

ИОННЫЙ ОБМЕН В ПУЛЬСАЦИОННОЙ КОЛОННЕ НЕПРЕРЫВНОГО ДЕЙСТВИЯ

© 2016

С.В. Натарева, доктор технических наук,
профессор кафедры «Машины и аппараты химических производств»
А.А. Быков, аспирант кафедры «Машины и аппараты химических производств»
Д.Е. Захаров, аспирант кафедры «Машины и аппараты химических производств»
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново (Россия)

Ключевые слова: ионный обмен; пульсационная колонна; математическая модель.

Аннотация: Предложено математическое описание процесса ионообменной очистки растворов от ионов тяжелых металлов в пульсационной колонне непрерывного действия с провальными тарелками КРИЗМ. При разработке математического описания использованы следующие допущения: ионит является монодисперсным и имеет сферическую форму, равновесие ионного обмена описывается уравнением Никольского, скорость процесса лимитируется как внутренней, так и внешней диффузией, ионит и раствор в аппарате движутся в противоположных направлениях, движение раствора происходит с эффектами продольного и радиального перемешивания. Для описания движения раствора в аппарате используется двухпараметрическая диффузионная модель. Для решения поставленной задачи применен интервально-итерационный подход, основанный на рациональном сочетании аналитических и численных методов теории массообменных процессов. На каждой тарелке принимаются постоянными кинетические и гидродинамические параметры процесса, уравнение равновесия Никольского заменяется уравнением касательной к нелинейной равновесной зависимости. Полученные уравнения позволяют рассчитать распределение концентрации раствора по высоте и радиусу слоя ионита на тарелке. Концентрации сорбируемого вещества в растворе и ионите, найденные на одной тарелке, становятся исходными для расчета вышележащей тарелки. Общая картина процесса ионного обмена для аппарата в целом определяется путем последовательного нахождения решений для всех тарелок. Установлена адекватность разработанной математической модели на примере очистки сточных вод от ионов никеля на катионите КУ-2-8 в пульсационной колонне непрерывного действия. Отклонение результатов расчета от экспериментальных данных не превышает 10 %. Разработанная математическая модель рекомендована для практического применения.

Улучшение показателей работы колонных ионообменных аппаратов с кипящим слоем ионита может быть достигнуто секционированием кипящего слоя тарелками различной конструкции [1]. Среди известных тарелок отметим провальные тарелки КРИЗМ [2], которые устанавливаются по высоте ионообменной колонны с чередованием направления лопаток (рис. 1), что обеспечивает интенсивное перемешивание ионита и раствора, предотвращает образование застойных зон, каналный и пристеночный эффекты. Высокая эффективность тарелок КРИЗМ обусловила широкое их применение в пульсационных колоннах, для расчета которых требуется обычно выполнение многократных вычислительных операций на ЭВМ [2]. Использование рационального сочетания аналитических и численных методов позволяет упростить исходную систему уравнений, уменьшить их размерность и получить искомое решение задачи с учетом различных нелинейных эффектов переноса [3–5]. В связи с этим создание математического описания и методики расчета ионного обмена в пульсационной колонне с провальными тарелками на основе совместного рассмотрения статики и кинетики процесса, а также особенностей движения раствора и ионита в аппарате имеет существенное значение.

Ионообменная колонна (рис. 1) представляет собой вертикальный цилиндрический корпус диаметром d_a с тарелками КРИЗМ, нумерацию N которых примем по высоте аппарата снизу вверх. Для построения математического описания выделим в данном аппарате i -ю тарелку. Ионит с заданным объемным расходом \bar{Q}

и начальной концентрацией сорбируемого иона $\bar{C}_{\text{ср.вх.}i}$ подается на i -ю тарелку сверху. Исходный раствор поступает на эту тарелку снизу вверх с объемным расходом Q и концентрацией $C_{\text{вх.}i}$, проходит через слой ионита высотой h и очищается до концентрации C_i , значение которой неизвестно. Отработанный ионит с неизвестным содержанием целевого компонента $\bar{C}_{\text{ср.}i}$ выводится через отверстия в тарелке на ниже расположенную тарелку. Согласно данным, приведенным в работе [2], на тарелке происходит интенсивное продольное и радиальное перемешивание ионита и раствора.

При разработке математического описания используем следующие допущения:

- 1) зерна ионита имеют сферическую форму;
- 2) ионообменное равновесие описывается нелинейным уравнением изотермы Никольского;
- 3) скорость процесса ионного обмена лимитируется как внешней, так и внутренней диффузией;
- 4) ионит и раствор движутся в противоположных направлениях;
- 5) структура потока раствора на тарелке описывается двухпараметрической диффузионной моделью с учетом эффектов продольного и радиального перемешивания;
- 6) направление движения раствора совпадает с направлением координаты Ox .

Математическое описание процесса ионного обмена на i -й тарелке включает следующие уравнения: уравнение материального баланса в общем виде:

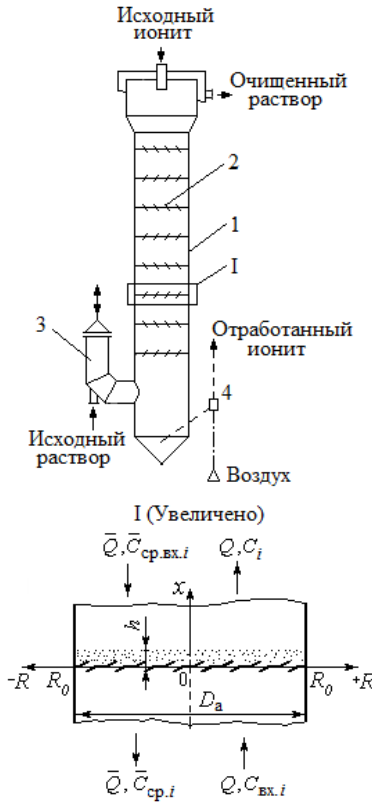


Рис. 1. Схема тарельчатой колонны:
1 – корпус, 2 – тарелка КРИЗМ,
3 – пульсационное устройство, 4 – эрлифт

$$Q(C_{\text{вх.}i} - C_i) = \bar{Q}(\bar{C}_{\text{ср.}i} - \bar{C}_{\text{ср.вх.}i}); \quad (1)$$

уравнение материального баланса по жидкой фазе:

$$\begin{aligned} \varepsilon v \frac{\partial C_i}{\partial x} - (1 - \varepsilon) w \frac{\partial \bar{C}_{\text{ср.}i}}{\partial x} - \varepsilon D_x \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} - \\ - \varepsilon D_r \left(\frac{\partial^2 C_i}{\partial R^2} + \frac{1}{R} \frac{\partial C_i}{\partial R} \right) = 0 \end{aligned}; \quad (2)$$

уравнение диффузии компонента в сферической частице:

$$\begin{aligned} w \frac{\partial \bar{C}_i(r, x)}{\partial x} = \bar{D}_{\text{эф}} \left[\frac{\partial \bar{C}_i^2(r, x)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \bar{C}_i(r, x)}{\partial r} \right], \\ 0 \leq r \leq r_0; \end{aligned} \quad (3)$$

граничные условия:

$$C_i|_{x=0} = C_{\text{вх.}i}(R); \quad (4)$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial x} \Big|_{x=h} = 0; \quad (5)$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial x} \Big|_{x=0} = 0; \quad (6)$$

$$C_i \Big|_{R=0} = C_{\text{вх.ц.}i}; \quad (7)$$

$$\bar{C}_i \Big|_{x=h} = \bar{C}_{\text{ср.}i} \Big|_{x=h} = \bar{C}_{\text{ср.вх.}i}; \quad (8)$$

$$\bar{D}_{\text{эф}} \frac{\partial \bar{C}_i}{\partial r} \Big|_{r=r_0} = \beta(C_i - C_{\text{гр.}i}); \quad (9)$$

$$\frac{\partial \bar{C}_i}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0; \quad (10)$$

уравнение связи между средней концентрацией сорбируемого иона в частице $\bar{C}_{\text{ср.}i}(x, R)$ и локальным ее значением $\bar{C}_i(x, R, r)$ на поверхности частицы:

$$w \frac{\partial \bar{C}_{\text{ср.}i}(x, R)}{\partial x} = 3 \frac{\bar{D}_{\text{эф}}}{r_0} \frac{\partial \bar{C}_i(x, R, r)}{\partial r} \Big|_{r=r_0}; \quad (11)$$

уравнение изотермы Никольского [6], которое в случае обмена двухвалентного иона на одновалентный имеет вид:

$$K_c = \frac{(C_{\text{вх}} - C_i^*)^2 \bar{C}_i^*}{(a_0 - \bar{C}_i^*)^2 C_i^*}, \quad (12)$$

где $C_{\text{вх.ц.}i} < C_{\text{вх.}i}(R) < C_{\text{вх.ст.}i}$;

a_0 – обменная емкость ионита, кг-экв/м³;

C и \bar{C} – концентрация целевого компонента в растворе и ионите соответственно, кг-экв/м³;

$C_{\text{вх.ц.}i}$ – концентрация раствора, входящего в центр i -й тарелки, кг-экв/м³;

$C_{\text{вх.ст.}i}$ – концентрация раствора, входящего на i -ю тарелку у стенки аппарата, кг-экв/м³;

C^* и \bar{C}^* – равновесные концентрации сорбируемого иона в растворе и ионите соответственно, кг-экв/м³;

D_x – коэффициент продольной диффузии раствора, м²/с;

D_r – коэффициент радиальной диффузии раствора, м²/с;

\bar{D} – коэффициент диффузии в ионите, м²/с;

K_c – константа обмена;

h – высота слоя ионита на тарелке, м;

Q – расход раствора, м³/с;

\bar{Q} – расход ионита, м³/с;

r – радиальная координата внутри частицы, м;

r_0 – радиус частицы, м;

R – радиальная координата внутри аппарата, м;

R_0 – радиус аппарата, м;

v – действительная скорость раствора, м/с;

w – действительная скорость ионита, м/с;

x – координата, м;

β – коэффициент массоотдачи в жидкой фазе, м/с;

ε – порозность;

индекс: вх – входящий, вых – выходящий, гр – граница, ср – средний, ст – стенка, ц – центр, эф – эффективный.

Для решения поставленной задачи используем интервально-итерационный подход, основанный на предположении о линейном изменении равновесных концентраций в твердой и жидкой фазах при адсорбции в пределах расчетного интервала, который примем равным слою ионита на тарелке [7]:

$$\bar{C}_i^* = mC_i^* + u, \quad (13)$$

$$u = \left[a_0 + \frac{(C_{\text{вх}} - C_{\text{вх},i})^2}{2K_c C_{\text{вх},i}} \right] \times \left[1 + \frac{1}{(C_{\text{вх}} - C_{\text{вх},i}) \sqrt{4K_c C_{\text{вх},i} a_0 + (C_{\text{вх}} - C_{\text{вх},i})^2}} \right] - \sqrt{\left[a_0 + \frac{(C_{\text{вх}} - C_{\text{вх},i})^2}{2K_c C_{\text{вх},i}} \right]^2 - a_0^2}$$

величина отрезка, который отсекает прямая на оси ординат, считая от начала координат;

$$m = (C_{\text{вх}}^2 - C_{\text{вх},i}^2) \times \left[-\frac{1}{2K_c C_{\text{вх},i}^2} + \frac{2K_c C_{\text{вх},i} a_0 + [C_{\text{вх}} - C_{\text{вх},i}]^2}{2K_c C_{\text{вх},i}^2 (C_{\text{вх}} - C_{\text{вх},i}) \sqrt{4K_c C_{\text{вх},i} a_0 + [C_{\text{вх}} - C_{\text{вх},i}]^2}} \right] -$$

угловой коэффициент.

Решение системы уравнений (3), (8)–(10), (13) может быть получено аналитическими методами по аналогии с решением известной задачи теплопроводности в сферической частице при граничных условиях третьего рода [8]:

$$\frac{\bar{C}_i^* - \bar{C}_i(r, x)}{\bar{C}_i^*} = \frac{r}{r_0} \frac{(\bar{C}_i^* - \bar{C}_{\text{вх},i})}{\bar{C}_i^*} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin \mu_n - \mu_n \cos \mu_n}{\mu_n - \sin \mu_n \cos \mu_n} \times \sin \left(\mu_n \frac{r}{r_0} \right) \exp \left(-\frac{\mu_n^2 \bar{D}_{\text{эф}} x}{r_0^2 w} \right), \quad (14)$$

где μ_n – корни трансцендентного уравнения:

$$\text{tg } \mu = -\frac{\mu}{Bi_m - 1}. \quad (15)$$

Введем в рассмотрение новые переменные и безразмерные величины:

$$N_i = \frac{C_{\text{вх},i} - C_i}{C_{\text{вх},i}}; \bar{N}_{\text{ср},i} = \frac{\bar{C}_i^* - \bar{C}_{\text{ср},i}}{\bar{C}_i^*};$$

$$\bar{N}_{\text{ср},\text{вх},i} = \frac{\bar{C}_i^* - \bar{C}_{\text{ср},\text{вх},i}}{\bar{C}_i^*}; \xi = \frac{r}{r_0}; \tau = \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon};$$

$$\zeta = \frac{\bar{C}_i^*}{C_{\text{вх},i}}; \gamma = \frac{D_r}{D_x}; \chi = \frac{h^2}{r_0^2}; X = \frac{x \sqrt{\bar{D}_{\text{эф}}}}{h \sqrt{D_x}}; \quad (16)$$

$$L = \frac{R \sqrt{\bar{D}_{\text{эф}}}}{h \sqrt{D_r}}; L_o = \frac{R_o \sqrt{\bar{D}_{\text{эф}}}}{h \sqrt{D_r}}; E = \frac{\sqrt{\bar{D}_{\text{эф}} D_x} h}{r_0^2 w};$$

$$V = \frac{vh}{\sqrt{\bar{D}_{\text{эф}} D_x}}; W = \frac{wh}{\sqrt{\bar{D}_{\text{эф}} D_x}}.$$

Подставим уравнение (11) в уравнение материального баланса (2), а затем запишем его и соответствующие ему краевые условия в новых переменных (16):

$$V \frac{\partial N_i(X, L)}{\partial X} - W \zeta \tau \frac{\partial \bar{N}_{\text{ср},i}(X, L)}{\partial X} - \frac{\partial^2 N_i(X, L)}{\partial X^2} - \gamma \left[\frac{\partial^2 N_i(X, L)}{\partial L^2} - \frac{1}{L} \frac{\partial N_i(X, L)}{\partial L} \right] = 0; \quad (17)$$

$$N_i(X, L)|_{X=0} = N_{\text{вх},i}; \quad (18)$$

$$\frac{\partial N_i(X, L)}{\partial X} \Big|_{X=\sqrt{\bar{D}_{\text{эф}}}/D_x} = 0; \quad (19)$$

$$N_i(X, L)|_{L=0} = N_{\text{вх},i}; \quad (20)$$

$$\frac{\partial N(X, L)}{\partial X} \Big|_{L=L_0} = 0; \quad (21)$$

$$W \frac{\partial \bar{N}_{\text{ср},i}(X, L)}{\partial X} = 3\chi \frac{\partial \bar{N}_i(X, L, \xi)}{\partial \xi} \Big|_{\xi=1}. \quad (22)$$

При большом времени пребывания ионита на тарелке $\tau_{\text{пр}}$ в условиях регулярного режима диффузии по аналогии с теплопроводностью [8] под знаком суммы в уравнении (14) можно ограничиться только первым слагаемым бесконечного ряда. С учетом этого подставим в правую часть уравнения (22) вместо $\bar{N}(X, L, \xi)$ соответствующее выражение из решения (14) и продифференцируем уравнение (22) по ξ . Затем полученное таким образом новое уравнение подставим в уравнение материального баланса (17), которое для i -й тарелки может быть записано так:

$$V \frac{\partial N_i(X, L)}{\partial X} + A_1 e^{-\mu_1^2 \xi X} - \frac{\partial^2 N_i(X, L)}{\partial X^2} - \gamma \left[\frac{\partial^2 N_i(X, L)}{\partial L^2} - \frac{1}{L} \frac{\partial N_i(X, L)}{\partial L} \right] = 0, \quad (23)$$

$$\text{где } A_1 = \frac{6\zeta_i \chi \tau \bar{N}_{\text{вх},i} (\sin \mu_1 - \mu_1 \cos \mu_1)^2}{\mu_1 (\mu_1 - \sin \mu_1 \cos \mu_1)}.$$

Приведем уравнение (23) к более удобному виду. Для этого произведем замену функции $N_i(X, L)$ на новую сначала по формуле:

$$N_i(X, L) = \theta_i(X, L)e^{-\mu_1^2 EX}, \quad (24)$$

а затем с учетом обозначений $a = V + 2\mu_1^2 E$ и $b = V\mu_1^2 E + \mu_1^4 E^2$ по формуле:

$$T_i(X, L) = \theta_i(X, L) - \frac{B_1}{b}. \quad (25)$$

В этом случае уравнение материального баланса (23) и соответствующие ему краевые условия (18)–(22) примут вид:

$$\gamma \left[\frac{\partial^2 T_i(X, L)}{\partial L^2} + \frac{1}{L} \frac{\partial T_i(X, L)}{\partial L} \right] = - \frac{\partial^2 T_i(X, L)}{\partial X^2} + a \frac{\partial T_i(X, L)}{\partial X} - b T_i(X, L); \quad (26)$$

$$T_i(X, L)|_{X=0} = T_{\text{вх.}i}(L); \quad (27)$$

$$\frac{\partial T_i(X, L)}{\partial X} \Big|_{X=\sqrt{\bar{D}_{\text{эф}}/D_x}} = 0; \quad (28)$$

$$T_i(X, L)|_{L=0} = T_{\text{вх.}i}; \quad (29)$$

$$\frac{\partial T_i(X, L)}{\partial X} \Big|_{\substack{X=0 \\ L=L_0}} = 0. \quad (30)$$

Для решения системы уравнений (26)–(30) был использован метод разделения переменных [9]. Найденное решение задачи запишем в прежних переменных:

$$\begin{aligned} \frac{C_i(x, R)}{C_{\text{вх.}i}} = &= 1 - e^{-\frac{\mu_1^2 \bar{D}_{\text{эф}} x}{R_0^2 w}} \left\{ \frac{A_1}{b} + \right. \\ &+ \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2 J_0 \left(\sigma_n \frac{R}{R_0} \right) \left[p_{1n} e^{-\sqrt{\frac{\bar{D}_{\text{эф}}}{D_x}} \left(p_{1n} - p_{2n} \frac{x}{h} \right)} - p_{2n} e^{-\sqrt{\frac{\bar{D}_{\text{эф}}}{D_x}} \left(p_{2n} - p_{1n} \frac{x}{h} \right)} \right]}{R_0^2 J_1^2(\sigma_n) \left[p_{1n} e^{-p_{1n} \sqrt{\frac{\bar{D}_{\text{эф}}}{D_x}}} - p_{2n} e^{-p_{2n} \sqrt{\frac{\bar{D}_{\text{эф}}}{D_x}}} \right]} \times \\ &\times \int_0^{R_0} R \left[\frac{C_{\text{вх.}i} - C_{\text{вх.}i}(R)}{C_{\text{вх.}i}} - \frac{A_1}{b} \right] J_0 \left(\sigma_n \frac{R}{R_0} \right) dR \left. \right\}. \end{aligned} \quad (31)$$

Уравнение (31) позволяет рассчитать распределение концентрации сорбируемого иона в жидкой фазе по

высоте кипящего слоя ионита и радиусу аппарата на i -й тарелке.

Для определения средней концентрации раствора по высоте аппарата воспользуемся следующей формулой:

$$C_{\text{ср.}i}(x) = \frac{2}{R_0^2} \int_0^{R_0} R C_i(x, R) dR. \quad (32)$$

Подставляя решение (31) в формулу (32) и произведя интегрирование в пределах от 0 до R_0 , получим:

$$\begin{aligned} \frac{C_{\text{ср.}i}(x)}{C_{\text{вх.}i}} = &= 1 - e^{-\frac{\mu_1^2 \bar{D}_{\text{эф}} x}{R_0^2 w}} \left\{ \frac{A_1}{b} + \right. \\ &+ \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4 \left[p_{1n} e^{-\sqrt{\frac{\bar{D}_{\text{эф}}}{D_x}} \left(p_{1n} - p_{2n} \frac{x}{h} \right)} - p_{2n} e^{-\sqrt{\frac{\bar{D}_{\text{эф}}}{D_x}} \left(p_{2n} - p_{1n} \frac{x}{h} \right)} \right]}{R_0^2 \sigma_n J_1(\sigma_n) \left[p_{1n} e^{-p_{1n} \sqrt{\frac{\bar{D}_{\text{эф}}}{D_x}}} - p_{2n} e^{-p_{2n} \sqrt{\frac{\bar{D}_{\text{эф}}}{D_x}}} \right]} \times \\ &\times \int_0^{R_0} R \left[\frac{C_{\text{вх.}i} - C_{\text{вх.}i}(R)}{C_{\text{вх.}i}} - \frac{A_1}{b} \right] J_0 \left(\sigma_n \frac{R}{R_0} \right) dR \left. \right\}. \end{aligned} \quad (33)$$

Уравнение (33) позволяет рассчитать распределение средней концентрации раствора по высоте слоя ионита, расположенного на i -й тарелке.

Общая картина полей концентрации раствора в продольном и радиальном направлениях для аппарата в целом может быть получена в результате последовательного решения систем уравнений, аналогичных (1)–(12), составленных для всех тарелок аппарата. При этом концентрации сорбируемого вещества в растворе и ионите, найденные на тарелке, становятся исходными для расчета вышележащей тарелки.

Входящий в уравнение (9) коэффициент массоотдачи в жидкой фазе β может быть найден по выражению, полученному на основе модели одномерного капиллярного течения [10]:

$$Sh = \frac{\beta d_r}{D} = -\frac{1}{2x_{\pm}} \ln \left[8 \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{G_n}{\lambda_n^2} \right) \exp(-x_{\pm} \lambda_n^2) \right], \quad (34)$$

где $x_{\pm} = 2h/(d_r Re' Sc)$ – безразмерная продольная координата;

$Re' = v_{\text{от}} d_r / \nu$ – число Рейнольдса;

$d_r = 0,423 \varepsilon^{1,25} d_3 / (1 - \varepsilon)$ – гидравлический диаметр самого узкого сечения каналов слоя;

$Sc = \nu / D$ – число Шмидта;

D – коэффициент диффузии сорбируемого иона в растворе, $\text{м}^2/\text{с}$;

ν – кинематический коэффициент вязкости раствора, $\text{м}^2/\text{с}$;

d_3 – диаметр зерна, м ;

G_k, λ_k – постоянные и собственные значения ряда, определяемые по формулам:

$$\lambda_k = 4k + 8/3; \tag{35}$$

$$G_k = 1,01276 \lambda_k^{-1/3}, k = 0, 1, 2 \dots$$

В качестве определяющей скорости в Re' используется скорость относительного движения жидкой и твердой фаз $v_{от}$. Поскольку на тарелке имеет место противоточное движение фаз, то модуль вектора относительной скорости может быть найден по следующей формуле:

$$v_{от} = v_s + w_m, \tag{36}$$

где $v_s = v_n / f$ – скорость движения раствора в самом узком сечении каналов слоя;

$w_m = w_n / (1 - f)$ – скорость движения ионита;

v_n и w_n – скорость движения раствора и ионита, отнесенная к поперечному сечению аппарата, м/с;

$f = 0,95 \varepsilon^{1,75}$ – коэффициент минимального живого сечения каналов.

Величину доли свободного объема ε рассчитывали по уравнению [11]:

$$\varepsilon = 1,54 Re_3^{0,64} Ar^{-0,184}, \tag{37}$$

где $Re_3 = v_n d_3 / \nu$ – число Рейнольдса для зерна;

$Ar = d_3 (\bar{\rho} - \rho) g / (\nu^2 \rho)$ – число Архимеда;

d_3 – диаметр зерна катионита, м;

$\bar{\rho}$ и ρ – плотность катионита и раствора соответственно, кг/м³;

g – ускорение свободного падения, м/с².

Коэффициент продольной диффузии жидкой фазы в аппарате с кипящим слоем ионита находили из следующего выражения [12]:

$$\frac{\varepsilon Bo}{\alpha} = 0,2 + 0,011 Re_3^{0,48}, \tag{38}$$

где $\alpha = \frac{Re_{кр}}{Re_3}$;

$Re_{кр}$ – критическое значение числа Рейнольдса, определяемое из уравнения [13]:

$$Re_{кр} = \frac{Ar}{1400 + 5,22 \sqrt{Ar}}. \tag{39}$$

Коэффициент радиальной диффузии в жидкой фазе находили из уравнения [14]:

$$D_r = \frac{3}{16} \frac{v_n}{\varepsilon} d_3. \tag{40}$$

Для проверки адекватности разработанного математического описания реальному процессу были использованы экспериментальные данные [15] по очистке сточных вод от никеля на катионите КУ-2-8 (Н-форма) в пульсационной колонне диаметром d_a 0,2 м с 20 провальными тарелками типа КРИЗМ с проходным сечением 10–15 %. Показатели работы колонны представ-

лены в таблице 1. Физико-химические характеристики ионообменной системы $Ni^{2+}-H^+$, использованные в расчетах, имели следующие значения [16–21]: обменная емкость ионита a_0 – 1,16 кг-экв/м³; средний диаметр зерна ионита d_3 – $8 \cdot 10^{-4}$ м; плотность катионита в Н-форме $\bar{\rho}$ – 1180 кг/м³; коэффициент диффузии ионов никеля в катионите $\bar{D}_{эф}$ – $3 \cdot 10^{-11}$ м²/с; константа обмена K_c – 0,9; плотность раствора ρ – 1000 кг/м³; коэффициент диффузии ионов никеля в растворе D – $8,6 \cdot 10^{-10}$ м²/с. Шаг расчета по высоте аппарата Δx принимали равным высоте слоя катионита на тарелке, а по радиусу аппарата ΔR – 0,01 м.

Найденные в результате расчета параметры математического описания ионообменного процесса приведены в таблице 1.

Таблица 1. Ионный обмен $Ni^{2+}-H^+$ в пульсационной колонне [15]

Наименование показателя	Величина показателя	
	Опыт 1	Опыт 2
$Q \cdot 10^4, \text{ м}^3/\text{с}$	3,492	2,906
$\bar{Q} \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{с}$	0,611	1,745
$C_{вх} \cdot 10^3, \text{ кг-экв}/\text{м}^3 (N=0)$	1,87	1,87
$d_a, \text{ м}$	0,2	0,2
$h \cdot 10^2, \text{ м}$	3,63	9,66
ε	0,64	0,61
$D_x \cdot 10^4, \text{ м}^2/\text{с}$	2,12	1,42
$D_r \cdot 10^6, \text{ м}^2/\text{с}$	8,10	7,42
$\beta \cdot 10^5, \text{ м}/\text{с}$	5,48	4,32

На рис. 2 показаны экспериментальные и расчетные данные по распределению концентрации ионов никеля в растворе на выходе его из каждой тарелки, сравнение которых показывает их удовлетворительную сходимость при относительной величине погрешности не более 10 %.

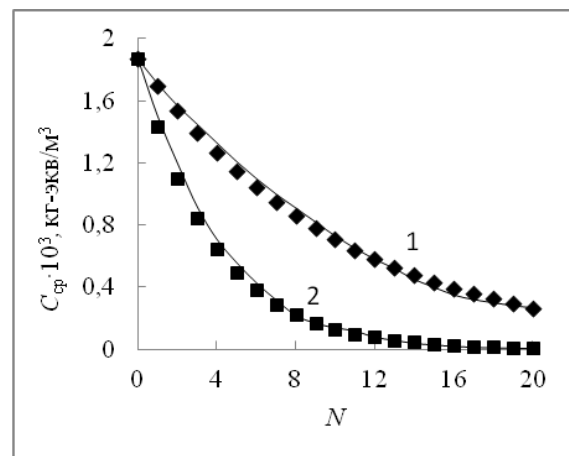


Рис. 2. Распределение средней концентрации ионов Ni^{2+} в растворе по высоте аппарата: 1 – опыт 1; 2 – опыт 2; точки – экспериментальные данные [15]; линия – расчетная кривая

На рис. 3 представлены расчетные распределения концентрации ионов Ni^{2+} в растворе по радиусу аппарата на выходе раствора из 3 и 15 тарелок, из которых видно, что в центре аппарата раствор очищается лучше, чем у его стенки.

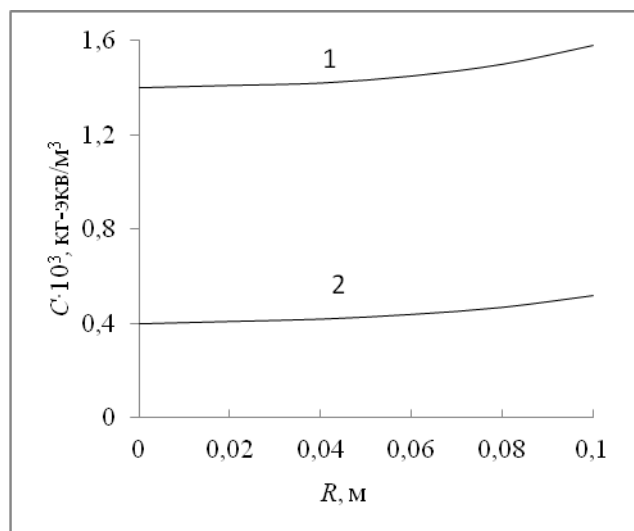


Рис. 3. Распределение концентрации ионов Ni^{2+} в растворе по радиусу аппарата (опыт 1):
1 – $N=3$; 2 – $N=15$

Для описания процесса ионного обмена в пульсационной колонне с провальными тарелками КРИЗМ предложено математическое описание, учитывающее нелинейность равновесной зависимости, смешано-диффузионную кинетику обмена ионов, продольное и радиальное перемешивание раствора на тарелке. Удовлетворительное совпадение результатов расчета с экспериментальными данными по ионообменной очистке сточных вод от ионов никеля на катионите КУ-2-8, заимствованными из литературы [15], позволило рекомендовать разработанную математическую модель для практического применения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Расчеты аппаратов кипящего слоя: справочник / под ред. И.П. Мухленова, Б.С. Сажина, В.Ф. Фролова. Л.: Химия, 1986. 352 с.
2. Карпачева С.М., Рябчиков Б.Е. Пульсационная аппаратура в химической технологии. М.: Химия, 1983. 224 с.
3. Романков П.Г., Фролов В.Ф. Массообменные процессы химической технологии (системы с дисперсной твердой фазой). Л.: Химия, 1990. 384 с.
4. Волжинский А.И., Константинов В.А. Регенерация ионитов. Теория процесса и расчет аппаратов. Л.: Химия, 1990. 240 с.
5. Рудобашта С.П., Карташов Э.М. Диффузия в химико-технологических процессах. М.: КолосС, 2009. 478 с.
6. Иванов В.А., Карпюк Е.А. Некоторые аспекты термодинамики ионного обмена // Сорбционные и хроматографические процессы. 2015. Т. 15. № 1. С. 19–34.

7. Натареев С.В., Дубкова А.Е., Никифорова Т.Е., Натареев О.С., Быков А.А. Ионообменное извлечение ионов двухвалентных металлов в тарельчатой колонне со взвешенным слоем катионита // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2015. Т. 58. № 1. С. 75–80.
8. Лыков А.В. Теория теплопроводности. М.: Высш. шк., 1967. 400 с.
9. Зайцев В.Ф., Полянин А.Д. Метод разделения переменных в математической физике. СПб.: Книжный дом, 2009. 92 с.
10. Кишиневский М.Х., Корниенко Т.С., Кармаев В.Н. Определение коэффициентов массоотдачи в каналах пористых сред // Термодинамика необратимых процессов и ее применение : сб. трудов. Ч. 1. Черновцы, 1984. С. 137–138.
11. Крамович В.Ф., Комаровский А.А. Кинетика массопередачи при ионообмене в кипящем слое ионита // Гидродинамика, тепло- и массообмен в псевдооживленном слое : сб. трудов. Иваново, 1971. С. 127–130.
12. Chung S.F., New C.Y. Longitudinal Dispersion of liquid flowing through fixed and fluidized beds // AIChE Journal. 1968. Vol. 14. № 6. P. 857–866.
13. Аэров М.Э., Тодес О.М. Гидравлические и тепловые основы работы аппаратов со стационарным и кипящим зернистым слоем. Л.: Химия, 1968. 512 с.
14. Saffman P.G. A theory of dispersion in a porous medium // Journal of Fluid Mechanics. 1959. Vol. 6. № 3. P. 321–439.
15. Дьяков В.С., Михеев Л.К., Бродецкий О.А. Очистка сбросовых вод от никеля на пульсационной сорбционной колонне // Цветные металлы. 1975. № 9. С. 30–32.
16. Аширов А. Ионообменная очистка сточных вод, растворов и газов. Л.: Химия, 1983. 295 с.
17. Богатырев В.Л. Иониты в смешанном слое. Л.: Химия, 1968. 212 с.
18. Галкина Н.К., Соколова Л.П., Смурова Е.С., Скорняков В.В. Расчет процесса сорбции и регенерации катионита КУ-2×8 при очистке кислых сточных вод заводов обработки цветных металлов // Теория и практика сорбционных процессов. 1981. № 14. С. 82–86.
19. Шамсиев С.М., Шакиров Д. Расчет статистики обмена сорбции компонентов сбросных растворов // Узбекский химический журнал. 1975. № 1. С. 73–75.
20. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 648 с.
21. Новый справочник химика и технолога. Электродные процессы. Химическая кинетика и диффузия. Коллоидная химия. СПб.: Проффессионал, 2004. 838 с.

REFERENCES

1. Mukhlenov I.P., Sazhin B.S., Frolov V.F., eds. *Rascheti apparatov kipiyashchego sloya* [Calculations of fluidized bed devices]. Leningrad, Khimiya Publ., 1986. 352 p.
2. Karpacheva S.M., Ryabchikov B.E. *Pulsatsionnaya apparatura v khimicheskoy tekhnologii* [Pulsed equipment in chemical engineering]. Moscow, Khimiya Publ., 1983. 224 p.

3. Romankov P.G., Frolov V.F. *Massoobmennyye protsessy khimicheskoy tekhnologii (sistemy s dispersnoy tverдой fazoy)* [Mass-exchanging processes of chemical engineering (systems with dispersed solid phases)]. Leningrad, Khimiya Publ., 1990. 384 p.
4. Volzhinsky A.I., Konstantinov V.A. *Regeneratsiya ionitov. Teoriya protsessa i raschet apparatov* [Ionites regeneration. Theory of the process and devices calculation]. Leningrad, Khimiya Publ., 1990. 240 p.
5. Rudobashta S.P., Kartashov E.M. *Diffuziya v khimiko-tekhnologicheskikh protsessakh* [Diffusion in chemical-engineering processes]. Moscow, KolosS Publ., 2009. 478 p.
6. Ivanov V.A., Karpyuk E.A. Some aspects of thermodynamics of ion exchange. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2015, vol. 15, no. 1, pp. 19–34.
7. Natareev S.V., Dubkova A.E., Nikiforova T.E., Natareev O.S., Bykov A.A. Ion-exchange extraction of ions of bivalent metals in plate column with suspended layer of cation exchanger. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Seriya Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya*, 2015, vol. 58, no. 1, pp. 75–80.
8. Lykov A.V. *Teoriya teploprovodnosti* [Theory of thermal conductivity]. Moscow, Vysshaya skola Publ., 1967. 400 p.
9. Zaytsev V.F., Polyanin A.D. *Metod razdeleniya peremennykh v matematicheskoy fizike* [Variables separation method in mathematical physics]. St. Petersburg, Knizhny dom Publ., 2009. 92 p.
10. Kishinevsky M.Kh., Kornienko T.S., Karmaev V.N. Determination of mass transfer coefficient in porous media canals. *Sbornik trudov "Termodinamika neobratimyykh protsessov i ee primeneniye"*. Chernovtsy, 1984, part 1, pp. 137–138.
11. Kramovich V.F., Komarovskiy A.A. Mass transfer kinetics during ion exchange in ionite fluid bed. *Sbornik trudov "Gidrodinamika, teplo- i massoobmen v psevdoozhizhennom sloe"*. Ivanovo, 1971, pp. 127–130.
12. Chung S.F., New C.Y. Longitudinal Dispersion of liquid flowing through fixed and fluidized beds. *AIChE Journal*, 1968, vol. 14, no. 6, pp. 857–866.
13. Aerov M.E., Todes O.M. *Gidravlicheskie i teplovye osnovy raboty apparatov so statsionarnym i kipyashchim zernistym sloem* [Hydraulic and thermal principles of work of devices with fixed and fluid granular bed]. Leningrad, Khimiya Publ., 1968. 512 p.
14. Saffman P.G. A theory of dispersion in a porous medium. *Journal of Fluid Mechanics*, 1959, vol. 6, no. 3, pp. 321–439.
15. D'ykov V.S., Mikheev L.K., Brodetskii O.A. Removal of Nickel from Waste Waters in a Pulsating Sorption Column. *Tsvetnye Metally*, 1975, no. 9, pp. 30–32.
16. Ashirov A. *Ionoobmennaya ochistka strochnykh vod, rastvorov i gazov* [Ion-exchange purification of waste water, solutions and gases]. Leningrad, Khimiya Publ., 1983. 295 p.
17. Bogatyrev V.L. *Ionity v smeshannom sloe* [Ionites in mixed bed]. Leningrad, Khimiya Publ., 1968. 212 p.
18. Galkina N.K., Sokolova L.P., Smurova E.S., Skorniyakov V.V. Calculation of the process of KU-2 cationite sorption and regeneration when purifying acid wastewater of non-ferrous metal processing plants. *Teoriya i praktika sorbtsionnykh protsessov*, 1981, no. 14, pp. 82–86.
19. Shamsiev S.M., Shakirov D. Calculation of statics of exchange of waste solution components sorption. *Uzbekskiy khimicheskii zhurnal*, 1975, no. 1, pp. 73–75.
20. Robinson R.A., Stokes R.H. *Rastvory elektrolitov* [Electrolyte solutions]. Moscow, Izdatelstvo inostrannoy literatury Publ., 1963. 648 p.
21. *Novy spravochnik khimika i tekhnologa. Elektrodnyye protsessy. Khimicheskaya kinetika i diffuziya. Kolloidnaya khimiya* [New directory for chemist and technologist. Electrode processes. Chemical kinetics and diffusion. Colloid chemistry]. St. Petersburg, Professional Publ., 2004. 838 p.

ION EXCHANGE IN CONTINUOUS PULSED COLUMN

© 2016

S.V. Natareev, Doctor of Sciences (Engineering), professor of Chair "Machines and devices of chemical industry"

A.A. Bykov, postgraduate student of Chair "Machines and devices of chemical industry"

D.E. Zakharov, postgraduate student of Chair "Machines and devices of chemical industry"

Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo (Russia)

Keywords: ion exchange; pulsed column; mathematical model.

Abstract: The authors suggest a mathematical description of the process of ion-exchange purification of solutions from heavy metal ions using the continuous pulsed column with KRIZM perforated trays. While developing mathematical description, the following assumptions are used: the ionite is monodisperse and has a spherical shape, the ion exchange equilibrium is described by Nikolsky equation, the velocity of the process is limited by both internal and external diffusion, the ionite and the solution in the device move in opposite directions, the solution moves with the effects of longitudinal and radial mixing. The two-parameter diffusion model is used to describe the solution movement in the device. To solve the task, the authors applied the interval-iterative approach based on a reasonable combination of analytical and numerical methods of the theory of mass-exchanging processes. The kinetic and hydrodynamic parameters of the process are constants on each tray; the equilibrium equation of Nikolsky is replaced with the equation of the tangent to the nonlinear equilibrium dependence. The obtained equations allow calculating the distribution of the solution concentration throughout the height and the radius of the ionite bed on the tray. The sorbate concentrations in the solution and ionite found on one tray become the input data for the calculation of the overlying tray. The general picture of the ion exchange process for the whole device is determined by the successive finding of solutions for all trays. The authors determined the validity of the mathematical model on the example of the waste water purification from nickel ions on the KU-2-8 cationite in the continuous pulsed column. The deviation of the calculated results from the experimental data does not exceed 10 %. The elaborated mathematical model is recommended for practical application.