

ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПРОТОЧНОМ ЕМКОСТНОМ АППАРАТЕ

Натареев С.В., Захаров Д.Е., Шилов Н.М.

Натареев Сергей Валентинович, Захаров Дмитрий Евгеньевич, Шилов Никита Михайлович
Ивановский государственный химико-технологический университет,
г. Иваново, Россия. 153000, Ивановская область, г. Иваново, пр. Шереметевский, 7.
E-mail: natoret@mail.ru, dimazah16@ya.ru, nik30000@ya.ru

В статье приводится методика расчета процесса ионообменной очистки воды от ионов тяжелых металлов в проточном емкостном аппарате. Методика расчета основана на математической модели при использовании следующих упрощающих допущений: ионит представляет собой частицы в форме неограниченного цилиндра, обмен ионами между цилиндрической поверхностью частицы и раствором происходит одинаково на всей поверхности, скорость процесса определяется как внешней, так и внутренней диффузией, равновесие в системе ионит–раствор описывается уравнением изотермы адсорбции Ленгмюра, раствор и ионит полностью перемешиваются в емкостном аппарате. Разработанная методика позволяет определить габаритные размеры аппарата и время процесса до заданной степени очистки раствора. С помощью методики рассчитан процесс ионообменной сорбции ионов меди на природном адсорбенте. Методика расчета рекомендована для практического применения.

Ключевые слова: методика расчета, емкостной аппарат, ионный обмен, ионы тяжёлых металлов.

**WATER PURIFICATION FROM HEAVY METAL IONS
IN A FLOW-THROUGH CAPACITIVE DEVICE**

Natareev S.V., Zakharov D.E., Shilov N.M.

Natareev Sergey Valentinovich, Zakharov Dmitry Evgenievich, Shilov Nikita Mikhailovich
Ivanovo State University of Chemical Technology,
Ivanovo, Russia. 153000, Ivanovo region, Ivanovo, Sheremetevsky ave., 7.
E-mail: natoret@mail.ru, dimazah16@ya.ru, nik30000@ya.ru

The paper provides a calculation method of the process of ion exchange in a capacitive device of flow type. When developed a mathematical model, it is assumed that the mixing of the solution and the ionite is accepted as ideal. The ion exchange equilibrium is described by the equation of the Langmuir adsorption isotherm. The speed of the process is limited by both internal and external diffusion. The calculation task is to determine the overall dimensions of the device and the process time to the specified degree of solution purification. The developed calculation method is used to study the sorption of copper ions on natural sorbent. The calculation method is recommended for practical application.

Keywords: calculation method, capacitive device, ion exchange, ions of heavy metals.

Емкостные аппараты с мешалкой задействованы в широком спектре технологических процессов [1]. При проведении ионного обмена в данных аппаратах наблюдается интенсивное перемешивание суспензии ионит-раствор, что позволяет значительно увеличить поверхность контакта между твердой и жидкой фазами, интенсифицировать сорбцию ионов целевого ком-

понента и сократить продолжительность процесса [2, 3]. Схема работы емкостного аппарата проточного типа с мешалкой показана на рис. 1.

Емкостной аппарат состоит из цилиндрической обечайки диаметром D_a и эллиптического днища. В аппарате установлена мешалка диаметром d_m . Перед началом работы аппарата в него помещают раствор объемом V с началь-

ной концентрацией C_0 и ионит объемом \bar{V} с начальной концентрацией целевого компонента $\bar{C}_{cp,0}$. После включения мешалки в аппарат подается исходный раствор с объемным расходом Q и концентрацией $C_{вх}$. Одновременно из аппа-

рата выводится равное количество раствора с концентрацией $C(\tau)$. В результате расчетов необходимо определить габаритные размеры аппарата и время процесса до заданной степени очистки раствора.

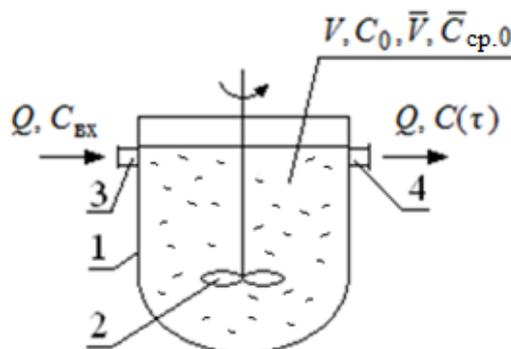


Рис. 1. Схема аппарата: 1 – корпус, 2 – мешалка, 3 – штуцер для ввода раствора, 4 – штуцер для вывода раствора

Fig. 1. Apparatus diagram: 1 - housing, 2 - stirrer, 3 - nozzle for solution inlet, 4 - fitting for solution withdrawal

При разработке методики расчета емкостного аппарата примем следующие условия и допущения: 1) ионит представляет собой частицы в форме неограниченного цилиндра, в котором длина цилиндра l значительно больше его диаметра d_q ($l/d_q \gg 1$); 2) диаметр всех частиц одинаков; 3) обмен ионами между цилиндрической поверхностью частицы и раствором происходит одинаково на всей поверхности; 4) скорость процесса определяется как внешней, так и внутренней

диффузией; 5) равновесие в системе ионит-раствор описывается уравнением изотермы адсорбции Ленгмюра; 6) раствор и ионит полностью перемешиваются в емкостном аппарате.

С учетом принятых допущений математическое описание процесса ионного обмена включает следующие уравнения.

Характеристическое уравнение полупериодического аппарата полного смешения:

$$V \frac{dC(\tau)}{d\tau} + \bar{V} \frac{d\bar{C}_{cp}(\tau)}{d\tau} = Q[C_{вх} - C(\tau)]. \quad (1)$$

Уравнение кинетики диффузии для частицы в форме неограниченного цилиндра:

$$\frac{\partial \bar{C}(r, \tau)}{\partial \tau} = \frac{D}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \frac{\partial \bar{C}(r, \tau)}{\partial r} \right]. \quad (2)$$

Уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра:

$$\bar{C}_p = a_0 \frac{kC_p}{1 + kC_p}. \quad (3)$$

Уравнение для определения средней концентрации вещества в частице ионита:

$$\bar{C}_{cp}(\tau) = \frac{2}{r_0^2} \int_0^{r_0} r \bar{C}(r, \tau) dr. \quad (4)$$

Начальные и граничные условия:

$$C(0) = C_0; \quad (5)$$

$$\bar{C}_{\text{cp}}(0) = \bar{C}_{\text{cp},0}; \quad (6)$$

$$\bar{C}(r,0) = \bar{C}_0(r); \quad (7)$$

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

$$\bar{D} \frac{\partial \bar{C}(r_0,\tau)}{\partial r} = \beta [C(\tau) - C_{\text{гр}}(\tau)]. \quad (9)$$

Уравнение связи между функциями $\bar{C}(r,\tau)$ и $\bar{C}_{\text{cp}}(\tau)$:

$$\frac{\partial \bar{C}_{\text{cp}}(\tau)}{\partial \tau} = 2 \frac{\bar{D}}{r_0} \frac{\partial \bar{C}(r,\tau)}{\partial r} \Big|_{r=r_0}. \quad (10)$$

где a_0 – обменная емкость ионита, кг-экв/м³;
 C – концентрация раствора, кг-экв/м³;
 \bar{C} – концентрация сорбируемого вещества в ионите, кг-экв/м³;
 \bar{D} – коэффициент диффузии целевого компонента в ионите, м²/с;
 Q – расход раствора, м³/с;
 r – координата по радиусу частицы ионита, м;
 r_0 – радиус частицы ионита, м;
 V – объем раствора, м³;
 \bar{V} – объем ионита, м³;
 β – коэффициент массоотдачи в растворе, м/с;
 τ – время, с;
 индексы: вх – входящий; гр – граничный; 0 – начальный; р – равновесный; ср – средний.

Система уравнений (1) – (10) является нелинейной и аналитического решения не име-

ет. Для ее решения был использован метод интервально-итерационного анализа [4], в соответствии с которым время всего процесса представляется рядом последовательно соединенных малых временных интервалов. В пределах каждого малого временного интервала принимаются постоянными кинетические параметры процесса и нелинейная равновесная зависимость (3) заменяется уравнением касательной, т.е. математическая модель становится линейной. Решение системы линейных дифференциальных уравнений, выполненное методом интегральных преобразований Лапласа [5], получено относительно нестационарного распределения концентрации сорбируемого вещества по внутренней координате частицы $\bar{C}(r,\tau)$, среднего значения концентрации в ионите $\bar{C}_{\text{cp}}(\tau)$ и содержания сорбируемого вещества в растворе $C(\tau)$ [6]:

$$F(\xi,\tau) = \frac{\bar{C}(\xi,\tau)}{\bar{C}_p} = 1 - 2 \int_0^1 \vartheta \left[\frac{\bar{C}_p - \bar{C}_0(\vartheta)}{\bar{C}_p} \right] d\vartheta + \frac{Bi_m(\bar{C}_p - mC_0)J_0(\sqrt{\chi}\xi)}{\bar{C}_p [Bi_m(\sigma+1)J_0(\sqrt{\chi}) - \sqrt{\chi}J_1(\sqrt{\chi})]} e^{-\chi \frac{\bar{D}\tau}{r_0^2}} + \frac{Bi_m}{\bar{C}_p} \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \frac{\bar{C}_p - mC_0}{(\chi - \mu_n^2)} + \frac{\int_0^1 \vartheta [\bar{C}_p - \bar{C}_0(\vartheta)] J_0(\mu_n \vartheta) d\vartheta}{\mu_n J_1(\mu_n)} \right\} \frac{J_0(\mu_n \xi)}{A_n} e^{-\mu_n^2 \frac{\bar{D}\tau}{r_0^2}}; \quad (11)$$

$$F_{\text{cp}}(\tau) = \frac{\bar{C}_{\text{cp}}(\tau)}{\bar{C}_p} = 1 - 2 \int_0^1 \vartheta \left[\frac{\bar{C}_p - \bar{C}_0(\vartheta)}{\bar{C}_p} \right] d\vartheta + \frac{2Bi_m(\bar{C}_p - mC_0)J_1(\sqrt{\chi})}{\bar{C}_p \sqrt{\chi} [Bi_m(\sigma+1)J_0(\sqrt{\chi}) - \sqrt{\chi}J_1(\sqrt{\chi})]} e^{-\chi \frac{\bar{D}\tau}{r_0^2}} +$$

$$+ \frac{2Bi_m}{C_p} \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \frac{(\bar{C}_p - mC_0)J_1(\mu_n)}{\chi - \mu_n^2} + \frac{\int_0^1 g[\bar{C}_p - \bar{C}_0(\vartheta)]J_0(\mu_n\vartheta)d\vartheta}{\mu_n} \right\} \frac{e^{-\mu^2 \frac{\bar{D}\tau}{r_0^2}}}{\mu_n A_n}; \quad (12)$$

$$N(\tau) = \frac{C(\tau)}{C_{BX}} = 1 - \frac{1}{mC_{BX}} \left\{ \frac{2\sigma Bi_m (\bar{C}_p - mC_0) \sqrt{\chi} J_1(\sqrt{\chi}) \bar{D}\tau}{r_0^2 [Bi_m(\sigma+1)J_0(\sqrt{\chi}) - \sqrt{\chi} J_1(\sqrt{\chi})]} + \bar{C}_p - mC_0 \right\} e^{-\chi \frac{\bar{D}\tau}{r_0^2}} +$$

$$+ \frac{2\sigma Bi_m}{mC_{BX}} \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \frac{(\bar{C}_p - mC_0)\mu_n J_1(\mu_n)}{\chi - \mu_n^2} + \right.$$

$$\left. \int_0^1 g[\bar{C}_p - \bar{C}_0(\vartheta)]J_0(\mu_n\vartheta)d\vartheta \right\} \frac{1}{(\chi - \mu_n^2) A_n} \left(e^{-\mu^2 \frac{\bar{D}\tau}{r_0^2}} - e^{-\chi \frac{\bar{D}\tau}{r_0^2}} \right), \quad (13)$$

где $A_n = \left[\frac{2Bi_m\sigma\mu_n}{(\chi - \mu_n^2)^2} + \frac{Bi_m}{2\mu_n} \right] J_1(\mu_n) + \left[\frac{1}{2} + \frac{Bi_m\sigma}{(\chi - \mu_n^2)} \right] J_0(\mu_n)$, $\sigma = \frac{\bar{V}m}{V}$, $\chi = \frac{Qr_0^2}{VD}$, $Bi_m = \frac{\beta r_0}{mD}$, $\xi = \frac{r}{r_0}$,

$m = \frac{a_0 k}{(1 + kC_{0,i})^2}$, μ_n – корни характеристического уравнения:

$$\frac{J_0(\mu)}{J_1(\mu)} = \frac{\mu(\chi + 2Bi_m\sigma - \mu^2)}{Bi_m(\chi - \mu^2)}. \quad (14)$$

Последовательное применение полученных аналитических решений для всех малых временных интервалов позволяет рассчитать процесс ионного обмена на протяжении всего времени его протекания.

Разработанная математическая модель положена в основу методики расчета проточного емкостного аппарата. В качестве исходных данных приняты следующие параметры ионообменного процесса: V , C_0 , \bar{V} , $\bar{C}_{ср,0}$, Q , C_{BX} , a_0 , k , r_0 , \bar{D} , шаг расчет по времени процесса $\Delta\tau$; степень очистки раствора $\eta = 1 - N_{к}$, где $N_{з}$ – заданная безразмерная концентрация раствора на выходе из аппарата.

Расчет проводится в следующей последовательности.

1. Объем смеси раствора и ионита в аппарате:

$$V_{см} = V + \bar{V}. \quad (15)$$

2. По ГОСТ 20680-2002 «Аппараты с механическими перемешивающими устройст-

вами» [7] выбираем стандартный емкостной аппарат с эллиптическим днищем номинальным объемом V_a , высотой H и диаметром D_a при условиях $V_a > V_{см}$ и V_a не должен отличаться от $V_{см}$ более чем на 5%.

3. По АТК 24.202.17–90 «Мешалки. Типы, параметры, конструкция, основные размеры и технические требования» [8] выбираем трехлопастную мешалку и принимаем её основные размеры.

4. Коэффициента массоотдачи по жидкой фазе [9]:

$$\beta = 2\sqrt{\frac{D}{\pi\tau'}}. \quad (16)$$

Здесь D – коэффициент диффузии сорбируемого вещества в растворе, m^2/c ;

τ' – время обновления поверхности, определяемое из соотношения:

$$\Gamma' = d_{ч}/\omega_{об}, \quad (17)$$

где $d_{ч}$ – диаметр волокна, м;

$\omega_{об}$ – скорость обтекания поверхности ионита жидкостью, м/с.

Величину $\omega_{об}$ рассчитывается по уравнению:

$$\omega_{об} = 0,1u_M \left(\frac{\lambda}{D_a} \right)^{1/3}, \quad (18)$$

где u_M – скорость конца лопасти мешалки, м/с;
 λ – масштаб турбулентной пульсации, м; $\lambda = d_M$.

5. Организация циклов расчета распределения концентрации сорбируемого вещества в ионите по уравнению (11), средней концен-

трации вещества внутри частицы ионита по уравнению (12) и концентрации раствора по уравнению (13) на i -ом небольшом временном интервале.

Расчет заканчивается при достижении заданной степени очистки раствора η .

Блок-схема алгоритма расчета емкостного ионообменного аппарата проточного типа показана на рис. 2.

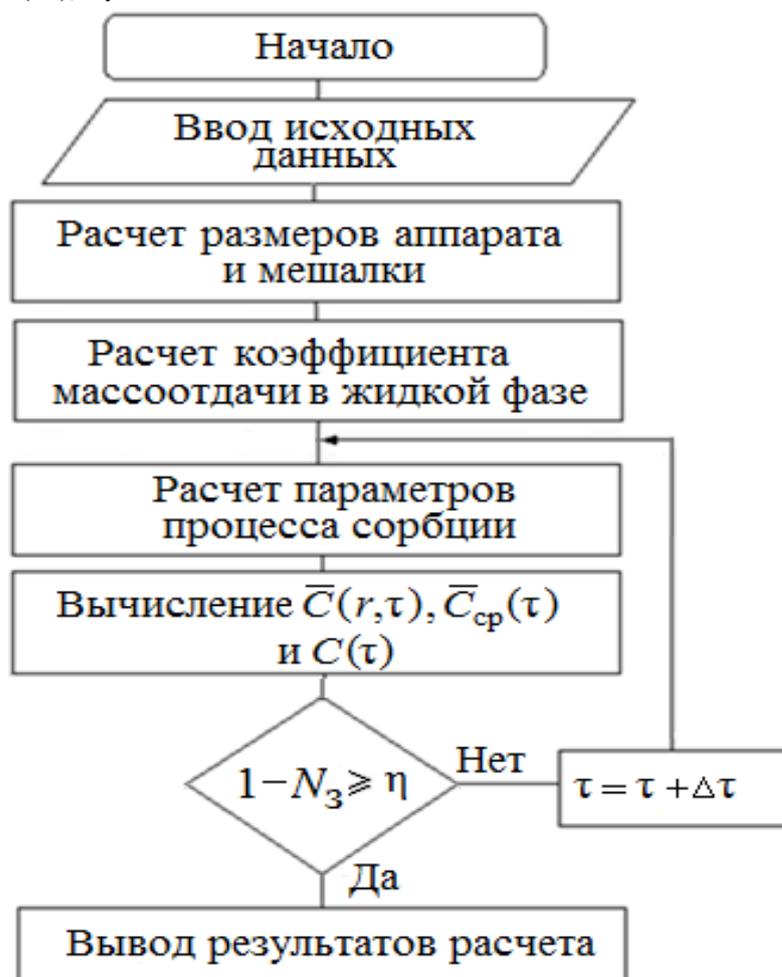


Рис. 2. Блок-схема алгоритма расчета емкостного аппарата проточного типа
 Fig. 2. Block diagram of the algorithm for calculating a flow-through capacitive device

В соответствии с разработанной методикой рассчитан емкостной аппарат проточного типа для очистки раствора от ионов меди на катионите из отходов древесины и хитозана [10] при следующих условиях: $V = 0,06 \text{ м}^3$; $C_0 = C_{вх}$

$= 0,01 \text{ кг-экв/м}^3$; $\bar{V} = 2,3 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$; $\bar{C}_{ср,0} = 0$; $Q = 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{с}$; $a_0 = 0,239 \text{ кг-экв/м}^3$; $k = 240 \text{ м}^3/\text{кг-экв}$; $\bar{D} = 1,3 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$; $r_0 = 8 \cdot 10^{-4} \text{ м}$; $\eta = 0,14$; $\Delta\tau = 10 \text{ с}$. Результаты расчета приведены на рис. 3.

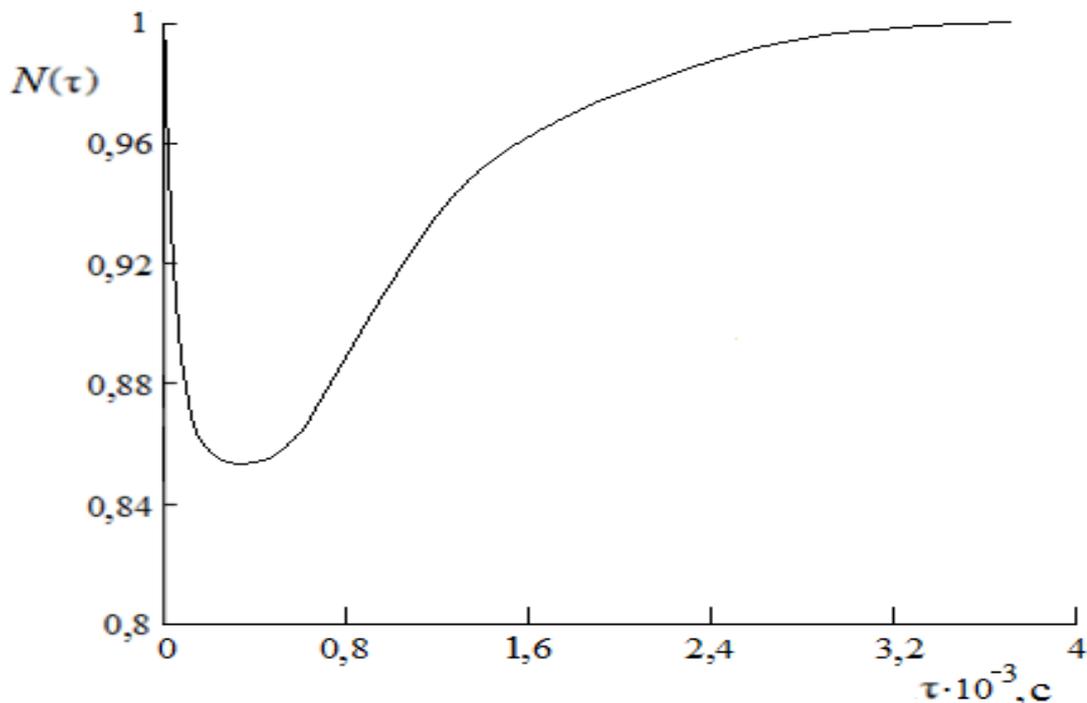


Рис. 3. Выходная кривая ионного обмена $Cu^{2+}-Na^+$ на природном адсорбенте
 Fig. 3. Output curve of ion exchange $Cu^{2+}-Na^+$ on natural adsorbent

Из рис. 3 видно, что концентрация раствора в начале процесса резко снижается до определенного значения, а затем постепенно повышается, асимптотически приближаясь к концентрации раствора, подаваемого на очистку. Заданная степень очистки раствора достигается через 400 с. Разработанная методика расчета емкостного аппарата проточного типа рекомендуется для практического применения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Брагинский Л.Н., Бегачёв В.И., Барабаш В.М. Перемешивание в жидких средах. Л.: Химия. 1984. 336 с.
2. Натареев С.В., Захаров Д.Е., Лапшин Н.А. Ионнообменная очистка растворов в каскаде емкостных аппаратов. *Современные наукоемкие технологии. Региональное приложение*. Иваново. 2020. № 2 (62). С. 114–120.
3. Лапшин Н.А., Николаева Т.А., Натареев С.В. Переходный режим работы ионнообменного емкостного аппарата непрерывного действия. *Современные наукоемкие технологии. Региональное приложение*. Иваново. 2021. № 2 (66). С. 76–83.
4. Романков П.Г., Фролов В.Ф., Флисюк О.М. Массообменные процессы химической технологии. СПб.: ХИМИЗДАТ. 2017. 440 с.
5. Пантелеев А.В., Якимова А.С. Теория функций комплексного переменного и операционное исчисление в примерах и задачах: Учебное пособие. М. Высшая школа. 2001. 445 с.
6. Natareev S.V., Bykov A.A., Natareev O.S., Zakharov D.E. Mass Transfer in Bodies of Classical Shapes in a Semicontinuous Complete Mixing Apparatus. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2017. Vol. 90. Issue 2. P. 202–208.
7. ГОСТ 206080–2002. Аппараты с механическими перемешивающими устройствами. Общие технические условия. Введ. с 30.05.2002. М. 2002. 16 с.
8. АТК 24.201.17–90. Мешалки. Типы, параметры, конструкции, основные размеры и технические требования. Введ. с 01.06.1990. М. 1990. 28 с.
9. Иониты в химической технологии. Под ред. Б.П. Никольского, П.Г. Романкова. Л.: Химия. 1982. 416 с.
10. Захаров Д.Е., Быков А.А., Натареев С.В. Применение целлюлозосодержащих материалов для очистки растворов от ионов тяжелых металлов. *Вестник науки и образования Северо-запада России: научное рецензируемое электронное издание*. 2015. Т. 1. № 2. С. 1–4.

REFERENCES

1. **Braginsky L.N., Begachev V.I., Barabash V.M.** Mixing in liquid media L.: Chemistry, 1984. 336 p.
2. **Natareev S.V., Zakharov D.E., Lapshin N.A.** Ion exchange solutions treatment in the cascade of capacity devices. *Modern high technologies. Regional application.* Ivanovo. 2020. N 2 (62). P. 76–120
3. **Lapshin N.A., Nikolaeva T.A., Natareev S.V.** Transitional operating mode of the ion exchange capacitive device of continuous action. *Modern high technologies. Regional application.* Ivanovo. 2021. N 2 (58). P. 76–83.
4. **Romankov P.G., Frolov V.F., Flisyuk O.M.** Massoobmennyye processy khimicheskoy tekhnologii. SPb.: HIMIZDAT, 2017. 440 p.
5. **Panteleev A.V., Yakimova A.S.** Theory of functions of a complex variable and operational calculus in examples and problems: Textbook. M.: Vysshaya Shkola. 2001. 445 p.
6. **Natareev S.V., Bykov A.A., Natareev O.S., Zakharov D.E.** Mass Transfer in Bodies of Classical Shapes in a Semicontinuous Complete Mixing Apparatus. *Russian Journal of Applied Chemistry.* 2017. Vol. 90. Issue 2. P. 202–208.
7. GOST 206080-2002. Devices with mechanical mixing devices. General technical conditions. Introduced from 30.05.2002. Moscow. 2002.
8. ATK 24.201.17–90. Stirrers. Types, parameters, designs, basic dimensions and technical requirements. Introduced from 01.06.1990. Moscow. 1990. 28 p.
9. Ionites in chemical technology. Edited by B. P. Nikolsky, P. G. Romankov. L.: Chemistry. 1982. 416 p.
10. **Zakharov D.E., Bykov A.A., Natareev S.V.** Application of cellulose-containing materials for cleaning solutions from heavy metal ions. *Bulletin of Science and Education of the North-West of Russia: a scientific peer-reviewed electronic publication.* 2015. Vol. 1. N 2. P. 1–4.