



О возможности осуществления безреагентного самоподдерживающегося циклического процесса обработки морской воды на нескольких последовательных слоях сорбентов

Токмачев М.Г., Тихонов Н.А

Московский государственный университет им. Ломоносова, Москва

Хамизов Р.Х.

Институт Геохимии и Аналитической химии им. Вернадского, Москва

Аннотация

На основе разработанной математической модели исследован безреагентный циклический самоподдерживающийся ионообменный процесс подготовки морской воды и слабосоленых растворов для их дальнейшего опреснения. Модель верифицирована путем сравнения с экспериментальными данными. Изучено влияние комплексообразования на эффективность процесса. Рассмотрена возможность получения очищенного от нескольких заданных катионов водного раствора на входе в опреснитель, а также получение концентрированных растворов этих катионов. Проведено исследование выбора наилучшей технологической схемы процесса

Введение

Эффективность работы опреснительных установок, в том числе, энергозатраты, степень извлечения пресной воды и, соответственно, степень концентрирования образующихся рассолов, ограничена возможностью отложения твердых осадков, прежде всего, сульфата кальция, на мембранных или дистилляционных опреснительных элементах. Глубокая степень умягчения - декальцинирования морской воды может быть достигнута с помощью ионообменных методов. Однако при этом возникают большие дополнительные эксплуатационные и капитальные затраты, связанные с регенерацией сорбентов.

Проблема создания эффективного и достаточно дешевого метода декальцинирования морской воды, не требующего применения иных химических реагентов, кроме тех, что содержатся в самой перерабатываемой воде, активно изучалась, начиная с 60-х годов [1-4]. Основная идея заключалась в том, чтобы регенерацию катионита осуществлять рассолом, получаемым после опреснения и возвращаемым в голову процесса. Принципиальная возможность осуществления такого процесса основана на использовании эффекта электроселективности в ионном обмене [5,6]. Он состоит в том, что селективность ионообменников к многозарядным ионам понижается с увеличением суммарной концентрации солей в растворах смеси солей однозарядных и многозарядных ионов при

одном и том же соотношении их концентраций. Чем концентрированнее рассол, тем большего эффекта можно добиться на стадии десорбции двухзарядных ионов, например, кальция. Если количество кальция, поглощаемое сорбентом на стадии декальцинирования (сорбции) из разбавленного раствора (морской воды), и его количество, вытесняемое обратно на стадии регенерации концентрированным раствором (рассолом после опреснения), в циклическом процессе равны друг другу, то можно создать процесс умягчения-опреснения морской воды, не потребляющий дополнительных реагентов для регенерации сорбента. Такой процесс, схема которого приведена на рис. 1, получил название "самоподдерживающегося" (Self-Sustaining) процесса умягчения-опреснения.

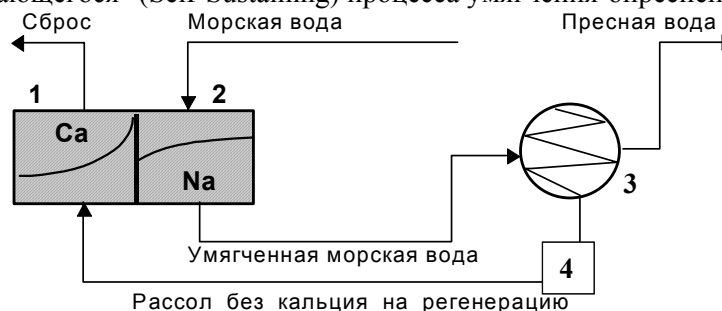


Рис. 1. Схема "самоподдерживающегося" процесса умягчения- опреснения. 1,2 - колонны с катионообменной смолой (поочередно находятся в режимах сорбции и регенерации), 3 - опреснитель, 4- накопитель рассола

Анализ проблемы показал, что при определенном выборе характеристик сорбционного материала и внешних параметров технологического процесса рассматриваемый метод становится рентабельным с показателем эффективности выше среднемирового уровня для процессов умягчения морской воды [7,8].

С применением методов математического моделирования удалось выяснить, что процесс обладает дополнительными возможностями [9,10], поэтому имеет смысл провести дальнейшее исследование свойств циклического самоподдерживающегося ионообменного процесса. Главным образом, это касается возможности осуществления самоподдерживающегося процесса на нескольких слоях различных сорбентов не только с целью "безреагентного" умягчения, но также дополнительного разделения компонентов морской воды или других многокомпонентных растворов для повышения эффективности их безотходной переработки с получением чистых минеральных продуктов.

В настоящей работе изучаются следующие возможности:

- умягчение морской воды с целью повышения ресурса мембраны или нагревательной поверхности испарителя за счет уменьшения отложений солей Ca;
- удаление не только кальция, но и других катионов, например Mg;
- проведение процесса не только с морской водой, но и с природными растворами низкой концентрации;
- получение сепарированных концентрированных растворов

Наличие этих возможностей существенно расширяет перспективы практического использования процесса.

Математическая модель

В работах [7-12] были начаты, а в настоящей работе – продолжены, исследования по поиску модели, наиболее адекватно описывающей рассматриваемый циклический ионообменный процесс. Целью исследования является определение функционального вида модели, сложность которой согласована с точностью имеющихся экспериментальных наблюдений. Проверка модели проводилась путем сравнения результатов численного моделирования с экспериментальными данными. Изучено влияние различных эффектов на структуру модели, определены значения коэффициентов, начальные и граничные условия.

В результате исследований был сделан вывод о том, что для численного моделирования ионообменного процесса рассматриваемого типа целесообразно использовать описанную ниже модель.

Используемые условные обозначения представлены в Приложении.

Математическая модель циклического самоподдерживающегося процесса ионообменного умягчения-опреснения описывается системой следующих уравнений:

1. Условия материального баланса веществ:

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

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

2. Уравнение перехода от молярной концентрации к моляльной:

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

3. Уравнения перехода от концентраций к активностям компонентов:

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

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

4. 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.

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

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

6. Уравнения кинетики ионного обмена (межфазового переноса):

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

7. Условие электронейтральности в фазе сорбента:

$$\bar{c}_{Na^{+}} + 2\bar{c}_{Mg^{2+}} + 2\bar{c}_{Ca^{2+}} = \bar{c}_{\Sigma} \quad (9)$$

8. Условия равновесия комплексообразования:

$$k_{MgSO_4} = \frac{a_{MgSO_4}}{a_{Mg^{2+}} \cdot a_{SO_4^{2-}}}, \quad k_{CaSO_4} = \frac{a_{CaSO_4}}{a_{Ca^{2+}} \cdot a_{SO_4^{2-}}} \quad (10)$$

9. Активности компонентов вычисляются исходя из полуэмпирической формулы Гуггенгейма:

$$\ln(\gamma_{\pm})_{pq} = \ln(\gamma_{pq})_{st} + 2 \frac{z_p z_q}{z_p + z_q} \left(\sum_i \theta_{iq}^{*} \cdot m_i + \sum_j \theta_{pi}^{*} \cdot m_j \right) \quad (11)$$

Здесь величина $\ln(\gamma_{pq})_{st}$ вычисляется из уравнения Дебая-Хюккеля (12):

$$\ln(\gamma_{pq})_{st} = \frac{-z_p z_q I^{0,5}}{1 + I^{0,5}} \quad (12)$$

$$\text{где } I = \frac{1}{2} \left(\sum_i m_i \cdot z_i^2 + \sum_j m_j \cdot z_j^2 \right) - \text{ионная сила раствора} \quad (13)$$

$\theta_{iq}^*(I)$ - 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 электролитов $\ln(\gamma_{\pm})_{pq} = \ln(\gamma_{pq})_{st} + 2 \frac{z_p z_q}{z_p + z_q} (\theta_{pq}^* \cdot m_p + \theta_{pq}^* \cdot m_q)$, т.к. для чистых электролитов величина $\ln(\gamma_{\pm})_{pq}$ известна из таблиц. Это позволяет рассчитать $\theta_{iq}^*(I)$, а затем использовать найденные значения в уравнении (11).

10. Уравнение связи наблюдаемых и расчетных концентраций:

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

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{q}{V_p} \left(c_i^{\Sigma} \Big|_{x=L} - C_i \right) \quad (14)$$

где V_p - объем водной подушки измерительной системы, C_i - концентрация i -го иона, измеряемая в эксперименте.

Уравнение (14) не используется для описания основного процесса. Оно требуется для адекватного сравнения экспериментальных и расчетных результатов. Включение в модель соотношения (14) связано с методикой измерения концентраций ионов, в соответствии с которой измерения концентраций происходят не непосредственно на выходе из слоя сорбента, а в измерительном приборе, поэтому 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.

11. Процесс регенерации сопровождается явлением изотермического пересыщения CaSO_4 [13]. 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.

12. Модель дополняется начальными и граничными условиями [9,10].

Проверка математической модели

Описанная выше модель основана на результатах обработки экспериментальных данных [9,12]. Кроме того, была проведена дополнительная проверка математической модели путем сопоставления результатов расчетов и экспериментов в более широком, чем ранее, диапазоне значений концентраций растворов. С этой целью было поставлено несколько экспериментов в институте геохимии имени Вернадского в Москве. Эксперименты проводились по схеме, показанной на рис. 1. В процессе тестовых экспериментов осуществлялась сорбция и регенерация сорбционной колонки растворами, моделирующими морскую воду (эксперимент №1) и концентрированный раствор (эксперимент №2). Концентрации элементов в растворах приведены в табл. 1.

Таблица 1. Параметры модельных растворов. Все концентрации приведены в [моль/л]

Эксперимент	Стадия	Na	Ca	Mg	SO ₄	Cl
№1	Сорбция	0,45	0,01	0,06	0,06	0,47
(морская вода)	Регенерация	0,675	0,015	0,09	0,09	0,705
№2	Сорбция	0,9	0,02	0,12	0,12	0,9
(концентрированный раствор)	Регенерация	1,35	0,03	0,18	0,18	1,35

Критериями правильности моделирования являлось совпадение следующих расчетных и экспериментальных значений:

- 1) Кривых изменения концентрации кальция на выходе из процесса сорбции;
- 2) Кривых изменения концентрации кальция на выходе из процесса регенерации;
- 3) Количества выпавшего осадка CaSO_4 в процессе регенерации.

При экспериментальной проверке математической модели кальций был использован в качестве репрезентативного элемента. Этот выбор объясняется следующими обстоятельствами: во-первых, именно удаление из воды кальция как наиболее вредного из элементов, снижающих ресурс технических устройств, является основной целью процесса умягчения; во-вторых, сульфат кальция – мало растворим, а значит можно проверить явление выпадения гипса в осадок; и в-третьих, подобие ионообменных свойств позволяет распространить результаты экспериментов на модель сорбции и регенерации магния и других двухвалентных элементов.

На рис. 2 и 3 приведены примеры экспериментальных и расчетных выходных концентрационных кривых для сорбции и регенерации, соответственно.

Кривая 1 – представляет собой экспериментальные данные, полученные в эксперименте №1. Кривая 2 – получена при численном моделировании эксперимента №1. Кривая 3 – отображает экспериментальные данные, полученные в эксперименте №2. Кривая 4 – является результатом численного моделирования эксперимента №2.

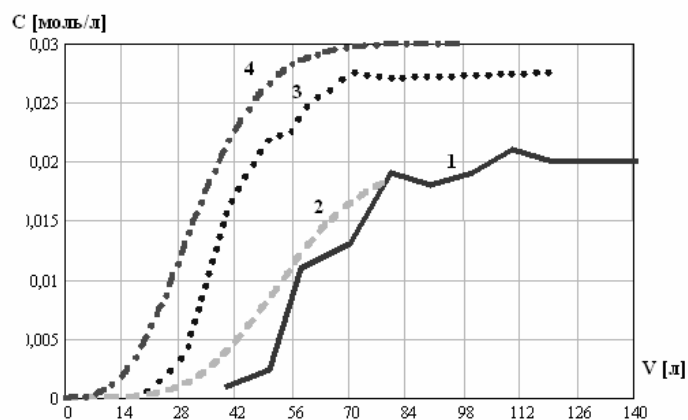


Рис. 2. Зависимость выходных концентрационных кривых Ca [моль/л] на выходе из сорбента от объема прошедшего раствора [л] в процессе сорбции

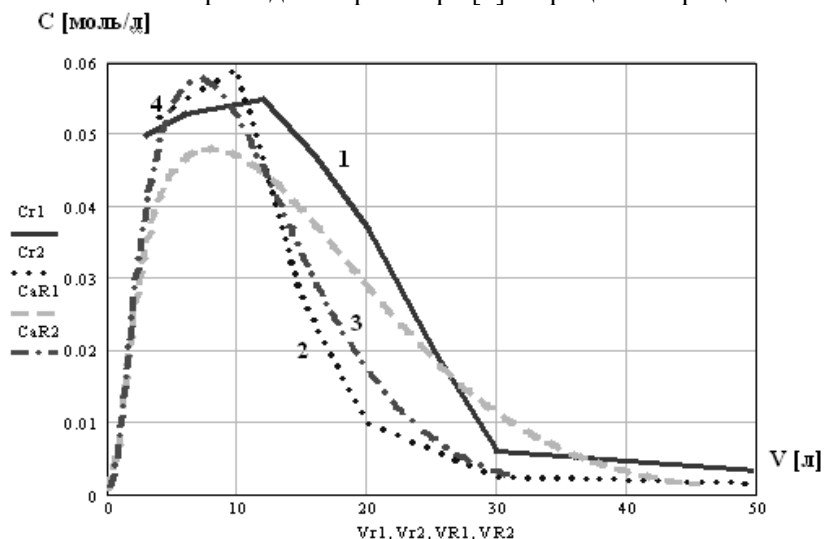


Рис. 3. Зависимость выходных концентрационных кривых Ca [моль/л] на выходе из сорбента от объема прошедшего раствора [л] в процессе регенерации

Экспериментальная проверка математической модели дала следующие результаты:

1) Модель дает правильный прогноз выпадения осадка по гипсу. В эксперименте №1 осадок не выпадает ни в расчете, ни на практике, а в эксперименте №2 осадок появляется в обоих случаях. В эксперименте №2 количество выпавшего осадка составляло 4 % от общего количества Са, в то время как численное моделирование предсказывало 3,5 %. Такое совпадение следует признать удовлетворительным с учетом погрешности измерений экспериментального значения.

2) Форма расчетных и экспериментальных кривых изменения концентрации кальция на выходе идентична (подобна) как в процессе сорбции (Рис. 2), так и в процессе регенерации (рис. 3), что подтверждает адекватность основных соотношений, положенных в основу разработки модели.

3) Расчетные и экспериментальные кривые выходных концентраций для концентрированного раствора совпадают с экспериментальной точностью на протяжении всего процесса регенерации (кривые 3 и 4 на рис. 3). Максимальное расхождение значений выходных концентраций для эксперимента №1 с морской водой не превышает 15% (кривые 1 и 2 на рис. 3). В процессе сорбции отклонения экспериментальных и расчетных кривых (рис. 2) также не превышает 15%.

Таким образом, численное моделирование дает хорошую качественную и количественную (с учетом экспериментальной точности) картину, что позволяет использовать математическую модель для прогнозирования хода протекания ионообменного процесса.

Постановка задачи

В настоящей работе были поставлены и решены следующие задачи:

1. Проведена проверка того, что циклический процесс реализуется даже в отсутствие комплексообразования, т.е. благодаря только лишь эффекту электроселективности. При этом наличие комплексообразования может только улучшить эффективность процесса.

2. Исследована возможность разделения нескольких заданных катионов в процессе регенерации.

Программная реализация

Для решения поставленной задачи была разработана программа на языке C++, решающая численными методами приведенную выше систему уравнений. Тестирование программы на предмет отсутствия программистских ошибок и оценки погрешности метода решения системы уравнений проведено путем сопоставления результатов, полученных с использованием написанных ранее аналогичных программ для более узкого класса задач [9,10]. Сравнение результатов расчетов для частных случаев, полученных с использованием различных программ, показало их хорошую сходимость. Некоторые частные случаи были проверены аналитически. Все это позволяет уменьшить вероятность программной ошибки и повысить степень совпадения результатов экспериментальных исследований и численных расчетов.

Результаты численного моделирования

Задача №1. Исследование влияния эффекта комплексообразования на установление стационарного циклического режима

Для исследования циклического процесса при отсутствии комплексообразования моделировался одноколоночный процесс (рис. 1) на следующих сорбентах: промышленных сорбентах КБ4, КУ2; модифицированном цеолите А [14] или тестовом сорбенте. Под

тестовым сорбентом понимается сорбент, свойства которого можно варьировать при проведении численного моделирования с целью достижения желаемого результата.

В качестве входного раствора задавался следующий химический состав растворов, моделирующий морскую воду:

1. ($C_{Na}=0,4$; $C_{Ca}=0,0095$; $C_{Mg}=0,055$; $C_{SO_4}=0$; $C_{Cl}=0,529$);
2. ($C_{Na}=0,4$; $C_{Ca}=0,0095$; $C_{Mg}=0,055$; $C_{SO_4}=0,025$; $C_{Cl}=0,497$).

Кроме того, для тестового сорбента процесс проверялся также для раствора с повышенным содержанием Ca, который имеет следующий состав:

3. ($C_{Na}=0,4$; $C_{Ca}=0,1$; $C_{Mg}=0,055$; $C_{SO_4}=0,115$; $C_{Cl}=0,48$).

Здесь и далее, все концентрации указаны в [моль/л].

Очевидно, что в первом случае комплексообразование отсутствует ($C_{SO_4}=0$). Поэтому процесс работает исключительно благодаря эффекту электроселективности. Результаты численного моделирования показывают, что в данных условиях циклический процесс реализуется на всех упомянутых сорбентах. При добавлении в исходный раствор комплексообразующих ионов SO_4 (второй модельный раствор) установление стационарного циклического режима происходит быстрее (за меньшее количество циклов), причем максимальная скорость выхода на стационарный режим достигается, если количество ионов SO_4 достаточно для образования пересыщенного раствора в процессе регенерации.

Тестовый сорбент был выбран таким образом, чтобы проиллюстрировать случай, когда одного эффекта электроселективности недостаточно для установления циклического режима. В ходе проведения вариантных расчетов были подобраны характеристики сорбента, у которого коэффициенты K , используемые в формуле (7), отображающей закон действующих масс, составляют $K_{Na}=1$; $K_{Ca}=4$; $K_{Mg}=1,2$, а характерное время обмена между раствором и сорбентом принималось равным порядка нескольких минут. Было получено, что при этих характеристиках тестового сорбента процесс не идет, если отсутствуют ионы SO_4 , т.е. нет комплексообразования. Однако, если комплексообразование присутствует, то процесс поддерживается и достигает стационарного режима за 7 циклов в случае учета пересыщения (т.е. уровень растворимости сульфата кальция достаточно мал для выпадения осадка), и за 10 циклов – без учета пересыщения. В последнем случае уровень растворимости сульфата кальция достаточно велик, и выпадения осадка не происходит.

В настоящей работе получено, что для морской воды циклический процесс реализуется как на каждом из указанных промышленных сорбентов, так и на модифицированном цеолите. А, даже в том случае, если в модели учитывается только ионный обмен, основанный на эффекте электроселективности (т.е. коэффициенты комплексообразования k в уравнениях (10) равны 0). Однако без уравнений (10) обойтись нельзя, т.к. комплексообразование повышает эффективность процесса, а его учет позволяет получить более адекватную оценку работы ионообменной установки.

Кроме того, получено, что существуют значения параметров сорбента, при которых одного лишь эффекта электроселективности недостаточно для организации циклического самоподдерживающегося процесса. Поэтому в отдельных случаях учет комплексообразования может кардинально изменить оценку возможности реализации такого процесса.

Задача №2. Моделирование разделения катионов

Для исследования возможности разделения нескольких заданных катионов в концентрированном виде принципиальная схема процесса была немного изменена, как показано на рис. 4. Как уже было упомянуто, если сорбенты селективны каждый к одному, «своему» катиону, то после сорбции они заполнены в основном этими же катионами. Тогда, если в процессе регенерации часть потока после третьего сорбента направлять не на регенерацию второго сорбента, а выводить из третьего сорбента (Точка E_7 и путь 7 на рис. 4), то можно получить концентрированный раствор отдельного катиона.

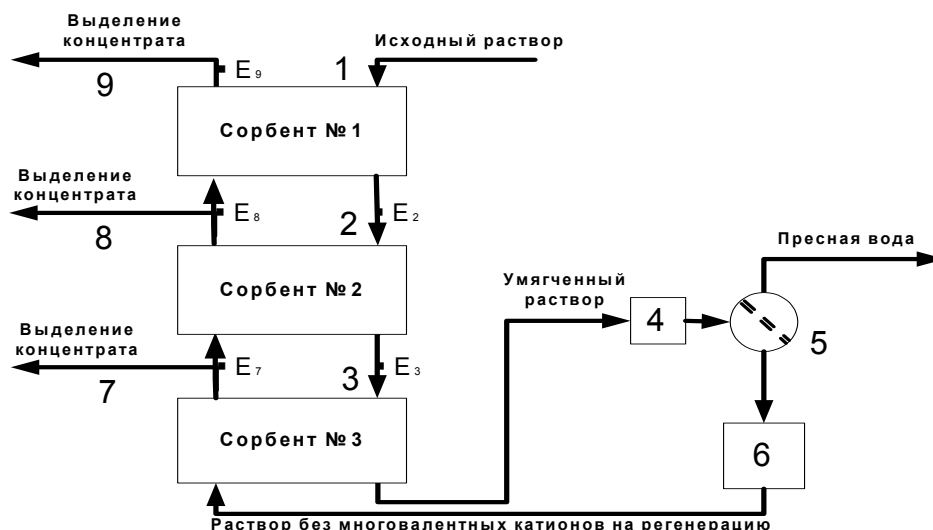


Рис. 4. Принципиальная схема многоколоночного циклического самоподдерживающегося ионообменного процесса умягчения-опреснения водных растворов с разделением компонентов

1-2-3- колонны с катионообменной смолой, 4 – опреснительный бак, 5 - опреснитель, 6- накопитель рассола

Следует отметить, что при решении задачи разделения элементов качество регенерации сорбентов №1 и №2 (рис. 4) снижается из-за уменьшения объема раствора, участвующего в процессе, т.к. часть раствора уходит по пути 7.

В задаче разделения элементов (задача №2) основная проблема заключается в оценке объема раствора, который необходимо оставлять после отбора для того, чтобы обеспечить регенерацию остальных сорбентов. Очевидно, что такой процесс идет лишь в ограниченном диапазоне параметров. Оценка оптимального объема раствора, соответствующего имеющемуся числу сорбционных колонок, а также концентраций компонентов в выводимых из колонок растворах проведена методами математического моделирования путем проведения вариантных расчетов.

В настоящей работе представлены результаты моделирования циклического процесса, реализованного на 3 сорбентах. В качестве сорбента №1 был выбран клиноптилит, сорбента №2 - модифицированный цеолит А, и сорбента №3 – промышленный сорбент КБ4. Поперечное сечение всех сорбентов равно 1 дм². Длины сорбентов показаны в табл. 2

Таблица 2. Длины сорбентов

Номер сорбента	№1	№2	№3
Тип сорбента	К (клиноптилит)	Са (цеолит А)	Мg (КБ4)
Целевой элемент	К (калий)	Са (кальций)	Мg (магний)
Длина [дм]	3	6	7

Коэффициент упаривания раствора в баке между этапами сорбции и регенерации задавался равным $\Phi=5$. Скорость входящего в систему раствора равна 30 л/ч.

На выходе из третьего сорбента ('стрелка' 7 на рис. 4) получается раствор, содержащий 60 % от вошедшего на этапе сорбции Мg (из исходного раствора), причем средняя концентрация Мg в выходящем растворе превышает концентрацию Мg в исходном растворе в 8,5 раза (рис. 5).

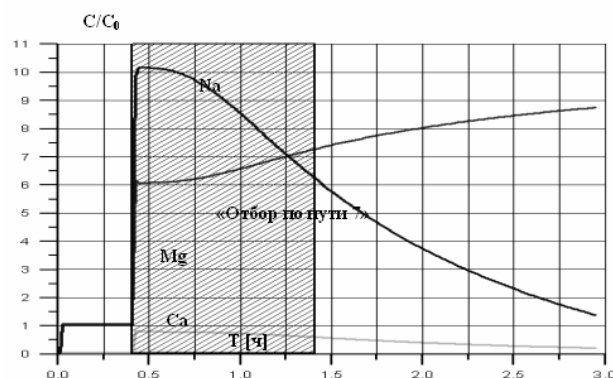


Рис. 5. Зависимость концентрации компонентов от времени в растворе, проходящем в конце 3-го (ближнего к баку) сорбента в процессе регенерации (точка E₇ на рис. 4). Каждая концентрация нормируется на входную концентрацию соответствующего компонента в процессе сорбции (т.е. на концентрацию компонента в исходном растворе)

На рис. 6 показаны концентрации элементов в растворе, выходящем из 2-ого сорбента ('точка' E₈ на Рис. 6). Расчет показывает, что в связи с высоким содержанием кальция (и SO₄) 40% входящего в систему на этапе сорбции кальция выпадает в осадок. Поэтому в данном случае, вывод части раствора из системы по пути 8 для вывода кальция не имеет особого смысла.

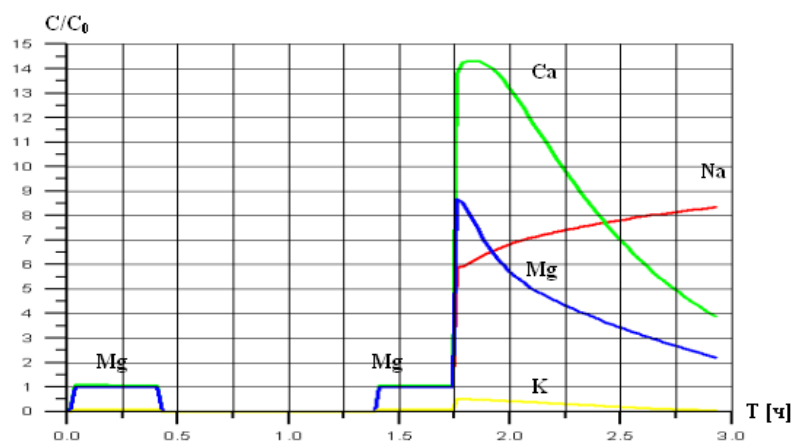


Рис. 6. Зависимость концентрации компонентов от времени в растворе, выходящем из 2-ого сорбента в процессе регенерации (точка E₈ на рис. 4). Каждая концентрация нормируется на входную концентрацию соответствующего компонента в процессе сорбции (т.е. на концентрацию компонента в исходном растворе)

В связи с тем, что калий – одновалентный, то для его удаления эффект электроселективности не годится. Поэтому в процессе используется изменение коэффициентов распределения калия в клиноптилите под воздействием температуры.

Таблица 3. Коэффициенты распределения элементов в клиноптилите

T [C]	K _{Na}	K _{Ca}	K _{Mg}	K _K
25	1	2	0,67	25
75	1	3,3	1,12	50/7=7.143

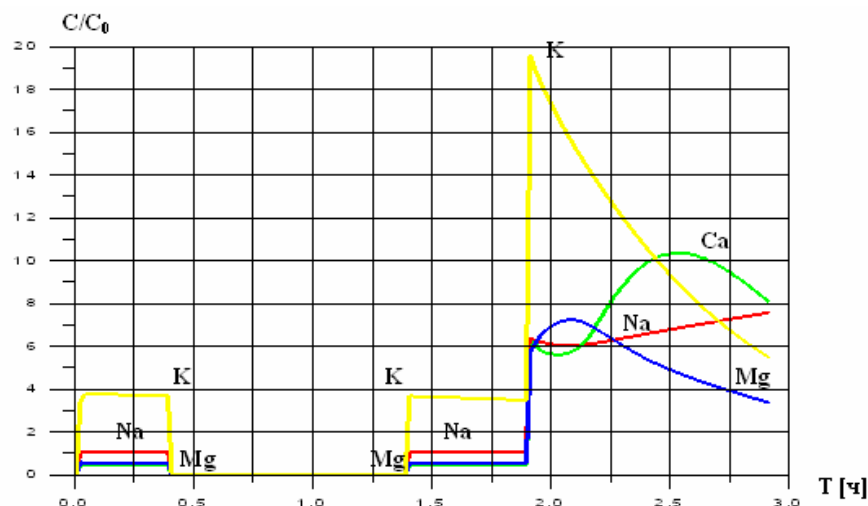


Рис. 7. Зависимость концентрации компонентов от времени в растворе, выходящем из 1-го сорбента в процессе регенерации (точка E₉ на рис. 4). Каждая концентрация нормируется на входную концентрацию соответствующего компонента в процессе сорбции (т.е. на концентрацию компонента в исходном растворе)

Как видно из рис. 7, удается поднять относительную концентрацию калия в 2-2,5 раза.

Расчет показывает, что на выходе из клиноптилалита тоже образуется осадок сульфата кальция в количестве 30% от вошедшего кальция в систему на этапе сорбции.

Легко заметить, что в процессе регенерации в период с 0,4 по 1,4 часа раствор из бака, после прохождения им сорбента №3, сливался из системы, не участвуя в дальнейшем процессе, т.к. он выходил из системы по пути 7 (рис. 4).

Отметим, что во все порции воды входит Na. Это естественно, т.к. циклический ионообменный процесс основан на эффекте электроселективности [5], т.е. Na является рабочим телом процесса, и все ионные процессы в сорбенте (замещения) многовалентных катионов происходят за счет Na.

Таким образом, при использовании рассмотренных сорбентов для морской воды удастся реализовать схему разделения 2 катионов на 2 сорбентах или 3 катионов на 3 сорбентах (клиноптилалите, модифицированном цеолите А и промышленном сорбенте КБ4).

При изучении наилучшей схемы проведения процесса была выявлена следующая закономерность, связанная с порядком расстановки сорбентов. Сорбент №3 следует выбирать селективным к Ca, если он в процессе регенерации очищается полностью. Если же после проведения регенерации в системе остается пересыщенный раствор по Ca, то в качестве сорбента №3 следует выбирать сорбент, селективный к Mg.

Таким образом, становится очевидно, что при несложной модификации принципиальной схемы процесса (см. рис. 4), можно добиться получения помимо очищенной воды также и концентрированных растворов сепарированных катионов.

Как результат, в конце каждого цикла мы имеем помимо чистой воды значительное количество $CaSO_4$ в твердой форме (в форме осадка), для извлечения которого уже не требуется производить никаких дополнительных технологических действий, сильно концентрированный раствор магния, и слабо концентрированный раствор калия.

Заключение

В настоящей работе разработана математическая модель и программное обеспечение, позволяющие моделировать циклический самоподдерживающийся процесс ионообменного умягчения природных вод.

Проверка модели проведена с использованием результатов экспериментальных исследований, а тестирование программы – путем проведения тестовых расчетов, которые были выполнены параллельно с аналогичными программами, написанными ранее на других языках программирования, а также путем сравнения с аналитическими решениями некоторых частных случаев.

В настоящей работе получены следующие результаты путем численного моделирования:

1) Проведена оценка влияния комплексообразования на установление циклического режима, и доказана возможность установления циклического процесса для морской воды на реальных промышленных сорбентах при отсутствии комплексообразования за счет только эффекта электроселективности.

2) Найден наилучший режим работы очистительной установки, включающей 3 сорбционные колонки. Проведено исследование предложенной схемы очистки природной воды от набора катионов, и показана ее работоспособность при заданных параметрах.

3) Показана возможность отделения порций, содержащих концентрированный раствор отдельных катионов. Исследована эффективность процесса в зависимости от распределения потоков раствора, направляемых на отбор (вывод концентрированного раствора катиона после сорбента) и регенерацию последующих сорбентов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 07-01-00200-а).

Условные обозначения

a_i	активность положительно заряженного иона i
a_j	активность отрицательно заряженного иона j
a_{ij}	активность компонента раствора в молекулярной форме
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
$c_{i,j}^\Sigma$	полная молярная концентрация вещества в растворе
$\bar{c}_\Sigma$	емкость сорбента [г-экв/л]
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
R_B^A	коэффициент относительного усиления концентрации между катионами A и B :

$R_B^A = (c_A/c_B)^{\text{Регенерация}} / (c_A/c_B)^{\text{Сорбция}}$	Здесь c – средняя концентрация в порции воды
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 ($j, q - SO_4^{2-}, Cl^-$)
β_i	кинетический коэффициент массопереноса иона i
γ_i	коэффициенты активности
$(\gamma_{pq})_{st}$	“стабильная часть” среднего ионного коэффициента активности компонента pq
$(\gamma_{\pm})_{pq}$	средний ионный коэффициент активности компонента pq
ε	порозность слоя сорбента
μ_i	равновесная концентрация иона i в сорбенте [г-ион/л]
v	линейная скорость раствора
ρ	плотность раствора (кг/л)
$\theta_{iq}(I)$	весовые коэффициенты в уравнении Гуттенгейма
Φ	коэффициент (степень) упаривания раствора

Список литературы

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., Vermeulen T. Cyclic performance of layered beds for binary ion exchange, *AIChE Symp. Ser.*, Ser.E, 1975, V.71, N 152, P.69-76.
3. Klein G. Column design for sorption processes, *NATO ASI Ser.*, Ser.E, 1983 V.71, P.213-267.
4. Klein G. Fixed bed ion exchange with formation or dissolution of precipitate, *NATO ASI Ser.*, Ser.E, 1986, V.107, P.199-226.
5. Гельферих Ф. Иониты, М., Иностр.Лит., 1962, с. 490. (Helfferich F., Ionenaustausher. Verlag Chemie., GMBH., Weinheim. 1959).
6. Райхенберг Д. Селективность ионного обмена / в сб. Ионный обмен / под ред. Я.Маринского, М., Мир, 1968, с. 104-173.
7. 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.
8. D. Muraviev, R. Kh. Khamizov, N. A. Tikhonov, and J. G. Morales Clean ("Green") Ion-Exchange Technologies. 4. High-Ca-selectivity ion-exchange material for self-sustaining decalcification of mineralized waters process // *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43 (8), 1868 -1874, 2004. 10.1021/ie030460b S0888-5885(03)00460-3, American Chemical Society.
9. 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.

10. Токмачёв М. Г., Тихонов Н. А. Исследование свойств циклического самоподдерживающегося ионообменного процесса умягчения-опреснения слабосоленых водных растворов, Воронеж, 2006, т. 6, №1, с. 32-43.

11. Хамизов Р.Х., Тихонов Н.А., Руденко Б.А. Циклический «самоподдерживающийся» ионообменный процесс // Сорбционные и хроматографические процессы, 2002, т. 2, №1, с. 6-15.

12. 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.

13. 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.

14. Миронова Л.И., Тихонов Н.А., Хамизов Р.Х., Бычков А.В., Поезд А.Д. Recovery of pure magnesium compounds from sea water with the use of the supersaturation effect in ion-exchange processes // Separation Sci. and Techn., 1996, т. 31, №1, с. 1-20.