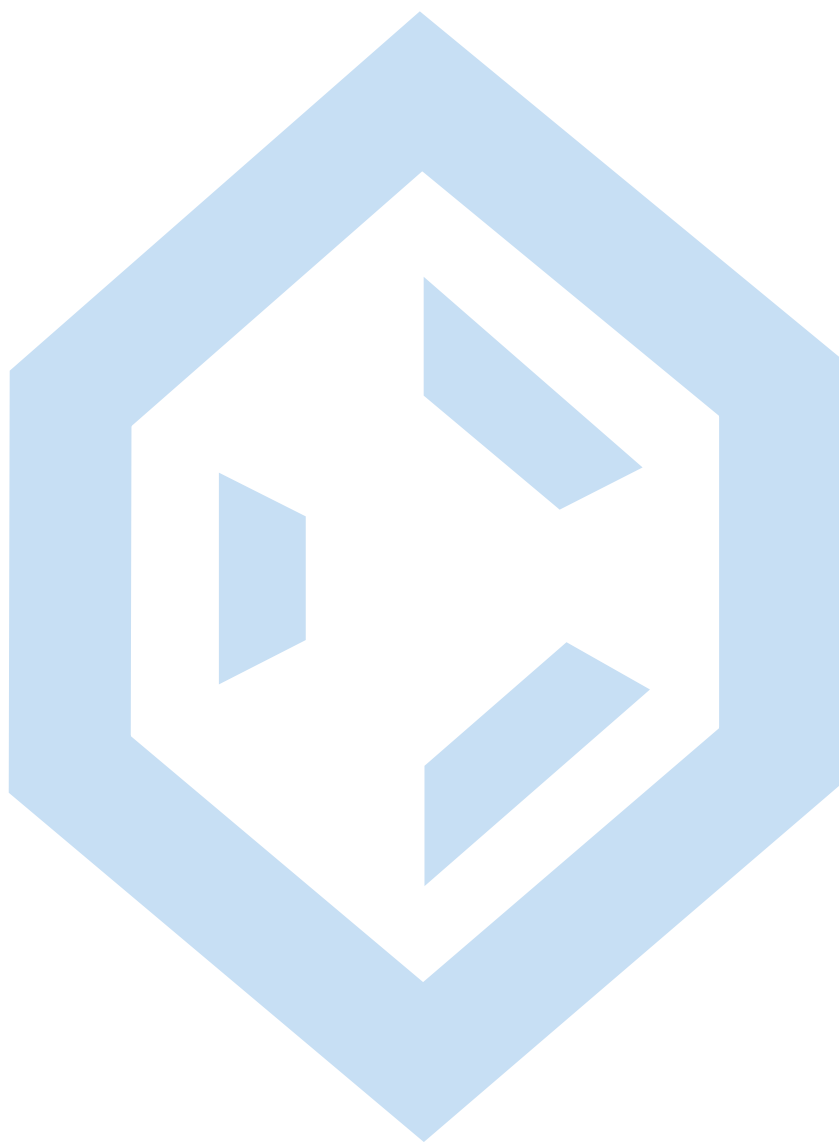




ПОВЕДЕНИЕ КРЕМНИЯ В ИОННОМ ОБМЕНЕ И ДРУГИХ СИСТЕМАХ

PUR  LITE

INTERNATIONAL LIMITED
© 2004 THE PUROLITE COMPANY

Поведение кремния в ионном обмене и других системах.

1. Введение.

Кремний является вторым по распространенности элементом на земле. Несмотря на то, что сам кремний является стекловидным нерастворимым твердым веществом, разные оксиды (например, « SiO_2 ») частично растворимы в воде. На самом деле все природные воды содержат «растворенный» кремний. Много кремния содержится в виде суспензий или коллоидов.

Кремний, как и его родственный элемент углерод, имеет четыре водородные ковалентные связи и может, следовательно, образовывать очень большое число потенциальных молекул. Химия кремния достаточно сложная, сложнее только химия углеродных соединений. Так как ядро кремния больше, чем ядро углерода, кремний с трудом образует двойные

или тройные связи, и кремний нелегко образует цепочки протяженностью более чем 6 атомов.

В системах обработки воды нас интересует кремний, потому что он имеет тенденцию образовывать отложения на поверхностях, которые находятся с ним в контакте. В котловых и турбинных системах отложение часто связано с давлением, температурой и изменением фазового состояния окружающей среды.

В микроэлектронике проблемой является отложение и/или изменения поверхности, свойственное «кремниевым» водам.

В этой статье мы поставили задачу описания поведения водного кремния и различных способов удаления его из воды.

Часть 1.

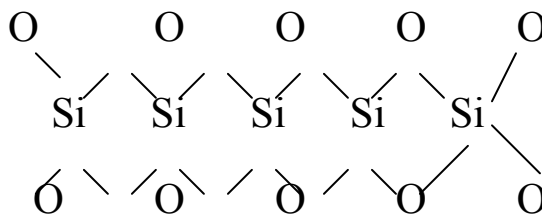
Химия кремния.

Классическая формула «растворенного кремния», используемая в технической обработке воды, традиционно пишется как SiO_2

Это потому, что типичные амфотерные и твердые осадки кремния содержат кремний в отношении 2 молекулы кислорода на 1 молекулу кремния. Мы используем формулу SiO_2 , потому что это удобно. Когда «кремний» растворен в воде, модель $(\text{SiO}_2)_n$ скорее всего неприемлема.

Модель $(\text{SiO}_2)_n$ аморфного кремния не применяется к обработке воды, потому что « SiO_2 » деполимеризуется в воде, когда гидролизуется в форму кремниевой кислоты.

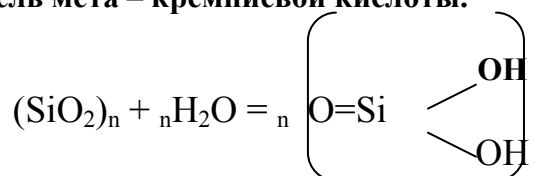
Амфотерная «кремниевая» модель



Диоксид кремния - это не менее 11 различных кристаллических форм, которые все находятся в форме тетраэдра. Модель « SiO_2 » неадекватно представляет кремний, когда он растворен в воде.

Популярной, но некорректной моделью является кремниевая кислота (H_2SiO_3).

Модель мета – кремниевой кислоты.



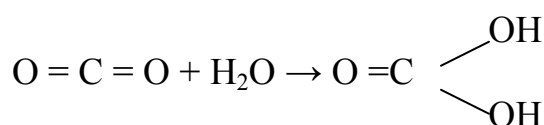
Кремниевый диоксид плюс вода образуют кремниевую кислоту (H_2SiO_3)
«Мета» модель (в значении не полностью гидратированная) иногда использовалась для описания растворенного кремния. Из-за существования трудности для кремния в образовании двойных связей, как представляется, это другое маловероятное соединение не существует.

Так как атомы кремния не образуют двойные связи (исключая некоторые очень специальные условия), активная «мета» модель не существует.

Запись схожей карбоновой кислоты - (H_2CO_3). Это, возможно, явилось причиной простой ошибки в записи структуры кремниевой кислоты.

Лучшей формулой для кремниевой кислоты является H_4SiO_4 . Некоторые тексты трактуют это как «моно» кремниевую кислоту (в значении не полимеризованная), другие как «орто» кремниевую кислоту (в значении полностью гидратированная). Эта модель удовлетворяет тетраэдрической конфигурации и предполагает очень низкую кислотность. Это подтверждает еще и тот факт, почему кремний более растворим при высоком pH (в среде ионов OH)

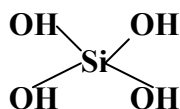
Модель карбоновой кислоты.



Окись углерода плюс вода образует карбоновую кислоту.

Схожая запись между карбоновой кислотой и мета-кремниевой кислотой. Вероятно, это отвечает на вопрос, почему иногда для записи кремниевой кислоты пользуются некорректной структурной записью.

Модель орто-кремниевой кислоты.



Орто-модель (в значении полностью гидратированная) значительно ближе к правильному, чем «мета» модель и она является подходящей моделью для описания поведения растворенного кремния. По крайней мере когда растворен в воде.

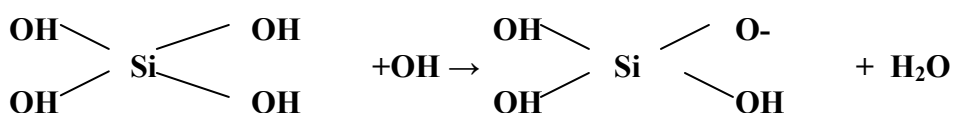
При добавлении к водным молекулам, которые становятся частью молекул кремниевой кислоты, другие «водные гидраты» делают гидратированный радиус растворенного атома кремния такими большими, как ионы сульфата.

Кремниевая кислота значительно слабее, чем карбоновая кислота. Коэффициент K_a для кремниевой кислоты значительно ниже, чем для карбоновой кислоты.

Карбоновая кислота $K_1 = 4,3 \times 10^{-7}$

Кремниевая кислота $K_1 = 2 \times 10^{-10}$

Ионизация орто-кремниевой кислоты (в щелочной среде)



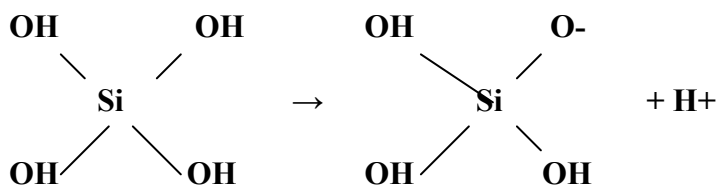
Орто-кремниевая кислота плюс щелочь образует ион «кремневки».

Присутствие щелочи способствует образованию силикат-иона, усиливая растворимость «кремния».

При pH больше 10, кремний представляется как силикат-ион и полностью растворим.

При нейтральном pH ионизация кремниевой кислоты зависит от концентрации водородных ионов. Несмотря на то, что K_1 для кремниевой кислоты очень мал, но немного кремниевой кислоты может быть ионизировано в присутствии H^+ .

Ионизация орто-кремниевой кислоты (в нейтральной среде).



Орто-кремниевая кислота образует ион кремния.

Так как K_1 для кремниевой кислоты $\sim 10^{-10}$, только несколько мкг/л кремниевых ионов могут образоваться при нейтральном pH.

Полимеры кремния.

Кремний, как и углерод, легко образует ковалентные связи с кислородом и другими элементами, менее легко- между собой. Фактически, так как энергия связи ниже для кремния, чем для углерода, кремний делает это гораздо легче. Модель H_4SiO_4 хороша для мономера кремния и может быть увеличена быстрым образованием полимерного кремния.



Молибдатный тест для кремния.

Реакция кремния с молибдатом может определить только один или, возможно, два атома кремния в цепочке полимеризованного кремния. Это означает, что реакционный молибдатный тест на кремний будет измерять только часть суммарного кремния, который может присутствовать в растворе. Эта особенность приводит к термину «гигантский кремний» и еще к тому, что многие люди считают это коллоидным кремнием. Так как полимеризованные молекулы кремния могут приближаться по размерам к подлинным коллоидам, «гигантский» кремний может тем не менее (по крайней мере частично) удаляться ионным обменом так же хорошо, как на микрофилтре с относительно большим размером пор.

Растворимость кремния.

Много лет назад в L*A Water мы надеялись установить относительное химическое сродство высокоосновного анионита к «чистому» кремнию. Взамен мы выполнили простые эксперименты в полимеризации кремния. Исследовались воды в пустынной Калифорнии и некоторые собранные природные вулканические воды, содержащие около 65 мг/л реакционного SiO_2 . Мы пропустили ее через катионит и слабоосновный анионит, которые были продуты воздухом для удаления диоксида углерода. Очищенный раствор содержал 65 мг/л реактивного кремния, и почти ничего более. Неделью спустя мы перетестировали раствор и нашли, что реактивного кремния было меньше, чем 10 мг/л!

Куда ушел весь кремний? Во-первых, мы все-таки должны иметь уверенность, что вода кристально чистая. Мы «переварили» образец добавлением карбоната натрия и подогревом. Ре-тест показал 65 мг/л кремния.

Замечание: Остановимся для более подробной детализации загадки кремния позже.

Итак, что есть раствор кремния? Классический график растворимости кремния показывает зависимость растворимости кремния от pH и температуры.

Этот график был опубликован во многих местах и почти всегда с добавочной линией для определения возможно более высокой растворимости. Конечно, в эксперименте L *AWT кремний не был точно приближен к опубликованной кривой.

«Классический график» далек от желаемого. Есть многочисленные, хорошо подтвержденные примеры концентраций кремния много выше, чем пределы, показанные на «классическом графике». Наиболее значительными являются, конечно, некоторые вулканические воды и промышленные нефтяные воды, где реактивный кремний полностью растворим и устойчив при температуре окружающей среды и при нейтральном pH, и с концентрацией превосходящей 300 мг/л! В L*A мы сталкивались с образцами дренажных вод после деминерализации на Гаваях, где концентрация кремния в нейтрализованных дренажных водах

была около 1000 мг/л. Несмотря на то, что кремний полимеризовался в течение времени, он благополучно возвращался в раствор.

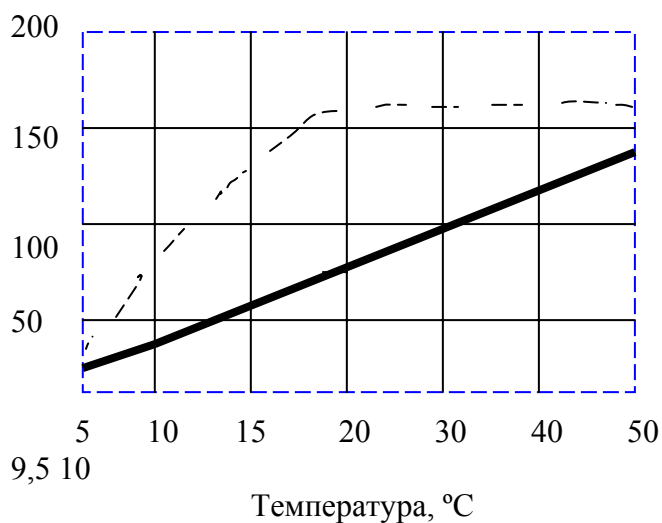


График 1.

Зависимость растворимости кремния (в мг/л SiO_2) от температуры.

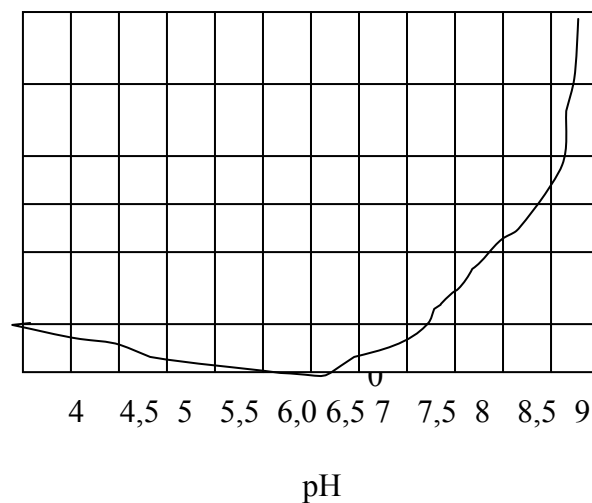


График 2

Коррекционный фактор растворимости кремния в зависимости от pH.

— Опубликованн. график
 - - - Предполагаем зависимость

Замеченные концентрации кремния (все при приблизит. нейтральном pH)		
Место отбора пробы.	SiO_2 МГ/Л	HCO_3 МГ/Л
Мидвэй, Са	220	600
Плачерита, Са	320	900
Хило, Ні	960*	Очень высокий
* Этот образец постепенно полимеризовался через несколько недель.		

Высокая щелочность, представленная во всех этих образцах, очень хорошо взаимосвязана с наблюдаемой высокой концентрацией кремния в растворе.

Как мы будем видеть дальше в этой дискуссии, отсутствие щелочности к тому же имеет прочную взаимосвязь с кремниевым осадком.

Коллоидный кремний.

Перед окончанием обсуждения химии кремния, должен быть исследован вопрос о коллоидном кремнии. Так как коллоиды, в основном, имеют размер меньше, чем 0,5 микрон, их определить можно при помощи простой фильтрации, работая со стандартным фильтром 0,45 микрон, таким, который используется при определении плотности илового индекса (SDI,s) перед системами обратного осмоса. Те, что меньше, чем 0,01 микрон, вероятно, останутся в растворе. Разница в кремнии после осушки отражает концентрацию коллоидов кремния.

Необходимая работа по количественному определению коллоидного кремния трудна и даже ценой достаточно больших усилий часто бывают неудачи при получении истинного значения. Большой проблемой является точность определения. Неточность связана с осушкой образца. Карбонат натрия, и другие химические в-ва, используемые для повышения pH и растворения или деполимеризации кремния, всегда содержат значительную концентрацию кремния.. Умелое обращения с «холостой» пробой в нескольких сериях анализов позволило определить типичный коллоидный кремний с точностью до мкг/л.

Типичные размеры кремния.

Размер типа кремния	Размер в микронах
Фильтруемые	>0,45
Коллоиды	0.01 – 0,45
Полимеризационные («гигант»)	<0,01
Мономер	<0,0001

Основным выводом является то, что в большинстве случаев так называемый коллоидный кремний реально отфильтровывается и легко удаляется методом тщательной коагуляции/фильтрации и/или мембранными процессами.

Часть вторая.

Процессы извлечения кремния.

В системе очистки воды обработка объекта может заключаться в понижении концентрации кремния до допустимой в оборотных циклах концентрации без образования осадка. Несмотря на то, что условия коагуляции и фильтрации эффективны для извлечения наибольшего (если не всего) коллоидного кремния, это обычно малая фракция суммарного кремния содержащегося в природной воде. Применение метода осаждения выгодно для частичного удаления кремния. Недостатки осаждения многочисленны. Осаждение кремния – неудобный, длительный процесс и может быть трудным для завершения без истощения.

Процессы извлечения кремния.

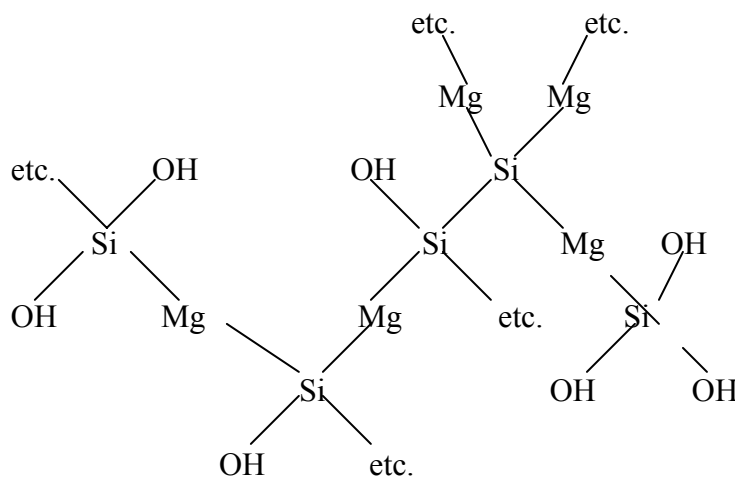
- Фильтрация
- Химическое осаждение.
- Обратный осмос
- ED & "E "cells
- Сильноосновные ионообменные смолы

Там, где требуется «полное» извлечения кремния, используются различные комбинации обратного осмоса и/или ионного обмена. Существующее состояние современных технологий включает оба способа - несколько мембран и несколько ионообменников и может быть получено «реактивного кремния» приблизительно 0,1 мкг/л.

Химическое осаждение.

Кремний почти никогда не осаждается как «SiO₂». Взвесь кремния почти всегда содержит дивалентный (или трехвалентный) катион. Несмотря на то, что силикат кальция почти нерастворим, это соединение не образуется быстро, если только процесс не ведется при очень высокой температуре. Несмотря на то, что алюминиевые соли могут быть использованы для осаждения кремния, значительные остатки субстанции алюминия в товарной воде делают этот процесс неприемлимым. Подходящий метод осаждения кремния - это всегда соосаждение с магнием.

Пространственная структура силиката магния.



Так как кремний становится частью магниевого осадка, используются некоторые приемы - добавление уже осажденного магния (окись магния) или используется осаждение магния «in situ» (как Mg(OH)₂). «In situ» осаждение работает гораздо лучше, чем уже осажденный магний, возможно благодаря площади поверхности осадка и близости кремниевых молекул.

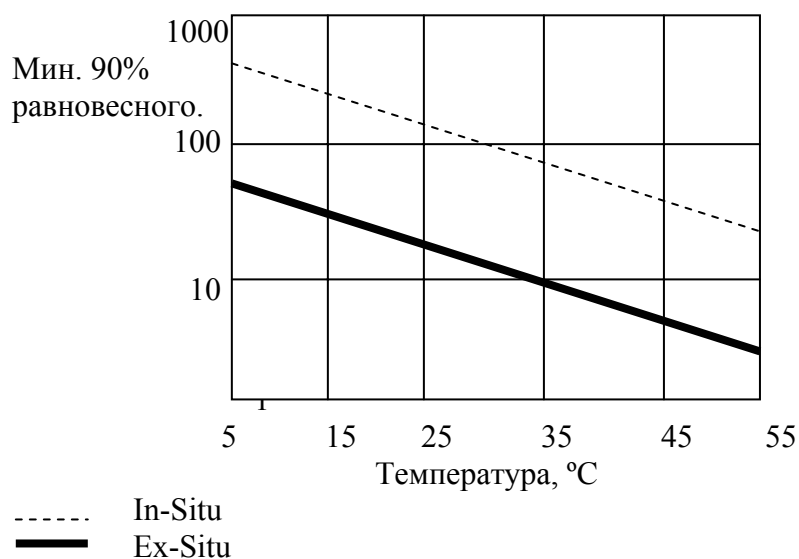
Добавка раствора соли магния (такой как MgCl₂) часто нежелательна, так как увеличивает общее солесодержание. Несмотря на то, что эффективность MgO много меньше, он используется гораздо чаще. Преимущество MgO в том, что его добавляется мало и он не растворим в воде.

pH и температура имеет также важное влияние на удаление кремния осаждением. Механизм осаждения идет быстрее и более полно при высокой температуре. pH должен быть достаточно высоким для того, чтобы заставить магний осадиться, но не таким высоким, чтобы сделать осадок растворимым.

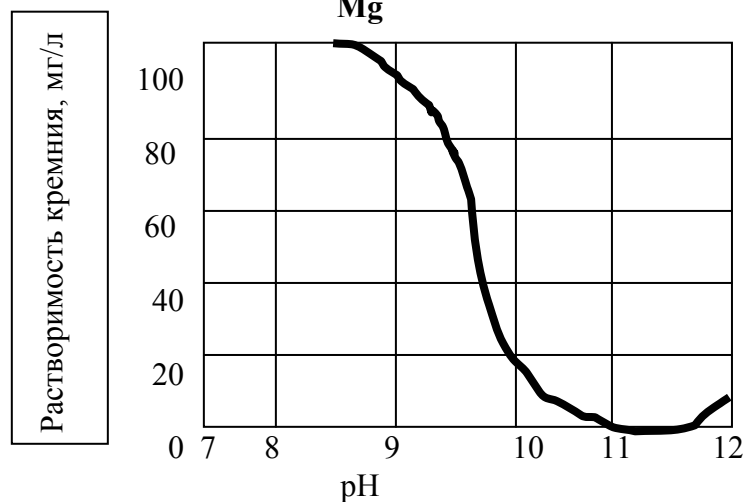
Влияние магния на осаждение кремния

- «In-Situ» (осаждение ионом магния)
1 мг/л/л SiO_2 на 1мг/л Mg (как Mg)
Лучше при высокой температуре и высокой концентрации.
- «Ex-Situ» (добавление раствора MgO)
1 мг/л/л SiO_2 на 10мг/л MgO (как MgO)
Лучше при тщательном измельчении.

Влияние температуры на скорость осаждения кремния.



Зависимость растворимости кремния от pH в присутствии Mg



Системы обратного осмоса.

СОО могут также быть использованы для понижения концентрации кремния. Несмотря на то, что «ацетат целлюлозы» и другие тонкопленочные композиционные материалы только обеспечивают умеренное задержание кремния, нет материалов, которые задерживали бы

кремний достаточно хорошо. Механизм удаления возможно является гиперфилтрацией, но кроме того, устанавливает степень ионизации, так как наиболее полно кремний удаляется при высоком pH. Так как кремний концентрируется мембраной в удаляющемся потоке, растворы кремния могут быть важны для обсуждения. Существующие системы обратного осмоса неспособны так полно удалять «реакционный» кремний, как ионный обмен, но гораздо лучше работают при удалении различных форм «нереакционного кремния»

E CELLS

E Cells – это электродиализные системы, где водоподводящие каналы заполнены ионообменной смолой. Механизм удаления, вероятно, такой, что смола вначале производит обмен для различных ионов (исключая кремний), постепенно их понижая, чтобы потом возможно было пропустить их через мембраны. Так как кремний является слабоионизированным, повышение общего веса необходимо для высокого процентного удаления кремния. Существующий процесс E Cells является более дорогим, чем обратный осмос для основной массы удаляемых ионов и позволяет удалить «нереактивный» кремний, что невозможно при ионообмене. Тем не менее, он комплектуется с обратным осмосом и ионным обменом для финишной очистки и дает ощутимые преимущества перед ионным обменом в том, что их использование не включает в себя применение сильных минеральных кислот и оснований. Однако самый низкий остаточный кремний достигается применением ионообменных смол.

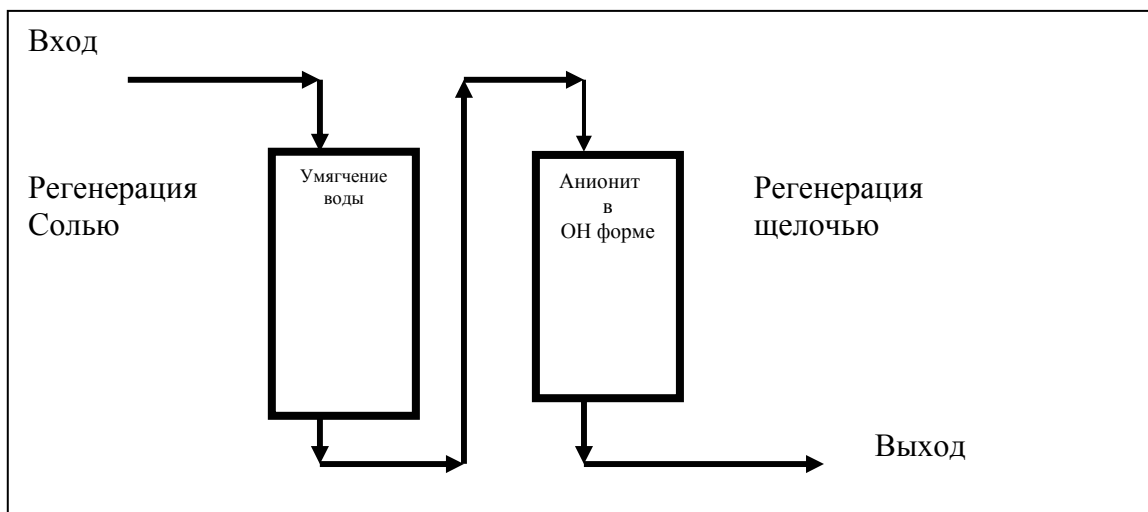
Ионообменные технологии.

Все сильноосновные ионообменные смолы имеют способность к расщеплению солей. Это значит, что они могут удалять слабоионизированные примеси – такие, как диоксид углерода и кремний. Несмотря на то, что селективность гидроксильной формы сильноосновного анионита для кремния много ниже, чем для сульфатов и хлоридов; она значительно больше, чем для гидроксида. Это очень хорошо доказывает то, что только в гидроксильной форме сильноосновные анионитовые смолы проявляют некоторую селективность к кремнию. Когда сильноосновные аниониты в гидроксильной форме, избирательность к кремнию и другим анионам одинакова. По крайней мере, мы знаем, что кремний в основном удаляется при некотором удалении других анионов (в процентном отношении). В хлоридной форме или какой-нибудь другой солевой форме, сильноосновные смолы имеют нулевую селективность к кремнию (вероятно потому, что кремний неионизирован при типичном pH необработанной воды), хотя она (смола) может быть использована для поглощения других анионов. Следует иметь в виду, что кремний в некоторых случаях не обменивается как другие анионы.

Относительная селективность, основанная на ионной форме (тип I сильноосновного анионита)		
Относительная селективность для	Хлоридной формы	Гидроксильной формы
Бикарбонат (HCO_3)	0,25	6
Хлорид (Cl)	1	20
Кремний (SiO_2)	Нет	5

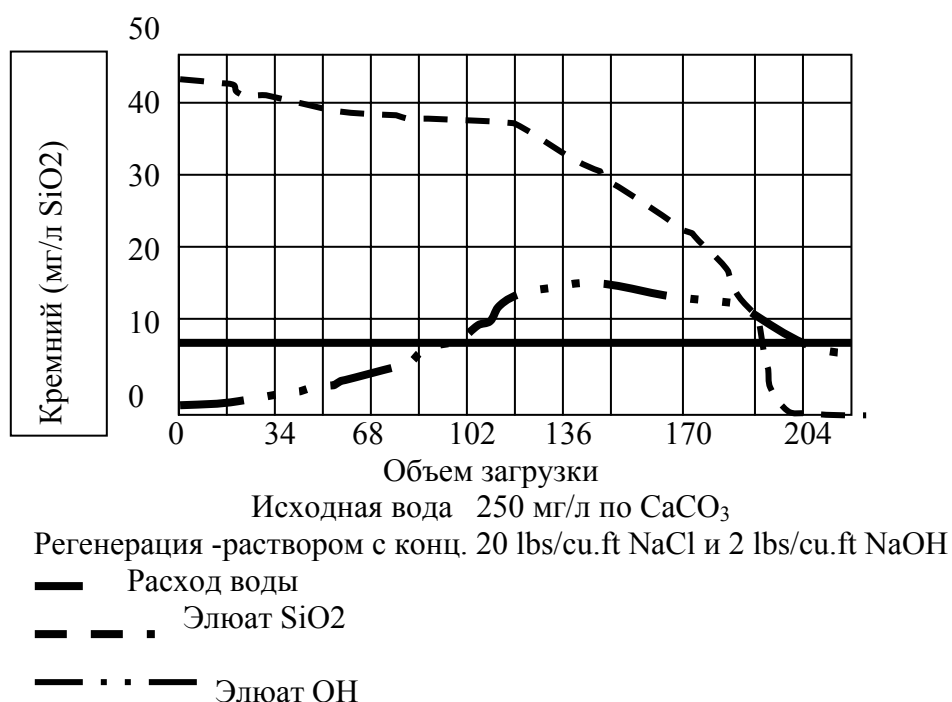
Обескремнивание.

Анионное обескремнивание - это «малоукомплектованная» деминерализация, состоящая из сильнокислотного обменника в натриевой форме (умягчение воды), пропущенная через ионообменник с сильноосновной смолой в гидроксильной форме. К счастью, существует не так много критериев для такого применения. Они имеют самые большие недостатки деминерализации и несколько достоинств. Тем не менее, они удаляют кремний наряду с другими анионами.



Все время более чем один инженер хотели по возможности производить обескремнивание при реально малых дозах щелочи (или может быть соль плюс щелочь) и использовать анионообменную смолу для удаления щелочности с одновременным удалением некоторого количества кремния. Это исключает избыток щелочности, образующейся при полном анионном обмене для гидроксидов. ResinTech опробовал такие условия в нашей лаборатории, с анионитом типа II (SBG2).

Удаление кремния при экспериментальном обескремнивании



Результат был очень интересен. До тех пор, пока смола имеет достаточное количество гидроксильных обменных центров для удаления всех анионов, кремний может достаточно хорошо удаляться. Так скоро, как гидроксильные места будут истощены, смола заносится кремнием. Со временем, когда концентрация гидроксила значительно уменьшится в воде-продукте, весь кремний оседает. Здесь совсем нет удаления.

Системы деминерализации.

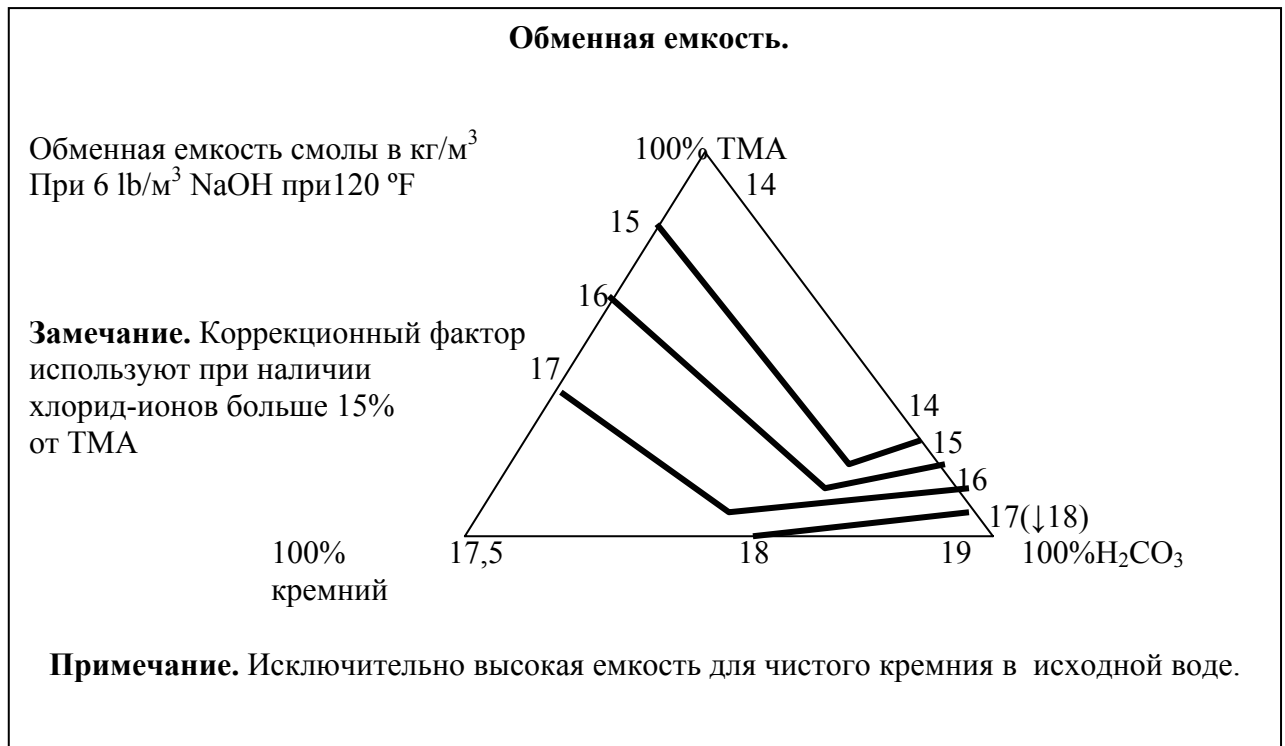
Некоторое явление заноса смолы, которое мы видели в предыдущем эксперименте по обескремниванию, может еще иметь место в деминерализации, но в меньшей степени, потому что анионный обмен редко проходит до тех пор, пока не истощится по гидроксиду каждая функциональная группа. Несмотря на то, что занос кремния на смоле может иметь место, часть кремния значительной концентрации обосновывается на анионообменной смоле даже когда нет свободной гидроксильной формы емкости.

Это возможно, потому что низкий pH после катионитного обмена ограничивает способность кремния покидать анионообменную смолу и снова переходить в водный поток.

Может быть наиболее широко опубликованными и легкими в использовании для оценки обменной емкости проточного ионного обмена являются технические замечания, представленные некоторыми компаниями. Эти замечания описывают емкость пористого анионита типа I как функцию дозы щелочи, связанной с суммой анионов минеральных кислот, CO_2 и SiO_2 . Треугольный график для такой ионообменной смолы показывает чрезвычайную емкость для кремния, в некоторых случаях приближенных к суммарной емкости смолы.

Существуют и другие модернизированные графики в различных смягченных формах

Я напому, что ранее было сказано, что возможной причиной высокой емкости по кремнию было то, что была использована в качестве исходной синтетическая вода с неприродным и мономерным кремнием. Тем не менее эта часть кривой была ненадежной.



Для простых двух загрузок фракция кремния в сумме анионов редко превышает 50% и некорректная часть кривой не имеет значения. Проблема оценки анионных смол с очень высоким содержанием кремния появляются главным образом в сложных по оборудованию деминерализационных установках с дегазаторами, или линией умягчения и с низкоосновным ионообменом. В этих случаях процент кремния от уровня на сильноосновных анионитах может достигать 100% от суммы анионов

Различные правила ограничения кремниевой ионной нагрузки на сильноосновной смоле.

- | | |
|-----------------------|----------------------------|
| • Критическое правило | 10 kgns/cuft max |
| • L*AWT правило | 6 kgns/cuft max |
| • | |
| • Немецкое число | выражено в г/л |
| При 25°C | 3 г/л @ 0,1мг/л на входе |
| | 6 г/л @ 0,3мг/л на входе |
| При 50°C | 0,9 г/л @ 0,1мг/л на входе |
| | 2г/л @ 0,3 мг/л на входе |

Замечание. Г/л емкости (как CaCO_3) $\times 0,436 = \text{kgnc/cuft}$

Немецкое число используется для смешанных слоев

Остаток эксперимента «гигантского» кремния.

Ести помните ранее приведенный пример мистического исчезновения кремния, окончанием эксперимента будет опробирование определения окончательной емкости по чистому кремнию для сильноосновных анионообменных смол.

Мы приняли, что 65 мг/л кремния (и ничего более) в воде и пропустили ее через лабораторную колонку, содержащую гидроксильную форму сильноосновного анионита. Мы прогоняли, и прогоняли, и никакой кремниевой нагрузки не получили.

Возможно, при известных обстоятельствах загрузку смолы закупорила гель кремния. Даже после того, как мы перепробовали различные образцы после фильтрации, в которых изначально присутствовал кремний и вычли это из суммы, количество кремниевой нагрузки на смолу было в несколько раз больше емкости смолы.

Мы отказались. Эксперимент был объявлен как конкурирующий успех. В L*A мы произвольно выбрали 6 кг/м³ максимально надежной кремниевой нагрузки.

Фактически понятие того, что емкость сильноосновной анионообменной смолы реально не зависима от емкости анионита для других анионов, было предложено Джоржи Критом и другими. Эти значения емкости могут или не могут быть корректными, но нет ни одного, которое не показывало бы серьезные проблемы при использовании сильноосновных анионитов без лимитирования кремниевой нагрузки.

Удаление кремния сильноосновными ионообменными смолами.

Обычная теория удаления кремния сильноосновной смолой вообще не очень хорошо подходит для наблюдаемого поведения кремния. Что является необходимым, так это модель, которая лучше объяснит наблюдаемое поведение.

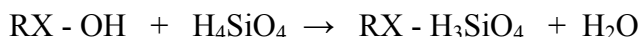
Предположим, что кремниевая кислота нейтрализуется гидроксильной формой анионитовой смолы и не обменивается на другие анионы. Кремниевая кислота останется ионизированной только так долго, сколько гидроксильных ионообменных мест имеется в распоряжении для

поддержания ионизации. Так как ионообменные смолы не селективны для неионизированных субстанций, когда pH понизится в фазе смолы, кремний выпадет из смолы.

Для такой реакции нейтрализации обменные центры должны быть в гидроксильной форме для сорбции кремния и не требуют, чтобы смола была в гидроксильной форме в случае ионного обмена для других анионов.

Ионообмен кремния сильноосновной анионообменной смолой.

Гидроксильная форма смолы.



Установлено, что это является реакцией нейтрализации в большей степени, чем обмен одного иона на другой.

Хлоридная форма смолы.



На ионный обмен это крайне не похоже, так как делает очень низкую степень ионизации кремния при нейтральном pH.

Эта модель, несмотря на то, что отчасти отличается от теории, объясняет почему кремний не удаляется солевой формой анионитов. Кремний, однажды сорбированный ионообменной смолой, способен полимеризоваться. Понижение pH в смоле при ее истощении провоцирует полимеризацию или выпадение в осадок. Полимеризованный кремний вероятно остается на смоле, весь монометрический кремний выпадает в осадок. В примере обескремнивания высокий pH препятствует полимеризации кремния и дает возможность осадку иметь место. Две загрузки деминерализации делают образование осадка кремния не так легко, как смешанная загрузка, дающая понижение pH при входе в анионный обменник.

Кремний удаляется из сильноосновного анионита при высоком pH в обмене силикат ионов на гидроксил ион. Эта дает возможность удаления некоторого количества кремния промывкой истощенной ионообменной смолы водой или солью, но так как растворенный кремний находится в небольшом количестве, этот способ обычно не практикуют. Кроме того, при нейтральном pH полимеризованный кремний может быть сорбирован внутренней стороной гранул смолы.

Теория избытка щелочи.

Многие инженеры, занятые обработкой воды полагают, что сильноосновные аниониты типа I лучше удаляют кремний,

чем сильноосновные аниониты тип 2. Факты, включающие смолы разных производителей, диаграммы и графики эту уверенность не подтверждают. При эквивалентных условиях обработки все сильноосновные анионообменные смолы ведут себя похоже в отношении кремния. Различие в кремниевом потоке вызвано различием в условиях регенерации. Хотя регенерация смолы типа I при дозе каустика ~ 4lb/cu.ft может быть идентично применима к 2 типу смолы тоже как 4lb/cu.ft, смола типа 2 регенерируется более эффективно и при смоле 1 типа при удалении количество остаточного каустика меньше.

Теория количества избыточного каустика была предложена Джоном Фэррэй и другими.

Избыток каустика необходим для осуществления (проведения) реакции нейтрализации кремния с гидроксильной формой анионита. Избыток каустика еще необходим для

деполимеризации кремния. Деполимеризация должна иметь место прежде, чтобы кремний реконструировался в кремниевую кислоту и мог быть удален из смолы.

Так как этот тип реакции чувствителен к законам термодинамики, время и температура являются важными факторами в удалении полимеризованного кремния.

Один последний комментарий по отношению к удалению кремния из сильноосновных анионитовых смол является теория «длительности в – длительность из». Чем дольше кремний остается на смоле, тем он больше полимеризуется и тем длительнее его извлекать.

**Правила предотвращения кремниевого загрязнения
сильноосновных анионитов.**

Пермутит число (тип 1 или тип 2)

- | | |
|---------------------------|---|
| • 7г/л SiO ₂ | окр ср. NaOH мин. доза = 15 x кремниевая нагрузка |
| • 14 г/л SiO ₂ | 35 °C NaOH мин. доза = 9 x кремниевая нагрузка |
| • 20 г/л SiO ₂ | 60 °C NaOH мин. доза = 5 x кремниевая нагрузка |

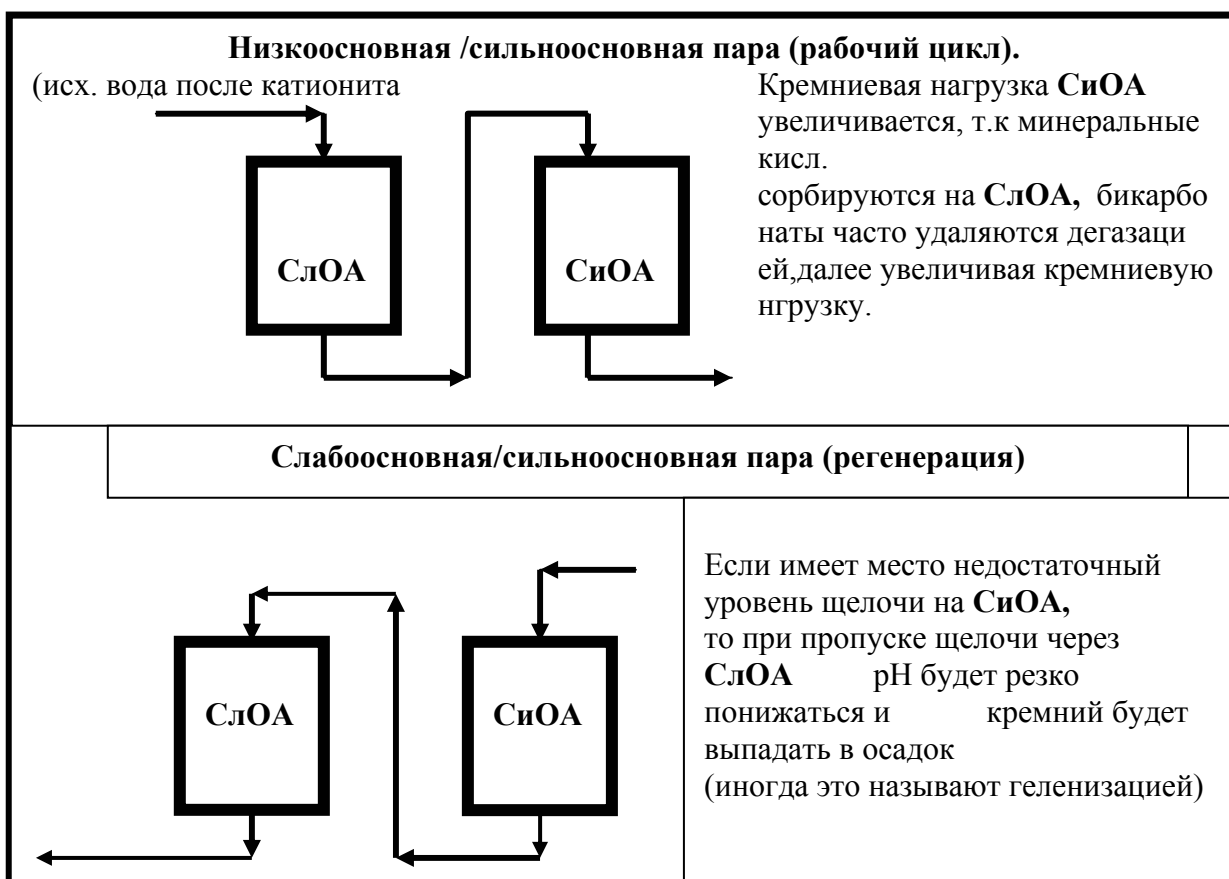
Например, если содержание кремния составляет 7г/л SiO₂ (3кг/cuft) при регенерации в условиях окружающей среды, тогда избежать загрязнения кремнием можно применяя минимальную дозу NaOH (6,6lb/cuft)

**Правила для наиболее низкого возможного уровня загрязнения кремнием на
сильноосновной анионообменной смоле.**

- Использовать избыток каустика
- Предоставить время для длительного контакта
- Использовать наиболее практически возможную высокую температуру каустика
- Использовать наиболее высокую практически возможную концентрацию щелочи
- Ограничить содержание натрия во входящем потоке менее 1 мг/л
- Ограничить нагрузку по кремнию на смолу.

Кремниевые осаднения в ионообменных системах.

Большинство используемых в США ионообменных систем довольно неэффективны. Избыток остаточной щелочи является неприятным «подарком» при расходовании регенеранта. pH сточных вод остается высоким и кремний остается в растворе. Это не так в случае использования низкоосновного анионита и сильноосновного анионита в паре. Щелочь в этом случае используется на 100% . Практика показывает, что если сбросить в дренаж первые 30% раствора щелочи после регенерации, то это позволяет предотвратить кремниевый осадок в низкоосновной смоле.



Несмотря на то, что есть только несколько документальных случаев кремниевого осадка на анионообменной смоле, все они обнаружены в системах с низкой щелочностью, следующие за дегазацией или линией умягчения. И снова связь между процентом щелочности и высокой растворимостью кремния является вполне сильной.

Растворимость кремния.

Увеличивается с:

- увеличением температуры
- увеличением pH
- увеличением натриевой щелочности

Уменьшается с:

- увеличением концентрации дивалентных ионов -частично, когда дивалентный катион связан с карбонатом или гидроксильной щелочностью
- увеличением осадка какой-нибудь соли

Литература:

1. Peter Meyers, Презентация на Международной водной конференции, Питтсбург, Октябрь 1999г.