

УДК 544.726

ПРОЦЕССЫ ИОННОГО ОБМЕНА НА КАТИОНИТЕ H^+ ДЛЯ СНИЖЕНИЯ ЖЕСТКОСТИ ВОДЫ

© 2024 г. А. В. Клинов^{а,*}, А. И. Разинов^а, А. Е. Прокопович^б, Е. В. Саблин^б

^а Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

^б ООО “АкваБрит”, Москва, Россия

* e-mail: alklin@kstu.ru

Поступила в редакцию 13.11.2023 г.

После доработки 12.01.2024 г.

Принята к публикации 29.01.2024 г.

Рассматривается процесс ионообмена на катионите H^+ в картриджах для умягчения воды. Предлагается математическая модель этого процесса, содержащая два настраиваемых параметра, один из которых связан со свойствами катионита. Идентификация параметров модели и проверка ее адекватности осуществлялась по собственным экспериментальным данным. Результаты моделирования позволили выявить ряд особенностей протекания процесса изменения жесткости воды на катионитах H^+ , которые будут полезны при решении проектных и поверочных задач в области ионообменных процессов и аппаратов для умягчения воды.

Ключевые слова: процессы ионообмена, умягчение воды, изотерма равновесия, кинетика ионного обмена, ресурс картриджа

DOI: 10.31857/S0040357124010038, **EDN:** ZFLXNS

ВВЕДЕНИЕ

В подготовке воды для ее применения в промышленных технологиях химической, нефтехимической, пищевой и других отраслей, а также в бытовой технике различного назначения важную роль играют ионообменные и адсорбционные процессы [1–7]. В отличие от мембранных процессов (обратный осмос) [8], использование ионообмена или адсорбции позволяет избирательно менять состав воды, изменяя, например, концентрацию определенных ионов или отдельных компонентов [3–7]. Во многих случаях для использования воды, подаваемой в системы водоснабжения предприятий, требуется именно такое избирательное изменение состава малых примесей. В химических, пищевых и других технологиях с использованием воды или пара соблюдение и поддержание определенных стандартов водоподготовки требуется для обеспечения стабильно высокого качества получаемого продукта, с одной стороны, и обеспечение бесперебойной и продолжительной работы оборудования – с другой. Для решения этих задач применяются комплексные системы водоподготовки, позволяющие осуществлять индивидуальные настройки состава воды, соответствующие определенному процессу и типу оборудования, в зависимости от качества воды в локальной системе водоснабжения.

Наиболее удобным и распространенным вариантом подготовки воды для пищевого применения с использованием ионообменных и адсорбционных процессов являются сменные картриджи, которые устанавливаются перед входом в оборудование или технологическую линию. В качестве примеров можно посмотреть профессиональную продукцию немецкой компаний Brita и российской компании “АкваБрит” [9, 10]. Важной задачей при проектировании таких систем является подбор размеров (объема) картриджа с учетом условий его эксплуатации, к которым относятся характеристики воды на входе в картридж и выходе из картриджа, обеспечение заданного ресурса эксплуатации картриджа. В условиях возможных изменений характеристик воды в системе водоснабжения, в зависимости от места и сезона, важно иметь надежную в предсказательном плане математическую модель, описывающую протекания массообменных процессов в картриджах водоподготовки. Объектом исследований в данной работе является ионообменный процесс на высокоемком слабокислотном макропористом катионите H^+ российского производства [11], используемом в качестве основного компонента при изготовлении универсальной серии картриджей АКВАБРИТ (Россия) [10].

Целью этого процесса является доведение общей и карбонатной жесткости воды до норм ее

использования в различных системах. Задачами представленного здесь исследования являются разработка математической модели, адекватно описывающей процесс ионообмена в картридже, и установление некоторых общих закономерностей функционирования систем водоподготовки. Результаты исследований будут способствовать внедрению коммерческих ионообменных смол российского производства в различные технологии умягчения воды. Подобные исследования в научной литературе встречаются нередко, например в [12] для ионообменной смолы Indion NSSR или в [13] для Amberlite IRA 400, где исследуются процессы извлечения нитратов из воды.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА ИОНООБМЕНА

Общие принципы построения математического описания процессов ионообмена основаны на законе сохранения массы, условиях термодинамического равновесия, кинетики массопереноса в фазах в условиях определенной структуры потока в аппарате [14–18].

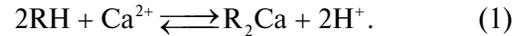
Получим математическую модель ионообмена в картридже для процесса умягчения воды, схема которого представлена на рис. 1, позиция 5. Вода из системы водоснабжения подается в картридж, конструкция которого обеспечивает возможность движения части потока по байпасной линии, минуя катионит. Такая схема позволяет поддерживать определенный уровень жесткости на выходе, увеличивая при этом ресурс картриджа. Жесткость воды характеризуется общей жесткостью ГН и карбонатной жесткостью КН. Величина ГН определяется присутствием в воде катионов с валентностью, больше одного. В природной воде в основном это катионы Ca^{2+} и Mg^{2+} с преимуществом первых. КН, называется еще временной жесткостью, зависит от количества гидрокарбонат ионов HCO_3^- . Величина КН определяется количеством гидрокарбонат ионов в случае, если $\text{ГН} \geq \text{КН}$, в противном случае $\text{КН} = \text{ГН}$.

Учитывая среднестатистическое процентное содержание ионов в воде в системах водоснабжения, для сокращения математического описания процесса ионообмена ограничим ионный состав воды ионами кальция Ca^{2+} и гидрокарбонат ионами HCO_3^- . Количественно жесткость будем определять в немецких градусах

$$\begin{aligned} \text{dH} &= 2.804 \frac{\text{моль}[\text{HCO}_3^-]}{\text{м}^3} = \\ &= 5.608 \frac{\text{моль}[\text{Ca}]^{2+}}{\text{м}^3} \end{aligned} \quad \text{. Катионит будем рас-}$$

смаивать как среду, в которой равномерно

распределены центры RH , содержащие ион водорода и способные вступать в химическую реакцию с ионами кальция:



Ионы водорода, выходя из катионита, вступают в химическую реакцию с гидрокарбонат ионами:



здесь k_1 и k_2 – константы скорости прямой и обратной реакции.

Таким образом, математическая модель ионообмена должна описывать нестационарные поля концентраций ионов кальция и водорода внутри катионита и в водной фазе, а также концентраций гидрокарбонат ионов и двуокиси углерода в водной фазе. Допуская, что структура потока при движении воды через зернистый слой катионита близка к модели идеального вытеснения, запишем:

для фазы катионита

$$\frac{\partial C_{\text{RCa}}}{\partial \tau} = \frac{1}{1-\varepsilon} K_V \times \quad (3)$$

$$\times (C_{\text{RCa}}^* (C_{\text{Ca}}, C_{\text{H}}) - C_{\text{RCa}}),$$

$$2C_{\text{RCa}} + C_{\text{RH}} = Q, \quad (4)$$

для водной фазы

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_{\text{Ca}}}{\partial \tau} &= -\frac{w}{\varepsilon} \frac{\partial C_{\text{Ca}}}{\partial Z} - \frac{1}{\varepsilon} K_V \times \\ &\times (C_{\text{RCa}}^* (C_{\text{Ca}}, C_{\text{H}}) - C), \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_{\text{H}}}{\partial \tau} &= -\frac{w}{\varepsilon} \frac{\partial C_{\text{H}}}{\partial Z} + \frac{2}{\varepsilon} K_V \times \\ &\times (C_{\text{RCa}}^* (C_{\text{Ca}}, C_{\text{H}}) - C_{\text{RCa}}) - \\ &\times k_1 C_{\text{H}} C_{\text{HCO}_3} + k_2 C_{\text{CO}_2}, \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_{\text{HCO}_3}}{\partial \tau} &= -\frac{w}{\varepsilon} \frac{\partial C_{\text{HCO}_3}}{\partial Z} - \\ &- k_1 C_{\text{H}} C_{\text{HCO}_3} + k_2 C_{\text{CO}_2}, \end{aligned} \quad (7)$$

$$C_{\text{CO}_2} = C_{\text{HCO}_3}^0 - C_{\text{HCO}_3}. \quad (8)$$

Система уравнений (3)–(8) дополняется условиями однозначности:

начальные условия:

$$C_{\text{RCa}}(Z, 0) = 0, \quad C_{\text{Ca}}(Z, 0) = 0,$$

$$C_{\text{H}}(Z, 0) = 0, \quad C_{\text{HCO}_3}(Z, 0) = 0,$$

граничные условия:

$$C_{\text{Ca}}(0, \tau) = C_{\text{Ca}}^0, \quad C_{\text{H}}(0, \tau) = 0, \quad C_{\text{HCO}_3}(0, \tau) = C_{\text{HCO}_3}^0.$$

В уравнениях (3)–(8) концентрации имеют размерность моль/м³; w – фиктивная скорость

движения воды; K_V – объемный коэффициент массопередачи; Q – статическая обменная емкость катионита; ε – порозность катионита, звездочкой обозначены равновесные значения концентраций, верхние индексы 0 у концентраций обозначают их значения в воде на входе в ионообменный аппарат.

Для замыкания системы уравнений (3)–(8) необходимо добавить соотношение, связывающее концентрации кальция и водорода в катионите и водной фазе в условиях равновесия.

МОДЕЛЬ РАВНОВЕСИЯ

Рассмотрим условие термодинамического равновесия для реакции ионообмена (1):

$$2\mu_{\text{RH}} + \mu_{\text{Ca}} = \mu_{\text{R}_2\text{Ca}} + 2\mu_{\text{H}}. \quad (9)$$

Концентрация ионов в растворе мала. В среднем в крупных населенных пунктах общая жесткость воды в немецких градусах порядка

$10^\circ\text{dH} = 1.8$ (моль/м³) ионов Ca, что составляет в водном растворе концентрацию 3×10^{-5} мольных долей. Поэтому химический потенциал ионов сорта i в растворе запишем в виде:

$$\mu_i = \mu_i^s(x_i \rightarrow 0, T, P) + RT \ln(x_i),$$

где x – мольная доля.

Так же пренебрежем зависимостью α_i^s от давления.

Фазу катионита рассмотрим как гипотетический раствор, тогда:

$$\mu_{\text{RH}} = \mu_{\text{RH}}^s(x_{\text{RH}} \rightarrow 1, T, P) + RT \ln(\gamma_{\text{RH}} x_{\text{RH}}).$$

Так как в действительности фаза катионита твердая, пренебрежем зависимостью от давления α_{RH}^s . В отсутствии надежных методов расчета примем коэффициент активности $\gamma_{\text{RH}} = 1$, т. е. считаем, что гипотетический раствор идеальный. Из (9) получим:

$$\frac{x_{\text{R}_2\text{Ca}} x_{\text{H}}^2}{x_{\text{RH}}^2 x_{\text{Ca}}} = \exp \left[\frac{2\mu_{\text{RH}}^s(T) + \mu_{\text{Ca}}^s(T) - \mu_{\text{R}_2\text{Ca}}^s(T) - 2\mu_{\text{H}}^s(T)}{RT} \right] = K_m(T). \quad (10)$$

K_m – константа равновесия.

Мольная доля ионов i в катионите:

$$x_{\text{R}_i} = \frac{N_i}{Q_i V_{\text{R}}} = \frac{C_{\text{R}_i}}{Q_i},$$

здесь N_i – число молей иона i , V_{R} – объем катионита, $Q_i = \frac{Q}{z_i}$ – полная емкость ионита по ионам типа i , а z_i – их заряд, C_{R_i} – молярная концентрация ионов i в катионите.

Имеем очевидное соотношение:

$$\sum_i z_i C_{\text{R}_i} = Q.$$

В силу бесконечно разбавленного раствора ионов воде перевод мольных долей в молярную концентрацию ионов i имеет вид:

$$x_i = \frac{C_i M_{\text{H}_2\text{O}}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}},$$

здесь ρ и M – плотность и мольная масса воды.

Окончательно получим следующее условие равновесия:

$$\begin{aligned} \frac{C_{\text{R}_2\text{Ca}} C_{\text{H}}^2}{C_{\text{RH}}^2 C_{\text{Ca}}} &= \frac{C_{\text{R}_2\text{Ca}} C_{\text{H}}^2}{(Q - 2C_{\text{R}_2\text{Ca}})^2 C_{\text{Ca}}} = \\ &= K_m(T) \frac{\rho_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} = K(T). \end{aligned} \quad (11)$$

Если бы ионы водорода не вступали в реакцию с гидрокарбонат ионами, то между концентрациями ионов в растворе была бы связь: $2(C_{\text{Ca}}^0 - C_{\text{Ca}}) = C_{\text{H}}$ и равновесная концентрация $C_{\text{R}_2\text{Ca}}^* = f(C_{\text{Ca}})$, т. е. была бы функцией одной переменной. В рассматриваемом случае равновесная концентрация является функций двух переменных $C_{\text{R}_2\text{Ca}}^* = f(C_{\text{Ca}}, C_{\text{H}})$.

Решение уравнения (11) относительно $C_{\text{R}_2\text{Ca}}$ дает выражение, не очень удобное для численного расчета (нужно брать пределы на границах концентрационного интервала). Сравнение этого решения с решением, когда все степени равны 1, показывает небольшое отличие при соответствующих значениях K . Поэтому для описания условий равновесия использовалось зависимость типа изотермы Ленгмюра:

$$C_{\text{R}_2\text{Ca}}^*(C_{\text{Ca}}, C_{\text{H}}) = \frac{QC_{\text{Ca}}K}{C_{\text{H}} + 2C_{\text{Ca}}K}. \quad (12)$$

Таким образом, система уравнений (3)–(8), (12) вместе с условиями однозначности является математической моделью процесса ионообмена на катионите H^+ в картриджах для умягчения воды. Для численного решения этой системы уравнений необходимо определить метод расчета K_V – объемного коэффициента массопередачи.

КИНЕТИКА ИОНООБМЕНА

Скорость переноса ионов кальция из водной фазы в фазу катионита характеризуется объемным коэффициентом массопередачи:

$$K_V = \frac{a}{\frac{1}{\beta_R} + \frac{m}{\beta_L}},$$

здесь a – удельная поверхность катионита в единице объема; β_R и β_L – коэффициенты массоотдачи в твердой и жидкой фазе соответственно;

$m = \frac{Q K}{C_H + 2C_{Ca} K}$ – коэффициент распределения.

Ввиду малой скорости движения жидкости через слой катионита, что будет показано ниже, а также низкой концентрации ионов кальция в воде, было принято $1/\beta_R \ll m/\beta_L$, тогда $K_V \approx a\beta_L/m$. Коэффициент массоотдачи в жидкой фазе рассчитывался по известному выражению для зернистого слоя [19, 20]:

$$\beta_L = 1.09 \frac{w}{\varepsilon(\text{RePr})^{\frac{2}{3}}},$$

$$0.0016 < \text{Re} < 55,$$

где $\text{Re} = \frac{d_s w}{\nu}$, $\text{Pr} = \frac{\nu}{D_{12}^b}$ – критерии Рейнольдса

и Прандтля соответственно, d_s – диаметр частиц катионита, ν – коэффициент кинематической вязкости воды, D_{12}^b – коэффициенты молекулярной диффузии в сплошной фазе, определенные относительно границы раздела фаз.

Определение таких коэффициентов диффузии при ионном обмене не является однозначным. Авторы [21] предлагают использовать коэффициенты диффузии при растворении электролита в воде, а [19] – коэффициент диффузии иона, поглощаемого катионитом. Мы не считаем эти варианты обоснованными и предлагаем иной подход. Запишем уравнения Нернста – Планка для потока каждого вида ионов в диффузионном пограничном слое раствора при условии его бесконечного разбавления [22]

$$J_i = -D_i \frac{dC_i}{dy} - D_i C_i z_i \left(F \frac{d\phi}{dy} / RT \right), \quad (13)$$

$$\overline{i = 1, 3},$$

где D_i – коэффициенты диффузии отдельных ионов (Эйнштейновские коэффициенты диффузии [23, 24]), y – поперечная координата пограничного слоя, z_i – заряд иона вида i , F – постоянная Фарадея, ϕ – потенциал электрического поля, возникающего за счет перераспределения зарядов при диффузии ионов (диффузионный потенци-

ал), R – универсальная газовая постоянная, T – температура. Для рассматриваемой модели (5)–(8) обозначим нумерацию ионов: $\text{Ca}^{2+} - 1$, $\text{H}^+ - 2$, $\text{HCO}_3^- - 3$. Условие электронейтральности раствора будет иметь вид:

$$\sum_{i=1}^3 C_i z_i = 0. \quad (14)$$

Суммарный поток заряда из раствора в катионит и обратно будет равен нулю (электронейтральность катионита), потоки ионов, не участвующих в ионном обмене, также равны нулю:

$$\sum_{i=1}^2 J_i z_i = 0, \quad (15)$$

$$J_3 = 0. \quad (16)$$

Подставив (13) в (15) и (16), найдем величину в круглых скобках и dC_3/dy . Продифференцируем (14) по dy , что совместно с (15) позволяет исключить dC_2/dy в выражении для круглых скобок и, подставив последнее в (13), получить формулы для потока первого компонента относительно границы раздела фаз и соответствующего коэффициента диффузии:

$$J_1^b = -D_{12}^b \frac{dC_1}{dy}, \quad D_{12}^b =$$

$$= \frac{D_1 D_2 \sum_{i=1}^3 C_i z_i^2}{\sum_{i=1}^2 D_i C_i z_i^2 + D_2 C_3 z_3^2}. \quad (17)$$

Обозначим доли катионов от общей их концентрации C как x_1 и x_2 , тогда с учетом (14) $C_3 = C(2x_1 + x_2)$. Подставив это в (17), можно получить более удобное выражение для рассматриваемого случая:

$$D_{12}^b = \frac{D_1 D_2 (2x_1 + 1)}{2D_1 x_1 + D_2}. \quad (18)$$

Коэффициенты диффузии отдельных ионов в разбавленном водном растворе D_i^s при $T = 298$ К приведены в [25]. Их перерасчет на нужную температуру T можно осуществить с помощью рекомендаций [26]:

$$D_i = \frac{D_i^s T \eta^s}{298 \eta}, \quad (19)$$

где η^s и η – коэффициенты динамической вязкости воды при температурах 298 К и T соответственно. Поскольку эксперименты, приведенные ниже, проводились при $T = 290$ К, то для нее $D_1 = 0.63 \times 10^{-9}$ м²/с, $D_2 = 7.45 \times 10^{-9}$ м²/с. Учитывая, что доли катионов в диффузионном пограничном

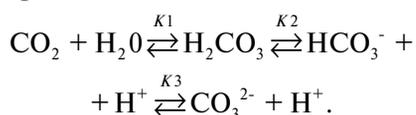
слое в процессе ионообмена могут изменяться от 0 до 1, найдем величину коэффициента диффузии относительно границы раздела фаз по (18) при среднем составе $x_1 = 0.5$: $D_{12}^b = 1.16 \times 10^{-9} \text{ м}^2 / \text{с}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для численного решения системы дифференциальных уравнений с частными производными (3), (5)–(7) использовался математический вычислительный пакет Mathcad 15.0 [27] и решатель Pdesolve.

Математическая модель процесса ионообмена (3–8), (12) содержит три параметра: константу K в модели равновесия (12) и константы скорости прямой k_1 и обратной k_2 реакции (2).

Известно, что реакция (2) лежит в основе карбонатной системы воды и осуществляется через стадию образования угольной кислоты, которая в свою очередь имеет две степени диссоциации [28]:



Константы равновесия при температуре 298 К имеют следующие значения: $K_1 = 1.7 \times 10^{-3}$, $K_2 = 2.5 \times 10^{-4}$, $K_3 = 5 \times 10^{-11}$. Таким образом, можно пренебречь второй стадией диссоциации угольной кислоты и рассмотреть условие равновесия (2) как:

$$\frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]}{[\text{CO}_2]} = 4.27 \times 10^{-7}.$$

Учитывая малое значение константы равновесия, будем считать величину скорости обратной реакции (2) $k_2 = 0$. Также при описании процесса ионообмена не будем учитывать содержание гидрокарбонат ионов вследствие поглощения CO_2 водой из воздуха.

Значения оставшихся неизвестных констант равновесия K и скорости прямой реакции k_1

определяли по экспериментальным данным, полученным на установке, представленной на рис. 1.

В эксперименте через установку непрерывно проходила вода с заданным расходом L . Неизменность давления на входе в установку обеспечивалась регулятором (позиция 1). Давление в установке и его перепад на картридже контролировались двумя манометрами (позиция 2). В зависимости от выбранного режима работы системы распределения потоков воды (позиция 3), часть потока воды проходила внутри картриджа через камеру с ионообменной смолой (позиция 6), а другая часть потока без умягчения по линии “байпас” (позиция 7) подавалась непосредственно в камеру смешения (позиция 8), где оба потока смешивались. Доля потока “байпас” определялась как отношение расхода в байпасной линии L_B к общему расходу воды подаваемой

на установку $\chi = \frac{L_B}{L}$. Расход воды через установку непрерывно измерялся датчиком расхода воды BRITA FlowMeter 10–100 (позиция 9, производитель Brita GmbH, Германия) с точностью измерений $\pm 5\%$ [9]. Этот же прибор использовался для измерения объема воды, прошедшего через установку в ходе эксперимента. Расход воды в установке регулировался игольчатым краном (позиция 10) и поддерживался на заданном уровне. Из входящего и выходящего потоков периодически отбирались образцы проб воды для проведения замеров общей жесткости, карбонатной жесткости и температуры. Измерения проводились с частотой, необходимой для установления особенностей временного изменения характеристик жесткости потоков. На выходе интервал между измерениями составлял порядка нескольких десятков литров, на входе – нескольких сотен литров.

Определение общей и карбонатной жесткостей проводили одновременно несколькими

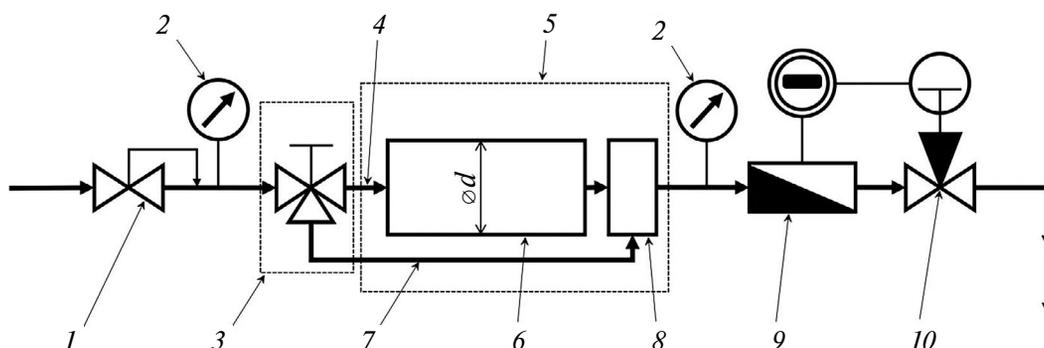


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – регулятор давления; 2 – манометр; 3 – система распределения потоков в картридже; 4 – поток, проходящий через картридж для умягчения; 5 – картридж с двумя внутренними камерами; 6 – камера с ионообменной смолой; 7 – поток воды без умягчения (линия “байпас”); 8 – камера смешения потоков; 9 – измеритель расхода совмещенный с регулятором и водомером; 10 – регулирующий игольчатый кран.

способами для обеспечения контроля точности и надежности результатов. Применяли титриметрические методы по РД 52.24.395–2007, ИСО 6058, ГОСТ Р 52407–2005 и ГОСТ Р 52963–2008, ПНД Ф 14.1:2.245–07. Также в ходе эксперимента для отдельных контрольных точек проводили лабораторный анализ образцов проб в аккредитованном испытательном центре МГУЛАБ [29].

Анализ кислотности среды (рН) производили анализатором Milwaukee PH55 PRO (Waterproof pH & Temperature, США) с автоматической температурной компенсацией, разрешением измерений 0.1 и точностью ± 0.1 . Измерение температуры производили одновременно двумя термометрами Milwaukee PH55 PRO и Milwaukee EC59 PRO с разрешением измерений значений 0.1 °C и точностью ± 0.5 °C.

В качестве катионита использовали ионообменную смолу со следующими характеристиками:

- матрица – акрил-дивинилбензольная;
- функциональная группа – карбоксильная;
- структура – макропористая;
- эффективный размер зерен – $d_s = 0.5$ мм;
- полная статическая обменная емкость в H^+ -форме $Q = 4500$ моль/м³;
- насыпная плотность – $\rho = 0.75$ г/см³;
- истинная плотность – $\rho_R = 1.17$ г/см³

Откуда определяются порозность

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho}{\rho_R} = 0.36$$

и удельная поверхность массопередачи

$$a = \frac{6(1 - \varepsilon)}{d_s} = 7692 \text{ м}^2/\text{м}^3.$$

Эксперименты проводились на двух картриджах, отличающихся диаметром и объемом загружаемой смолы.

На рис. 2 представлены экспериментальные результаты в виде зависимости общей и карбонатной жесткости воды на выходе из картриджа от объема пропущенной воды V в литрах. Эксперименты проводили на тестовом картридже с диаметром камеры с ионообменной смолой $d = 68$ мм и объемом катионита 280 мл при расходе $L = 35$ л/ч в отсутствие байпаса, что определяло фиктивную скорость движения среды, равную 2.7×10^{-3} м/с.

Определение значений неизвестных параметров математической модели проводили их последовательным подбором по имеющимся экспериментальным данным. Значение константы K в соотношении Ленгмюра (12) подбирали при фиксированном значении параметра $k1$ из условия лучшего описания экспериментальных данных по ГН. Далее варьировался параметр $k1$ для наилучшего описания КН. Для получения окон-

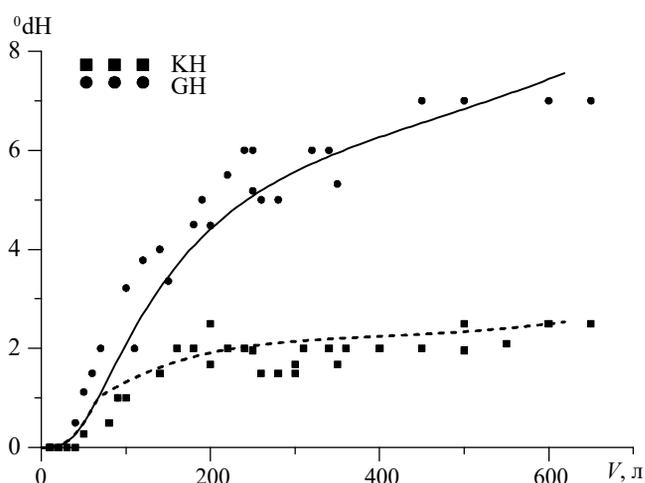


Рис. 2. Жесткость воды на выходе из картриджа $d = 68$ мм, с объемом катионита 280 мл, расход 35 л/ч, без байпаса. Геометрические фигуры – экспериментальные данные, линии – расчет.

чательных значений было сделано несколько итераций. В результате было получено $K = 0.2$ м³/моль, $k1 = 0.1$ м³/(с моль).

На рис. 2 показаны результаты расчета по модели с найденными значениями параметров. Видно удовлетворительное согласие расчетных и экспериментальных данных.

Для полученных значений параметров была проведена проверка адекватности модели при описании процесса умягчения воды в коммерческом картридже АКВАБРИТ-500 со средним диаметром камеры с ионообменной смолой $d = 119$ мм и объемом загружаемого катионита 3550 мл. На рис. 3, 4 представлены сравнения результатов расчета с экспериментальными данными, полученными для расхода 65 л/ч, при величине байпаса 0 и 50%, что определяло фиктивную скорость движения среды 1.64×10^{-3} м/с и 8.2×10^{-4} м/с соответственно.

Видно, что рассчитанные по модели профили изменения общей и карбонатной жесткости воды на выходе из картриджа адекватно описывают аналогичные экспериментальные данные.

Адекватность разработанной модели позволяет использовать ее как для расчета ресурса картриджа V_{max} при фиксированном объеме смолы, так и для расчета размеров картриджа при фиксированном ресурсе для заданных условий жесткости на входе и выходе.

На рис. 5 представлены рассчитанные профили концентраций ионов кальция, водорода и гидрокарбонат ионов в коммерческом картридже АКВАБРИТ-500 для момента времени 5 ч (325 л). На рисунке представлены два варианта начальных условий, отличающихся значением общей жесткости ГН. Прослеживается следующая тенденция: уменьшение общей жесткости воды

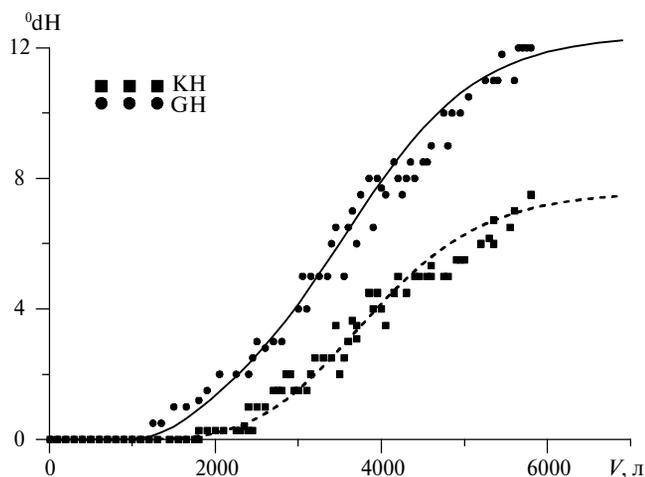


Рис. 3. Жесткость воды на выходе из картриджа АКВАБРИТ-500 ($d = 119$ мм, с объемом катионита 3550 мл, расход 65 л/ч, без байпаса, жесткость воды на входе $KH^0 = 7.6^\circ dH$, $GH^0 = 12.4^\circ dH$). Геометрические фигуры – экспериментальные данные, линии – расчет.

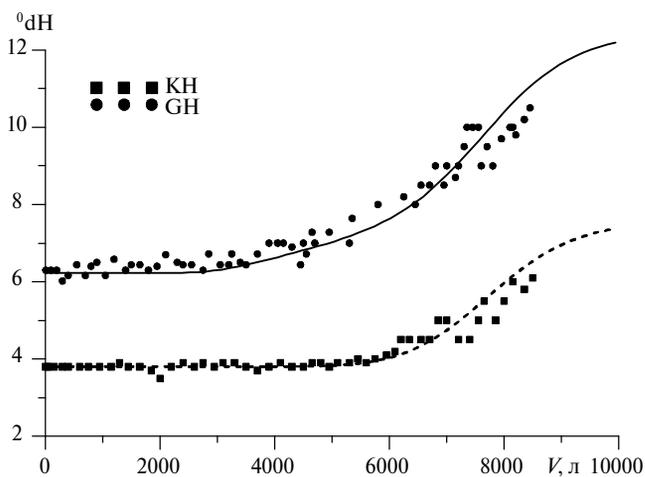


Рис. 4. Жесткость воды на выходе из картриджа АКВАБРИТ-500 ($d = 119$ мм, с объемом катионита 3550 мл, расход 65 л/ч, байпас 50%, жесткость воды на входе $KH^0 = 7.6^\circ dH$, $GH^0 = 12.4^\circ dH$). Геометрические фигуры – экспериментальные данные, линии – расчет.

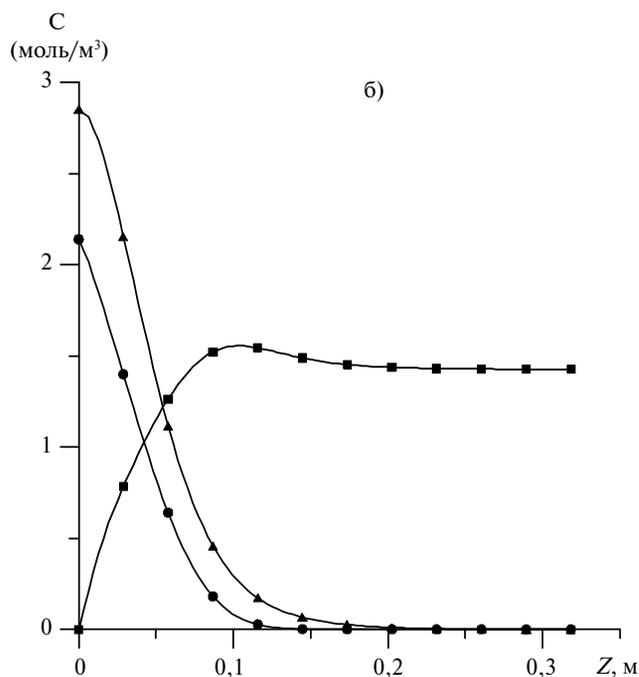
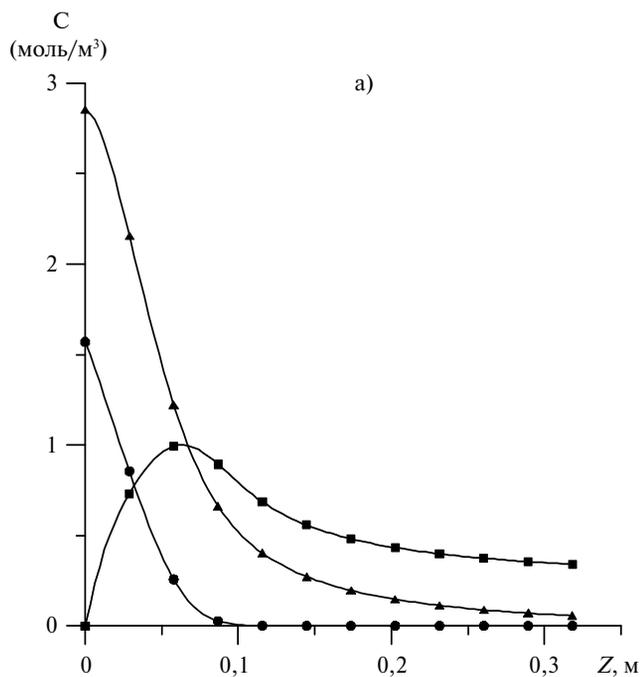


Рис. 5. Рассчитанные профили концентраций ионов Ca^{2+} (круги), H^+ (квадраты) и HCO_3^- (треугольники) в картридже АКВАБРИТ-500 ($d = 119$ мм, с объемом катионита 3550 мл, расход 65 л/ч) в момент времени 5 ч для жесткости воды на входе $KH^0 = 8^\circ dH$, $GH^0 = 8.8^\circ dH$ (а) и $KH^0 = 8^\circ dH$, $GH^0 = 12^\circ dH$ (б).

на входе при прочих равных условия приводит к уменьшению концентрации ионов водорода и, вследствие невысокой скорости химической реакции (2), растягиванию профиля гидрокарбонат ионов. Это может приводить к тому, что, если общая жесткость воды на входе близка к карбонатной, концентрация гидрокарбонат ионов на выходе из картриджа будет выше концентрации ионов кальция. В этом случае для того чтобы понизить концентрацию гидрокарбонат ионов на выходе, требуется увеличить длину картриджа,

что при фиксированном диаметре возможно сделать только за счет увеличения объема катионита.

Увеличение значения общей жесткости воды по отношению к карбонатной на входе увеличивает концентрацию ионов водорода, что способствует сокращению концентрационного профиля гидрокарбонат ионов. Однако в этом случае избыток концентрации ионов водорода может существенно изменять pH выходящей из картриджа воды. На рис. 6 представлены исследования влияния на ресурс картриджа V_{max} величины

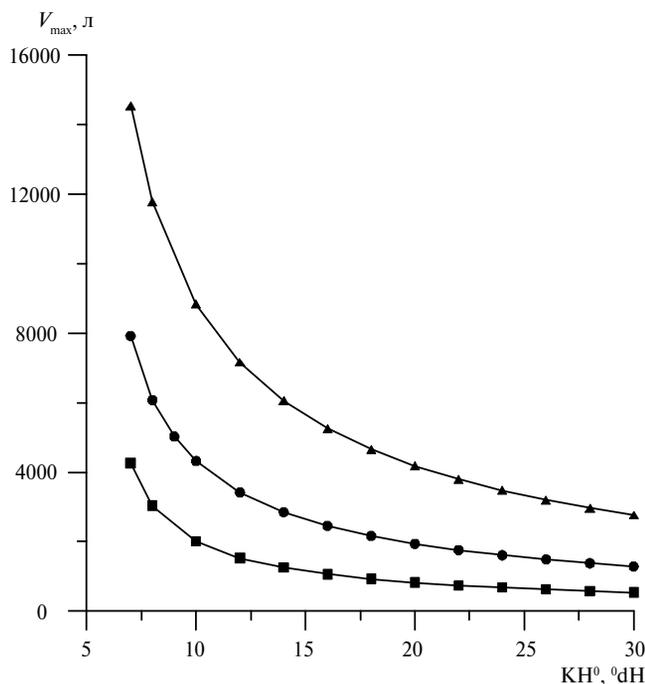


Рис. 6. Ресурс картриджа $d = 119$ мм, при расходе 65 л/ч. Квадраты – с объемом катионита 1775 мл, круги – 3550 мл, треугольники – 7100 мл.

объема смолы. Расчеты проводили для фиксированного диаметра картриджа ($d = 119$ мм), расхода 65 л/ч и условия равенства карбонатной и общей жесткости на входе ($GH^0 = KN^0$) при проскоковых значениях $KN = 6$ на выходе.

Условие равенства карбонатной и общей жесткостей воды на входе не всегда реализуется

на практике, однако от соотношения $\alpha = \frac{GH^0}{KN^0}$

будет значительно зависеть ресурс картриджа. Поэтому были проведены численные исследования зависимости ресурса коммерческого картриджа АКВАБРИТ-500, рассмотренного на рис. 3–6, от величины α . Оказалось, что в приведенных значениях эта зависимость близка к линейной (рис. 7):

$$\frac{V_{\max}(\alpha = 1)}{V_{\max}(\alpha)} = 0.55(\alpha - 1) + 1.$$

Необходимо обратить внимание, что одно и то же значение α может быть при разных величинах KN^0 , что учитывалось при анализе данных. Линейная связь, показанная на рис. 7, позволяет достаточно просто при известных ресурсах картриджа для условий $\alpha = 1$ прогнозировать изменение ресурса для других условий. В работе исследовалось влияние на ресурс картриджа величины байпасного потока. С одной стороны, использование байпасного потока уменьшает количество воды, проходящей через картридж, увеличивая таким образом его ресурс, рис. 8.

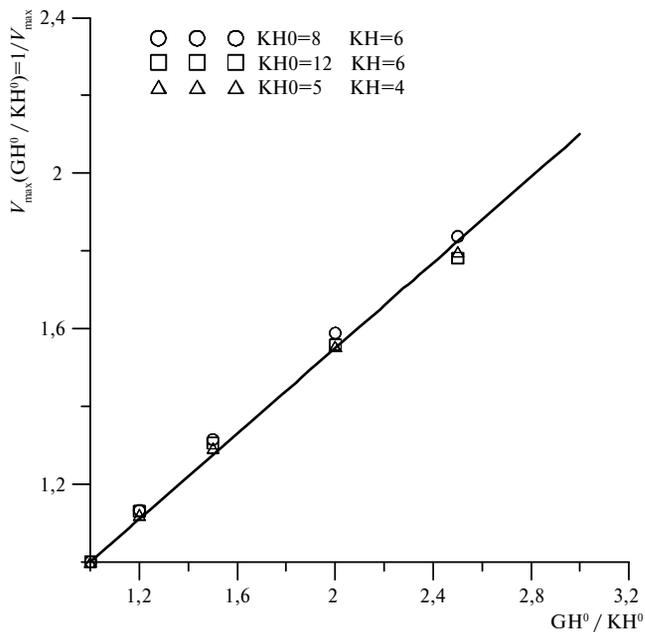


Рис. 7. Отношение ресурсов картриджа АКВАБРИТ-500, в зависимости от отношения общей жесткости к карбонатной в воде на входе.

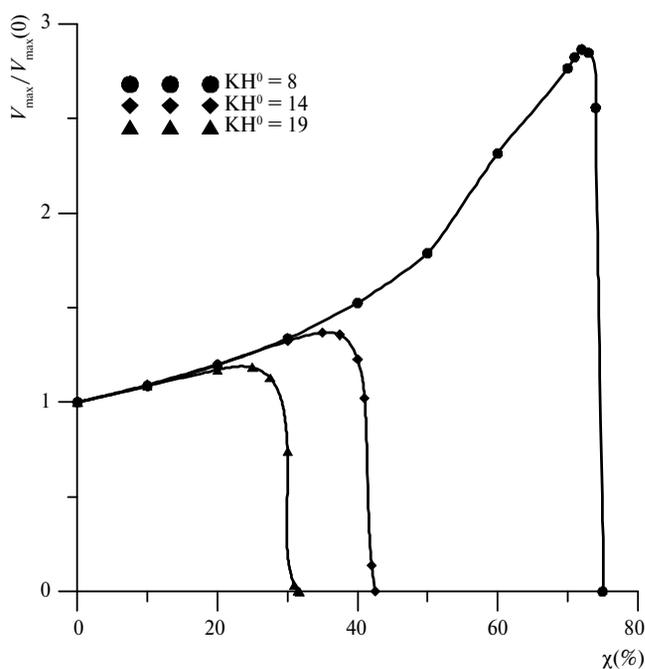


Рис. 8. Ресурс картриджа АКВАБРИТ-500, в зависимости от доли байпаса χ относительно ресурса при нулевом байпасе при различных значениях KN^0 на входе. Требуемая карбонатная жесткость на выходе $KN = 6$ dH.

С другой стороны, при этом ресурс картриджа будет определяться меньшим значением проскоковой жесткости KN_E на выходе из него:

$$KN_E = \frac{KN - \chi KN^0}{1 - \chi}.$$

Условие, когда проскоковая жесткость KH_E на выходе из картриджа должна быть равна 0, определяет предельное значение доли байпаса. Дальнейшее увеличение значения доли байпаса даст отрицательное значение KH_E , при этом ресурс картриджа, очевидно, будет равен 0. Таким образом, как показано на рис. 8, рассчитанная зависимость ресурса картриджа от доли байпаса сначала увеличивается, проходит через максимум и уменьшается до нуля. Такое поведение ресурса позволяет определить его максимальную величину при оптимальном значении доли байпаса, в зависимости от начальной и конечной величины KH .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе предложена модель для описания процессов умягчения воды на катионите H^+ . Изменение общей жесткости воды в модели происходит за счет ионообмена между ионами Ca^{2+} и H^+ . Карбонатная жесткость изменяется вследствие химической реакции, протекающей в жидкой фазе между ионами HCO_3^- и H^+ . Модель содержит два настраиваемых параметра — один в уравнении равновесия типа изотермы Ленгмюра, второй является константой скорости химической реакции образования CO_2 . Параметры были определены по экспериментальным данным, полученным на установке с картриджами разного размера и разных скоростях движения жидкой фазы через слой ионообменной смолы в водородной форме. Адекватность разработанной модели была подтверждена при расчете профилей изменения общей и карбонатной жесткости воды на выходе из коммерческого картриджа АКВАБРИТ-500. Хорошее согласие экспериментальных и рассчитанных данных обосновывает справедливость принятого в модели допущения, что в рабочих режимах функционирования картриджа основное сопротивление массопереносу сосредоточено в жидкой фазе. Также предложенный в статье метод определения коэффициентов диффузии ионов в жидкой фазе в условиях ионообмена позволяет получить адекватные результаты.

Результаты моделирования позволили выявить ряд особенностей протекания процесса изменения жесткости воды на катионитах H^+ . В частности:

а) растягивание концентрационного фронта гидрокарбонат ионов при небольшом отличии общей и карбонатной жесткостей подаваемой воды;

б) близкая к линейной зависимость относительного ресурса картриджа от отношения общей жесткости к карбонатной в воде на входе;

в) возможность определения оптимального значения доли байпаса, обеспечивающего наибольший ресурс картриджа для умягчения воды.

Выявленные особенности будут полезны при разработке и проектировании эффективных конструкций ионообменных аппаратов для умягчения воды.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

a	удельная поверхность массопередачи, m^2/m^3
C	молярная концентрации, mol/m^3
D	коэффициент диффузии, m^2/c
d	диаметр камеры с ионообменной смолой, м
d_s	эффективный диаметр зерна катионита, м
F	постоянная Фарадея, Кл/моль
GH	общая жесткость воды, $^{\circ}dH$
J	поток ионов, mol/m^2c
K	константа равновесия, m^3/mol
$K1, K2, K3$	константа равновесия
K_m	константа равновесия
K_v	объемный коэффициент массопередачи, l/c
KH	карбонатная жесткость воды, $^{\circ}dH$
$k1, k2$	константы скорости реакции, $m^3/(c \text{ моль})$
L	расход воды через картридж, m^3/c
M	молярная масса, кг/кмоль
m	коэффициент распределения
N	число молей иона
P	давление, Па
Q	статическая обменная емкость катионита, mol/m^3
R	универсальная газовая постоянная, Дж/моль К
T	температура, К
V	объем, m^3
w	фиктивная скорость движения воды, м/с
x	молярная доля
y	поперечная координата диффузионного пограничного слоя, м
Z	продольная координата камеры с ионообменной смолой, м
z	заряд иона
β	коэффициент массоотдачи, м/с
γ	коэффициент активности
ϵ	порозность катионита
η	коэффициенты динамической вязкости воды, Па с
μ	химический потенциал, Дж
ν	коэффициенты кинематической вязкости воды, m^2/c
ρ	плотность, kg/m^3
τ	время, с
ϕ	потенциал электрического поля, В

χ	доля байпасного потока
Re	критерий Рейнольдса
Pr	критерий Прандтля

ИНДЕКСЫ

Нижние

1	Ca ²⁺
2	H ⁺
3	HCO ₃ ⁻
B	байпасный поток
E	проскоковая (относится к жесткости)
<i>i</i>	номер компонента (иона)
L	жидкая фаза
R	фаза катионита

Верхние

0	значения в воде на входе в ионообменный аппарат
b	система отсчета относительно границы раздела фаз
S	стандартное значение
*	равновесные значения концентраций
max	максимальное значение

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Crittenden J.C., Trussell R.R., Hand D.W., Howe K.J., Tchobanoglous G. MWH's Water Treatment: Principles and Design. 3rd ed. John Wiley & Sons, 2012. P 1920.
- Vecino X., Reig M. Wastewater treatment by adsorption and/or ion-exchange processes for resource recovery // *Water*. 2022. V. 14. P. 911. <https://doi.org/10.3390/w14060911>
- Sirajudheen P., Karthikeyan P., Ramkumar K., Meenakshi S. Effective removal of organic pollutants by adsorption onto chitosan supported graphene oxide-hydroxyapatite composite: A novel reusable adsorbent // *J. Mol. Liq.* 2020. V. 318. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114200>.
- Parsons S.A. The effect of domestic ion-exchange water softeners on the microbiological quality of drinking water // *Water Res.* 2000. V. 34, Is. 8. P. 2369–2375. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00407-8](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00407-8)
- Al-Sheikh F., Moralejo C., Pritzker M., Anderson W. A., Elkamel A. Batch adsorption study of ammonia removal from synthetic/real wastewater using ion exchange resins and zeolites // *Sep. Sci. Technol.* 2021. V. 56. № 3. P. 462–473. <https://doi.org/10.1080/01496395.2020.1718706>
- Bashir A., Malik L.A., Ahad S. et al. Removal of heavy metal ions from aqueous system by ion-exchange and biosorption methods // *Environ Chem. Lett.* 2019. V. 17. P. 729–754. <https://doi.org/10.1007/s10311-018-00828-y>
- Dixit F., Dutta R., Barbeau B., Berube P., Mohseni M. PFAS removal by ion exchange resins: A review // *Chemosphere*. 2021. V. 272. P. 129777.
- Simonič M. Reverse osmosis treatment of wastewater for reuse as process water – a case study // *Membranes*. 2021. V. 11. P. 976. <https://doi.org/10.3390/membranes11120976>
- <https://aquabrit.ru/>
- <https://horecawater.ru>
- <https://www.tokem.ru/ru/>
- Sachin N., Jayshri V., Shilpi K., Amit B., Tapan C., Rajesh B. Equilibrium isotherm and kinetic modeling of the adsorption of nitrates by anion exchange Indian NSSR resin // *Desalination*. 2011. V. 276. № 1–3. P. 38–44. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.03.015>
- Chabani M., Amrane A., Bensmaili A., Kinetic modeling of the adsorption of nitrates by ion exchange resin // *Chem. Engin. J.* 2006. V. 125. № 2. P. 111–117. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2006.08.014>
- Judith K., Reinhold C., Dietmar R. Adsorption and ion exchange: basic principles and their application in food processing // *J. Agricult. Food Chem.* 2011. V. 59. № 1. P. 22–42 <https://doi.org/10.1021/jf1032203>
- Montes P., Abeywickrama J., Hoth, N., Grimmer M., Drebenstedt, C. Modeling of ion exchange processes to optimize metal removal from complex mine water matrices // *Water*. 2021. V. 13. P. 3109. <https://doi.org/10.3390/w13213109>
- Boyer T., Miller C., Singer P., Advances in modeling completely mixed flow reactors for ion exchange // *J. Environ. Eng.* 2010. V. 136. № 10. P. 1128–1138. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)EE.1943-7870.0000241](https://doi.org/10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0000241)
- Hwang S., Lu W. Ion exchange in a semifluidized bed // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1995. V. 34. № 4. P. 1434–1439. <https://doi.org/10.1021/ie00043a052>
- Hekmatzadeh A., Karimi-Jashani A., Talebbeydokhti N., Kløve B., Modeling of nitrate removal for ion exchange resin in batch and fixed bed experiments // *Desalination*. 2012. V. 284. P. 22–31. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.08.033>
- LeVav M., Carta G. Perry's Chemical engineers' handbook: adsorption and ion exchange. McGraw-Hill Professional: New York, 2007.
- Рудобаушта С.П. Массоперенос в системах с твердой фазой / Под ред. А.Н. Плановского. М.: Химия, 1980. 248 с.
- Шервуд Т., Пигфорд Р., Уилки Ч. Массопередача / Пер. с англ. М.: Химия, 1982. 696 с.
- Helferich F. Ion Exchange. Dover Publications: New York, 1995.
- Дьяконов С.Г., Разинов А.И. Описание изобарно-изотермической диффузии в идеальных жидких смесях // *Теорет. основы хим. технологии*. 1982. Т. 16. № 1. С. 105.
- Klinov A., Anashkin I. Diffusion in binary aqueous solutions of alcohols by molecular simulation // *Processes*. 2019. V. 7. № 12. P. 947. <https://doi.org/10.3390/pr7120947>
- Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. 4-е изд., перераб. и доп. М.: Высш. школа, 1984. 519 с.
- Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей / Пер. с англ. 3-е изд., перераб. и доп. Л.: Химия, 1982. 592 с.
- <https://www.mathcad.com/en/>
- Butler J. N. Carbon dioxide equilibria and their applications. Lewis Publishers, 1991. 272 p.
- <https://www.msulab.ru/>