

УДК 621.182.12:544.354

В.А. Кишнеvский, канд. техн. наук, проф.,
Е.В. Кишнеvский, инженер,
 Одес. нац. политехн. ун-т

АНАЛИЗ ИЗМЕНЕНИЯ СОСТАВА ОБРАБАТЫВАЕМОЙ ВОДЫ В ПРОЦЕССЕ МНОГОСТУПЕНЧАТОГО ИОНИРОВАНИЯ

В.П. Кишнеvський, Є.В. Кишнеvський. Аналіз зміни складу води, що обробляється, в процесі багатоступінчастого іонування. Проведено багатосторонній аналіз процесів, що відбуваються при обробці води на іонообмінних фільтрах, та приведено схеми розрахунків.

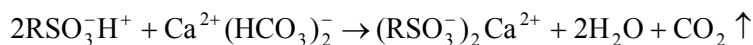
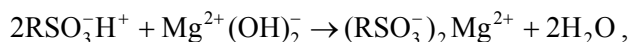
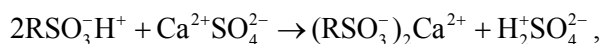
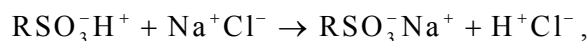
V.P. Kishnevsky, E.V. Kishnevsky Analysis of change of composition of water which is treated in the process of multi-stage ionexchange. The multilateral analysis of processes which take place in treating water on ionexchanger filters is conducted and the charts of calculations are presented.

Глубокий анализ изменения состава обрабатываемой воды в процессе многоступенчатого ионирования является необходимым для обоснования выбора технологической схемы обработки и создания программного продукта для ее расчета и подбора ионообменного материала [1].

Рассмотрим основные зависимости двухступенчатого катионирования воды с использованием слабо- и сильнокислотного катионитов и двухступенчатого анионирования воды с использованием низко- и высокоосновного анионитов, результаты апробации при расчетах и наладке технологических схем водоподготовительных установок (ВПУ) в виде схем и диаграммы.

Сильнокислотные катиониты (СКК) подобно сильным кислотам диссоциируют в широком диапазоне значений pH вплоть до pH=1. Однако из-за технологических особенностей катионного обмена в производственных условиях величина pH ограничивается величиной 2,4...2,8.

В результате обмена катионов обрабатываемой воды на ионы водорода происходит разрушение солей и оснований в фильтрате с образованием сильных минеральных кислот, углекислоты и воды:



где RSO_3^- — обозначение матрицы и функциональной группы сильнокислотного катионита.

Кислотность фильтрата, т.е. концентрацию в нем противоионов H^+ , понимают как разность между суммой концентраций анионов сильных кислот (АСК), выражаемых как $\sum(\text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^-)$, и “проскоком” натрия. Это вытекает из закона электронейтральности, согласно которому допустимо считать, что в фильтрате сильнокислотного катионита сумма всех катионов с учетом ионов водорода соответствует сумме АСК.

Изменение состава воды после Н-катионирования можно представить схематично отдельно по катионам и анионам (схема 1), что позволяет оценить качество воды и производить расчеты для любого состава воды.

Схема 1. Изменение ионного состава воды после Н-катионирования на СКК, мг-экв/дм³

| Состав исходной воды | Состав воды после СКК |
|--|--|
| $\text{Ca}_{\text{исх}}^{2+}$ | ≈ 0 |
| $\text{Mg}_{\text{исх}}^{2+}$ | ≈ 0 |
| $\text{Na}_{\text{исх}}^{+}$ | $\approx 0,0 \dots 10,1$ |
| $\text{H}_{\text{исх}}^{+}$ | $\text{H}_{\text{ф}}^{+} = (\text{SO}_{4\text{исх}}^{2-} + \text{Cl}_{\text{исх}}^{-}) - \text{Na}_{\text{ф}}^{+}$ |
| | $\text{H}_{\text{ф}}^{+} = (\text{Ca}_{\text{исх}}^{2+} + \text{Mg}_{\text{исх}}^{2+} + \text{Na}_{\text{исх}}^{+}) - (\text{Ca}_{\text{ф}}^{2+} + \text{Mg}_{\text{ф}}^{2+} + \text{Na}_{\text{ф}}^{+}) - (\text{HCO}_{3\text{исх}}^{-} + \text{CO}_{3\text{исх}}^{2-} + \text{OH}_{\text{исх}}^{-})$ |
| $\sum \text{Kt}_{\text{исх}}$ | $\sum \text{Kt}_{\text{ф}} = \text{Na}_{\text{ф}}^{+} + \text{H}_{\text{ф}}^{+}$ |
| $\text{OH}_{\text{исх}}^{-}$ | $\text{H}^{+} + \text{OH}^{-} = \text{H}_2\text{O}$ |
| $\text{HCO}_{3\text{исх}}^{-}$ | $\text{H}^{+} + \text{HCO}_3^{-} = \text{H}_2\text{CO}_3$ |
| $\text{CO}_{3\text{исх}}^{2-}$ | $2\text{H}^{+} + \text{CO}_3^{2-} = \text{H}_2\text{CO}_3$ |
| $\text{SO}_{4\text{исх}}^{2-}$ | $\text{SO}_{4\text{исх}}^{2-}$ |
| $\text{Cl}_{\text{исх}}^{-}$ | $\text{Cl}_{\text{исх}}^{-}$ |
| $\sum \text{An}_{\text{исх}}$ | $\sum \text{An}_{\text{ф}}$ |
| $\text{HSiO}_{3\text{исх}}^{-}$, мг/дм ³ | H_2SiO_3 , мг/дм ³ |
| Орг.вещ., мгО ₂ /дм ³ | Орг.вещ., мгО ₂ /дм ³ |
| pH | $\text{pH} = -\lg f_1 \text{H}_{\text{ф}}^{+}$ |
| $\text{CO}_{2\text{исх}}$, мг/дм ³ | $\text{CO}_{2\text{ф}} = 44(\text{HCO}_{3\text{исх}}^{-} + \text{CO}_{3\text{исх}}^{2-} + \text{CO}_{2\text{исх}})$, мг/дм ³ |

где $\text{Kt}_{\text{исх}}$, $\text{An}_{\text{исх}}$, $\text{Kt}_{\text{ф}}$, $\text{An}_{\text{ф}}$ — катионы и анионы в исходной воде и в фильтрате.

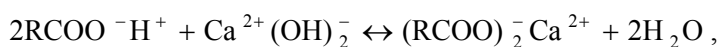
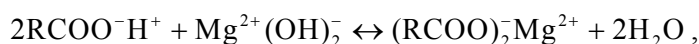
За счет значительной концентрации в фильтрате ионов водорода, превышающей в несколько раз концентрацию сорбируемых ионов, к концу процесса заметно проявляется противоионный эффект. Чем выше содержание хлоридов и сульфатов в воде, тем меньше величина pH на выходе из слоя катионита, тем сильнее противоионный эффект. Иначе говоря, при увеличении концентрации сильных кислот в выходных слоях возникают благоприятные условия для саморегенерации ионита.

В практике водоподготовки принимают величину проскока Na^{+} после Н-катионитного фильтра 1 ступени, загруженного сильнокислотным катионитом, не более 0,1 мг-экв/дм³, а после Н-катионитового фильтра 2 ступени — $\approx 0,01$ мг-экв/дм³.

Учитывая, что величина pH фильтрата играет определяющую роль при выборе ионитов и эффективности Н-катионирования, при расчетах водоподготовительных установок (ВПУ) необходимо распределять катионную нагрузку на Н-катионитные фильтры выбранной схемы с таким расчетом, чтобы фильтрат после фильтров 1 ступени при использовании сильнокислотного катионита имел значения величины pH = 2,4...2,8 соответственно величинам $\sum \text{АСК}$ в исходной воде 5,0...1,6 мг-экв/дм³.

Слабокислотные катиониты (СлКК) подобно слабым кислотам ионизируют в щелочной и слабокислой среде. Благодаря высокому сродству к двухвалентным ионам, эти смолы остаются активными к Ca^{2+} и Mg^{2+} вплоть до значений $\text{pH} \approx 5,0 \dots 4,5$.

При обработке на слабокислотном катионите происходит обмен на ионы водорода ионов кальция и магния обрабатываемой воды:

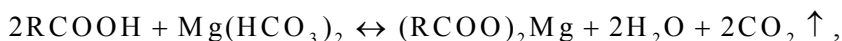


где RCOO^{-} — обозначение матрицы и функциональной группы слабокислотного катионита.

Однако ионы водорода из слабокислотного катионита не в состоянии обмениваться даже на незначительные количества ионов жесткости, соответствующих АСК, так как образующиеся в процессе обмена сильные кислоты приводят к уменьшению величины pH фильтрата и вызывают десорбцию указанных ионов жесткости. В итоге кальциево-магниевые соли сильных кислот оказываются в «проскоке» через СлКК.

Так как СлКК имеют существенно большее сродство к двухвалентным ионам, чем к одновалентным, то они обладают большой емкостью поглощения из щелочных растворов ионов кальция и магния и незначительной емкостью поглощения ионов натрия.

При обработке щелочных вод на слабокислотном катионите обмен двухвалентных ионов на ионы водорода и соединение ионов водорода с бикарбонатными ионами приводит к образованию угольной кислоты:



При исчерпании резерва щелочности реакция обмена на слабокислотном катионите практически прекращается.

Изменение состава воды после Н-катионирования на СлКК представлено на схеме 2.

СлКК целесообразно применять для умягчения вод, у которых

$$\text{Ж}_{\text{исх}} \leq \text{Щ}_{\text{исх}},$$

где $\text{Ж}_{\text{исх}}$ — жесткость исходной воды,

$\text{Щ}_{\text{исх}}$ — щелочность исходной воды.

При условии $\text{Ж}_{\text{исх}} < \text{Щ}_{\text{исх}}$ можно ожидать практически полного удаления катионов жесткости из обрабатываемой воды.

В общем виде ожидаемый «проскок» ионов жесткости в фильтрат слабокислотного катионита составляет:

$$\text{Ж}_{\phi} = \text{Ca}_{\text{исх}}^{2+} + \text{Mg}_{\text{исх}}^{2+} - [(\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-})_{\text{исх}} + \text{OH}_{\text{исх}}^-].$$

Схема 2. Изменение ионного состава воды после Н-катионирования на СлКК, мг-экв/дм³

| Состав исходной воды | Состав воды после СлКК |
|--|--|
| $\text{Ca}_{\text{исх}}^{2+}$ | $\text{Ж}_{\phi} = \text{Ж}_{\text{исх}} - \text{Щ}_{\text{исх}}$ |
| $\text{Mg}_{\text{исх}}^{2+}$ | $\text{Na}_{\phi}^+ = \text{Na}_{\text{исх}}^+ - (0,01...0,03)$ |
| $\text{Na}_{\text{исх}}^+$ | $\text{H}_{\phi}^+ = 0,01...0,03^*$ |
| $\text{H}_{\text{исх}}^+$ | |
| $\sum \text{Kt}_{\text{исх}}$ | $\sum \text{Kt}_{\phi} = \sum \text{АСК} + \text{H}_{\phi}^+$ |
| $\text{OH}_{\text{исх}}^-$ | $\text{OH}_{\phi}^- = 0 \quad (\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O})$ |
| $\text{HCO}_{3\text{исх}}^-$ | $\text{HCO}_{3\phi}^- \approx 0 \quad (\text{H}^+ + \text{HCO}_3^- = \text{H}_2\text{CO}_3)$ |
| $\text{CO}_{3\text{исх}}^{2-}$ | $\text{CO}_{3\phi}^{2-} \approx 0$ |
| $\text{SO}_{4\text{исх}}^{2-}$ | $\text{SO}_{4\text{исх}}^{2-}$ |
| $\text{Cl}_{\text{исх}}^-$ | $\text{Cl}_{\text{исх}}^-$ |
| $\sum \text{An}_{\text{исх}}$ | $\sum \text{An}_{\phi}$ |
| $\text{HSiO}_{3\text{исх}}^-$, мг/дм ³ | H_2SiO_3 , мг/дм ³ |
| Орг.вещ., мг O ₂ /дм ³ | Орг.вещ., мг O ₂ /дм ³ |
| pH | pH _φ ≈ 5,0...4,5 |
| $\text{CO}_{2\text{исх}}$, мг/дм ³ | $\text{CO}_{2\phi} = 44(\text{HCO}_{3\text{исх}}^- + \text{CO}_{3\text{исх}}^{2-} + \text{CO}_{2\text{исх}})$, мг/дм ³ |

* $\text{H}_{\phi} = 10 - (4,5 - 5) = 0,03 - 0,01$ мг-экв/дм³

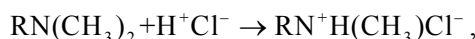
Анионный обмен в водах с кислой реакцией - наиболее широко используемый процесс в практике химического обессоливания с помощью низкоосновных и высокоосновных анионитов в ОН-форме (НОА и ВОА).

В этом случае анионный обмен производится после Н-катионитных фильтров, фильтрат которых содержит кислоты и незначительное количество натриевых солей (схема 3, 4) [2].

Концентрация натриевых солей (“проскок” иона натрия) влияет на степень удаления анионов в анионитных фильтрах.

Низкоосновные смолы содержат активные ионогенные группы - обычно аминные группы, которые ионизируют только в кислых средах.

Низкоосновные аниониты в ОН-форме сорбируют анионы только сильных кислот, например,



где $\text{RN}^+\text{H}(\text{CH}_3)$ — обозначение матрицы и функциональной группы низкоосновного анионита.

Однако они не расщепляют нейтральные соли и не реагируют с анионами слабых кислот, т.е. реакции с NaCl , HCO_3^- и HSiO_3^- не идут.

Анализ изменения анионного состава воды после обработки на НОА и ВОА приведен на схеме 3.

Схема 3. Ионный состав фильтрата Н-катионитных фильтров I ступени после анионирования на НОА и ВОА, мг-экв/дм³

| Состав фильтрата НОА | Состав фильтрата ВОА |
|--|--|
| $\text{Na}_{\text{исх}}^+ \approx 0,1$ | 0,1 |
| $\text{H}_{\text{ф}}^+ \approx \text{HCO}_{3\text{исх}}^- = \frac{1}{f_1} \sqrt{\text{CO}_2 \text{K}} \approx 0,1$ | $*\text{H}_{\text{ф}}^+ = \text{H}_{\text{исх}}^+ - [(\text{SO}_{4\text{исх}}^{2-} + \text{HCO}_{3\text{исх}}^- + \text{Cl}_{\text{исх}}^-) - (\text{SO}_{4\text{ф}}^{2-} + \text{HCO}_{3\text{исх}}^- + \text{Cl}_{\text{ф}}^-)]$ |
| $\sum \text{Kt}_{\text{ф}} = \text{Na}_{\text{исх}}^+ + \text{H}_{\text{ф}}^+$ | $\sum \text{Kt}_{\text{ф}} = \text{Na}_{\text{исх}}^+ + \text{H}_{\text{ф}}^+$ |
| $\text{OH}_{\text{ф}}^- \approx 0$ | $\text{OH}_{\text{ф}}^- = \text{Na}_{\text{исх}}^+ - \text{Cl}_{\text{ф}}^- = 0$ |
| $\frac{1}{f_1} \sqrt{\text{CO}_2 \text{K}} = \text{HCO}_{3\text{ф}}^-$ | $\text{HCO}_3^- \approx 0$ |
| $\text{CO}_{3\text{исх}}^{2-} = 0$ | $\text{CO}_{3\text{исх}}^{2-} = 0$ |
| $\text{SO}_{4\text{ф}}^{2-} \approx 0,05$ | $\text{SO}_{4\text{ф}}^{2-} \approx 0$ |
| $\text{Cl}_{\text{ф}}^- \approx \text{Na}_{\text{исх}}^+ \approx 0,1$ | $\text{Cl}_{\text{ф}}^- \approx \text{Na}_{\text{исх}}^+ \approx 0,1^*$ |
| $\sum \text{An}_{\text{ф}}$ | $\sum \text{An}_{\text{ф}}$ |
| $\text{H}_2\text{SiO}_3, \text{ мг/дм}^3$ | $\text{H}_2\text{SiO}_{3\text{ф}} \approx \text{H}_2\text{SiO}_{3\text{исх}}$ |
| Орг.вещ. $\approx 0,5$ Исх | Орг.вещ. $\approx 0,5$ Исх |
| pH $\approx 4,5 \dots 5$ | pH = lgOH - lgK _w $\approx 4,5 \dots 5$ |
| pH = 5,5 - 0,5 lgCO ₂ | $\text{CO}_{2\text{ф}} \leq \text{CO}_{2\text{исх}}$ |

При “проскоке” SO_4^{2-} и Cl^- , ионы HCO_3^- и HSiO_3^- согласно ряду активности анионов заведомо — в полном “проскоке”.

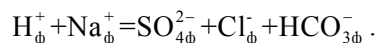
При отсутствии проскока в фильтрат ионов Na^+ , Cl^- и SO_4^{2-} величину pH фильтрата определяет концентрация слабой угольной кислоты, которая соответствует содержанию углекислых солей в воде после ее декарбонизации (на предочистке) и/или в специальном аппарате — декарбонизаторе), а при отсутствии декарбонизации — в исходной воде:

* $\text{CO}_{2\text{ф}} = 44(\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-})$

$$\text{H}^+ = \frac{\text{CO}_2}{\text{HCO}_3^-} K_1 \rightarrow \text{H}^+ = \text{HCO}_3^- = \sqrt{\text{CO}_2 \cdot K_1}.$$

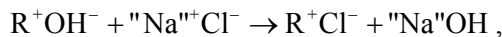
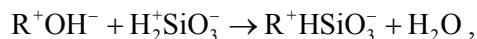
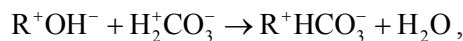
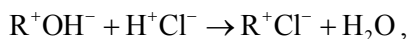
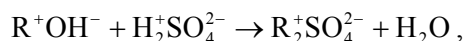
Выделившееся из анионита количество ионов OH^- — эквивалентно поглощенным АСК и нейтрализуется полностью или частично ионами H^+ резервом кислотности после катионного обмена.

Качество фильтрата определяется следующим соотношением:



В низкоосновном анионите происходит удаление АСК до величин $\text{SO}_{4\phi}^{2-} \approx 5$ мг-экв/дм³ и $\text{Cl}_\phi^- \approx 0,1$ мг-экв/дм³. Анионы слабых угольной и кремниевой кислот в процессе обмена не участвуют.

Для высокоосновного анионита реакции при поглощении анионов сильных и слабых кислот можно выразить в таком виде:

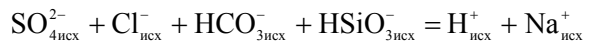


где "Na" — плотность иона Na_{cp} .

Преимущественно ВОА используются на второй ступени анионирования для обескремнивания фильтрата Н-катионитных фильтров второй ступени. Он содержит в основном угольную и кремниевую кислоты и остаточные концентрации сильных кислот, определяемые заданным проскоком иона Cl^- и "следовыми" содержаниями SO_4^{2-} в фильтрате низкоосновных анионитов (наличие последних может определяться также некачественной отмывкой катионита). Исходная для ВОА концентрация угольной кислоты — та же, что и после декарбонизатора, а исходная для ВОА концентрация кремниевой кислоты — так же, что и после предпочистки.

При включении в схему ВПУ декарбонизатора концентрация $\text{CO}_{2\text{исх}}$ снижается до 3...7 мг/дм³. В результате известкования воды с магниезальным обескремниванием и установки фильтров тонкой очистки эту концентрацию можно снизить до 0,4...0,6 мг/дм³.

В общем виде уравнение электронейтральности раствора, поступающего на анионитный фильтр, можно выразить так:



Согласно ряду активности сорбируемые анионы располагаются в следующем порядке: $\text{HSiO}_3^- < \text{HCO}_3^- < \text{Cl}^- < \text{SO}_4^{2-}$. В такой же последовательности по высоте фильтра располагаются зоны поглощения указанных анионов. АСК во входной зоне ионита создают зону фильтрования с низким $\text{pH}=3...4$. По мере прохождения процесса анионирования величина pH фильтрата увеличивается и в зоне сорбции угольной и кремниевой кислот достигает величины 8...8,3. При $\text{pH}=8$ угольная кислота будет полностью диссоциировать ($\text{H}_2\text{CO}_3 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$) и, следовательно, практически полностью извлекаться из раствора.

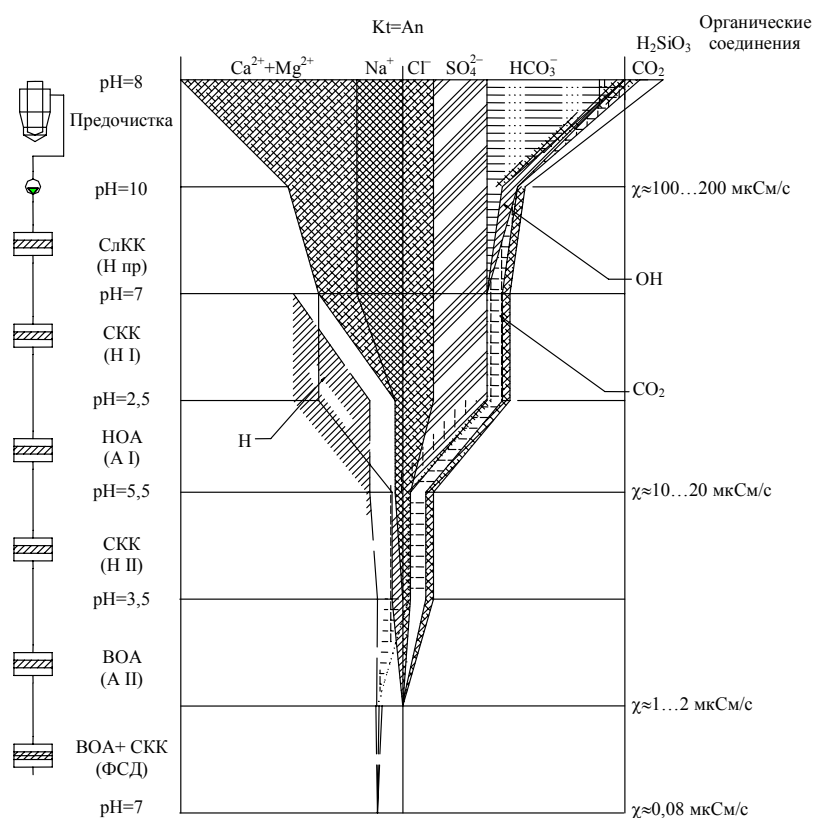
При значении $\text{pH}=8,5$ только половина от общего количества кремниевой кислоты будет находиться в диссоциированном состоянии ($\text{H}_2\text{SiO}_3 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HSiO}_3^-$, [1]), и эта часть может быть сорбирована в результате обмена до величины, соответствующей "проскоку" ионов Na^+ .

Анализ изменения анионного состава воды после обработки на ВОА II ступени приведен на схеме 4.

Схема 4. Изменение ионного состава фильтрата Н-катионитового фильтра II ступени после анионирования на ВОА II ступени, мг-экв/дм³

| Состав фильтрата Н-катионитного фильтра II ступени | Состав фильтрата ВОА II ступени |
|---|---|
| $\text{Na}_{\text{исх}}^+$ | $\text{Na}_{\text{исх}}^+$ |
| $\text{H}_{\text{исх}}^+$ | $\text{H}_{\text{ф}}^+ \approx 0$ |
| <hr/> | <hr/> |
| $\sum \text{Kt}_{\text{исх}}$ | $\sum \text{Kt}_{\text{ф}} \approx \text{Na}_{\text{исх}}^+$ |
| $\text{OH}_{\text{исх}}^- = 0$ | $\text{OH}_{\text{ф}}^- = (\text{SO}_{4\text{исх}}^{2-} + \text{HCO}_{3\text{исх}}^- + \text{Cl}_{\text{исх}}^- + \text{HSiO}_{\text{исх}}^-) -$ $-(\text{SO}_{4\text{ф}}^{2-} + \text{HCO}_{3\text{ф}}^- + \text{Cl}_{\text{ф}}^- + \text{HSiO}_{3\text{ф}}^-) - \text{H}_{\text{исх}}^+$ |
| $\text{HCO}_{3\text{исх}}^-$ | $\text{OH}_{\text{ф}}^- = \text{Na}_{\text{исх}}^+ - (\text{HSiO}_{3\text{ф}}^- + \text{HCO}_{3\text{ф}}^-)$ |
| $\text{CO}_{3\text{исх}}^{2-} = 0$ | $\text{HCO}_3^- \approx 0$ |
| $\text{SO}_{4\text{исх}}^{2-}$ | $\text{CO}_{3\text{ф}}^{2-} = 0$ |
| $\text{Cl}_{\text{исх}}^-$ | $\text{SO}_{4\text{ф}}^{2-} \approx 0$ |
| $\text{HSiO}_{3\text{исх}}^-$ | $\text{Cl}_{\text{ф}}^- \approx 0,01$ |
| <hr/> | <hr/> |
| $\sum \text{An}_{\text{исх}}$ | $\text{HSiO}_{3\text{ф}}^- \approx 0,1 \text{ мг/дм}^3$ |
| $\text{H}_2\text{SiO}_3, \text{ мг/дм}^3$ | $\sum \text{An}_{\text{ф}}$ |
| $\text{Орг.вещ.}, \text{ мгO}_2/\text{дм}^3$ | $\text{Орг.вещ.} \approx 0,5 \text{ Исх}$ |
| $\text{pH}_{\text{исх}}$ | $\text{pH}_{\text{ф}} = \lg \text{OH} - \lg \text{K}_w \approx 6,5 \dots 8,5$ |
| $\text{CO}_{2\text{исх}}, \text{ мг/дм}^3$ | $\text{CO}_{2\text{ф}} \approx 0$ |

Данные, приведенные в схемах катионирования и анионирования, трансформируются в гипотетическую диаграмму (см. рисунок), наглядно изображающую всю технологию процесса ионного обмена и изменения физико-химического состава воды, что дает возможность легко выбрать и обосновать технологическую схему ВПУ и разработать программный продукт для ее расчета.



Изменение гипотетического состава воды после известкования и химобессоливания

Литература

1. Кишневский В.А. Анализ факторов, влияющих на выбор схемы обработки воды при проектировании водоподготовительных установок / Кишневский В.А., Дорож О.А., Кишневский Е.В. // Тр. Одес. политехн. ун-та. — Одесса, 2004. — Вып. 2(22). — С. 76 — 79.
2. Кишневский В.А. Современные методы обработки воды в энергетике: Учеб. пособие. — Одесса: ОГПУ, 1999. — 196 с.
3. Кишневский В.А. Обработка воды методами фильтрации: Учеб. пособие. — Одесса: ОГПУ, 1995. — 156 с.

Поступила в редакцию 1 марта 2007 г.