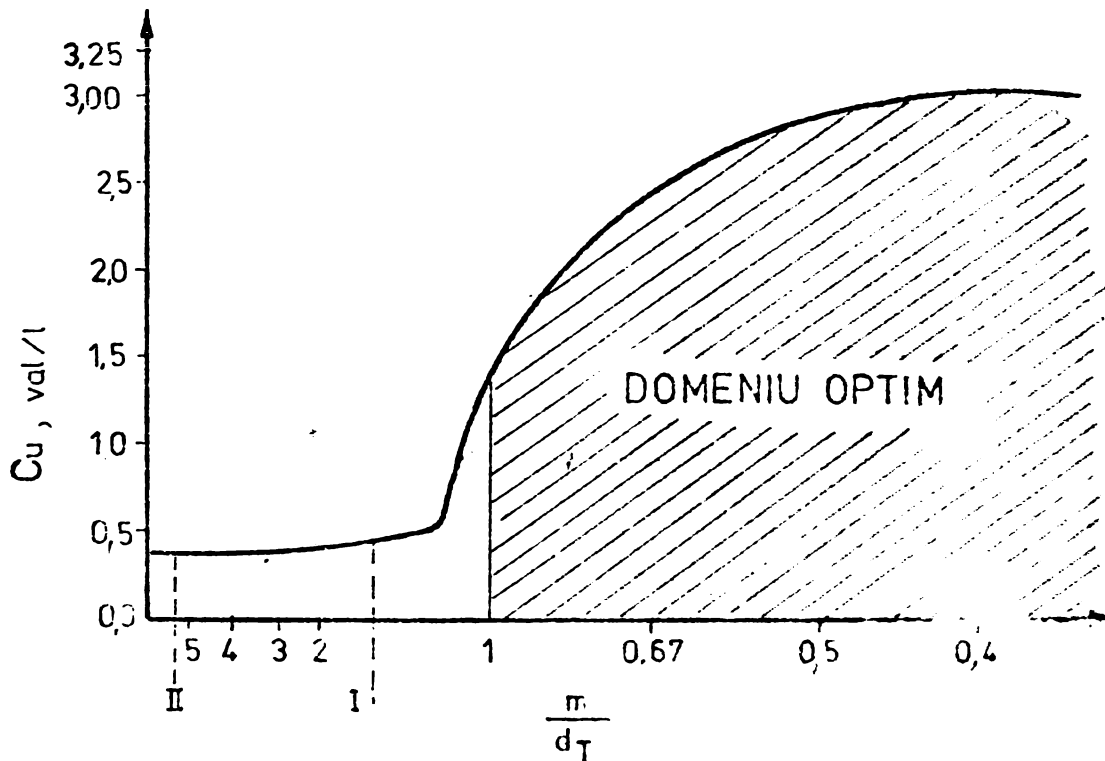


Fig 7.9

Variația capacității de schimb a cationiților slab acizi funcție de criteriul a)

Pentru criteriul b) s-a procedat la reprezentarea din fig. 7.10, din care rezultă că prezența electroliților tari (NaCl și Na₂SO₄) are drept o creștere a capacității utile de schimb.

Cel de al treilea criteriu nu are efecte sensibile, în cazul folosirii cationiților slab acizi.

În același mod se vor studia metodele de tratare ale probei II.

2.a. dedurizare prin schimb ionic cu cationți puternic acizi în ciclul Na⁺, se obține un efluent cu compoziția :

mval/l		mval/l	
Ca ²⁺ +Mg ²⁺	0,05	HCO ₃ ⁻	12,0
Na ⁺	13,05	Cl ⁻	0,3
		SO ₄ ⁻²	0,1
		SiO ₃ ⁻²	0,7
	13,1		13,1

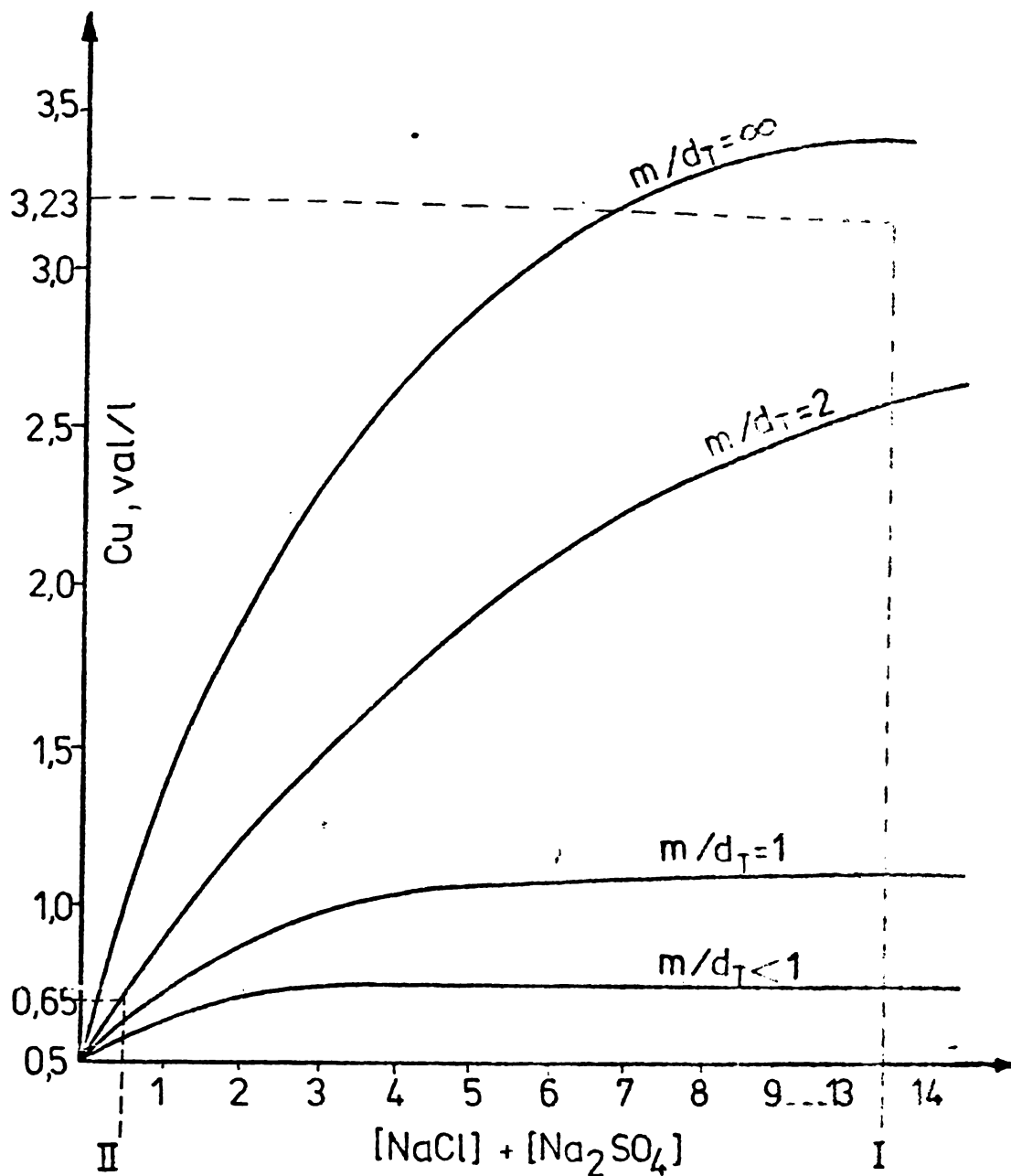


Fig 7.10

Dependența capacității utile de schimb de raportul m/d_T

ceea ce nu satisface condițiilor impuse.

2.b. decarbonatarea, folosind un cationit slab acid, în care se obține un efluent cu compoziția :

	mval/l		mval/l
Ca^{+2}, Mg^{+2}	0,05	HCO_3^-	9,7
Na^+	10,05	Cl^-	0,3
		SO_4^{-2}	0,1
	10,1		10,1

Compoziția apei tratate, necorespunzând din punct de vedere al alcalinității, această tratare singură nu poate fi aplicată.

2.c. dedurizare - decarbonatarea în sistemul NaCl - Ca^{+2}, Mg^{+2} ralel, unde se obține un efluent cu compoziția:

	mval/l		mval/l
Ca^{+2}, Mg^{+2}	0,05	HCO_3^-	0,50
Na^+	0,65	$Cl^- + SO_4^{-2}$	0,40

rezultă deci un efluent cu o salinitate de $0,9 \text{ mval/l}$.

Această compoziție corespunde cerințelor impuse, dar prezintă dezavantajele menționate mai înainte, printre care în primul rând consumul mare de acid pentru regenerare.

Debitul care trebuie să treacă prin filtrul cu cationit sub forma H este :

$$(0,1 + 0,3) \cdot X = 12 (1 - X) \quad \text{și } X = 0,967$$

adică debitul prin filtrul H este practic integral (96,7 %).

Comparativ cu filtrul echipat cu masă cationică slab acidă, care avea un randament de regenerare de cca 80 %, în cazul cationitului puternic acid randamentul de regenerare este de numai 40 %.

În cele ce urmează se vor prezenta încercările efectuate și rezultatele obținute pentru optimizarea procesului de tratare.

Reamintim pe scurt caracteristicile cationiților slab acizi. Deoarece asupra cationiților slab acizi s-au îndreptat încercările noastre, reamintim pe scurt proprietățile caracteristice ale acestora:

- 1 - grupe active slab disociate - COOH,
- 2 - necesar de regenerant aproape de cel teoretic (110%),

Obiectivul principal al încercărilor a constat în găsirea influențelor de mărire a gradului de disociere a grupelor active.

Cationiții slab acizi au drept grupă activă, grupa carboxilică, adică o grupă slab disociată, care este mult influențată de compoziția apei influente.

Folosirea cationiților slab acizi, ca de altfel a ioniților slabi în general, se bazează pe avantajele pe care le prezintă aceștia și anume :

- consum de regenerant redus,
- salinitatea redusă a apelor uzate de la regenerare,
- ușurarea operației de neutralizare a apelor uzate de la regenerare.

În cele ce urmează ne vom limita la comportarea cationiților slab acizi în procesul de decarbonatarea apei.

Disocierea redusă a grupelor funcționale -COOH este de fapt factorul determinant al cineticii procesului de schimb, care are loc la decarbonatarea apei brute. Randamentul unui ciclu, perioada între două regenerări, este determinat de condițiile de la sfârșitul ciclului - scăpările de ioni (leakage). Aceste condiții sînt dependente de forma pe care o întîlnește frontul de epuizare în stratul de schimbător pe care-l percolează în filtru. Dacă debitul și sarcinile ionice au valori definite, forma stratului de schimbător este condiționată de cinetica proprie schimbătorului.

bătorului. Cu cât aspectul frontului de schimb ionic apare mai difuz, cu atât mai repede apar condițiile sfîrșitului de ciclu. Ca urmare în amonte de frontul de schimb, rămîn în masa ionitului numeroase grupări funcționale neutilizate în procesul de schimb. Cinetica de schimb fiind limitată de gradul de disociere redus al grupelor carboxilice, aspectul frontului de schimb este puternic influențat și deci și performanțele de funcționare sînt de asemenea influențate.

Rezultă că la caracteristici egale pentru apa de tratat și apa tratată, capacitatea de schimb are o importanță determinantă asupra duratei active a ciclului.

Pentru durate egale ale ciclului activ, capacitatea utilă crește în general cu creșterea salinității apei tratate.

Comportamentul acesta se clasifică funcție de următoarele situații :

- o durată mare a ciclului activ, face ca afinitatea pentru schimb a grupărilor carboxilice rămase încă în forma hidrogen, amonte de frontul de schimb să fie mai redusă și deci și capacitatea de schimb realizată este mai mică,

- o creștere a salinității apei de tratat conduce la mărirea constantei de disociere:

$$K = \frac{\overline{m_{COO}} \cdot \overline{m_H}}{\overline{m_{COOH}}} \quad (87)$$

unde :

K = constanta de disociere,

$\overline{m_{COO}}$ = fracția molară a radicalului - COO, în schimbător,

$\overline{m_H}$ = fracția molară a ionilor de hidrogen, în schimbător,

$\overline{m_{COOH}}$ = conținutul total de grupe active, în schimbător.

Creșterea constantei de disociere înseamnă o diminuare a pK-ului, adică logaritmul cu semn negativ al constantei K din formula (87):

$$pK = \overline{pH} + \lg \frac{\overline{m_{COOH}}}{\overline{m_{COO}^-}} \quad (88)$$

Pentru o diferență: $pK - \overline{pH} = 1$, fracția de grupe active nedisociate este de 10 ori mai mare, decît fracția de grupe disociate. Ca condiție de lucru pentru schimbătorii slab acizi ar fi inegalitatea [6] :

$$\overline{pH} > pK \quad (89)$$

Această relație este neadecuată scopului practic, deoarece nu se cunpște pH-ul din interiorul schimbătorului. În niciun caz nu poate fi egal cu pH-ul soluției, deoarece rîd rîd rîd

tabilirea unui echilibru perfect (adică la epuizare), nu se atinge o distribuție omogenă a ionilor. Dependența capacității de schimb este mult mai complexă, decât cea din relația (88).

Se poate recurge la relația de echilibru a lui Donnan :

$$\overline{a_H \cdot a_A} = a_H \cdot a_A \quad (90)$$

în care :

$\overline{a_H}$ = activitatea ionilor de hidrogen în schimbător,

$\overline{a_A}$ = activitatea anionilor în schimbător,

a_H și a_A au aceleași semnificații în soluție.

Din relația (90) se deduce :

$$\overline{pH} = pH - \lg \frac{a_A}{\overline{a_A}}$$

Dacă în apă avem o concentrație mare de anioni și deci a_A , $\overline{a_A}$, atunci pH-ul în interiorul schimbătorului va fi mai mic, decât cel din soluție și deci este satisfăcută condiția din relația (89) adică $\overline{pH} < pK$.

Din măsurătorile efectuate se constată că disocierea este redusă în schimbătorii slab acizi :

$$K = 10^{-4} \dots 10^{-6}$$

adică

$$pK = 4 \dots 6$$

și înlocuind în relația (88) obținem :

$$4 = \overline{pH} + \lg \frac{\overline{m_{COOH}}}{\overline{m_{COO^-}}} = 6 + \lg \frac{1}{10^2} = 4$$

și

$$6 = 7 + \lg \frac{1}{10} = 6$$

ceea ce confirmă ipoteza teoretică.

Pentru a avea o concentrație mare de anioni în apă este nevoie ca apa să aibe o salinitate mare.

Efectul salinității asupra capacității utile de schimb se poate urmări în fig.7.11 [55].

Influența conținutului săsurilor de sodiu ai acizilor tari ($NaCl$ și Na_2SO_4) se manifestă cel mai puternic în cazul apelor cu raportul d_T/m subunitar, ceea ce este cazul probei de apă I, cu care s-au efectuat încercările ($d_T/m = 6,88/11,50 = 0,60$).

Incercările s-au efectuat pe coloane de 15 mm diametru, folosind un volum de masă de 50 cm³. Regenerarea s-a efectuat cu HCl , la un nivel de 1,6 ... 2,0 ori necesarul teoretic, deci la valori care depășesc pe cele uzuale.

Acest nivel de regenerare a fost folosit pentru a stabili dacă acest cationit poate prelua o parte din funcționalitatea co-

acid, care în orice caz are un randament de regenerare mai scăzut.

În efluent s-au determinat valorile pentru concentrațiile ionilor Ca^{+2} , Mg^{+2} și Na^{+} . De asemenea s-a determinat alcalinitatea respectiv aciditatea față de metiloranj.

Din examinarea rezultatelor reese că în timpul încercărilor sintetizate în tabelul 7.15, toate rășinile supuse acestor încercări au capacități utile mari, la randamente de regenerare mai reduse, dar plasate în limite economice 0,5 ... 0,67.

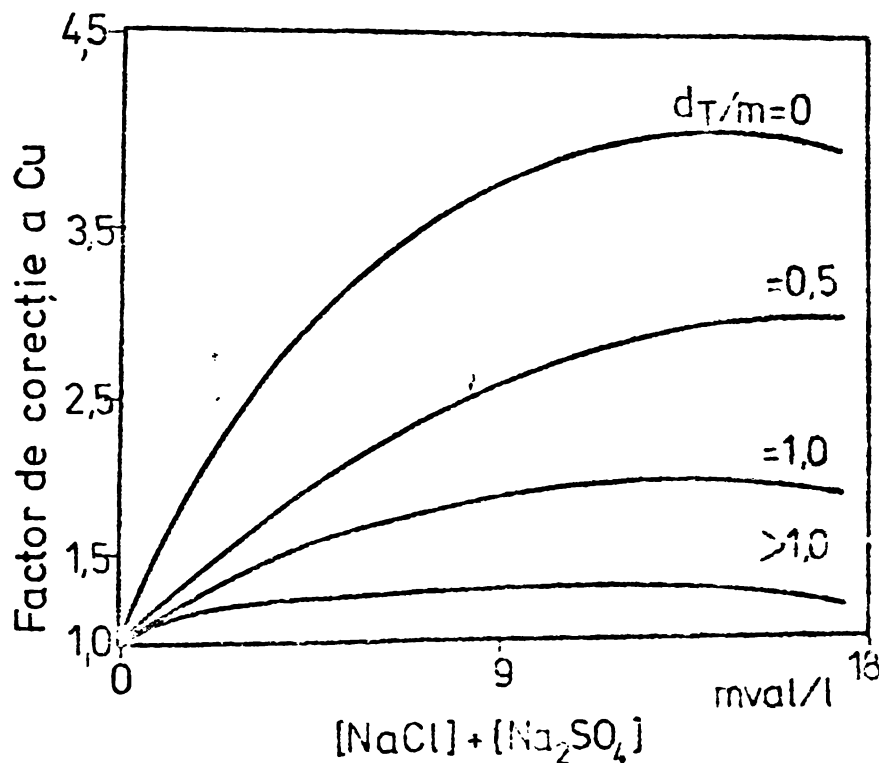


Fig7.11

Variația capacității de schimb cu salinitatea apei

Aceste rezultate permit considerarea unor coloane, echipate cu cationit slab acid, ca prim etaj, într-un lanț de demineralizare.

Rezultatele încercărilor cu cationiți slab acizi Tabelul 7.15

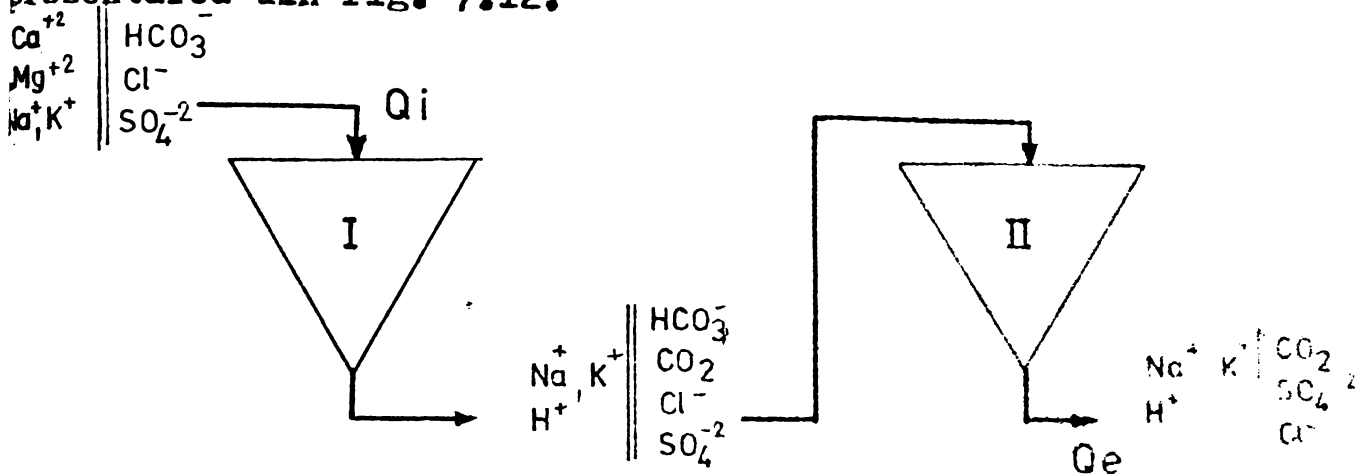
proba (conform tabelului 7.3)	- m inițial mval/l	+ m final mval/l	Efluent vol/vol	Capacitatea utilă mval/l
A	13,00	0,20	240	4458
B	13,66	0,90	240	4026
C	12,96	1,20	240	3977
D	12,94	0,60	240	4541
E	13,42	1,40	240	4634
F	13,42	1,40	240	4684

Pentru a apărea stabili randamentul total al cuplajului:

schimbător slab acid - schimbător puternic acid am elaborat un calcul pe o instalație modulată. În acest scop pentru o similitudine apropiată de 1, s-a considerat un volum modulată cu capacitate utilă de 1000 val, atât pentru cationitul slab acid, cât și pentru cel puternic acid. Acest volum, mai departe, este considerat un corp cilindric de o geometrie, adică un raport înălțime:diametru care să satisfacă :

- viteza de percolare 10 m/h
- timpul de contact 10 h^{-1} .

Aplicând acești doi moduli la tratarea apei (proba I) și aplicând bilanțul de ioni și transferul de materie se obține reprezentarea din fig. 7.12.



I modul slab acid

II modul puternic acid

Qi=debit influent ; Qe=debit efluent

Fig.7.12

Schema de tratare în două trepée modulate

Așa cum rezultă din fig 7.12 există numai o schimbare calitativă, deoarece $Q_i = Q_e$, compozițiile apelor tratate, comparativ cu cea a apei brute prezentându-se ca în tabelul 7.16.

Variația compoziției apei tratate (mval/l) Tabel 7.16

Ioni	Apa brută	Apa după I	Apa după II
Ca ⁺²	3,72	-	-
Mg ⁺²	3,16	-	-
Na ⁺ + K ⁺	18,38	14,06	0,20
H ⁺	-	-	13,66
Total	25,36	14,06	13,86
=====			
HCO ₃ ⁻	11,50	0,20	-
Cl ⁻	6,94	6,94	6,94
SO ₄ ⁻²	6,46	6,46	6,46
SiO ₃ ⁻²	0,46	0,46	0,46
CO ₂	-	11,30	11,50
Total	25,36	14,06	13,86

In acest fel balanța ionică se prezintă astfel:

$$Q_i \times I_i = Q_e (I_e + H_2O) \quad (91)$$

și deoarece :

$$Q_i = Q_e \quad \text{și} \quad I_i = I_e + H_2O$$

unde :

I_i = este sarcina ionică a influentului, 25,36 mval/l,

I_e = sarcina ionică a efluentului, 13,86 mval/l,

H_2O = apa rezultată din schimbul ionic și :

$$H_2O = I_i - I_e = 25,36 - 13,86 = 11,50 \text{ mval/l}$$

se observă că apa rezultată, corespunde cantitativ cu conținutul de ioni HCO_3^- din influent, respectiv cu conținutul de CO_2 , care într-o soluție de pH sub 4,5 se consideră total liber.

Modulul I cu grupe active $-COOH$ va putea trata o cantitate de apă de :

$$\frac{1000}{\sum(I_i - I_e)}, \text{ m}^3 \quad (92)$$

în care :

I_i = sarcina ionică specifică a influentului, val/m³

I_e = idem a efluentului, val/m³,

1000 = capacitatea modului, val,

și deci în cazul modului I :

$$\frac{1000}{11,50 - 0,20} = 88,5 \text{ m}^3$$

Modulul II cu grupe active $-SO_3H$ va putea trata o cantitate de apă de :

$$\frac{1000}{14,06 - 0,20} = 72,2 \text{ m}^3$$

Rezultă că cele două module, în cazul compoziției apei luate în cercetare, sînt echilibrate.

Avînd în vedere că viteza de percolare este 10 m/h și timpul de contact 10 h⁻¹, rezultă o suprafață de percolare de :

$$S = \frac{10 \cdot \text{m}^3}{\text{m}^3 \cdot \text{h}} \cdot \frac{\text{h}}{10 \text{ m}} = 1 \text{ m}^2$$

și deci $Q = 1 \text{ m}^2 \times 10 \text{ m/h} = 10 \text{ m}^3/\text{h}$ ceea ce conduce la ciclurile:

- modulul I 88,5 m³ : 10 m³/h = 8,85 ore

- modulul II 72,2 m³ : 10 m³/h = 7,22 ore

Pentru realizarea practică a unei instalații va fi convenabil să se lucreze cu mai multe module, multipli ai acestora, cel mai utilizat multiplu fiind 3, adică care ajunge la un ciclu activ de 24 ore.

Aplicînd mai departe același raționament pentru proba II, transferul de materie este valabil cu cel din tabelul 7.17.

Variația compoziției apei tratate (mval/l) Tabelul 7.17

Ioni	Apa brută	Apa după I	Apa după II
Ca ⁺²	2,0	-	-
Mg ⁺²	0,3	-	-
Na ⁺ , K ⁺	10,8	1,3	0,2
H ⁺	-	-	0,9
Total	13,1	1,3	1,1
HCO ₃ ⁻	12,0	0,2	-
Cl ⁻	0,3	0,3	0,3
SO ₄ ⁻²	0,1	0,1	0,1
SiO ₃ ⁻²	0,7	0,7	0,7
CO ₂	-	11,8	11,8
Total	13,1	1,3	1,3

Ca și în cazul probei I există relația (91), care exprimă balanța :

$$Q_1 \times I_1 = Q_e (I_e + H_2O) ; I_1 = I_e + H_2O$$

și $H_2O = I_1 - I_e = 13,1 - 1,1 = 12,0$ val/l
adică o cantitate egală cu cantitatea de bicarbonați distruși.

Modulul I cu grupe active -COOH va putea trata o cantitate de apă :

$$\frac{1000}{\sum (I_1 - I_e)} = \frac{1000}{12,0 - 0,2} = 84,7 \text{ m}^3$$

iar în cazul modulului cu grupe active -SO₃H :

$$\frac{1000}{\sum (I_1 - I_e)} = \frac{1000}{1,3 - 0,1} = 909 \text{ m}^3 .$$

În cazul acestei probe cele două module nu mai sînt echilibrate, cel de al doilea modul apărînd ca un filtru de finisare.

Acest fapt se datorește raportului :

$$\frac{HCO_3^-}{SO_4^{-2} + Cl^- + SiO_3^{-2}} = \frac{12,0}{1,1} = 10,90$$

ca și raportul valorilor referitoare la volumele tratate:

$$\frac{909}{84,7} = 10,75$$

și ar apărea ca necesar o echilibrare a celor două module.

Încadrînd caracteristicile compoziționale ale acestei ape în diagramele din fig 7.11 se obține, așa cum se poate vedea în

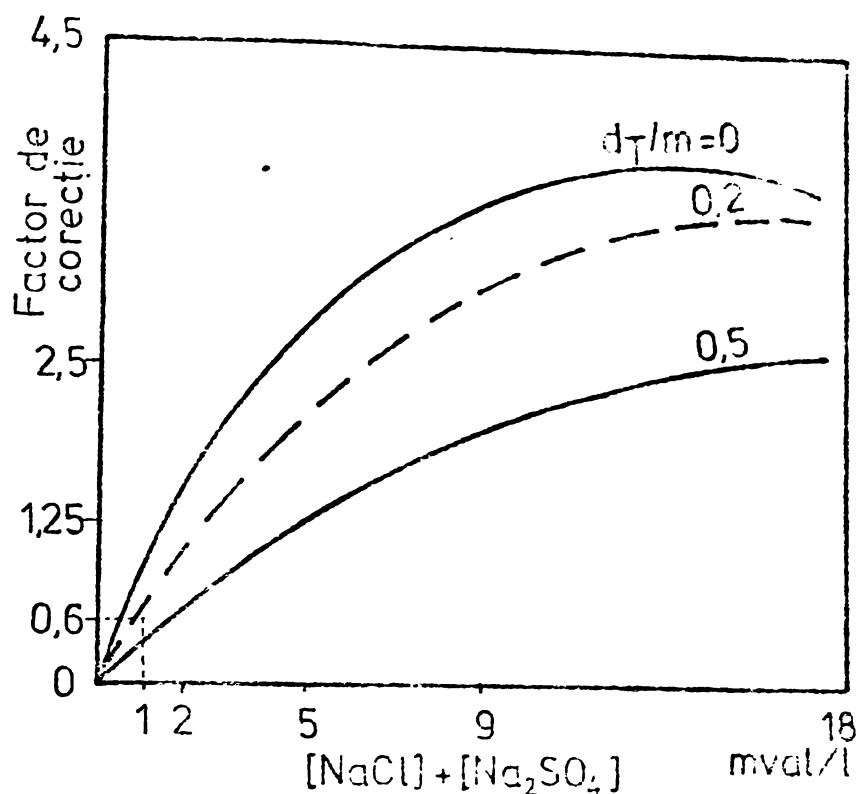


Fig. 7.13

Incadrarea rezultatelor în diagrama de capacitate

In acest fel se imobilizează o cantitate de masă schimbătoare de ioni în filtre supra-dimensionate

Pentru mărirea capacității utile de schimb ionic a cationiților slab acizi și deci a eficienței tratării apelor alcaline ne-am îndreptat cercetările în două direcții și anume:

Varianta R - îmbunătățirea raportului d_T/m prin recircularea parțială a apelor reziduale de la procesul de regenerare;

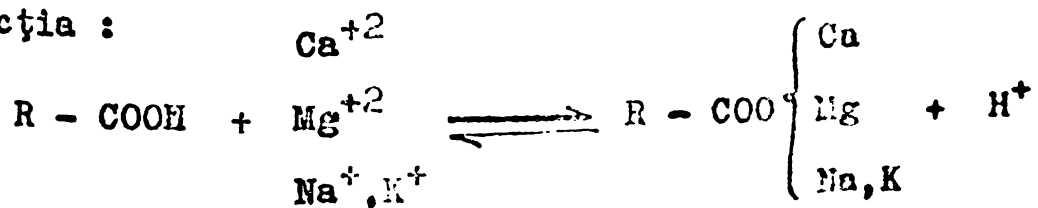
Varianta T - îmbunătățirea raportului d_T/m prin temporizarea pe etape a ciclului.

Varianta R

In desfășurarea procesului de schimb ionic pe coloană apar fazele distincte : epuizarea și condiționarea colcanței.

Transpunînd acest proces în bilanțurile de materiale pentru fiecare fază se obține :

- la epuizare, folosind compoziția echivalentă, are loc reacția :



Mechanism în cazul regenerării; bilanțul ionic susamintit reprezintă compoziția medie de la efluenții de la regenerare și spălare.

Balanța diferiților efluenți și influenți în diferitele faze ale procesului se prezintă astfel :

un model de ...

observă în tabelul 7.18 se folosește numai 40 % , are posibilitatea să trateze :

Epuizare - Bilanțul ionic , mval/l

Tabelul 7.18

Ionul	Influent	Masa ionică	Efluent
Ca ⁺²	2,0	2,0	-
Mg ⁺²	0,3	0,3	-
Na ⁺ ,K ⁺	10,8	4,3	6,5
cationi	13,1	6,6	6,5
HCO ₃ ⁻	12,0	-	5,4
Cl ⁻	0,3	-	0,3
SO ₄ ⁻²	0,1	-	0,1
SiO ₃ ⁻²	0,7	-	0,7
anioni	13,1	-	6,5
CO ₂ [#]	-	-	6,6
H ⁺	-	6,5	-

Regenerare - Bilanțul ionic , mval/l

Tabelul 7.19

Ionul	Influent	Masa ionică	Efluent
Ca ⁺²	2,0	-	148,6
Mg ⁺²	0,3	-	24,8
Na ⁺ ,K ⁺	10,8	-	322,0
H ⁺	535,9	482,3	53,6
cationi	549,0	482,3	549,0
HCO ₃ ⁻	-	-	-
Cl ⁻	548,2	-	548,2
SO ₄ ⁻²	0,1	-	0,1
SiO ₃ ⁻²	0,7	-	0,7
Anioni	549,0		549,0
R - COOH		482,3	

$$\frac{1000 \text{ val} \times 0,4}{(13,1 - 6,5) \text{ val/m}^3} = 60,6 \text{ m}^3$$

Pentru regenerare , admitînd un randament de 1:1,1 este

nevoie de o cantitate de acid de :

$400 \text{ val} \times 36,5 \text{ g/val} \times 1,1 = 16063 \text{ g} = 16,063 \text{ kg}$
transous în soluție de 2 % revine la 803 litri HCl de 2 %.

La aceasta se adaugă și apa de spălare, considerând un necesar de spălare de 8 vol/vol. În aceste condiții volumul total al apelor reziduale de la regenerare și spălare, în ipoteza că volumul de lichid în coloană nu variază, va fi :

$$V_r = \frac{1}{C_u} \times 1000 \times 8 \quad \text{litri} \quad (93)$$

în care :

V_r = volumul apelor reziduale de la regenerare, litri,

C_u = capacitate utilă de schimb, val/l

și înlocuind cu cifrele considerate :

$$803 + \frac{1}{1,6} \times 1000 \times 8 = 5803 \text{ litri}$$

Acest volum conține excesul de reactiv de regenerare :

$$400 \text{ val} \times 36,5 \text{ g/val} \times 0,1 = 1460 \text{ g HCl}$$

Presupunând că prin îmbunătățirea compoziției influentului se exploatează întreaga capacitate de 1000 val, atunci vom avea un volum de ape reziduale de :

$1000 \times 36,5 \times 1,1 = 40150 \text{ g HCl}$ sau în soluție 2% 2007,5 litri și cu apele de spălare :

$$2007,5 + \frac{1000}{1,6} \times 1000 \times 8 = 7007,5 \text{ litri}$$

aceste ape conțin : 1000 val : CaCl_2 ; MgCl_2 și NaCl

și excesul de acid :

$$\frac{3650 \text{ g}}{36,5 \text{ g/val}} = 100 \text{ val}$$

Aceste ape vor avea compoziția :

Cationi	%	val	Anioni	%	val
Ca^{+2}	27,5	302,5	SiO_3^{-2}	0,08	0,7
Mg^{+2}	4,2	46,2	SO_4^{-2}	0,02	0,1
			Cl^-	99,9	1099,2
H^+	9,1	100,1	-	-	-
	100,0	1100,0		100,0	1100

Dacă distribuim acești 7007,5 litri, de compoziția de mai sus, pe cei 84700 litri, care se tratează într-un ciclu vom avea o compoziție medie de :

$$Q_r I_r + Q_b I_b = Q_a I_a$$

$$7007,5 I_r + 84700 I_b = 91707,5 I_a$$

unde :

$$I_a = \frac{7007,5 I_r + 84700 I_b}{91707,5}$$

și aplicînd în cazul fiecărui ion se obține :

$$Ca^{+2} = \frac{7007,5 \cdot 302,5 + 84700 \cdot 2,0}{91707,5} = 24,96 \text{ mval/l}$$

ceea ce dă o salinitate prea mare.

Se recurge la un adaos numai de 3000 litri și se obține:

$$Ca^{+2} = \frac{1076900}{87700} = 12,27 \text{ mval/l} \quad (94)$$

$$Mg^{+2} = 1,87 \text{ mval/l} \quad (95)$$

$$Na^+ = 32,7 \text{ mval/l} \quad (96)$$

$$HCO_3^- = 8,16 \text{ mval/l} \quad (97)$$

$$Cl^- = 37,89 \text{ mval/l} \quad (98)$$

$$SO_4^{2-} = 0,1 \text{ mval/l}$$

$$SiO_3^{2-} = 0,7 \text{ mval/l}$$

Balanța ionică pentru acest caz se va prezenta astfel:

Balanța ionică pentru 3000 litri adaos

Cationi	mval/l	Anioni	mval/l
Ca ⁺²	12,27	HCO ₃ ⁻	8,16
Mg ⁺²	1,87	Cl ⁻	37,89
Na ⁺	32,7	SO ₄ ⁻²	0,10
		SiO ₃ ⁻²	0,70
Total	46,85		46,85

Se observă îmbunătățirea compoziției și anume :

$$\frac{m}{d_T} = \frac{8,16}{12,27 + 1,87} = 0,577 .$$

La un adaos de 2000 litri se obține balanța:

Balanța ionică pentru 2000 litri adaos

Ca ⁺²	8,93 mval/l	HCO ₃ ⁻	9,41 mval/l
Mg ⁺²	1,35 mval/l	Cl ⁻	25,64 mval/l
Na ⁺	25,57 mval/l	SO ₄ ⁻²	0,1 mval/l
		SiO ₃ ⁻²	0,7 mval/l

și raportul îmbunătățit :

$$\frac{m}{d_T} = \frac{9,41}{10,28} = 0,92 \text{ față de } \frac{12,0}{2,3} = 5,22 .$$

De asemenea conținutul de electroliti tari crește:

$$\frac{Cl^- + SO_4^{2-}}{\text{anioni}} = \frac{25,74}{35,85} = 0,72 \text{ față de } \frac{0,4}{13,1} = 0,03$$

Transpunând aceste rezultate se obține diagrama din fig. 7.14, în care se poate vedea că capacitatea modului este exploatată integral.

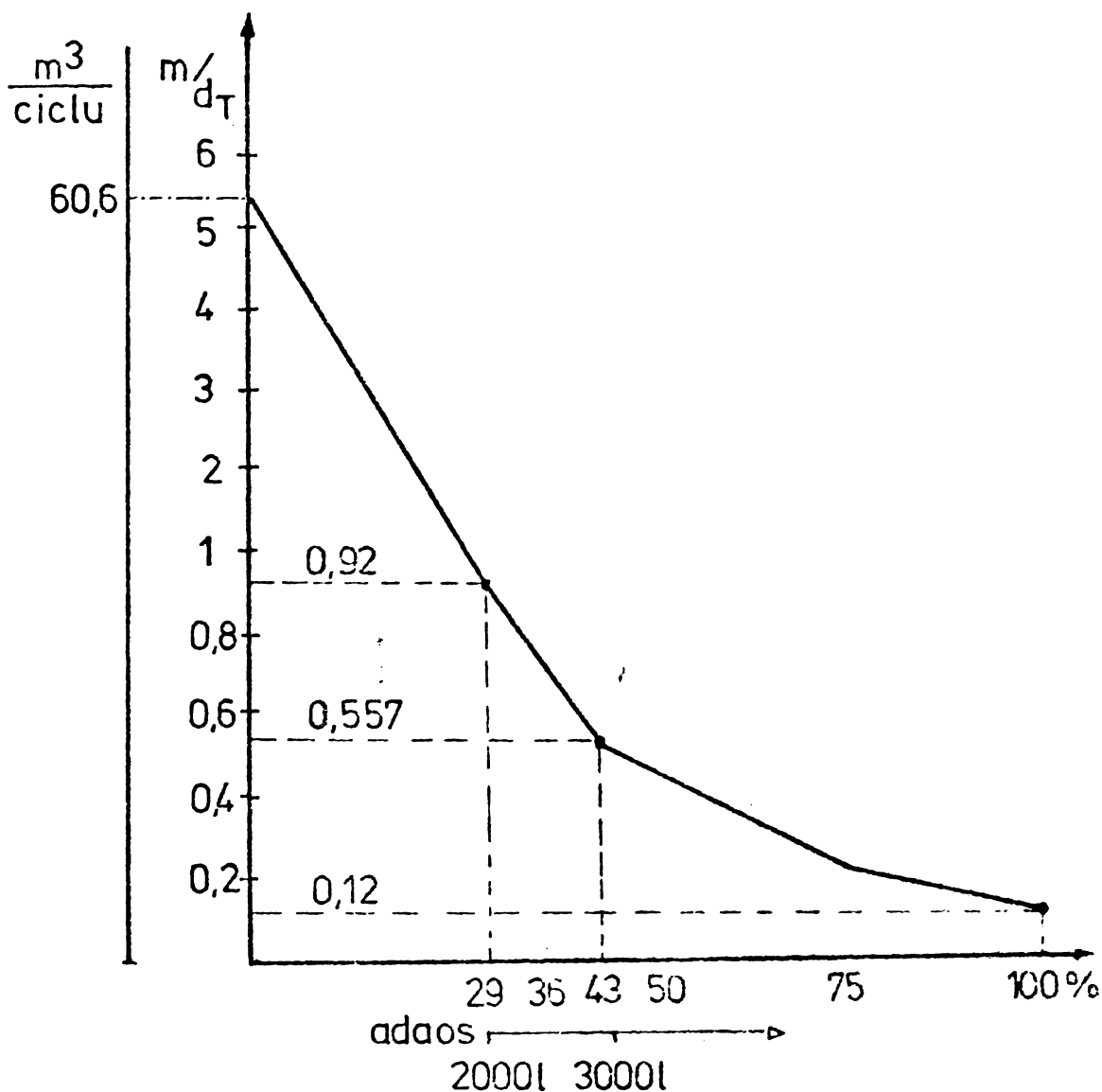


Fig.7.14

Variația capacității de schimb cu adaosul de ape uzate

În acest caz volumul total de apă tratată va fi :

$$1000 / (9,41 - 0,5) = 112,2 \text{ m}^3$$

Consumul de acid pe coloana modulată va fi :

$$1000 \times 1,1 \times 36,5 = 40150 \text{ g}$$

sau repartizat pe unitatea de apă tratată avem :

$$40150 \text{ g} : 112,2 \text{ m}^3 = 357,8 \text{ g/m}^3$$

și reducând la raporturi echivalente :

$$\frac{357,8 \text{ g/m}^3}{12,0 \text{ val/m}^3} : \frac{36,5 \text{ g/val}}{12,0 \text{ val/m}^3} = 0,81 \quad (100)$$

Acest fapt ar părea paradoxal deoarece raportul are valoare subunitară, dacă nu ținem seama că avem o scăpare ionică, care în medie poate fi de 1 mval/l de ioni de HCO_3^- (rezultată din integrarea scăpărilor din aria grefată pe izoterma de eluare) și ex-

(100) se corectează astfel:

$$\frac{357,3 : 36,5}{12,0 - 1,0 - 1,2} = 1,0002$$

adică se ajunge la un raport stoichiometric.

Procedeul a fost brevetat [60] și în principiu el cuprinde următoarele :

Sînt cunoscute diferite procedee pentru decarbonatarea apelor printr-o coloană cu schimbători de ioni, dar acestea prezintă dezavantajul că nu asigură o decarbonatare avansată.

Procedeul nostru înlătură aceste dezavantaje prin aceea că, apa brută se amestecă în prealabil într-un raport de 1:20 cu soluțiile rezultate la regenerarea și spălarea filtrelor cu schimbători de ioni slab acizi după care se trece prin filtre cu cationit slab acid (fig.7.15)

Apa avînd o duritate totală de $2,2 \text{ val/m}^3$, alcalinitatea față de metilorange $12,4 \text{ val/m}^3$ și un conținut de $0,5 \text{ val/m}^3$ anioni ai unor acizi tari, se aduce printr-o conductă 1 la un rezervor 2 unde este amestecată cu soluțiile de la regenerarea și spălarea cationitului slab acid. Apa amestecată rezultată, cu alcalinitatea față de metilorange $10,9 \text{ val/m}^3$, duritatea totală $2,75 \text{ val/m}^3$ și un conținut de 5 val/m^3 anioni ai unor acizi tari, adusă prin intermediul unei conducte 3 este trecută peste masa cationică slab acidă dintr-un filtru 4, apa decarbonată este eliminată printr-o conductă 5. După epuizarea masei carboxilice slab acide din filtrul 4, masa este trecută la regenerare, care se execută cu ajutorul acidului, adus dintr-un rezervor 6 printr-o conductă 7. După regenerare masa cationică slab acidă este spălată cu apă brută. O parte din apele de la regenerare și spălare sînt eliminate printr-o conductă 8, iar cealaltă parte sînt trimise printr-o conductă 9 la un rezervor 10 de unde se preiau prin intermediul unei conducte 11 a unei pompe 12 și a unei conducte 13 la rezervorul 2, unde se amestecă cu apa brută. Prezentăm mai jos în tabelul 7.20, datele experimentale privind variația alcalinității față de metilorange a apei tratate, pentru cazul procedurii propus, comparativ cu aceeași variație, în cazul unei instalații care tratează apa brută neamestecată.

Variația alcalinității în timpul funcționării instalației pentru cazul tratării apei brute neamestecate cu alcalinitate față de metilorange = $12,4 \text{ val/m}^3$, duritatea totală $2,2 \text{ val/m}^3$ anioni ai unor acizi tari $0,5 \text{ val/m}^3$ și variația alcalinității pentru cazul unei ape amestecate, conform procedurii propus și care are compoziția: alcalinitatea față de metilorange = $10,9 \text{ val/m}^3$, duritatea totală $2,75 \text{ val/m}^3$, anioni ai unor acizi tari

val/m³ sînt date în tabelul 7.20.

Variația alcalinității apei tratate Tabelul 7.20

Procedeu care tratează apă brută neamestecată			Procedeu propus		
Volumul apei tratate m ³ /m ³ R-H	Timpul de funcționare ore	Alcalinitatea m val/m ³	Volumul apei tratate m ³ /m ³ R-H	Timpul de funcționare ore	Alcalinitatea m val/m ³
2	0,31	0,00	6	0,94	0,00
6	0,94	0,00	12	1,88	0,00
8	1,25	0,20	16	2,50	0,00
14	2,17	0,23	22	3,43	0,00
18	2,80	0,32	30	4,67	0,00
22	3,43	0,36	42	6,54	0,00
30	4,67	0,50	52	8,12	0,00
34	5,30	0,67	58	9,05	0,20
38	5,92	0,72	66	10,30	0,32
42	6,54	0,86	72	11,35	0,50
46	7,16	0,95	78	12,18	0,76
50	7,80	1,11	85	13,25	1,60
52	8,12	1,57			

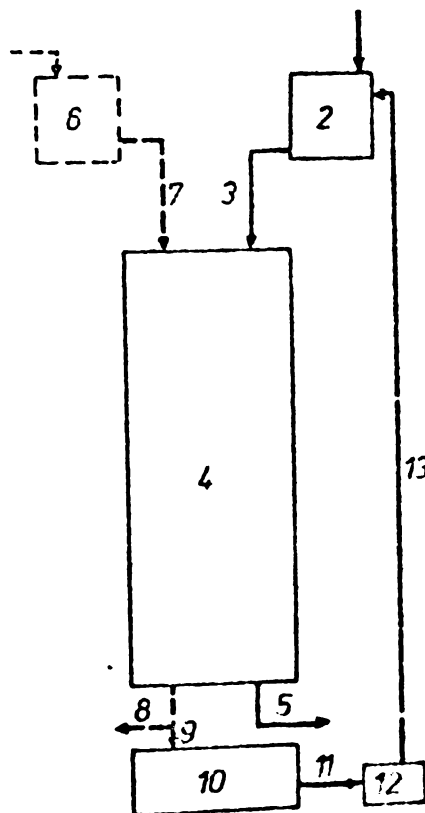


Fig.7.15

Instalația experimentală de tratare

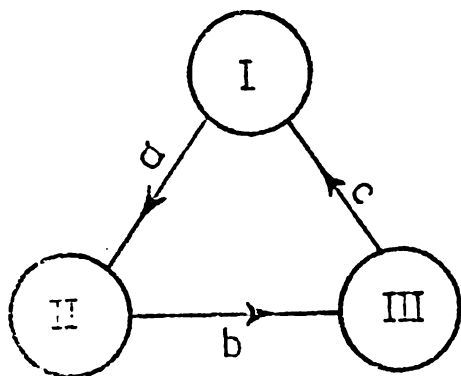
Dacă se consideră cationitul epuizat la o alcalinitate față de metilorange = $1,4 \text{ val/m}^3$, atunci capacitatea utilă de schimb calculată din datele experimentale va fi de 610 val/m^3 , iar timpul dintre două regenerări de 8 ore în cazul procedurii care tratează apă brută neamestecată se de 875 val/m^3 respectiv 13 ore în cazul procedurii propus. Creșterea capacității utile de schimb cu 44 %, iar a timpului de funcționare între două regenerări cu 62,5 %, atestă superioritatea procedurii propus.

Procedura prezintă următoarele avantaje :

- creșterea capacității utile de schimb a masei cationice slab acide,
- permite utilizarea soluțiilor acide reziduale de la regenerarea și spălarea cationitului,
- elimină necesitatea neutralizării soluțiilor acide reziduale de la regenerarea și spălarea cationitului, înainte înainte de deversarea lor la canalizare,
- mărește timpul de funcționare între două regenerări reducând pierderile de cationit.

Varianta T

Această variantă presupune existența a trei coloane înscrise. Programul de funcționare este prezentat schematic în fig. 7.16. În principiu procedeul se bazează pe următoarele procese:



a-cuplul de coloane I→II

b-cuplul de coloane II→III

c-cuplul de coloane III→I

Fig.7.16

în prima coloană are loc o reducere a alcalinității până la limita admisă la alimentarea cazanelor considerate, respectiv $1,4 \text{ mval/l}$. În acest interval de timp, notat cu t_1 (fig.7.17) efluentul acestei coloane este debitat în rezervorul de apă de alimentare. În momentul în care se atinge valoarea limită admisă, efluentul devine influent, pentru coloana a doua, până când alcalinitatea a acestui influent devine egală cu cea a apei brute, interval de timp notat cu t_2 . În

acest moment coloana primă trece la faza de regenerare, iar coloana a doua se alimentează în continuare cu apă brută până la atingerea valorii limită de $1,4 \text{ mval/l}$ efluentul se deversează în rezervorul de apă de alimentare, după care efluentul devine influentul pentru coloana a treia, repetându-se succesiunea. Experimentarea s-a efectuat cu o apă având următoarea compoziție

ionică :

	<u>mval/l</u>	<u>ppm</u>		<u>mval/l</u>	<u>ppm</u>
Ca ⁺²	3,72	74,4	HCO ₃ ⁻	11,50	701,5
Mg ⁺²	3,16	37,9	Cl ⁻	6,94	246,4
Na ⁺	18,60	426,6	SO ₄ ⁻²	6,46	310,1
			SiO ₃ ⁻²	0,36	17,0
Total	25,48	538,9		25,48	1274,0

salinitatea totală = 1812,9 ppm

Această apă constituie influentul inițial al primei coloane C₁, pînă la atingerea alcalinității m = 1,40 mval/l. Această limită fiind admisă la alimentarea cazanului, apa este colectată la rezervorul de alimentare. După depășirea acestei valori, efluentul coloanei C₁ devine influent pentru coloana C₂.

În acest fel influentul coloanei C₂, ținînd seama că alcalinitatea s-a redus pînă la limita de 1,4 mval/l, are compoziția îmbunătățită:

$$\frac{\text{HCO}_3^-}{\text{SO}_4^{-2} + \text{Cl}^-} = 0,104$$

față de cea a apei brute :

$$\frac{\text{HCO}_3^-}{\text{SO}_4^{-2} + \text{Cl}^-} = 0,087$$

Se disting doi timpi pentru coloana C₁, la punerea în funcțiune a instalației :

- t₀ - reprezintă intervalul de timp în care influentul este apa brută și efluentul, apă cu alcalinitatea m, cu valoarea maximă de 1,40 mval/l, deci apă admisă la alimentarea cazanelor;
- t₁ - intervalul de timp în care, în continuare, influentul este apa brută, iar efluentul apă tratată cu alcalinitate m cuprinsă între 1,40 și 11,50 mval/l, constituind influentul coloanei C₂;

Se disting de asemenea doi timpi pentru oricare coloană care urmează în flux:

- t₁ - influentul, în acest interval, este constituit din efluentul coloanei premergătoare, avînd alcalinitatea m 1,4 ... 11,50 mval/l, efluentul apă cu alcalinitatea, maximum 1,40 mval/l, admisă la alimentarea cazanelor;
- t₂ - în acest interval de timp influentul este constituit de către apa brută cu alcalinitatea m de 11,50 mval/l efluentul apă cu alcalinitatea m de maximum 1,4 mval/l.

Imaginînd colcanele modulate la looo val, se pot prezenta următoarele situații :

a) perioada de epuizare , cu un influent avînd alcalinitatea cuprinsă între 1,40 și 11,50 mval/l. In această perioadă raportul cu influența maximă d_T/m variază între limitele:

$$\frac{d_T}{m} = \frac{0,0}{1,4} = 0,0 \dots \frac{0,4}{5,0} = 0,08 \dots \frac{6,88}{11,50} = 0,598$$

iar salinitatea variază între limitele :

mval/l		mval/l		mval/l		mval/l	
	HCO ₃ ⁻	1,40		Ca ⁺²	0,40	HCO ₃ ⁻	5,00
	Cl ⁻	6,94				Cl ⁻	6,94
Na ⁺	14,90	SO ₄ ⁻²	6,46	Na ⁺	18,00	SO ₄ ⁻²	6,46
	14,90	14,90		18,40		18,40	

Salinitățile totale vor avea valorile :

$$S_1 = 14,90 \cdot 23,0 + 1,4 \cdot 61 + 6,94 \cdot 35,5 + 6,46 \cdot 48 = 984,55 \text{ ppm}$$

$$S_2 = 0,4 \cdot 20 + 18,0 \cdot 23 + 5,0 \cdot 61 + 6,94 \cdot 35,5 + 6,46 \cdot 48 = 1283,45 \text{ ppm}$$

$$S_3 = \text{salinitatea apei brute} = 1812,90 \text{ ppm.}$$

Raportul între m și salinitatea variază între :

$$\frac{1,4}{984,55} = 14,2 \cdot 10^{-4} \dots \frac{5,0}{1283,45} = 39 \cdot 10^{-4}$$

Capacitatea de tratare a colcanei va fi aria A₁ (fig.7.17):

$$A_1 = \int_{m=1,4}^{11,5} \frac{\partial m}{\partial d_T}$$

In acest fel câștigul de producție pe ciclu este diferența între :

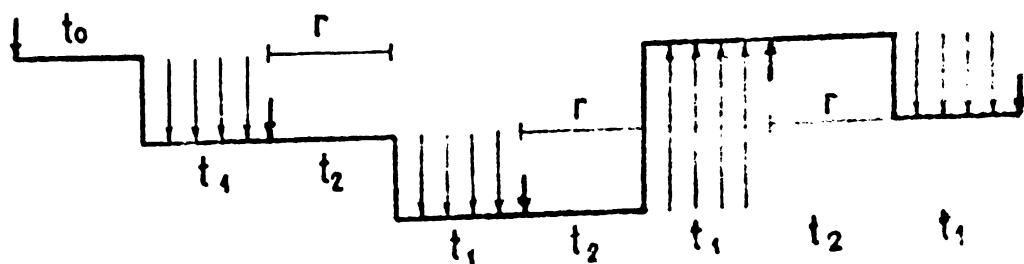
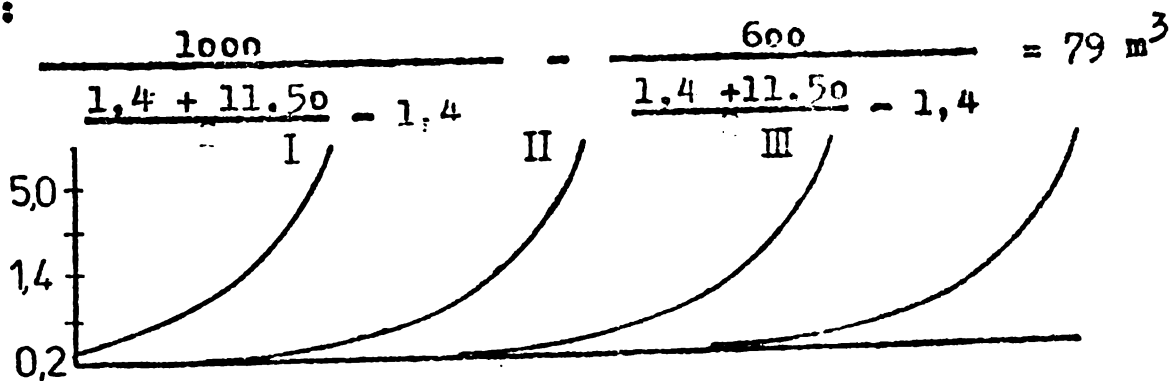


Fig.7.17

Pe baza rezultatelor obținute s-a propus un nou procedeu, care a fost brevetat [61] și care cuprinde următoarele părți esențiale:

Procedeul se realizează într-o instalație constituită din două filtre cu rășini schimbătoare de ioni legate în serie.

În prima fază conform figurii 7.18, apa brută adusă prin conductă 1 este trecută o perioadă t_1 printr-un robinet 2 și o conductă 3 la un filtru 4 epuizat, în care m este mai mare de $1,4 \text{ val/m}^3$. Apa, parțial decarbonată, trece din filtrul 4, prin intermediul unei conducte 5, a unui robinet 6, a unei conducte 7, a unor robinete 8 și 9, cât și a unei conducte 10, într-un filtru 11 în care se continuă procesul de decarbonare, după care apa decarbonată se elimină printr-o conductă 12, a unui robinet 13 și a unei conducte 14. După perioada t_1 , în a doua fază, conform fig. 7.19 se scoate filtrul 4 din circuitul apei după care se regenerează o perioadă t_2 . În această perioadă, apa brută adusă prin conductă 1 este trecută direct prin filtrul 11 rezultând apa decarbonată, care se evacuează prin conductă 12, robinetul 13 și conductă 14. La perioada t_2 , filtrul 11 se epuizează la $m=1,4 \text{ val/m}^3$. După perioada t_2 , în faza a treia conform fig. 7.20, apa brută adusă prin conductă 1 este trecută o perioadă t_1 prin robinetul 9 în filtrul 11, rezultând apa parțial decarbonată. Apa parțial decarbonată eliminată prin conductă 12 este trecută printr-un robinet 15, o conductă 16 și un robinet 17 la filtrul 4, proaspăt regenerat, care continuă procesul de decarbonare, după care apa complet decarbonată, se evacuează prin conductă 12, robinetul 18 și conductă 14. După perioada t_1 , în faza a patra, conform figurii 7.21, se scoate filtrul 4 din circuit, după care se regenerează o perioadă t_2 .

În această perioadă, apa brută adusă prin conductă 1 este trecută prin robinetul 2 în filtrul 4, după care apa decarbonată se evacuează din instalație prin conductă 5, robinetul 13 și conductă 14.

După perioada t_2 , în care filtrul 11 se regenerează și filtrul 4 se epuizează, urmează din nou faza 1, ciclul repetându-se. Perioada t_2 a instalației cu un singur filtru este determinată de timpul necesar pentru regenerarea unui filtru. Perioada t_1 , în care instalația funcționează cu filtre inseriate, este funcție de capacitatea utilă de schimb a masei cationice slab acide și de valoarea perioadei t_2 . Perioada t_1 se determină din date experimentale. În continuare prezentăm unele rezultate experimentale, privind variația alcalinității m a apei tratate pentru

azul instalației propuse , comparativ cu aceeași variație pentru azul unei instalații care funcționează cu filtre independente abelele 7.21 și 7.22.

Procedeul aduce următoarele avantajii :

- crește capacitatea de schimb utilă a masei cationice slab acide,
- reduce numărul de regenerări,
- reducerea pierderilor de cationit.

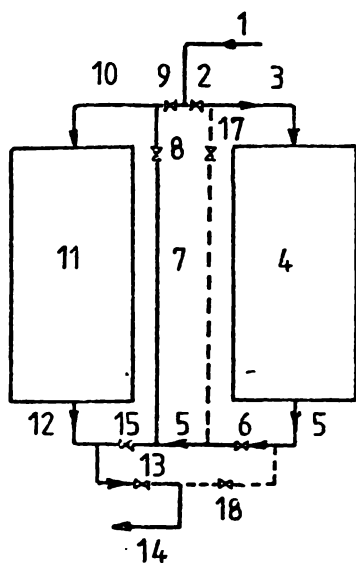


Fig.7.18

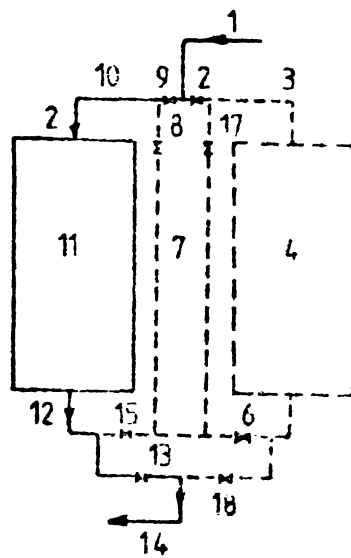


Fig.7.19

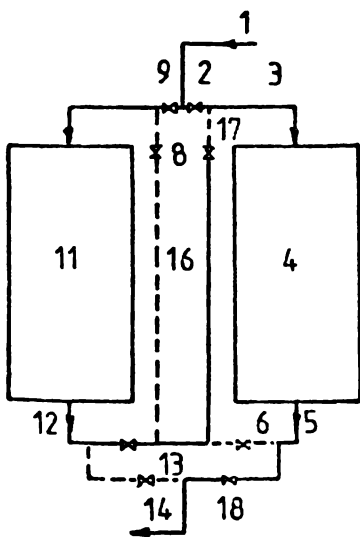


Fig.7.20

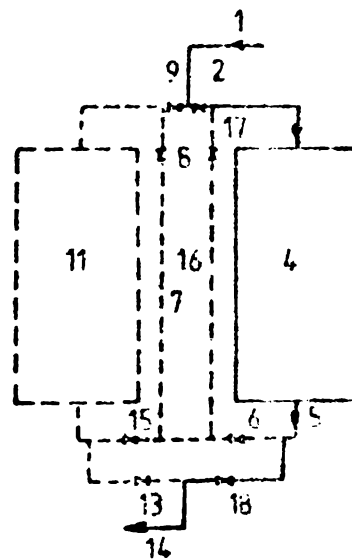


Fig.7.21

Fazele de funcționare ale instalației propuse

Variația alcalinității m

Tabelul 7.21

Instalație cu filtre independente			Instalație conform procedurii propus			Observații
Volumul apei tratate m^3/m^3R-H	Timpul de funcționare ore	Alcali- nitătea m val/ m^3	Volumul apei tratate m^3/m^3R-H	Timpul defuncționare ore	Alca- linită- tea m val/ m^3	
2	0,31	0,00	2	0,31	0,00	
4	0,62	0,00	4	0,62	0,00	Filtrul
6	0,94	0,23	10	1,56	0,00	funcționează
8	1,25	0,23	21	2,97	0,00	ca și fil-
10	1,56	0,23	28	4,36	0,13	tru de fini-
14	2,17	0,23	30	4,67	0,18	sare
18	2,80	0,23	40	6,23	0,24	$t_1 = 8$ ore
22	3,43	0,32	49	7,64	0,26	
30	4,67	0,34	57	8,80	0,34	Filtrul
34	5,30	0,50	67	10,45	1,07	funcționează
38	5,92	0,67	69	10,35	1,37	independent
42	6,54	0,86	73	11,50	1,42	
46	7,16	0,95	75	11,75	1,47	Filtrul func-
50	7,80	1,11	90	14,05	2,50	ționează ca
52	8,12	1,57	110	17,45	3,60	și filtru de
-	-	-	124	19,50	5,50	decarbonare parțială

Tabelul 7.22

1	2	3	4	5	6	7
6	0,94	0,00	8	1,25	0,00	
16	2,50	0,00	16	2,50	0,00	Filtrul func-
22	3,43	0,00	32	4,98	0,00	ționează ca și
30	4,67	0,00	44	6,85	0,00	filtrul de fi-
40	6,23	0,00	60	9,40	0,00	nisare
52	8,12	0,00	63	10,60	0,00	$t_1 = 17,5$ h
58	9,05	0,20	78	12,18	0,22	
66	10,30	0,32	84	13,12	0,28	
72	11,35	0,50	112	17,50	0,59	
78	12,18	0,76	124	19,36	0,69	Filtru func-
85	13,25	1,60	131	20,40	1,17	ționează in-
			137	21,40	1,50	dependent
			143	22,38	1,65	Filtru func-
			155	24,20	2,41	ționează ca
			180	28,10	4,50	filtru de de- carbonare parțială

Cele două procedee brevetate au fost testate pentru o instalație industrială a unei întreprinderi din sud-vestul țării, în prealabil efectuându-se cercetări de laborator pentru acest caz particular [62].

În vederea ameliorării funcționării stației de tratare a apei de alimentare a cazanelor din întreprinderea menționată au fost prelevate probe de apă brută (probele A și B) ale căror caracteristici sînt redată în tabelul 7.23.

Caracteristicile apei brute Tabelul 7.23

Nr. crt.	Caracteristica	U/M	Proba A	Proba B
1.	Turbiditatea	$^{\circ}\text{SiO}_2$	2	3
2.	Alcalinitatea p	mval/l	1,1	-
3.	Alcalinitatea m	mval/l	12,32	12,42
4.	Bicarbonați alcalini	mval/l	10,12	10,22
5.	Duritatea totală	$^{\circ}\text{d}$	6,16	6,16
6.	CaO	ppm	39,2	39,2
7.	MgO	ppm	16,13	16,13
8.	Conductivitate electrică	mS/cm	1,28	1,31
9.	pH		8,1-8,2	8,0
10.	Fe (calitativ)		prezent	-
11.	CO ₂ legat	ppm	541	545,1
12.	Reziduu fix (105 $^{\circ}\text{C}$)	ppm	720	717,6
13.	Reziduu calcinat (800 $^{\circ}\text{C}$)	ppm	546	593,6
14.	SO ₄ ⁻²	ppm	3,76	11,52
15.	Cl ⁻	ppm	9,6	12,2
16.	Na ⁺	ppm	190	230
17.	K ⁺	ppm	2	2,5
18.	Substanțe organice	ppm KMnO ₄	28,44	38,8

Din datele analizelor rezultă că cele două probe au aproximativ aceeași compoziție, bilanțul ionic fiind asemănător.

În cazul probei B acesta se prezintă astfel :

Cationi	mval/l	Anioni	mval/l
Ca ⁺²	1,4	HCO ₃ ⁻	12,42
Mg ⁺²	0,8	Cl ⁻	0,34
Na ⁺ +K ⁺	10,8	SO ₄ ⁻²	0,24
	13,0		13,0

Existența unei cantități foarte mari de bicarbonați de sodiu în apa brută se datorește probabil trecerii acestei ape peste straturi subterane de zeoliți naturali, cînd are loc

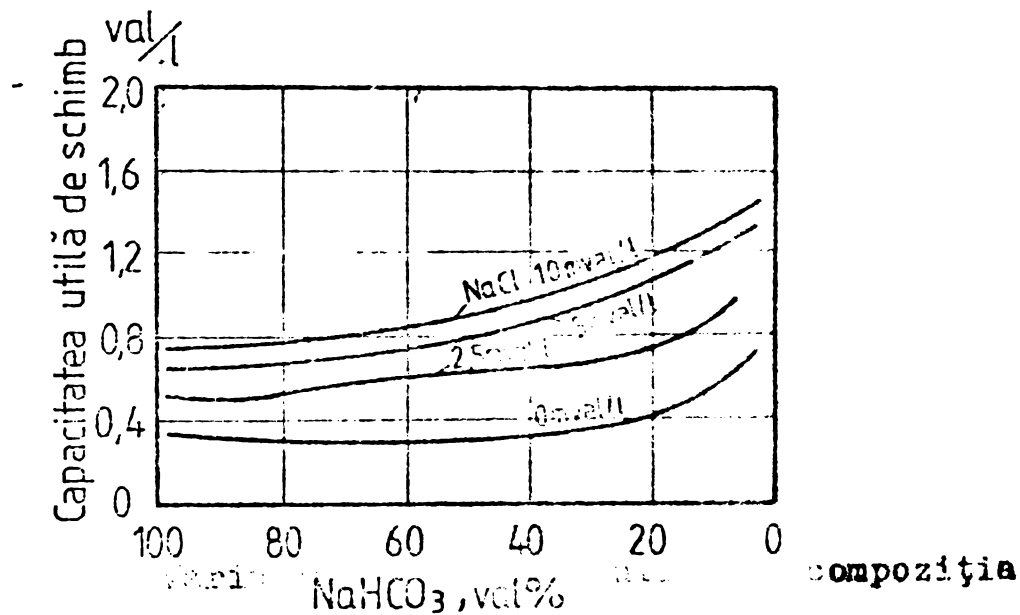
procesul de schimb ionic :



Bilanțul ionic exprimat pe componenți se prezintă astfel:

	nval/l	%
Ca(HCO ₃) ₂	1,40	10,76
NaHCO ₃	10,22	78,61
Mg(HCO ₃) ₂	0,80	6,15
NaCl	0,34	2,61
Na ₂ SO ₄	0,24	1,87
	<u>13,00</u>	<u>100,00</u>

Pentru această structură compozițională, din prospectul rășinii WOPATIT CA 20 - cationit slab acid - rezultă o capacitate utilă de schimb de cca 400 val/m³, așa cum se poate vedea în fig. 7.22. În aceste condiții ciclul de funcționare a filtrului H este prea scurt, fiind necesar prea multe regenerări.



Cercetările făcute în acest scop studiul procesului de schimb ionic și încercări de prelungire a ciclului de funcționare la cel puțin 12 ore, când se atinge o capacitate utilă de schimb de 800 val/m³.

Instalația de laborator utilizată este prezentată în fig. 7.23 și 7.24 și se compune din coloana de sticlă cu diametru de 30 mm și înălțimea 200 mm, pentru a păstra similitudinea cu instalația industrială.

În aceste colcane a fost introdusă rășină schimbătoare de ioni 50 cm³ în forma H și 36 cm³ în forma Na.

Curentul de apă este descendent și are o viteză de trecere asemănătoare cu cea din proiectul stației, deci 3,75 m³/o,56 m³h, ceea ce corespunde la 50 cm³ rășină la un debit de aproximativ 340 cm³/h.

fază a cercetării cu acid clorhidric în cantitate de 200 % , față de necesarul teoretic apreciind o capacitate utilă de schimb de 1500 val/m^3 și o concentrație a acidului de 5 - 7 % , așa cum prevede proiectul stației. Considerînd capacitatea de schimb reală excesul de acid a fost de peste 400 %

Regenerarea s-a făcut în regim dinamic la o viteză de cca 60 % din viteza de lucru, timp de 30 minute.

Spălarea s-a executat cu apă brută în felul următor : 1,5 volume, deci o cantitate aproximativ egală cu volumul agentului de regenerare, a fost trecută cu viteza de regenerare, apoi viteza de trecere a fost mărită treptat pînă s-a ajuns la de două ori viteza de lucru. Spălarea s-a considerat terminată la trecerea lui m de la valori negative la valori pozitive și a durat cca 45 minute.

Volumul apei de spălare a fost de $10 \text{ m}^3/\text{m}^3$ masă ionică.

Rezultatele experimentale sînt prezentate în continuare.

În tabelul 7.24 sînt redate rezultatele obținute cu proba A de apă brută. Efluentul coloanei conform prescripțiilor pentru alcalinitate între 0 și 1,4 mval/l reprezintă 1800 cm^3 , deci $36 \text{ m}^3/\text{m}^3$ de schimbător, ceea ce corespunde la o capacitate utilă de schimb de 420 val/m^3 .

În continuare toate încercările au fost efectuate cu proba B de apă brută.

În tabelul 7.25 este redată o astfel de încercare în care a rezultat o capacitate utilă de 610 val/m^3 .

În tabelul 7.26 sînt redate rezultatele obținute cu aceeași apă B folosind și aerarea efluentului, realizată prin insufllarea de aer în contracurent cu scurgerea apei fig.7.23 și 7.24. Capacitatea utilă de schimb medie obținută este de 577 val/m^3 .

Rezultă din aceste cercetări o capacitate medie de schimb pentru apa brută , proba B , de 500 val/m^3 .

Pentru ameliorarea capacității de schimb au fost încercate în continuare mai multe metode dintre care amintim :

a) tratarea apei brute cu var. Această metodă datorită durtății mici nu reduce alcalinitatea totală a apei brute decît cu 1,2 mval/l, ajungînd la o valoare de 11,2 mval/l.

b) tratarea cu var și coagulant. Acest procedeu a fost încercat deoarece tratarea cu var duce la apariția unor suspensii fine de carbonat de calciu, care se depun foarte greu. La doze de coagulant de 10 ppm ioni activi și var în proporție de 30 % din cantitatea stoichiometrică pentru neutralizarea alcalinității dată de ioni HCO_3^- , se produce o bună limpezire a apei dar crește durtatea totală și alcalinitatea apei nu scade decît la 10,9

Determinarea capacității utile de schimb Tabelul 7.24

Volum de apă trecut peste filtru		Alcalinitatea m
cm ³ apă/50 cm ³ masă	m ³ /m ³	mval/l
500	10	0
1000	20	0
1500	30	0
1720	34,4	0,042
2540	50,8	0,125
2980	59,6	0,83
3300	66	1,51
4050	81	2,40
4500	90	3,32
5400	108	4,51
5900	118	5,04
8500	160	7,35

Capacitatea utilă de schimb = 413 val/m³

Determinarea capacității utile de schimb Tabelul 7.25

Volum de apă trecut peste filtru		Duritatea	Alcalini-	Cloruri
cm ³ apă/50 cm ³ masă	m ³ apă/m ³	mval/l	tate m mva/l	mval/l
350	7	0,4	0	-
450	9	-	0	2,4
550	11	0	0,2	-
650	13	0	0,2	-
750	15	0	0,2	-
850	17	-	-	0,4
950	19	0	0,2	-
1050	21	-	-	0,4
1150	23	0	0,2	-
1400	28	0	0,2	-
1600	32	0	0,2	-
1900	36	0	0,2	-
2100	42	0	0,31	-
2200	44	0	0,31	-
2300	46	0	0,36	0,4
2400	48	0	0,42	-
2600	52	0	0,63	-
2700	54	0	0,83	-
2800	56	0	1,00	-
2900	58	0	1,09	0,4
3000	60	0	1,26	-
3100	62	0	1,34	-
3200	64	0	1,55	-
3400	68	0	1,62	0,4
3500	70	0	1,89	-
3700	74	0	2,14	-

Capacitatea utilă de schimb = 610 val/m³

Determinarea capacității de schimb utilă Tabelul 7.26

Apa trecută peste filtru $\text{cm}^3/50 \text{ cm}^3 \text{ masă}$	m^3/m^3	Alcalinitatea m mval/l	Duritatea mval/l	Cloruri mval/l
200	4	-10,8	-	4
250	5	-2,1	-	2,4
300	6	-1,38	-	-
350	7	-	-	0,8
400	8	-0,70	-	-
450	9	-	-	0,5
500	10	-0,37	-	-
550	11	-0,30	-	-
600	12	-0,25	-	-
800	16	0	-	-
900	18	0,155	-	-
1000	20	-	-	0,25
1100	22	0,21	0	-
1300	26	0,21	-	-
1400	28	-	-	0,25
1600	32	0,21	0	0,25
1800	36	0,21	0	-
2000	40	0,21	0	-
2100	42	0,26	-	-
2200	44	0,26	-	-
2300	46	0,38	0	0,25
2400	48	0,42	-	-
2600	52	0,65	-	-
2700	54	0,78	0	-
2800	56	0,88	-	0,25
2900	58	1,02	0	-
3000	60	1,11	0	-
3100	62	1,28	0	-
3200	64	1,43	0	-

Capacitatea utilă de schimb = 577 val/m²

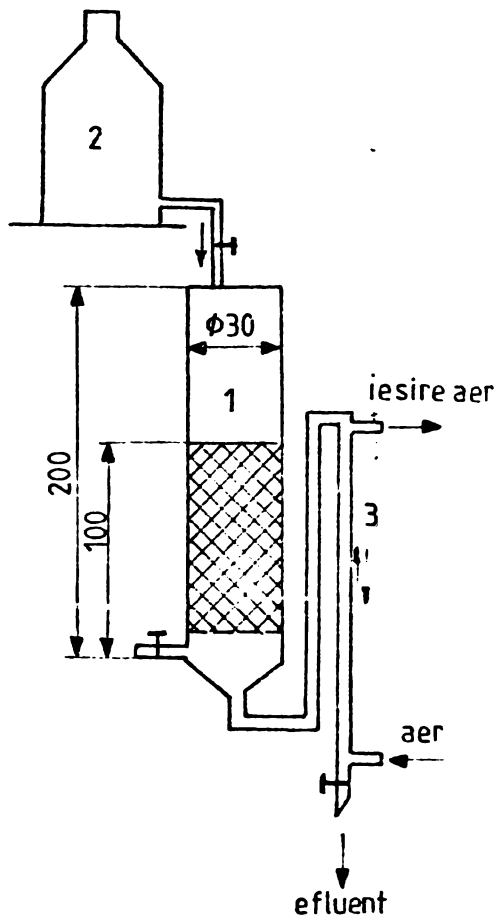


Fig.7.23

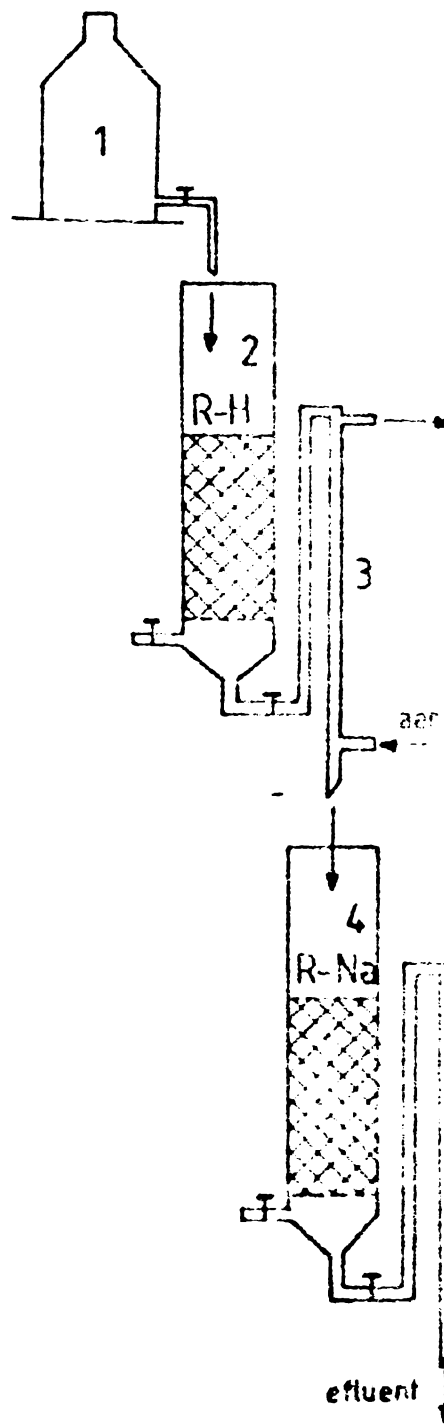


Fig 7.24

Instalația folosită la încercările de laborator

c) amestecarea apei brute cu o parte din apele de la spălarea a filtrului H după regenerare. În această variantă am urmărit micșorarea concentrației ionului HCO_3^- în apă și schimbarea prin aceasta a balanței ionice. Pentru aceasta au fost îndepărtate apele rezultate la regenerare și primporțiune puternic acidă a apelor de spălare, în cantitate egală cu volumul agentului de regenerare și s-a colectat restul apelor de spălare până la o alcalinitate m de valoare pozitivă. Aceste ape care au avut : $m = - 5,04 \text{ mval/l}$, $\text{Cl}^- = 4 \text{ mval/l}$ și reprezintă un volum de $500 \text{ cm}^3 / 50 \text{ cm}^3$ masă ionică au fost amestecate cu cantitatea de apă brută de $5 \ell / 50 \text{ cm}^3$ masă ionică. Amestecul obținut a avut următoarele caracteristici :

$$m = 10,9 \text{ mval/l} \quad , \quad \text{Cl}^- = 1,5 \text{ mval/l} .$$

Această apă a fost trecută peste coloana H, iar rezultatele obținute sînt redată în tabelul 7.27.

În această încercare alcalinitatea m s-a menținut în domeniu negativ mult timp, dar la valori foarte mici de $- 0,2$ la $- 0,3$. Aceste valori se pot considera a fi bune deoarece apele cu alcalinități de pînă la $+ 1,4$ pot să realizeze o alcalinitate totală a apei din rezervorul de apă decarbonată, la valori pozitive.

Capacitatea utilă de schimb obținută a fost de 570 val/m^3 . S-a obținut o creștere a capacității de schimb, dar nu suficientă pentru a mări ciclul de lucru la limite corespunzătoare.

Încercările efectuate în continuare cu același sistem de recoltare a apei de spălare și s-a folosit o apă amestecată cu o alcalinitate $m = 11,45 \text{ mval/l}$.

Rezultatele obținute cu coloana R - H și aerarea efluentului sînt redată în tabelul 7.28. Se obține o capacitate de schimb utilă apropiată rezultatelor anterioare, de 590 val/m^3 .

În tabelul 7.29 sînt prezentate rezultatele obținute cu apă brută și un nivel de regenerare a coloanei de $1/2$ din cel prescris în proiect, cînd s-a obținut o capacitate utilă de schimb de 712 val/m^3 . Capacitatea de schimb mărită se datorește cantității mai mici de apă necesară la spălare, lucru posibil datorită unei concentrații mai mici a acidului folosit la regenerare. Cu toată capacitatea mărită timpul de funcționare t_f , este încă mic:

$$t_f = \frac{50 \cdot 0,56}{5,75} = 7,5 \text{ ore}$$

timp neacceptabil în exploatare.

Utilizînd ambele coloane R - H și R - Na, cu aerarea efluentului coloanei R - H, se obține pentru aceeași apă amestecată

Determinarea capacității Tabelul 7.27

Apă trecută peste filtru		Alcalinitate
cm ³ /50	cm ³ masă m ³ /m ³	mval/l
700	14	-0,20
800	16	-0,20
900	18	-0,09
1000	20	-0,09
1100	22	0,0
1200	24	-0,09
1400	28	-0,05
1700	34	-0,03
1900	38	±0,00
2000	40	0,04
2100	42	0,13
2300	46	0,28
2500	50	0,42
2700	54	0,71
3050	61	1,45

Capacitatea utilă = 569 val/m³

Determinarea capacit. 7.28

Apă trecută		Alcalinitate
cm ³ /50	cm ³ masă m ³ /m ³	mval/l
200	4	0,38
300	6	0,44
700	14	0,40
800	16	0,36
1000	20	0,36
1100	22	0,36
1400	28	0,36
1500	30	0,36
1800	36	0,36
2100	42	0,42
2400	48	1,05
2700	54	1,37
2850	57	1,52

Capacitatea de schimb
utilă 596 val/m³

Notă : în tot timpul încercărilor duritatea s-a menținut zero

Determinarea capacității de schimb Tabelul 7.29

Apa trecută peste filtru		Alcalinitatea
cm ³ /50	cm ³ masă m ³ /m ³	mval/l
100	2	0,34
300	6	0,50
400	8	0,54
500	10	0,57
800	16	0,36
1350	27	0,44
1550	31	0,50
2100	42	0,73
2350	47	1,11
2750	55	1,78

Capacitatea utilă de schimb = 712 val/m³

cu apa de spălare ca la încercarea precedentă, rezultatele din tabelul 7.30. În aceste condiții capacitatea utilă de schimb a fost de 730 val/m³. Creșterea capacității utile de schimb se datorește pe de o parte posibilității de utilizare a apei de spălare slab acidă rezultată după coloana R - H, care se neutralizează în coloana R - Na, unde are loc schimbul ionic :



Pe de altă parte are loc amestecarea acestei ape slab acide cu apă din rezervorul de apă decarbonată din ciclul anterior care are un m ridicat (determinarea lui m s-a făcut după coloana R - Na).

Din rezultatele cercetărilor efectuate utilizând un amestec de apă brută și ape acide, rezultate la spălarea coloanei R - H după regenerare, rezultă că se obține o creștere a capacității de schimb cu aproximativ 70 - 90 val/m³, insuficientă însă pentru a prelungi ciclul de lucru la 10 - 12 ore. Din fig. 7.21 rezultă de altfel pentru un conținut de cloruri mărit față de apa brută (1,5 mval/l) o capacitate de schimb analoagă celei obținută de noi.

d) colectarea întregii cantități de ape acide rezultate la regenerarea și spălarea coloanei R - H.

Calcululele arată că amestecând toate aceste ape acide (care reprezintă 6 m³ pentru 0,56 m³ rășină (cantitate existentă în filtrul R - H) cu o cantitate de apă brută corespunzătoare unui ciclu de funcționare de 12 ore, deci cu 45 m³ pentru 0,56 m³ schimbător, rezultă o concentrație în cloruri de 10,7 mval/l. Această valoare este prea mare pentru a putea respecta la o purje de 7 %, concentrația admisibilă de 3000 ppm în apa din cazan. Deoarece pentru amestecare se pot utiliza aproximativ 50 % din apele acide pentru 45 m³ apă/0,56 m³ rășină, când concentrația în cloruri va fi de aproximativ 5,3 mval/l, concentrație admisibilă pentru condițiile din cazan.

Rezultatele determinărilor cu această apă sînt redate în tabelul 7.31. Folosind o apă cu m = 10,9 mval/l, Cl⁻ = 5 mval/l, obținută prin amestecarea apei brute cu apele de la regenerare și spălare, capacitatea de schimb a crescut la 874 val/m³, iar timpul de funcționare a coloanei R - H de la 7,5 la 13,4 h, timp acceptabil în exploatare.

7.3 Verificarea teoretică a soluției

În vederea verificării teoretice a soluției prezentate vom face apel la un model simplificat al unei coloane [50] adoptînd

Determinarea capacității de schimb utilă Tabelul 7.30

Apa trecută $\text{cm}^3/50\text{cm}^3$	m^3/m^3	Alcalinitate m mval/l
200	4	1,47
300	6	1,25
600	12	0,67
700	14	0,55
800	16	0,53
900	18	0,48
1000	20	0,45
1200	24	0,42
1400	28	0,41
1700	34	0,36
1900	38	0,32
2000	40	0,34
2100	42	0,25
2200	44	0,26
2500	50	0,26
3100	62	0,36
3350	67	1,17
3450	69	1,68
3650	73	1,83
3800	76	2,00

Probe prelevate din efluentul coloanei R - Na
Capacitatea de schimb utilă = $731 \text{ val}/\text{m}^3$

Determinarea capacității de schimb utilă Tabelul 7.31

Apa trecută $\text{cm}^3/50 \text{ cm}^3$	m^3/m^3	Alcalinitatea m mval/l
200	4	-0
700	14	-0
800	16	0,34
1200	24	0,63
1500	30	0,63
1700	34	0,76
2000	40	0,84
2300	46	0,78
2900	58	0,95
3000	60	1,00
3200	64	1,05
3400	68	1,05
3650	73	1,05
3750	75	1,19
4000	80	1,21
4150	83	1,34
4350	87	1,46

Capacitatea de schimb utilă = $874 \text{ val}/\text{m}^3$

echilibrul pe talere prin folocirea unei izoterme.

Vom porni de la următoarea ipoteză inițială : patul fix în coloană este divizat într-un număr de talere sau straturi de un echilibru omogen.

Bilanțul de materiale din stratul "r" al coloanei este dat de ecuația diferențială :

$$Vc_{r-1} - Vc_r = HS \left(\alpha \frac{dc_r}{dt} + \beta \frac{dq_r}{dt} \right) \quad (101)$$

în care :

- V = debitul volumetric, cm^3/sec ,
- c = concentrația fazei mobile, g/cm^3 ,
- r = numărul stratului față de vârful coloanei, adimensional
- H = înălțimea stratului (talerului) teoretic, cm,
- S = secțiunea transversală a coloanei, cm^2 ,
- α = fracția de goluri a patului,
- β = fracția de plin a patului,
- t = timpul, sec,
- q = concentrația fazei, g/cm^3 .

Relația (101) poate fi combinată cu expresia de echilibru de ordinul 2, de forma :

$$q = Ac + Bc^2 \quad (102)$$

în care :

- A = un coeficient în relația de echilibru, adimensional,
- B = coeficient în relația de echilibru, cm^3/g ,

și apoi substituind următoarele variabile adimensionale:

$$h = \frac{H}{L} ; \psi = \frac{c}{c_0} ; \zeta = \frac{tV}{(\alpha + \beta)SL} \quad (103)$$

se obține ecuația adimensională:

$$\frac{1}{h} (\psi_r - \psi_{r-1}) + \left(\frac{\alpha + \beta A}{\alpha + \beta} \right) \frac{d\psi_r}{d\zeta} + \left(\frac{2\beta Bc_0}{\alpha + \beta} \right) \psi_r \frac{d\psi_r}{d\zeta} = 0 \quad (104)$$

Cele două grupări adimensionale, care apar acum în ecuația (104), reprezintă de fapt parametri constanți, pentru un ciclu de funcționare dat al unei coloane specifice. Ecuația poate fi simplificată, prin înlocuirea celor doi termeni cu :

$$K = \frac{\alpha + \beta A}{\alpha + \beta} ; M = \frac{2\beta Bc_0}{\alpha + \beta}$$

și ecuația (104) devine :

$$\frac{1}{h} (\psi_r - \psi_{r-1}) + K \frac{d\psi_r}{d\zeta} + M \psi_r \frac{d\psi_r}{d\zeta} = 0 \quad (105)$$

în care:

h = incrementul de lungime, adimensional,
 k = incrementul de timp, adimensional,
 K = parametru adimensional,
 L = lungimea coloanei,
 M = parametru adimensional,
 ζ = timp, adimensional,
 Ψ = concentrația adimensională a fazei mobile.

Ecuția (105), împreună cu condiția inițială (101), constituie modelul de proiectare al coloanei. Ecuția poate fi integrată numeric, pentru o singură trecere prin suprafața de filtrare prin trasarea curbei de eluare.

Inițial se presupune că concentrația în coloană este zero. Funcția de intrare se bazează pe concentrația și volumul de alimentare. Mai târziu se introduce relația adimensională referitoare la golirea coloanei:

$$\gamma = \frac{F}{SL}$$

în care F este volumul de alimentare în cm^3 și astfel γ devine al patrulea parametru adimensional, invariabil pentru un ciclu dat într-o coloană specifică. Stabilind cei patru parametri: K , M , γ și numărul de talere teoretice se determină complet modelul și mărimea curbei de eluare specifică, trasate într-un sistem de coordonate adimensionale.

Din cei patru parametri numai doi sînt independenți, deoarece este posibil să se transforme ecuația diferențială într-una cu un singur grup adimensional, M/K , cu condiția ca variabila adimensională de timp să fie redefinită ca ζ/Kh . În acest fel ζ așa cum rezultă de aici, reprezintă numărul de cîte ori conținutul de lichid al coloanei a fost deplasat, el fiind independent de izoterma de absorbție și de numărul de talere de echilibru.

Soluția numerică se bazează pe înlocuirea ecuației diferențiale, cu una care să cuprindă diferențe finite. Deoarece Ψ și derivata poate fi aproximată prin aceste expresii:

$$\Psi_r = \frac{1}{2} (\Psi_{r,s} + \Psi_{r,s-1}) \quad (107)$$

$$\frac{d\Psi_r}{dz} = \frac{1}{k} (\Psi_{r,s} - \Psi_{r,s-1}) \quad (108)$$

$$(\Psi_r - \Psi_{r-1})_s = (\Psi_{r,s} - \Psi_{r-1,s}) \quad (109)$$

și se obține o ecuație cu diferențe finite:

$$\psi_{r,s} = -\left(\frac{K}{M} + \frac{k}{M}\right) + \sqrt{\left(\frac{K}{M} + \frac{k}{M}\right)^2 + 2\frac{k}{M} r-1,s + \frac{K}{M} r,s-1 + \frac{1}{2}\psi_{r,s-1}^2} \quad (110)$$

Deși, în mod ideal, alimentarea la intrarea în coloană este reprezentată printr-o curbă parabolică, aceasta are drept rezultat o funcție cu valoare dublă la începutul și sfârșitul undei care este inaborabilă cu metoda diferențelor finite. Ca urmare a fost folosită o undă simetrică cu vârful neted, pentru a reprezenta alimentarea la intrare. Curba reprezentată este dată de expresia :

$$\int d\psi = \int f(\zeta) dz \quad (111)$$

unde funcția următoare a fost astfel aleasă, ca primele trei derivate să fie zero, atât pentru $\zeta = 0$ cât și pentru $\zeta = \delta$

$$f(\zeta) = a\zeta^3(\delta - \zeta)^3 \quad (112)$$

Concentrația variază de la zero pînă la valoarea maximă a alimentării pe o perioadă de timp δ . Constanta (a) se calculează prin integrarea expresiei (113) :

$$\int_0^1 d\psi = \int_0^\delta f(\zeta) dz \quad (113)$$

În mod arbitrar s-a luat $\delta = 5k$, ceea ce reprezintă o plajă de 4 ... 9% din totalul întinderii a funcției de intrare, depinzînd de volumul de alimentare. Concentrațiile pentru ramura ascendentă au fost calculate cu expresia (114) :

$$\int_0^\psi d = \frac{140}{\delta^7} \int_0^{nk} \zeta^3(\delta - \zeta)^3 d\zeta \quad (114)$$

unde "n" reprezintă numărul de incremenți de timp, pentru timpul zero.

În figurile 7.25 ... 7.29 sînt prezentate curbele de eluare, calculate după modelul matematic, pentru valorile tipice ale celor patru parametri adimensionali K , M , γ și numărul de talere teoretice. În fig. 7.25 se prezintă variația lui K , menținînd ceilalți parametri constanți : M , γ și numărul de talere teoretice. Se poate vedea că o creștere a lui K provoacă o deplasare marcantă a curbei de eluție spre dreapta și în același timp o lărgire și o diminuare a maximumului de concentrație. Adică principalul efect al creșterii lui K este apariția mai tardivă a undei de concentrație la ieșirea din coloană.

În figura 7.26 se poate vedea că pentru o creștere a lui M are loc o deplasare mică a curbei de eluție spre dreapta, fără

modificări sensibile în mărimea și înălțimea vârfului. Efectul variației lui M este mult mai redus decât cel al lui K . Cu cât valoarea lui M se apropie de zero, modelul se apropie de o absorbție liniară izotermă.

Figura 7.27 demonstrează efectul variației parametrului adimensional γ , referitor la volumul de alimentare; prin creșterea acestuia cresc atât aria cât și înălțimea vârfului, dar nu afectează timpul de apariție al concentrației în efluent.

Pentru proiectare, γ este cel mai important din cei patru parametri deoarece acesta poate varia într-un domeniu larg, în timp ce asupra lui K și M nu există practic un control. Crescând

γ crește volumul de fluid trecut prin coloană, dar descrește gradul de separare al componentilor, așa cum se arată în fig. 7.28. În această figură s-au reprezentat două familii de curbe, corespunzând la doi componenți diferiți, având $K = 0,4$ și respectiv $0,8$. Pentru $\gamma = 0,35$ există o suprapunere considerabilă a celor două curbe, reprezentând cei doi componenți diferiți. Totuși, cu creșterea lui γ , gradul de suprapunere se diminuează când se ajunge aproape de $\gamma = 0,15$. O completă separație ar putea fi obținută făcându-l pe γ suficient de mic, dar percolarea s-ar reduce foarte mult, raportată la unitatea de volum al coloanei. Proiectantul poate reduce pe γ mărin lungimea sau diametrul coloanei, tot atât de bine ca și prin reducerea volumului de alimentare.

Efectul numărului de talere teoretice este arătat în fig. 7.29. În această figură curbele de eluție nu se lătesc și înălțimea vârfului crește, cu creșterea numărului de talere teoretice pentru valori fixe ale celorlalți parametri. Se poate observa că numărul 100 de talere apare ca o limită, deoarece peste acest număr, creșterile nu sînt importante. Aceasta fiind situația, proiectantul poate aprecia limitele curbelor de eluție chiar în absența unei informații privind înălțimea echivalentă a unui taler teoretic.

În scopul stabilirii echilibrului în diferitele faze ale schimbului ionic am întreprins un studiu amănunțit aplicînd calculul matricial [56].

Intr-un sistem format din X_1, X_2, \dots, X_p și $Y_1 (i=1, 2, \dots, q)$ specii, acestea din urmă pot fi înscrise sub forma unui vector linie :

$$Y_1 (\alpha_{11}, \alpha_{12}, \dots, \alpha_{1p}) \quad (115)$$

în care α_{il} reprezintă numărul de i -omi din elementul X_l etc.

Toate moleculele și toate speciile ionice scrise sub forma de vectori linie formează matricea :

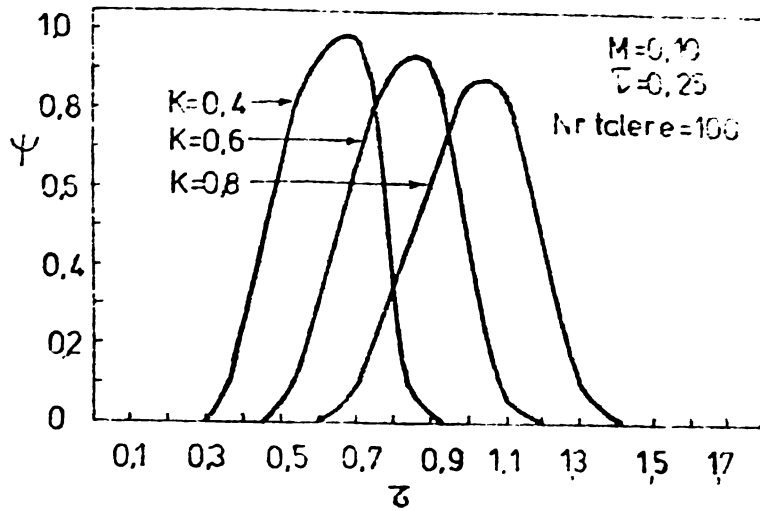


Fig.7.25

Influenta lui K asupra curbei de eluție

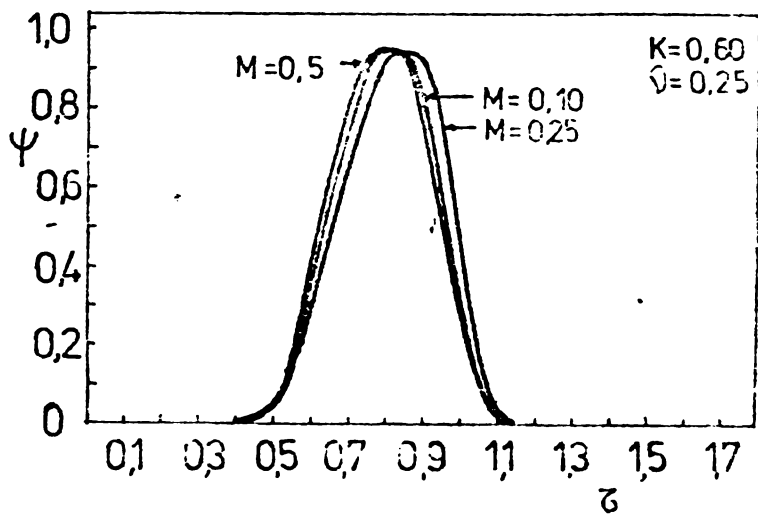


Fig.7.26

Influența lui M asupra curbei de eluție

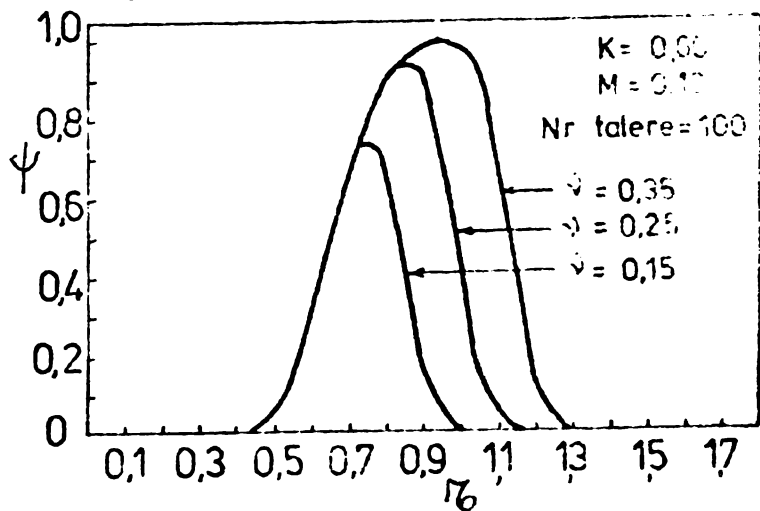


Fig.7.27

Influența lui σ asupra curbei de eluție

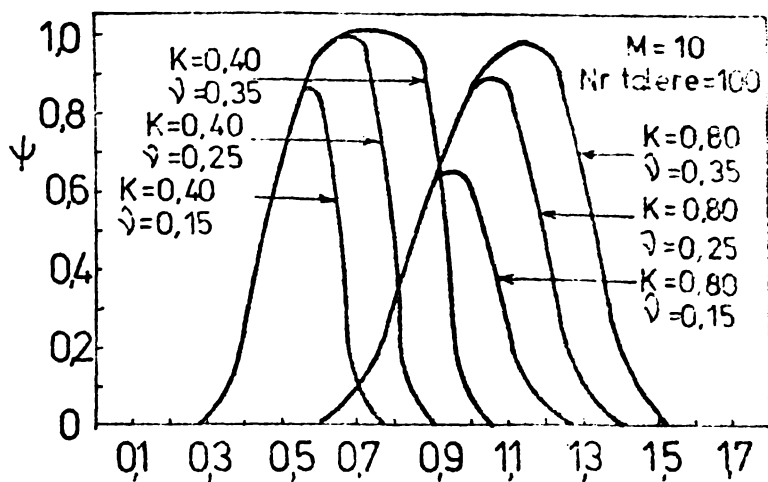


Fig.7.28

Influența lui γ asupra gradului de separare a componentelor

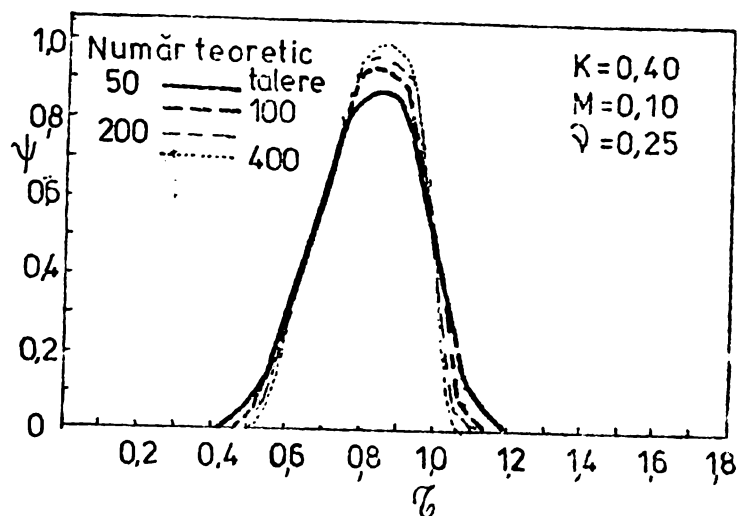


Fig.7.29

Efectul numărului de talere teoretice asupra curbei de eluție:

$$\begin{array}{ccc}
 \alpha_{11} & \alpha_{12} & \alpha_{1p} \\
 \alpha_{21} & \alpha_{22} & \alpha_{2p} \\
 \hline
 \alpha_{q1} & \alpha_{q2} & \alpha_{qp}
 \end{array}$$

In general numărul p al elementelor chimice din sistem este mai mic, decât numărul de molecule și ioni la un loc, fiindcă unele elemente sînt comune diferiților componenți, deci în matrice numărul p al coloanelor este mai mic decât numărul q al liniilor. Ordinul determinantului, respectiv rangul matricii, adică determinantul nenul de ordinul cel mai mare, care se poate forma cu elementele matricii este cel mult $r \leq p$. În consecință, dacă într-un sistem se găsesc q combinații chimice (molecule sau ioni) și rangul matricii sistemului chimic este $r < q$, atunci sînt posibile $q - r$ reacții în acest sistem.

Importanța practică a acestei metode constă în faptul

că în cazul unor sisteme mai complexe facilitează stabilirea ecuațiilor necesare pentru concentrațiile de echilibru.

Ecuatiile care exprimă combinațiile liniare vor fi de forma :

$$Y_k = \nu_{k1} Y_1 + \nu_{k2} Y_2 + \dots + \nu_{kr} Y_r \quad k = r+1, r+2, \dots, q \quad (117)$$

unde valorile ν_{kl} ($l=1, 2, \dots, r$) reprezintă coeficienții stoichiometrici, dintre care uni pot fi nuli.

Cele $q - r$ combinații liniare astfel obținute, le vor corespunde și $q - r$ relații termodinamice de echilibru :

$$K_1 = \frac{(m_1 \hat{\sigma}_1)^{k_1} (m_2 \hat{\sigma}_2)^{k_2} \dots (m_r \hat{\sigma}_r)^{k_r}}{m_k \hat{\sigma}_k} \quad (118)$$

în care m reprezintă molaritatea substanței și $\hat{\sigma}$ coeficientul de activitate.

Ecuatiile de neutralizare, referitoare la sistemele de electroliți pot fi scrise sub forma :

$$\sum_{i=1}^q z_{yi} \cdot m_{yi} = 0 \quad (119)$$

în care participă numai concentrații ionice, deoarece pentru molecule valoarea lui z este nulă. Pentru ionii cu sarcina negativă z_{yi} se va introduce cu semnul minus.

Se pot scrie și cele r relații pentru obținerea compuşilor chimic sub forma :

$$m_{yi} + \sum_{k=r+1}^q \delta_{kl} m_y = w_l \quad (l = 1, 2, \dots, p) \quad (120)$$

Indicii y_i marchează cele r substanțe independente, iar mărimile w se calculează în prealabil din următorul sistem:

$$Q_{yj} = \sum_{l=1}^r \alpha_{lj} w_l \quad (j = 1, 2, \dots, p) \quad (121)$$

În continuare vom aplica cele de mai sus la varianta R folosind drept apă brută apa cu compoziția specificată în tabelul 7.1.

Matricea sistemului pentru prima coloană se prezintă astfel :

	I	R	E
Ca ⁺²	11	21	0
Mg ⁺²	12	22	0
Na ⁺	13	23	33
K ⁺	14	0	34
HCO ₃ ⁻	15	0	35
Cl ⁻	16	0	36
SO ₄ ⁻²	17	0	37
SiO ₃ ⁻² , NO ₃ ⁻	18	0	38
CO ₂	0	0	39

(122)

Considerînd scăparea numai de sodiu (Na⁺), în această matrice avem relațiile :

$$\alpha_{11} = \alpha_{21} ; \alpha_{12} = \alpha_{22} ; \alpha_{13} - \alpha_{23} = \alpha_{33} ; \alpha_{15} = \alpha_{35} + \alpha_{39}$$

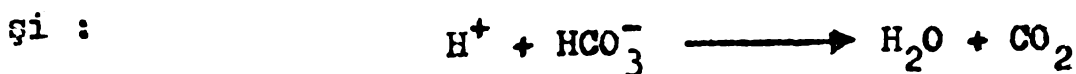
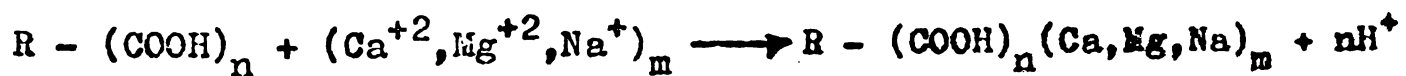
$$\alpha_{16} = \alpha_{36} ; \alpha_{17} = \alpha_{37} ; \alpha_{18} = \alpha_{38} ; \alpha_{21} + \alpha_{22} + \alpha_{23} = \alpha_{39}$$

Recurgînd la criteriu HCO₃⁻ care suferă transformări obținem vectorul coloană :

$$A = \begin{pmatrix} \text{OH}^- \\ \text{CO}_3^{-2} \text{ total} \\ \text{H}^+ \end{pmatrix} \quad (123)$$

ținînd seama că $[\text{H}^+] \approx [\text{OH}^-]$.

În rășină se rețin ionii : Ca⁺², Mg⁺², Na⁺ legați de ionul HCO₃ conform procesului de schimb ionic :



În final, prin procesul de schimb ionic, în acest caz, are loc o modificare în concentrația ionilor de H⁺ și în structura CO₃⁻² total, respectiv concentrația ionilor H⁺ crește și cea a ionilor HCO₃⁻ scade.

Datorită acestui proces compoziția efluentului se exprimă prin vectorul coloană :

$$B = \begin{pmatrix} \text{H}_2\text{O} \\ \text{OH}^- \\ \text{H}_2\text{CO}_3 \\ \text{CO}_3^{-2} \end{pmatrix} \quad (124)$$

și ținând cont de relațiile :

$$[\text{OH}^-]_{\text{total}} = [\text{H}_2\text{O}] + [\text{OH}^-] \quad (125)$$

$$[\text{CO}_3]_{\text{total}} = [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \quad (126)$$

$$[\text{H}^+]_{\text{total}} = [\text{H}_2\text{O}] + 2[\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}^+] \quad (127)$$

Intre vectorii coloană ai influentului și efluentului există relația :

$$B = C.A \quad (128)$$

C fiind o matrice care cuprinde coeficienții stoichiometrici ai speciilor și este de forma :

$$C = \begin{pmatrix} c_{11} & 0 & 0 \\ c_{21} & 0 & 0 \\ 0 & c_{32} & 0 \\ 0 & c_{42} & 0 \\ 0 & c_{52} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (129)$$

Protonii eliberați într-un sistem $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ se prezintă astfel :

$$[\text{H}^+]_{\text{total}} = [\text{H}_2\text{O}] + 2[\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}^+] \quad (130)$$

$$[\text{H}^+]_{\text{total}} = \sum_i n_i [D_i] \quad (131)$$

unde n_i este numărul de particule eliberabile de către donorul D_i .

In acest fel se poate recurge la un vector linie L, care permite să se obțină un vector E cu o singură particulă :

$$E = L.B \quad (132)$$

Elementele lui L sînt numere întregi ale particulelor diferiților donori ai vectorului B :

$$L = \parallel 1 \quad 0 \quad 2 \quad 1 \quad 0 \quad 1 \parallel \quad (133)$$

și ținînd seama de relațiile (128) și (132) am obținut :

$$E = L.B = L.C.A$$

Notînd produsul L.C cu matricea G rezultă :

$$E = G.A \quad (134)$$

iar pentru sistemul $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$:

$$G = \parallel g_{11}, g_{12}, g_{13} \parallel = \parallel c_{11} + 2c_{32} + c_{42} + 1 \parallel \quad (135)$$

Deoarece controlul de funcționalitate pentru filtrele slab acide se face prin determinarea alcalinității m în efluent am luat în studiu acest parametru.

În acest caz alcalinitatea m nu reprezintă altceva, decât cantitatea de acid pentru aducerea pH-ului inițial pH_1 la 4,5... 4,6 (domeniul de viraj al metiloranjului), adică:

$$m = [\Delta Ac]_{pH_1}^{4,6} = \Delta [H^+ \text{ total}]_{pH_1}^{4,6} \quad (136)$$

și folosind relația (134) obținem :

$$m = [\Delta \varepsilon_{11}]_{pH_1}^{4,6} \cdot [OH^-]_{total} + [\Delta \varepsilon_{12}]_{pH_1}^{4,6} \cdot [CO_3^{-2}]_{total} + [H^+]_{pH_1}^{4,6} \quad (137)$$

Având în vedere relația (128) $B = C.A.$ se poate calcula structura compușilor CO_2 :

$$\begin{aligned} [H_2CO_3] &= c_{32} [CO_3^{-2}]_{total} \\ [HCO_3^-] &= c_{42} [CO_3^{-2}]_{total} \\ [CO_3^{-2}] &= c_{52} [CO_3^{-2}]_{total} \end{aligned}$$

În cazul decarbonatării apei cu ajutorul schimbătorilor slab acizi are loc, atât variația alcalinității m ca valoare, cât și o variație calitativă structurală a compoziției chimice.

Dacă avem de tratat o apă cu alcalinitate $m = x_1$ și un $pH = 7,0$ vor fi prezenți în apă toți cei trei derivați ai acidului carbonic. Pentru calculul lui $[CO_3^{-2}]_{total}$ se folosește relația (137).

Pentru calculul HCO_3^- în efluent folosim relația (138):

$$HCO_3^- = \frac{x_1 - \varepsilon_{11} [OH^-]_{total} - \varepsilon_{12} [CO_3^{-2}]_{total} \cdot \exp 10^{-pH} \cdot f^{-1}}{\varepsilon_{12}} \quad (138)$$

unde f_1 este coeficientul de activitate pentru ioni monovalenți,

În cazul variantei R se pornește de la o apă cu o alcalinitate $M = 7,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ și un $pH = 7,2$ pentru a ajunge la o apă cu alcalinitatea $m = 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ și un $pH = 5,0$. În acest fel vom avea două sisteme matriciale :

a) sistemul influent $\parallel \begin{matrix} \varepsilon_{11}^1 & \varepsilon_{12}^1 & \varepsilon_{13}^1 \end{matrix} \parallel \parallel \begin{matrix} OH^- \\ CO_3^{-2} \text{ total} \\ H^+ \end{matrix} \parallel$

$$) \text{ sistemul efluent} \quad \left\| \begin{matrix} g_{11}^e & g_{12}^e & g_{13}^e \end{matrix} \right\| \left\| \begin{matrix} \text{OH}^- \\ \text{CO}_3^{-2} \text{ total} \\ \text{H}^+ \end{matrix} \right\|$$

Variația lor numerică este :

$$\begin{matrix} [\text{OH}^-] \\ [\text{CO}_3^{-2} \text{ total}] \\ [\text{H}^+] \end{matrix} \left[\begin{matrix} 10^{-6,8} & ; & 10^{-9,0} \\ 7,2 \cdot 10^{-3} & ; & 0,5 \cdot 10^{-3} \\ 10^{-7,2} & & 10^{-5} \end{matrix} \right]$$

Pentru a calcula structura lui $\text{CO}_3^{-2} \text{ total}$ adică participarea ionului HCO_3^- se folosește relația (138).

În concluzie prin cercetările efectuate care au fost verificate și prin calcule de tip matricial, se confirmă că cele două variante propuse de noi se pot aplica în procesele tehnologice de tratarea apelor industriale realizându-se cerințele pentru apa de alimentare a cazanelor.

Prin aplicarea acestor noi tehnologii se aduc importante avantaje tehnice și economice.

8. SCHEMA DE AUTOMATIZARE SI CONTROL A PROCESELOR DE TRATAREA APEI

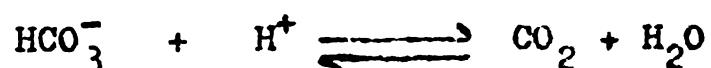
Automatizarea în procesul de schimb ionic are drept scop principal asigurarea calității efluentului. Realizarea acestei cerințe se face prin stabilirea valorii punctului de străpungere, care o dată atinsă, închide ciclul unui filtru sau al unei linii.

Punctele de străpungere reprezintă valori arbitrare pentru indicii chimic ai efluentului.

În cazul tratării apei pentru cazanele de abur, punctele de străpungere se referă la : duritate, alcalinitate m (conținutul ionilor (HCO_3^-) , ionii de sodiu, ionii de clor, silice reactivă (ionică), conductivitate.

Pentru procesul de tratarea apelor alcaline punctul de străpungere este reprezentat de limitarea ionilor de ioni HCO_3^- .

Determinarea automată și continuă a concentrației acestor ioni implică o aparatură complicată. Determinarea se bazează pe o analiză volumetrică, măsurând volumul soluției acide, necesară distrugerii ionului HCO_3^- :



În timpul acestei titrări pH-ul soluției scade de la cca 7 (valoare obișnuită pentru apele naturale) la valoarea corespunzătoare punctului de viraj al indicatorului metiloranj, care la valori ale pH-ului cuprinse între 3,1 și 4,4 trece de la galben la portocaliu cu o lungime de undă $\lambda_{\text{max}} = 520 - 464 \text{ nm}$ [51].

În scopul automatizării controlului analitic s-au dezvoltat analizoare robot [52].

Aparatul construit [53] este un titrometru bazat pe titrarea potențiometrică.

Modul de funcționare este următorul : lichidul de analizat se prelevează printr-un sistem etanș din circuit, prin intermediul pompei aparatului. Lichidul este împins în vasul de reacție. Proba, funcție de domeniul de concentrație, este de 6,4 până la 50 cm^3 (precizia $\pm 0,1\%$). În cazul probelor mici, pompa mai introduce în vasul de reacție 25 ... 50 cm^3 apă de diluție. Se procedează apoi la titrarea propriuzisă cu ajutorul unei biurete,

acționate cu un servomotor, care ste oprit la punctul de echivalență. In cazul determinării concentrației ionilor HCO_3^- , respectiv al alcalinității m, punctul de echivalență este dat de atingerea pH-ului de 4,5. Cantitatea de titrant, care reprezintă concentrația ionilor HCO_3^- este măsurată de un traductor cu rezistență, care transmite impulsul la aparatul înregistrator. Impulsul poate fi folosit și la comanda unor ventile.

Caracteristicile principale ale aparatului sînt:

- limita erorilor $\pm 1\%$ din scară,
- influența temperaturii cca $0,02\%/grad$,
- ciclul 6 minute,
- necesarul lichidului de probă 1,5 ... 15 l/zi,
- necesarul de reactiv cca 2,5 l/zi,
- temperatura maximă 50°C ,
- dimensiuni 980 x 1720 mm.

Aparatul pe lîngă unele avantajii : control automat, înregistrare; prezintă dezavantajiiile : preț relativ ridicat, întreținere pretențioasă, determinare discontinuă.

In afară de această metodă de determinare, bazată pe titrare potențiomtrică, se poate face o determinare continuă, folosind un reactiv, care colorează proba cu o intensitate proporțională cu mărimea alcalinității m. Dezavantajul metodei constă în consumul mare de reactiv.

Schema de principiu a unei instalații de automatizare este indicată în fig. 8.1.

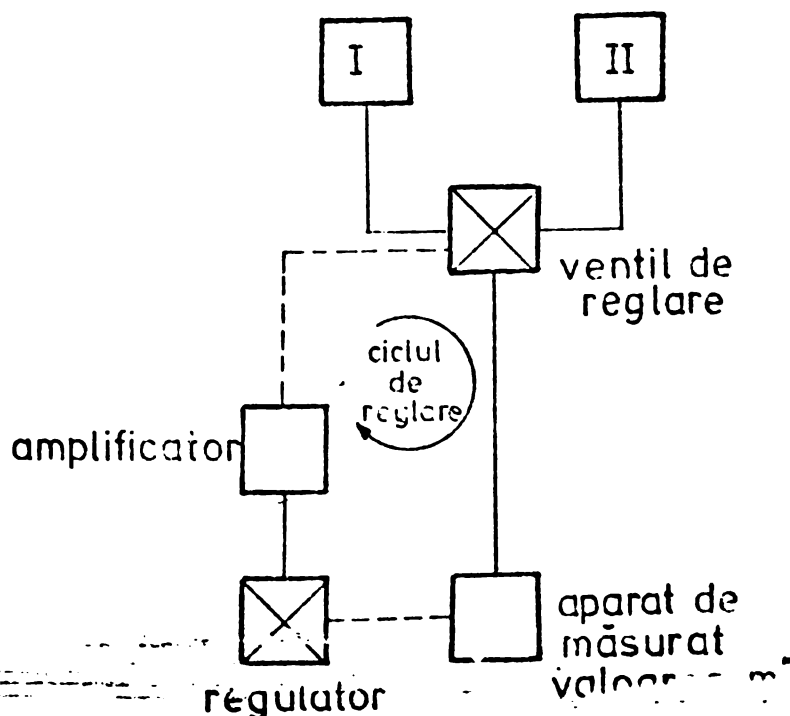


Fig. 8.1

Bloc automat de reglarea valorii
alcalinității m

Elementele cele mai importante ale ciclului de reglare sînt aparatul de măsurat, regulatorul, amplificatorul și ventilul de reglare. Sarcina regulatorului constă în aceea că valorile măsurate ale mărimii de reglat, în cazul nostru valoarea lui m, le compară cu valoarea prescrisă și cu abaterea constatată și față de aceasta dă impulsul corespunzător pentru restabilirea valorii prescrise.

Regulatorul lucrează inter-mediar, intermitent cu două puncte de reglare. In ce

mod , regulatorul răspunde la depășirea unei valori maxime, sau la coborîrea sub o valoare minimă. Prin aceasta este posibilă numai deschiderea și închiderea organului de reglare. Acționarea regulatorului se face de la aparatul de măsură, adică de la metru. Avînd în vedere că variația alcalinității este o curbă continuă ascendentă, în cazul nostru, o astfel de automatizare este mai adecuată.

Deoarece această măsurare automată este dificilă și laborioasă , necorespunzînd din punct de vedere al operativității condițiilor de exploatare, în urma studiilor întreprinse, am luat în considerare o altă posibilitate de măsurare. Aceasta constă în posibilitatea înlocuirii măsurării alcalinității cu pH-ul. Un pH constant nu garantează în niciun caz menținerea unui m constant, dar pentru o apă cu compoziție suficient de constantă, cum este cazul apelor de adîncime, pH-ul este un criteriu satisfăcător pentru exploatare.

Așa cum s-a menționat, pH-ul apei după distrugerea parțială a bicarbonaților, în cadrul mecanismului de schimb ionic, se plasează sub 7. În acest domeniu a doua treaptă de disociere a acidului carbonic nu apare. Importanță prezintă echilibrul de disociere pentru prima treaptă :

$$K_1 = \frac{a_{H^+} \cdot a_{HCO_3^-}}{a_{CO_2}} \quad (139)$$

sau exprimat în termeni de pH :

$$pH = - \lg K_1 - \frac{a_{CO_2}}{a_{CO_3^-}}$$

sau :

$$pK_1 = - \lg K_1 \quad (140)$$

și prezentată într-o formă mai comodă :

$$pH = pK_1 - \lg \frac{a_{CO_2}}{a_{HCO_3^-}} \quad (141)$$

Ecuția (141) poate fi admisă ca relație de bază pentru rezolvarea problemei, deoarece mărimile măsurabile : pH, conținut de dioxid de carbon și conținutul de bicarbonați pot fi măsurate în mod direct.

Relația este valabilă , dar nu în forma prezentată, deoarece această formă nu este adecuată pentru calculele practice.

Pentru simplificare vom considera în locul activităților, produsul dintre coeficientul de activitate și concentrația reală:

$$a_{\text{CO}_2} = f_{\text{CO}_2} \cdot m_{\text{CO}_2}$$

$$a_{\text{HCO}_3^-} = f_{\text{HCO}_3^-} \cdot m_{\text{CO}_2}$$

Pentru coeficienții de activitate, ai moleculei neîncărcate electric, poate fi luată valoarea 1, datorită concentrației mici ($m_{\text{CO}_2} \leq 1 \text{ mol CO}_2/\text{kg}$). Pentru ionii de bicarbonat se folosește legea lui Debye - Hückel :

$$\lg f = -A \cdot \sqrt{J}$$

unde A este o constantă și J tăria ionică.

Introducând în relația (141) se obține:

$$\text{pH} = \text{pK}_1 - \lg \frac{m_{\text{CO}_2}}{m_{\text{HCO}_3^-}} - A \cdot \sqrt{J} \quad (142)$$

Se înlocuiește m_{CO_2} cu valoarea directă - p și pe $m_{\text{HCO}_3^-}$ cu m rezidual și înlocuind în relația (142):

$$\text{pH} = \text{pK}_1 - \lg \frac{-p}{m} - A \cdot \sqrt{J} \quad (143)$$

Se poate admite, că, coeficienții de activitate pot fi neglijați. Prin aceasta ultimul termen al relației (143) și valoarea pH apare ca o funcție clară a raportului $-p/m$:

$$\text{pH} = \text{pK}_1 - \lg \frac{-p}{m} \quad (144)$$

Pentru valorificarea numerică a relației (144) trebuie să fie cunoscut K_1 . În figura 8.2 [54] se prezintă variația lui pK_1 cu temperatura

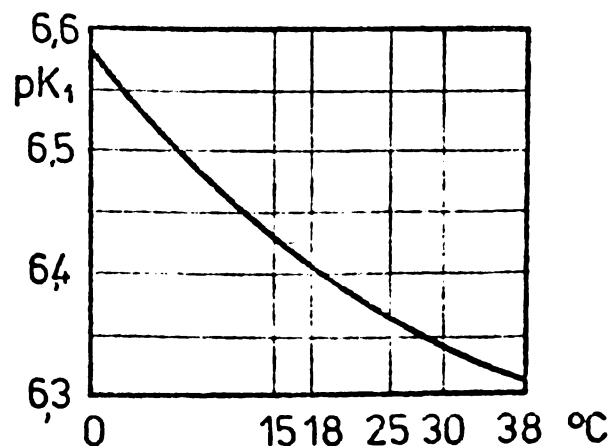


Fig.8.2

În fig. 8.3 se dau valori ale pH-ului funcție de raportul $-p/m$ [55]. Trebuie stabilit între ce limite poate varia m rezidual. În acest scop este necesar ca relația (144) să fie adusă la instalația de reglare:

$$\text{pH}_k = \text{pK}_1 - \lg \frac{-p_k}{m_k} \quad (145)$$

Dacă scădem relația (145) din (144) se obține, după adoptarea transformărilor $m = m_k + \Delta m$; $p = p_k + \Delta p$:

pK_1 funcție de temperatură

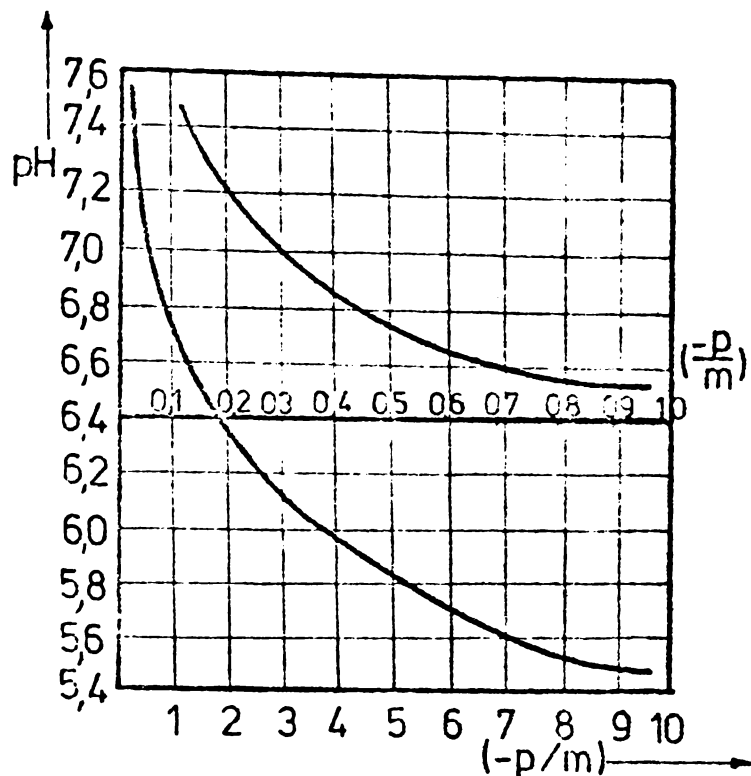


Fig. 8.3

Dependența pH de raportul $-p/m$

$$\text{pH} = \lg \frac{1 + \frac{\Delta m}{m_k}}{1 + \frac{p}{p_k}} \quad (146)$$

Printr-o reglare bună și în condiții satisfăcătoare se pot obține precizii de $\text{pH} \leq 0,1$.

În aceste condiții relația (146) devine :

$$10^{-0,1} \leq \frac{1 + \frac{\Delta m}{m_k}}{1 + \frac{\Delta p}{p_k}} \leq 10^{+0,1} \quad (147)$$

Pentru cazul de care ne-am ocupat variația pentru m este de $0,5 \dots 1,4 \text{ mval/l}$; variația conținutului de CO_2 urmează variația m - ului, fiind egală cu cantitatea de CO_2 ieșită din sistem, adică :

$$-p = m_b - m_r$$

unde :

- p = Concentrația CO_2 liber, mval/l ,
- m_b = concentrația alcalinității apei brute, mval/l ,
- m_r = concentrația alcalinității reziduale, mval/l ,

Înlocuind în relația (147), variația lui m cu $1,4 \dots 0,5 = 0,9 \text{ mval/l}$ și a lui $-p$ cu aceleași valori și admitând o sensibilitate de $0,2 \text{ mval/l}$ pentru m_k și p_k obținem pentru ΔpH :

$$\Delta_{\text{pH}} = \frac{1 + \frac{0,9}{0,2}}{1 + \frac{0,9}{0,2}} = 1$$

Aceasta înseamnă că o variație de 0,2 mval/l a alcalinității m duce la o variație de o unitate de pH.

În aceste condiții poate fi realizată cu suficientă operativitate bucla de automatizare.

În concluzie metoda propusă de noi se caracterizează prin ușurința determinării, utilizarea unei aparaturi simple și realizarea unei măsurători continue, asigurând operativitatea în exploatare.

9. C O N C L U Z I I

Cercetările întreprinse asupra procesului de schimb ionic în cazul apelor cu alcalinitate ridicată și destinate alimentării cazanelor de abur de presiune medie, au condus la o serie de concluzii dintre care vom menționa pe cele mai importante.

1. Efectele nedorite ale prezenței alcalinității, distrugerea stratului protector și impurificarea aburului, la valori reduse, de cca 10^{-3} M în apa din generator, au făcut să se depună eforturi susținute pentru îndepărtarea acesteia din apa de alimentare a cazanelor de abur. În studiile întreprinse de noi a elucidat atât teoretic cât și prin experimentările practice efectuate pe instalații, mecanismul de transformare a alcalinității bicarbonatice, în alcalinitate caustică în cadrul procesului de generarea aburului. De asemenea s-a stabilit și verificat relația de interdependență, pentru limitarea conținutului de alcalinitate caustică în cazan și factorii constructiv-funcționali ai acestuia - spațiul de separare a fazelor, salinitatea.

2. Pentru caracterizarea apelor naturale în vederea stabilirii condițiilor optime ale tratabilității acestora cu schimbători de ioni, s-a elaborat o metodă de clasificare grafică. Caracterizarea în acest mod, a unei ape naturale, furnizează criteriile pentru alegerea unei sau alteia din schemele de tratare, în scopul eliminării alcalinității și în consecință și alegerea tipului de schimbător cationic.

3. În scopul stabilirii gradului de impurificare a aburului generat, pe baza investigațiilor a mai multor cazuri din exploatare, s-a stabilit o relație, pentru domeniul 16 ... 40 bar, care să conducă la determinarea salinității maxime în apa din generator, în cazul instalațiilor în funcțiune și de determinare prin calcul a spațiului necesar separării fazelor, în cazul proiectării de noi generatoare. Aplicând regula lui Nernst, a distribuției între cele două faze, apă-abur, s-a determinat contribuția hidroxidului de sodiu în procesul de impurificare a aburului și a formării depunerilor în elementele de schimbător cationic.

Pentru estimarea stării de preavarie a cazanului s-a stabilit modul de calcul al temperaturilor peretilor țevilor și a

pierderii de metal prin atacul corosiv al dioxidului de carbon degajat.

4. În vederea fundamentării teoretice a proceselor de schimb ionic pe coloană, s-a stabilit, ca fiind cea mai apropiată, prin similitudine, teoria talerelor, în determinarea diferitelor faze ale echilibrelor frontului de schimb ionic.

5. În capitolul 7 sînt redată rezultatele cercetărilor efectuate, atît în faza de laborator, cît și pe instalații industriale. Pe baza rezultatelor obținute au fost elaborate două variante de scheme de tratare a apelor cu alcalinitate mare, una legată de optimizarea compoziției influentului, cealaltă folosind temporizarea controlată a unui tandem de filtre. Ambele variante au fost brevetate.

Verificarea teoretică a proceselor propuse s-a făcut prin adoptarea echilibrului pe talere folosind o izotermă.

Pentru stabilirea echilibrului în diferitele faze a fost elaborat un calcul matricial, care dă posibilitatea determinării structurii compoziționale a CO_2 total din apă și în special evidențierea ionului HCO_3^- , componentul criterial în aprecierea funcționalității coloanei și pentru evaluarea implicațiilor acestuia în regimul chimic al cazanelor de abur.

Lucrările experimentale au confirmat și performanțele maselor ionice de fabricație indigenă, acestea putînd fi folosite cu succes în locul celor provenite din import.

6. În capitolul 8 este prezentată o schemă originală pentru automatizarea procesului de schimb ionic pe coloană, realizată prin urmărirea continuă a pH-ului și caracterizată prin ușurința determinării, aparatură simplă, asigurînd operativitatea în exploatare.

7. Teza de doctorat reprezintă sinteza și sistematizarea unui material experimental și teoretic format din 2 brevete de invenție și din 31 lucrări științifice publicate în diferite reviste și comunicate la mai multe congrese de specialitate.

B I B L I O G R A F I E

1. Negulescu, L., Studiu documentar. Stabilirea și controlul regimului chimic al apei la cazanele de abur, IDT 1968, 50 p.
2. Bender, R. Power nr.5 1969, p.199-206
3. x x x Prescripții tehnice pentru regimul chimic al apei la generatoarele de abur și apă fierbinte C 18 - 76 Colecția Inspectoratului de Stat pentru Cazane și Instalații de Ridicat - ISCIR - Editura tehnică București 1977
4. x x x Richtlinien für Speise- und Kesselwasserbeschaffenheit bei Dampferzeugern, Mitteilungen der VGB nr.2, 1972, p.170-172
5. Arden, T.V., Ultrapurewater for high pressure boilers. Effluent and water treatment convention. Londra 1967, Publicație Minoc
6. Hömig, H., Physiko-chemische Grundlagen der Speisewasserchemie, ediția II-a, Editura Vulkan Essen 1963
7. D'Or, L., La physicochimie de l'eau. Livre de l'eau, vol.1, editura Cebedoc Belgia 1964, p.13-40
8. Doležal, R., Hochdruck Heissdampf, editura Vulkan Essen RFG 1965, p.7
9. Negulescu, L., Buletinul de informare tehnică ISCIR nr.11-1969 p.984-987
10. Class, G., Mitteilungen der VGB nr.105 dec.1966, p.436-441
11. Aldea, M., Negulescu, L., ș.a. Cazane de abur și recipiente sub presiune. Indrumător. Editura tehnică, București, ediția II-a, p.501-514
12. Benson, S., R., Advanced Engineering Thermodynamics, ediția II-a, editura Pergamon Press, New York 1977 p.345
13. Class, G., Mitteilungen der VGB, nr.80, sept.1962, p.347-351
14. Splittgerber, A., Ulrich, E., A., Wasseraufbereitung im Dampfkraftbetrieb, ediția II-a, editura J. Springer, Berlin, 1963 p.345
15. Freier, R., Kikenberg, H., Mitteilungen der VGB nr.90 oct.1957, p.329-335
16. Galster, H., Mitteilungen der VGB, nr.71, apr.1961, p.99-104
17. Held, H., D., Kühlwasser, editura Vulkan Essen RFG 1970, p.45-

18. Hahn, H., Vom Wasser XXXIII, 1966, editura Chemie Weinheim
RFG, p.543-547
19. x x x , Klären von Trüben, broşura BASF ,1964 p.2
20. Eck, B., Technische Strömungslehre, ediția 7-a, editura J.Springer, Berlin ,1966
21. Kunin, R., Ion Exchange Resins , ediția II-a , editura J.Willey
Londra, 1963, p.45-54
22. Cernescu, R., Dizertație-Politehnica din Zürich, biblioteca
IP Iași
23. Griessbach, R. , Austaschadsorption in Theorie und Praxis,
editura Akademie Berlin RDG, 1957, p.154-181,
24. Helfferich, I., Ionexchange, editura McGraw-Hill, New York, 1962,
p.130
25. Samuelson, O., Ion Exchangers in Analytical Chemistry, editura
J.Willey New York 1953, p.24-32
26. Negulescu, L. , Buletinul de informare tehnică ISCIR, nr.1-2
1975, p.23-25
27. Negulescu, L., Şiman, H., Vasălescu, M., Buletinul de informare
tehnică ISCIR nr.5, 1975, p.351-364
28. Cochei, V., Negulescu, L., Buletinul ştiinţ. şi tehn. Inst.Pol.
"Traian Vuia" Timişoara Fascicola 1/1977
p.297-302 şi Fasci.2/1977, p.417-419
29. Neuberger, G., Energetica nr.4, 1968, Bucureşti p.134-138
30. Stamm, W., Morgan, J.J. Aquatic Chemistry, editura J.Willey New
York ,1970,
31. Negulescu, L., Fodor, C., Tratarea apei în centralele termoclec-
trice, editura Inst.Politehnic Bucureşti
1977, p.1-82
32. Moţoiu, C. Centrale termo şi hidroelectrice, editura didactică
şi pedagogică Bucureşti 1974, p.174-193
33. Negulescu, L., Buletinul de informare tehnică ISCIR nr.11 -
1970, p.634-638
34. Negulescu, L., Buletinul de informare tehnică ISCIR, nr.5, 1970
p.283-286
35. x x x , Prescripții tehnice pentru regimul chimic al genera-
toarelor de abur şi apă fierbinte C18-80
Editura tehnică Bucureşti 1981
36. x x x , Prescripții tehnice pentru regimul chimic al genera-
toarelor de abur şi apă fierbinte C 35-76
colecția ISCIR , edit.tehnică 1976

37. Negulescu, L., Simionescu, I., Buletinul de informare tehnică ISCIR, nr.5, 1976, p.477-487
38. Nachod, F., C., Ion Exchange Technology, Academic Press, New - York, 1956 p.12-23
39. x x x , Studiu privind încercările termochimice la caza- de fabricație indigenă la t/h și 16 bar. Inst. cercetări și proiectări echipamente termoenergeti- ce ICPET, 1970
40. Salinger, C., Kraftwerkschemie, editura Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig RDG 1971, p.154-165
41. Negulescu, L., Buletinul de informare tehnică ISCIR, nr.1-2, 1975, p.23-35
42. Tondeur, T., Theorie des colonnes d'échange d'ions. Teză de doctorat, Nancy 1968, Biblioteca Acade- miei RSR, p. 5.1 - 5.25
43. Coney, D., Strusi, D., Ind. Eng. Chem. Fundamentals nr.11, 1973 p.123-125
44. Amundson, N. ș.a. Chem. Eng. Sci. nr.26, 1971
45. Sarfonov, N. , Separate Science, nr.6 , 1971, p.35
46. Vermeulen, T., Separation by adsorption methods. Advanced Chem. Eng. vol.2. Academic Press Anglia p.147
47. Emanuel, N., Knorre, D., Cinétique chimique (traducere din l. rusă) Editions de Moscou, 1975 , p.197-272
48. Hall, K., Ind. Eng. Chem. Fundamentals nr.4., 1966 p.234-235
49. Hamer, P., Jackson, J., Thurston, E., F., Industrial water treat- ment practice, editura Butterworths 355- 389
50. Johnson, H., A., Wheelock, T., D., Ind. Eng. Chem. Fundamentals, nr.3 aug., 1964, p.201-206.
51. Lourié, Y., Aide-mémoire de chimie analytique (traducere din l. rusă) Editura Mir Moscova, 1957, p.235
52. Freier, R. , Kesselspeisewasser-Kühlwasser-Technologie-Betrieb analyse, editura W.de Gruyter, Berlin RFG p.132-153
53. x x x , Colecția prospecte aparate analitice firma Bran- Lübbe, Hamburg RFG , 1964
54. Hömig, H., Mitteilungen der VGB nr. 43 , 1956, p.283-288
55. x x x , Pemutit Taschenbuch, ediția 7-a, 1971, A.G. Berlin p.16-18
56. Cocheci, V., Negulescu, L., Klepp, P., Contributions to the calcu- lation of ion exchange equilibrium in

Roumaine de Chimie, 27, nr.1, 1982, p.37-45

57. Coheci, V.ș.a. Bazele tehnologiei chimice vol.II I.P. "Traian Vuia" Timișoara p.55-59
58. Negulescu, L., Buletinul de informare tehnică ISCIR, nr.4 1980 p.318-328,
59. Negulescu, L. , Buletinul de informare tehnică ISCIR, nr.6 1981 p.430-440
50. Coheci, V., Negulescu, L., Taubert, R., Martin, A., Vlad, L., Dalea, V., Husz, W., Lörinczi, E., Petca, G., Brevet RSR nr. 65137-1976
51. Coheci, V., Negulescu, L., Petca, G., Brevet RSR nr.65207-1977
52. Coheci, V., Negulescu, L., Martin, A., ș.a. Cercetare Intreprinderea Ceramica Jimbolia