



УДК 541.1+ 628.16

Вычислительный эксперимент как способ исследования многокомпонентных ионообменных систем

Галкина Н.К.

Институт геохимии и аналитической химии имени В.И. Вернадского РАН, Москва

Поступила в редакцию 20.10.2012 г.

Аннотация

Вычислительным экспериментом на основе математической модели многокомпонентной динамики сорбции решен ряд задач ионообменной водоподготовки, такие как принцип выбора концентрации и расхода кислоты или щелочи при очистке воды на не полностью регенерированном ионите, связь качества воды, очищенной на низкоосновном анионите АН-31, с количеством натрия на входе в фильтр, связь рабочей емкости анионита АВ-17 с анионным составом очищаемой воды и качества очищенной на КУ-2 воды с чистотой воды, используемой для приготовления регенерационного раствора.

Ключевые слова: математическая модель, ионообменное обессоливание воды, вычислительный эксперимент, закономерности динамики ионного обмена многокомпонентных смесей на сильных и слабых ионитах.

Experiment based on a mathematical model of multicomponent sorption dynamics resolved. number of problems of ion exchange water treatment, such as the selection principle of concentration and quantity of acid or alkali in water treatment to the resin is not fully regenerated, the link quality of water purified by anion mainly low AN-31 with the amount of sodium at the inlet to the filter, the relationship of the working capacity of the anion exchanger AV- 17 with the anion composition and quality of treated water to purified water KU-2 with a purity of water used for preparation of the regeneration solution.

Keywords: mathematical model, ion-exchange water desalination, a computer experiment, the patterns of ion exchange dynamics in multicomponent mixtures of strong and weak ion exchangers

Введение

Целью настоящей статьи является иллюстрация возможностей и доказательство необходимости использования вычислительного эксперимента для исследования разнообразных технологических процессов таких, например, как ионообменное обессоливание воды и очистка сточных вод, который проводится на основе разрабатываемой в лаборатории сорбционных методов ГЕОХИ РАН математической модели многокомпонентной динамики ионного обмена [1,2]. Приведены доказательства незаменимости метода вычислительного эксперимента и универсальности его применения для некоторых наиболее важных вопросов принципиального характера, возникающих в практике ионообменной водоподготовки и очистки сточных вод.

Получение ионообменным методом очищенной воды из природной, представляющей собой раствор смеси катионов натрия, калия, магния и кальция и анионов соляной, серной, угольной и кремневой кислот, – сложный процесс, реализуемый в виде многоступенчатых схем, а в каждом отдельном фильтре схемы – в несколько чередующихся стадий: сорбция на исходной форме сорбента, взрыхление, регенерация отработанного сорбента, отмывка от избытка регенерирующего раствора, повторная сорбция на частично регенерированном сорбенте в цикле до стабилизации.

В качестве математической модели динамики многокомпонентной смеси был принят послойный метод расчета, в котором в качестве уравнения материального баланса используется конечно-разностный аналог дифференциального уравнения, а из уравнений кинетики рассчитываются шаги счета по времени и по высоте фильтра [3]. Учитываются гидродинамическое перемешивание раствора между зернами в слое и над слоем ионита, слабая ионизация обменных групп катионитов и анионитов и двухступенчатая диссоциация слабых кислот при катионном и анионном обмене. Адекватность модели доказана сопоставлением с экспериментом для установок различного размера, в том числе и промышленных фильтров.

Основные параметры модели, а именно равновесные и кинетические характеристики, определяли решением обратных задач по выходным кривым, получаемым на автоматизированном стенде АСНИ-ГЕОХИ, константы обмена анионов слабых кислот и константы ионизации слабоосновных анионитов – по специально разработанным методикам.

Созданный в лаборатории сорбционных методов научный фундамент в виде математических моделей и программ, а также банка равновесных и кинетических характеристик, обеспечил реальную возможность изучения разнообразных конкретных технологических процессов в том числе ионообменного обессоливания воды и очистки сточных вод методом вычислительного эксперимента.

Далее будут рассмотрены некоторые задачи, касающиеся разных сторон ионообменной водоподготовки и очистки сточных вод, подтверждающие незаменимость использования метода вычислительного эксперимента для исследования сложных многокомпонентных систем.

1. Обоснован принцип выбора концентрации кислоты для регенерации катионита КУ-2 в процессе обессоливания воды, вытекающий из особенности ионного обмена смеси разнозарядных ионов [4]

В практике промышленного обессоливания воды проводится неполная регенерация ионитовых фильтров, в результате чего в фильтре остаются одно- и двухзарядные ионы, неравномерно распределенные по высоте слоя ионита (рис.1-2).

Сорбируемость ионов разного заряда определяется, как известно, величиной константы обмена, нормированной на концентрацию раствора и емкость сорбента. Соответственно в 0.5 N растворе кислоты значение приведенных констант обмена двухзарядных ионов магния и кальция на водород больше, чем в 2 N растворе, что облегчает десорбируемость из смеси однозарядных ионов натрия и калия. Из этого следует, что для улучшения качества воды, очищаемой на не полностью регенерированном катионите, целесообразно использовать более разбавленный раствор кислоты, а для увеличения количества очищенной воды, которое определяется степенью регенерации катионита по двухзарядным ионам кальция и магния, – более концентрированный..

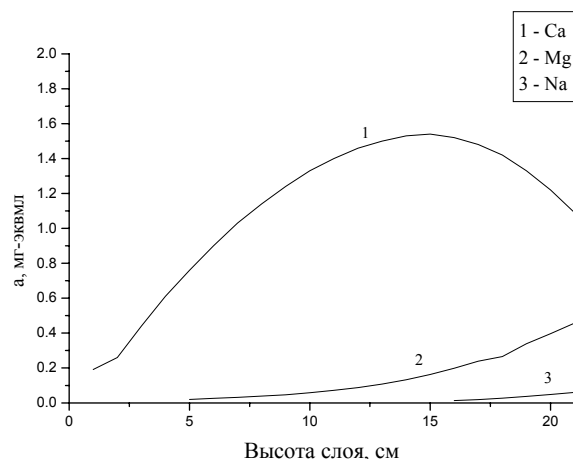


Рис. 1. Распределение катионов по слою катионита КУ-2 после регенерации 2 N раствором соляной кислоты (расход 1 экв/экв)

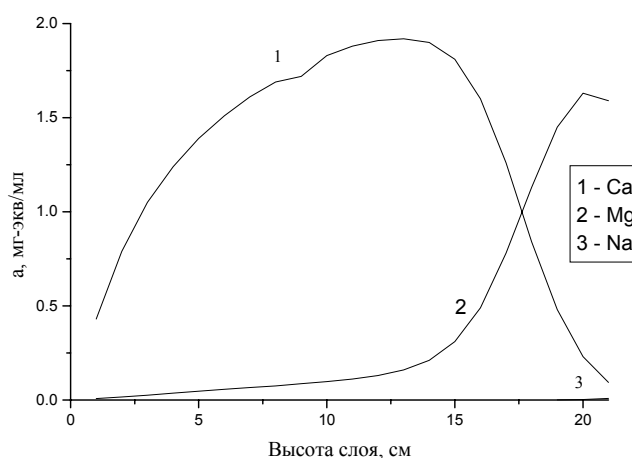


Рис. 2. Распределение катионов по слою катионита КУ-2 после регенерации 0.5 N раствором соляной кислоты (расход 1 экв/экв)

2. Сформулирован принцип выбора расхода реагента для обеспечения заданного качества очищенной воды на неполностью регенерированном катионите КУ-2 [5]

При очистке воды на не полностью регенерированном катионите КУ-2 при одинаковой заданной концентрации натрия в момент отключения фильтра на регенерацию, т.е. в момент проскока, но разным расходе кислоты на регенерацию, возможны пять типов выходных кривых проскокового иона натрия (рис.3).

Выходные кривые типа I и II свидетельствуют о том, что при регенерации для получения воды заданного качества явно недостаточно реагента. Расход реагента, которому отвечают выходные кривые типа IV и V, обеспечивает получение воды нужного качества. Однако, минимально необходимым расходом кислоты для получения на катионите воды заданного качества является такой расход, при котором концентрация проскокового катиона в первый момент фильтроцикла равна тому заданному значению, при котором фильтр отключается на регенерацию (выходная кривая типа IV).

Это утверждение использовано при оптимизации процесса ионообменного обессоливания воды.

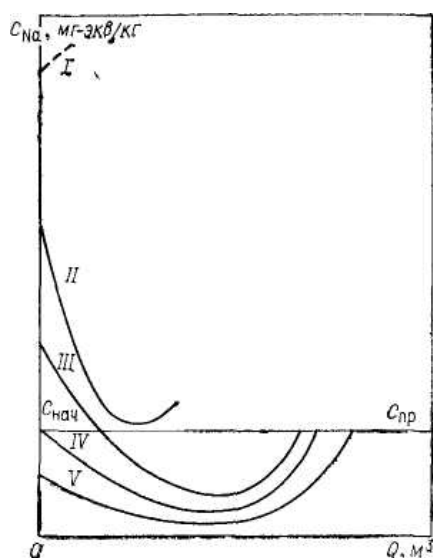


Рис. 3. Характер выходных кривых натрия при очистке воды на не полностью регенерированном катионите КУ-2 в зависимости от расхода кислоты на регенерацию

Возможные типы выходных кривых (I-V) отличаются концентрацией Na в момент проскока при разном расходе кислоты на регенерацию

3. Получена связь между качеством воды, очищенной на низкоосновном анионите АН-31, и содержанием натрия в катионированной воде на входе в анионитовый фильтр первой ступени [6-7]

Поскольку низкоосновный анионит АН-31 работает согласованно с предшествующим катионитом, качество фильтрата после анионита АН-31 во многом определяется условиями работы и отключения на регенерацию Н-катионитового фильтра. Состав воды, поступающей на анионит с катионитового фильтра, характеризуется не только содержанием анионных форм, но и содержанием катиона натрия, проскокового на стадии катионирования. В любом случае сумма концентраций анионных форм в фильтрате даже при очистке на полностью регенерированном анионите АН-31 будет не меньше проскоковой концентрации катиона натрия в обрабатываемой воде (рис.4).

На выходной кривой проскокового хлорид-иона при очистке воды на полностью регенерированном анионите АН-31 (рис 5) наблюдается отчетливо выраженный первый всплеск его концентрации, объясняющийся тем, что из-за проскока натрия, непосредственно не участвующего в обмене, но влияющего на обменные свойства анионита, происходит подщелачивание раствора, что приводит к сдвигу углекислотного равновесия в сторону образования двухзарядного карбонат-аниона, который вытесняет хлорид из твердой фазы.

По мере нейтрализации гидроксильных групп в процессе работы фильтра рН раствора сдвигается в более кислую область и преобладающей формой угольной кислоты в фильтрате становится бикарбонат, который вызывает второй всплеск концентрации хлорида за счет вытеснения его бикарбонат ионом.

Было показано по аналогии с катионитом, что минимально необходимым расходом щелочи для регенерации анионита АН-31, обеспечивающим получение воды заданного качества, будет такой расход, при котором максимальная концентрация хлорида в первом пике равна величине заданной проскоковой концентрации хлорид-иона (рис.5).

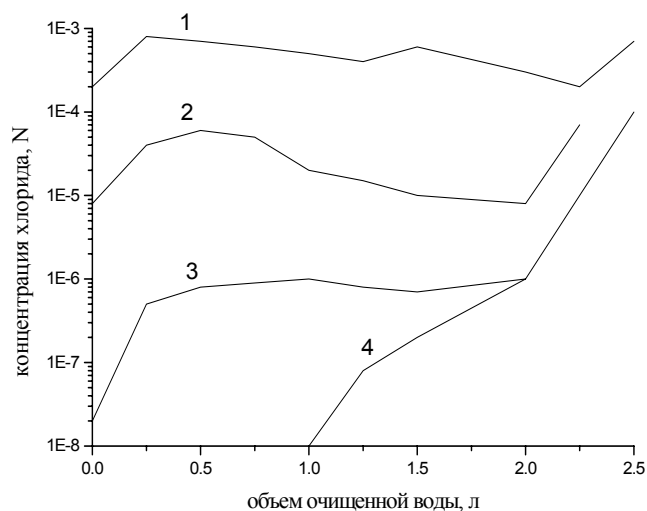


Рис. 4. Выходные кривые хлорида при обработке воды с различным содержанием катиона натрия на полностью регенерированном анионите АН-31 1 - 10^{-3} N, 2 - 10^{-4} N, 3 - 10^{-5} N, 4 - 0

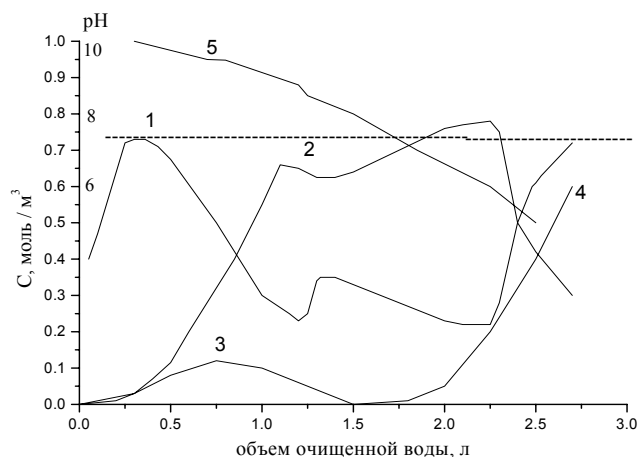


Рис. 5. Выходные кривые анионных форм и принцип окончания стадии сорбции по проскоку хлорида при обработке воды с содержанием катиона натрия 10^{-3} N на полностью регенерированном анионите АН-31 1 - Cl, 2 - HCO_3 , 3 - CO_3 , 4 - H_2CO_3 ($C \times 0.1$), 5 - pH

4. Выявлена зависимость качества очищенной воды от состава воды, используемой для приготовления регенерационного раствора и отмывки противоточного фильтра в схеме с зажатым слоем катионита [8]

Для условий эксплуатации противоточных фильтров конструкции ВНИИАМ-АКВАХИМ, действующих на Нижнекамской ТЭЦ-1 и состоящих из основного слоя ионита и для его зажатия блокирующего слоя, показано, что качество фильтрата существенно зависит от состава отмывочной воды – использование осветленной воды для отмывки катионита не позволяет получить фильтрат с заданной концентрацией натрия

80 мкг/кг (рис.6), что объясняется повышенным содержанием натрия в замыкающих слоях катионита после его отмывки (рис7). Из этого следует, что для получения очищенной воды заданного качества необходимо при отмывке катионита в противоточном фильтре с блокирующим слоем использовать обессоленную воду.

Результаты этой работы проверены в промышленных условиях на Нижнекамской ТЭЦ-1.

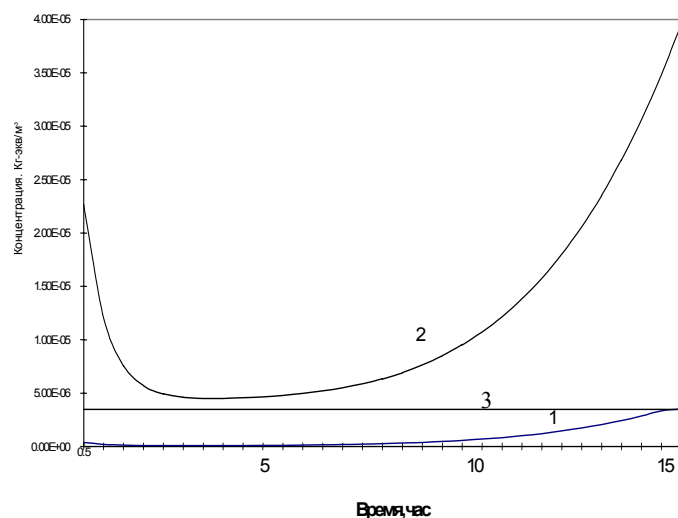


Рис. 6. Выходные кривые натрия при очистке воды на катионите КУ-2 с зажатым слоем после его отмывки водой разного состава:
1- обессоленная вода, 2 - осветленная вода 3 - заданная концентрация натрия в момент окончания фильтроцикла

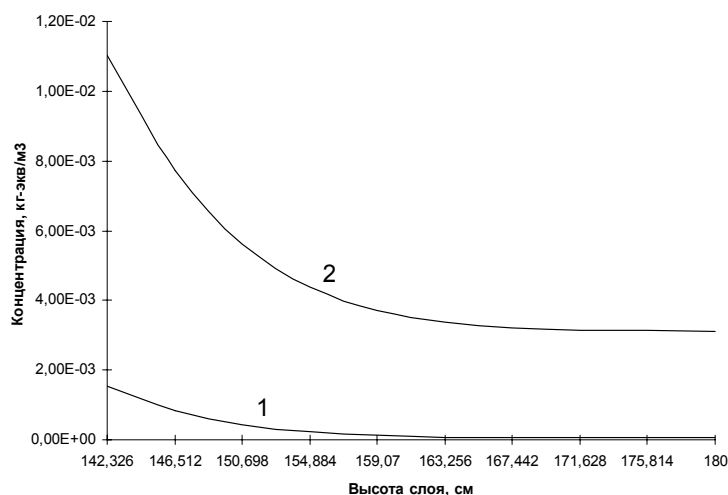


Рис. 7. Распределение натрия в замыкающих слоях катионита после отмывки
1 – обессоленной водой, 2 – осветленной водой

5. Разработан способ многократного использования регенерационных растворов для восстановления обменной емкости ионитов в технологии очистки сточной воды [9]. В рамках создания безотходной технологии с целью возврата воды в оборотное водоснабжение по проекту, предложенному Хамизовым Р.Х., разработан ионообменный метод очистки от кальция сточной воды завода «Норильский никель» с возвратом регенерационных растворов. Метод состоит в том, что сорбция кальция на катионите КУ-2 и сульфат-иона на анионите АВ-17 осуществляется в последовательном режиме, а десорбция компонентов обратным регенерационным раствором проводится раздельно – в параллельном режиме. При смешении концентратов, полученных после регенерации полностью отработанных катионита и анионита, выпадает осадок сульфата кальция, который отделяется с восстановлением обратного регенерационного раствора.

Исходной информацией для выбора условий регенерации с возвратом реагента являются расчетные выходные кривые регенерации катионита и анионита (рис.8). Часть раствора, содержащая основное количество десорбированных ионов, идет на осаждение сульфата кальция, а раствор, отвечающий ниспадающей части выходных кривых регенерации и содержащий остатки десорбированных ионов на фоне концентрированного раствора хлорида натрия, после объединения с раствором, остающемся от осаждения, используются для повторной регенерации.

Важно не ошибиться в определении границы между этими двумя частями – при сдвиге вправо из-за уменьшения концентрации не выпадает осадок сульфата кальция, при сдвиге влево концентрация кальция и сульфата в оборотном регенерационном растворе превышает допустимую. Для решения вопроса о выборе границы незаменимым оказался вычислительный эксперимент.

Вычислительным экспериментом было также установлено, что требуется небольшое укрепление повторно используемого раствора до первоначальной концентрации, и тогда на четвертом –пятом циклах процесс стабилизируется.

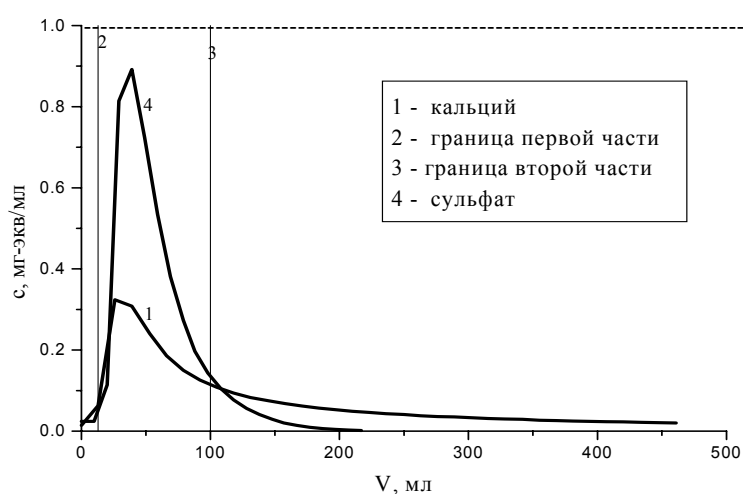


Рис. 8. Расчетные выходные кривые кальция и сульфат-иона при регенерации катионита КУ-2 и анионита АВ-17 1N раствором хлорида натрия

Успешное использование вычислительного эксперимента для решения приведенных в качестве примеров промышленных задач ионообменной технологии позволяет нам проводить работу по расширению круга решаемых задач, а именно:

6. Установлена и объяснена связь рабочей обменной емкости анионита АВ-17 с содержанием в исходной воде солей соляной и угольной кислот.

Природные воды, очищаемые на водоподготовительных установках, содержат как анионы сильных кислот – соляной и серной, так и двухосновных слабых – угольной и кремневой. Вычислительным экспериментом на примере вод разного состава, очищаемых на Нижнекамской и Архангельской ТЭЦ, показано, что рабочая обменная емкость анионита АВ-17 с увеличением расхода щелочи на регенерацию возрастает не плавно, а имеет перепад, который отвечает окончанию нейтрализации бикарбонат-иона и превращению его в карбонат (рис.9).

Для карбонатных вод скачок происходит позднее, однако, при одинаковом расходе реагента обменная емкость анионита восстанавливается лучше, чем для вод с преимущественным содержанием хлоридов, поскольку константа обмена хлорида на анионите АВ-17 значительно больше, чем анионов угольной кислоты, и десорбция хлорида происходит труднее.

Состав воды: Нижнекамская ТЭЦ - хлорид $1.7 \cdot 10^{-3}$ N, анионы угольной

кислоты $4.3 \cdot 10^{-4}$ моль/л, Архангельская ТЭЦ - хлорид $1.4 \cdot 10^{-4}$ N, анионы угольной кислоты $1.3 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

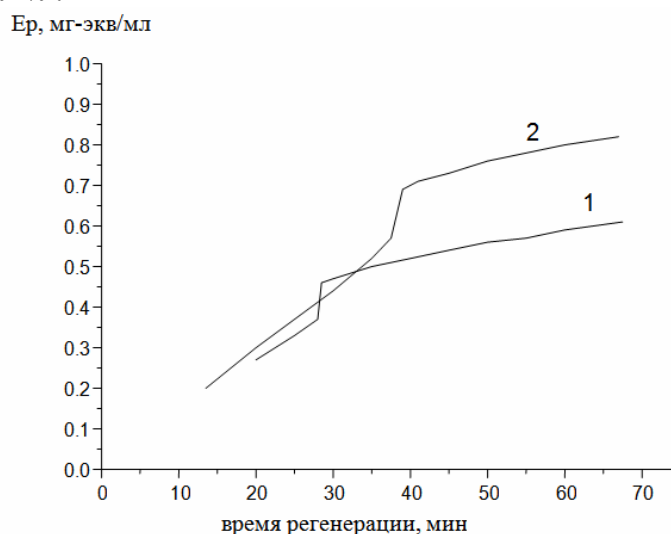


Рис. 9. Зависимость рабочей обменной емкости анионита АВ-17 от времени регенерации для разного состава очищаемой воды:
1 - Нижнекамская ТЭЦ, 2 - Архангельская ТЭЦ

7. Показано преимущество использования анионита АН-31 для очистки от серной кислоты сточной воды гальванического цеха Московского завода ОЦМ по сравнению с традиционно применяемым анионитом АВ-17.

Вычислительный эксперимент позволяет по распределению ионов в твердой фазе вычислять степени регенерации колонны в зависимости от условий ее проведения.

Степень регенерации, как известно, зависит не только от расхода щелочи, но и от ее концентрации. Такая зависимость для анионитов АВ-17 и АН-31 имеет разный характер. В случае анионита АВ-17 наблюдается «обращение» зависимости степени регенерации от расхода щелочи (рис.10). При малых расходах щелочи анионит АВ-17 эффективнее регенерируется разбавленными растворами, при больших расходах - концентрированными. Это объясняется тем, что серная кислота представляет собой в растворе двухкомпонентную смесь, состоящую из одно- и двухзарядных ионов бисульфата и сульфата, а сорбционные свойства сульфата, как двухзарядного иона, определяются величиной константы обмена, нормированной на концентрацию раствора. Кроме того, обмен бисульфат-иона на анионите АВ-17 характеризуется большим сродством к сорбенту (константа обмена на гидроксил равна шести), сравниваясь по своим сорбционным свойствам с двухзарядным сульфат-ионом. Значительное количество щелочи при регенерации анионита тратится поэтому не только на восстановление обменной емкости, но и на превращение бисульфата в сульфат.

Точка пересечения кривых отвечает полному вымыванию из колонны бисульфат-иона, оставшийся в анионите только двухзарядный сульфат-ион лучше десорбируется концентрированными растворами.

В случае анионита АН-31 (рис.11) на протяжении всего процесса регенерации проявляется особенность обмена смеси разнозарядных ионов.

Зависимость степени регенерации анионитов от расхода щелочи и ее концентрации, а также времени до проскока в очищенную воду анионов серной кислоты от условий регенерации явились основой оптимизации процесса,

показавшего преимущество использования анионита АН-31.

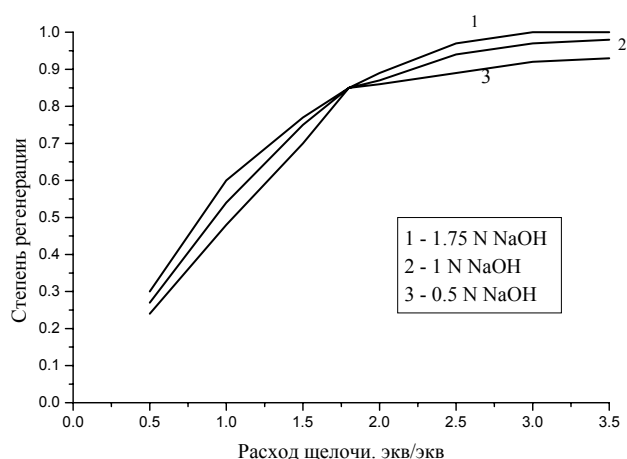


Рис. 10 Зависимость степени регенерации анионита АВ-17 от условий регенерации

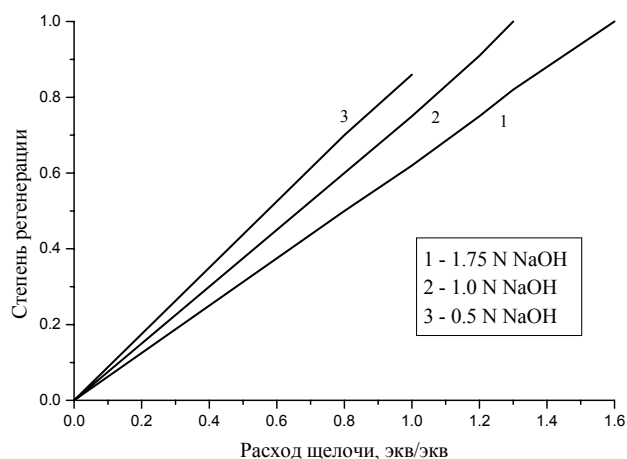


Рис. 11. Зависимость степени регенерации анионита АН-31 от условий регенерации

Использование вычислительного эксперимента позволило нам не только ответить на ряд вопросов, возникающих в технологии ионообменной водоподготовки и очистки сточных вод, но также обосновать принцип выбора технологических схем и оптимизации процесса.

Список литературы

1. Сенявин М.М., Рубинштейн Р.Н., Веницианов Е.В., Галкина Н.К., Комарова И.В., Никашина В.А. Основы расчета и оптимизации ионообменных процессов. М.: Наука, 1972. 174 с.
2. Сенявин М.М., Рубинштейн Р.Н., Комарова И.В., Смагин В.Н., Ярошевский Д.А., Галкина Н.К., Никашина В.А., Теоретические основы деминерализации пресных вод. М.: Наука. 1975. 325 с.

3. Веницианов Е.В., Галкина Н.К., Ипполитова О.Д., Махалов Е.М. Решение задач динамики ионного обмена многокомпонентных смесей на анионитах В сб. Ионный обмен, Москва, Наука, 1981, стр. 137-151

4. Галкина Н.К., Сенявин М.М. Особенность регенерации колонн, отработанных по смеси ионов, растворами кислот разной концентрации. // Журнал физической химии, 1972, Т.46, С.1205-1209.

5. Гвоздев В.Ф., Комарова И.В., Шептовецкая К.И., Махалов Е.М., Сенявин М.М. Расчет технологических характеристик ионирования на основе математической модели. // Теплоэнергетика. 1982. № 9. С.2-6.

6. Галкина Н.К., Сенявин М.М., Ипполитова О.Д., Колотилина Н.К. Моделирование процесса очистки воды на анионитах // Химия и технология воды, Т.6, Вып.3, 1984, С. 200-204

7. Галкина Н.К., Комарова И.В., Ипполитова О.Д., Гурьянова Л.Н., Колотилина Н.К., Гвоздев В.Ф., Шептовецкая К.И. Использование математической модели для расчета технологических характеристик низкоосновного анионита // Теплоэнергетика. 1992. № 2. С. 66-70.

8. Юрчевский Г.Ю., Яковлев А.В., Киселева С.А., Галкина Н.К., Комарова И.В., Анфилов Б.Г. Использование математического моделирования ионообменных процессов для прогнозирования технологических характеристик противоточных ионообменных фильтров. // Теплоэнергетика . 2003 №7. С. 29-34.

9. Комарова И.В., Галкина Н.К., Анфилов Б.Г., Шептовецкая К.И., Кац Э.М., Хамизов Р.Х. Многократное использование регенерационного раствора как способ реализации безотходной ионообменной технологии очистки сточной воды // Сорбционные и хроматографические процессы. 2008. Т.8. Вып.3. С.37-43.

Галкина Надежда Константиновна – к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории сорбционных методов Института геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН, Москва

Galkina Nadezda K. – PhD, senior researcher in Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of Russian Academy of Science, Moscow