

УДК 66.011:66.023

РАЗРАБОТКА КОНСТРУКЦИИ АППАРАТА С НЕПОДВИЖНЫМ КОЛЬЦЕВЫМ СЛОЕМ ИОНИТА

С.В. Натареев, А.А. Быков, Д.Е. Захаров

Ивановский государственный химико-технологический университет

Предложена конструкция аппарата с неподвижным кольцевым слоем ионита и математическое описание процесса очистки раствора от ионов тяжелых металлов. Математическое описание включает следующие уравнения: уравнение диффузии целевого компонента в зерне ионита, уравнение изотермы ионного обмена, уравнение для определения средней концентрации вещества в частице ионита, уравнение материального баланса, начальные и граничные условия. Для решения поставленной задачи был использован метод интервально-итерационного анализа. Полученное решение позволяет определить концентрацию раствора на выходе из аппарата. Для проверки адекватности математической модели были проведены исследования процесса ионообменной адсорбции ионов меди на природном адсорбенте на основе льняного волокна. Ионообменный аппарат и математическая модель рекомендованы для практического применения.

Ключевые слова: ионообменный аппарат, математическая модель, целлюлозосодержащий адсорбент, водоподготовка, очистка растворов, ионы тяжелых металлов.

При водоподготовке для умягчения и обессоливания воды, очистке промышленных сточных вод от ионов тяжелых металлов, и в других технологических процессах, получили широкое распространение ионитовые фильтры, неоспоримыми преимуществами которых являются возможность обработки значительных объемов воды, простота и надежность работы [1]. Их работа основана на пропускании очищаемой воды через неподвижный плотный слой ионита, расположенном в нижней части аппарата на дренажном устройстве. В качестве ионообменных материалов обычно применяются синтетические иониты, благодаря их хорошему механическому и сорбционным свойствам [2].

В последние десятилетия все большее внимание уделяется адсорбентам на основе целлюлозосодержащих материалов, которые, в отличие от синтетических ионитов, являются более дешевыми и простыми в получении. В литературе приведены многочисленные исследования ионитов из отходов растениеводства агропромышленного комплекса (льняного волокна [3], стеблей (соломы) овса,

ржи и пшеницы [4], шелухи риса и гречихи, семян бахчевых культур [5] и др.) и деревоперерабатывающей промышленности (древесных опилок [6], коры дуба [7] и др.). Следует отметить, что выпускаемые промышленностью ионитовые фильтры не предназначены для очистки воды, с помощью адсорбентов, на основе целлюлозосодержащего сырья, поскольку их плотность меньше, чем плотность воды и адсорбент всплывает в верхнюю часть аппарата.

В работе предложена конструкция ионообменного аппарата, с неподвижным кольцевым слоем ионита, на основе целлюлозосодержащих материалов, схема которого показана на рис. 1. Аппарат содержит цилиндрический корпус 1, эллиптическое днище 2, плоскую крышку 3, опоры 4, штуцеры для подачи исходной воды в аппарат 12 и удаления очищенной воды из аппарата 13. Внутри аппарата расположен перфорированный цилиндр 5, на котором намотана в рулон ионообменная ткань 15, со слоем частиц ионита 16. При этом край ткани прикреплен к перфорированному цилиндру с помощью крючков 7. Схема наматывания ткани, с

частицами ионита, показана на рис. 2. Усилие наматывания ионообменной ткани, и толщина слоя частиц ионита, определяются свойствами данных материалов с учетом того, что во время работы адсорбера, слой частиц ионита, между слоями ионообменной ткани, должен находиться в неподвижном состоянии. Другой край ионообменной ткани надет на крючки 9 прутка 8. Нижний конец прутка 8 вставлен в отверстие на диске 6, а верхний конец этого прутка вставлен в несквозное отверстие стакана 10, находящееся на крышке 3. В отверстие, в прутке

10, вставлена шпонка 11, которая препятствует выпадению прутка 8 из отверстия стакана 10. Для крепления корпуса 1, с крышкой 3, предусматривается болтовое соединение. На конструкцию данного аппарата получено решение о выдаче патента на изобретение [8]. Предлагаемый аппарат позволяет проводить процесс ионообменной очистки воды, через слой частиц ионита, с плотностью, меньшей, чем плотность у очищаемой воды за счет удержания слоя частиц ионита в неподвижном состоянии, между двумя слоями ионообменной ткани.

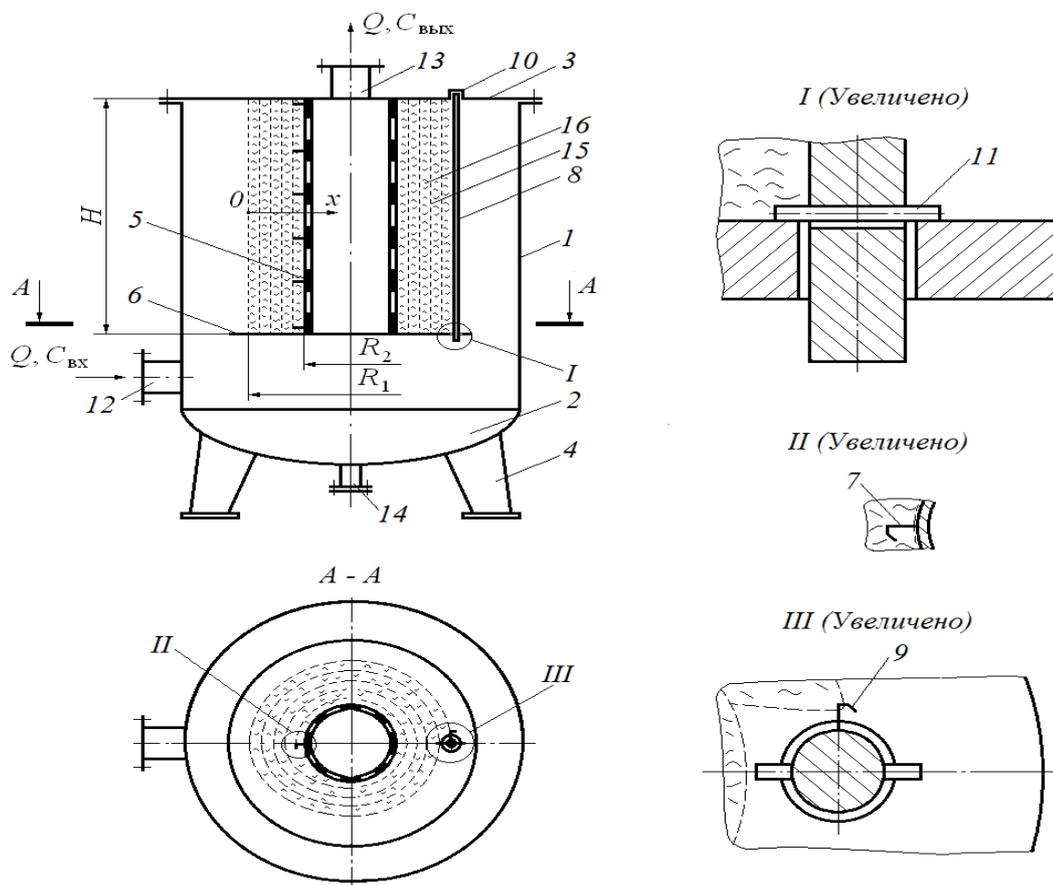


Рис. 1. Адсорбер с неподвижным кольцевым слоем ионита:

1 – корпус; 2 – днище; 3 – плоская крышка; 4 – опоры; 5 – перфорированный цилиндр; 6 – диск; 7, 9 – крючок; 8 – пруток; 10 – стакан; 11 – шпонка; 12–14 – штуцер; 15 – ионообменная ткань; 16 – слой частиц ионита

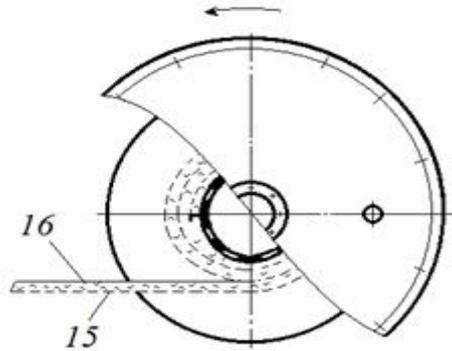


Рис. 2. Схема укладки ионообменной ткани со слоем частиц ионита

Исходный раствор, с объемной скоростью Q и некоторой концентрацией $C_{вх}$, подается в корпус 1 аппарата через штуцер 12. Затем раствор проходит последовательно: через неподвижный кольцевой слой ионообменного материала толщиной $h_{сл} = R_1 - R_2$ (здесь R_1 и R_2 – радиусы соответственно внешней и внутренней цилиндрических поверхностей ионообменного материала) и перфорированный цилиндр 5. Очищенный раствор выводится из аппарата через штуцер 13.

Для расчета ионообменного процесса в кольцевом адсорбере, предложена математическая модель, которая основана на следующих допущениях: частицы ионита и нити ионообменной ткани имеют форму бесконечного цилиндра; их сорбционные свойства пренебрежимо мало отличаются друг от друга; скорость ионного обмена лимитируется как внутренней, так и внешней диффузией; равновесие ионного обмена описывается уравнением изотермы Ленгмюра; кинетические параметры процесса постоянны; структура потока раствора описывается моделью идеального вытеснения. Предположим, что направление движения раствора в аппарате совпадает с направлением радиальной координаты $0x$. Тогда, с учетом сделанных допущений, математическое описание процесса может быть записано следующей системой уравнений.

Уравнение материального баланса:

$$\varepsilon \frac{\partial C(x, \tau)}{\partial \tau} + (1 - \varepsilon) \frac{\partial \bar{C}_{ср}(x, \tau)}{\partial \tau} + \frac{w_{вх} R_1 \varepsilon}{R_1 - x} \frac{\partial C(x, \tau)}{\partial x} = 0 \quad (1)$$

Начальные и граничные условия к уравнению (1):

$$C(x, 0) = C_0; \quad (2)$$

$$\bar{C}_{ср}(x, 0) = \bar{C}_{ср,0}; \quad (3)$$

$$C(0, \tau) = C_{вх}. \quad (4)$$

Уравнение изотермы адсорбции:

$$\bar{C}_p = a_0 \frac{k C_{вх}}{1 + k C_{вх}}. \quad (5)$$

Уравнение кинетики ионного обмена:

$$\frac{\partial \bar{C}(r, \tau)}{\partial \tau} = \bar{D}_{эф} \left[\frac{\partial \bar{C}^2(r, \tau)}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \bar{C}(r, \tau)}{\partial r} \right], \quad 0 \leq r \leq r_0 \quad (6)$$

Начальные и граничные условия к уравнению (6):

$$\bar{C}(r, 0) = \bar{C}_{ср,0}; \quad (7)$$

$$\frac{\partial \bar{C}(0, \tau)}{\partial r} = 0; \quad (8)$$

$$\bar{D}_{эф} \frac{\partial \bar{C}(r_0, \tau)}{\partial r} = \beta (C_{вх} - C_{гр}). \quad (9)$$

Уравнение для определения средней концентрации сорбируемого вещества в частице в форме цилиндра:

$$\bar{C}_{ср}(\tau) = \frac{2}{r_0^2} \int_0^{r_0} r \bar{C}(r, \tau) dr. \quad (10)$$

Здесь a_0 – обменная емкость ионита, кг-экв/м³; C – концентрация раствора,

кг-экв/м³; \bar{C} – концентрация вещества в ионите, кг-экв/м³; \bar{D} – коэффициент диффузии в ионите, м²/с; k – константа адсорбционного равновесия; r – радиальная координата частицы, м; r_0 – радиус цилиндрической частицы, м; w – скорость потока раствора в слое ионита, м/с; Q – расход раствора, м³/с; x – текущая координата по толщине слоя ионита, м; β – коэффициент массоотдачи в растворе, м/с; ε – порозность; τ – время, с; индексы: 0 – начальный; вх – входящий; вых – выходящий; гр – граница; р – равновесный; ср – средний; эф – эффективный.

Система уравнений (1)–(10) является нелинейной и аналитического решения не имеет. Для её решения будем использовать метод интервально-итерационного анализа [9], в соответствии с которым, толщину слоя ионита в аппарате делим на ряд слоев небольшой толщины. В пределах каждого небольшого слоя ионита, ионообменный процесс описывается системой линейных дифференциальных уравнений. Для i – ой небольшой толщины слоя ионита, нелинейная равновесная зависимость (5) заменя-

ется уравнением касательной к кривой в точке с координатами $(C_{вх\ i}, \bar{C}_{р\ i})$:

$$\bar{C} - f(C_{вх\ i}) = f'(C_{вх\ i})(C_{вх\ i}), \quad (11)$$

где $C_{вх\ i}$ – концентрация раствора на входе в i – ый слой ионита, кг-экв/м³; $\bar{C}_{р\ i}$ – равновесное значение адсорбции в i – ом слое ионита, кг-экв/м³.

В этом случае уравнение изотермы ионного обмена (5) примет вид:

$$\bar{C}_{р\ i} = mC_{вх\ i} + b, \quad (12)$$

где $m = \frac{a_0 k}{(1 + kC_{вх\ i})^2}$ – угловой ко-

эффициент; $b = \frac{a_0 k^2 C_{вх\ i}^2}{(1 + kC_{вх\ i})^2}$ – величина

отрезка, который отсекает прямая на оси ординат графика уравнения (12), считая от начала координат.

Для решения поставленной задачи был использован метод интегральных преобразований Лапласа [10]. Найденное решение задачи запишем в следующем виде:

$$\frac{C_i(x, \tau)}{C_{вх\ i}} = \begin{cases} \frac{C_{0i}}{C_{вх\ i}} & \text{при } 0 \leq \frac{\bar{D}_{эф}\tau}{r_0^2} \leq \frac{R_1 - x}{h_{сл}}, \\ \sum_{n=1}^{\infty} A_n e^{-\mu_n^2 \frac{\bar{D}_{эф}\tau}{r_0^2}} \left(1 - e^{-\frac{\mu_n^2 \bar{D}_{эф} x (x - 2R_1)}{2w_{вх} R_1 r_0^2}} \right) & \text{при } \frac{\bar{D}_{эф}\tau}{r_0^2} > \frac{R_1 - x}{h_{сл}}, \end{cases} \quad (13)$$

где $A_n = \frac{6m \left(\frac{\bar{C}_{р\ i} - \bar{C}_{ср\ 0i}}{\bar{C}_{р\ i}} \right) (\sin \mu_n - \mu_n \cos \mu_n)^2}{\mu_n^3 (\mu_n - \sin \mu_n \cos \mu_n)}$; μ_n – корни характеристического

уравнения:

$$tg \mu = -\frac{1}{Bi_m - 1} \mu. \quad (14)$$

Здесь $Bi_m = \frac{\beta r_0}{D_{эф} m}$ – модифицированное число Био.

Уравнение (13) позволяет рассчитать пространственно–временное распределение концентрации раствора, в пределах небольшой толщины слоя ионита, в любой момент времени. Общую картину процесса ионного обмена в аппарате получают путем сопряжения решений, для небольших толщин слоя ионита, по всей радиальной координате аппарата. С помощью найденной зависимости также можно рассчитать выходную кривую ионного обмена.

Коэффициент массоотдачи в жидкой фазе для слоя волокнистого катионита, входящий в уравнение (14), может быть найден по уравнению [11]:

$$\beta = 0,7306 \left(\frac{w_{\text{ср}}}{2,6182 - 2 \ln Re} \right)^{1/3} D^{2/3} r_0^{-2/3} \quad (15)$$

где D – коэффициент диффузии ионов меди в растворе, м²/с; $w_{\text{ср}} = (w_{\text{вх}} + w_{\text{вых}})/2$ – средняя скорость потока раствора, м/с; $Re = w_{\text{ср}} d_{\text{ч}}/\nu$ – число Рейнольдса для частицы; $d_{\text{ч}}$ – диаметр волокна, м; ν – кинематический коэффициент вязкости раствора, м²/с.

Для расчета порозности неподвижного слоя сорбента используется формула [12]:

$$\varepsilon = \frac{V_{\text{сл}} - V_{\text{сум}} + V_{\text{ж}}}{V_{\text{сл}}}, \quad (16)$$

где $V_{\text{сл}}$ – объем слоя ионита, м³; $V_{\text{сум}}$ – суммарный объем раствора и ионита, м³; $V_{\text{ж}}$ – объем раствора, м³.

Для проверки адекватности, разработанной математической модели реальному процессу, были проведены экспериментальные исследования ионообменной сорбции ионов меди в лабораторном кольцевом адсорбере. Аппарат имел следующие характеристики: диаметр корпу-

са аппарата – 0,21 м; высота слоя ионита в аппарате – 0,13 м; диаметр перфорированного цилиндра – 0,05 м; толщина неподвижного кольцевого слоя ионита – 0,03 м. В качестве ионообменных материалов использовали химически модифицированные льняную ткань и льняное волокно [13]. Расход раствора сульфата меди составлял $3,3 \cdot 10^{-5}$ м³/с. Концентрации исходного раствора принимались 0,005 и 0,01 кг–экв/м³.

Параметры ионообменной системы: волокнистый ионит–раствор CuSO₄, имели следующие значения [13]: средний диаметр ионообменного волокна $d_{\text{ч}} = 2,5 \cdot 10^{-4}$ м; обменная емкость ионита $a_0 = 0,045$ кг–экв/м³; константа адсорбционного равновесия $k = 100$; коэффициент диффузии в ионообменном волокне $\bar{D}_{\text{эф}}$ принимался, в зависимости от концентрации раствора, поступающего на очистку; при концентрации раствора $C_{\text{вх}} = 0,005$ кг–экв/м³ значение $\bar{D}_{\text{эф}}$ составляло $1,63 \cdot 10^{-11}$ м²/с, а при концентрации раствора $C_{\text{вх}} = 0,01$ кг–экв/м³ значение $\bar{D}_{\text{эф}} = 2,21 \cdot 10^{-11}$ м²/с; порозность слоя ионита $\varepsilon = 0,2$; коэффициент диффузии ионов меди в растворе $D = 3 \cdot 10^{-9}$ м²/с [14]; кинематический коэффициент вязкости раствора $\nu = 1 \cdot 10^{-10}$ м²/с [15]. Рассчитанный с помощью уравнения (15), коэффициент массоотдачи в растворе β имел значение $3,48 \cdot 10^{-5}$ м/с.

В результате исследования ионного обмена, в аппарате с неподвижным кольцевым слоем волокнистого ионита, сняты выходные кривые сорбции ионов Cu²⁺ природным сорбентом, которые показаны на рис. 3.

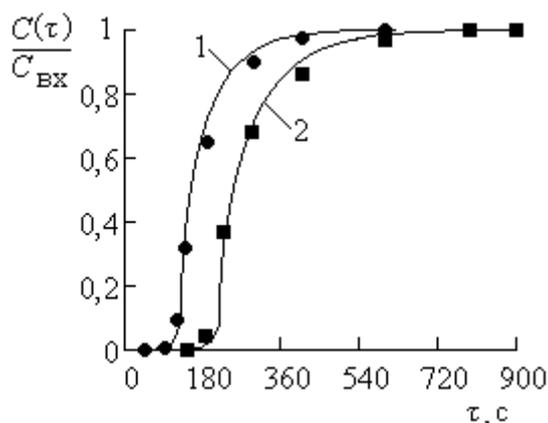


Рис. 3. Выходные кривые ионного обмена $\text{RNa}^+ - \text{Cu}^{2+}$ на волокнистом катионите: $C_{\text{вх}}$, кг-экв/м³: 1 – 0,01; 2 – 0,005;
(точки – экспериментальные данные; линии – расчетные данные)

Анализ выходных кривых, приведенных на рис. 3, показывает, что на время защитного действия слоя сорбента существенное влияние оказывает концентрация раствора CuSO_4 , подаваемого на очистку. Для концентрации раствора $C_{\text{вх}} = 0,01$ кг-экв/м³ время защитного действия слоя волокнистого ионита составило 100 секунд, а для концентрации раствора $C_{\text{вх}} = 0,005$ кг-экв/м³ время защитного действия слоя ионита увеличилось до 180 секунд. С увеличением концентрации исходного раствора наблюдается уменьшение ширины зоны массопереноса. Следовательно, на динамические характеристики процесса оказывает влияние кинетика ионного обмена. На рис. 3 также показаны результаты расчета, полученные с помощью разработанной математической модели. Удовлетворительное совпадение результатов расчета и эксперимента позволяет сделать вывод об их приемлемой сходимости. Расхождение не превышает 10 %.

Проведенные исследования подтвердили высокую эффективность разработанной конструкции аппарата и возможность применения для практических

расчетов разработанной математической модели процесса ионного обмена в данном аппарате.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рябчиков Б. Е. Современные методы подготовки воды для промышленного и бытового использования. М.: ДеЛи принт, 2004. 328 с.
2. Лейкин Ю.А. Физико-химические основы синтеза полимерных сорбентов: учебное пособие. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015. 416 с.
3. Никифорова Т.Е., Козлов В.А., Багровская Н.А. Изучение влияния ферментативной обработки короткого льняного волокна на его сорбционные свойства // Химия растительного сырья. 2005. № 4. С. 45–52.
4. Броварова О.В., Кочева Л.С., Карманов А.П., Шуктомова И.И., Рачкова Н.Г. Исследование физико-химических свойств сорбентов на основе растительного сырья // Лесной журнал. 2004. № 4. С. 113–122.
5. Осадченко И.М., Малофеева Л.С., Харламова Т.А., Мягков С.В. Новые сорбенты на основе побочных продуктов растительного сырья // Хранение и переработка сельхозсырья. 2007. № 8. С. 64–65.
6. Осокин В.М., Сомин В.А. Исследования по получению новых сорбентов из растительного сырья для очистки воды // Ползуновские чтения. 2013. № 1. С. 280–282.
7. Юсупова А.И., Шайхiev И.Г. Исследование возможности использования экстрактов из опилок коры и листьев *Quercus robur* в качестве

реагентов для удаления ионов железа (III) из модельных вод // Вестник Казанского технологического университета. 2013. № 7. С. 189–192.

8. Натареев С.В., Быков А.А., Захаров Д.Е., Никифорова Т.Е., Беляев С.В. Адсорбер. Решение о выдаче патента на изобретение. Заявка № 2017134640/05(060861). Дата подачи заявки 03.10.2017 г. Дата начала отсчета срока действия патента 16.03.2018 г.

9. Лысянцкий В.М. Процессы экстракции сахара из свеклы. Теория и расчет. М.: Пищевая промышленность, 1973. 244 с.

10. Диткин В.А., Прудников А.П. Справочник по операционному исчислению. М.: Высшая школа, 1965. 466 с.

11. Телегин Ф.Ю., Кузнецов В.В., Мельников Б.Н., Башкиров А.И. Конвективный массообмен в процессах жидкостной обработки волокнистых материалов // Известия вузов. Химия и химическая технология. 1987. Т. 30. Вып.6. С. 91–95.

12. Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.Л. Методы исследования ионитов М.: Химия, 1976. 208 с.

13. Дубкова Е.А., Натареев С.В., Никифорова Т.Е., Харченко И.С. Математическое описание процесса ионообменного извлечения тяжелых металлов на природном и синтетическом сорбентах // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2013. Т. 56. Вып. 11. С. 124–127.

14. Новый справочник химика и технолога. Электродные процессы. Химическая кинетика и диффузия. Коллоидная химия. С. –Пб.: АНО НПО Профессионал, 2004. 838 с.

15. Магомедов У.Б., Алхасов А.Б., Магомедов М.М.–Ш. Справочник по теплопроводности и динамической вязкости воды и водных растворов солей. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2013. 224 с.

Рукопись поступила в редакцию 21.05.2018

DEVELOPMENT OUT OF THE DESIGN OF THE DEVICE WITH FIXED ANNULAR LAYER OF IONITE

S. Natareev, A. Bykov, D. Zakharov

The design of the device with a fixed annular layer of ionite and the mathematical description of process of clearing of a solution from ions of heavy metals is offered. Mathematical description includes the following equations: the equation of diffusion of a target component in grain of ionite, the equation of isotherm of ion exchange, the equation for definition of average concentration of substance in a particle of ionite, the equation of material balance, initial and boundary conditions. For the task in view decision the method of the interval-iterative analysis has been used. The obtained equation allows calculating the solution concentration at the output of the apparatus. For check of adequacy of mathematical model researches of ion-exchange adsorption of ions of copper on natural sorbents on the basis of a linen fibre have been conducted. The ion exchanger device and the mathematical model is recommended for practical application.

Key words: ion exchanger device, mathematical model, cellulose-containing sorbent, water preparation, clearing of solutions, ions of heavy metals.

References

1. Ryabchikov B. E. *Sovremennyye metody podgotovki vody dlya promyshlennogo i bytovogo ispol'zovaniya*. М.: DeLi print, 2004. 328 s.

2. Lejkin YU.A. *Fiziko-himicheskie osnovy sinteza polimernyh sorbentov: uchebnoe posobie*. М.: BINOM. Laboratoriya znaniy, 2015. 416 s.

3. Никифорова Т.Е., Козлов В.А., Багровская Н.А. Изучение влияния ферментативной обработки короткого льняного волокна на его сорбционные свойства. *Химия растительного сырья*. 2005. № 4. С. 45–52.

4. Броварова О.В., Кочева Л.С., Карманов А.П., Шуктомова И.И., Рачкова Н.Г. Исследование физико-химических свойств сорбентов на основе растительного сырья. *Лесной журнал*. 2004. № 4. С. 113–122.

5. Осадченко И.М., Малюфеева Л.С., Харламова Т.А., Мягков С.В. Новые сорбенты на основе побочных продуктов растительного сырья. *Хранение и переработка сельхозсырья*. 2007. № 8. С. 64–65.

6. Осokin В.М., Сомин В.А. Исследования по получению новых сорбентов из растительного сырья для очистки воды. *Ползуновские чтения*. 2013. № 1. С. 280–282.

7. Усупова А.И., Шажиев И.Г. Исследование возможности использования экстрактов из опилок коры и листьев *Quercus robur* в качестве реагентов для удаления ионов железа (III) из модельных вод. *Вестник Казанского технологического университета*. 2013. № 7. С. 189–192.

-
8. Natareev S.V., Bykov A.A., Zaharov D.E., Nikiforova T.E., Belyaev S.V. Adsorber. Reshenie o vydache patenta na izobretenie. Zayavka № 2017134640/05(060861). Data podachi zayavki 03.10.2017. Data nachala otsheta sroka dejstviya patenta 16.03.2018.
 9. Lysyanskij V.M. Processy ehkstrakcii sahara iz svekly. Teoriya i raschet. M.: Pishchevaya promyshlennost', 1973. 244 s.
 10. Ditkin V.A., Prudnikov A.P. Spravochnik po operacionnomu ischisleniyu. M.: Vysshaya shkola, 1965. 466 s.
 11. Telegin F.YU., Kuznecov V.V., Mel'nikov B.N., Bashkirov A.I. Konvektivnyj massoobmen v processah zhidkostnoj obrabotki voloknistyh materialov. Izvestiya vuzov. Himiya i himicheskaya tekhnologiya. 1987. T. 30. Vyp.6. S. 91–95.
 12. Polyanskij N.G., Gorbunov G.V., Polyanskaya N.L. Metody issledovaniya ionitov M.: Himiya, 1976. 208 s.
 13. Dubkova E.A., Natareev S.V., Nikiforova T.E., Harchenko I.S. Matematicheskoe opisanie processa ionoobmennogo izvlecheniya tyazhelyh metallov na prirodnom i sinteticheskom sorbentah. Izvestiya vuzov Himiya i himicheskaya tekhnologiya. 2013. T. 56. Vyp. 11. S. 124–127.
 14. Novyj spravochnik himika i tekhnologa. EHlektrodnye processy. Himicheskaya kinetika i diffuziya. Kolloidnaya himiya. S. Pb.: ANO NPO Professional, 2004. 838 s.
 15. Magomedov U.B., Alhasov A.B., Magomedov M.M.–SH. Spravochnik po teploprovodnosti i dinamičeskoj vyazkosti vody i vodnyh rastvorov solej. M.: FIZMATLIT, 2013. 224 s.