



## **Исследование свойств циклического самоподдерживающегося ионообменного процесса умягчения-опреснения слабосоленых водных растворов**

Токмачев М. Г., Тихонов Н. А.

*Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова*

---

### **Аннотация**

На основе математического моделирования показана возможность умягчения слабосоленых растворов (в том числе, сильно кальцинированных вод) с помощью безреагентного циклического самоподдерживающегося процесса. Дано объяснение того, почему такого типа процесс осуществим даже в том случае, когда концентрация кальция существенно превышает концентрацию других катионов. Рассмотрены вопросы, связанные с выбором оптимальных параметров. Исследована устойчивость процесса.

---

### **Введение**

Основным стимулом разработки циклических самоподдерживающихся ионообменных процессов явилась проблема создания безреагентного метода умягчения (предподготовки) морской воды для ее последующего опреснения.

Проблема создания эффективного и экономически выгодного метода декальцинирования водных растворов, не требующего применения иных химических реагентов, кроме тех, которые уже в них содержатся, активно изучалась с 60-х годов. Впервые эти исследования начали проводиться Г.Клейном и Т.Вермейленом в США в лаборатории конверсии морской воды Калифорнийского университета [1-2] в рамках специальной научной программы, финансируемой НАТО. Основная идея, которая была предложена для решения проблемы, казалась очевидной и заключалась в следующем: использовать для глубокого декальцинирования исходной морской воды катионит, регенерацию которого осуществлять рассолом, получаемым после опреснения и возвращаемым в голову процесса. Термодинамическим обоснованием осуществимости такой идеи является эффект электроселективности [3], называемый также концентрационно - валентностным эффектом в ионном обмене [4], в соответствии с которым селективность ионообменников к многозарядным ионам понижается с увеличением суммарной концентрации солей в растворах смеси солей однозарядных и многозарядных ионов при неизменном соотношении концентрации указанных ионов.

Сначала задачу умягчения морской воды пытались решать экспериментально, но эксплуатация собранных установок оказалась слишком дорогой. Математическое моделирование, проведенное впоследствии, показало, что задача умягчения воды ионообменным способом – многопараметрическая, а экспериментально ее пытались решить

при плохом подборе параметров [5]. Дальнейший анализ задачи показал, что при некотором выборе параметров рассматриваемый метод становится рентабельным с показателем эффективности выше среднемирового уровня для процессов умягчения морской воды.

Кроме морской воды процессы умягчения важны для широкого круга природных и сточных промышленных вод. Например, в настоящее время такая проблема стоит перед горно-металлургической компанией «Норильский никель». Ей требуется для последующего сброса в рыбохозяйственные водоемы ежегодно перерабатывать около 3 млн. м<sup>3</sup> воды, примерный состав которой приведен в таблице.

Состав сточных вод (мг/л)

| Год  | pH      | C/O    | Na    | Ca    | Mg    | SO <sub>4</sub> | Cl   |
|------|---------|--------|-------|-------|-------|-----------------|------|
| 2000 | 6,3-7,0 | 2777,0 | 107,6 | 426,0 | 124,6 | 1616,0          | 91,8 |

Совокупный вклад остальных компонентов, таких как Fe, Cu, Ni, Zn, Co, составляет менее 10 мг/л.

В связи с жесткими требованиями к сточным водам, особенно к водам, сливаемым в рыбохозяйственные водоемы, необходима их глубокая очистка. В то же время, объемы перерабатываемых стоков велики, поэтому метод очистки должен быть высокоэффективным и экономически целесообразным.

Анализ состава сточных вод, приведенного в таблице, показывает, что они относятся к «трудным» водам в связи с высоким содержанием в них сульфата кальция на уровне, близком к насыщению по гипсу. Из-за этого использование напрямую известных и наиболее дешевых методов деминерализации, основанных на использовании мембран для отделения умягченной воды от раствора, невозможно из-за образования осадка гипса на мембранах.

В настоящей работе показано, что циклический самоподдерживающийся ионообменный процесс, с помощью которого можно умягчать морскую воду [6], может быть использован и для умягчения слабосоленых вод с высоким содержанием кальция. Заранее это не очевидно, поскольку морская вода отличается от трудных природных вод одним существенным моментом. В морской воде концентрация натрия значительно превышает концентрацию кальция, а натрий является основным элементом для вымывания кальция при регенерации. В слабосоленых природных водах такого катиона нет, поэтому не ясно, чем регенерировать сорбционную колонку. Однако, в настоящей работе на основе математического моделирования продемонстрировано, что процесс идет также и в том случае, когда в исходном растворе кальция значительно больше концентрации натрия. Дано объяснение этому факту.

## Принципиальная схема установки

Принципиальная схема циклического самоподдерживающегося процесса ионообменного умягчения-опреснения показана на рис. 1. Изначально ионит находится в Na-форме. На этапе сорбции исходный раствор с постоянной скоростью пропускается через сорбент до тех пор, пока концентрация кальция в опреснительном баке не станет равной некоторой фиксированной доле  $f$  от концентрации кальция в исходном растворе (в расчетах  $f$  принималась равной 1/100). После этого умягченная вода из бака делится на 2 части:  $\phi$ -ая доля – чистая вода – через мембраны отводится потребителю, и  $(1-\phi)$ -ая доля в виде рассола через накопитель возвращается для регенерации сорбента. Так как в результате регенерации исходное состояние сорбента восстанавливается не полностью, то длительность последующих циклов, начиная со второго, одинакова и составляет определенную фиксированную часть длительности первого цикла. Это сделано для того, чтобы после этапов сорбции в последующих циклах концентрация кальция в баке не превышала  $f$  доли от концентрации кальция в исходном растворе.

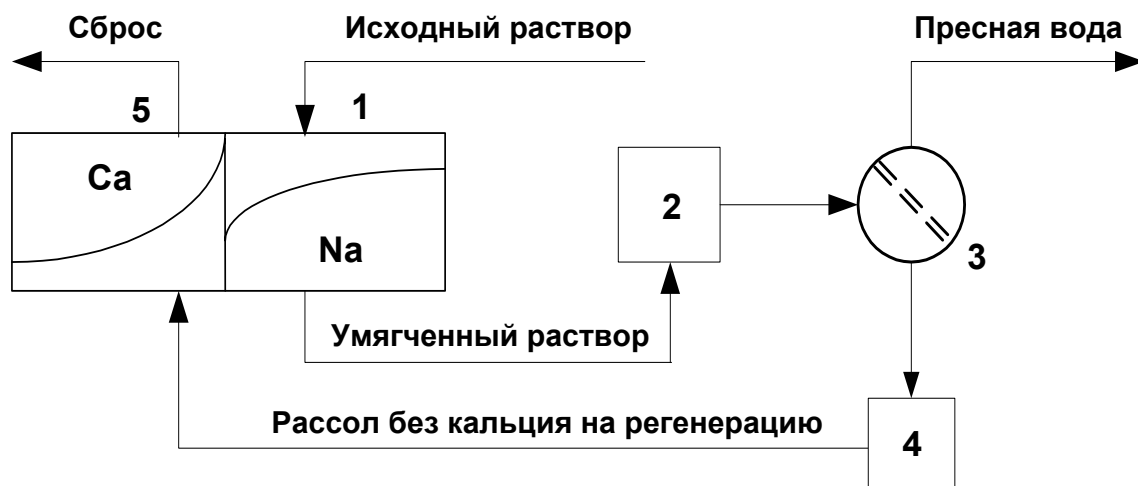


Рис. 1. Схема "самоподдерживающегося" процесса умягчения - опреснения. 1,5 - колонны с катионообменной смолой (поочередно находятся в режимах сорбции и регенерации), 2 – опреснительный бак, 3 - опреснитель, 4- накопитель рассола.

## Математическая модель

Исследуемый процесс рассматривался в рамках приведенной ниже математической модели, которая была верифицирована для морской воды в работе [6]. Модель обобщает разработки, представленные в работах [5, 7-9].

При разработке математической модели учтены следующие факторы:

- 1 продольный перенос вещества (ионов  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $Cl^-$  и их соединений);
- 2 ионный обмен между сорбентом и раствором;
- 3 образование сульфатных комплексов ионами  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$  в растворе;
- 4 зависимость кинетического коэффициента в процессе ионного обмена от концентрации компонентов при пересыщении раствора  $CaSO_4$ ;
- 5 наличие свободного объема жидкости между слоем сорбента и точкой измерения концентраций в растворе на выходе из колонки, а также
- 6 явление изотермического пересыщения, исследованное в работах [8-10].

1. **Первая группа уравнений** описывает динамику процессов в колонне, а также балансовые соотношения между концентрациями компонентов в системе.

Условия материального баланса веществ:

$$c_{Na}^{\Sigma} = c_{Na^+} + c_{NaSO_4^-}, \quad c_{Ca}^{\Sigma} = c_{Ca^{2+}} + c_{CaSO_4}, \quad c_{Mg}^{\Sigma} = c_{Mg^{2+}} + c_{MgSO_4} \quad (1)$$

$$c_{SO_4}^{\Sigma} = c_{SO_4^{2-}} + c_{NaSO_4^-} + c_{CaSO_4} + c_{MgSO_4}, \quad c_{Cl}^{\Sigma} = c_{Cl^-} \quad (2)$$

Уравнение перехода от молярной концентрации к моляльной:

$$m_{i,j} = c_{i,j} / (\rho - c_{i,j} M_{i,j} 10^{-3}), \quad i = Na^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}; j = SO_4^{2-}, Cl^- \quad (3)$$

Уравнения перехода от концентраций к активностям компонентов:

$$a_i = m_i \gamma_i(I), \quad a_j = m_j \gamma_j(I), \quad a_{ij} \approx m_{ij}, \quad (4)$$

Явный вид зависимости коэффициентов активности от ионной силы раствора описан ниже.

Уравнения переноса для катионов и анионов, соответственно:

$$\varepsilon \frac{\partial c_i^{\Sigma}}{\partial t} + v \frac{\partial c_i^{\Sigma}}{\partial x} + \frac{\partial \bar{c}_i}{\partial t} = 0 \quad (5)$$

$$\varepsilon \frac{\partial c_j^{\Sigma}}{\partial t} + v \frac{\partial c_j^{\Sigma}}{\partial x} = 0 \quad (6)$$

Уравнения (5) и (6) отличаются друг от друга тем, что  $\bar{c}_j=0$ , так как сорбент поглощает только катионы.

Условие равновесия обмена ионов между фазами сорбента и раствора (закон действующих масс):

$$K_{Na} \left( \frac{a_{Na^+}}{\mu_{Na}} \right) = K_{Ca} \left( \frac{a_{Ca^{2+}}}{\mu_{Ca}} \right)^{1/2} = K_{Mg} \left( \frac{a_{Mg^{2+}}}{\mu_{Mg}} \right)^{1/2} \quad (7)$$

При моделировании условия равновесия обмена ионов были сделаны следующие допущения:

- 1 предполагается, что фаза ионита является идеальным раствором, т.е. основная причина зависимости коэффициентов равновесия ионного обмена от концентраций компонентов для исследуемых растворов связана с неидеальностью фазы раствора;
- 2 предполагается, что активности в шкалах моляльностей и молярностей приблизительно равны друг другу.

Уравнения кинетики ионного обмена (межфазового переноса):

$$\frac{\partial \bar{c}_i}{\partial t} = \beta_i (\mu_i - \bar{c}_i) \quad (8)$$

$$\beta_i = \frac{\beta_i^0}{1 - d \ln(\cos(\frac{\pi R}{2}))} \quad (9)$$

$$R = b \frac{2c_{so_4} c_{CaSO_4}}{(c_{Na}^0)^2} \quad (10)$$

Уравнения (8)-(10) учитывают эффект возникновения тонкого слоя частиц на поверхности зерен сорбента в пересыщенном растворе, который влияет на кинетику ионного обмена [8].

Условие электронейтральности в фазе сорбента:

$$\bar{c}_{Na^+} + 2\bar{c}_{Mg^{2+}} + 2\bar{c}_{Ca^{2+}} = \bar{c}_{\Sigma} \quad (11)$$

Условия равновесия комплексообразования:

$$k_{NaSO_4} = \frac{a_{NaSO_4}}{a_{Na^+} \cdot a_{SO_4^{2-}}}, \quad k_{MgSO_4} = \frac{a_{MgSO_4}}{a_{Mg^{2+}} \cdot a_{SO_4^{2-}}}, \quad k_{CaSO_4} = \frac{a_{CaSO_4}}{a_{Ca^{2+}} \cdot a_{SO_4^{2-}}} \quad (12)$$

При реализации условий (12) было принято допущение, что комплексообразованием ионов натрия с сульфатом можно пренебречь. Значение константы комплексообразования сульфата кальция было взято из табличных данных и принималось равным  $k_{CaSO_4} = 204$ ;  $k_{MgSO_4} = 230$  [11, с. 315-316].

Активности компонентов вычисляются, исходя из полуэмпирической формулы Гуттенгейма:

$$\ln(\gamma_{\pm})_{pq} = \ln(\gamma_{pq})_{st} + 2 \frac{z_p z_q}{z_p + z_q} \left( \sum_i \theta_{iq} \cdot m_i + \sum_j \theta_{pi} \cdot m_j \right) \quad (13)$$

Здесь величина  $\ln(\gamma_{pq})_{st}$  вычисляется из уравнения Дебая-Хюккеля (14):

$$\ln(\gamma_{\pm})_{pq} = \ln(\gamma_{pq})_{st} = \frac{-z_p z_q I^{0,5}}{1 + I^{0,5}} \quad (14)$$

$$I = \frac{1}{2} \left( \sum_i m_i \cdot z_i^2 + \sum_j m_j \cdot z_j^2 \right) \quad \text{где} \quad (15)$$

- ионная сила раствора

$\theta_{iq}(I)$  - коэффициент парного взаимодействия  $q$ -ого аниона с  $i$ -ым катионом

$\theta_{pj}(I)$  - коэффициент парного взаимодействия  $p$ -ого катиона с  $j$ -ым анионом.

Значения парных коэффициентов  $\theta_{iq}(I)$  определяются из уравнений для чистых

$$\ln(\gamma_{\pm})_{pq} = \ln(\gamma_{pq})_{st} + 2 \frac{z_p z_q}{z_p + z_q} (\theta_{pq} \cdot m_p + \theta_{pq} \cdot m_q) \quad \text{, т.к. для чистых}$$

электролитов  $\ln(\gamma_{\pm})_{pq}$  известна из таблиц. Это позволяет рассчитать  $\theta_{iq}(I)$ , а затем использовать найденные значения в уравнении (13).

В ходе ионообменных процессов соотношения между концентрациями компонентов изменяются. Для стадии сорбции ионная сила изменяется несущественно. В переходных же областях между стадиями сорбции и регенерации необходимо учитывать существенное изменение ионной силы раствора.

Для стадии регенерации, где имеет место образование пересыщенного раствора сульфата кальция [9], учет эффекта изотермического пересыщения необходимо осуществлять следующим образом. В случае, когда концентрация  $CaSO_4$  становится больше значения концентрации растворимости, раствор «насыщается», и излишек  $CaSO_4$ , не участвуя в ионном обмене, просто переносится к выходу из сорбционной колонки.

Отметим, что из величин коэффициентов активности независимыми являются только любые 4 величины. Это определяется тем, что средний ионный коэффициент активности связан с коэффициентами активности отдельных ионов [9]:

$$(\gamma_{\pm})_{ij}^{(z_i+z_j)} = \gamma_i^{z_i} \cdot \gamma_j^{z_j} \quad (16)$$

где  $z_i$  и  $z_j$  величины зарядов ионов  $i$  и  $j$ .

Соотношение (16) позволяет рассчитывать соотношения коэффициентов активности отдельных ионов в определенных комбинациях, встречающихся в уравнениях (1) - (12), например:

$$\frac{\gamma_{Ca}}{(\gamma_{Na})^2} = \frac{(\gamma_{\pm, CaCl_2})^3}{(\gamma_{\pm, NaCl})^4}, \quad \frac{\gamma_{Mg}}{(\gamma_{Na})^2} = \frac{(\gamma_{\pm, MgSO_4})^2}{(\gamma_{\pm, NaSO_4})^3} \quad (17)$$

Построенные таким образом зависимости  $\frac{\gamma_{Ca}}{(\gamma_{Na})^2}$  и  $\frac{\gamma_{Mg}}{(\gamma_{Na})^2}$  от ионной силы и концентраций компонентов позволяют проводить расчеты для непересыщенных растворов всех составов, возникающих в циклическом ионообменном процессе на стадиях сорбции и регенерации. Для пересыщенных по сульфату кальция растворов необходимо дополнительно учитывать появление излишка  $CaSO_4$ , о котором говорилось выше.

Следует отметить, что коэффициенты активности компонентов раствора в молекулярной форме предполагаются равными единице.

**2. Вторая группа уравнений** задает условия для скоростей потоков на различных стадиях циклического ионообменного процесса:

$$v = \begin{cases} v_0, & \text{при } 0 \leq t \leq T/2 \\ -v_0(1-\phi), & \text{при } T/2 \leq t \leq T \end{cases} \quad (18)$$

где  $T$  - длительность полного цикла,

$\phi$  - степень извлечения пресной воды из исходного раствора в опреснителе,

$1/(1-\phi)$  - степень концентрирования рассола при опреснении.

Первую половину цикла составляет сорбция, вторую половину – регенерация. В выражении (18) длительности процессов сорбции и регенерации выбирались равными, чтобы можно было реализовать схему непрерывного действия, состоящую из двух колонн, работающих в противофазе, как показано на рис. 1.

### 3. Третья группа уравнений задает граничные условия.

Граничные условия для слоя сорбента высотой  $L$  задавали следующим образом.

На стадии сорбции (при  $x=0$ ,  $0 < t < T/2$ ) граничные концентрации соответствуют составу слабосоленого водного раствора:

$$c_i^\Sigma = c_i^\Sigma|_{\text{вод. раствора}}, \quad c_j^\Sigma = c_j^\Sigma|_{\text{вод. раствора}}, \quad \text{для } i=Na^+, Ca^{2+}, Mg^{2+} \text{ и } j=SO_4^{2-}, Cl^- \quad (19)$$

{например  $c_{Na}^\Sigma = 0,0047$  моль/л;  $c_{Ca}^\Sigma = 0,0107$  моль/л;  $c_{Mg}^\Sigma = 0,004$  моль/л;  $c_{SO_4}^\Sigma = 0,0168$  моль/л;  $c_{Cl}^\Sigma = 0,0026$  моль/л} - раствор такого состава приведен в таблице выше.

Стадия регенерации (при  $x=L$ ,  $T/2 < t < T$ ) проводится рассолом, полученным после этапа сорбции и последующего отделения пресной воды в опреснителе (рис. 1).

4. **Начальные условия** для первого цикла (при  $t=0$ ) задаются следующими соотношениями:

$$\begin{cases} c_{Na} = c_{Na}^{init}, & c_{Ca} = c_{Mg} = c_{SO_4} = 0 \\ \bar{c}_{Na} = \bar{c}_\Sigma, & \bar{c}_{Ca} = 0 \end{cases} \quad (20)$$

Для процесса умягчения морской воды в экспериментах, исследованных в [5, 6], был использован сорбент (модифицированный цеолит) с обменной емкостью, равной

$$\bar{c}_\Sigma = 4,4 \frac{\Gamma - \text{ЭКВ}}{\text{Л}}.$$

В настоящей работе для численного моделирования процесса умягчения слабосоленого раствора было взято то же значение обменной емкости.

### 5. Уравнение связи наблюдаемых и расчетных концентраций

Модель дополняется уравнением, связывающим наблюдаемые концентрации с концентрациями на выходе из слоя сорбента:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{v \cdot S}{V_p} \left( c_i^\Sigma|_{x=L} - C_i \right) \quad (21)$$

где  $V_p$  - объем водной подушки измерительной системы,

$S$  – сечение колонки,

$C_i$  - концентрация  $i$ -го иона, измеряемая в эксперименте.

Уравнение (21) не используется для описания основного процесса. Оно требуется для адекватного сравнения экспериментальных и расчетных результатов. Включение в модель соотношения (21) связано с методикой измерения концентраций ионов. Измерения концентраций происходят не непосредственно на выходе из слоя сорбента, а в измерительном приборе, так что между точкой измерения и выходом из слоя сорбента неизбежно присутствует некоторый объем воды («водная подушка»). Из-за наличия «водной подушки» данные наблюдения являются усредненными величинами по этому объему, а не мгновенными значениями концентраций.

### 6. Явление изотермического пересыщения

Процесс регенерации сопровождается явлением изотермического пересыщения  $CaSO_4$  [9]. Если концентрация соединения  $CaSO_4$  превышает уровень растворимости, то необходимо пересчитать текущие концентрации ионов так, чтобы учесть эффект пересыщения. При моделировании предполагается, что только часть ионов  $Ca^{2+}$  и  $SO_4^{2-}$  вступает в ионный обмен, так чтобы получившаяся концентрация соединения  $CaSO_4$  не

превышала уровня растворимости. Остальная же часть ионов  $Ca^{2+}$  и  $SO_4^{2-}$  в качестве «балласта» просто перемещается вместе с раствором.

## Программная реализация

Математическая модель была реализована в программе, написанной на языке Borland Delphi с использованием конечно-разностной схемы, которая приведена в [6]. При численном решении системы уравнений использовались методы Ньютона и дихотомии. В случаях, если решение системы уравнений для следующего шага расчета, найденное методом Ньютона, не попадала в область допустимых значений концентраций, тогда делалась попытка найти решение дихотомией (методом деления отрезка пополам).

## Результаты расчетов

Будем понимать под циклическим самоподдерживающимся процессом процесс следующего вида. На первом цикле проводим процесс сорбции до того момента, когда концентрация кальция в баке в выходном растворе не будет равна  $f$ -той доле от концентрации кальция в исходном растворе. На последующих циклах скорость пропускания раствора через сорбент та же, а их длительность сокращается в  $k$  раз по сравнению с длительностью первого цикла, т.к. в результате процесса регенерации сорбционная колонка очищается от кальция не полностью. В численных экспериментах бралось  $k=4/3$  и  $k=20/17$ , а  $f=1/100$ . Считаем процесс циклическим, если, начиная с некоторого цикла, суммарное количество кальция в сорбционной колонке после сорбции сохраняется от цикла к циклу.

Будем понимать под устойчивым циклическим самоподдерживающимся процессом такой процесс, в котором после небольших единичных сбоев суммарное количество кальция в сорбционной колонке возвращается через несколько циклов к тому количеству, которое было до сбоев.

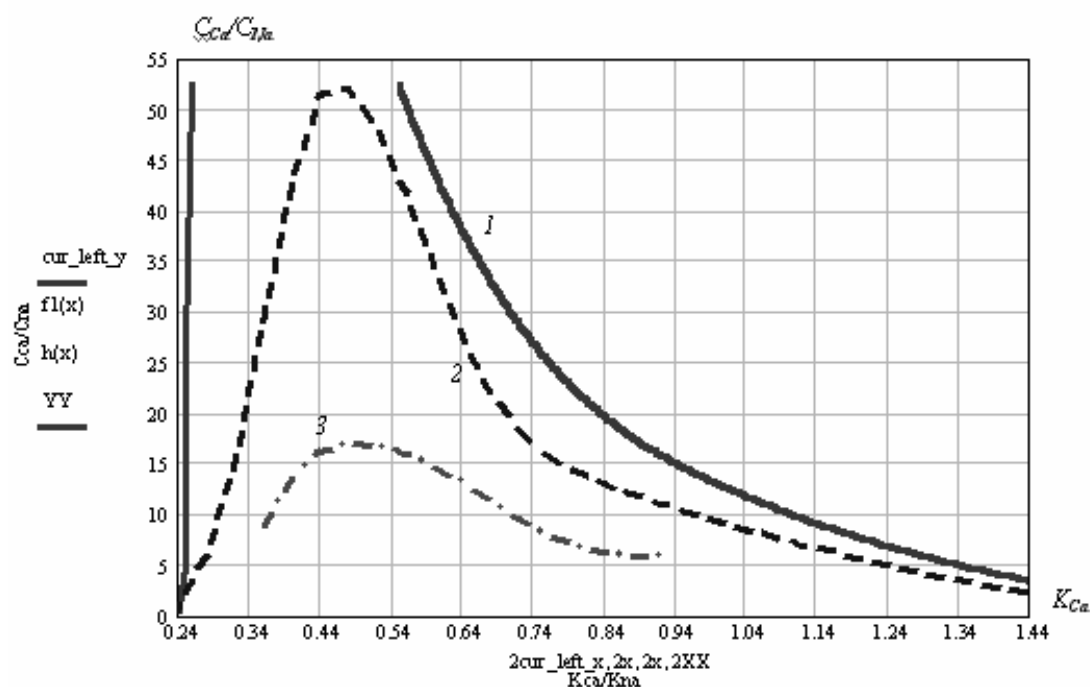


Рис. 2 Зависимость максимального значения  $C_{Ca}/C_{Na}$  в исходном растворе, при которых еще возможен циклический процесс умягчения, от различных значений  $K_{Ca}$  при различных значениях кинетических коэффициентов. Скорость пропускания раствора через

сорбент объемом 1 л равна 10 л/ч. Длительность второго цикла по сравнению с первым уменьшена на четверть:  $k=4/3$ .

Кривая 1:  $\beta=30$  л/ч; кривая 2:  $\beta=20$  л/ч; кривая 3:  $\beta=10$  л/ч.

На рис. 2 приведены результаты расчета, показывающие возможность осуществления циклического самоподдерживающегося процесса в широком диапазоне концентраций (как минимум до 52-кратного превышения входной концентрации кальция по сравнению с концентрацией натрия).

Следует отметить существенную зависимость размера области допустимых значений коэффициентов  $K_{Ca}$  для такого типа процессов от значений кинетических коэффициентов  $\beta$  (рис.2). Например, при значениях кинетических коэффициентов  $\beta$ , равных 10 л/ч, и объеме сорбционной колонки, равном 1 л, циклический процесс может быть реализован при скорости пропускания потока раствора через сорбент  $v=10$  л/ч в диапазоне значений  $K_{Ca}$  от 0,38 до 0,70.

На рис. 3 показаны результаты исследования процесса при нескольких фиксированных значениях концентраций натрия и кальция в исходном растворе. Отсюда можно определить максимально возможную скорость пропускания потока раствора через сорбент объемом 1 л, при которой еще возможен циклический процесс, в зависимости от величины  $K_{Ca}$ .

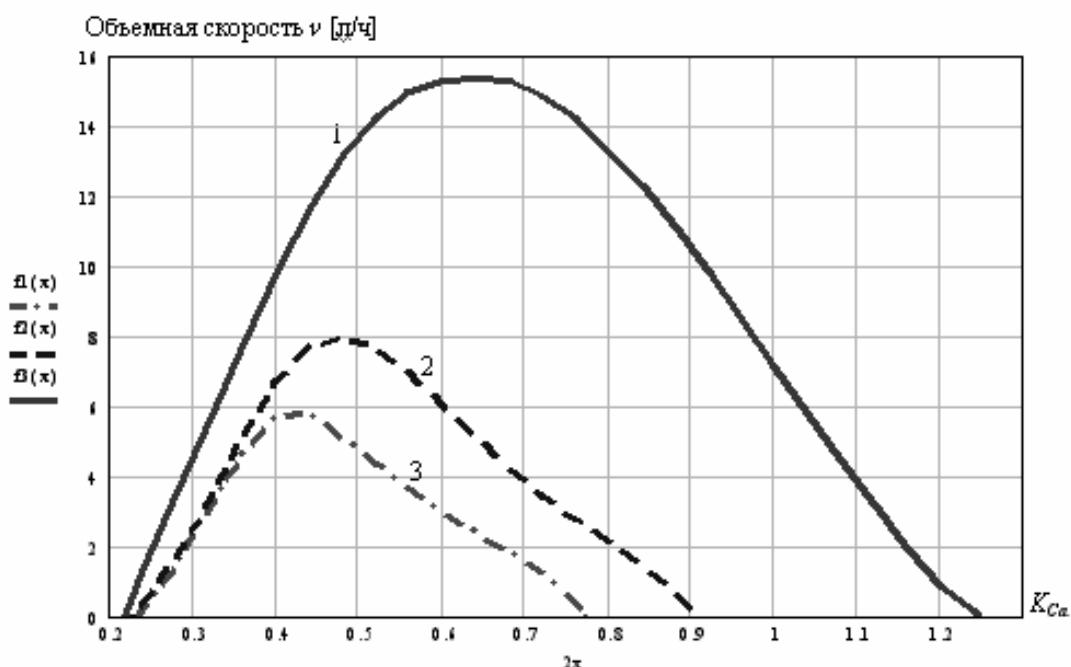


Рис 3 Зависимость предельной объемной скорости протекания раствора, при которой еще возможен циклический процесс умягчения, от  $K_{Ca}$  для различных значений входной концентрации. Длительность второго цикла по сравнению с первым уменьшена в  $k=20/17$  раз. Объем сорбента равен 1 л.

Кривая 1:  $C_{Na}=0.01$  моль/л,  $C_{Ca}=0.048$  моль/л; Кривая 2:  $C_{Na}=0.002$  моль/л,  $C_{Ca}=0.052$  моль/л;

Кривая 3:  $C_{Na}=0.001$  моль/л,  $C_{Ca}=0.0525$  моль/л.

Из рис. 3 может быть определен диапазон изменения коэффициентов равновесия обмена ионов, при которых циклический процесс возможен, для различных входных концентраций натрия и кальция и фиксированной скорости пропускания потока раствора через сорбент. Например, для 52-кратного превышения концентрации кальция над натрием циклический процесс возможен при значении коэффициента  $K_{Ca}$ , лежащем в диапазоне от 0,34 до 0,54, если скорость пропускания потока раствора через сорбент  $v$  равна 4 л/ч.

Из рис. 3 также может быть найдено значение параметра  $K_{Ca}$ , при котором достигается максимально возможная скорость пропускания потока раствора через сорбент. Таким образом, если ставить задачу о проведении процесса на максимально возможной скорости, то для разных растворов требуются разные сорбенты. При увеличении концентрации кальция относительно концентрации натрия пики кривых смещаются влево, т.е. значение  $K_{Ca}$  стремится к 0,4.

Отметим, что рис. 2 получен при фиксированной скорости пропускания потока раствора через сорбент  $v$ , а рис. 3 – при фиксированных коэффициентах  $\beta$ .

До получения результатов численных расчетов мы ожидали, что процесс выйдет на циклический режим только, если концентрация натрия существенно превышает концентрацию кальция, поскольку натрий является основным элементом для вымывания кальция из сорбционной колонки. Однако, в процессе моделирования выяснилось, что процесс идет также и в том случае, когда в исходном растворе кальция значительно больше концентрации натрия. Дадим объяснение этому эффекту.

В начале каждого цикла сорбент преимущественно заполнен натрием. В процессе сорбции ионы кальция осаждаются в сорбенте, вытесняя оттуда ионы натрия. Вытесненный натрий собирается в накопительном баке 3 (рис. 1). Поэтому в рассоле, поступающем для регенерации сорбционной колонки, содержится значительное количество натрия даже в том случае, когда в исходном растворе его концентрация мала. Это натрий, вошедший в систему вместе с исходным раствором плюс натрий, находившийся в колонке в начале цикла. Весь этот натрий участвует в процессе регенерации. Таким образом, в течение процесса малые количества натрия входят в систему и выходят из нее, а в ионном обмене участвует большое количество натрия. Цикличность процесса обеспечивается тем, что количество натрия, поступившего в систему в процессе сорбции, и количество натрия, вышедшего из системы в процессе регенерации, одинаковы.

В связи с приведенным выше объяснением возникает вопрос: что произойдет, если часть натрия по какой-нибудь причине будет утеряна из системы?

Для ответа на этот вопрос было проведено исследование устойчивости процесса. Для этого в систему вносилось возмущение путем разового сокращения времени регенерации на 15%. Оставшиеся 15% раствора, предназначенного для регенерации, при моделировании выбрасывались, т.е. не принимали участия в процессе регенерации. Это эквивалентно утечке натрия из системы. После этого, процессы сорбции и регенерации моделировались полностью так же, как и до утечки.

На рис.4 отображены зависимости суммарного количества кальция от номера цикла для 2-х процессов – невозмущенного циклического процесса и процесса, в котором на 50-м цикле была смоделирована утечка. Из графика видно, что далее процесс релаксировал к невозмущенному состоянию, а последствия сбоя нивелировались за несколько последующих циклов. Это позволяет сделать вывод, что смоделированная утечка натрия восполняется за счет исходного раствора. Отметим, что устойчивость процесса может иметь важное практическое значение для реальных промышленных ионообменных систем, работа которых обычно сопровождается небольшими потерями полезных реагентов.

Применение такого типа процесса к «трудным» водам, т.е. водам, в которых концентрация сульфата кальция близка к насыщению, обладает еще одним преимуществом. Для таких вод производство концентраций ионов  $Ca^{2+}$  и  $SO_4^{2-}$  в процессе сорбции составляет существенную часть от аналогичного производства в насыщенном растворе. (Например, для сточных вод, состав которых приведен в таблице во Введении, оно достигало 70%). В процессе отбора чистой воды объем раствора уменьшается в  $p$  раз, а количества  $Ca^{2+}$  и  $SO_4^{2-}$  не изменяются. Поэтому, в выходящем из системы растворе по сравнению со входящим концентрация сульфата кальция возрастает примерно в  $p$  раз. Это свидетельствует о том, что в процессе регенерации, раствор становится пересыщенным. В силу явления изотермического пересыщения сульфат кальция в форме твердого осадка выпадает не внутри колонки, а лишь после того, как раствор покинул сорбционную колонку [9]. Таким образом, в конце каждого цикла мы имеем значительное количество  $CaSO_4$  в твердой форме

(в форме осадка), для извлечения которого уже не требуется производить никаких дополнительных технологических действий.

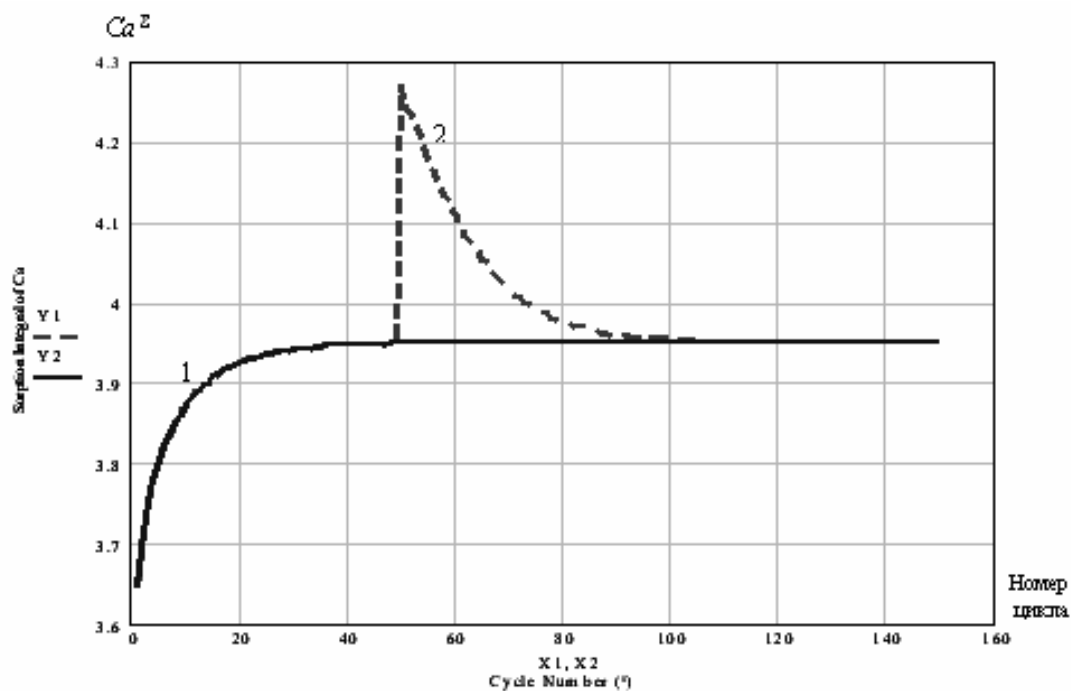


Рис.4. Зависимость суммарного количества кальция в сорбционной колонке от номера цикла после процесса сорбции:

Кривая 1: невозмущенный циклический процесс.

Кривая 2: циклический процесс, возмущенный на 50 цикле.

### Приложение. Перечень условных обозначений

|                       |                                                                                                                            |
|-----------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $a_i$                 | активность положительно заряженного иона $i$                                                                               |
| $a_j$                 | активность отрицательно заряженного иона $j$                                                                               |
| $a_{ij}$              | активность компонента раствора в молекулярной форме                                                                        |
| $b$                   | безразмерный коэффициент                                                                                                   |
| $c_i$                 | концентрация катиона $i$ ( $i - Na^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}$ )                                                                  |
| $c_j$                 | концентрация аниона $j$ ( $j - SO_4^{2-}, Cl^-$ )                                                                          |
| $\bar{c}_i$           | концентрация катиона $i$ в сорбенте [г-ион/л]                                                                              |
| $c_{ij}$              | молярная концентрация соединений $ij$ ( $ij - NaSO_4^-, MgSO_4, CaSO_4$ ) в растворе, измеряемая, соответственно, в моль/л |
| $\sum c_{i,j}$        | полная молярная концентрация вещества в растворе                                                                           |
| $\bar{c}_\Sigma$      | емкость сорбента [г-экв/л]                                                                                                 |
| $d$                   | безразмерный коэффициент                                                                                                   |
| $K_i$                 | коэффициент равновесия обмена ионов                                                                                        |
| $k_{ij}$              | термодинамическая константа устойчивости соединения (комплекса) $ij$                                                       |
| $L$                   | длина сорбционной колонки                                                                                                  |
| $M_i$                 | молекулярная масса компонента (г/моль(г-ион))                                                                              |
| $m_i$                 | моляльные концентрации ионов в растворе (г-ион (моль)/кг $H_2O$ )                                                          |
| $m_{ij}$              | моляльные концентрации солей в растворе в недиссоциированной (молекулярной) форме                                          |
| $R$                   | безразмерный коэффициент                                                                                                   |
| $t$                   | время                                                                                                                      |
| $V_p$                 | эффективный объем «водяной подушки» на выходе из сорбционной колонки                                                       |
| $x$                   | координата вдоль колонны                                                                                                   |
| $z_i, z_p, z_j, z_q$  | заряды ионов $i$ и $p$ ( $i, p - Na^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}$ ) и $j$ и $q$ ( $j, q - SO_4^{2-}, Cl^-$ )                        |
| $\beta_i^0$           | кинетический коэффициент массопереноса иона $i$ в отсутствие $SO_4^{2-}$                                                   |
| $\beta_i$             | кинетический коэффициент массопереноса иона $i$                                                                            |
| $\gamma_i$            | коэффициенты активности                                                                                                    |
| $(\gamma_{pq})_{st}$  | “стабильная часть” среднего ионного коэффициента активности компонента $pq$                                                |
| $(\gamma_{\pm})_{pq}$ | средний ионный коэффициент активности компонента $pq$                                                                      |
| $\varepsilon$         | порозность слоя сорбента                                                                                                   |
| $\mu_i$               | равновесная концентрация иона $i$ в сорбенте [г-ион/л]                                                                     |
| $v$                   | линейная скорость раствора                                                                                                 |
| $\rho$                | плотность раствора (кг/л)                                                                                                  |
| $\theta_{iq}(I)$      | весовые коэффициенты в уравнении Гуттенгейма                                                                               |
| $\Phi$                | степень упаривания раствора                                                                                                |
| $C/O$                 | общее содержание химических элементов в растворе                                                                           |

---

## Литература

1. Klein G., Cherney S., Rudick E.J., Vermeulen T. Calcium removal from sea water by fixed-bed ion exchange // *Desalination*, 1968, v. 4, p. 158-166.
2. Klein G. Fixed bed ion exchange with formation or dissolution of precipitate // *NATO ASI Ser. Ser.E.*, 1986, v. 107, p. 199-226.
3. Гельферих Ф. Иониты, Москва; Иностран. Лит., 1962, с. 490 (Helfferich F. // *Ionenaustauscher*, Verlag Chemie, GMBH. Weinheim, 1959).
4. Райхенберг Д. Селективность ионного обмена / в сб. Ионный обмен / Под ред. Маринского Я., Москва: Мир, 1968, с. 104-173.
5. Пономарев А.Е., Тихонов Н.А., Хамизов Р.Х. Математическое моделирование самоподдерживающегося процесса умягчения – опреснения морской воды // *Сорбционные и хроматографические процессы*, 2002, т. 2, №5/6, с. 525-534.
6. Токмачёв М.Г., Тихонов Н.А., Хамизов Р.Х. Математическое моделирование циклического «самоподдерживающегося» ионообменного процесса умягчения-опреснения морской воды // *Сорбционные и хроматографические процессы*, 2004, т. 4, №5, с. 529-540.
7. Хамизов Р.Х., Тихонов Н.А., Руденко Б.А. Циклический «самоподдерживающийся» ионообменный процесс // *Сорбционные и хроматографические процессы*, 2002, т. 2, №1, с. 6-15.
8. Тихонов Н.А., Хамизов Р.Х., Киршин В.В. Описание динамики ионообменных процессов при изотермическом пересыщении раствора с учётом закономерностей образования слоя коллоидных частиц на поверхности гранул сорбента // *Журн. физ. химии*, 2000, т. 74, №2, с. 309-315.
9. Хамизов Р.Х., Мясоедов Б.Ф., Тихонов Н.А., Руденко Б.А. Об общем характере явления изотермического пересыщения в ионном обмене // *Доклады Академии Наук*, 1997, т. 356, №2, с. 216—220.
10. Muraviev D.N., Khamizov R.Kh., Tikhonov N.A. Solvent Extraction and Ion Exchange, 1998, v. 16, №1, p. 151.
11. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии, Москва, Химия, 1979, с. 448.