УДК 541.1+628.16

САМОПОДДЕРЖИВАЮЩИЕСЯ ПРОЦЕССЫ УМЯГЧЕНИЯ– ОПРЕСНЕНИЯ ВОДЫ. ПРОСТЫЕ ДВУХКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ

© 2020 г. Р. Х. Хамизов^{а,} *, И. В. Комарова^а, Н. К. Галкина^а, А. Г. Прудковский^а

^аИнститут геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия *e-mail: khamiz@mail.ru

Поступила в редакцию 02.11.2019 г. После доработки 20.01.2020 г. Принята к публикации 31.01.2020 г.

Методом численного эксперимента исследована возможность организации стационарных самоподдерживающихся процессов умягчения—опреснения соленых вод на примере двухкомпонентных модельных растворов, содержащих ионы кальция и натрия. В таких процессах умягченная с помощью катионита вода подвергается опреснению, а образующийся при этом рассол, без каких-либо дополнительных химических реагентов, используется для регенерации катионита в повторяющихся циклах сорбции—десорбции. Интерес к самоподдерживающимся процессам связан с новыми технологическими возможностями создания систем водоподготовки нового поколения, например мобильных автономных установок или систем с высокой степенью извлечения пресной воды и концентрирования рассола. Рассмотрены фундаментальные основы самоподдерживающихся процессов. Проведены расчеты динамики ионного обмена для многих десятков последовательных циклов умягчения—опреснения при изменении варьируемых параметров: соотношения компонентов в исходном растворе, минерализации таких растворов, степени концентрирования рассолов, состава опресненной воды. Показаны условия, при которых формируются или не достигаются стационарные режимы.

Ключевые слова: самоподдерживающиеся процессы, умягчение, опреснение, катионит, сорбция, регенерация, стационарный режим

DOI: 10.31857/S0040357120050097

введение

Идея самоподдерживающихся (СМП) процессов умягчения-опреснения возникла в 1970-х годах в лаборатории конверсии морской воды Калифорнийского университета [1, 2] и была связана с быстро растущей индустрией опреснения и исследованием возможности создания не потребляющих привозных химических реагентов замкнутых систем для решения специальных технологических задач. Эта идея проиллюстрирована далее на рис. 1 и заключается в следующем: в повторяющемся циклическом процессе через колонну с катионитом в Na-форме пропускается морская вода, и ионы жесткости сорбируются в результате реакции ионного обмена, умягченная вода подвергается глубокому опреснению без опасности образования отложений слаборастворимых веществ, рассол, содержащий только соли натрия, накапливается и возвращается на регенерацию катионита после его отработки для вытеснения катионов жесткости и обратного перевода катионита Na-форму. Экономически целесообразная реализация такой идеи позволила бы произвести существенные преобразования в технологии

опреснения морской воды, в частности, позволила бы преодолеть так называемый гипсовый барьер, ограничивающий степень извлечения пресной воды, а также улучшить условия эксплуатации дистилляционных и мембранных опреснительных систем. При использовании двух колонн, работающих в противофазе, можно было бы организовать процесс, в котором непрерывно осуществляются умягчение и регенерация. На первый взгляд, кажется, что такая система с "саморегенерацией", показанная на рисунке, невозможна, однако есть фундаментальная причина ее принципиальной реализуемости, а именно, известный в ионном обмене "эффект электроселективности" или "концентрационно-валентностный эффект" [3]. Суть эффекта можно сформулировать следующим образом: при одном и том же соотношении эквивалентных концентраций разнозарядных катионов в растворе, селективность катионита к ионам с меньшим зарядом повышается с увеличением суммарной концентрации катионов. Покажем это. Пусть в соответствии с законом действующих масс коэффициент равновесия (концентрационная константа) обмена ионов A^{z_A} и B^{z_B} (с заря-



Рис. 1. Схема СМП-процесса: *1* – колонна с катионитом, *2* – опреснитель, *3* – переключающее устройство потоков со стадии вытеснения электролита на стадию умягчения, E1 – емкость для умягченной воды, E2 – емкость для регенерационного рассола, E3 – емкость для электролита, вытесненного из межзернового пространства слоя катионита, I – поток исходной воды, II – поток электролита, вытесненного из межзернового пространства слоя катионита, III – поток умягченной воды, IV – поток опресненной воды, V – поток регенерирующего рассола, VI – сброс.

дами z_A и z_B), выраженный в молях (или моль-эквивалентах) имеет вид

$$K_B^A = \left(\frac{\overline{c}_A}{c_A}\right)^{z_B} \left(\frac{c_B}{\overline{c}_B}\right)^{z_A} , \qquad (1)$$

где c и \overline{c} — концентрации компонентов в фазах раствора и ионита соответственно.

Для простоты возьмем случай, когда коэффициент равновесия — постоянная величина. Если теперь выразить концентрации компонентов в эквивалентных долях (например, $Y_A = z_A c_A / (z_A c_A + z_B c_B) = z_A c_A / c_{\Sigma})$, то из (1) нетрудно вывести математическое выражение для эффекта электроселективности:

$$\frac{\overline{Y}_{A}^{z_{B}/z_{A}}}{1-\overline{Y}_{A}}\Big|_{c_{\Sigma_{1}}} / \frac{\overline{Y}_{A}^{z_{B}/z_{A}}}{1-\overline{Y}_{A}}\Big|_{c_{\Sigma_{2}}} = \left(\frac{c_{\Sigma_{1}}}{c_{\Sigma_{2}}}\right)^{z_{B}/z_{A}-1}.$$
(2)

Легко показать для $z_A = 2$ и $z_B = 1$, например для ионов кальция и натрия соответственно, что эквивалентная доля двухзарядного иона в сорбенте будет уменьшаться с увеличением суммарной концентрации. Эффект влияния суммарной концентрации в такой же степени проявляется и для случая, когда коэффициент равновесия, в отличие от термодинамической константы, не является постоянной величиной. Дело в том, что возможные изменения в селективности многократно больше изменений концентрационных констант и могут составить несколько порядков. С точки зрения баланса сорбции-десорбции катионов в циклическом процессе эффект электроселективности означает, что если привести в равновесие слой ионита в колонне с разбавленным раствором смеси ионов кальция и натрия, а затем с более концентрированным раствором с тем же соотношением компонентов, например, с помощью схемы на рис. 1, концентрированный раствор будет всегда десорбировать из ионита часть ионов кальция за счет обменной сорбции ионов натрия. Однако следует иметь в виду, что СМП-процесс является динамическим и его реализуемость определяется различными факторами, включая так называемое равновесное сжатие или кинетическое размытие концентрационных фронтов в слое катионита, т. е. изменение формы этих фронтов. В связи с этим можно указать еще на одну закономерность, которая также создает возможность осуществления самоподдерживающегося процесса: при одной и той же суммарной концентрации раствора ($c_{\Sigma} = \text{const}$) селективность сорбента к иону с большим зарядом, как правило, повышается с уменьшением его эквивалентной доли в растворе (или сорбенте). Это также следует из анализа соотношения (1) при его выражении через эквивалентные доли. Следствием этого является разная скорость движения изоконцентрационных точек фронта распределения компонентов вдоль слоя сорбента в условиях равновесной динамики обмена одно- и двухзарядного ионов в зависимости от их соотношения в этих точках [4]:

$$\left(\frac{\partial X}{\partial t}\right)_{\overline{Y}} = \frac{v}{\varepsilon + \partial \overline{Y} / \partial Y},\tag{3}$$

где X — координата точки концентрационного фронта, соответствующей равновесию $\overline{Y_i} = f(Y_i)$, v — линейная скорость пропускания раствора через колонну, ε — порозность плотно упакованного слоя ионита (отношение объема жидкой фазы к объему слоя сорбента). Физический смысл выражения (3) состоит в том, что в процессах селективной сорбции двухзарядного иона не сразу происходит его "вынос" из слоя за счет параллельного передвижения фронта обмена; вначале имеет место дополнительное насыщение в сечениях слоя с большей концентрацией этого иона, так как величина $d\bar{Y}/dY$ уменьшается с увеличением значения Y.

Несмотря на перечисленные фундаментальные обоснования принципиальной возможности осуществления СМП-процесса, его не удавалось реализовать для морской воды. Теоретические расчеты с использованием равновесной модели динамики, проведенные авторами [5], позволили сформулировать требования к характеристикам катионита, который можно было использовать для эффективного умягчения перед опреснением морской воды. Оказалось, что требуется весьма высокая селективность к кальцию по отношению к ионам магния, которой не обладают промышленно выпускаемые иониты, в частности, сильнокислотные сульфокатиониты или слабокислотные иониты с карбоксильными функциональными группами. В работе [6] изложены результаты апробации модели динамики ионного обмена более общего характера с проведением расчетов десятков последовательных циклов сорбции-регенерации при изменении варьируемых условий. Были более четко сформулированы количественные требования (в виде набора значений равновесных констант парного обмена и кинетических характеристик) к катионитам для осуществления СМП-процесса для морской воды. В этой же работе были описаны свойства предложенного нами ранее ионообменного материала на основе химически модифицированного цеолита типа А (МЦА) с искаженной кристаллической структурой. Анализ, сделанный в работе [6], позволил сделать некоторые обобщения, связанные с организацией самоподдерживающихся процессов: 1) процесс реализуем только в противоточном варианте, при этом желательно, чтобы на стадиях сорбции и регенерации более плотный раствор всегда находился в слое катионита ниже менее плотного раствора; 2) в самоподдерживающемся процессе, вышедшем на стационарный режим, эффективно работает только некоторая часть емкости сорбционного слоя, требования к катиониту связаны с тем, чтобы эта часть составляла какую-то существенную долю от полной обменной емкости всего слоя; 3) СМП-процесс умягченияопреснения морской воды можно построить только для декальцинирования с использованием катионитов, неселективных к магнию. Были проведены исследования возможности переноса анализа, сделанного в [6] на другие типы соленых вод, однако рассмотрение было ограничено неорганическим сорбентом типа МЦА [7]. В связи с новыми возможностями, которые открывает создание самоподдерживающихся процессов, или

просто процессов умягчения-опреснения с реширкуляцией рассолов для частичной или полной регенерации катионита, исследования в этой области проводились весьма активно и продолжаются в настоящее время [8-11]. Весьма интересные результаты были получены авторами из университета Технион, которые предлагают комбинированные сорбционно-мембранные процессы переработки вод разной минерализации с использованием нанофильтрационных методов [10, 11]. В этих процессах вместе с пресной водой выделяются ценные компоненты, в частности сульфат магния из морской воды [10], или получаемая из слабосоленых источников пресная вода (для орошения) обогащается полезными компонентами, например, солями калия вместо солей натрия [11]. Процессы такого же типа были предложены для переработки природных подземных вод [12]. В настоящее время переработка таких солоноватых или соленых подземных вод, представляющих важный ресурс многих стран, а также ряда российских регионов (Крыма, Калмыкии, Ставрополья и др.) не менее актуальна, чем опреснение морской воды. Однако научные и технологические основы возможности организации СМПпроцессов для таких вод в применении к широко доступным промышленно выпускаемым катионообменникам не были до сих пор разработаны. Для изучения закономерностей влияния варьируемых условий на процессы умягчения-опреснения представляется целесообразным исследование простейших модельных систем с помощью численных экспериментов. Обычные эксперименты здесь практически бесполезны, так как потребуется изучение динамики большого количества последовательных циклов сорбции-регенерации. Настоящая работа посвящена решению этих проблем.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Математическое моделирование динамики ионного обмена в циклических процессах. В работе [7] для проведения динамических расчетов в циклических процессах на МЦА была использована общая модель многокомпонентного ионного обмена с линейными кинетическими уравнениями разностного типа. Авторы [13] предложили более сложную модель расчета катионирования на цеолитах, учитывающую конвективные процессы продольной дисперсии. В данной работе мы используем так называемую послойную (тарельчатую) модель динамики ионного обмена, которая, с одной стороны. лучше всего апробирована для процессов ионообменной сорбции и регенерации в поточном и противоточном режимах на сильнокислотном катионите [14], с другой стороны, она обеспечивает быстрый счет большого количества последовательных циклов с изменяющимися характеристиками (до выхода на стационарный режим).

Решается задача о прохождении элюента через сорбционную колонну заданной длины L и сечения S, равномерно наполненной сорбентом. Предполагается, что раствор движется по колонне с постоянной скоростью v. Обозначим через $\overline{c}_i(x,t)$ концентрации (моль-экв/л) веществ в сорбенте, традиционно рассчитывающиеся на единицу объема колонны, а через $c_i(x,t)$ концентрации веществ в растворе, движение которых описываемые уравнениями переноса:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + v \frac{\partial c_i}{\partial x} + \frac{1}{\varepsilon} \frac{\partial \overline{c_i}}{\partial t} = D_{\text{Li}} \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2}$$
(4)

с граничными условиями первого рода на входе $c_i(0,t) = f_i(t)$, условиями второго рода на выходе из колонки $\frac{\partial c_i(L,t)}{\partial x} = 0$ и некоторыми начальными условиями при t = 0: $c_i(x, 0) = c_{i0}(x)$; $\overline{c_i}(x, 0) = \overline{c_{i0}}(x)$. Обмен ионов между раствором и неподвижным сорбентом описывается в приближении квазистационарности:

$$\frac{\overline{c_i}}{c_i} = K_{\rm H}^{{\rm Cat},i} \left(\frac{\overline{c_{\rm H}}}{c_{\rm H}}\right)^{z_i},\tag{5}$$

$$c_{\rm OH} + \sum_{j=1}^{m} c_j = c_{\rm H} + \sum_{i=1}^{n} c_i,$$
 (6)

$$\overline{c}_{\rm H} + \sum_{i=1}^{n} c_i = \overline{c}_{\Sigma},\tag{7}$$

$$\varepsilon c_i + \overline{c_i} = \hat{c_i},\tag{8}$$

где (5) — уравнение ионного обмена с коэффициентом равновесия определенного катиона с зарядом z_i на ион гидроксония $K_{\rm H}^{{\rm Cat},i}$; (6) — уравнение электронейтральности в жидкой фазе ($\sum_{j=1}^{m} c_j$ суммарная концентрация (моль-экв/л) сопутствующих анионов); (7) — уравнение электронейтральности в неподвижной фазе; (8) — уравнение сохранения количества вещества \hat{c}_i — суммарная концентрация *i*-го вещества в слое; \bar{c}_{Σ} — емкость ионита в неподвижной фазе. Предполагаются нормальные условия: $c_{\rm H} \cdot c_{\rm OH} = 10^{-14}$.

Моделирование ионообменных процессов проведено нами с помощью созданной нами программы Createscheme [14], основанной на моделировании решений дифференциальных уравнений, описывающих эти процессы в приближении квазистационарности. Послойная модель. Уравнения переноса моделируются разностной схемой

$$c_i (x + \Delta x, t + \Delta t) = c_i (x, t) + \frac{D_{\text{Li}}}{v \Delta x} \times (c_i (x + \Delta x, t) - 2c_i (x, t) + c_i (x - \Delta x, t)),$$
(9)

рактерное время продольной диффузии.

После каждого шага по длине колонны состояние неподвижной фазы слоя с концентрациями ионов $\overline{c_i}$ приводится в равновесие с концентрациями ионов в жидкой фазе c_i . Для расчета равновесия ионов в катионном обмене используем следующую систему уравнений, полученную из соотношений (5)–(8):

$$F(x, y) = x + \sum_{i=1}^{n} \frac{\hat{c}_{i}}{\varepsilon + K_{\rm H}^{{\rm Cat}, i} \left(\frac{y}{x}\right)^{z_{i}}} - \frac{10^{-14}}{x} - \sum_{j=1}^{m} c_{j} = 0, \quad (10)$$

$$G(x, y) = y + \sum_{i=1}^{n} \frac{\hat{c}_i K_{\mathrm{H}}^{\mathrm{Cat}, i} \left(\frac{y}{x}\right)^{z_i}}{\varepsilon + K_{\mathrm{H}}^{\mathrm{Cat}, i} \left(\frac{y}{x}\right)^{z_i}} - \overline{c}_{\Sigma} = 0.$$
(11)

Система двух уравнений (10), (11) с двумя неизвестными $x = c_H$, $y = \overline{c}_H$ решается на каждом шаге для всех слоев колонны специальной подпрограммой, учитывающей все особенности выписанных уравнений.

Описанный здесь послойный метод моделирования был успешно проверен сравнением с экспериментальными данными [14].

Условия проведения численных экспериментов. Для расчетов выбраны следующие параметры: диаметр слоя катионита в колонне — 0.5 м (площадь сечения — 0.196 м²); Высота слоя — 1 м; объем слоя сорбента — 0.196 м³; скорость пропускания растворов на стадиях сорбции — 5 колоночных объемов (0.980 м³/ч); скорость пропускания растворов на стадиях регенерации — 1 колоночный объем в час (0.196 м³/ч).

Предполагается, что катионит загружен в колонну так, что отсутствует жидкость вне слоя. Свободный объем жидкости определяется только порозностью (межзерновым пространством) стационарного слоя. Циклический процесс осуществляется в соответствии со схемой, показан-

| Модельные растворы | $C_{ m Na}$, моль-экв/л | C_{Ca} , моль-экв/л | <i>C</i> ₀ , моль-экв/л |
|--------------------|--------------------------|--------------------------------|------------------------------------|
| 1 | 0.025 | 0.025 | |
| 2 | 0.02 | 0.03 | 0.05 |
| 3 | 0.015 | 0.035 | |
| 4 | 0.01 | 0.040 | |
| 5 | 0.05 | 0.05 | 0.1 |
| 6 | 0.15 | 0.15 | 0.3 |
| 7 | 0.25 | 0.25 | 0.5 |

Таблица 1. Состав исходной воды

ной на рис. 1, на которой принципиально наличие емкостей E1–E3.

В каждом цикле стадия сорбции начинается с вытеснения рассола, который остался в межзерновом пространстве слоя катионита после предыдущего цикла регенерации. Также в каждом цикле стадия регенерации начинается с так называемой частичной регенерации с использованием рассола, полученного после указанной выше операции вытеснения. Циклы удобнее описывать по цепочке: вытеснение (и частичная сорбция)—основная сорбция—частичная регенерация—основная регенерация.

Нулевой цикл. Катионит находится в исходной Na-форме. Исходная вода заданного состава $(c_{\Sigma} = c_o)$ поступает сверху вниз на катионит и собирается в емкость E1. Стадия умягчения заканчивается в момент заданного проскока кальция на выходе из фильтра. Весь объем воды V_S из E1 подается на опреснение. Задается концентрация регенерационного раствора c_R . Определяется коэффициент концентрирования рассола $k_R = c_R/c_o$. Объем раствора на регенерацию $V_R = V_S/k_R$. Концентрированный раствор после выпаривания поступает в емкость E2. Весь раствор из емкости E2 подается на регенерацию снизу вверх в колонну.

Первый и последующие циклы. Вытеснение и частичная сорбция. Исходная вода подается на колонну сверху вниз с целью вытеснения использованного на предыдущей стадии регенерационного раствора из межзернового пространства слоя катионита. Раствор собирается в емкость ЕЗ.

Основная сорбция на первом и всех последующих циклах. По достижению заданной концентрации ионов натрия завершается процесс вытеснения, и поток умягченной воды собирается в E1, откуда подается в опреснитель для получения пресной воды и рассола для регенерации, собираемого, в свою очередь, в емкость E2. Во всех циклах частичная регенерация проводится вытесненным рассолом из E3, а основная — рассолом после опреснения из E2. В табл. 1 представлены составы модельных растворов, использованные в численных экспериментах.

В модели были использованы следующие равновесные параметры – характеристики сульфокатионита КУ-2 (полученные экспериментально и апробированные ранее в расчетах [14]), а также критерии "проскока" компонентов на различных стадиях: полная обменная емкость (ПОЕ): $\overline{c}_{\Sigma} = 2$ моль-экв/л. Константы равновесия ионного обмена: $K_{\rm H}^{\rm Na} = 1.2$; $K_{\rm H}^{\rm Ca} = 5.3$.

Критерий завершения стадии сорбции: проскок ионов Ca²⁺ до $c_{Ca} = 0.005$ моль-экв/л.

Критерий завершения процесса вытеснения: проскок ионов Na⁺ до $c_{\rm Na} = 0.15$ моль-экв/л.

Завершением стадии регенерации считалось пропускание всего объема рассола из емкости Е2 через колонну снизу вверх. Накопление полученного концентрата и дальнейшая его переработка не рассматривались в рамках настоящих численных экспериментов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В начале изложения на одном примере совокупных значений всех варьируемых параметров, а именно: на примере модельного раствора № 1 из таблицы, степени концентрирования регенерирующего рассола, полученного после опреснения: $k_R = 30$ ($c_R = 1.5$ моль-экв/л), а также нулевых потерь соли натрия с опресненной водой, покажем вид выходных кривых на стадиях сорбции и регенерации, а также распределение компонентов в колонне после соответствующих стадий. На рис. 2 представлены выходные кривые Ca²⁺ в различных циклах до заданного проскока 10% от содержания суммы компонентов в исходном растворе.

Как видно из этих кривых, сорбционная емкость слоя катионита, начиная с 1-го цикла, существенно уменьшается по сравнению с емкостью Na-формы катионита в нулевом цикле. После ше-

653



Рис. 2. Выходные кривые сорбции Ca²⁺ на катионите из раствора Ca²⁺ 0.025 + Na⁺ 0.025 моль-экв/л: a – нулевой цикл; δ – первый цикл; e – 6–10-й циклы.



Рис. 4. Выходные кривые компонентов при частичной регенерации: $1 - Ca^{2+}$; $2 - Na^+$.

стого цикла процесс выходит на стационарный режим. При этом емкость слоя по кальцию остается на уровне 2/3 от исходной емкости (54 вместо 76 колоночных объемов пропущенного раствора). Кривые на рисунке даны не с начала процесса: в самом его начале, в первом и дальнейших циклах, имеет место вытеснение рассола, оставшегося в межзерновом пространстве слоя после регенерации катионита в предыдущем цикле. Выходные кривые вытеснения компонентов показаны на рис. 3.

Противоточная регенерация в каждом цикле начинается с пропускания вытесненного при



Рис. 3. Выходные кривые вытеснения рассола в начале сорбционного процесса: $1 - Ca^{2+}$; $2 - Na^+$; a - первый цикл; $\delta - 6 - 10$ -й циклы.



Рис. 5. Выходные кривые компонентов при основной регенерации в 1-10-м циклах: $1 - Ca^{2+}$; $2 - Na^+$.

сорбции рассола. Полученные при этом результаты частичной регенерации показаны на рис. 4.

На рис. 5 представлены выходные кривые компонентов в процессе основной регенерации катионита рассолом, полученным после опреснения умягченного фильтрата.

Выходные кривые регенерации совпадают для всех циклов. Можно проверить, что в самоподдерживающемся процессе сохраняется баланс: а) объемы растворов, используемых на стадиях, иллюстрируемых на рис. 3 и 4, компенсируют друг друга и совпадают с постоянным объемом межзернового пространства; б) объем раствора, пропу-



Рис. 6. Концентрационные профили распределения компонентов по слою катионита после основной регенерации: $1 - Ca^{2+}$; $2 - Na^+$; a – первый цикл; δ – 6–10-й циклы.

щенного на стадии сорбции, деленный на коэффициент концентрирования рассола при опреснении ($k_R = 30$ для данного случая), равен объему рассола, прошедшего через слой на стадии основной регенерации (в колоночных объемах: 54/30 = 1.8).

На рис. 6 показаны кривые распределения компонентов по слою катионита в фазе сорбента после стадии основной регенерации. Правый край рисунка соответствует низу колонны.

Представленные кривые незначительно отличаются друг от друга и только в головной части колонны. Видно, что существенная часть колонны всегда занята двухзарядным компонентом: после каждой стадии регенерации не менее трети емкости катионита остается в Са-форме. Однако за счет эффекта электроселективности и изменения форм концентрационных профилей компонентов в колоннах при пропускании существенного объема исходного раствора через колонну с таким распределением компонентов не происходит "загрязнения" умягченного раствора ионом жесткости. Становится возможным стабильный самоподдерживающийся процесс умягчения-опреснения, в котором в циклах сорбции–десорбции не требуются дополнительные реагенты для регенерации катионита.

655

Влияние на СМП-процесс потерь соли Na⁺ с опресненной водой. На практике опреснительные установки позволяют получать воду с ненулевым солесодержанием. Для самоподдерживающегося процесса это означает, что часть соли натрия, используемой для регенерации в циклических процессах, будет "уноситься" с пресной водой. Тем не менее численные эксперименты показывают возможность осуществления СМП-процесса с реальными опреснительными системами. На рис. 7 показано, как в зависимости от номера цикла меняется время сорбции кальция до заданного проскока из того же модельного раствора № 1 для трех значений концентрации соли натрия в опресненной воде (при всех прочих равных условиях).

Видно, что для всех случаев после 10-го цикла происходит стабилизация процесса. При этом с повышением солесодержания в опресненной воде уменьшается работающая часть емкости катионита, пропорциональная времени сорбции. Для концентрации 0.015 моль-экв/л (0.878 мг/л), что практически соответствует верхнему уровню со-



Рис. 7. Зависимость времени сорбции Ca²⁺ до заданного проскока от номера цикла при трех значениях содержания соли натрия (моль-экв/л) в опресненной воде: $a - Na^+ = 0$; $\delta - Na^+ = 0.01$; $e - Na^+ = 0.015$. Исходный раствор: Ca²⁺ 0.025 моль-экв/л + Na⁺ 0.025 моль-экв/л. Регенерация 1.5 моль-экв/л рассолом после опреснения.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ том 54 № 5 2020



Рис. 8. Выходные кривые сорбции Ca²⁺, соответствующие данным на рис. 7: $a - Na^+ = 0$; $\delta - Na^+ = 0.01$; $e - Na^+ = 0.015$ моль-экв/л.

лесодержания воды питьевого качества после опреснительных установок, время уменьшается до 450 мин, что соответствует уменьшению емкости в два раза по сравнению с натриевой формой катионита (время сорбции на нулевом цикле 912 мин). На рис. 8 показаны соответствующие выходные кривые сорбции компонентов после стабилизации, где также видно уменьшение емкости слоя катионита в два раза (38 вместо 76 колоночных объемов в нулевом цикле).

На рис. 9 представлены концентрационные кривые распределения компонентов по слою катионита после его регенерации в различных циклах. Видно, что концентрационные профили существенно меняются в зависимости от увеличения солесодержания опресненной воды, и все большая часть емкости катионита оказывается "блокированной" ионами кальция и не участвующей в процессе умягчения.

Возможность использования самоподдерживающихся процессов с потерей значительной части емкости катионита определяется не технологическими, а экономическими соображениями, связанными с капитальными затратами на соответствующие установки. Предварительные оценки показывают, что процесс, соответствующий кривым *в* на рис. 7 и 8, вполне целесообразен. Очевидно также, что дальнейшее увеличение солесодержания в опресненной воде (что вполне допускалось бы требованиями к воде для орошения) не имеет смысла, так как существует возможность осуществления рассмотренных выше процессов со смешением пресной воды с исходной солоноватой водой.



Рис. 9. Концентрационные профили распределения компонентов $(1 - Ca^{2+}; 2 - Na^+)$ по слою катионита для различных значений солесодержания в опресненной воде: $a - Na^+ = 0$; $\delta - Na^+ = 0.01$; $e - Na^+ = 0.015$ моль-экв/л.

Влияние степени концентрирования рассола. Степень концентрирования рассола, получаемого при опреснении умягченной воды, является важным фактором, так как в соответствии с формулой (1) определяет эффект электроселективности. На рис. 10 показано изменение зависимости времени сорбции кальция до заданного проскока от номера цикла при изменении концентрации регенерирующего рассола. Выбран практически важный и наиболее типичный случай, когда концентрация соли в опресненной воде примерно наполовину меньше значения, определяемого требованиями к питьевой воде.

Видно, что СМП-процесс может быть реализован во всех случаях, но с уменьшением степени концентрирования рассола для регенерации существенно уменьшается полезная емкость катионита (рис. 11), используемая в каждом цикле после выхода на стационарный режим. В частности, при использовании 0.5 моль-экв/л рассола (со степенью концентрирования k = 10) полезная емкость катионита по кальцию и, соответственно, время сорбции падает почти в 3 раза (341 мин по сравнению с 912 мин).

Влияние соотношения компонентов в исходном растворе. Соотношение концентраций компонентов, в нашем случае Na⁺ и Ca²⁺, определяет, какой резерв однозарядных ионов имеется в системе, чтобы можно было организовать самоподдерживающийся процесс.

Численные эксперименты проведены для солесодержания в опресненной воде 0.01 мольэкв/л и концентрации регенерирующего рассола 1.5 моль-экв/л для разных соотношений кальция и натрия в исходной воде:



Рис. 10. Зависимость времени сорбции Ca²⁺ до заданного проскока от номера цикла при трех значениях концентрации соли натрия (моль-экв/л) в рассоле для регенерации: a - 1.5; $\delta - 1.0$; e - 0.5. Исходный раствор Ca²⁺ 0.025 мольэкв/л + Na⁺ 0.025 моль-экв/л. Солесодержание в опресненной воде 0.01 моль-экв/л.

- (a) $c_{\text{Na}} : c_{\text{Ca}} = 0.025 : 0.025,$ (b) $c_{\text{Na}} : c_{\text{Ca}} = 0.02 : 0.03,$ (c) $c_{\text{Na}} : c_{\text{Ca}} = 0.015 : 0.035,$
- (*ε*) c_{Na} : $c_{\text{Ca}} = 0.01 : 0.04$.

Для проверки возможности формирования стационарного самоподдерживающегося процесса в этом случае пришлось сделать численный эксперимент с 99 последовательными циклами сорбции—регенерации. Дополнительная проверка возможности стационарного процесса была сделана с помощью внесения в счет искусственного дефекта на 60-м цикле, а именно удаления на одном из циклов десятой доли регенерирующего раствора. Как видно из результатов счета (рис. 12), все кривые сорбции, кроме кривой *г* восстанавливаются после внесения дефекта и опять выходят на стационарный режим, а кривая *г* свидетельствует о том, что для $c_{\rm Na}$: $c_{\rm Ca} = 0.01 : 0.04$ самоподдерживающийся режим не формируется.

Влияние суммарной концентрации исходного раствора. На первый взгляд вопросы, рассматриваемые в данном разделе, кажутся полностью аналогичными предыдущим. На самом деле они взаимосвязаны, но между ними есть отличия, которые обусловлены следующим: при одной и той же степени концентрирования регенерирующих рассолов по сравнению с исходной водой, например, при $k_R = 20$, результаты двух случаев: сорбции из 0.05 моль-экв/л раствора и регенерации с помощью 1 моль-экв/л раствора, а также сорбции из 0.1 моль-экв/л раствора не совпадают друг с другом и, как показывают расчеты, эффективная емкость катионита во втором случае более чем в

1.5 раза меньше емкости для случая с исходным более разбавленным раствором.

На рис. 13 и 14 представлены зависимости продолжительности времени сорбции кальция при заданном проскоке и нескольких концентрациях регенерирующего рассола для двух значений суммарных концентраций исходной воды ($c_0 = 0.1$ и 0.5 моль-экв/л) при эквивалентном соотношении концентрации компонентов 1 : 1 и потере соли натрия с опресненной водой на уровне 0.01 моль-экв/л.

В этих случаях, несмотря на возможность формирования СМП-процесса, его целесообраз-



Рис. 11. Концентрационные профили распределения компонентов по слою катионита ($1 - Ca^{2+}$; $2 - Na^+$) после регенерации в 10-м цикле для различных значений степени концентрирования регенерирующего рассола: a - 1.5; $\delta - 1.0$; e - 0.5 моль-экв/л.



Рис. 12. Зависимость времени сорбции Ca^{2+} до заданного проскока от номера цикла при четырех эквивалентных соотношениях компонентов в исходном растворе с суммарной концентрацией 0.05 моль-экв/л: $a - Na^+ = 0.025 + Ca^{2+} = 0.025$; $\delta - Na^+ = 0.02 + Ca^{2+} = 0.03$; $e - Na^+ = 0.015 + Ca^{2+} = 0.035$; $e - Na^+ = 0.01 + Ca^{2+} = 0.04$. Концентрация натрия в очищенной воде 0.01 моль-экв/л.



Рис. 13. Зависимость времени сорбции Ca²⁺ от номера цикла для исходной суммарной концентрации раствора 0.1 моль-экв/л (Ca²⁺ = 0.05, Na⁺ = 0.05) при различных концентрациях регенерирующего раствора (моль-экв/л): a - 2.0; $\delta - 1.5$; e - 1.0; e - 0.5.

ность определяется не технологическими, а экономическими соображениями, связанными в основном с капитальными затратами. Например, для исходной суммарной концентрации перерабатываемой воды $c_0 = 0.5$ моль-экв/л, в самом лучшем случае, когда проводится регенерация получаемым в процессе 2 моль-экв/л раствором соли натрия, время сорбции в стационарном режиме составляет всего 52 мин (по сравнению с 912 мин для Na-формы катионита). Таким образом, работающая емкость катионита уменьшается в 17.5 раз, т.е. только 5.7% емкости является обратимо об-



Рис. 14. Зависимость времени сорбции Ca²⁺ от номера цикла для исходной суммарной концентрации раствора 0.5 моль-экв/л (Ca²⁺ = 0.25, Na⁺ = 0.25) при различных концентрациях регенерирующего раствора (моль-экв/л): a - 2.0; $\delta - 1.5$; s - 1.0; c - 0.5.

менной в таких условиях. Более 94% ПОЕ остается блокированной ионами кальция.

Расчеты для реальной морской воды не были проведены в этой работе, такие расчеты проводились ранее [5, 7] с использованием других программ. Наши расчеты согласуются с ними, и из проведенного анализа понятно, почему самоподдерживающийся процесс не может быть рациональным для морской воды при использовании сильнокислотных катионитов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные численные эксперименты на примере модельных растворов кальция и натрия и анализ полученных результатов показывает осуществимость на практике стационарных циклических самоподдерживающихся процессов умягченияопреснения с использованием сильнокислотного катионита, в которых регенерация катионита в каждом цикле осуществляется только за счет возвратного рассола, получаемого при опреснении умягченной воды. Это дает возможность создания автономных стационарных и передвижных систем водоподготовки при использовании СМПпроцесса для переработки соленых и солоноватых вод, не требующих привозных реагентов и, соответственно, вспомогательных устройств хранения реагентов и приготовления регенерационных растворов.

На характеристики самоподдерживающихся процессов, а именно количество циклов до выхода

на стационарный режим, а также продолжительность этих циклов на стадиях сорбции и регенерации, оказывают влияние: соотношение концентраций двух- и однозарядных ионов в исходном растворе, суммарная концентрация этих растворов, степень концентрирования возвратных рассолов по сравнению с исходными растворами, относительные потери однозарядных ионов, "уносимые" с опресненной водой. Наиболее сильное влияние на возможность осуществления СМП-процессов оказывают два взаимосвязанных фактора: суммарная концентрация и степень концентрирования рассола.

В стационарном самоподдерживающемся процессе реализуется лишь часть ионообменной емкости слоя умягчительной колонны; реализуемость самоподдерживающегося процесса определяется критической величиной отношения работающей емкости к ПОЕ, или продолжительности сорбционного цикла в стационарном состоянии к продолжительности такого цикла на Na-форме катионита при прочих равных условиях. Значение указанной критической величины определяется не технологическими, а экономическими факторами (кроме случаев, когда СМП-процесс не может быть реализован из-за нулевой продолжительности цикла).

Проведенный анализ показывает методологию расчетов рациональных условий организации СМП-процессов в реальных условиях переработки природных и техногенных вод.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

- *BV* колоночный объем
- с концентрация в растворе, моль-экв/л
- *c* концентрация в фазе ионита, моль-экв/л (на объем слоя) или моль-экв/л
- *ĉ_i* средняя концентрация *i*-го компонента в сечении слоя катионита, моль-экв/л (с учетом жидкой и твердой фазы)
- *D* коэффициент диффузии, см²/с

F, *f*, *G* функции

- *К* концентрационная константа (коэффициент) равновесия ионного обмена
- *k* степень концентрирования
- *L* высота слоя катионита, см или м
- *m* количество анионных компонентов
- N номер сорбционного цикла
- *n* количество катионных компонентов в системе
- *S* площадь сечения слоя катионита, см²
- *t* время, мин
- V объем, л
- *v* линейная скорость, см/с
- *W* объемная скорость раствора, л/мин
- *X* координата точки концентрационного фронта вдоль слоя катионита
- *х* координата по высоте колонны, отсчитываемая от точки входа раствора
- *Y* эквивалентная доля компонента в растворе
- уквивалентная доля компонента в слое сорбента
- *z* заряд иона
- порозность (доля межзеренного пространства в слое катионита)

ИНДЕКСЫ

- Br "проскоковая" концентрация
- *I*, Cat, *i* катионный компонент
- *j* анионный компонент
- Σ суммарная концентрация в растворе или сорбенте (емкость сорбента)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Klein G., Vermeulen T.* Cyclic performance of layered beds for binary ion exchange // AIChE Symp. Ser. 1975. V. 71. № 152. P. 69.
- 2. *Klein G.* Design and development of cyclic operations // NATO ASI Ser. E. 1981. V. 33. P. 427.
- 3. *Гельферих* Ф. Иониты. М.: Изд-во иностранной литературы, 1962.
- Khamizov R.Kh., Ivanov V.I., Madani A.A. Dual temperature ion exchange // React. Funct. Polym. 2010. V. 70. P. 521.
- Barba D., Brandani V., Foscolo P.U. A method based on equilibrium theory for a current choice of cationic resin in sea water softening // Desalination. 1983. V. 48. № 2. P. 133.
- Muraviev D.N., Khamizov R.Kh., Tikhonov N.A., Morales J.G. Clean ("Green") Ion Exchange Technologies. IV. High-Ca-selectivity ion-exchange material for self-sustaining decalcification of mineralized waters process // Ind. Eng. Chem. Res. 2004. V. 43. № 8. P. 1868.
- Tokmachev M.G., Tikhonov N.A., Khamizov R.Kh. Investigation of cyclic self-sustaining ion exchange process for softening water solutions on the basis of mathematical modeling // React. Funct. Polym. 2008. V. 68. P. 1245.
- 8. *Boodo F.* Method for purifying water by cyclic ionic exchange. US Patent 2011/0278225. 2011.
- Flodman H.R., Dvorak B.I. Brine reuse in ion-exchange softening: salt discharge, hardness leakage, and capacity tradeoffs // Water Environ. Res. 2012. V. 84. № 6. P. 535.
- Tang S., Brinchak L., Cohen Y., Lahav O. Selective separation of divalent ions from seawater using an integrated ion-exchange/nanofiltration approach // Chem. Eng. Process. 2018. V. 126. P. 8.
- Brinchak L., Keller O., Tang S., Fridman-Bishop N., Lahav O. A membrane-based recycling process for minimizing environmental effects inflicted by ion-exchange softening applications // Sep. Purif. Technol. 2019. V. 223. P. 23.
- 12. Хамизов Р.Х., Хамизов С.Х. Способ переработки природных солоноватых вод на ионитах с получением растворов сложных минеральных удобрений и установка для его осуществления (варианты). Патент 2686147 РФ // Бюлл. изобрет. 2019. № 12.
- 13. Safonyk A., Prysiazhniuk I., Prysiazhniuk O., Naumchuk O. Mathematical modeling singularly perturbed processes of water softening on sodium-cationite filters // IAPGOS. 2019. № 1. P. 37.
- 14. Комарова И.В., Галкина Н.К., Прудковский А.Г. Вычислительный эксперимент как способ оценки эффективности работы водоподготовительных установок при поточной и противоточной регенерации ионообменных фильтров // Сорбционные хроматогр. процессы. 2018. Т. 18. № 5. С. 776.