

ИЗУЧЕНИЕ БЕЗРЕАГЕНТНОГО ЦИКЛИЧЕСКОГО ИОНООБМЕННОГО ПРОЦЕССА ОБРАБОТКИ ПРИРОДНЫХ ВОД

© 2008 г. М.Г. Токмачев, Н.А.Тихонов, Р.Х. Хамизов

Физический факультет МГУ, Москва;
Институт геохимии им. Вернадского, Москва

На основе разработанной математической модели исследован безреагентный циклический самоподдерживающийся ионообменный процесс предподготовки 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. Рассмотрен случай слабосоленой воды с малым содержанием натрия и большим содержанием кальция. Показана устойчивость процесса.

STUDY OF REAGENTLESS CYCLIC ION EXCHANGE PROCESS OF NATURAL WATER TREATMENT

M.G. Tokmachev, N.A. Tikhonov, R.Kh. Khamizov

The self-sustaining cyclic ion exchange process of water treatment has been investigated on the basis of mathematical modeling. The process does not involve any additional chemical reagents except for those contained in an initial solution. The model was verified by experimental data. The influence of complexation on the process efficiency was studied. The removal of several selected cations from aqueous solution was considered that provides purified water at the inlet to the desalter and cleaned up extracts removed separately from the system. The selection of the optimal process scheme was carried out. The case of the solution with low sodium/high calcium concentrations was tested. The process stability was checked.

Введение

Существует большое количество методов опреснения морской воды. Каждый из них имеет свои достоинства и недостатки. Для двух самых простых методов опреснения – выпаривания и пропускания раствора через мембрану – наибольшие проблемы создают малорастворимые соли кальция. Они способствуют закупориванию пор мембран и образованию накипи на нагревательных элементах. Поэтому необходимым этапом перед опреснением является предподготовка, суть которой заключается в удалении кальция из воды. Этот процесс называется умягчением воды.

Основной целью разработки циклического самоподдерживающегося ионообменного процесса, который рассмотрен в настоящей работе, явилось создание экономически рентабельного метода умягчения морской воды. Процесс такого типа обладает тем преимуществом, что не требует никаких других реагентов, кроме самого исходного раствора. Основная идея [1-2], которая была предложена для решения проблемы, основана на эффекте электроселективности [3-4], в соответствии с которым сорбент селективен к многовалентным ионам, если концентрация ионов в растворе мала, и наоборот – к одновалентным, если концентрация ионов в растворе велика. Таким образом, сначала проводится сорбция для удаления кальция из морской воды путем ионного обмена. После сорбции часть воды отправляется на дальнейшее опреснение, а остатком существенно меньшего объема и повышенной концентрации регенерируется сорбент до начального состояния.

Принципиальная схема циклического самоподдерживающегося процесса ионообменного умягчения-опреснения воды 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 многовалентного иона (например, Ca или Mg) в опреснительном баке не станет равной некоторой фиксированной доле f от концентрации этого иона в исходном растворе (в расчетах f принималась равной 1/100). После этого умягченная вода из бака делится на 2 части: Φ -ю долю – чистую воду, которая отводится к потребителю, и $(1-\Phi)$ -ю долю, которая в виде рассола через накопитель возвращается для регенерации сорбента. На этом цикл заканчивается, и процесс повторяется снова.



Рис.1. Схема «самоподдерживающегося» процесса умягчения - опреснения. 1 - колонна с катионообменной смолой, 2 – опреснительный бак, 3 – опреснитель (мембрана или нагревательный элемент), 4- накопитель рассола.

Изначально задачу умягчения морской воды по этой технологии пытались решать экспериментально, но эксплуатация собранных установок оказалась слишком дорогой. Проведенное впоследствии математическое моделирование показало, что данную многопараметрическую задачу экспериментально исследовали при плохом подборе параметров [5]. Дальнейший анализ проблемы выявил, что при определенном выборе параметров рассматриваемый метод становится рентабельным с показателем эффективности выше среднемирового уровня для процессов умягчения морской воды.

При применении методов математического моделирования, выяснилось, что процесс обладает дополнительными возможностями [6-7], поэтому имеет смысл провести дальнейшее исследование свойств циклического самоподдерживающегося ионообменного процесса.

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 [5-10] 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 дан-

ными. Изучено влияние различных эффектов на структуру модели, определены значения коэффициентов, начальные и граничные условия.

В результате исследований был сделан вывод об адекватности описанной ниже модели для численного моделирования ионообменного процесса рассматриваемого типа.

Используемые условные обозначения представлены в Приложении.

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

1. Условия материального баланса веществ

$$c_{\text{Na}}^{\Sigma} = c_{\text{Na}^+} + c_{\text{NaSO}_4^-}, \quad c_{\text{Ca}}^{\Sigma} = c_{\text{Ca}^{2+}} + c_{\text{CaSO}_4}, \quad c_{\text{Mg}}^{\Sigma} = c_{\text{Mg}^{2+}} + c_{\text{MgSO}_4}, \quad (1)$$

$$c_{\text{SO}_4}^{\Sigma} = c_{\text{SO}_4^{2-}} + c_{\text{NaSO}_4^-} + c_{\text{CaSO}_4} + c_{\text{MgSO}_4}, \quad c_{\text{Cl}}^{\Sigma} = c_{\text{Cl}^-}. \quad (2)$$

2. Уравнение перехода от молярной концентрации к моляльной

$$m_{i,j} = c_{i,j} / (\rho - c_{i,j} M_{i,j} \cdot 10^{-3}), \quad i = \text{Na}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}; j = \text{SO}_4^{2-}, \text{Cl}^-. \quad (3)$$

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)

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

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

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

8. Условия равновесия комплексообразования

$$k_{\text{MgSO}_4} = \frac{a_{\text{MgSO}_4}}{a_{\text{Mg}^{2+}} \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}}}, \quad k_{\text{CaSO}_4} = \frac{a_{\text{CaSO}_4}}{a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}}}. \quad (10)$$

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 -го аниона с i -м катионом,

$\theta_{pj}^*(I)$ – коэффициент парного взаимодействия p -го катиона с j -м 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 [10]. 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 [6, 7].

Проверка математической модели

Описанная выше модель основана на результатах обработки экспериментальных данных [11]. Кроме того, была проведена дополнительная проверка математической модели путем сопоставления результатов расчетов и экспериментов в более широком, чем ранее, диапазоне зна-

чений 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 таблице 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	0,00	0,12	0,12	0,9
(концентрированный раствор)	Регенерация	1,35	0,00	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 CaSO₄ 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.

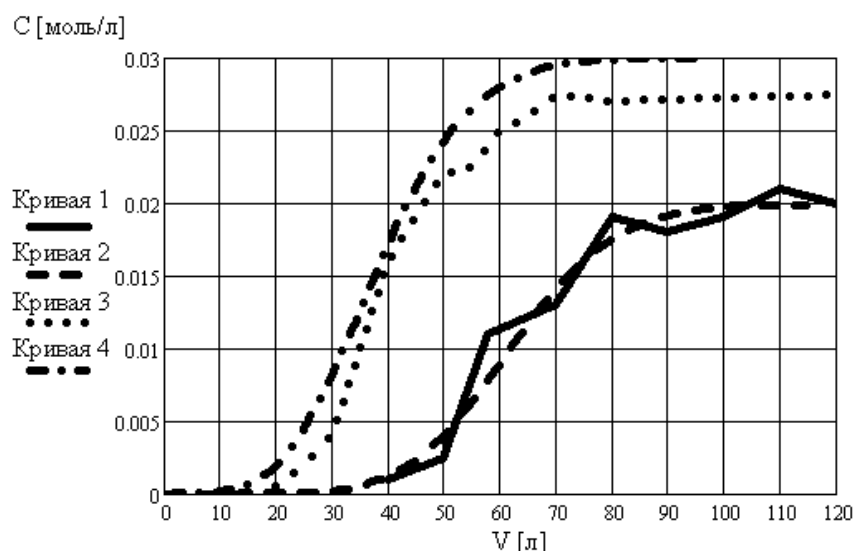


Рис.2. Зависимость концентрационных кривых Ca [моль/л] на выходе из сорбента от объема прошедшего раствора [л] в процессе сорбции.

На рис. 2 и 3 приведены примеры экспериментальных и расчетных выходных концентрационных выходных 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.

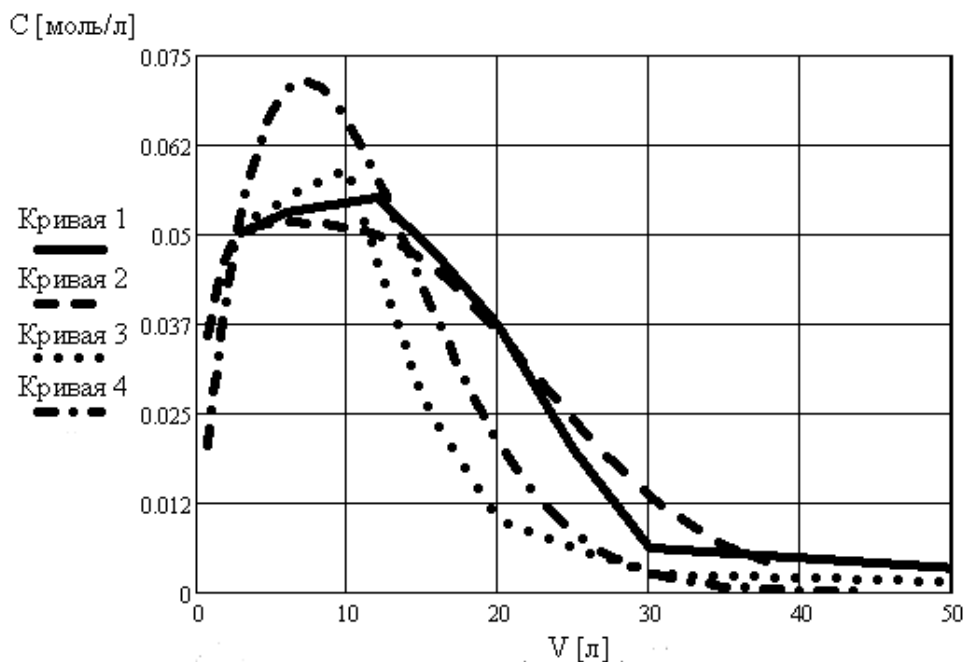


Рис.3. Зависимость концентрационных кривых C_a [моль/л] на выходе из сорбента от объема прошедшего раствора [л] в процессе регенерации.

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 C_a , 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 имеет некоторое сходство в процессе сорбции (рис.2) 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 превышают 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) На базе рассматриваемого циклического самоподдерживающегося ионообменного процесса исследована возможность получения водного раствора на входе в опреснитель, который очищен не только от Са, но и от других заданных катионов, например Mg.

3) Исследована возможность разделения нескольких заданных катионов в процессе регенерации. Проведен выбор наилучшей технологической схемы процесса. В качестве примера рассмотрен случай, когда из исходного раствора, содержащего 2 двухвалентных катиона А и В, получено 3 фракции раствора: одна фракция, очищенная от указанных катионов (выход с опреснителя), а остальные - состоящие из концентрированного раствора каждого из компонентов по отдельности. Здесь концентрированность понимается как увеличение относительной концентрации компонента. В дальнейшем для определенности будем считать, что катионам А и В соответствуют Са и Mg.

4) Рассмотрена задача умягчения слабосоленой воды с малым содержанием натрия и большим содержанием кальция. Исследована устойчивость процесса.

Программная реализация

Для решения поставленной задачи была разработана программа на языке C++, решающая численными методами приведенную выше систему уравнений. Тестирование программы на предмет отсутствия программных ошибок и оценки погрешности метода решения системы уравнений проведено путем сопоставления результатов, полученных с использованием написанных ранее аналогичных программ для более узкого класса задач [6-7]. 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 [11] 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. ($C_{Na}=0,4$; $C_{Ca}=0,0095$; $C_{Mg}=0,055$; $C_{SO4}=0$; $C_{Cl}=0,529$);

2. ($C_{Na}=0,4$; $C_{Ca}=0,0095$; $C_{Mg}=0,055$; $C_{SO4}=0,025$; $C_{Cl}=0,497$).

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

3. ($C_{Na}=0,4$; $C_{Ca}=0,1$; $C_{Mg}=0,055$; $C_{SO4}=0,115$; $C_{Cl}=0,48$).

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

Очевидно, в первом случае комплексообразование отсутствует ($C_{SO4}=0$). 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 $K_{\text{Na}}=1$; $K_{\text{Ca}}=4$; $K_{\text{Mg}}=1,2$, а характерное время обмена между раствором и сорбентом принималось равным по порядку нескольким минутам. 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.

Таким образом, исследования показали, 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 [6].

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 ионообменного процесса на двух сорбционных колонках

Для исследования задач очистки воды от нескольких катионов и их разделения в концентрированном виде моделировался многоколоночный вариант процесса. Многокатионная очистка реализуется путем замены одного сорбента (см. принципиальную схему на рис.1) на несколько последовательно установленных колонок с сорбентами, по одному на каждый катион, который необходимо удалить из раствора перед его поступлением в опреснитель. Для иллюстрации метода приведены результаты для случая двух сорбентов, с помощью которых удаляются из раствора катионы Са и Mg. Вариантные расчеты, выполненные для этих катионов, показали, что наиболее эффективной парой, выбранной из перечисленных выше сорбентов, являются модифицированный цеолит А и промышленный сорбент КБ4, соответственно. В качестве исходного раствора используется морская вода ($C_{\text{Na}}=0,4$; $C_{\text{Ca}}=0,01$; $C_{\text{Mg}}=0,06$; $C_{\text{SO}_4}=0,025$; $C_{\text{Cl}}=0,48$). Здесь после сорбции в опреснительном баке образуется раствор, в котором концентрация Са и Mg не превышает f -й доли от концентрации входящего раствора (в данном случае – 1 % для Са и для Mg). Как видно из рис.4, при коэффициенте упаривания $\Phi=5$, на выходе (стрелка ‘Сброс’ на рис.1) получается концентрированная смесь Са и Mg, в которой пиковая концентрация Mg превышает концентрацию в исходном растворе в 9,8 раза, а Са – в 19 раз.

Таким образом, для получения в опреснительном баке водного раствора, очищенного от нескольких заданных катионов, достаточно использовать схему, показанную на рис. 1, в которой вместо одной колонки сорбента применяются несколько последовательно соединенных колонок разных сорбентов, по одному на каждый сорбируемый катион.

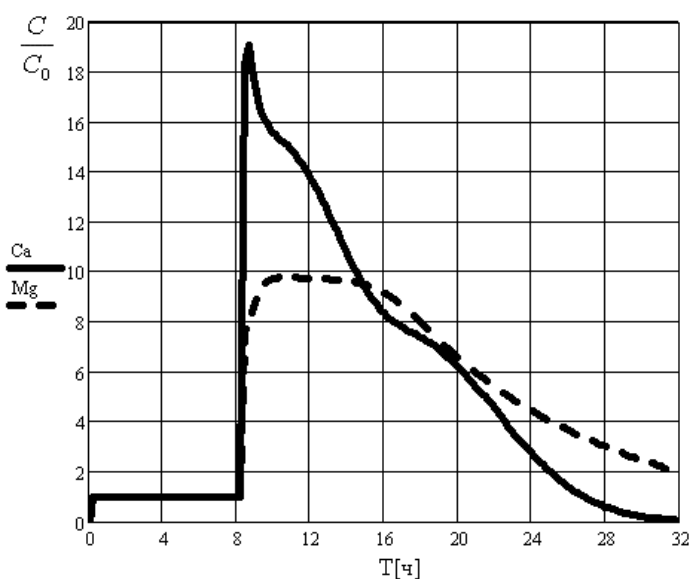


Рис. 4. Зависимость выходной концентрации компонентов от времени в процессе регенерации. Каждая концентрация нормируется на входную концентрацию соответствующего компонента в процессе сорбции (т.е. на концентрацию компонента в исходном растворе).

Задача №3. Моделирование разделения катионов

Для исследования возможности разделения нескольких заданных катионов в концентрированном виде принципиальная схема процесса была немного изменена, как показано на рис. 5. 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 второго сорбента направлять не на регенерацию первого сорбента, а выводить из процесса, то мы получим концентрированный раствор конкретного катиона на выходе из второго сорбента (Точка E₆ и путь 6 на рис. 5).

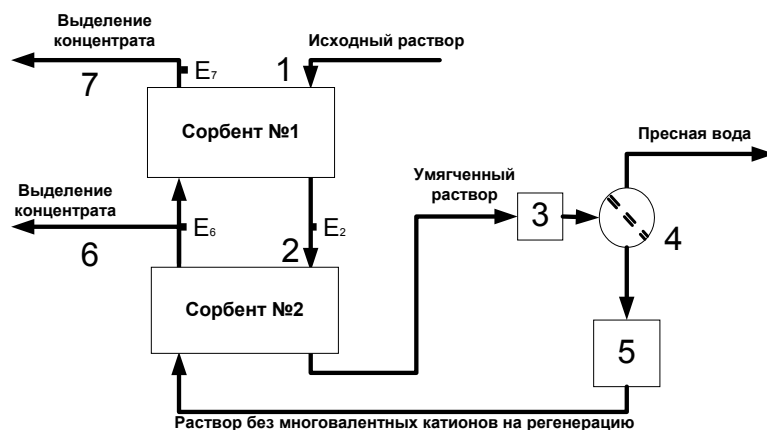


Рис.5. Принципиальная схема многоколонного циклического самоподдерживающегося ионообменного процесса умягчения-опреснения водных растворов с разделением компонентов.
1-2- колонны с катионообменной смолой, 3 – опреснительный бак, 4 - опреснитель, 5- накопитель рассола.

Следует отметить, что при решении задачи разделения элементов качество регенерации сорбента №1 (рис.5) снижается из-за уменьшения объема раствора, участвующего в процессе, по сравнению с ситуацией в предыдущей задаче, т.к. часть раствора уходит по пути 6. Таким

образом, если необходимо просто удалить из раствора несколько многовалентных элементов без их сепарации, то целесообразно использовать базовую схему циклического процесса (рис.1), где в качестве сорбционной колонки берется набор последовательно соединенных сорбентов, каждый из которых селективен к одному из элементов.

В задаче разделения элементов (задача №3) основная проблема заключается в оценке объема раствора, который необходимо оставлять после отбора для того, чтобы обеспечить регенерацию остальных сорбентов. Очевидно, 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 2 сорбентах. В качестве сорбента №1 был выбран модифицированный цеолит А, а сорбента №2 – промышленный сорбент КБ4.

Коэффициент упаривания раствора в баке между этапами сорбции и регенерации задавался равным $\Phi=5$.

На выходе из второго сорбента ('стрелка' 6 на рис.5) получается раствор, содержащий 70 % от вошедшего на этапе сорбции Mg (из исходного раствора), причем средняя концентрация Mg в выходящем растворе превышает концентрацию Mg в исходном растворе в 8 раз (рис.6). Если ввести коэффициент относительного увеличения концентрации между двумя эле-

ментами: $R_B^A = (c_A/c_B)^{\text{Регенерация}} / (c_A/c_B)^{\text{Исх.раствор}}$, где в формуле c означает среднюю концентрацию по порции раствора, то в первой порции раствора (та, которая пройдет по пути 6) $R_{Ca}^{Mg} \geq 500$.

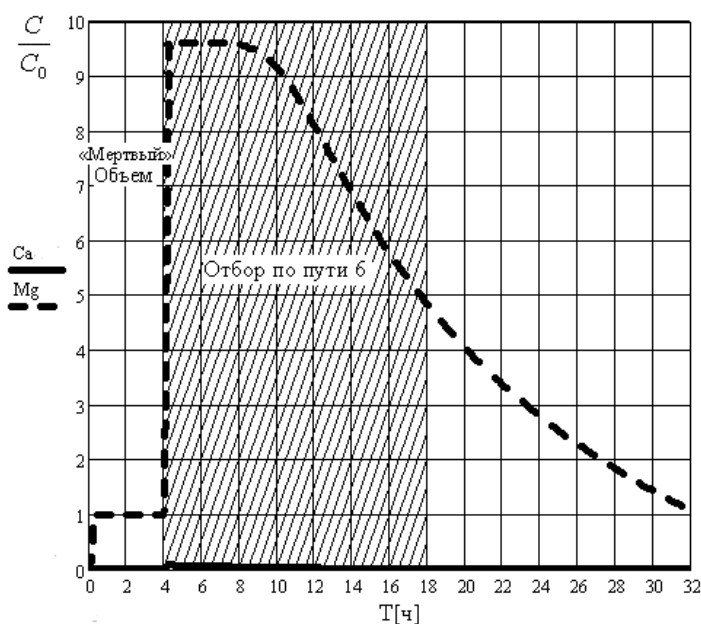


Рис.6. Зависимость концентрации компонентов от времени в растворе, проходящем в конце 2-го (ближнего к баку) сорбента в процессе регенерации (точка E_6 на рис.5). Каждая концентрация нормируется на входную концентрацию соответствующего компонента в процессе сорбции (т.е. на концентрацию компонента в исходном растворе).

Как показано на рис.7 на выходе из первого сорбента ('стрелка' 7 на рис.5) получается раствор, в котором средняя концентрация Ca превышает концентрацию Ca во входящем (исходном) растворе в 15,4 раза (без учета «мертвого» объема, т.е. объема раствора, который на

момент окончания сорбции находится в сорбенте). Коэффициент относительного увеличения концентрации Mg по сравнению с Ca во второй порции будет равен $R_{Mg}^{Ca}=4$ (также без учета «мертвого» объема).

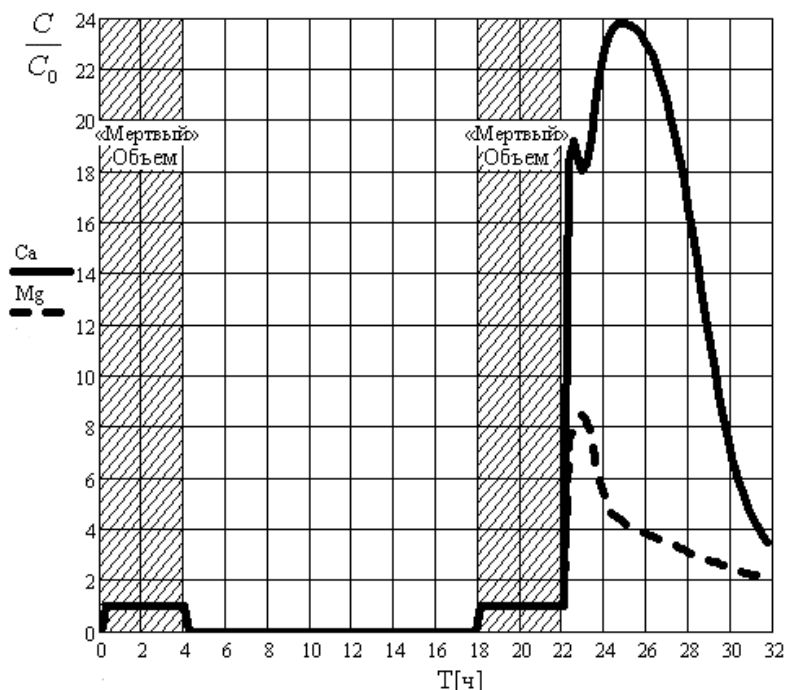


Рис.7. Зависимость концентрации компонентов от времени в растворе, выходящем из 1-го сорбента в процессе регенерации (точка E7 на рис.5). Каждая концентрация нормируется на входную концентрацию соответствующего компонента в процессе сорбции (т.е. на концентрацию компонента в исходном растворе).

Легко заметить, что в процессе регенерации в период с 4 по 18 час раствор из бака, после прохождения им сорбента №2, сливался из системы, не участвуя в дальнейшем процессе, т.к. он выходил из системы по пути 6 (рис.5).

Заметим, что во все порции воды входит Na. Это естественно, т.к. циклический ионообменный процесс основан на эффекте электроселективности [3], 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 (модифицированном цеолите А и промышленном сорбенте КБ4).

При изучении наилучшей схемы проведения процесса была выявлена следующая закономерность, связанная с порядком расстановки сорбентов. Сорбент №2 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 №2 следует выбирать сорбент, селективный к Mg.

В качестве второго примера, который приведен ниже, выбран случай, когда сорбент, селективный к Ca, а именно модифицированный цеолит А, располагается под номером 2. В этом случае в качестве сорбента №1 выбран тестовый сорбент, селективный к Mg и неселективный к Ca, в котором коэффициенты K в формуле (7) равны соответственно: $K_{Na}=1$, $K_{Ca}=0,2$; $K_{Mg}=2$. Для более эффективной очистки, цеолит А располагался ближе к баку (сорбент №2), т.к. он в процессе регенерации очищался полностью.

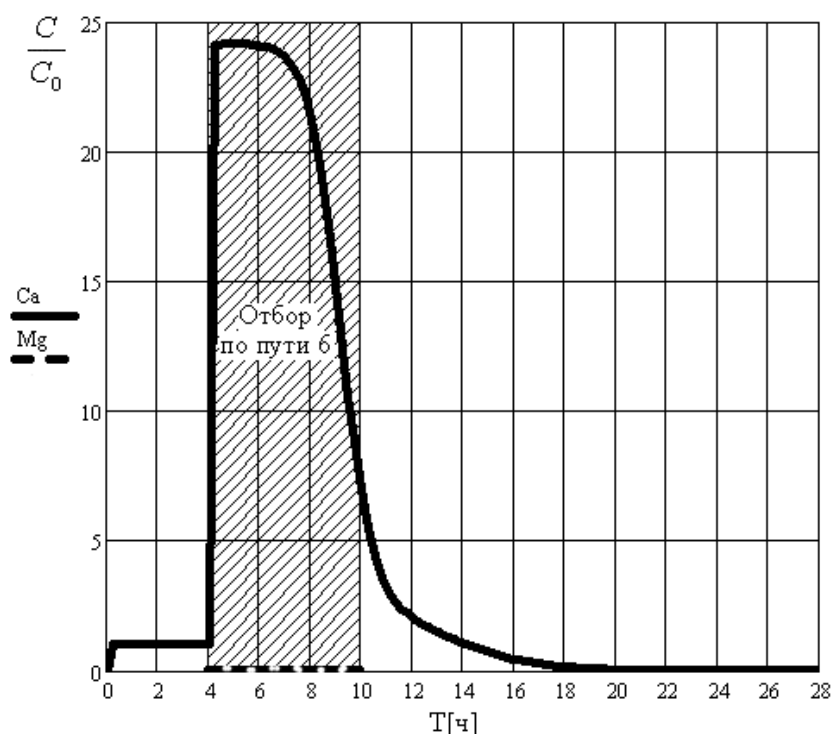


Рис.8. Зависимость концентрации компонентов от времени в растворе, проходящем в конце 2-го (ближнего к баку) сорбента в процессе регенерации (точка E₆ на рис.5). Все концентрации нормируются на входные концентрации в процессе сорбции (на концентрации исходного раствора).

На выходе из цеолита А ('стрелка' 6 на рис.5) получается раствор, содержащий 86 % от вошедшего на этапе сорбции Ca (из исходного раствора), причем средняя концентрация Ca в выходящем растворе превышает концентрацию Ca в исходном растворе в 20 раз (рис.8), а Mg в этот сорбент практически не попадает.

Как показано на рис.9 на выходе из тестового сорбента ('стрелка' 7 на рис.5) получается раствор, в котором средняя концентрация Mg превышает концентрацию Mg во входящем (исходном) растворе в 9 раз (без учета «мертвого» объема). Коэффициент относительного увеличения концентрации Mg по сравнению с Ca во второй порции будет равен $R_{Ca}^{Mg}=11$ (без учета «мертвого» объема).

Как видно из вышесказанного, суммарные показатели во втором примере несколько лучше.

Таким образом, становится очевидно, что при несложной модификации принципиальной схемы процесса (см. рис.5), можно добиться получения помимо очищенной воды также и концентрированных растворов сепарированных катионов.

Задача №4. Исследование процесса предподготовки слабосоленых вод

На практике часто приходится иметь дело с так называемыми «трудными» водами – растворами, в которых концентрация кальция велика, поэтому имеет смысл найти граничные концентрации элементов в исходном растворе, при которых циклический процесс еще реализуется. Ниже будет показано, что процесс проходит даже в том случае, если концентрация Na достаточно мала по сравнению с концентрацией Ca, хотя на первый взгляд кажется, что в этом случае нечем регенерировать сорбент. Также будет дано объяснение этому факту.

На рис.12 приведены результаты расчета, показывающие возможность осуществления циклического самоподдерживающегося процесса в широком диапазоне концентраций (как ми-

нимум до 52-кратного превышения входной концентрации кальция по сравнению с концентрацией натрия).

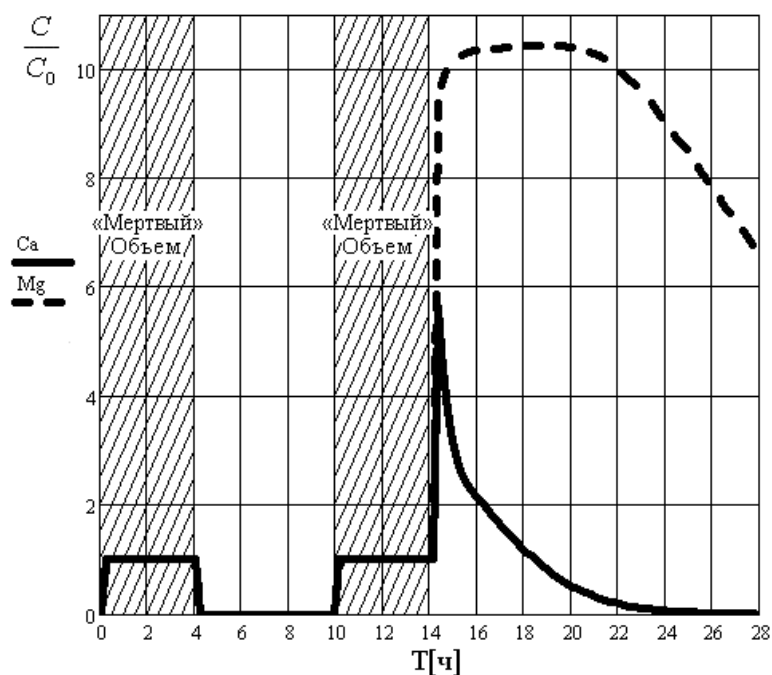


Рис.9. Зависимость концентрации компонентов от времени в растворе, выходящем из 2-го сорбента в процессе регенерации (точка E₇ на рис. 5). В период с 4 по 10 час раствор из бака, после прохождения им 2-го сорбента, сливался из системы, не участвуя в дальнейшем процессе (линия 6 на рис. 5). Все концентрации нормируются на входные концентрации в процессе сорбции (на концентрации исходного раствора).

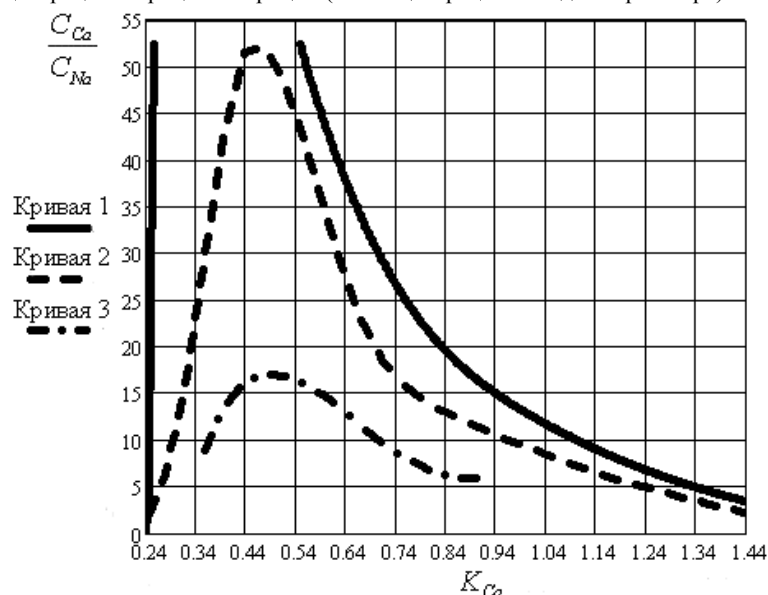


Рис. 10. Зависимость максимального значения C_{Ca}/C_{Na} в исходном растворе от значений K_{Ca} при различных значениях кинетических коэффициентов. Моделировались параметры, при которых еще возможен циклический процесс умягчения. Скорость пропускания раствора через сорбент объемом 1 л равна 10 л/ч. Длительность второго цикла по сравнению с первым уменьшена на четверть: $k=4/3$.
Кривая 1: $\beta=30$ 1/ч; кривая 2: $\beta=20$ 1/ч; кривая 3: $\beta=10$ 1/ч.

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

На рис.10 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} .

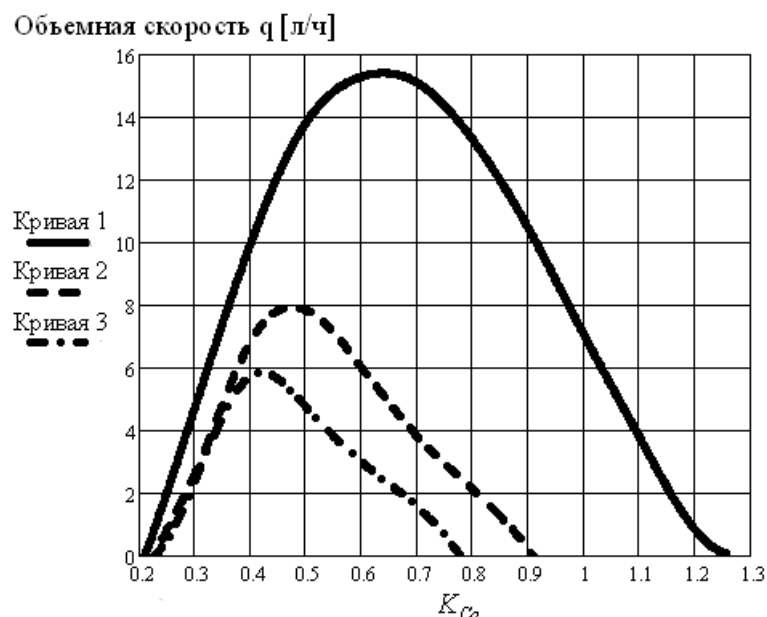


Рис 11. Зависимость предельной объемной скорости протекания раствора, при которой еще возможен циклический процесс умягчения, от K_{Ca} для различных значений входной концентрации. Длительность второго цикла по сравнению с первым уменьшена в $k=20/17$ раз. Объем сорбента равен 1 л.

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.11 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 по сравнению с 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 q равна 4 л/ч.

Из рис.11 также может быть найдено значение параметра K_{Ca} , при котором достигается максимально возможная скорость пропускания потока раствора через сорбент. Таким образом, если ставить задачу реализации 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.10 получен при фиксированной скорости пропускания потока раствора через сорбент q , а рис.11 – при фиксированных коэффициентах β .

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 сорбцион-

ной 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 2 (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. Все это значительное количество натрия участвует в процессе регенерации, причем только небольшая его часть используется для обмена с внешними устройствами. 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 поставленный 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.

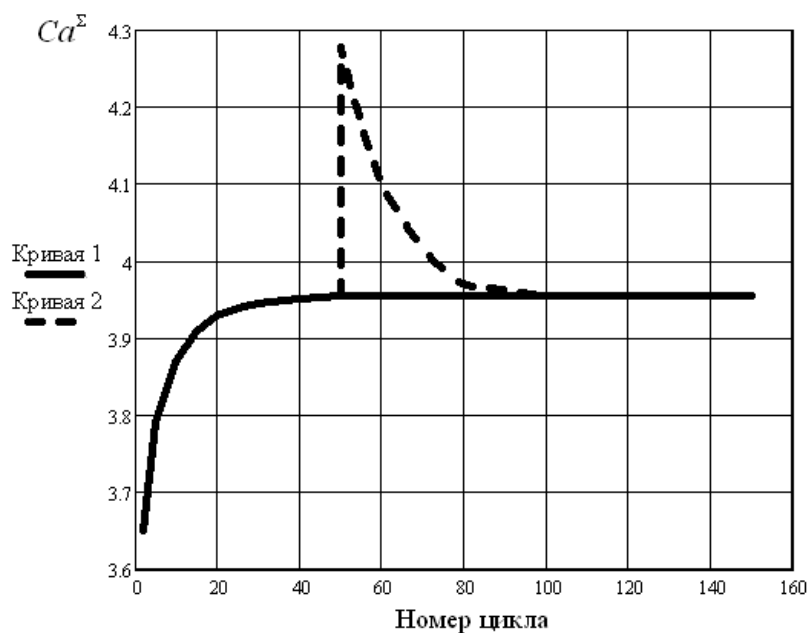


Рис.12. Зависимость суммарного количества кальция в сорбционной колонке от номера цикла после процесса сорбции:
Кривая 1: не возмущенный циклический процесс.
Кривая 2: циклический процесс, возмущенный на 50-м цикле.

На рис.12 отображены зависимости суммарного количества кальция от номера цикла для 2-х процессов – не возмущенного циклического процесса и процесса, в котором на 50-м цикле была смоделирована утечка. Из графика видно, что далее процесс релаксировал к не возмущенному 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 не большими 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. В процессе отбора чистой воды объем раствора уменьшается в p раз, а количества Ca^{2+} и SO_4^{2-} не изменяются. Поэтому концентрация сульфата кальция возрастает примерно в p раз в растворе, выходящем из системы, по сравнению с входящим. 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 [10]. 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.

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 комплексобразования на установление циклического режима, и доказана возможность установления циклического процесса для морской воды на реальных промышленных сорбентах при отсутствии комплексобразования за счет только эффекта электроселективности.

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

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

4) Показана возможность умягчения слабосоленой воды с малым содержанием натрия и большим содержанием кальция. Исследована устойчивость процесса.

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
c_i	концентрация катиона i ($i - \text{Na}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$)
c_j	концентрация аниона j ($j - \text{SO}_4^{2-}, \text{Cl}^-$)

$\bar{c}_i$	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 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. 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. – М.: Иностр. лит., 1962, с.490 (Helfferich F. // Ionenaustauscher, Verlag Chemie, GMBH. Weinheim, 1959).
4. Райхенберг Д. Селективность ионного обмена // Ионный обмен / Под ред. Маринского Я. – М.: 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. Токмачёв М.Г., Тихонов Н.А. Исследование свойств циклического самоподдерживающегося ионообменного процесса умягчения-опреснения слабосоленых водных растворов. Воронеж, 2006, т.6, вып.1, с.32-43.
8. Хамизов Р.Х., Тихонов Н.А., Руденко Б.А. Циклический «самоподдерживающийся» ионообменный процесс // Сорбционные и хроматографические процессы, 2002, т.2, №1, с.6-15.
9. Тихонов Н.А., Хамизов Р.Х., Киришин 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.
10. Хамизов Р.Х., Мясоёдов 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.
11. 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.

Поступила в редакцию 28.03.07