

СЕРГЕЙ НАТАРЕЕВ, АНАТОЛИЙ КОЧЕТКОВ*

ИОННЫЙ ОБМЕН В АППАРАТАХ С ПСЕВДООЖИЖЕННЫМ СЛОЕМ ИОНИТА

ION-EXCHANGE PROCESS IN COLUMN IN FLUIDIZED BED RESIN

А н н о т а ц и я

На основе численного и аналитических подходов разработана математическая модель ионного обмена в аппарате со взвешенным слоем ионита, секционированным провальными тарелками. Адекватность модели проверена на примере ионообменной адсорбции ионов меди на катионите Levatit S100 и ионов никеля на катионите КУ-2-8 в противоточных аппаратах с провальными тарелками.

Ключевые слова: ионный обмен, псевдоожигенный слой

A b s t r a c t

New mathematical models of ion-exchange process for cleaning solution from ions Cu^{2+} and Ni^{2+} in column in fluidized bed resin have been presented. The recommendations of their use for engineering calculations have been given.

Keywords: ion-exchange, fluidized bed

* Д.т.н., профессор Сергей Натареев, аспирант Анатолий Кочетков, Ивановский Государственный Химико-Технологический Университет.

1. Введение

Математические модели реальных процессы ионного обмена в гетерогенной системе ионит-раствор являются, как правило, нелинейными, т.е. описываются системой нелинейных дифференциальных уравнений. Для исследования таких моделей наибольшее распространение получили прямые численные методы, которые даже при применении современных быстродействующих ЭВМ недостаточно эффективны. В ряде работ [1-3] показана целесообразность совместного применения аналитических и численных методов для априорного изучения кинетических моделей диффузии.

В настоящей работе предложена математическая модель ионного обмена в аппарате со взвешенным слоем ионита, секционированным провальными тарелками, который работает в статическом, неизменном во времени, режиме.

2. Физическая картина процесса в аппарате

Принцип работы аппарата наглядно виден из рис. 1 а. Для построения модели выделим в данном аппарате i -ую тарелку (рис. 1 б). Примем, что ионит и раствор движутся в противоположных направлениях, движение потоков жидкой и твердой фаз описывается двухпараметрической диффузионной моделью, характеризующейся продольным и радиальным перемешиванием, скорость процесса лимитируется как внешней, так и внутренней диффузией, для описания равновесия ионного обмена используем закон действующих масс.

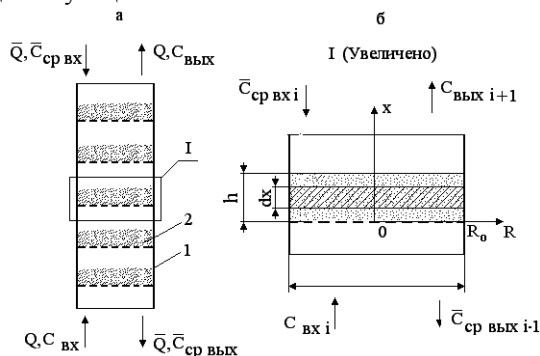


Рис. 1. Схема работы аппарата с провальными тарелками:
а – общий вид; б – схема движения фаз на тарелке; 1 – корпус; 2 – провальная тарелка

Fig.1. Scheme of the plate column

3. Математическое описание процесса

Полагаем, что направление движения твердой фазы совпадает с направлением координаты Ox . Выделим в аппарате элемент высотой dx и составим для него уравнения материального баланса:

по жидкой фазе

$$\varepsilon \cdot v \cdot \frac{\partial C(x, R)}{\partial x} - I_v - \varepsilon \cdot D_x \cdot \frac{\partial^2 C(x, R)}{\partial x^2} - \varepsilon \cdot D_r \cdot \left[\frac{\partial^2 C(x, R)}{\partial R^2} + \frac{1}{R} \cdot \frac{\partial C(x, R)}{\partial R} \right] = 0 \quad (1)$$

по твердой фазе

$$-(1-\varepsilon)w \cdot \frac{\partial \bar{C}_{cp}(x, R)}{\partial x} - I_w + (1-\varepsilon)\bar{D}_x \cdot \frac{\partial^2 \bar{C}_{cp}(x, R)}{\partial x^2} + (1-\varepsilon)\bar{D}_r \cdot \left[\frac{\partial^2 \bar{C}_{cp}(x, R)}{\partial R^2} + \frac{1}{R} \cdot \frac{\partial \bar{C}_{cp}(x, R)}{\partial R} \right] = 0 \quad (2)$$

В уравнениях (1) и (2) мощности источника (стока) вещества в движущихся потоках жидкой и твердой фаз, обусловленные межфазным массопереносом, связаны равенством

$$I_v = -I_w = (1-\varepsilon) \cdot w \cdot \frac{\partial \bar{C}_{cp}(x, R)}{\partial x} \quad (3)$$

Уравнения (1) и (2) должны быть дополнены граничными условиями

$$C(x, R)|_{x=0} = C_{ax}(R) \quad (4)$$

$$\frac{\partial C(x, R)}{\partial x} \Big|_{x=h} = 0 \quad (5)$$

$$\bar{C}_{cp}(x, R)|_{x=h} = \bar{C}_{cp,ax}(R) \quad (6)$$

$$\frac{\partial \bar{C}_{cp}(x, R)}{\partial x} \Big|_{x=0} = 0 \quad (7)$$

$$\frac{\partial C(x, R)}{\partial x} \Big|_{\substack{x=0 \\ R=0}} = 0 \quad (8)$$

$$C(x, R)|_{\substack{x=0 \\ R=R_0}} = C_{ax}^{**} = \text{const} \quad (9)$$

$$\frac{\partial \bar{C}_{cp}(x, R)}{\partial x} \Big|_{\substack{x=0 \\ R=0}} = 0 \quad (10)$$

$$\bar{C}_{cp}(x, R)|_{\substack{x=h \\ R=0}} = \bar{C}_{cp,ax}^* = \text{const} \quad (11)$$

где $C_{ax}^* < C_{ax}(R) < C_{ax}^{**}$, $\bar{C}_{cp,ax}^* < \bar{C}_{cp,ax}(R) < \bar{C}_{cp,ax}^{**}$.

Для описания равновесия ионного обмена воспользуемся уравнением изотермы Никольского

$$K_c = \frac{(C_{ax} - C)^{\frac{z_B}{z_A}} \cdot \bar{C}}{(a_0 - \bar{C})^{\frac{z_B}{z_A}} \cdot C} \quad (12)$$

В качестве уравнения кинетики используем уравнения диффузии в зерне сферической формы

$$\frac{\partial \bar{C}(r, \tau)}{\partial \tau} = \bar{D}_{эф} \cdot \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \cdot \left[r^2 \cdot \frac{\partial \bar{C}(r, \tau)}{\partial r} \right] \quad (13)$$

Начальные и граничные условия к уравнению (13)

$$\bar{C}(r, \tau) \Big|_{\tau=0} = \tilde{C}_{cp. ex} \quad (14)$$

$$\frac{\partial \bar{C}(r, \tau)}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0 \quad (15)$$

$$\bar{D}_{эф} \cdot \frac{\partial \bar{C}(r, \tau)}{\partial r} \Big|_{r=r_0} = \beta \cdot [C_{ex} - C_p(\bar{C})] \quad (16)$$

где

$$\tilde{C}_{cp. ex} = \frac{2}{R_0^2} \int_0^{R_0} R \cdot \bar{C}_{cp. ex}(h, R) dR \quad (17)$$

Система уравнений (1)-(16) должна быть дополнена уравнением связи между средней концентрацией сорбируемого иона в частице $\bar{C}_{cp}(x, R)$ и локальным её значением $\bar{C}(x, R, r)$ на поверхности частицы

$$w \cdot \frac{\partial \bar{C}_{cp}(x, R)}{\partial x} = 3 \cdot \frac{\bar{D}_{эф}}{r_0} \cdot \frac{\partial \bar{C}(x, R, r)}{\partial r} \Big|_{r=r_0} \quad (18)$$

Для решения системы уравнений (1)-(18) используем кусочно-итерационный [4]. Примем, что в пределах взвешенного слоя ионита высотой h на i -ой тарелке имеет место постоянство кинетических параметров процесса и линейность изотермы адсорбции. Уравнение нелинейной изотермы Никольского (12) заменяется уравнением касательной к равновесной кривой $\bar{C} = f(\bar{C}_i)$ в точке с координатами $(C_{exi}; \bar{C}_{pi})$

$$\bar{C} - f(\bar{C}_{exi}) = f'(C_{exi}) \cdot (C - C_{exi}) \quad (19)$$

В этом случае уравнение изотермы адсорбции примет вид

$$\bar{C} = m \cdot C + u \quad (20)$$

где m – угловой коэффициент, u – отрезок, отсекаемый прямой, на оси ординат.

Параметры m и u в уравнении (19) для случая одновалентных ионов ($z_A = z_B$) рассчитываются по формулам

$$m = \frac{a_0 \cdot K_c \cdot C_{ex}}{[C_{ex} + C_{exi} (K_c - 1)]^2} \quad (21)$$

$$u = \frac{a_0 \cdot K_c \cdot C_{exi}}{C_{ex} + C_{exi} \cdot (K_c - 1)} \cdot \left[1 + \frac{C_{ex}}{C_{ex} + C_{exi} (K_c - 1)} \right] \quad (22)$$

а для случая обмена двухвалентного иона на одновалентный ($z_A = 2$ и $z_B = 1$) по формулам

$$m = (C_{ex}^2 - C_{exi}^2) \left(-\frac{1}{2K_c C_{exi}^2} + \frac{2K_c C_{exi} a_0 + (C_{ex} - C_{exi})^2}{2K_c C_{exi}^2 (C_{ex} - C_{exi}) \sqrt{4K_c C_{exi} a_0 + (C_{ex} - C_{exi})^2}} \right) \quad (23)$$

$$u = \left(a_0 + \frac{(C_{ex} - C_{exi})^2}{2 \cdot K_c \cdot C_{exi}} \right) \left(1 + \frac{1}{(C_{ex} - C_{exi}) \cdot \sqrt{4 \cdot K_c \cdot C_{exi} \cdot a_0 + (C_{ex} - C_{exi})^2}} \right) - \sqrt{\left(a_0 + \frac{(C_{ex} - C_{exi})^2}{2 \cdot K_c \cdot C_{exi}} \right)^2 - a_0^2} \quad (24)$$

Решение системы уравнение (13)-(16), (20) может быть получено аналитическими методами по аналогии с решением известной задачи теплопроводности в сферической частице для граничных условий третьего рода [4]. Осуществляя замену переменной по формуле

$$\tau = \frac{x}{w} \quad (25)$$

запишем решение системы уравнение (13)-(16), (20) в следующем виде

$$\frac{\bar{C}_p - \bar{C}_i(r, x)}{\bar{C}_p} = \frac{2}{\frac{r}{r_0}} \cdot \frac{(\bar{C}_p - \bar{C}_{exi})}{\bar{C}_p} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin \mu_n - \mu_n \cos \mu_n}{\mu_n - \sin \mu_n \cos \mu_n} \cdot \sin \left(\mu_n \cdot \frac{r}{r_0} \right) \cdot e^{-\frac{\mu_n^2 D_x}{r_0^2 w}} \quad (26)$$

где μ_n – корни трансцендентного уравнения

$$\operatorname{tg} \mu = -\frac{\mu}{\operatorname{Bi}_m - 1} \quad (27)$$

Для получения решения системы уравнений (1)-(11) относительно неизвестных функций $C(x, R)$ и $\bar{C}_{cp}(x, R)$ достаточно найти решение для одной функции $C(x, R)$, т.е. решить уравнение (1). Функция $\bar{C}_{cp}(x, R)$, после того как найдена функция $C(x, R)$, может быть легко получена из общего уравнения материального баланса. В дальнейшем вместо системы уравнений (1) и (2) будем рассматривать только уравнение материального баланса по жидкой фазе (1) с соответствующими граничными условиями.

Введем в рассмотрение новые переменные и безразмерные величины

$$N_i = \frac{C_{ex}^* \Big|_{\substack{x=0 \\ R=0}} - C_i}{C_{ex}^* \Big|_{\substack{x=0 \\ R=0}}}; \quad \bar{N}_{cpi} = \frac{\bar{C}_p - \bar{C}_{cpi}}{\bar{C}_p}; \quad \bar{N}_{cp,ex} = \frac{\bar{C}_p - \bar{C}_{cp,ex}}{\bar{C}_p}; \quad \xi = \frac{r}{r_0}$$

$$\iota = \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon}; \quad \zeta = \frac{\bar{C}_p}{C_{ex}^* \Big|_{\substack{x=0 \\ R=0}}}; \quad \gamma = \frac{D_r}{D_x}; \quad \chi = \frac{h^2}{r_o^2}; \quad X = \frac{x \cdot \sqrt{D_{эф}}}{h \cdot \sqrt{D_x}}; \quad L = \frac{R \cdot \sqrt{D_{эф}}}{h \cdot \sqrt{D_r}} \quad (28)$$

$$L_o = \frac{R_o \cdot \sqrt{D_{эф}}}{h \cdot \sqrt{D_r}}; \quad E = \frac{\sqrt{D_{эф}} \cdot D_x \cdot h}{r_o^2 \cdot w}; \quad V = \frac{v \cdot h}{\sqrt{D_{эф}} \cdot D_x}; \quad W = \frac{w \cdot h}{\sqrt{D_{эф}} \cdot D_x}$$

Подставим в уравнение материального баланса (1) уравнение (3), а затем запишем его и соответствующие ему граничные условия в новых переменных (28)

$$V \frac{\partial N_i(X, L)}{\partial X} - W \zeta \iota \frac{\partial \bar{N}_{i\text{cp}}(X, L)}{\partial X} - \frac{\partial^2 N_i(X, L)}{\partial X^2} - \gamma \left[\frac{\partial^2 N_i(X, L)}{\partial L^2} - \frac{1}{L} \frac{\partial N_i(X, L)}{\partial L} \right] = 0 \quad (29)$$

$$N_i(X, L) \Big|_{L=0} = N_{i\text{ax}}(L) \quad (30)$$

$$\frac{\partial N_i(X, L)}{\partial X} \Big|_{X=\sqrt{D_{\text{sp}}/D_x}} = 0 \quad (31)$$

$$N_i(X, L) \Big|_{L=0}^{X=0} = N_{i\text{ax}}^* \quad (32)$$

$$\frac{\partial N(X, L)}{\partial X} \Big|_{L=0}^{X=0} = 0 \quad (33)$$

$$W \frac{\partial \bar{N}_{i\text{cp}}(X, L)}{\partial X} = 3\chi \frac{\partial \bar{N}_i(X, L, \xi)}{\partial \xi} \Big|_{\xi=1} \quad (34)$$

Преобразуем уравнение (29) для i -ой тарелки. Полагаем, что в правой части решения (26) можно ограничиться первым слагаемым бесконечного ряда. С учетом этого подставим в правую часть уравнения (32) вместо $\bar{N}(X, L, \xi)$ соответствующее выражение из решения (26) и продифференцируем уравнение (34) по ξ . Затем полученное таким образом новое уравнение подставим в уравнение материального баланса (29), которое для i -ой тарелки может быть записано так

$$V \frac{\partial N_i(X, L)}{\partial X} + A_1 e^{-\mu_1^2 EX} - \frac{\partial^2 N_i(X, L)}{\partial X^2} - \gamma \left[\frac{\partial^2 N_i(X, L)}{\partial L^2} - \frac{1}{L} \frac{\partial N_i(X, L)}{\partial L} \right] = 0 \quad (35)$$

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

Приведем уравнение (35) к более удобному виду. Для этого произведем замену функции $N_i(X, L)$ на новую сначала по формуле

$$N_i(X, L) = \theta_i(X, L) e^{-\mu_1^2 EX} \quad (36)$$

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

$$T_i(X, L) = \theta_i(X, L) - \frac{B_1}{b} \quad (37)$$

В этом случае уравнение материального баланса (35) и соответствующие ему граничные условия (30)-(33) примут вид

$$\gamma \cdot \left[\frac{\partial^2 T_i(X, L)}{\partial L^2} + \frac{1}{L} \cdot \frac{\partial T_i(X, L)}{\partial L} \right] = - \frac{\partial^2 T_i(X, L)}{\partial X^2} + a \cdot \frac{\partial T_i(X, L)}{\partial X} - b \cdot T_i(X, L) \quad (38)$$

$$T_i(X, L) \Big|_{X=0} = T_{\text{ax}i}(L) \quad (39)$$

$$\frac{\partial T_i(X, L)}{\partial X} \Big|_{X=\sqrt{D_{\text{sp}}/D_x}} = 0 \quad (40)$$

$$\frac{\partial T_i(X, L)}{\partial X} \Big|_{L=0}^{X=0} = 0 \quad (41)$$

$$T_i(X, L)|_{L=L_0}^{X=0} = T_{iex}^{**} \quad (42)$$

Решение системы уравнений (38)-(42) будем искать в виде

$$T_i(X, L) = \psi_i(X) \cdot \Phi_i(L) \quad (43)$$

С учетом (43) в уравнении (38) разделим переменные и приравняем каждую часть равенства к постоянной $-\gamma \cdot k^2$. Получаем

$$\gamma \cdot \left[\frac{\Phi_i''(L)}{\Phi_i(L)} + \frac{1}{L} \cdot \frac{\Phi_i'(L)}{\Phi_i(L)} \right] = -\frac{\Psi_i''(X)}{\Psi_i(X)} + a \cdot \frac{\Psi_i'(X)}{\Psi_i(X)} - b = -\gamma \cdot k^2 \quad (44)$$

В результате получим два дифференциальных уравнения

$$\Phi_i''(L) + \frac{1}{L} \cdot \Phi_i'(L) + k^2 \cdot \Phi_i(L) = 0 \quad (45)$$

$$\Psi_i''(X) - a\Psi_i'(X) + (b - \gamma \cdot k^2) \cdot \Psi_i(X) = 0 \quad (46)$$

Решения уравнений (45) и (46) имеют соответственно вид

$$\Phi_i(L) = C_1 \cdot J_0(k \cdot L) + C_2 \cdot Y_0(k \cdot L) \quad (47)$$

$$\Psi_i(X) = C_3 \cdot e^{-p_1 \cdot X} + C_4 \cdot e^{-p_2 \cdot X} \quad (48)$$

где $p_{1,2} = -\frac{a}{2} \pm \sqrt{\frac{a^2}{4} - b + \gamma \cdot k^2}$; C_1, C_2, C_3, C_4 – произвольные постоянные.

Таким образом, частное решение дифференциального уравнения материального баланса (38) примет вид

$$T_i(X, L) = [C_1 \cdot J_0(kL) + C_2 \cdot Y_0(kL)] (C_3 \cdot e^{-p_1 \cdot X} + C_4 \cdot e^{-p_2 \cdot X}) \quad (49)$$

Постоянные C_1, C_2, C_3, C_4 находим из граничных условий (39)-(42).

Учитывая условие (41) находим, что $C_2 = 0$, т.к. концентрация на оси цилиндрического аппарата должна быть конечной и не может содержать бесселеву функцию второго рода, которая стремится к бесконечности при $L \rightarrow 0$. Следовательно, из физических условий задачи постоянная C_2 должна быть равна нулю. Получаем

$$T_i(X, L) = J_0(kL) (C_5 e^{-p_1 \cdot X} + C_6 e^{-p_2 \cdot X}) \quad (50)$$

где $C_5 = C_1 \cdot C_3$, $C_6 = C_1 \cdot C_4$.

Найдем постоянную k из граничного условия (42). Для упрощения расчетов положим $T_{iex}^{**} = 0$. Тогда будем иметь

$$T_{iex}^* = J_0(kL_0) (C_5 + C_6) = 0 \quad (51)$$

Отсюда следует, что в процессе ионообменной сорбции должно иметь место равенство

$$J_0(kL_0) = 0 \quad (52)$$

Данная функция имеет бесчисленное множество корней

$$k_n L_0 = \sigma_n; \quad k_n = \frac{\sigma_n}{L_0} \quad (53)$$

Таким образом, общее решение будет суммой всех частных решений

$$T_i(X, L) = \sum_{n=1}^{\infty} J_0(k_n L) \cdot (C_{5n} \cdot e^{-p_1 \cdot X} + C_{6n} \cdot e^{-p_2 \cdot X}) \quad (54)$$

Постоянные C_{5n} и C_{6n} находим из условиями (39) и (40).

В соответствии с условием (39) получаем

$$T_{\text{exi}}(L) = \sum_{n=1}^{\infty} C_{7n} \cdot J_0(k_n \cdot L) \quad (55)$$

где $C_{7n} = C_{5n} + C_{6n}$.

Умножим обе части равенства (55) на $L \cdot J_0(k_m \cdot L)$ и проинтегрируем в пределах от 0 до L_0

$$\int_0^{L_0} L T_{\text{exi}}(L) J_0(k_m \cdot L) dL = \int_0^{L_0} \sum_{n=1}^{\infty} C_{7n} L J_0(k_n \cdot L) J_0(k_m \cdot L) dL = \sum_{n=1}^{\infty} C_{7n} \int_0^{L_0} L J_0(k_n \cdot L) J_0(k_m \cdot L) dL \quad (56)$$

Все интегралы в правой части равенства (56) равны нулю за исключением одного, когда $m=n$. Получаем

$$\int_0^{L_0} L \cdot J_0^2(k_n \cdot L) dL = \frac{L_0^2}{2} \cdot J_1^2(k_n \cdot L_0) \quad (57)$$

Таким образом

$$C_{7n} = \frac{\frac{2}{L_0^2} \cdot \int_0^{L_0} L \cdot T_{\text{exi}}(L) \cdot J_0(k_n \cdot L) dL}{J_1^2(k_n \cdot L_0)} \quad (58)$$

Воспользуемся условием (40). Находим

$$\frac{\partial T}{\partial X} \Big|_{x=\frac{\sqrt{D_{\text{эф}}}}{\sqrt{D_x}}} = - \sum_{n=1}^{\infty} J_0(k_n L) (p_{1n} C_{5n} e^{-p_{1n} X} + p_{2n} C_{6n} e^{-p_{2n} X}) \Big|_{x=\frac{\sqrt{D_{\text{эф}}}}{\sqrt{D_x}}} = 0 \quad (59)$$

Поскольку $J_0(k_n L) \neq 0$, то получаем

$$\sum_{n=1}^{\infty} (p_{1n} \cdot C_{5n} \cdot e^{-p_{1n} X} + p_{2n} \cdot C_{6n} \cdot e^{-p_{2n} X}) \Big|_{x=\frac{\sqrt{D_{\text{эф}}}}{\sqrt{D_x}}} = 0 \quad (60)$$

Далее, подставляя $C_{5n} = C_{7n} - C_{6n}$ в уравнение (60) с учетом найденной постоянной C_{7n} , находим значение C_{6n} . Затем, зная C_{6n} и C_{7n} , нетрудно найти C_{5n} . Опуская несложные, но громоздкие вычисления, запишем окончательное решение искомой задачи в прежних переменных

$$\frac{C_i(x, R)}{C_{\text{exi}} \Big|_{x=0}^{R=0}} = 1 - e^{-\frac{u_1^2 \bar{D}_{\text{эф}} x}{\theta_1^2 w}} \left\{ \frac{A_1}{b} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2J_0\left(\sigma_n \frac{R}{R_0}\right) \left[p_{1n} e^{\frac{\sqrt{D_{\text{эф}}}}{D_x} \left(p_{1n} - p_{2n} \frac{x}{h}\right)} - p_{2n} e^{\frac{\sqrt{D_{\text{эф}}}}{D_x} \left(p_{2n} - p_{1n} \frac{x}{h}\right)} \right]}{R_0^2 J_1^2(\sigma_n) \left[p_{1n} e^{-p_{1n} \frac{\sqrt{D_{\text{эф}}}}{D_x}} - p_{2n} e^{-p_{2n} \frac{\sqrt{D_{\text{эф}}}}{D_x}} \right]} \int_0^{R_0} R \left[\frac{C_{\text{exi}} \Big|_{x=0}^{R=0} - C_{\text{exi}}(R)}{C_{\text{exi}} \Big|_{x=0}^{R=0}} \frac{A_1}{b} \right] J_0\left(\sigma_n \frac{R}{R_0}\right) dR \right\} \quad (61)$$

Уравнение (61) позволяет рассчитать распределение концентрации сорбируемого иона в жидкой фазе в радиальном и продольном направлениях на i -ой тарелке. Общая картина поля концентрации сорбируемого иона в растворе для аппарата в целом может быть получена в результате последовательного решения всех задач (1)-(11), (19) и (26), составленных для всех тарелок аппарата.

Для определения средней концентрации раствора по высоте аппарата воспользуемся следующей формулой

$$\tilde{C}_i(x) = \frac{2}{R_0^2} \cdot \int_0^{R_0} R \cdot C_i(x, R) dR \quad (62)$$

Подставляя решение (61) в формулу (62) и проведя интегрирование в пределах от 0 до R_0 , получим

$$\begin{aligned} \frac{\tilde{C}_i(x)}{C_{axi}|_{x=0}} = 1 - e^{-\frac{\mu_i^2 \bar{D}_{\phi} x}{\eta_0^2 w}} \left\{ \frac{A_1}{b} + \right. \\ \left. + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4 \left[p_{1n} e^{-\sqrt{\frac{\bar{D}_{\phi}}{D_x}} \left(p_{1n} - p_{2n} \frac{x}{h} \right)} - p_{2n} e^{-\sqrt{\frac{\bar{D}_{\phi}}{D_x}} \left(p_{2n} - p_{1n} \frac{x}{h} \right)} \right]}{R_0^2 \sigma_n J_1(\sigma_n) \left[p_{1n} e^{-p_{1n} \sqrt{\frac{\bar{D}_{\phi}}{D_x}}} - p_{2n} e^{-p_{2n} \sqrt{\frac{\bar{D}_{\phi}}{D_x}}} \right]} \int_0^{R_0} R \left[\frac{C_{axi}|_{x=0} - C_{axi}(R)}{C_{axi}|_{x=0}} - \frac{A_1}{b} \right] J_0 \left(\sigma_n \frac{R}{R_0} \right) dR \right\}. \quad (63) \end{aligned}$$

Уравнение (61) позволяет рассчитать распределение концентрации целевого компонента в растворе по высоте кипящего слоя ионита, расположенного на тарелке.

Найдем параметры, входящие в уравнения (27), (61) и (63).

Коэффициент массоотдачи в жидкой фазе может быть найден по уравнению Гретца-Нуссельта [5]

$$\text{Sh} = \frac{\beta \cdot d_r}{D} = -\frac{1}{2x_*} \cdot \ln \left[8 \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{G_n}{\lambda_n^2} \right) \exp(-x_* \lambda_n^2) \right] \quad (64)$$

Здесь $x_* = \frac{2h}{d_r \text{Re}' \text{Sc}}$ – безразмерная продольная координата; $\text{Re}' = \frac{v_{om} d_r}{\nu}$ – число

Рейнольдса; $d_r = \frac{0,423 \varepsilon^{1,25}}{1 - \varepsilon} d_3$ – гидравлический диаметр самого узкого сечения каналов слоя, м; G_n, λ_n – постоянные и собственные значения ряда, определяемые по формулам

$$\lambda_n = 4n + \frac{8}{3}; \quad G_n = 1,01276 \lambda_n^{-1/3}, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (65)$$

В качестве определяющей скорости в Re' используется скорость относительного движения жидкой и твердой фаз v_{om} . Поскольку в аппарате имеет место противоточное движение фаз, то вектор относительной скорости находится сложением векторов $\vec{v}_{ж}$ и \vec{v}_m . Модуль вектора относительной скорости равен

$$v_{om} = v_{ж} + v_m \quad (66)$$

где $v_{ж} = v_0 f$ – скорость движения жидкой фазы в самом узком сечении каналов слоя, м/с; $v_m = w_0 / (1 - f)$ – скорость движения ионита, м/с; $f = 0,95 \cdot \varepsilon^{1,75}$ – коэффициент минимального живого сечения каналов.

Порозность псевдооживленного слоя ионита определяется по уравнению [6]

$$\varepsilon = 1,54 \text{Re}_s^{0,264} A_z^{-0,184} \quad (67)$$

Коэффициент продольной диффузии жидкой фазы в аппарате со сплошным кипящим слоем ионита может быть найден из следующего выражения [6]

$$\frac{\varepsilon Bo}{\alpha} = 0,2 + 0,011 Re_z^{0,48} \quad (68)$$

где $\alpha = Re_{sp}/Re_z$; Re_{sp} – критическое значение числа Рейнольдса, определяемое из уравнения [3]

$$Re_{sp} = \frac{Ag}{1400 + 5,22 \cdot \sqrt{Ag}} \quad (69)$$

Коэффициент радиальной диффузии в жидкой фазе определяем из уравнения [7]

$$D_r = \frac{3}{16} \cdot \frac{v_0}{\varepsilon} \cdot d_z \quad (70)$$

4. Проверка математической модели

Для проверки адекватности метода расчета были использованы экспериментальные данные по очистке раствора нитрата меди на катионите Lewatit S100 (Ca^{2+} -форма) в аппарате диаметром 0,03 м с 6-ю и 12-ю провальными тарелками [10, 11] и в аппарате диаметром 0,12 м с 25-ю провальными тарелками [12], а также данные по очистке сточных вод от никеля на катионите КУ-2-8 (Н-форма) в пульсационной колонне диаметром 0,2 м с 20 провальными тарелками типа КРИМЗ [12]. Показатели работы данных аппаратов представлены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1

Ионный обмен Cu^{2+} - Ca^{2+} в аппаратах с провальными тарелками [10, 11]

Наименование показателя	Величина показателя		
	Опыт 1	Опыт 2	Опыт 3
Производительность аппарата по раствору $Q \cdot 10^6$, [м ³ /с]	3,76	2,43	5,44
Производительность аппарата по иониту $\bar{Q} \cdot 10^7$, [м ³ /с]	0,83	1,75	4,2
Исходная концентрация ионов Cu^{2+} в растворе $C_{ex} \cdot 10^2$, [кг-экв/м ³]	8,58	15,5	0,1446
Диаметр аппарата d_a , [м]	0,03	0,03	0,12
Высота слоя ионита на тарелке h , [м]	0,04	0,03	0,07
Порозность слоя ε	0,654	0,584	0,638
Количество тарелок N_m	6	12	25
Коэффициент продольной диффузии в жидкой фазе $D_x \cdot 10^5$, [м ² /с]	8,01	3,06	1,317
Коэффициент радиальной диффузии в жидкой фазе $D_r \cdot 10^7$, [м ² /с]	8,51	6,19	7,511
Коэффициент массоотдачи в жидкой фазе $\beta \cdot 10^5$, [м/с]	1,11	1,21	1,065

Таблица 2

Ионный обмен Ni^{2+} - H^+ в аппаратах с провальными тарелками [12]

Наименование показателя	Величина показателя	
	Опыт 4	Опыт 5
Производительность аппарата по раствору $Q \cdot 10^4$, [м ³ /с]	3,492	2,906
Производительность аппарата по иониту $\bar{Q} \cdot 10^6$, [м ³ /с]	0,611	1,745
Исходная концентрация ионов Ni^{2+} в растворе $C_{ex} \cdot 10^3$, [кг-экв/м ³]	1,87	1,87
Диаметр аппарата d_a , [м]	0,2	0,2
Высота слоя ионита на тарелке $h \cdot 10^2$, [м]	3,63	9,66
Порозность слоя ε	0,713	0,680
Количество тарелок N_m	20	20
Коэффициент продольной диффузии в жидкой фазе $D_x \cdot 10^4$, [м ² /с]	2,60	1,73
Коэффициент радиальной диффузии в жидкой фазе $D_r \cdot 10^6$, [м ² /с]	2,34	2,04
Коэффициент массоотдачи в жидкой фазе $\beta \cdot 10^5$, [м/с]	1,23	1,26

В таблице 3 приведены физико-химические характеристики ионообменных систем, использованные в расчетах.

Таблица 3

Физико-химические характеристики ионообменных систем

Показатель	Величина показателя	
	Обмен Cu^{2+} - Ca^{2+}	Обмен Ni^{2+} - H^+
Марка катионита	Lewatit S100(Ca)	Катионит КУ-2-8(H)
Обменная емкость катионита a_ρ , [кг-экв/м ³]	2,1	1,16
Диаметр зерна катионита $d_s \cdot 10^4$, [м]	5,6	8,0
Плотность катионита в Са-форме $\bar{\rho}$, [кг/м ³]	1290	1180
Коэффициент диффузии сорбируемого иона в катионита $\bar{D}_{эф} \cdot 10^{11}$, [м ² /с]	3	3
Плотность раствора ρ , [кг/м ³]	1000	1000
Коэффициент диффузии сорбируемого иона в растворе $D \cdot 10^{10}$, [м ² /с]	7,2	8,6
Константа обмена K_c	0,4	0,9

В качестве примера на рис. 2 показаны расчетные радиальные профили концентрации меди в растворе на различных тарелках по высоте аппарата с 6-ю провальными тарелками.

На рис. 3 изображены расчетные и экспериментальные продольные профили концентрации меди в растворе по высоте аппаратов с 6-ю, 12-ю и 25-ю тарелками. Расхождение не превышает 12%.

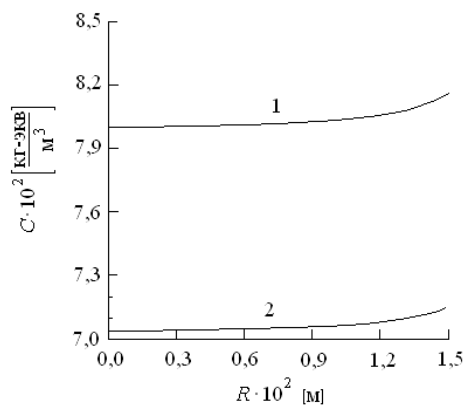


Рис. 2. Радиальные профили концентрации меди в растворе на тарелках (опыт 1): номер тарелки N_T : 1 – 1, 2 – 3

Fig. 2. Radial schedule of copper concentration in solution on the plates

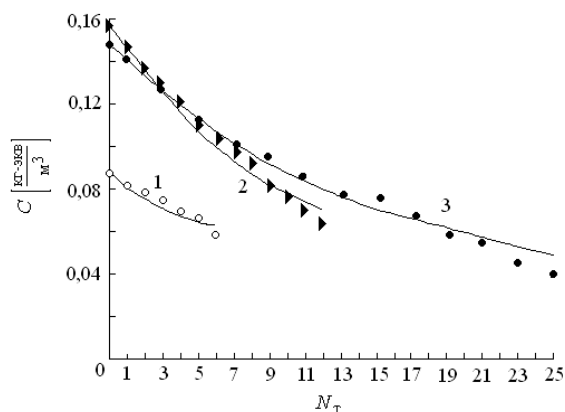


Рис. 3. Сравнение экспериментальных и расчетных данных по распределению концентрации меди в растворе по высоте аппарата: 1 – опыт 1; 2 – опыт 2; 3 – опыт 3; точки – экспериментальные данные; линия – результаты расчета

Fig. 3. Comparison of theoretical and experimental data for copper concentration in the solution – perpendicular schedule

Хорошее совпадение эксперимента с расчетом наблюдается также для обмена ионов никеля на ионы водорода в пульсационной колонне с 20-ю провальными тарелками. На рис. 4 и 5 приведены соответственно радиальные и продольные профили концентрации никеля в растворе внутри аппарата. Среднее отклонение расчета от эксперимента не превышает 10%.

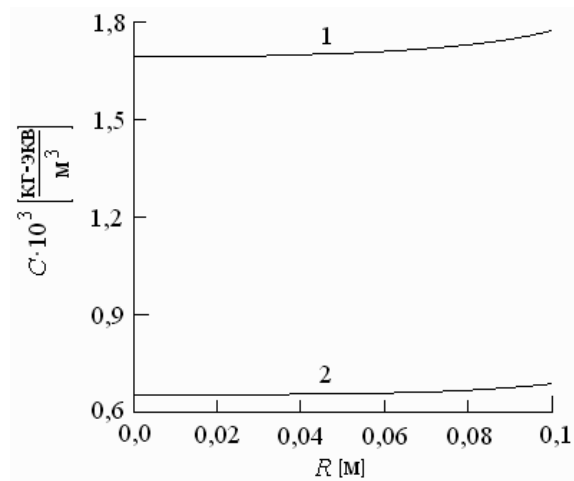


Рис. 4. Радиальные профили концентрации никеля в растворе на тарелках (опыт 4): номер тарелки N_T : 1 – 1, 2 – 10

Fig. 4. Radial schedule of nickel concentration in solution on the plates

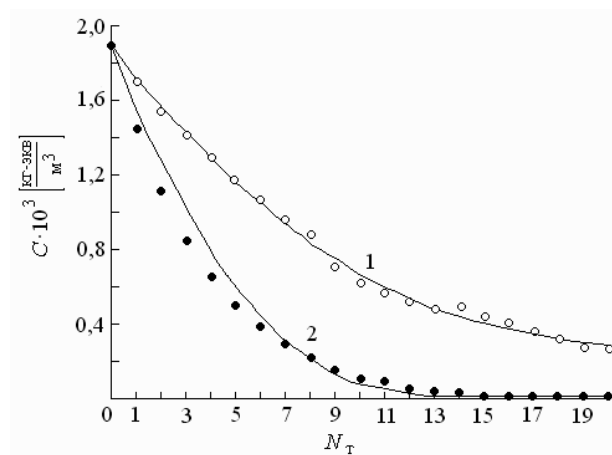


Рис. 5 Сравнение экспериментальных и расчетных данных по распределению концентрации никеля в растворе по высоте аппарата: 1 – опыт 4; 2 – опыт 5; точки – экспериментальные данные; линия – результаты расчета

Fig. 5. Comparison of theoretical and experimental data for nickel concentration in the solution – perpendicular schedule

Как видно из проведенных расчетов, применение аналитических методов в совокупности с методами численного решения позволяет упростить исходную систему уравнений и уменьшить размерность решаемой задачи. Такой подход к изучению ионообменного процесса позволяет получить решения достаточно сложных задач с учетом различных нелинейных явлений массопереноса.

Обозначения

a_0	– обменная емкость ионита	[кг-экв/м ³]
C	– концентрация сорбируемого иона в растворе	[кг-экв/м ³]
\bar{C}	– концентрация сорбируемого иона в ионите,	[кг-экв/м ³]
\bar{D}	– коэффициент диффузии в ионите,	[м ² /с]
D_x	– коэффициент продольного перемешивания жидкой фазы	[м ² /с]
\bar{D}_x	– коэффициент продольного перемешивания твердой фазы	[м ² /с]
D_r	– коэффициент радиального перемешивания жидкой фазы	[м ² /с]
\bar{D}_r	– коэффициент радиального перемешивания твердой фазы	[м ² /с]
D_a	– диаметр аппарата	[м]
d_z	– диаметр зерна ионита	[м]
h	– высота слоя ионита на тарелке	[м]
N_m	– число тарелок	
\bar{Q}	– расход раствора	[м ³ /с]
\bar{Q}	– расход ионита	[м ³ /с]
r	– радиальная координата внутри частицы	[м]
r_0	– радиус частицы ионита	[м]
R	– радиальная координата внутри аппарата	[м]
R_0	– радиус аппарата	[м]
v	– действительная скорость раствора	[м/с]
v_0	– фиктивная скорость раствора	[м/с]
w	– действительная скорость ионита	[м/с]
w_0	– фиктивная скорость ионита	[м/с]
x	– текущая координата по высоте слоя ионита	[м]
α и σ	– константы изотермы Фрейндлиха	
β	– коэффициент массоотдачи в жидкой фазе	[м/с]
ε	– порозность	
τ	– время	[с]

Литература

- [1] Волжинский А. И., Константинов В. А.: *Регенерация ионитов. Теория процесса и расчет аппаратов*, Химия, Ленинград 1990.
- [2] Романков П. Г., Фролов В. Ф.: *Массообменные процессы химической технологии (системы с дисперсной твердой фазой)*, Химия, Ленинград 1990.
- [3] Кафаров В. В., Дорохов И. Н., Дранишников Л. В.: *Системный анализ процессов химической технологии: Процессы полимеризации*, Наука, Москва 1991.
- [4] Лыков А. В.: *Теория теплопроводности*, Высшая школа, Москва 1967.
- [5] Кишиневский М. Х. и др.: *Термодинамика необратимых процессов и ее применение*, часть 1, Черновцы 1984.
- [6] Крамович В. Ф., Комаровский А. А.: *Гидродинамика, тепло- и массообмен в псевдооживленном слое*, Иваново 1971.
- [7] Chung S. F., New C. Y.: *AIChEJ*, **14**, 1968, 857-866.
- [8] Аэров М. Э., Тодес О. М.: *Гидравлическое и тепловые основы работы аппаратов со стационарным и кипящим зернистым слоем*, Химия, Ленинград 1968.
- [9] Saffman P. G.: *J. Fluid. Mech.*, **6**, 1959, 321-349.
- [10] Van der Meer A. P., Woerde H. M., Wesselingh J. A.: *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, **23**, 1984, 660-664.
- [11] Van der Meer A. P., Weve D. N. M. M., Wesselingh J. A.: *Ion-exchange technology*, London 1984.
- [12] Дьяконов В. С.: *Цветные металлы*, **9**, 1975, 30-32.