

ИОНООБМЕННАЯ ОЧИСТКА ВОДЫ В АППАРАТЕ С ПРЯМОТОЧНЫМ ДВИЖЕНИЕМ ИОНИТА И РАСТВОРА

Натареев С.В., Ларина А.И.

Натареев Сергей Валентинович, Ларина Анастасия Игоревна
Ивановский государственный химико-технологический университет,
г. Иваново, Россия. 153000, Ивановская область, г. Иваново, пр. Шереметевский, 7.
E-mail: natoret@mail.ru, nastyushka300495@yandex.ru

Предложено математическое описание процесса ионного обмена в прямоточном аппарате с плотным движущимся слоем ионита с учетом изменения концентрации раствора на входе в аппарат. Математическое описание включает в себя следующие уравнения: уравнение материального баланса по раствору, уравнение изотермы ионного обмена, уравнение кинетики диффузии, начальные и граничные условия. Для решения поставленной задачи использовали интервально-итерационный метод. Проведены экспериментальные исследования сорбции ионов меди в аппарате, в результате которых найдены выходные кривые ионного обмена. Сопоставление экспериментальных и расчетных данных позволило сделать вывод об их удовлетворительной сходимости.

Ключевые слова: аппарат с прямоточным движением ионита и раствора, математическая модель, сорбция ионов меди

ION EXCHANGE WATER PURIFICATION IN A DEVICE WITH DIRECT FLOW OF IONITE AND SOLUTION

Natareev S.V., Larina A.I.

Natareev Sergey Valentinovich, Larina Anastasia Igorevna
Ivanovo State University of Chemical Technology,
Ivanovo, Russia. 153000, Ivanovo region, Ivanovo, Sheremetevsky ave., 7.
E-mail: natoret@mail.ru, nastyushka300495@yandex.ru

A mathematical description of the ion exchange process in a ramjet apparatus with a dense moving ionite layer, taking into account the change in the concentration of the solution at the entrance to the apparatus, is proposed. The mathematical description includes the following equations: equation of material balance in solution, equation of ion exchange isotherm, equation of diffusion kinetics, initial and boundary conditions. To solve the problem, an interval iteration method was used. Experimental studies of the sorption of copper ions in the apparatus have been carried out. The output curves of ion exchange in the device have been found. Comparison of experimental and calculated data allowed us to conclude that their satisfactory convergence.

Keywords: apparatus with direct-flow motion of ionite and solution, mathematical model, sorption of copper ions

Рассмотрение всего многообразия аппаратов, применяемых для проведения ионообменных процессов в промышленности, позволяет сделать вывод о том, что каждый из них обладает определенными достоинствами и недостатками. Традиционно их разделяют на аппараты периодического и непрерывного действия. Принято считать, что аппараты непрерывного действия являются более эффективными по сравнению с аппаратами периодического действия [1-3]. Например, в аппара-

те с плотным движущимся слоем ионита нет зон «неработающим» ионитом и в процессе ионного обмена участвует одновременно вся масса ионита. В непрерывно действующие аппараты загружают ионит в 2-15 раз меньше, чем, например, традиционные ионитовые фильтры. При работе аппаратов непрерывного действия необходимо строго соблюдать расходы ионита и раствора. При этом раствор должен иметь постоянную концентрацию сорбируемого компонента, что не всегда соблюда-

ется в промышленных условиях. Поэтому важно проведение исследований по изучению работы аппаратов непрерывного действия в условиях изменяющейся концентрации раствора с целью организации эффективного регулирования режима их работы и предотвращения аварийной ситуации.

В работе предложено математическое описание процесса ионного обмена в прямоточном аппарате с плотным движущимся слоем ионита в условиях линейного изменения концентрации раствора, поступающего на очистку. Схема работы аппарата показана на рис. 1. Исходный раствор и отрегенированный ионит подаются в верхнюю часть аппарата. При их движении сверху вниз происходит процесс ионного обмена. Очищенная вода и отработанный ионит удаляются в нижней части аппарата. Сформулируем основные допущения, которые будем использовать при построении математической модели: 1) ионообменное равновесие описывается нелинейным уравнением изотермы Ленгмюра; 2) скорость процесса ионно-

го обмена лимитируется как внешней, так и внутренней диффузией; 3) структура потоков раствора и ионита описывается моделью идеального вытеснения; 4) направление движения потоков раствора и ионита совпадают с направлением оси Ox .

Примем обозначения: a_0 – обменная емкость ионита, кмоль–экв/м³; b – действительное число кмоль–экв/(м³·с); C – концентрация раствора, кмоль–экв/м³; \bar{C} – концентрация сорбируемого вещества в ионите, кмоль–экв/м³; \bar{D} – коэффициент диффузии сорбируемого вещества в ионите, м²/с; k – константа изотермы адсорбции Ленгмюра; v – скорость раствора, м/с; w – скорость ионита, м/с; r – координата по радиусу частицы ионита, м; r_0 – радиус частицы ионита, м; x – координата, м; β – коэффициент массоотдачи в растворе, м/с; ε – порозность; τ – время, с; индексы: 0 – начальный; вх – входящий, гр – граничный; ср – средний, р – равновесный.

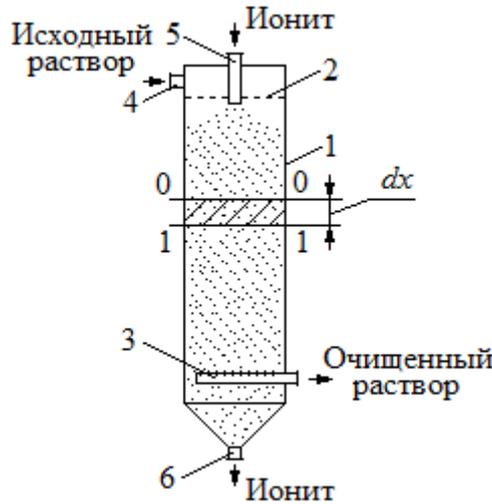


Рис. 1. Схема работы аппарата:

- 1 – корпус, 2 – водораспределительная решетка, 3 – дренажная система, 4 – штуцер для ввода раствора, 5 –штуцер для ввода ионита, 6 – штуцер для вывода отработанного ионита

Fig. 1. Scheme of operation of the device:

- 1 – housing, 2 – water distribution grid, 3 – drainage system, 4 – fitting for introducing solution, 5 – fitting for introducing ion exchanger, 6 – fitting for removing spent ion exchanger

В математическое описание процесса ионного обмена входят следующие уравнения.

Уравнение изотермы сорбции Ленгмюра:

$$\bar{C}_p = a_0 \frac{kC_p}{1-kC_p}. \quad (1)$$

Уравнение материального баланса по раствору:

$$\varepsilon \frac{\partial C}{\partial \tau} + \varepsilon v \frac{\partial C}{\partial x} + (1 - \varepsilon)w \frac{\partial \bar{C}_{cp}}{\partial x} = 0, \quad (2)$$

Уравнения диффузии для сферической частицы:

$$w \frac{\partial \bar{C}}{\partial x} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \bar{D} \frac{\partial \bar{C}}{\partial r} \right), 0 \leq r \leq r_0; \quad (3)$$

Начальное и граничные условия:

$$C_{\tau=0} = C_0; \quad (4)$$

$$C_{x=0} = C_{вх} + b\tau; \quad (5)$$

$$\bar{C}_{x=0} = \bar{C}_{ср} \quad x=0 = \bar{C}_{ср.вх}; \quad (6)$$

$$\bar{D} \frac{\partial \bar{C}}{\partial r} \Big|_{r=r_0} = \beta(C - C_{гр}); \quad (7)$$

$$\frac{\partial \bar{C}_i}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0; \quad (8)$$

Уравнение связи между средней концентрацией сорбируемого иона в частице $\bar{C}_{cp}(x)$ и локальным её значением на поверхности частицы $\bar{C}(x, r_0)$:

$$w \frac{\partial \bar{c}_{cp}}{\partial x} = 3 \frac{\bar{D}}{r_0} \frac{\partial \bar{c}}{\partial r} \quad r=r_0. \quad (9)$$

Для решения задачи будем использовать метод интервально-итерационного анализа [4]. В соответствии с данным методом разобьем слой ионита на ряд слоев небольшой высоты Δx_i и время всего процесса представим рядом последовательно соединенных малых временных интервалов $\Delta \tau_j$. В пределах Δx_i и $\Delta \tau_j$ предполагаем постоянство кинетических параметров процесса и линейность изотермы сорбции. Уравнение (1) заменяем линейным уравнением касательной в точке с координатами $(C_{p,i,j}, \bar{C}_{p,i,j})$:

$$\bar{C}_{p,i,j} \quad r=r_0 = m C_{p,i,j} + d, \quad (10)$$

где m и d – коэффициенты: $m = a_0 k / (1 + k C_{p,i,j})^2$, $d = a_0 k^2 C_{p,i,j}^2 / (1 + k C_{p,i,j})^2$.

В пределах Δx_i и $\Delta \tau_j$ может быть использовано аналитическое решение уравнения диффузии (3) при условиях (6) – (8) [4]:

$$\frac{\bar{C}_{p,i,j} - \bar{C}_{i,j}(r, x)}{\bar{C}_{p,i,j} - \bar{C}_{cp,wx,i,j}} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2(\sin \mu_n - \mu_n \cos \mu_n) r_0 \sin(\mu_n \frac{r}{r_0})}{\mu_n - \sin \mu_n \cos \mu_n} \frac{e^{-\mu_n^2 \frac{\bar{D} x}{r_0^2 w}}}{\mu_n r}, \quad (11)$$

где μ_n – корни характеристического уравнения:

$$\operatorname{tg} \mu = -\frac{\mu}{\operatorname{Bi} - 1}. \quad (12)$$

Здесь $\operatorname{Bi} = \frac{\beta r_0}{m \bar{D}}$ – число Био.

С целью упрощения записи опустим в уравнениях индексы i и j и введем новые переменные и безразмерные величины:

$$N_L = \frac{N_{L \quad Fo=0}}{s} - \frac{1}{s^2} \sum_{n=1}^{\infty} A_n e^{-\mu_n^2 z} - \left[\frac{N_{L \quad Fo=0}}{s} + \frac{M}{s^2} + \frac{1}{s} \sum_{n=1}^{\infty} A_n \right] e^{-\frac{pz}{\gamma}}. \quad (20)$$

Пользуясь таблицами [5] найдем оригинал для функции $N_L(z, s)$, который запишем в следующем виде:

$$N_{i,j}(x, \tau)$$

$$\text{где } N_{i,j}(x, \tau) = \frac{c(x, \tau)}{C_{вх,i,j}}, \quad N_{0,i,j}(x, \tau) = \frac{c}{C_{вх,i,j}}. \quad (21)$$

Сопряжение аналогичных решений для всех небольших слоев ионита и временных интервалов позволяет определить общую картину распределения концентрации раствора по высоте аппарата. Разработанная математическая модель была использована для расчета процессов ионообменной сорбции в системе катионит КУ-2-8 (Н-форма) – раствор CuSO_4 , которые проводили в лабораторном аппарате.

В таблице приведены характеристики аппарата и режимы его работы: высота слоя катионита H , диаметр аппарата D_a , концентрация раствора на входе в аппарат $C_{вх}$, расходы раствора Q и ионита \bar{Q} .

$$N = \frac{C_{вх} - C}{C_{вх}}; \quad N_0 = \frac{C_{вх} - C_0}{C_{вх}}; \quad \bar{N} = \frac{\bar{c}_p - \bar{c}}{\bar{c}_p}; \quad \bar{N}_{cp} = \frac{\bar{c}_p - \bar{c}_{cp}}{\bar{c}_p}; \quad \bar{N}_{cp,wx} = \frac{\bar{c}_p - \bar{c}_{cp,wx}}{\bar{c}_p}; \quad \gamma = \frac{v}{w}; \quad Fo = \frac{\bar{D} \tau}{r_0^2}; \quad z = \frac{\bar{D} x}{r_0^2 w}; \quad \xi = \frac{r}{r_0}; \quad M = \frac{\operatorname{br}_0^2}{C_{вх} \bar{D}}. \quad (13)$$

Преобразуем уравнение материального баланса (2). Решение (11) подставим в уравнение (9) и продифференцируем его по r . Полученное выражение подставим в уравнение материального баланса (2), которое в новых переменных запишется так

$$\frac{\partial N}{\partial Fo} + \gamma \frac{\partial N}{\partial z} - \sum_{n=1}^{\infty} A_n e^{-\mu_n^2 z} = 0, \quad (14)$$

$$\text{где } A_n = \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \frac{\bar{c}_p}{C_p} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6 \bar{N}_{cp,wx} (\sin \mu_n - \mu_n \cos \mu_n)^2}{\mu_n (\mu_n - \sin \mu_n \cos \mu_n)}.$$

Начальное и граничное условия в новых переменных примут вид:

$$N_{\quad Fo=0} = N_0; \quad (15)$$

$$N_{\quad z=0} = -M Fo. \quad (16)$$

Для решения задачи используем метод интегрального преобразования Лапласа [5]. Применим к уравнениям (14) – (16) преобразование Лапласа по переменной Fo . Получаем

$$s N_L - N_{\quad Fo=0} + \gamma \frac{\partial N_L}{\partial z} - \frac{1}{s} \sum_{n=1}^{\infty} A_n e^{-\mu_n^2 z} = 0. \quad (17)$$

Начальное и граничное условия в новых переменных примут вид:

$$N_L_{\quad Fo=0} = \frac{N_0}{s}; \quad (18)$$

$$N_L_{\quad z=0} = -\frac{M}{s^2}. \quad (19)$$

Решение системы уравнений (17) – (19) в области изображений имеет вид:

Здесь же представлены физико-химические параметры процессов.

Коэффициент массоотдачи в растворе определяли по критериальному уравнению [6]

$$Nu = 0,8 \sqrt[3]{Pr \sqrt{Re}}, \quad (22)$$

где $Nu = \beta d_3 / D$ – критерий Нуссельта; $Pr = v / D$ – критерий Прандтля; $Re = (v - w) d_3 / \nu$; D – коэффициент диффузии в растворе, $\text{м}^2/\text{с}$; d_3 – диаметр зерна ионита, м ; ν – кинематический коэффициент вязкости, $\text{м}^2/\text{с}$. Для расчета коэффициента внутренней диффузии использовали уравнение, предложенное Константиновым В.А. [7]:

$$\bar{D} = a C^q + p. \quad (23)$$

где a , q и p – коэффициенты.

Из анализа экспериментальных данных процесса ионного обмена $\text{Cu}^{2+} - \text{H}^+$ на катионите LewatitS-100 (аналог катионита КУ-2-8) [8] найдены значения коэффициентов, входящих в уравнение (23): $a = 5 \cdot 10^{-10}$; $q = 1,5$ и $p = 1,5 \cdot 10^{-11}$.

Основные характеристики работы аппарата
Table 1. Main characteristics of the device

Наименование показателя	Значение показателя	
	$C_{вх}$, кмоль-экв/м ³	0,05
$\bar{Q} \cdot 10^7$, м ³ /с	1,4	2
$Q \cdot 10^6$, м ³ /с	5,2	
H , м	0,15	
D_a , м	0,035	
a_0 , кмоль-экв/м ³	1,6	
$b \cdot 10^5$, кмоль-экв/(м ³ ·с)	1,7	1,9
k	320 [6]	
ε	0,4	
$r_0 \cdot 10^4$, м	2,6	
$\beta \cdot 10^5$, м/с	1,6	1,7
Δx , м	0,01	
$\Delta \tau$, с	10	

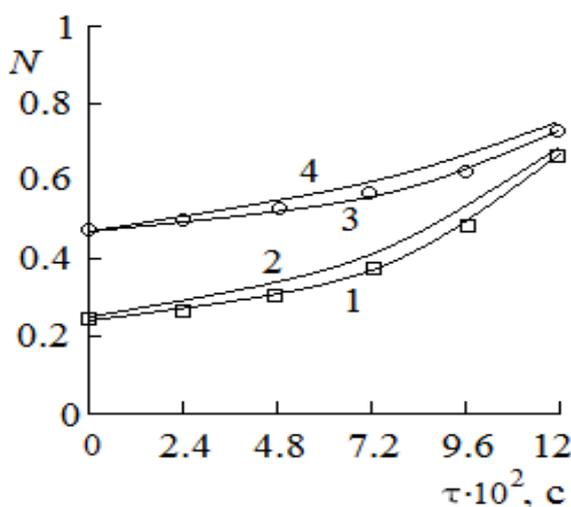


Рис. 2. Кривые нестационарного процесса ионного обмена:

1, 3 – экспериментальные, 2, 4 – расчетные

Fig. 2. Curves of non-stationary ion exchange process:

1, 3 – experimental, 2, 4 – calculated

На рис. 2 представлены в сравнении экспериментальные и расчетные выходные кривые нестационарного процесса ионного обмена в аппарате с прямоточным движением фаз. Характерной особенностью выходных кривых ионного обмена является их обращение выпуклостью вниз, что связано с нелинейным изменением коэффициента внутренней диффузии в зависимости от концентрации раствора. Среднее отклонение результатов расчета от экспериментальных данных не превышает 15 %. Если принять при расчетах $\bar{D} = \text{const}$, то концентрация раствора на выходе из аппарата изменяется по линейному закону, что не соответствует реальному ходу протекания процесса ионного обмена.

Разработанная математическая модель рекомендуется в инженерной практике.

Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).

The study was carried out using the resources of the Center for the Collective Use of Scientific Equipment of the ISUCT (with the support of the Ministry of Education and Science of Russia, agreement No. 075- 15-2021-671).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Натареев С.В., Захаров Д.Е., Лапшин Н.А.** Ионообменная очистка воды от ионов тяжелых металлов в аппаратах периодического и непрерывного действия. *Современные наукоемкие технологии. Региональное приложение*. 2019. №2 (58). С. 150 – 159.
2. **Натареев С.В., Захаров Д.Е., Рябиков А.А.** Ионообменная очистка воды в аппарате с неподвижным плотным слоем природного сорбента. *Современные наукоемкие технологии. Региональное приложение*. 2023. № 3 (75). С. 77 – 83. DOI: 10.6060/snt.20237503.00010
3. **Блиничев В.Н., Лабутин А.Н. и др.** Проблемы разработки энерго- и ресурсосберегающих процессов, реакторных систем и оборудования интенсивного действия, моделирования и оптимального управления. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66. вып.7. С. 185-202. DOI:10.6060/ivkkt.20236607.6845j
4. **Романков П.Г., Фролов В.Ф.** Массообменные процессы химической технологии (системы с дисперсной твердой фазой). Л.: Химия. 1990. 384 с.
5. **Диткин В.А., Прудников А.П.** Справочник по операционному исчислению. М.: Высш. школа. 1965. 465 с.
6. **Аксельруд Г.А.** Массообмен в системе твердое тело-жидкость. Львов: Изд-во Львовского ун-та, 1970. 186 с.
7. **Волжинский А.И., Константинов В.А.** Регенерация ионитов. Теория процесса и расчет аппаратов. Л.: Химия. 1990. 240 с.
8. **Дубкова Е.А., Натареев С.В., Никифорова Т.Е., Харченко И.С.** Математическое описание процесса ионообменного извлечения тяжелых металлов на природном и синтетическом сорбентах. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2013. Т. 56. Вып. 11. С. 124 – 127.

REFERENECES

1. **Natareev S.V., Zaharov D.E., Lapshin N.A.** Ion exchange water treatment from heavy metal ions in the devices of periodical and continuous action. *Modern High Technologies. Regional Application*. 2019. N 2 (58). P. 150 – 159.
2. **Natareev S.V., Zakharov D.E., Ryabikov A.A.** Ion exchange water purification in a device with a fixed dense layer of natural sorbent. *Modern high technology. Regional application*. 2023. N 3 (75). P. 77 – 83. DOI: 10.6060/snt.20237503.00010
3. **Blinichev V.N., Labutin A.N. et al.** Problems of development of energy- and resource-saving processes, reactor systems and equipment of intensive action, modeling and optimal control. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 7. P. 185-202. DOI:10.6060/ivkkt.20236607.6845j
4. **Romankov P.G., Frolov V.F.** Mass transfer processes of chemical technology (systems with dispersed solid phase). L.: Khimiya. 1990. 384 p. (in Russian).
5. **Ditkin V.A., Prudnikov A.P.** Handbook on operational calculation. M.: Vyssh. Shkola. 1965. 465 p. (in Russian).
6. **Akselrud G.A.** Mass transfer in the solid-liquid system. Lviv: Publishing House of the Lviv University, 1970. 186 p.
7. **Volzhinsky A.I., Konstantinov V.A.** Regeneration of ion exchangers. Theory of the process and calculation of devices. L.: Khimiya. 1990. 240 p.
8. **Dubkova E.A., Natareev S.V., Nikiforova T.E., Kharchenko I.S.** Mathematical description of the process of ion-exchange extraction of heavy metals on natural and synthetic sorbents. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2013. V. 56. N 11. P. 124 – 127.

Поступила в редакцию 10.05.2024
 Принята к опубликованию 10.07.2024
 Received 10.05.2024
 Accepted 10.07.2024