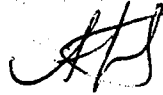


На правах рукописи



**АБОРНЕВ ДЕНИС ВИКТОРОВИЧ**

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК  
ПРОЦЕССА НАТРИЙ-КАТИОНИТНОГО УМЯГЧЕНИЯ  
ВЫСОКОМИНЕРАЛИЗОВАННЫХ ВОД, ПРОТЕКАЮЩЕГО В  
НЕРАВНОВЕСНЫХ И НЕСТАЦИОНАРНЫХ УСЛОВИЯХ**

**Специальность: 02.00.04 – Физическая химия**

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук



Ставрополь – 2010

Работа выполнена в Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Северо-Кавказский государственный технический университет»

Научный руководитель: кандидат технических наук, доцент  
Гейвандов Иоган Арестогесович

Официальные оппоненты:

Доктор технических наук, профессор Марков Иван Иванович  
Кандидат технических наук, доцент Лодыгин Алексей Дмитриевич

Ведущая организация:  
ГОУ ВПО «Южно-Российский государственный технический университет» (г. Новочеркасск)

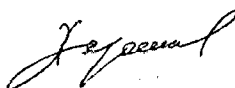
Защита состоится 26 марта 2010 года в 15-00 в ауд. Г-506 главного корпуса на заседании диссертационного совета Д 212.245.03 в ГОУ ВПО «Северо-Кавказский государственный технический университет».

Отзыв на автореферат в двух экземплярах, заверенный печатью, просим направлять по адресу: 355028, г. Ставрополь, ул. Кулакова, 2, ГОУ ВПО «Северо-Кавказский государственный технический университет», Ученому секретарю диссертационного совета Д 212.245.03, тел./факс: (865-2) 94-40-09, E-mail: ntmet@ncstu.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке СевКавГТУ.

Автореферат разослан 25 февраля 2010 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
кандидат химических наук



Хорошилова С. Э.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Во многих регионах Земного шара существует острая нехватка ресурсов пресной воды. Это связано с тем, что основная часть запасов пресной воды Земли находится в труднодоступном состоянии (ледники и подземные воды), а традиционные источники (реки и пресные озера) распределены крайне неравномерно. Кроме того, такие факторы, как рост экономики и природные катаклизмы, связанные с глобальным потеплением климата, способствуют резкому увеличению дефицита пресной воды в тех районах, где он еще не так остро ощущается.

Для решения проблемы дефицита пресной воды разработано множество методов получения ее из минерализованных морских или пластовых вод, а также стоков объектов теплоэнергетической промышленности, в основе которых лежат методы термической дистилляции, электродиализа, обратного осмоса, вымораживания. Наибольшее распространение получил метод термической дистилляции. Предварительное ионообменное умягчение минерализованной воды (МВ) в термоопреснительных установках (ТОУ) существенно повышает эффективность и экономичность этого метода за счет повышения допустимой температуры кипения воды до 140-170 °С и, следовательно, увеличения числа ступеней ТОУ. А также, практически сводятся к нулю затраты на реагенты и загрязнение окружающей среды за счет использования концентрата умягченной МВ для регенерации истощенных ионообменных фильтров (ИОФ).

Однако, процесс умягчения МВ в ИОФ в неподвижном слое зернистого катионита по существующей технологии приводит к значительному увеличению объема ионита в ИОФ и усложнению конструкции оборудования ИОФ, а также к увеличению капитальных и эксплуатационных затрат, вследствие действия следующих факторов:

- в соответствии с законом статического равновесия, при ионном обмене полная емкость поглощения катионита существенно снижается с ростом минерализации умягчаемой воды (на 20-60 % по сравнению с пресной водой);
- минерализованная природная и техническая вода обычно имеет высокую исходную жесткость (в 5-15 раз больше жесткости пресной воды);
- с ростом концентрации солей умягчаемой воды существенно снижается «рабочая» емкость поглощения катионита.

Это происходит в следствие того, что в динамических условиях работы зернистого слоя ионита, с ростом минерализации воды существенно увеличивается неравновесность и нестационарность ионообменных процессов. Таким образом, в ИОФ происходит значительное увеличение ширины рабочего слоя ионита ( $H_p$ ), что способствует преждевременному проскоку ионов жесткости в умягченную воду на выходе из ИОФ.

Для устранения указанных выше недостатков, на кафедре «Теплотехника, ТГСнВ» СевКавГТУ была исследована и разработана новая технология, схемы и конструкции оборудования для ионообменного умягчения МВ в фильтрах

непрерывного действия (ФНД). За счет высокой скорости фильтрования (до 100 м/ч), ступенчато-противоточной схемы включения ИОФ и полной автоматизации управления, ФНД позволяет в 8-12 раз сократить объем и стоимость оборудования, расход ионообменных материалов, реагентов и эксплуатационные затраты. Это доказано исследованиями д-ра техн. наук Стоянова Н. И., проведенными на кафедре «Теплотехника, ТГСИВ» СевКавГТУ.

Применение ФНД открывает широкие перспективы для совершенствования установок умягчения МВ, а также для совершенствования существующих установок ИОФ, работающих по традиционной технологии.

Чтобы оптимизировать разработку специального оборудования для умягчения МВ, необходимо учитывать неравновесность и нестационарность ионообменных процессов в зернистом слое ионита, возникающих, как указано выше, вследствие повышения общей концентрации солей, жесткости умягчаемой МВ и увеличения скорости фильтрования. Для правильного математического описания неравновесной и нестационарной динамики ионообменного процесса необходимо знать величину коэффициентов, характеризующих внешнюю ( $\beta$ ) и внутреннюю ( $D$ ) взаимодиффузию обменивающихся ионов в растворе и в объеме зерна ионита. Значение этих коэффициентов для указанных выше режимов и условий работы ИОФ неизвестны и могут быть определены только экспериментальным путем.

Существующие методы исследования процесса натрий-катионитного умягчения МВ в динамических условиях в основном ограничиваются данными при концентрациях 0,04 Н и скоростях не более 10-15 м/ч. Имеющиеся исследования при более высоких параметрах не дают научной сущности процесса, так как основаны на эмпирических зависимостях и их применение разрознено для отдельных частных случаев. В связи с этим была определена цель данной диссертационной работы, для достижения которой намечен ряд задач.

### **Цель работы**

Разработка методики определения коэффициентов внешнего массопереноса в растворе и внутренней ионообменной диффузии в фазе зерна ионита в условиях нестационарной кривой истощения ионообменного фильтра при умягчении минерализованных вод в широком диапазоне концентраций 0,1-0,5 Н. Определение простых уравнений зависимости динамических характеристик ИОФ от исходных параметров процесса умягчения: общей концентрации солей, жесткости исходной воды и скорости фильтрования.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Проведение экспериментальных исследований для определения коэффициентов внешней и внутренней диффузии при двойных обменах  $\text{Na}^+ - \text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Na}^+ - \text{Mg}^{2+}$  в динамических условиях умягчения минерализованных вод на катионите КУ-2×8, в интервале концентраций от 0,1 до 0,5 Н и скорости фильтрования от 20 до 100 м/час.

2. Разработка на основе экспериментальных данных аналитических

уравнений для определения значений коэффициентов внешнего массопереноса в растворе и ионообменной диффузии внутри зерна ионита, используемых в практических расчетах.

3. Определение уравнений, применимых для практических расчетов динамических характеристик процесса ионообменного умягчения минерализованных вод на основе разработанных методик.

#### **Научная новизна работы**

1. Результаты экспериментальных исследований динамики процесса нестационарного и неравновесного ионного обмена в широком диапазоне изменения скоростей фильтрования (до 100 м/ч), концентраций солей умягчаемой воды (до 0,5 Н), для парных обменов  $\text{Na}^+ - \text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Na}^+ - \text{Mg}^{2+}$  на катионите КУ-2×8.

2. Впервые разработаны методика решения системы уравнений, описывающих процесс ионообменного умягчения МВ в неравновесных и нестационарных условиях, а также программы расчета на ЭВМ динамических характеристик этого процесса, рекомендуемые для практического применения.

3. Впервые разработана методика определения коэффициентов  $\beta$  и  $D$ , характеризующих внешнюю и внутреннюю диффузию обменивающихся ионов, при нестационарном и неравновесном режиме и получены экспериментальные значения этих коэффициентов в исследованном диапазоне концентраций и скоростей фильтрования МВ.

4. Впервые получены обобщенные уравнения зависимости коэффициентов  $\beta$  и  $D$  от характеристик процесса ионообменного умягчения в исследованном диапазоне концентраций и скоростей фильтрования МВ.

5. Впервые получены упрощенные уравнения зависимости динамических характеристик процесса ионообменного умягчения МВ (высота работающего слоя ионита, рабочая емкость ионита).

#### **Практическая ценность работы**

1. Получены уравнения расчета динамических характеристик ионообменного процесса, необходимые для расчета режимов работы скоростных ионообменных фильтров непрерывного действия, а также ионообменных фильтров периодического действия.

2. На основе разработанных методик расчета физико-химических параметров взаимодействующих сред в условиях неравновесной и нестационарной динамики ионного обмена, составлены специальные программы «Режим», «Поиск», «Зерно», рекомендованные для научных и инженерных работников объектов химической водоподготовки промышленных предприятий.

3. Предложены упрощенные уравнения для расчета коэффициентов  $\beta$  и  $D$ , позволяющие определять динамические характеристики процесса ионообменного умягчения МВ.

4. Комплекс разработанных программ внедрен в учебный процесс по дисциплине «Водно-химический режим объектов ТГВ» для специальности 270109 – теплогазоснабжение и вентиляция ГОУ ВПО «Северо-Кавказский

государственный технический университет».

### Основные положения, выносимые на защиту

1. Методика и результаты обработки экспериментальных исследований нестационарной фронтальной динамики натрий-катионитного процесса умягчения минерализованных вод на катионите КУ-2×8.

2. Зависимости коэффициентов внешнего массопереноса в растворе и ионообменной диффузии внутри зерна ионита от скорости фильтрования и концентраций исходной минерализованной воды.

3. Уравнения расчета динамических характеристик процесса ионообменного умягчения минерализованных вод, применимых в исследованном диапазоне концентраций и скорости фильтрования.

**Апробация работы.** Основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на конференциях по итогам научно-исследовательской работы профессорско-преподавательского состава Северо-Кавказского государственного технического университета, региональных научно-технических конференциях, международной научно-практической конференции «Строительство-2006» в г. Ростов-на-Дону.

**Публикации.** Всего по теме диссертационной работы опубликовано 6 статей, в том числе 3 статьи в журналах, рекомендованных ВАК РФ, и 10 тезисов докладов на научных конференциях.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы и приложений. Общий объем диссертации составляет 155 страниц, иллюстрирован 15 рисунками, содержит 10 таблиц. Список литературы включает 138 наименований.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Введение** отражает актуальность темы, цель работы, научную новизну, практическую ценность результатов и их апробацию.

**В первой главе** выполнен обзор существующей проблемы дефицита пресной воды и проанализированы основные методы опреснения минерализованных вод (МВ). Анализ показал, что наибольшее распространение получил метод термического опреснения совместно с предварительным ионообменным умягчением МВ на катионите КУ-2×8.

Количественное описание процесса ионного обмена в динамических условиях представляется в виде системы дифференциальных уравнений.

Уравнение материального баланса:

$$W_0 \cdot \frac{\partial C_1}{\partial H} + \frac{\partial e_1}{\partial \tau} + \varepsilon \cdot \frac{\partial C_1}{\partial \tau} = 0, \quad (1)$$

где  $W_0$  – скорость пропускания фильтруемого раствора, приведенная к пустому сечению фильтра, см с;  $\varepsilon$  – порозность слоя, безразмерная величина, показывающая долю объема слоя, незанятую фазой ионита;  $C$  – концентрация иона в растворе, мг экв/мл;  $e$  – концентрация иона в фазе ионита, отнесенная к

объему слоя ионита,  $мг экв/мл$ ;  $H$  – высота слоя ионита,  $см$ ;  $\tau$  – время,  $с$ .

Уравнение внешней кинетики в пленке раствора у поверхности зерна ионита:

$$\frac{\partial e_1}{\partial \tau} = \beta \cdot (C_1 - C_{1n}), \quad (2)$$

где  $C_n$  – локальная концентрация поглощаемого иона в растворе на поверхности зерна ионита,  $мг экв/мл$ ;  $\beta$  – объемный коэффициент внешнего массопереноса в растворе,  $1/с$ .

Уравнение внутридиффузионной кинетики (второй закон Фика):

$$\frac{\partial e_{1r}}{\partial \tau} = D \left( \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial e_{1r}}{\partial r} + \frac{\partial^2 e_{1r}}{\partial r^2} \right), \quad (3)$$

где  $e_r$  – локальная концентрация поглощаемого иона внутри зерна ионита на расстоянии  $r$  от его центра, отнесенная к  $мл$  ионита,  $мг экв/мл$ ;  $D$  – коэффициент ионообменной диффузии внутри зерна ионита,  $см^2 с$ .

Необходимо учесть, что равновесие на границе раздела фаз устанавливается практически мгновенно, т.е. отсутствует стадия химической кинетики, а величина диффузионного потока постоянна в обеих фазах при переходе через границу раздела фаз.

Уравнение изотермы равновесия, предложенное Никольским, основанное на применении закона действующих масс к ионообменным реакциям:

$$\frac{e_{1n}^{1/z_1}}{e_{2n}^{1/z_2}} = \bar{K}_{1-2} \frac{C_{1n}^{1/z_1}}{C_{2n}^{1/z_2}}, \quad (4)$$

где индексы 1 и 2 указывают на пару обменивающихся ионов;  $z_1$  и  $z_2$  – заряды обменивающихся ионов;  $\bar{K}_{1-2}$  – термодинамическая константа парного ионообменного равновесия;  $e_n$  – локальная концентрация иона на поверхности зерна в фазе ионита, отнесенная к грамму сухого ионита,  $мг экв/г$ .

Уравнение связи между локальной концентрацией поглощаемого иона внутри зерна и средней его концентрацией в элементарном слое:

$$e_1 = \frac{(1 - \varepsilon)}{R^3} \int_{r=0}^{r=R} e_{1r} \cdot [(r + \partial r)^3 - r^3], \quad (5)$$

где  $R$  – радиус поверхности зерна ионита,  $см$ .

Два уравнения электронейтральности обменивающихся ионов в фазе раствора и ионита:

$$C_p = C_1 + C_2 = C_{1n} + C_{2n}, \quad (6)$$

$$e_{к.ст} = e_1 + e_2 = e_{1n} + e_{2n}, \quad (7)$$

где  $C_p$  – постоянная суммарная концентрация всех катионов в растворе,  $мг экв/мл$ ;  $e_{к.ст}$  – постоянная суммарная концентрация всех катионов в ионите,

отнесенная к миллилитру слоя, *мг экв/мл*.

При составлении этой системы уравнений были приняты следующие допущения: стадией химической кинетики пренебрегается, так как скорость химической реакции ионного обмена значительно выше скорости диффузии ионов в фазе раствора и нонита; коэффициенты диффузии и химической кинетики принимаются постоянными; процесс динамики ионного обмена принимается изотермическим в пространстве и во времени; рассматривается минимальное число компонентов; подвижная фаза принимается несжимаемой; принимается направление движения потока только вдоль одной оси.

**Вторая глава** посвящена решению системы уравнений нестационарной неравновесной фронтальной динамики ионного обмена.

Данную систему парного ионного обмена между жидкой и твердой фазой можно свести к однокомпонентной. Это обуславливается правилом фаз и объясняется тем, что концентрации всех обменивающихся ионов находятся в локальном термодинамическом равновесии и связаны между собой помимо закона действующих масс, еще уравнениями материального баланса и электронейтральности. Чтобы привести концентрации иона внутри нонита к единой размерности, введем некоторые замены:  $e_{k,сл} = e_k \cdot \rho_{сл}$ ,  $e_1 = (1 - \varepsilon) \cdot e_{1,н}$ ; где  $\rho_{сл}$  – плотность сухого нонита, отнесенная к *мл* влажного набухшего слоя, *г мл*,  $e_k$  – полная постоянная концентрация всех обменивающихся ионов в ионите, отнесенная к грамму сухого нонита, *мг экв/г*.

Для перевода системы к безразмерному виду введем обозначения безразмерных концентраций:

$$\alpha_k = \frac{e_1}{e_k \cdot \rho_{сл}}, \alpha_{kn} = \frac{e_{1n}}{e_k \cdot \rho_{сл}}, 1 - \alpha_k = \frac{e_2}{e_k \cdot \rho_{сл}}, 1 - \alpha_{kn} = \frac{e_{2n}}{e_k \cdot \rho_{сл}}, \alpha_{kp} = \frac{e_{1r}(1 - \varepsilon)}{e_k \cdot \rho_{сл}},$$

$$\alpha_p = \frac{C_1}{C_p}, \alpha_{pn} = \frac{C_{1n}}{C_p}, 1 - \alpha_p = \frac{C_2}{C_p}, 1 - \alpha_{pn} = \frac{C_{2n}}{C_p}.$$

Введем обозначение безразмерного переменного радиуса внутри зерна нонита  $\rho = \frac{r}{R}$ , откуда  $r = \rho \cdot R$  и  $\partial r = R \cdot \partial \rho$ .

Система уравнений, записанная через безразмерные концентрации и относительный радиус для парного обмена имеет вид:

$$W_0 \frac{\partial \alpha_p}{\partial H} + N_0 \frac{\partial \alpha_k}{\partial \tau} + \varepsilon \frac{\partial \alpha_p}{\partial \tau} = 0, \quad (8)$$

$$N_0 \frac{\partial \alpha_k}{\partial \tau} = \beta(\alpha_p - \alpha_{pn}), \quad (9)$$

$$\frac{\partial \alpha_{kp}}{\partial \tau} = \frac{D}{R^2} \left( 2 \cdot \frac{\partial \alpha_{kp}}{\partial \rho} + \frac{\partial^2 \alpha_{kp}}{\partial \rho^2} \right), \quad (10)$$



$$\alpha_{\kappa} = \int_{\rho=0}^{\rho=1} \alpha_{k\rho} \cdot [(\rho + \partial\rho)^3 - \rho^3], \quad (11)$$

$$\frac{\alpha_{kn}}{(1 - \alpha_{kn})^2} = K_{1-2} \cdot \frac{\alpha_{pn}}{(1 - \alpha_{pn})^2}, \quad (12)$$

где  $N_0 = \frac{e_{\kappa} \cdot \rho_{\kappa}}{C_{\rho}}$  – постоянная величина.

Аналитическое решение системы уравнений (8–12) невозможно. Поэтому, для получения зависимостей, описывающих распределение концентраций  $\alpha_{\kappa}$  и  $\alpha_{\rho}$  в функции от переменной высоты слоя ионита  $H$  и текущего времени  $\tau$ , а также для определения локальной концентрации  $\alpha_{k\rho} = f(H, \tau, \rho)$ , были применены приближенные численные методы решения дифференциальных уравнений с использованием методов конечных приращений переменных величин, конечно-разностных схем и сеток.

Совместное решение уравнений материального баланса и внешней диффузии для элементарного слоя дает следующие уравнения:

$$\Delta \alpha_{\rho_{i,j}} = -T \cdot (\alpha_{\rho_{i-1,j}} + \alpha_{\rho_{m,i,j}}), \quad (13)$$

$$\Delta \alpha_{\kappa_{i,j}} = -L \cdot \Delta \alpha_{\rho_{i,j}}, \quad (14)$$

где  $i$  – координата высоты слоя,  $j$  – координата времени,

$$T = \frac{\beta \cdot \Delta H}{W_0 + \varepsilon \cdot \frac{\Delta H}{\Delta \tau}}, \quad L = \frac{W_0 + \varepsilon \cdot \frac{\Delta H}{\Delta \tau}}{N_0 \cdot \frac{\Delta H}{\Delta \tau}} - \text{безразмерные постоянные комплексы.}$$

Решение уравнения диффузии поглощаемого иона внутри зерна:

$$\alpha_{k\rho_{m,j}} = \alpha_{k\rho_{m,j-1}} + \Delta \alpha_{k\rho_{m,j}}, \quad (15)$$

$$\Delta \alpha_{k\rho_{m,j}} = \frac{D \cdot \Delta \tau}{R^2} \cdot \left( \frac{2}{\rho_m} \cdot \frac{\Delta \alpha_{k\rho_{m,j-1}}}{\Delta \rho} + \frac{\Delta \alpha_{k\rho_{m,j-1}} - \overline{\Delta \alpha_{k\rho_{m-1,j}}}}{\Delta \rho^2} \right), \quad (16)$$

где

$$\Delta \alpha_{k\rho_{m,j-1}} = \alpha_{k\rho_{m+1,j-1}} - \alpha_{k\rho_{m,j-1}}, \quad (17)$$

$$\overline{\Delta \alpha_{k\rho_{m-1,j}}} = \alpha_{k\rho_{m,j-1}} - \alpha_{k\rho_{m-1,j}},$$

где  $m = 0, 1, 2, 3 \dots l$  – номер текущего элементарного шарового слоя внутри объема зерна; счет идет от наружной поверхности зерна к центру;  $l$  – число равных элементарных отрезков, на которые разбивается радиус зерна;  $\rho_m = (l - m) \cdot \Delta \rho$  – текущий относительный радиус зерна.

Так как  $\Delta r = \frac{R}{l}$ , то  $\Delta \rho = \frac{1}{l}$  и  $\rho_m = \frac{l-m}{l}$ ,

$$\Delta \alpha_{k\rho_m, j} = \frac{D \cdot \Delta \tau \cdot l^2}{R^2} \cdot \left[ \left( \frac{2}{l-m} + 1 \right) \cdot \Delta \alpha_{k\rho_{m-1}, j} - \overline{\Delta \alpha_{k\rho_{m-1}, j}} \right]. \quad (18)$$

На основе уравнения (11), с учетом выражения  $\rho_{m-1} = \rho + \Delta \rho$ , получаем формулу для расчета среднего приращения концентрации в ионите:

$$\Delta \alpha_{k_{i,j}} = \frac{1}{l^3} \sum_{m=1}^{m=l} \Delta \alpha_{k\rho_m, j} \cdot \left[ (l - (m-1))^3 - (l-m)^3 \right]. \quad (19)$$

В результате имеем дело с приращением концентрации в ионите, рассчитанным по уравнениям внутренней диффузии  $\Delta \alpha_{k_{i,j}}^{\delta}$  (19) и по уравнениям внешней диффузии и баланса  $\Delta \alpha_{k_{i,j}}^{\delta}$  (14). Задача решается методом последовательных приближений на основе равенства:

$$\Delta \alpha_{k_{i,j}}^{\delta} = \Delta \alpha_{k_{i,j}}^{\delta}, \quad (20)$$

путем подбора соответствующей локальной концентрации  $\alpha_{\rho_{i,j}}$ .

В третьей главе приведено описание экспериментального исследования динамики парного ионного обмена.

Умягчение исходных минерализованных растворов проводилось в вертикальных ионообменных колоннах с неподвижным слоем зернистого катионита КУ-2×8 высотой слоя 640 мм (рисунок 1). Этот катионит обладает хорошими эксплуатационными характеристиками и широко применяется в современной отечественной теплоэнергетике для умягчения минерализованных вод с высокой жесткостью. Ионообменные колонны диаметром 32 мм и высотой 1060 мм изготовлены из кварцевого стекла. Катионит специальным образом подготовлен. Подготовка включает в себя фракционирование и перевод в Na-форму.

Фракционирование осуществлялось с целью отделения мелких обломков треснувших гранул и крупных гранул неправильной формы, а также изучения фракционного состава катионита.

Перевод в Na-форму включает замачивание в дистиллированной воде для перевода катионита в состояние предельного набухания и отмывки от загрязнений и пропускание через набухший катионит раствора NaCl высокой концентрации до полного перехода исходного катионита из H-формы в Na-форму.

Анализ проб производился по титриметрическому методу, как наиболее доступному и простому методу определения количественного содержания ионов  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  и  $Cl^-$ . Вместе с тем, этот метод обеспечивает достаточную точность измерений. Титриметрический метод анализа на жесткость основан на использовании реакций ионов металлов-комплексообразователей с

комплексонами, сопровождающихся образованием устойчивых малодиссоциированных растворимых в воде внутрикомплексных солей.

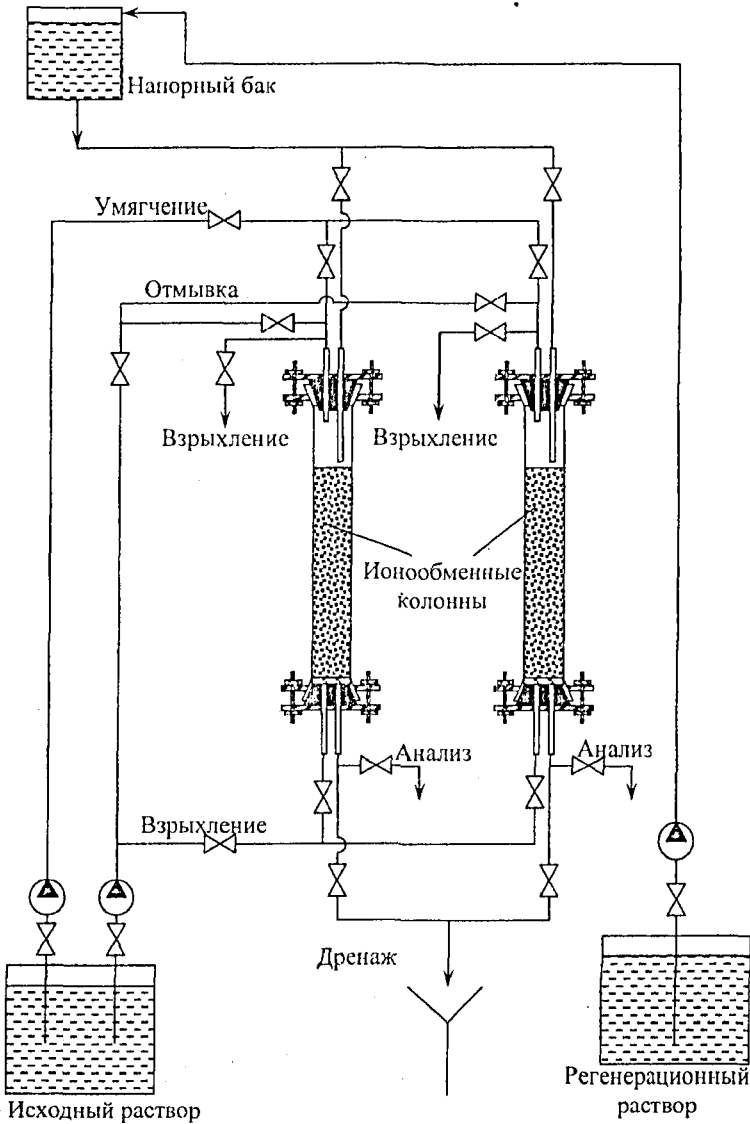


Рисунок 1 – Схема экспериментальной установки

Для проведения эксперимента готовились три отдельных расходных концентрированных раствора:  $NaCl$ ,  $CaCl_2$ ,  $MgCl_2$ .

Каждый исходный раствор готовился на дистиллированной воде из химически чистой соли. Исходный раствор готовился требуемой концентрации, в соответствии с программой исследования. Исследования проводились в диапазоне концентраций от 100 до 500 мг экв/л по хлоридам при фиксированных значениях: 100, 200, 300, 500 мг экв/л. Концентрация ионов жесткости варьировалась от 40 до 160 мг экв/л при фиксированных значениях жесткости: 40, 60, 80, 100, 120, 160 мг экв/л. Значения приведенной скорости фильтрования варьировались в интервале от 20 до 100 м/ч при фиксированных значениях: 20, 40, 70, 100 м/ч.

С целью обеспечения одинаковых начальных условий при проведении всех опытов, для полного перевода в  $Na$ -форму, катионит в ионообменном фильтре регенерировался шестикратным избытком 10 % раствора  $NaCl$ .

Каждый опыт истощения ионообменного фильтра проводился до полного выравнивания концентрации поглощаемого иона в исходном растворе и растворе, выходящем через нижнее сечение фильтра. Это условие необходимо для полного снятия кривой истощения ионообменного фильтра.

Экспериментальные исследования истощения  $Na$ -катионитного фильтра проводились при стандартной температуре  $20 \pm 3$  °С для парных обменов  $Ca^{2+} - Na^+$  и  $Mg^{2+} - Na^+$ .

В качестве результатов эксперимента были получены данные выходных кривых истощения ионообменных фильтров при различных исходных концентрациях растворов и скоростях фильтрования, в рамках вышеуказанных диапазонов варьирования.

Общее количество экспериментов составило 56 опытов. Из них, 42 опыта было проведено для изучения парного ионного обмена  $Ca^{2+} - Na^+$  на исходном растворе  $CaCl_2$ . Для изучения парного ионного обмена  $Mg^{2+} - Na^+$  было проведено 14 опытов на исходном растворе  $MgCl_2$ . Протоколы опытов приведены в приложении диссертации.

В четвертой главе представлен комплекс программ («Режим», «Зерно», «Поиск», «Равновесие») для расчета состояния ионита в ионообменном фильтре при нестационарном режиме; уравнения расчета эффективного коэффициента внешнего массопереноса ( $\beta$ ), коэффициента внутренней ионообменной диффузии ( $D$ ); а также уравнения расчета ширины рабочего слоя ( $H_p$ ) и рабочей емкости ионитного фильтра ( $E_p$ ).

Главной материнской программой, в которую вводятся все исходные данные и определяются конечные результаты, является программа «Режим». Программы «Зерно», «Поиск» и «Равновесие» разработаны как отдельные модули для решения частных задач и подключены к главной программе «Режим» в качестве подпрограмм. Программа «Зерно» занимается расчетом

приращения концентрации поглощаемого иона в фазе ионита ( $\Delta\alpha_{\kappa_i,j}^0$ ) по уравнениям внутридиффузионной кинетики (15-19). Затем, полученное значение возвращается в программу «Режим», где сравнивается с приращением ( $\Delta\alpha_{\kappa_i,j}^b$ ), определенном по уравнениям внешнедиффузионной кинетики (13-14). При нарушении условия (20), программа «Поиск» методом последовательных приближений определяет такую величину  $\alpha_{p_{i,j}}$ , при которой это условие будет соблюдено. Программа «Равновесие» предназначена для расчета равновесного состава катионита по заданному равновесному составу раствора. Она занимается решением уравнения изотермы равновесия и определяет поверхностную концентрацию в катионите ( $\alpha_{\kappa_{i,j}}$ ), равновесную с поверхностной концентрацией в растворе ( $\alpha_{p_{i,j}}$ ) при заданной общей концентрации раствора ( $C_p$ ). Таким образом, программа «Режим» рассчитывает концентрации поглощаемого иона в фазе раствора ( $\alpha_{p_{i,j}}$ ) и ионита ( $\alpha_{\kappa_{i,j}}$ ) для каждого элементарного слоя засыпки ионита ( $i$ ), для каждого элементарного отрезка времени ( $j$ ). Принципиальные схемы алгоритмов составленных программ приведены в приложении диссертации.

По результатам расчета истощения ионитного фильтра строится выходная кривая, которая сравнивается с экспериментальной. Характер расчетной выходной кривой истощения существенно зависит от заданных в расчете коэффициентов  $\beta$  и  $D$ . Для каждого опыта значения этих коэффициентов подбирались так, чтобы расчетная выходная кривая максимально совпадала с экспериментальной. В качестве критерия подбора принята наименьшая сумма квадратов отклонений расчетных от экспериментальных данных.

Для определения оптимальных значений величин коэффициентов  $D$  и  $\beta$  в каждом опыте выполняется серия последовательных расчетов по программе «Режим» при различных сочетаниях значений коэффициентов  $D$  и  $\beta$ . Для снижения трудоемкости этих расчетов в программу «Режим» включен блок автоматического перебора исходных значений неизвестных коэффициентов  $D$  и  $\beta$  в предварительно заданном интервале изменения значений этих величин. Из всех вариантов перебора программа выбирает тот, который соответствует наименьшей сумме квадратов.

Для оценки качества совпадения расчетной и экспериментальной кривых рассчитана средняя относительная ошибка  $\delta$  и коэффициент детерминации  $R^2$ . В большинстве опытов коэффициент детерминации получился более 0,99 и относительная ошибка составила не более 5 %, что свидетельствует о высоком качестве описания экспериментальных данных программой «Режим». Визуальный пример качества описания представлен на рисунке 2.

Для определения обобщенных зависимостей полученных коэффициентов  $\beta$  и  $D$  от исходных характеристик опытов ( $C_p$ ,  $\alpha_{pn}$ ,  $W_0$ ) была проведена статистическая обработка полученных данных по всем опытам.

Корреляционный анализ показал значимыми зависимости:

$$\beta = f(W_0), \quad (21)$$

$$D = f(C_p; \alpha_{pn}). \quad (22)$$

По методу наименьших квадратов определены коэффициенты уравнений регрессии, значимость которых оценена по критерию Стьюдента. Статистическая значимость полученных уравнений оценена по критерию Фишера. Расчет коэффициентов корреляции, коэффициентов уравнений регрессии и критериев статистической значимости производился с помощью специальных инструментов «Пакет анализа» программы Microsoft «Excel».

В результате статистической обработки полученных данных определены следующие уравнения:

для парного обмена  $Ca^{2+} - Na^+$ :

$$\beta = 0,0435 + 0,178 \cdot W_0, \quad 1/c; \quad \delta = 9,5\%; \quad (23)$$

$$D = 2,085 + 9,048 \cdot C_p + 4,061 \cdot \alpha_{pn}, \quad \text{см}^2/c; \quad \delta = 8,3\%; \quad (24)$$

для парного обмена  $Mg^{2+} - Na^+$ :

$$\beta = 0,102 + 0,172 \cdot W_0, \quad 1/c; \quad \delta = 7,5\%; \quad (25)$$

$$D = 2,270 + 7,937 \cdot C_p + 4,061 \cdot \alpha_{pn}, \quad \text{см}^2/c; \quad \delta = 9,2\%. \quad (26)$$

В качестве примера для визуального сравнения степени влияния ошибок определения расчетных значений коэффициентов  $\beta$  и  $D$  на характер выходной кривой истощения ионообменного фильтра приведен рисунок 2 на котором совмещены опытные данные выходной кривой и расчетные выходные кривые.

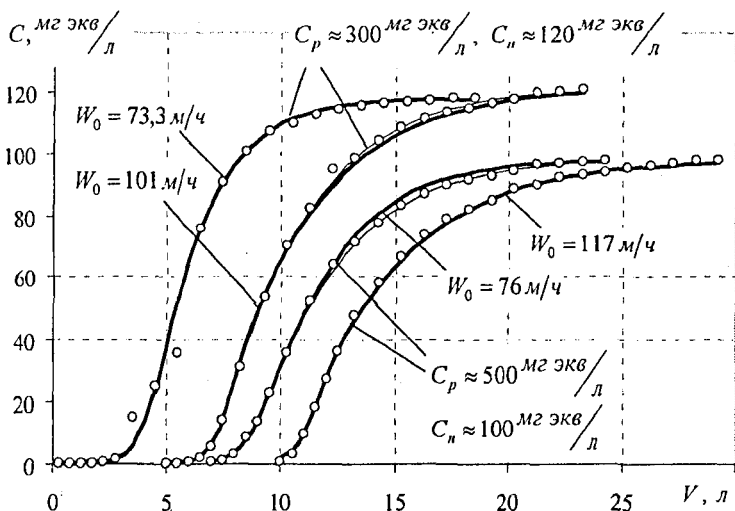


Рисунок 2 – Выходные кривые истощения ионитного фильтра для опытов № 39-42 парного обмена  $Ca^{2+} - Na^{+}$ . Кружками обозначены данные экспериментальных выходных кривых, тонкой линией обозначена выходная кривая, рассчитанная по оптимальным значениям коэффициентов  $\beta$  и  $D$  (индивидуально подобранным для каждой кривой), толстой линией обозначена выходная кривая, рассчитанная по значениям коэффициентов  $\beta$  и  $D$ , определенным по уравнениям (23-26). Выходные кривые сдвинуты по горизонтали на несколько литров во избежание наложения их друг на друга.

Анализ полученных данных показывает, что имеющиеся погрешности в определении уравнений (23-26) не существенно влияют на характер расчетной выходной кривой ионообменного фильтра, а следовательно и на ширину фронта концентрации поглощаемого иона в фильтре. Это позволяет рекомендовать программу «Режим» и уравнения коэффициентов  $\beta$  и  $D$  (23-26) для практических расчетов.

С практической точки зрения, при проектировании катионитных фильтров важным параметром процесса умягчения являются ширина рабочего слоя катионита ( $H_p$ ) и рабочая емкость поглощения ( $E_p$ ).

### 1. Определение ширины рабочего слоя

Величину ширины рабочего слоя можно определить по результатам расчета состояния катионита на момент начала проскока по программе «Режим».

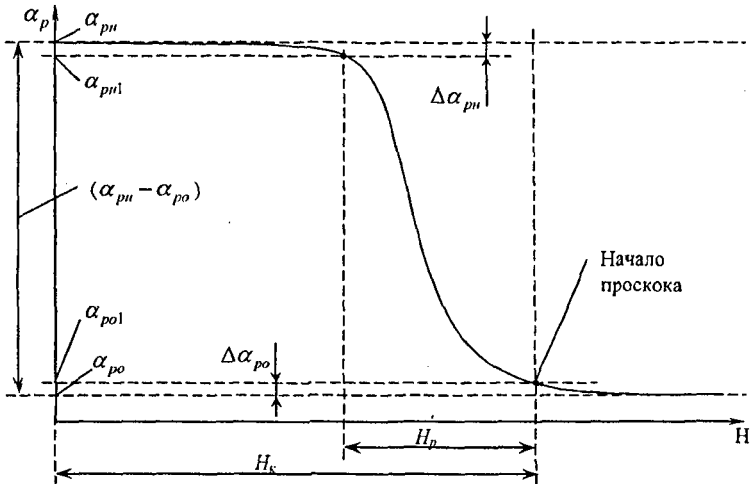


Рисунок 3 – Схема изменения концентрации поглощаемого иона в слое ионита ионообменной колонны в момент начала пророска

Как видно на рисунке 3, кривая фронта жесткости раствора слева асимптотически приближается к исходной жесткости раствора  $\alpha_{pn}$ , а справа асимптотически приближается к жесткости умягченного раствора  $\alpha_{po}$ . Чтобы выделить какую-то конечную величину ширины фронта ( $H_p$ ), в расчет вводятся некоторые заданные отклонения переменной жесткости раствора в рабочем слое от верхнего и нижнего уровня кривой фронта, соответственно  $\alpha_{pn}$  и  $\alpha_{po}$ . Величины этих отклонений задаются в процентах от разности  $(\alpha_{pn} - \alpha_{po})$  в зависимости от требуемой степени точности.

По программе «Режим» рассчитывается состояние катионита на момент пророска, т.е. когда на выходе будет зарегистрировано повышение концентрации поглощаемого иона до уровня  $\alpha_{po1}$ . Затем результаты расчета обрабатываются на предмет поиска отметки высоты катионита на которой находится концентрация  $\alpha_{pn1}$ . Ширина рабочего слоя определяется как разность найденной отметки высоты слоя и отметки основания ионообменной колонны. При этом, для увеличения точности определения величин используется алгоритм интерполяции.

Из результатов расчета очевидна зависимость ширины рабочего слоя на момент пророска от скорости пропускания раствора, общей концентрации раствора, исходной жесткости умягчаемого раствора и высоты ионообменной колонны:

$$H_p = f(W_0, C_p, \alpha_{pn}, H_k).$$

Так как процесс умягчения протекает при выпуклой изотерме равновесия,



то по мере продвижения области рабочего слоя, с течением времени ширина рабочего слоя будет стабилизироваться (рисунок 4).

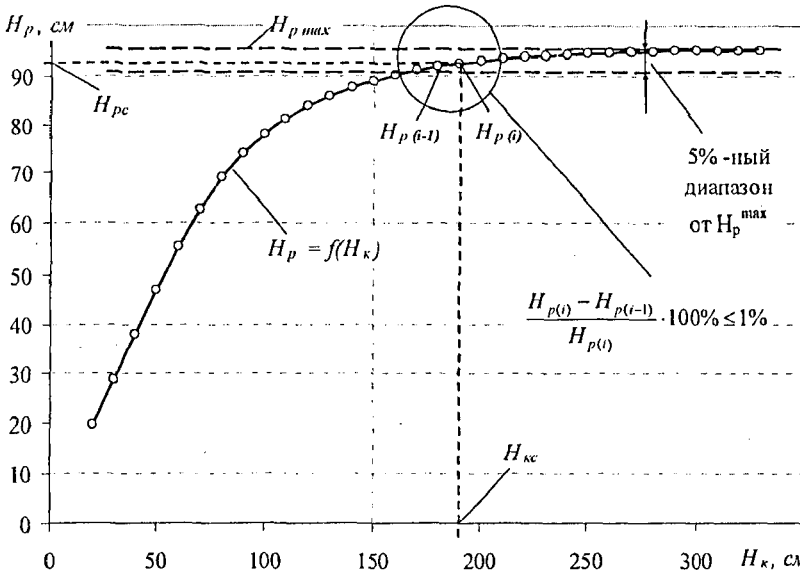


Рисунок 4 – Изменение ширины рабочего слоя по мере его продвижения вдоль ионообменной колонны при прочих постоянных параметрах:  $W_0 = 60$  м/ч,  $C_p = 0,5$  мг экв/мл,  $\alpha_{pm} = 0,2$ . Данные графика получены с помощью программы «Режим».

Из рисунка 4 видно, как график асимптотически приближается к некоей горизонтали. При какой-то отметке  $H_{kc}$  ширину рабочего слоя  $H_p$  можно приблизительно считать постоянной  $H_{pc}$ . Критерием стабилизации ширины рабочего слоя принято условие:

$$\frac{H_{p(i)} - H_{p(i-1)}}{H_{p(i)}} \cdot 100\% \leq 1\% \quad (27)$$

Более глубокое изучение функции  $H_p = f(H_k)$  при различных начальных условиях показало, что при таком критерии кривая входит в зону 5%-го отклонения от максимально возможного значения  $H_p$ .

Получается, если высота засыпки катионита  $H_k$  больше величины  $H_{kc}$ , то ширина рабочего слоя ( $H_p$ ) уже не зависит от  $H_k$ , а зависит только от исходных параметров процесса умягчения ( $W_0, C_p, \alpha_{pm}$ ):

$$H_k \geq H_{kc}^c \quad (28)$$

Для определения высоты засыпки катионита ( $H_{kc}$ ), достаточной для стабилизации ширины рабочего слоя ( $H_{pc}$ ), была произведена математическая

обработка результатов серии расчетов по программе «Режим». Расчеты были произведены для диапазонов исходных данных  $W_0 = 20 \div 60$  м/ч, с шагом 10 м/ч;  $C_p = 0,1 \div 0,5$  мг экв/мл, с шагом 0,1 мг экв/мл;  $\alpha_{pn} = 0,1 \div 0,5$ , с шагом 0,1. Коэффициенты  $\beta$  и  $D$  определены по формулам (23-26).

Таким образом, было просчитано 125 режимов работы катионитного фильтра. При каждом режиме расчеты выполнялись при разной высоте засыпки катионита, увеличивая ее с шагом 10 см до выполнения условия критерия стабилизации (27).

Статистическая обработка полученных данных с помощью стандартного пакета анализа MS Excel позволила выявить следующие зависимости:

для парного обмена  $Ca^{2+} - Na^+$ :

$$H_{kc} = 17,5(1 + 18C_p - 10,3C_p^2)(1 + 0,6W_0), \text{ см}, \quad (29)$$

средняя относительная ошибка полученного уравнения составила  $\pm 3,6$  %;

$$H_{pc} = (1 + 0,4\alpha_{pn})(1 + 0,4H_{kc} - 4,6 \cdot 10^{-4} H_{kc}^2), \text{ см}, \quad (30)$$

средняя относительная ошибка полученного уравнения составила  $\pm 3,2$  %;

для парного обмена  $Mg^{2+} - Na^+$ :

$$H_{kc} = 12,6(1 + 35,7C_p - 19,3C_p^2)(1 + 0,67W_0), \text{ см}, \quad (31)$$

средняя относительная ошибка полученного уравнения составила  $\pm 3,2$  %;

$$H_{pc} = 0,23(1 + 0,1\alpha_{pn})(1 + 1,75H_{kc} - 2,4 \cdot 10^{-3} H_{kc}^2), \text{ см}, \quad (32)$$

средняя относительная ошибка полученного уравнения составила  $\pm 3,4$  %.

В уравнениях 29-32 приняты следующие обозначения и размерности величин:  $C_p$  – общая концентрация исходного раствора, мг экв/мл;  $W_0$  – средняя скорость потока умягчаемого раствора, приведенная к пустому сечению ионитного фильтра, см/с;  $\alpha_{pn}$  – относительная концентрация поглощаемого иона в исходном растворе;  $H_{kc}$  – минимальная высота засыпки катионита, достаточная для стабилизации ширины рабочего слоя, см.

## 2. Определение рабочей емкости поглощения

В практике ионного обмена различают полную ( $E_n$ ) и рабочую ( $E_p$ ) емкости поглощения ионитного фильтра. Полная емкость поглощения ионитного фильтра характеризуется полным насыщением ионита поглощаемым ионом. Такое состояние ионита соответствует равновесному состоянию с исходной «жесткой» водой. Полная емкость поглощения катионита, находящегося в фильтре в равновесном состоянии с раствором, может быть определена из формулы:

$$E_n = \alpha_{ки} \cdot e_k \cdot \rho_{сл} \cdot H_k \cdot F, \text{ мг экв}, \quad (33)$$

где  $\alpha_{ки}$  – относительная концентрация поглощаемого иона в катионите, равновесном с исходным раствором, определяется по программе «Равновесие»

по заданным  $\alpha_{pn}$  и  $C_p$ ;  $e_k$  — полная концентрация всех обменивающихся ионов в катионите, мг экв/г;  $\rho_{cl}$ , г/мл — плотность слоя катионита.

Рабочая емкость поглощения ионитного фильтра характеризуется началом «проскока» жесткости на выходе из фильтра. Она может быть определена на основании результатов расчета состояния катионита в ионитном фильтре на момент начала проскока по формуле:

$$E_p = e_k \cdot \rho_{cl} \cdot \Delta H_k \cdot F \cdot \sum_{i=1}^h \alpha_{k(i)}, \text{ мг экв}, \quad (34)$$

где  $\Delta H_k$  — принятая толщина элементарного слоя катионита, см;  $\alpha_{k(i)}$  — относительная концентрация поглощаемого иона на  $i$ -том слое катионита;  $h$  — количество элементарных слоев ионита в фильтре, шт.

Поскольку рабочая емкость фильтра зависит от объема засыпки катионита, то для определения упрощенной зависимости  $E_p$ , кроме исходных параметров процесса умягчения, необходимо также учитывать и зависимость от площади и высоты засыпки. Таким образом, при попытке эмпирического упрощения формулы (34) имеем дело с пятифакторной зависимостью:

$$E_p = f(C_p, \alpha_{pn}, W_0, H_k, F). \quad (35)$$

Очевидно, остается очень спорным вопрос такого упрощения с требуемой точностью. Поэтому, перед эмпирическим упрощением уравнения (34), произведено некоторое аналитическое упрощение на основе понятия остаточной емкости.

Полная и рабочая емкость поглощения ионитного фильтра связаны следующим уравнением:

$$E_n = E_p + E_o, \text{ мг экв}, \quad (36)$$

где  $E_o$  — остаточная обменная емкость ионитного фильтра, мг экв.

Величина  $E_o$  представляет собой неиспользованную емкость фильтра, которая возникает в результате отключения фильтра в начале проскока. Эта емкость обусловлена тем, что в области рабочего слоя ионообменного фильтра на момент его отключения остается частично насыщенный ионит.

Подставляя в уравнение 36 значения из уравнений 33 и 34 получаем:

$$E_o = \left( h \cdot \alpha_{ки} - \sum_{i=1}^h \alpha_{k(i)} \right) \cdot e_k \cdot \rho_{cl} \cdot \Delta H_k \cdot F, \text{ мг экв}. \quad (37)$$

Также как и для ширины рабочего слоя ( $H_p$ ), можно сделать вывод, что при стабилизации ширины фронта (28) величина остаточной емкости не будет зависеть от высоты засыпки ионита ( $H_k$ ). Чтобы исключить влияние на динамическую емкость фактора площади фильтра, введем понятие удельной стационарной остаточной емкости:

$$E_o^c = E_o / F = \left( h \cdot \alpha_{ки} - \sum_{i=1}^h \alpha_{к(i)} \right) \cdot e_k \cdot \rho_{сл} \cdot \Delta H_k, \text{ мг экв см}^2. \quad (38)$$

На основании уравнения (38) для получения упрощенного уравнения удельной стационарной остаточной емкости, была произведена математическая обработка данных серии расчетов по программе «Режим».

Статистическая обработка полученных данных с помощью стандартного пакета анализа MS Excel позволила выявить следующие зависимости:

для парного обмена  $Ca^{2+} - Na^+$ :

$$E_o^c = 8,6(1 + 2\alpha_{рп})(1 + 0,011H_{кк} + 3,1 \cdot 10^{-5} H_{кк}^2), \text{ мг экв см}^2, \quad (39)$$

средняя относительная ошибка уравнения составила  $\pm 3,3\%$ ;

для парного обмена  $Mg^{2+} - Na^+$ :

$$E_o^c = 5,4(1 + 2,4\alpha_{рп})(1 + 0,017H_{кк} + 3,6 \cdot 10^{-5} H_{кк}^2), \text{ мг экв см}^2, \quad (40)$$

средняя относительная ошибка уравнения составила  $\pm 5\%$ .

Используя упрощенные уравнения, рабочую обменную емкость фильтра можно определить по формуле:

$$E_p = E_n - E_o^c \cdot F, \text{ мг экв}. \quad (41)$$

Подставив в формулу (41) выражения (33, 39, 40) получаем:

для парного обмена  $Ca^{2+} - Na^+$ :

$$E_p = (\alpha_{ки} \cdot e_k \cdot \rho_{сл} \cdot H_k - 8,6(1 + 2\alpha_{рп})(1 + 0,011H_{кк} + 3,1 \cdot 10^{-5} H_{кк}^2)) \cdot F, \text{ мг экв} \quad (42)$$

средняя относительная ошибка уравнения составляет  $\pm 3,3\%$ ;

для парного обмена  $Mg^{2+} - Na^+$ :

$$E_p = (\alpha_{ки} \cdot e_k \cdot \rho_{сл} \cdot H_k - 5,4(1 + 2,4\alpha_{рп})(1 + 0,017H_{кк} + 3,6 \cdot 10^{-5} H_{кк}^2)) \cdot F, \text{ мг экв} \quad (43)$$

средняя относительная ошибка уравнения составляет  $\pm 5\%$ .

Упрощенные формулы (42, 43 и 30, 32) могут использоваться инженерами для приблизительных расчетов и могут быть применены только при выполнении условия (28). В случае, когда это условие не выполняется, или же когда необходима более высокая точность расчетов, для определения требуемых величин необходимо воспользоваться программой «Режим».

### Основные результаты и выводы

1. Рассчитаны значения коэффициентов внешней и внутренней диффузии и установлены их зависимости от технических характеристик нестационарного процесса ионного обмена в динамических условиях.

2. Разработана новая универсальная методика определения коэффициентов внешней и внутренней диффузии на основе данных

экспериментальной кривой истощения ионообменного фильтра.

3. Разработана математическая модель процесса натрий-катионитного умягчения в динамических условиях и на ее основе разработан ряд программ на ЭВМ («Режим», «Поиск», «Зерно»), рекомендованных для инженерных работников и проектировщиков соответствующих отраслей промышленности, а также для использования в учебном процессе кафедры «Теплотехника, теплогазоснабжение и вентиляция» Северо-Кавказского государственного технического университета.

4. Получены упрощенные зависимости ширины рабочего слоя и рабочей обменной емкости катионитного фильтра в широком диапазоне концентраций и скоростей, необходимые при оптимизации и проектировании водоподготовительных установок котельных и теплосетей.

### ПУБЛИКАЦИИ ПО ДИССЕРТАЦИИ

1. Статьи, опубликованные в изданиях, рекомендованных ВАК.

1. Гейвандов, И. А. Повышение эффективности натрий-катионитного умягчения минерализованных вод для нефтепромысловых парогенераторов [текст] / И. А. Гейвандов, Н. И. Стоянов, А. И. Воронин, А. Н. Вислогузов, Д. В. Кремлев, Д. В. Аборнев, М. Ю. Калиниченко // Нефтепромысловое дело. № 11. – М.: ОАО «ВНИИОЭНГ», 2005. – С. 71–74.

2. Гейвандов, И. А. Определение рабочей обменной емкости поглощения катионита при натрий-катионитовом умягчении минерализованных вод [текст] / И. А. Гейвандов, Н. И. Стоянов, А. И. Воронин, А. Н. Вислогузов, Д. В. Кремлев, Д. В. Аборнев, М. Ю. Калиниченко // Вестник СевКавГТУ. – Ставрополь: СевКавГТУ, 2005, №4. – С. 56-62.

3. Стоянов, Н. И. Результаты экспериментальных исследований динамики парного ионного обмена при умягчении минерализованных вод и методика расчета физико-химических параметров процесса [текст] / Н. И. Стоянов, И. А. Гейвандов, А. И. Воронин, А. Н. Вислогузов, Д. В. Кремлев, Д. В. Аборнев, М. Ю. Калиниченко // Вестник СевКавГТУ. – Ставрополь: СевКавГТУ, 2006, № 2. – С. 27–30.

II. Статьи и тезисы докладов.

4. Гейвандов, И. А. Исследование ионообменного равновесия при натрий-катионитовом умягчении минерализованных вод [текст] / И. А. Гейвандов, А. Н. Вислогузов, Н. И. Стоянов, Д. В. Кремлёв, Д. В. Аборнев // Вестник СевКавГТУ. Серия «Физико-химическая», № 1(7). – Ставрополь: СевКавГТУ, 2003. – С. 35–40.

5. Гейвандов, И. А. Основные технологические показатели и характеристики процесса натрий-катионитового умягчения минерализованных вод [текст] / И. А. Гейвандов, А. Н. Вислогузов, Н. И. Стоянов, Д. В. Кремлёв, Д. В. Аборнев // Вестник СевКавГТУ. Серия «Физико-химическая», № 1(8). – Ставрополь: СевКавГТУ, 2004. – С. 50–55.

6. Гейвандов, И. А. Расчет концентрации ионов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Na}^{+}$  в катионите и равновесном с ним растворе по данным экспериментальных исследований [текст] / И. А. Гейвандов, А. Н. Вислогузов, Н. И. Стоянов, Д. В. Кремлёв, Д. В. Аборнев // Вестник СевКавГТУ. Серия «Физико-химическая», № 1(8). – Ставрополь: СевКавГТУ, 2004. – С. 55–60.

7. Вислогузов, А. Н. Результаты экспериментального определения коэффициентов внутренней и внешней диффузии при Na-катионитом умягчений минерализованных вод [текст] / А. Н. Вислогузов, И. А. Гейвандов, Н. И. Стоянов, Д. В. Кремлев, Д. В. Аборнев, М. Ю. Калиниченко // Материалы VIII региональной научно-технической конференции "Вузовская наука – Северо-Кавказскому региону". Естественные и точные науки. Технические и прикладные науки. Том первый. – Ставрополь: СевКавГТУ, 2004. – С. 192.

8. Вислогузов, А. Н. Расчет выходных кривых истощения ионообменных фильтров при умягчении минерализованных вод [текст] / А. Н. Вислогузов, И. А. Гейвандов, Н. И. Стоянов, Д. В. Кремлев, Д. В. Аборнев, А. А. Залукаев // Материалы VIII региональной научно-технической конференции "Вузовская наука – Северо-Кавказскому региону". Естественные и точные науки. Технические и прикладные науки. Том первый. – Ставрополь: СевКавГТУ, 2004. – С. 193.

9. Гейвандов, И. А. Решение системы уравнений неравновесной динамики ионного обмена для неустановившегося режима [текст] / И. А. Гейвандов, Д. В. Аборнев, М. Ю. Калиниченко // XXXIV научно-техническая конференция по результатам работы профессорско-преподавательского состава, аспирантов и студентов СевКавГТУ за 2004 год. Естественные и точные науки. Технические и прикладные науки. Том первый. – Ставрополь: СевКавГТУ, 2005. – С. 186.

10. Гейвандов, И. А. Исследование динамики процесса отмычки катионита в фильтре при ионообменном умягчении минерализованных вод [текст] / И. А. Гейвандов, Н. И. Стоянов, Д. В. Аборнев, М. Ю. Калиниченко // Материалы IX региональной научно-технической конференции "Вузовская наука – Северо-Кавказскому региону". Том первый. Естественные и точные науки. Технические и прикладные науки. – Ставрополь: СевКавГТУ, 2005. – С. 189.

11. Гейвандов, И. А. Программа «Режим» для решения системы уравнений неравновесной ионообменной динамики нестационарного фронта [текст] / И. А. Гейвандов, Н. И. Стоянов, Д. В. Аборнев, М. Ю. Калиниченко // Материалы IX региональной научно-технической конференции "Вузовская наука – Северо-Кавказскому региону". Том первый. Естественные и точные науки. Технические и прикладные науки. – Ставрополь: СевКавГТУ, 2005. – С. 191.

12. Стоянов, Н. И. Глубокое умягчение минерализованных вод для двухцелевых котельных [текст] / Н. И. Стоянов, И. А. Гейвандов, Д. В. Аборнев, М. Ю. Калиниченко // «Строительство 2006»: Материалы международной научно-практической конференции. – Ростов н/Д: Рост. гос. строит. ун-т, 2006. – С. 426.

13. Литягин, А. Ю. Разработка программы расчета нестационарной динамики процесса умягчения минерализованных вод [текст] / А. Ю. Литягин, Д. В. Аборнев // *Материалы Всероссийской научной студенческой конференции "Научный потенциал студенчества – Будущему России"*. Ставрополь: СевКавГТУ, 2006. – С. 212.

14. Гейвандов, И. А. Глубокое умягчение высокоминерализованных вод как составляющая системы двухцелевых котельных [текст] / И. А. Гейвандов, Н. И. Стоянов, А. Н. Вислогузов, Д. В. Кремлев, Д. В. Аборнев, М. Ю. Калиниченко // XXXV научно-техническая конференция по результатам работы профессорско-преподавательского состава, аспирантов и студентов СевКавГТУ за 2005 год. – Ставрополь: СевКавГТУ, 2006. – С. 150.

15. Аборнев, Д. В. Программа расчета динамики неравновесного ионного обмена для нестационарного фронта с учетом внутренней диффузии по закону Фика [текст] / Д. В. Аборнев, И. А. Гейвандов, Н. И. Стоянов, М. Ю. Калиниченко, А. И. Воронин, А. Н. Вислогузов, // XXXVI научно-техническая конференция по результатам работы профессорско-преподавательского состава, аспирантов и студентов СевКавГТУ за 2006 год. – Ставрополь: СевКавГТУ, 2007. – С. 232.

16. Гейвандов, И. А. Математическая схема алгоритма программы «Поиск» для определения равновесной концентрации поглощаемого иона на поверхности зерна ионита [текст] / И. А. Гейвандов, Д. В. Аборнев, М. Ю. Калиниченко // XXXVII научно-техническая конференция по результатам работы профессорско-преподавательского состава, аспирантов и студентов СевКавГТУ за 2007 год. – Ставрополь: СевКавГТУ, 2008. – С. 218.

Личный вклад. В работах, опубликованных в соавторстве, соискателю принадлежат: в [1, 4-6] – обработка результатов исследований, в [2, 3, 7, 8] – описание результатов исследований, в [9] – разработка математической модели, в [10-13] – постановка задачи и разработка алгоритмов, [14-16] – основная идея метода и алгоритм расчета.

Печатается в авторской редакции

---

Подписано в печать 18.02.2010

Формат 60x84 1/16 Усл. печ. л. – 1,5 Уч.-изд. л. – 1,0

Бумага офсетная. Печать офсетная. Заказ № 051 Тираж 100 экз.

ГОУ ВПО «Северо-Кавказский государственный технический университет»

355028, г. Ставрополь, пр. Кулакова, 2

---

Издательство ГОУ ВПО «Северо-Кавказский государственный  
технический университет»

Отпечатано в типографии СевКавГТУ