
Инженерно-технические науки *Engineering and technical sciences*

DOI:10.6060/snt.20216602.00010

УДК 66.021.3

ПЕРЕХОДНЫЙ РЕЖИМ РАБОТЫ ИОНООБМЕННОГО ЕМКОСТНОГО АППАРАТА НЕПРЕРЫВНОГО ДЕЙСТВИЯ

Лапшин Н.А., Николаева Т.А., Натареев С.В.

Лапшин Николай Александрович, Николаева Татьяна Артемовна, Натареев Сергей Валентинович
Ивановский государственный химико-технологический университет,
г. Иваново, Россия. 153000, Ивановская область, г. Иваново, пр. Шереметевский, 7.
E-mail: nikolaj.lapshin.93@bk.ru, nikolaewa37region37@yandex.ru, natoret@mail.ru

В статье приводятся данные по экспериментальному исследованию переходных процессов ионообменной сорбции ионов меди на сульфокислотном катионите Lewatit S-100 (Na-форма) в ёмкостном аппарате непрерывного действия с мешалкой. Приведены описание лабораторной установки, принцип её работы и основные конструктивные и технологические характеристики. В ходе экспериментальных исследований выявлены закономерности ионного обмена при переходном режиме работы аппарата со ступенчатым изменением концентрации подводимого на очистку раствора. Сняты кривые разгона и на их основании определены время разгона, постоянная времени, коэффициент усиления объекта и другие параметры, характеризующие динамический ионообменный процесс. Полученные данные необходимы при разработке экспериментально-аналитической математической модели, описывающей реальный ионообменный процесс.

Ключевые слова: ионный обмен, ионы тяжёлых металлов, переходный процесс, кривая разгона, постоянная времени.

TRANSITIONAL OPERATING MODE OF THE ION EXCHANGE CAPACITIVE DEVICE OF CONTINUOUS ACTION

Lapshin N.A., Nikolaeva T.A., Natareev S.V.

Lapshin Nikolay Alexandrovich, Nikolaeva Tatiana Artemovna, Natareev Sergey Valentinovich
Ivanovo State University of Chemical Technology,
Ivanovo, Russia. 153000, Ivanovo region, Ivanovo, Sheremetevsky ave., 7.
E-mail: nikolaj.lapshin.93@bk.ru, nikolaewa37region37@yandex.ru, natoret@mail.ru

The article presents data on the experimental study of transient processes of ion-exchange sorption of copper ions on the sulfonic acid cation exchanger Lewatit S-100 (Na-form) in a continuous capacitor with a stirrer. The description of the laboratory facility, the principle of its operation and the main design and technological characteristics are given. In the course of experimental studies, the regularities of ion exchange were revealed during the transient operating mode of the apparatus with a stepwise change in the concentration of the solution supplied for cleaning. Acceleration curves were taken and, on their basis, the acceleration time, time constant, object gain and other parameters characterizing the dynamic ion-exchange process were determined. The data obtained are necessary for the development of an experimental-analytical mathematical model describing the real ion-exchange process.

Key words: ion exchange, ions of heavy metals, transient process, acceleration curve, time constant.

Аппараты непрерывного действия должны работать в стационарном неизменном во времени режиме. Однако при наличии внешнего возмущения наблюдаются отклонения от стационарного режима их работы, при котором происходит переход из одного стационарного состояния на другое [1]. Во время работы ионообменных аппаратов переходные процессы могут протекать при изменении концентрации и расхода раствора, подаваемого на очистку, замене ионообменного материала, изменении скорости реакции двойного обмена между ионитом и раствором и других случаях. К переходным процессам относится пусковой режим работы аппарата, при котором в неработающий аппарат подают исходные вещества и через определённый промежуток времени в нём устанавливается стационарный режим. Методы экспериментального исследования переходных процессов описаны в работах [2-8]. В прикладных задачах очень часто рассматривают переходный процесс, возникающий в аппарате при воздействии единичного ступенчатого возмущения. При этом на выходе из аппарата снимают так называемую кривую разгона, из анализа которой находят время разгона, постоянную времени, коэффициент передачи объекта и другие характеристики процесса, которые необходимы при разработке экспериментально-

аналитической математической модели, описывающей реальный ионообменный процесс.

Актуальность исследования переходных режимов работы ионообменного оборудования обусловлена необходимостью уменьшения затрат сырья, электрической и тепловой энергий для максимально быстрого получения очищенной воды требуемого качества.

Целью данной работы является исследование процессов ионного обмена в ёмкостном аппарате с мешалкой непрерывного действия при переходном режиме работы аппарата при ступенчатом единичном возмущении на входе в аппарат.

Экспериментальные исследования переходных процессов ионного обмена проводили на лабораторной установке, схема которой показана на рис. 1. Основным элементом установки являлся ёмкостной аппарат 1 с эллиптическим днищем. Аппарат был изготовлен из полипропилена диаметром 100 мм и высотой 140 мм. В состав установки также входили ёмкости для исходного 2 и очищенного 3 растворов, отрегенированного 4 и отработанного 5 катионита, дозаторы 6 и 7, ротаметр 8, центробежный насос 9 и вентили 10-12. Для перемешивания суспензии катионит–раствор использовали двухлопастную мешалку диаметром 6 мм и высотой лопасти 5 мм.

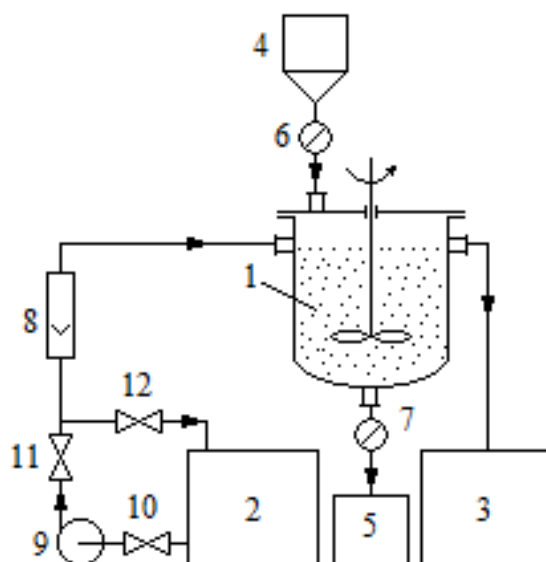


Рис. 1. Схема экспериментальной установки
Fig. 1. Experimental setup diagram

Для проведения опытов в ёмкостной аппарат 1 заливали дистиллированную воду или раствор с концентрацией, равной концентрации исходного раствора. Затем включали мешалку и одновременно загружали в аппарат определённую навеску отрегенированного катионита, подавали в него исходный раствор из ёмкости 2 с помощью насоса 9 и отрегенированный катионит из ёмкости 4 с помощью дозатора 6 и Расход раствора установили по ротаметру 8. Одновременно из аппарата выводили самотёком очищенную воду в ёмкость 3 и отработанный катионит с помощью дозатора 7 в ёмкость 5. При проведении исследований снималась кривая разгона. Для этого через равные промежутки времени отбирали пробы на выходе из аппарата. Анализ растворов проводили на спектрофотометре U-2001 (Hitachi, Япония). Погрешность измерений не превышала 3 %. На основании полученных кривых разгона ионного обмена находили параметры переходного процесса.

Для подачи ионита в аппарат и вывода его из аппарата использовали дозаторы, схема одного из них приведена на рис. 2. Дозатор состоит из неподвижной пластмассовой пластины

1, к которой крепятся мотор-редуктором 2 и упор 3. По углам упора 3 установлены шпильки 4, на которые надета подвижная пластина 5. Зазор между упором 3 и подвижной пластиной 5 регулируется гайками 6 через шайбу 7. Между упором 3 и подвижной пластиной 5 проходит силиконовая трубка 8. На вал мотор-редуктора 2 надето кольцо 9, обрезанное по краю вдоль его оси. Колесо 9 и вал мотор-редуктора 2 соединены с помощью шпонки 10.

Дозатор работает следующим образом. В силиконовой трубке 8 движется самотёком сверху вниз суспензия катионит-вода. Мотор-редуктор 2 вращает по часовой стрелке кольцо 9, которое поочередно пережимает или отпускает силиконовую трубку 8 через подвижную пластину 5. Через трубку 8, находящуюся в свободном состоянии, проходит катионит, а при её пережатии подача катионита прекращается.

Для опытов использовались растворы сульфата меди и сульфокислотный катионит Lewatit S-100 (Na-форма) [9]. Перед применением катионит регенерировали 10 % раствором NaCl и отмывали его дистиллированной водой.

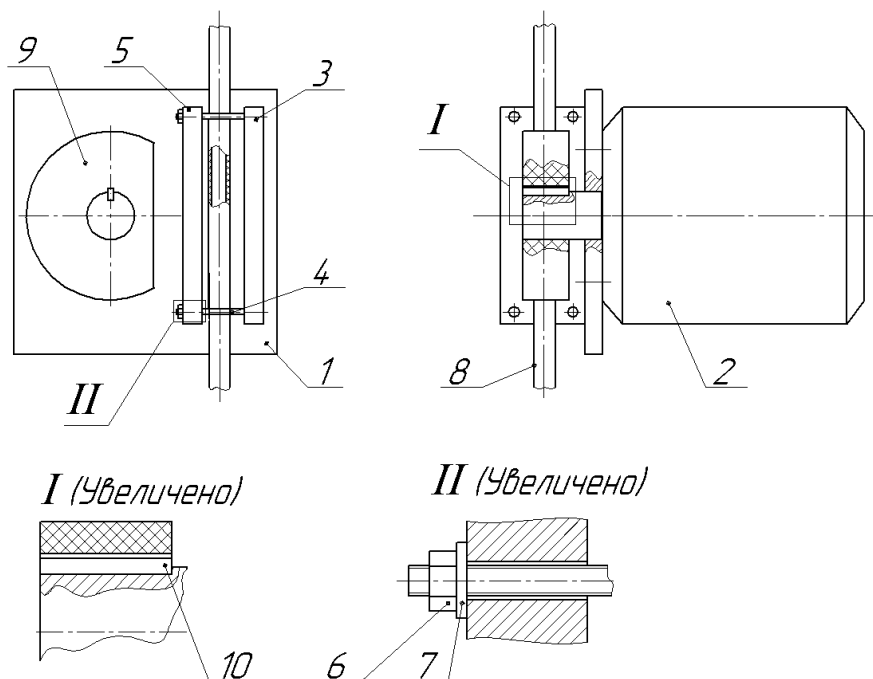


Рис. 2. Схема дозатора
Fig. 2. Dispenser diagram

Для проведения опытов были выбраны следующие параметры процесса: концентрация исходного раствора на входе в аппарат $C_{\text{вх}} = 0,01$ и $0,1$ кг-экв/м³; концентрация раствора в аппарате в начальный момент времени $C_0 = 0$ и $0,1$ кг-экв/м³; начальная концентрация сорбируемого вещества в катионите внутри аппарата и на входе в аппарат $C_{\text{т.0}} = C_{\text{т.вх}} = 0$; объем раствора в аппарат $V_{\text{ж}} = 9,5 \cdot 10^{-4}$ м³; объем катионита в аппарате $V_{\text{т}} = 5 \cdot 10^{-5}$ м³, расход раствора в аппарат $Q_{\text{ж}} = 1,5 \cdot 10^{-5}$, $2 \cdot 10^{-5}$ и $2,5 \cdot 10^{-5}$ м³/с; расход катионита в аппарат $Q_{\text{т}} = 1,4 \cdot 10^{-6}$ м³/с; частота вращения мешалки $n = 7$ 1/с. Частота вращения мешалки была выбрана из предварительных опытов, которая обеспечивала независимость скорости ионного обмена от частоты вращения мешалки.

Результаты экспериментальных исследований процесса ионообменной сорбции ионов меди на катионите Lewatit S-100 в ёмкостном аппарате непрерывного действия показаны на рис. 3–5.

На рис. 3 изображены кривые разгона, снятые в опытах, когда концентрация раствора

внутри аппарата в начальный момент времени равнялась концентрации раствора, поступающего на очистку, т.е. $C_0 = C_{\text{вх}}$. Из данного рисунка видно, что вначале процесса происходит резкое уменьшение содержания ионов меди в растворе до минимальной концентрации, что связано с интенсивным поглощением вещества катионитом. Затем происходит постепенное увеличение концентрации раствора вследствие поступления в аппарат исходного раствора и снижения скорости процесса ионного обмена на последних стадиях насыщения катионита.

Графики на рис. 4 показывают изменение концентрации раствора на выходе из аппарата, внутри которого в начальный момент времени содержалась дистиллированная вода. Сравнивая их с графиками, приведёнными на рис. 3, можно сделать вывод о том, что время устояния стационарного режима в первом случае намного меньше, чем при ионном обмене в аппарате с начальной концентрацией раствора, равной нулю. Это связано с тем, что скорость диффузии сорбируемого вещества в катионите зависит от концентрации раствора.

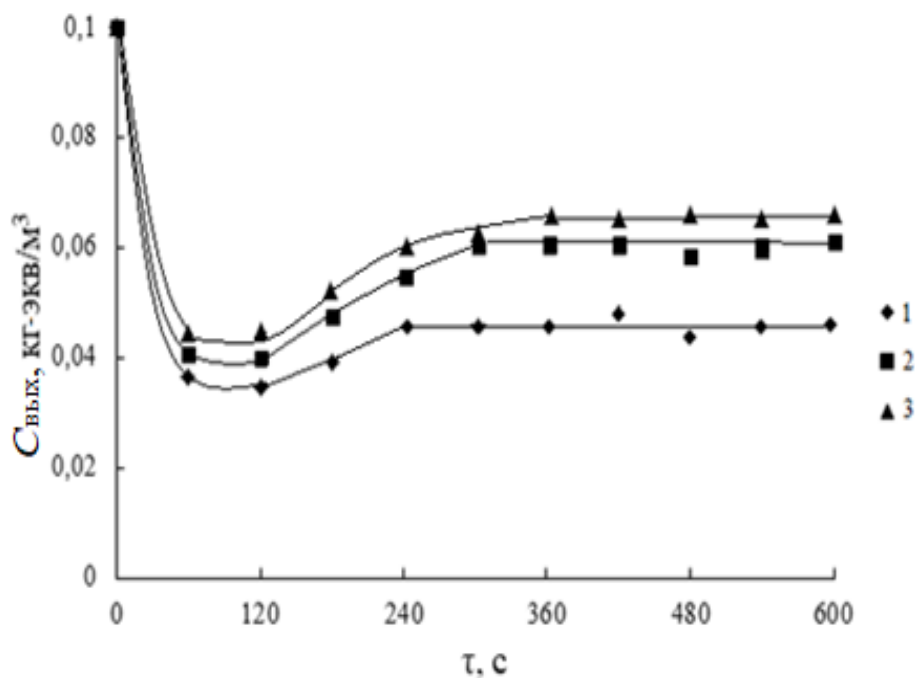


Рис. 3. Кривые разгона процесса ионообменной сорбции меди при пусковом режиме работы аппарата: $C_0 = C_{\text{вх}} = 0,1$ кг-экв/м³; $Q_{\text{ж}} \cdot 10^5$, м³/с: 1 - 1,5; 2 - 2 и 3 - 2,5

Fig. 3. Curves of acceleration of the process of ion-exchange sorption of copper at the start-up mode of the apparatus: $C_0 = S_{\text{vh}} = 0.1$ kg-eq/m³; $Q_{\text{zh}} \cdot 10^5$, m³/s: 1 - 1.5; 2 - 2 and 3 - 2.5

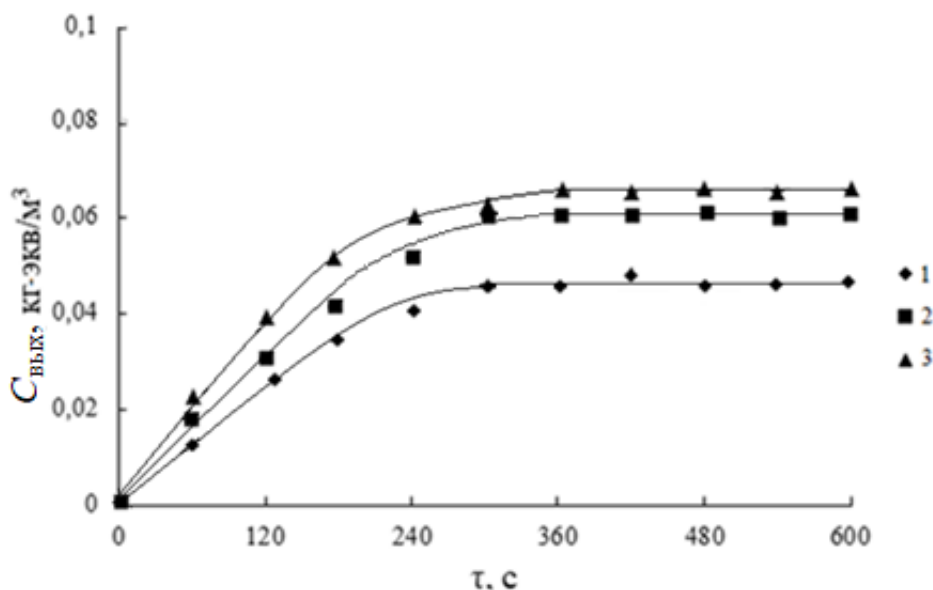


Рис. 4. Кривые разгона процесса ионообменной сорбции меди при пусковом режиме работы аппарата: $C_0 = 0$; $C_{вх} = 0,1$ кг-экв/м³; $Q_{ж} \cdot 10^5$, м³/с: 1 - 1,5; 2 - 2 и 3 - 2,5

Fig. 4. Curves of acceleration of the process of ion-exchange sorption of copper at the starting mode of the apparatus: $C_0 = 0$; $S_{vh} = 0.1$ kg- eq/m^3 ; $Q_{zh} \cdot 10^5$, m³/s: 1 - 1.5; 2 - 2 and 3 - 2.5

Графики на рис. 5 выражают зависимость $C = f(\tau)$ переходного процесса при ступенчатом возмущении входящей концентрации раствора. Вначале аппарат работал при пусковом режиме до выхода в стационарное состояние при следующих параметрах процесса: $C_{0.1} = C_{т.0} = C_{т.вх} = 0$; $C_{вх.1} = 0,01$ кг-экв/м³; $V_{ж} = 9,5 \cdot 10^{-4}$ м³; $V_{т} = 5 \cdot 10^{-5}$ м³; $Q_{т} = 1,4 \cdot 10^{-6}$ м³/с. Опыты проводили при расходах раствора в аппарат $Q_{ж}$, равных $1,5 \cdot 10^{-5}$, $2 \cdot 10^{-5}$ и $2,5 \cdot 10^{-5}$ м³/с. Через 420 секунд, когда аппарат выходил на стационарный режим, на входе в аппарат подавали раствор с концентрацией $C_{вх.2} = 0,05$ кг-экв/м³. Остальные параметры процесса оставляли неизменными. Опыт проводили до установления нового стационарного режима работы аппарата. Изменение концентрации раствора на выходе из аппарата определяли также как в опытах при изучении пускового режима.

Из графиков, приведенных на рис. 5 видно, что вначале процесса аппарат выходит на первый стационарный режим, который продолжается до 420 с. При этом концентрация раствора на выходе из аппарата поднимается от нуля до $4,5 \cdot 10^{-3}$, $4,7 \cdot 10^{-3}$ и $5 \cdot 10^{-3}$ кг-экв/м³ при расходах раствора соответственно $1,5 \cdot 10^{-5}$, $2 \cdot 10^{-5}$ и $2,5 \cdot 10^{-5}$ м³/с. Начиная с момента времени 420 с, концентрация раствора на выходе аппарата

увеличивается в связи ступенчатым повышением входящей концентрации раствора до 0,05 кг-экв/м³. Через определенный промежуток времени в аппарате устанавливается новый стационарный режим работы, о чем свидетельствуют прямолинейные участки на кривых разгона. С целью выявления закономерностей переходного процесса ионного обмена необходимо знать его параметры, которые приведены в [2, 10].

Время разгона τ_p , характеризующее инертность рассматриваемой ионообменной системы, определяли на основании экспериментальных данных по следующей формуле:

$$\tau_p = \tau_{ст} - \tau_0, \quad (1)$$

где $\tau_{ст}$ – время выхода аппарата на стационарный режим, с; τ_0 – время подачи возмущения, с.

Постоянную времени по жидкой фазе T , характеризующую способность объекта накапливать или рассеивать вещество, рассчитывали по формуле:

$$T = \frac{V_{ж}}{Q_{ж}}. \quad (2)$$

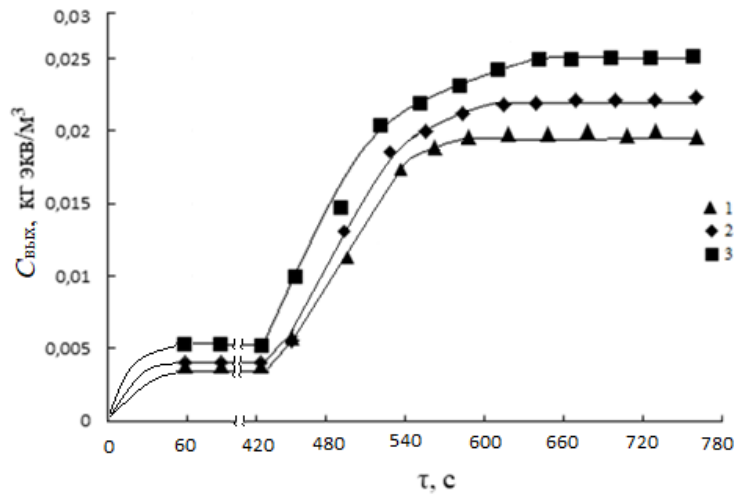


Рис. 5. Кривые разгона ионообменной сорбции меди при переходном режиме: $C_{вх.1}$ (до 420 с) = 0,01 кг - экв/м³; $C_{вх.2}$ (после 420 с) = 0,05 кг-экв/м³; $Q_{ж} \cdot 10^5$, м³/с: 1 - 1,5; 2 - 2 и 3 - 2,5

Fig. 5. Curves of acceleration of ion-exchange sorption of copper in the transient mode: $S_{vkh.1}$ (up to 420 s) = 0.01 kg - eq/m³; $S_{vkh.2}$ (after 420 s) = 0.05 kg-eq/m³; $Q_{zh} \cdot 105$, m³/s: 1 - 1.5; 2 - 2 and 3 - 2.5

Важным параметром переходного процесса является коэффициент передачи объекта $K_{об}$, который представляет собой отношение изменений входящих и выходящих концентраций раствора при начальном и новом установившихся состояниях. Формула для расчёта $K_{об}$ имеет вид:

$$K_{об} = \left| \frac{C_{вых.1} - C_{вых.2}}{C_{вх.1} - C_{вх.2}} \right|. \quad (3)$$

где $C_{вх.1}$ и $C_{вх.2}$ – начальное и новое значения концентраций раствора на входе в аппарат соответственно, кг–экв/м³; $C_{вых.1}$ и $C_{вых.2}$ – начальное и новое значения концентраций раствора на выходе из аппарат при установившихся режимах его работы соответственно, кг–экв/м³.

При обработке экспериментальных данных пускового режима работы аппарата формула (3) примет вид:

$$K_{об} = \left| \frac{C_{вых} - C_0}{C_{вх}} \right|. \quad (4)$$

Коэффициент усиления объекта K , характеризующий степень изменения объекта между двумя стационарными состояниями при воздействии единичного ступенчатого возмущения, рассчитывали по формуле:

$$K = \frac{C_{вых}}{C_{вх}}. \quad (5)$$

Величину максимальной скорости изменения параметра R определяли по формуле:

$$R = \frac{C_{вых}}{T}. \quad (6)$$

Результаты обработки экспериментальных данных сведены в табл. 1 и 2.

В табл. 1 и 2 под № 1–3 представлены данные опытов для переходного процесса ионного обмена в аппарате с нулевой начальной концентрацией раствора, под № 4–6 – опыты при равенстве концентраций раствора внутри аппарата в начальный момент времени и на входе в аппарат, под № 7–9 – опыты при ступенчатом единичном возмущении, когда $C_{вх.1} = 0,01$ кг–экв/м³ и $C_{вх.2} = 0,05$ кг–экв/м³.

Из рис. 3–4 и табл. 1 видно, что начальная концентрация раствора в аппарате, концентрация и расход раствора, подаваемого на очистку, оказывают существенное влияние на временные характеристики процесса. Установлено, что с повышением расхода раствора в аппарат происходит увеличение инерционности процесса, так как время разгона возрастает, а также уменьшение способности ионообменной системы рассеивать адсорбтив, поскольку наблюдается снижение постоянной времени. В опытах 1–3 и 7–9, когда начальная концентрация раствора внутри аппарата меньше концентрации раствора на входе в аппарат, т.е. $C_0 < C_{вх}$, и $C_{вых.1} < C_{вх.2}$, наблюдается, что с повыше-

нием расхода раствора в аппарат увеличивается значение коэффициента передачи объекта $K_{об}$, что свидетельствует о возрастании изменений в исследуемой ионообменной системе при переходном процессе. В опытах 4–6, когда $C_0 > C_{вх}$, наблюдается противоположная зависимость чувствительности объекта регулирования от

расхода раствора. С увеличением расхода раствора в аппарат возрастает коэффициент усиления объекта K и максимальная скорость изменения концентрации раствора на выходе из аппарата R , что указывает на снижении стабильности системы и её способности к переходу в стационарное состояние.

Таблица 1

Параметры пускового режима работы аппарата
Table 1. Parameters of the starting mode of the device

Показатель	Номер опыты					
	1	2	3	4	5	6
C_0 , кг-ЭКВ/м ³	0			0,1		
$C_{вх}$, кг-ЭКВ/м ³	0,1					
$Q_{ж} \cdot 10^6$, м ³ /с	15	20	25	15	20	25
$C_{вых} \cdot 10^2$, кг-ЭКВ/м ³	3,8	5,7	6,1	4	5,6	6,2
T , с	63	47	38	63	47	38
τ_p , с	300	360	420	240	300	360
$K_{об}$	0,38	0,57	0,61	0,60	0,44	0,38
K	0,38	0,57	0,61	0,40	0,56	0,62
$R \cdot 10^4$, кг-ЭКВ/(м ³ ·с)	6	12,2	16	6,3	11,9	16,3

Таблица 2

Параметры переходного режима работы аппарата
Table 2. Parameters of the transient mode of the device

Показатель	Номер опыты		
	7	8	9
C_0 , кг-ЭКВ/м ³	0		
$C_{вх1}$, кг-ЭКВ/м ³	0,01		
$C_{вх2}$, кг-ЭКВ/м ³	0,05		
$Q_{ж} \cdot 10^6$, м ³ /с	15	20	25
$C_{вых1} \cdot 10^3$, кг-ЭКВ/м ³	4,5	4,7	5
$C_{вых2} \cdot 10^2$, кг-ЭКВ/м ³	2,02	2,32	2,49
T , с	63	47	38
τ_p , с	150	180	210
$K_{об}$	0,39	0,46	0,49
K	0,40	0,46	0,5
$R \cdot 10^4$, кг-ЭКВ/(м ³ ·с)	3,2	4,9	6,5

Таким образом, в результате экспериментального исследования изучены переходные процессы ионообменной сорбции ионов меди на сульфокислотном катионите Lewatit S-100 (Na-форма) в ёмкостном аппарате непрерывного действия. На основании полученных данных определены время разгона, постоянная времени, коэффициент усиления объекта и другие параметры переходного процесса. Найденные характеристики переходного процесса могут быть использованы при разработке экспериментально-аналитической математической модели.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Матвейкин В.Г., Погонин В.А., Путин С.А., Скворцов С.А.** Математическое моделирование и управление процессом короткоциклового безнагревной адсорбции. М.: Изд-во Машиностроение-1. 2007. 140 с.
2. **Кафаров В.В.** Методы кибернетики в химической технологии. М.: Химия. 1985. 448 с.
3. **Федоров А.Ф., Кузьменко Е.А.** Система управления химико-технологическими процессами: учеб. пособие. Томск: Изд-во Томского политех. ун-та. 2015. 224 с.
4. **Натареев С.В., Захаров Д.Е., Лапшин Н.А.** Ионообменная очистка растворов в каскаде емкостных аппаратов. Современные наукоемкие технологии. Региональное приложение. Иваново. 2020. № 2 (62). С. 114-120.
5. **Натареев С.В., Захаров Д.Е., Сироткин А.А., Беляев С.В.** Ионный обмен на волокнистом ионите в емкостном аппарате проточного типа. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2019. Т. 62. № 1. С. 107-113.
6. **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.* Иваново. 2019. № 2 (58). С. 150-159.
7. **Натареев С.В., Быков А.А., Захаров Д.Е.** Разработка конструкции аппарата с неподвижным кольцевым слоем ионита. *Современные наукоемкие технологии. Региональное приложение.* Иваново. 2018. № 2 (54). С. 84-91.
8. **Натареев С.В., Быков А.А., Захаров Д.Е., Никифорова Т.Е.** Ионный обмен в аппарате кипящего слоя непрерывного действия. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2017. Т. 60. № 2. С. 85-90.
9. **Лейкин Ю.А.** Физико-химические основы синтеза полимерных сорбентов. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. 2015. 416 с.
10. **Староверов А.Г.** Основы автоматизации производства: учеб. пособие. М.: Машиностроение. 1989. 312 с.

REFERENCES

1. **Matveikin V. G., Pogonin V. A., Putin S. A., Skvortsov S. A.** Mathematical modeling and control of the process of short-cycle heat-free adsorption. Moscow: Izd-vo Mashinostroenie-1. 2007. 140 p.
2. **Kafarov V. V.** Methods of cybernetics in chemical technology. 1985. 448 p.
3. **Fedorov A. F., Kuzmenko E. A.** Control system of chemical and technological processes: textbook. stipend. Tomsk: Tomsk Polytechnic University Publishing House. un-ta. 2015. 224 p.
4. **Natareev S. V., Zakharov D. E., Lapshin N. A.** Ion exchange purification of solutions in a cascade of capacitive devices. *Modern high technologies. Regional application.* Ivanovo. 2020. N 2 (62). P. 114-120.
5. **Natareev S. V., Zakharov D. E., Sirotkin A. A., Belyaev S. V.** Ion exchange on fibrous ionite in a flow-type capacitive apparatus. *ChemChemTech [Izv.vuzov. Chemistry and chemical technology.]* 2019. Vol. 62. Issue. 1. P. 107-113.
6. **Natareev S. V., Zakharov D. E., Lapshin N. A.** Ion exchange water purification from heavy metal ions in devices of periodic and continuous action. *Modern high technologies. Regional application.* Ivanovo. 2019. N 2 (58). P. 150-159.
7. **Natareev S. V., Bykov A. A., Zakharov D. E.** Development of the design of the apparatus with a fixed ring layer of ionite. *Modern high technologies. Regional application.* Ivanovo. 2018. N 2 (54). P. 84-91.
8. **Natareev S. V., Bykov A. A., Zakharov D. E., Nikiforova T. E.** Ion exchange in the apparatus of a continuous boiling layer. *ChemChemTech [Izv.vuzov. Chemistry and chemical technology.]* 2017. Vol. 60. Issue. 2. P. 85-90.
9. **Leikin Yu. A.** Physico-chemical bases of the synthesis of polymer sorbents. Knowledge Lab. 2015. 416 p.
10. **Staroverov A. G.** Fundamentals of production automation: studies. manual. M.: Mechanical engineering. 1989. 312 p.