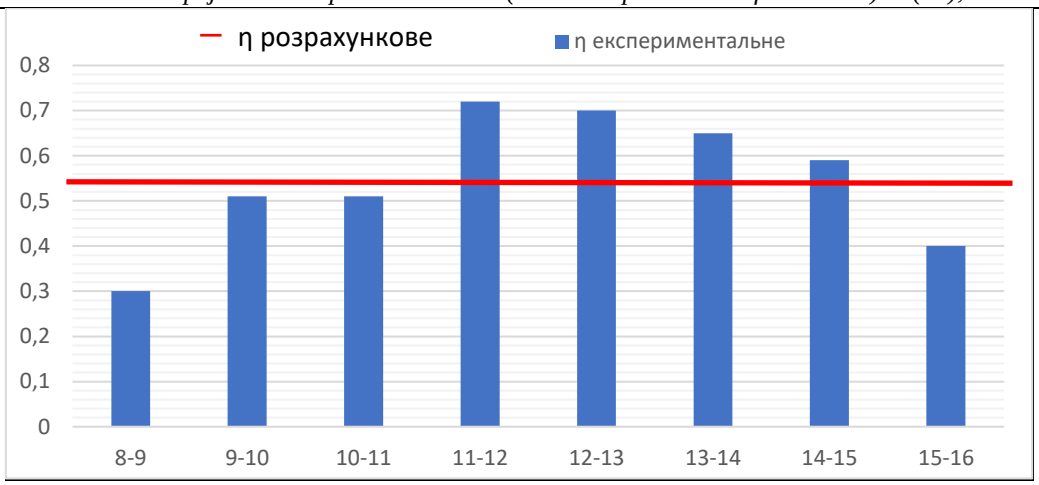

Рисунок 5 – Залежність ккд протягом дня

Отже, експериментальні дослідження приведені в роботі [4], свідчать, що показники сонячної активності впродовж дня на дослідній установці (при температурі оточуючого середовища 18°С) вказують на те що при сонячній активності 700 вт/м^2 температура мідного нагрівача сонячного колектора в 10 годин піднімалася до 77 °С при цьому на батареї було 42 °С втрати тепла в системі передачі тепла складають 4% тобто приблизно 28 вт/м^2 тепла. В продовж дня сонячна активність склала в середньому 400 вт/м^2. В результаті, при даних характеристиках, ккд спостерігається у межах від 0,72 до 0,65 в проміжках часу від 13^{00}-16^{00}, звісно при високій поглинальній здатності колектору. Але добий ккд, обчислений по формулі (10) дорівнює 0,68. Отже, результати розрахунків майже співпадають з експериментальними та паспортними даними колектора.

Висновки: проведений розрахунок дозволяє змоделювати реальний процес тривалістю декілька годин. Більшість задач моделювання процесів в сонячних установках досить не прості. При цьому, як правило, розглядаються досить не малі проміжки часу. Так теплові акумулятори повинні задовольняти низку вимог: видавати воду при незмінній температурі, мати високий коефіцієнт корисної дії, простоту і надійність експлуатації, довговічність і дешевизну. Задовольнити всі ці вимоги одночасно практично не вдається.

Список літератури

1. Миронов О.С., Брижа М.Р., Золотовська О.В. Теплотехніка: основи термодинаміки, теорія теплообміну, використання тепла в сільському господарстві. – Дніпропетровськ, ТОВ «ЕНЕМ», 2011. – 424 с.

2. Сонячна енергетика – один з перспективних напрямів розвитку відновлювальної енергетики в Україні.

1. http://www.kmu.gov.ua/control/publish/article?art_id=248970577

3. Бекман Г., Гилли П. Тепловое аккумулирование энергии. Пер. с англ. под ред. д.т.н. В.М.Бродянского. – М.: Мир, 1987. – 272 с.

4. Золотовська О.В Випробування вакуумної трубки сонячного колектора./ Золотовська О.В., Пивовар В.І// Міжнародна наукова інтернет-конференція. – 2019. – Вип. 43, частина 2. – С.55-57.

Мамедова Ф. М., Гасанов А.А.
Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности

ИССЛЕДОВАНИЕ И ВЫБОР УСЛОВИЙ ДЛЯ ОЧИСТКИ СБРОСНЫХ РЕГЕНЕРАЦИОННЫХ ВОД ОТ ГИПСА

Аннотация. Приведены результаты исследований по кристаллизации гипса из отработанных регенерационных растворов Na и Mg-Na-катионирования. Изучались влияние основных факторов на кинетику кристализации гипса. Для определения зависимости степени очистки рассола от степени концентрирования солей, времени перемешивания, времени отстоя и количества наночастиц с применением математического планирования эксперимента. Получено уравнение регрессии позволяющее определить оптимальные условия очистки остаточных рассолов от гипса.

Ключевые слова: отработанный регенерационный раствор, степень концентрирования солей, эффективность перемешивания, кристаллизация гипса, математическое планирование эксперимента.

Одним из наиболее экономичных и эффективных методов умягчения морской воды являются методы Na- и Mg-Na катионирования. Морская и минерализованная вода умягченная Na-катионированием, используется для питания испарителей и парогенераторов барабанного типа,

а умягченная Mg-Na - катионированием вода используется только для питания испарителей, концентраты которых применяются в качестве регенеранта катионитных фильтров. Отходами процесса являются сбросные регенерационные растворы этих фильтров, отличающиеся от исходной морской и минерализованная воды только более высокой концентрацией, способствующие загрязнению открытых водоемов.

В этой связи независимо от предлагаемого способа утилизации должна быть устранена пересыщенность сбросных рассолов от гипса. Поэтому основной задачей первого этапа работы являлось исследование условий и разработка решений, обеспечивающих высокую степень очистки рассола от гипса.

Как известно [1], имеется несколько факторов, которые могут влиять на скорость кристаллизации гипса—-это степень концентрирования солей (ионная сила), температура, эффективность перемешивания и время отстоя. ,

Учитывая высокую пресыщенность сбросных рассолов по гипсу и с целью снижения затрат на процессы очистки, представляется целесообразным организовать процесс очистки от гипса при комнатной температуре 20-25° С.

В настоящей работе рассматриваются вопросы очистки гипса в статических условиях. Соответственно ионному составу воды Каспийского моря из растворов Na_2SO_4, $MgSO_4$, NaCl и $CaCl_2$ готовились растворы, имитирующие сбросные регенерационные растворы различной степени концентрирования. Наиболее вероятное значение степени концентрирования отработавшего раствора (m) будет находиться в интервале 4-10.

Методика исследований была следующей. После приготовления имитата проверялась общая и кальциевая жесткости, а также хлориды по общеизвестной методике [2]. Затем через каждые 30 мин в течение 5-6 ч проверялась остаточная кальциевая жесткость. По изменению концентрации оценивали скорость кристаллизации.

Результаты этой серии опытов приведены в таблице 1.

Таблица 1

Результаты исследований по определению остаточной кальциевой жесткости за первые 3 ч отстоя

Время отстоя, г	Остаточная кальциевая жесткость, мг-экв/л			
	m-4	m-6	m-8	m-10
0	64	96	128	160
1		90	110	66
2	50	88	82	65
3	48	97	81	64

Далее выдерживали имитат в течение 70-80 ч. Пробы отбирались через каждые 12-15 ч. Результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2

Результаты исследований по определению остаточной кальциевой жесткости за 16-30 ч отстоя

Время отстоя, г	Остаточная кальциевая жесткость, мг-экв/л			
	m-4	m-6	m-8	m-10
16	44	60	36	34
20	43	56	44	28
24	42,5	53	33	26
28	42	52	32	26
30	42	50	31	26

Каждую серию опытов повторяли 3-4 раза. Данные этих опытов показывают, что в процессе кристаллизации можно различить два основных периода: в первом происходит выделение основной массы твердой фазы, и скорость кристаллизации имеет максимальное значение, во втором, в периоде остаточной кристаллизации, скорость кристаллизации, резко замедляется. Большая часть гипса осаждается в течение 1-3 ч. Например, за первый час при m = 4, 6, 8, 10 осаждается соответственно 14, 17, 39 и 63% исходного гипса. Характерно, что скорость кристаллизации увеличивается с увеличением m.

Влияние фактора m на кинетику кристаллизации сульфата кальция объясняется тем, что увеличение m вызывает уменьшение доли молекул воды, образующих гидратную оболочку ионов. Вследствие этого появляется вероятность взаимодействия ионов и образования устойчивых зародышей твердой фазы. С повышением концентрации растворов распределение ионов стремится к характерному для кристаллогидратов; которые выделяются из насыщенных растворов.

Замедление скорости кристаллизации в периоде остаточной кристаллизации объясняется снижением скорости диффузии растворенного

вещества к поверхности кристалла. В свою очередь, снижение скорости диффузии вызывается уменьшением концентрации ионов в результате кристаллизации в основной части. Ниже представлены значения остаточного содержания ионов кальция после 70-80-ч отстоя.

Затем исследовалось влияние времени перемешивания раствора на скорость кристаллизации гипса. Опыты проводились по следующей методике. Готовился имитат объемом по 0,5 *л,* проба устанавливалась на специальной мешалке и перемешивалась. Для каждой степени концентрирования солей ,(т) изменялось время перемешивания ($\tau_{пер}$) в интервале 5÷50 *мин.* После перемешивания через каждые 30 мин определялась концентрация кальция. Данные опытов показывают, что перемешивание способствует существенному повышению скорости кристаллизации при m=8 и 10. В этом случае большая часть гипса выпадает в осадок в первые же 30 мин.

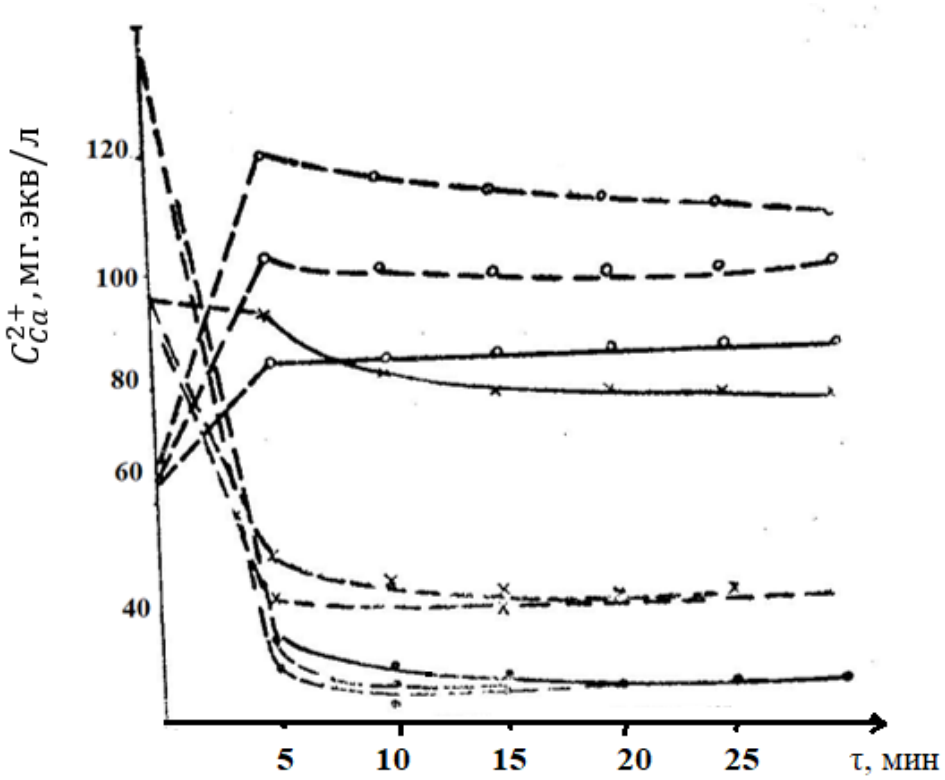

Рис. 1. Влияние дозы наночастиц (q), степени концентрирования (m) и времени отстоя (τ) на остаточную кальциевую жесткость рассола:

Известна высокая эффективность применения нано частиц для устранения пресыщенности раствора. В этой связи для исследования влияния нано частиц на скорость осаждения сульфата кальция использовались нано частицы на основе гипса.

Степень концентрирования (m)	4	6	8	10
Остаточное значение кальция, мг-экв/л	34,4	37,1	32,6	29,1

Дозы принимались следующими: 0,01; 0,05; 0,09 мг/г. Выяснилось, что положительный эффект нано частиц наблюдается при $m > 6$ (рис. 1). Механизм действия частиц основан на образовании центров кристаллизации из однородных кристаллов и широко используется в технологии определения для предотвращения накипеобразования [1].

Из результатов приведенных опытов стали известны основные факторы, влияющие на степень очистки рассола от гипса: это степень концентрирования солей (m), время перемешивания ($\tau_{пер}$), время отстоя ($\tau_{отс}$) и количество нано частиц (q). Для определения зависимости степени очистки рассола от указанных факторов был реализован ортогональный план второго порядка с числом опытов в центре плана n_0-1. По результатам предыдущих исследований были приняты следующие интервалы и уровни варьирования (табл. 3).

По [1] составлена матрица планирования, представленная в табл. 3; сюда же занесены результаты, пересчитанные на степень очистки.

В ходе опытов определяли остаточное содержание кальция и по выражению $C_{Ca_{II}}^{2+}/C_{Ca_I}^{2+} \cdot 100$ рассчитывали степень очистки, где: $C_{Ca_I}^{2+}$, $C_{Ca_{II}}^{2+}$ - концентрация исходных и остаточных ионов кальция соответственно.

Таблица 3

Уровни	Факторы			
	Степень концент-рирования солей *m(x1)*	Время перемеши- вания $\tau_{пер}$, мин (x_2)	Время отстоя $\tau_{отс}$, *мин* (x_3)	Количество нано частиц мг/г (x_4)
(-)	4	10	20	0,01
(+)	10	40	40	0,03
(0)	7	25	30	0,02
(-1,414)	2,758	1 4	16	0,007
(+1,414)	11.242	46	34	0,034

Каждый опыт повторялся 3 раза и для каждой строчки матрицы определялось среднее значение измеряемой величины по трем параллельным опытам, т. е.

$$\bar{Y} = \frac{\sum_{i=1}^{m} Y_1}{m} \quad (1)$$

Здесь ***i*** - номер строчки; ***m*** - число параллельных опытов, m = 3.

Дисперсия определяется по следующей формуле:

$$S_i^2 = \frac{\sum_{i=1}^{m}(\overline{Y_{iu}} - Y_1)^2}{m-1} \quad (2)$$

Проверяется однородность выборочных дисперсий по критерию Кохрена. Для этого составляется отношение максимальной дисперсии к сумме всех дисперсий:

$$G = \frac{S_{imax}}{\sum_{i=1}^{N} S_i^2} = \frac{30.5}{146.0} = 0{,}209$$

Полученное отношение сравнивается с табличным: $G_{1\text{-}p}(f_1\text{-}f_2)$, где p=0,05; f_1=m-1=2; f_2=N=25; $G_{таб}$ = 0,2354, в данном случае $G<G_{1\text{-}p}(f_1,f_2)$. Значит, дисперсии однородны.

Тогда в качестве оценки дисперсии воспроизводимости можно взять среднюю дисперсию:

$$S^2_{воспр} = \frac{\sum_{i=1}^{N} S_i^2}{N} = \frac{146}{25} = 5{,}84$$

$$S_{воспр} = 2{,}42$$

Для расчета коэффициентов уравнения регрессии проводим следующее линейное преобразование квадратичных столбцов x_i^2.

$$x_i^1 = x_i^2 - x_i^{-2} = x_i^2 = \frac{\sum_{i=1}^{N} x_{ji}}{\sum_{i=1}^{N} x_i^2} \quad (3)$$

где j — номер столбца.

Полученные значения заносятся в ортогональную матрицу (табл. 4).

Таблица 4

x_1	x_2	x_3	x_5	y_1	y_2	y_3	$\bar{y}$	S_i^2	x_1'	x_2'	x_3'	x_4'	$\hat{y}$
-	-	-	-	94	91	97	94	9	0.2	0.2	0,2	0,2	95
+	-	-	-	19	21	20	20	1	0,2	0,2	0,2	0,2	26
-	+	-	-	97	89	98	95	22,5	0,2	0,2	0.2	0,2	9
+	+	-	-	16	15	15	15	0,5	0,2	0,2	0,2	0.2	13
-	-	+	-	94	91	94	93	4,5	0,2	0,2	0.2	0.2	97
+	-	+	-	34	32	34	33	1,5	0,2	0,2	0,2	0.2	30
-	+	+	-	92	87	97	92	25	0,2	0,2	0,2	0.2	96
+	+	+	-	15	16	14	15	1,0	0.2	0,2	0,2	0,2	15
-	-	-	+	98	100	100	99	3.0	0,2	0.2	0.2	0.2	98
+	-	-	+	30	28	32	30	4	0.2	0,2	0,2	0.2	30
-	+	-	+	92	98	103	98	30,5	0,2	0,2	0,2	0.2	96
+	+	-	+	16	17	16	16	0,5	0.2	0,2	0,2	0,2	15
-	-	+	+	98	97	97	94	21,5	0.2	0,2	0.2	0,2	95
+	-	+	+	27	26	26	26	0,5	0,2	0,2	0.2	0.2	27
-	+	+	+	97	100	97	98	3	0,2	0,2	0,2	0,2	94
+	+	+	+	15	16	15	15	0,5	0,2	0,2	0,2	0.2	13
-1,414	0	0	0	127	122	125	125	6,5	1.2	-0,8	-0,8	-0,8	123
+1,414	0	0	0	13	16	16	15	3.0	1.2	-0,8	-0.8	-0,8	17
0	-1,414	0	0	58	59	57	58	1,0	-0,8	1.2	-0,8	-0,8	52
0	+1,414	0	0	34	35	33	34	1,0	-0,8	1.2	-0,8	-0,8	40
0	0	-1,414	0	33	32	34	33	1,0	-0,8	-0,8	1.2	-0,8	27
0	0	+1,414		23	25	22	23	2,5	-0,8	-0,8	1.2	-0,8	27
0	0	0	-1,414	29	30	29	29	0,5	-0,8	-0,8	-0,8	1,2	27
0	0	0	+1,414	26	24	25	25	1,0	-0,8	-0.8	-0,8	1,2	27

0	0	0	0	24	23	22	23	1,0	-0,8	-0,8	-0,8	-0,8	27

Все коэффициенты регрессии определяются независимо друг от друга по формуле:

$$b_j = \frac{\sum_{i=1}^{N} x_{j1} y_1}{\sum_{i=1}^{N} x_i^2} \quad (4)$$

Значения коэффициентов регрессии следующие:

$b=52$; $b_1= -37,45$; $b_2= -3,95$; $b_3= -0,78$;

$b_4= -0,65$;

$b_{1,2}= -3,19$; $b_{1,3}=1,06$; $b_{1,4}=-0,63$; $b_{2,3}=-0,44$; $b_{3,4}=-1,19$;

$b_{1,1}=21,8$; $b_{2,2}=9,8$; $b_{3,3}=0,82$; $b_{4,4}=0,32$.

Значимость коэффициентов проверяется по критерию Стьюдента. Для этого рассчитывается t-отношение:

$$t_j = \frac{|b_j|}{S_{aj}} \quad (5)$$

где S_{bj}. - дисперсии коэффициентов рассчитываются по [3]:

Табулированное значение критерия Стьюдента для уровня значимости ***p***= 0,05 и числа степеней свободы ***f*** = 2; $t_p(f) = 4,30$.

После отсева незначимых коэффициентов, для которых t-отношение меньше табулированного, получим уравнение регрессии вида:

$$\bar{Y} = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_1 x_1 x_2 + b_{3,4} x_3 x_4 + b_{1,1}(x_1^2 - x_1^{-2}) + b_{2,2}(x_2^2 - x_2^{-2}) \quad (6)$$

Подставляя значения коэффициентов регрессии, получим следующее уравнение:

$$\bar{Y} = 26,72 - 37,45x_1 - 3,95x_2 - 3,19x_1 x_2 - 1,19x_3 x_4 + 21,8x_1^2 + 9,8x_2^2 \quad (7)$$

Для проверки адекватности полученного уравнения определим остаточную дисперсию

$$S_{\text{ост}} = \frac{\sum_{i=1}^{N}(У_1 - \hat{У}_2)^2}{N - l} \quad (8)$$

где l - число значимых коэффициентов в уравнении регрессии, l= 7; $У_1, \hat{У}_2$ – экспериментальное и расчетное значения параметра соответственно;

Критерий Фишера определяется по следующей формуле:

$$F = \frac{S^2_{\text{ост}}}{S^2_{\text{воспр}}} = 2,7$$

Табличное значение критерия Фишера при уровне значимости p=0,5 и числе степеней свободы $f_1 = 19$ и $f_2 = 2$ равно 3,5 [3]. Так как $F < F_{1-p}(f_1, f_2)$, то полученное уравнение адекватно эксперименту.

В натуральном масштабе уравнение регрессии примет следующий вид:

$$\hat{Y} = 26,72 - 37,45\, m - 3,95\tau_1 - 3,19m\tau - 1,19\tau_2 q + 21m^2 + 9,8\tau_1^2 \quad (9)$$

Полученное уравнение регрессии может быть рекомендовано для определения оптимальных условий очистки остаточных рассолов от гипса.

Литература

1. Хамский Е.В. Кристаллизация в химической промышленности. М., «Химия» 1971

2. Унифицированные методы анализа вод. Под ред. Лурье Ю.Ю. М., Химия 1971

3. Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. Оптимизация эксперимента химии и химической технологии М. 1978

4. Mammadova F.M., Huseynova M.A. Use of oil chemistry production by treatment of water and soil from oil products. East European Science journal, V.4, № 4, 2019, p.7-10. Warshaw

5. Мамедова Ф.М., Гасанов А.А. Утилизация сбросных рассолов опреснительных установок. Экоэнергетика Научно-технический журнал, №3 2018. С. 67-71. Баку

6. Мамедова Ф.М. Магний-натрий катионирование минерализованных вод широкого класса. Научные тенденции: Вопросы точных и технических наук, сб. науч. трудов, 12 октября 2018 Санкт Петербург С. 58-63