



УДК 541.1+628.16

Программа «Extr_Sorb» расчета и визуализации ионообменной технологической схемы, обеспечивающей одновременно очистку раствора и извлечение из него целевого компонента

Прудковский А.Г., Комарова И.В., Галкина Н.К.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва

Поступила в редакцию 16.05.2016 г.

Описаны возможности созданной программы «Extr_Sorb», способной в интерактивном режиме моделировать процесс динамики сорбции при линейной изотерме для внутренней и внешней диффузии. Программа делает возможным расчёт технологических циклов, в каждом из которых из режима сорбции выводится головная часть слоя сорбента, заполненная сорбируемым веществом до заданного уровня.

Ключевые слова: динамика сорбции, технологическая схема, программа, расчет, визуализация

The software program "Extr_Sorb" for calculation and visualization of ion-exchange technological scheme, simultaneously providing purification of solutions and extraction of target component

Prudkovskii A.G., Komarova I.V., Galkina N.K.

Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of Russian Academy of Science, Moscow

The purpose of study is to create the software program for design the technological schemes of ion-exchange purification of solution from the target substance with simultaneous concentration of this substance from the purified solution. The methodology of work is modelling in the interactive mode the dynamics of sorption at a linear isotherm for film and particle diffusion in the technological scheme representing a chain of filters operating in merry-go-round mode. Purification of a solution is performed until the breakthrough of target component. Then the process duration is defined. At this moment, the volume of the sorbent bed at the head answering to the required enrichment level with the target component is calculated. After removal of this volume, the same one of a sorbent in initial ion form is added at the tail of the scheme, and the process repeats.

As a result of studies, the Extr_Sorb software program is created and realized in two options: at the preselected value of loading degree for the disconnection of the part (fragment) of sorbent bed, the length of this part is calculated, or with the preselected length of a fragment, the level of it's working off is defined. Purification time period for these conditions is estimated. The program is approved by the example of the purification of low-mineralized waters from radionuclides on clinoptilolite. The visualization of the process reflects the results of calculation of consecutive iterations (cycles) until the stabilization which is characterized by identical values of cleaning time and the size (or loading level) of the disconnected fragment for two successive iterations.

The Extr_Sorb software program allows the calculation of technological cycles in each of which, the heading part of column bed loaded with sorbed substance to a required level, is withdrawn from the sorption mode and can be used for low-waste technologies of sewage treatment.

Keywords: dynamics sorption, technological scheme, program, calculation, visualization

Введение

В лаборатории сорбционных методов ГЕОХИ РАН в течение многих лет проводятся работы по расчету и оптимизации ионообменных фильтров и технологических схем обессоливания и умягчения воды в водоподготовительных установках ТЭС, а также в процессах очистки конденсата АЭС. На основании математических моделей процесса разработаны программы, позволяющие рассчитывать каждую стадию и их последовательность как в отдельном фильтре, так и в технологических схемах [1-7].

Разработанный подход позволяет в настоящее время осуществлять имитационное моделирование сложных технологических схем, заключающееся в замене исследуемого процесса адекватной математической моделью. Для решения технологических задач создана экспериментальная, математическая и программная база.

Алгоритм «Extr_Sorb» и его возможности. В развитие ранее проводимых работ создан новый подход к конструированию технологической схемы процесса очистки раствора от некоторого заданного вещества с промежуточным отбором части сорбента.

Ранее [6] нами было показано, что расчет, оптимизация и визуализация процесса очистки природных и сточных вод и одновременное извлечение из них целевых компонентов может быть реализовано в технологической схеме, которая состоит из нескольких последовательно включенных фильтров. Чтобы обеспечить высокую степень извлечения целевого (ценного или вредного) компонента первые по ходу потока фильтры должны быть достаточно полно отработаны по извлекаемому компоненту. Последние по ходу раствора фильтры направлены на очистку раствора до заданной глубины. Расчет схемы продолжается до заданного проскока целевого компонента, фиксируется время. В этот момент определяется объем сорбента с заданной степенью насыщения слоя целевым компонентом, который должен быть удален. После удаления этого объема на выходе т.н. турельной схемы добавляется такой же объем сорбента и процесс повторяется.

Расчет направлен на выбор условий проведения процесса, обеспечивающих одновременность насыщения первых фильтров и заданную глубину очистки технологического раствора при стабилизации процесса. Первый цикл при работе схемы проводится на сорбенте в однородной форме, а, начиная со второго цикла и до наступления стационарности, очистка раствора осуществляется на частично отработанном сорбенте. Выход на стационарный режим характеризуется совпадением времени работы схемы до проскока целевого компонента и степени отработки для двух последовательных итераций.

В таблице 1 представлены наименования моделей, включенных в данную программу.

Программа «Extr_Sorb» предназначена для моделирования этого процесса с целью расчёта моментов удаления отработанной части сорбента и размеров этой удаляемой части. Программа реализована в двух вариантах:

1. При заданной степени отработки отключаемой части слоя сорбента находится её длина.

2. При заданной длине удаляемой части слоя сорбента определяется степень насыщения этой части слоя.

Таблица 1. Математические модели, включенные в программу

Изотерма	линейная			
	внутренняя		внешняя	
Диффузия	однородная	частично отработанная	однородная	частично отработанная
Исходная форма сорбента				

В качестве примера использования данной программы рассмотрена задача очистки маломинерализованных вод от радионуклидов на клиноптилолите Тедзами [8]. Производительность технологической схемы, состав очищаемой воды, требуемое качество фильтрата, а также размеры фильтра взяты из этой публикации.

Ранее нами был создан банк данных природных клиноптилолитов при сорбции стронция из природных вод, который является частью общего банка данных ионообменных сорбентов [9]. Методом решения обратных задач показано, что динамика сорбции стронция в этих условиях описывается линейной изотермой и внутридиффузионной кинетикой, а также определены равновесный и кинетический коэффициенты для каждого клиноптилолита. Коэффициент распределения, коэффициент внутренней диффузии, радиус зерна и порозность клиноптилолита Тедзами выбраны из полученного нами банка коэффициентов.

Необходимые для расчета исходные данные вводятся либо из тестового файла, либо непосредственно в главном окне программы, либо в окне «DATA». Исходные данные для расчётов приведены в таблице 2.

Таблица 2. Исходные данные для расчета по программе

№	Параметр	Размерность	Значение
1.	Концентрация исходного раствора	мг/дм ³	10
2.	Высота слоя	м	2.6
3.	Скорость потока	см/сек	0.21
4.	Порозность слоя сорбента		0.4
5.	Радиус зерна сорбента	см	0.06
6.	Коэффициент распределения		400
7.	Коэффициент внутренней диффузии	см ² /сек	4.10 ⁻⁸
8.	Концентрация при проскоке	мг/дм ³	0.2
9.	Степень насыщения сорбента(вариант 1)	%	90
10.	Длина удаляемой части слоя сорбента (вариант 2)	см	130

В главном окне (рис. 1) представлены процесс и результат нахождения длины удаляемой части слоя клиноптилолита при общей длине слоя, равной 260 см и заданной степени насыщения 90%. В этом окне задаются: концентрация исходного раствора, скорость потока, высота слоя сорбента, концентрация целевого компонента при проскоке, условия насыщения отключаемой части слоя сорбента. В окне «DATA» задаются остальные параметры. Запуск программы осуществляется из главного окна командой «RUN», продолжение счёта с удалением отработанной части слоя – командой «STEP», остановка – командой «STOP». Результаты расчета выдаются в виде графиков для каждой последовательной итерации и результирующей таблицы, отражающей все итерации. На графике в левой части окна отображены три величины: верхняя кривая – относительная средняя степень насыщения сорбента, относительная концентрация вещества в жидкой и в твёрдой фазе в зависимости от

высоты слоя сорбента. Вертикальная линия отмечает сечение, по которому удаляется головная отработанная часть слоя сорбента. В правой части окна распечатывается таблица, каждая строчка которой соответствует циклу итераций, показаны последовательные номера циклов, продолжительность фильтроцикла в минутах, длина удаляемой части слоя, средняя степень насыщения этой части и проскоковая концентрация на выходе схемы.

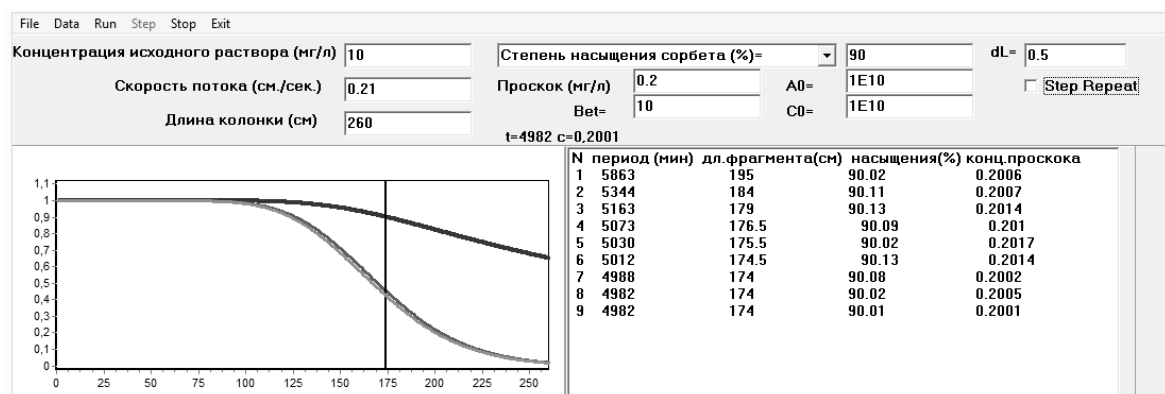


Рис. 1. Главное окно программы «Extr_Sorb», работа программы в режиме фиксированного насыщения отключаемой части слоя 90%.

Полученные результаты можно представить в виде зависимостей продолжительности фильтроцикла (рис. 2) и длины отключаемой части (рис. 3) от числа итераций до наступления стационарного режима.

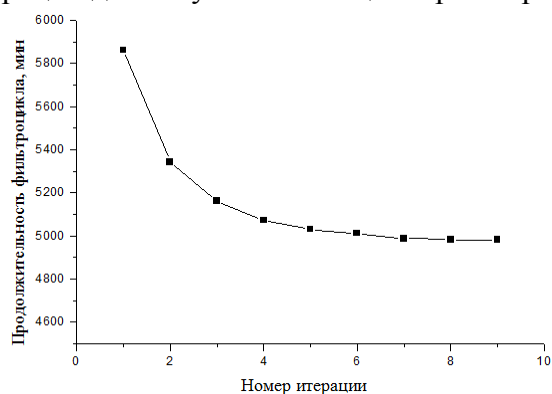


Рис. 2. Зависимость продолжительности фильтроцикла от числа итераций при степени отработки отключаемой части слоя 90%

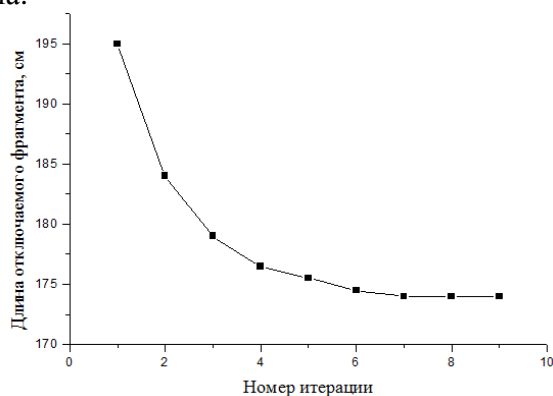


Рис. 3. Зависимость длины отключаемой части слоя от числа итераций при степени насыщения целевым компонентом отключаемой части 90%

Такой характер зависимостей обусловлен тем, что при первой итерации весь слой сорбента находится в однородной форме, а последующие итерации процесса осуществляются на схеме, в которой головная часть слоя уже частично отработана. Следует отметить, что число итераций будет зависеть от требуемой степени насыщения слоя.

Режим работы, при котором задается длина отключаемой части слоя, иллюстрируется расчетом схемы, состоящей из трех фильтров, два из которых находятся в режиме очистки, а третий в резерве и подключается после насыщения целевым компонентом первого фильтра. Высота слоя клиноптилолита в каждом фильтре составляет 130 см. В результате по мере проведения итераций изменяется степень насыщения слоя в удаляемом головном фильтре и время работы схемы до проскока целевого

компонента. На рис. 4 показана относительная степень насыщения слоя сорбента в конце каждого фильтроцикла.

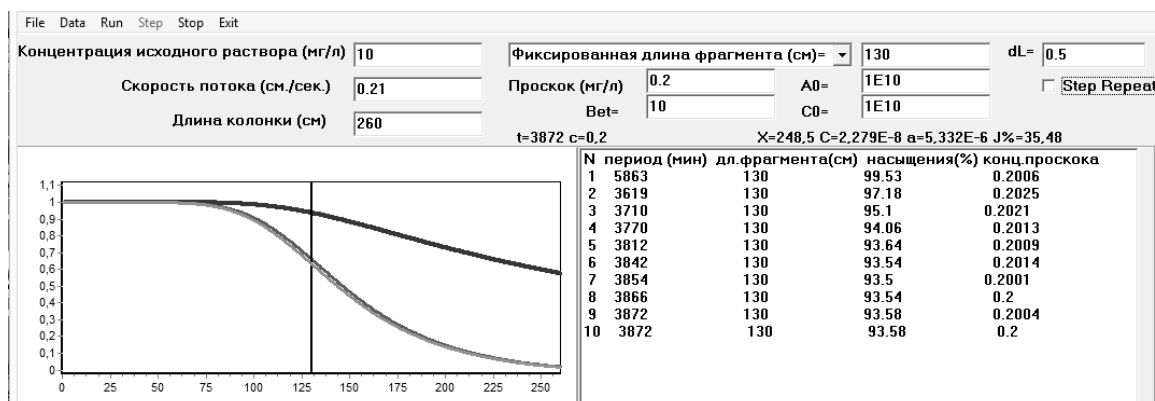


Рис. 4. Работа программы в режиме фиксированной длины удаляемого слоя 130 см.

Теоретическая часть

Моделирование процессов неравновесной сорбции для однокомпонентной модели. Основные параметры, определяющие процесс диффузии некоторого вещества в зерно сорбента радиуса R : D – коэффициент внутренней диффузии в зерне сорбента; Γ – равновесный коэффициент распределения, на поверхности зерна равный отношению концентраций в твёрдой и в жидкой фазе:

$$\Gamma = \frac{u_R}{c_R}; \quad (1)$$

$u(r)$ – концентрации вещества в внутри зерна сорбента $0 \leq r \leq R$, $u_R = u(R)$; c – средняя по сечению концентрация вещества в подвижной фазе, c_R – концентрация вблизи поверхности зерна сорбента, в случае, когда внешней диффузией пренебрегают $c_R \approx c$; a – средняя концентрация вещества в зерне сорбента:

$a = \frac{3}{R^3} \int_0^R r^2 u(r) dr$. Уравнение, определяющее процесс внутренней диффузии:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \frac{\partial u}{\partial r} \right]; u(r,0) = u_0(r); u(R,t) = u_R; \left. \frac{\partial u(r,t)}{\partial r} \right|_{r=0} = 0; 0 \leq r \leq R \quad (2)$$

Дополнительные параметры связаны с внешними, по отношению к зерну сорбента, процессами: параметрами сорбционной колонки и подвижной фазой внутри неё: L – длина колонки (слоя); S – сечение колонки; $\Omega = L \cdot S$ – объём колонки; T – максимальное время процесса; ε – порозность – доля жидкой фазы в колонке, $(1 - \varepsilon)$ – сорбента в колонке; w – объёмная скорость жидкой фазы; v – линейная скорость жидкой фазы $v = \frac{w}{S}$; D_L – коэффициент продольной диффузии. Уравнение, определяющее процесс переноса и продольной диффузии:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + v \frac{\partial c}{\partial x} = D_L \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (3)$$

Задача моделируется порционным методом. Колонка делится на N отрезков длиной $\Delta x = \frac{L}{N}$, количество сорбента в слое – W_C определяется по формуле:

$W_c = \Delta x \cdot S \cdot (1 - \varepsilon) = \frac{\Omega}{N} \cdot (1 - \varepsilon)$, время взаимодействия $\Delta t = \frac{Wp}{w}$ связано с выбранным объёмом порции Wp . Параметры модели $(N, \Delta x, \Delta t)$ определяются в соответствии с требуемой относительной точностью решения задачи $eps \sim O\left(\frac{\Delta x}{L}\right)$, шаг по времени Δt выбирается в соответствии с необходимой детализацией процесса по времени.

Обозначим: $c_{ij} = c(x_i, t_j) = c(i \cdot \Delta x, j \cdot \Delta t)$, $a_{ij} = a(i \cdot \Delta x, j \cdot \Delta t)$ - усреднённые концентрации вещества соответственно в подвижной и неподвижной фазах i -ого слоя в момент времени t_j , $u_{i,j}(r)$ - функция распределения вещества внутри зерна сорбента в зависимости от радиуса зерна $0 < r < R$.

Характерные параметры задачи: $\Delta t_1 = \frac{R^2}{D}$ - характерное время внутренней диффузии; $\Delta t_2 = \frac{1}{\beta}$ - характерное время внешней диффузии; $\Delta t_3 = \frac{D_L}{v^2}$ - характерное время продольной диффузии.

В нашей задаче процессами внешней и продольной диффузии пренебрегают, основным процессом является процесс насыщения сорбента, определяемый коэффициентом внутренней диффузии. Так как время самого процесса сравнимо с характерным временем внутренней диффузии, то процесс невозможно рассчитывать по равновесным формулам: $u_{i,j}(r) = a_{i,j} = \Gamma c_{i,j}$.

Решение уравнения внутренней диффузии. Процесс диффузии вещества в зерне сорбента описывается уравнением (2), где $u(r, t)$ - искомая функция концентрации вещества в зерне; D - коэффициент диффузии; $u_0(r)$ - начальное значение концентрации вещества в зерне; $u_R = \Gamma c \approx const$ - концентрация вещества на поверхности зерна (величина u_R - переменна, но мы считаем её условно постоянной для одного шага схемы моделирования); (r, t) - радиус и время – координаты точки внутри зерна $0 \leq r \leq R$. Пусть в начальный момент времени t_j распределение вещества в зерне определяется формулой: $u(r, t_j) = u_0(r)$. Замена переменных $\tau = \Delta t \frac{D}{R^2}$,

$z = \frac{r}{R}$ приводит уравнение (2) к виду:

$$\frac{\partial u}{\partial \tau} = \frac{1}{z^2} \frac{\partial}{\partial x} \left[z^2 \frac{\partial u}{\partial x} \right]; u(z, 0) = u_0(zR); u(1, \tau) = u_R; \left. \frac{\partial u(z, \tau)}{\partial z} \right|_{z=0} = 0; z \in [0, 1] \quad (4)$$

Для упрощения уравнения (4) введём функцию $w(z, \tau)$:

$$w(z, \tau) = z \left[u_R - u\left(Rz, \tau \frac{R^2}{D}\right) \right] \quad (5)$$

Тогда, подставляя функцию $w(z, \tau)$ в уравнение (4), получим стандартное уравнение диффузии с начальными и граничными условиями:

$$\frac{\partial w}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 w}{\partial z^2}; w(x, 0) = zu_R - zu_0(Rz); w(1, \tau) = u_R - u\left(R, \tau \frac{R^2}{D}\right); \left. \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{w(z, \tau)}{z} \right) \right|_{z=0} = 0 \quad (6)$$

Решение последнего уравнения для момента времени τ записывается в виде интеграла [10]:

$$w(z, \tau) = \frac{1}{2\sqrt{\pi\tau}} \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{w}(\xi, 0) e^{-\frac{(z-\xi)^2}{4\tau}} d\xi = \frac{1}{2\sqrt{\pi\tau}} \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{w}(z-\xi, 0) e^{-\frac{\xi^2}{4\tau}} d\xi, \quad (7)$$

где $\tilde{w}(\xi, 0)$ - нечётное продолжение функции $w(\xi, 0) = \xi[u_R - u_0(R\xi)]$ относительно концов интервала $[0, 1]$. Уравнение (7) решаем численно на равномерной сетке с шагом $\Delta\xi$:

$$w(z_j, \tau) = \frac{1}{G} \sum_{k=-\infty}^{k=\infty} \tilde{w}(z_j - \xi_k, 0) e^{-\frac{\xi_k^2}{4\tau}} \Delta\xi, \quad (8)$$

где $\xi_k = (k + 0.5)\Delta\xi$, $z_j = (j + 0.5)\Delta\xi$. Необходимость соблюдения закона сохранения вещества требует замены нормировочного коэффициента $2\sqrt{\pi\tau} = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\xi^2}{4\tau}} d\xi$ на

аналогичный сеточный коэффициент $G = \sum_{k=-\infty}^{k=\infty} e^{-\frac{\xi_k^2}{4\tau}} \Delta\xi$. Пределы суммирования в (8)

ограничиваются необходимой точностью вычислений ε : $e^{-\frac{k^2\Delta\xi^2}{4\tau}} > \varepsilon \Rightarrow k < \frac{2\sqrt{\tau \ln \varepsilon}}{\Delta\xi}$.

Из уравнения (5) получаем значения распределения вещества внутри зерна сорбента при увеличении времени на величину Δt :

$$\tilde{u}(r_j, t + \Delta t) = u_R - \frac{w(z_j, \tau)}{z}; r_j = z_j R; \tau = \Delta t \frac{D}{R^2} \quad (9)$$

Интегрируя величину $\tilde{u}(r, t + \Delta t)$ по зерну, получаем среднюю концентрацию вещества в зерне $\tilde{a}_{i,j+1}$. Среднее значение концентрации в подвижной фазе i -ого слоя $\tilde{c}_{i,j+1} = c_i(t + \Delta t)$ находим из закона сохранения суммарного вещества в слое: $W_p c_{ij} + W_c a_{ij} = W_p \tilde{c}_{i,j+1} + W_c \tilde{a}_{i,j+1}$. Найденное таким образом значение $\tilde{c}_{i,j+1}$ при расчётах даёт систематическую ошибку счёта, связанную с тем, что реальное значение граничной концентрации u_R - перемененно. Более точное значение даёт формула:

$$u_R = \Gamma(\alpha c_{ij} + (1 - \alpha)\tilde{c}_{i,j+1}), \quad (10)$$

которую следует использовать для получения исправленной концентрации u_R на поверхности зерна и получения по формулам (5) - (9) уточнённого значения концентрации в подвижной фазе i -ого слоя $c_{i,j+1} = c_i(t + \Delta t)$ на следующем шаге по времени.

При расчётах мы использовали эмпирическое значение коэффициента $\alpha \approx 1 - \frac{1}{e} \approx 0.63$.

Заключение

Результаты показывают возможность решения технологической задачи извлечения компонентов при условии получения очищенной воды заданного качества по программе «Extr_Sorb» при известных равновесных и кинетических коэффициентах. Программа может быть использована для расчёта целого ряда технологических схем. К ним можно отнести процессы очистки сточных вод гальванических производств, когда необходимо вернуть в технологический цикл воду и одновременно получить из сточных вод ценные металлы, а также процесс дезактивации, в котором

прежде всего необходимо очистить воду, но и максимально возможно насытить сорбент радионуклидами с тем, чтобы уменьшить объем радиоактивных отходов.

Математическая модель однокомпонентной неравновесной сорбции, предложенная в данной работе, является первым шагом для создания метода моделирования неравновесных сорбционных процессов общего вида.

Список литературы

1. Сенявин М.М. и др. Основы расчета и оптимизации ионообменных процессов. М. Наука. 1972. 174 с.
2. Сенявин М.М. и др. Теоретические основы деминерализации пресных вод. М. Наука. 1975. 325 с.
3. Комарова И.В. и др. // *Наука производству*. 1988. №2 (4). С. 53-56.
4. Юрчевский Е.Б. и др. / *Теплоэнергетика*. 2003. № 7. С. 29-34.
5. Комарова И.В., Галкина Н.К., Анфилов Б.Г., Шептовецкая К.И. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2008. Т. 8. Вып. 1. С. 30-36.
6. Комарова И.В. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2012. Т. 12. Вып. 5. С. 683-692.
7. Прудковский А.Г., Комарова И.В., Галкина Н.К. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2014. Т. 14. Вып. 5. С. 824-831.
8. Зайцева Е.В., Беркович С.Е., Никашина В.А. // *Использование природных цеолитов в народном хозяйстве, Часть 2*. 1991. Новосибирск. С. 158-168.
9. Галкина Н.К., Комарова И.В., Никашина В.А. Анфилов Б.Г. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2001. Т. 1. Вып. 3. С. 483-487.
10. Владимиров В.С. Уравнения математической физики. М. Наука. 1967. 436 с.

References

1. Senyavin M.M. et al., *Osnovy rascheta i optimizatsii ionoobmennykh protsessov*, 1972, M., Nauka, 174 p.
2. Senyavin M.M. et al., *Teoreticheskie osnovy demineralizatsii presnykh vod*, 1975, M., Nauka, 325 p.
3. Komarova I.V. et al., *Nauka proizvodstvu*, 1988, No 2 (4), pp. 53-56.
4. Yurchevskii E.B. et al., *Teploenergetika*, 2003, No 7, pp. 29-34.
5. Komarova I.V., Galkina N.K., Anfilov B.G., Sheptovetskaya K.I., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2008, Vol. 8, No 1, pp. 30-36.
6. Komarova I.V., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2012, Vol. 12, No 5, pp. 683-692.
7. Prudkovskii A.G., Komarova I.V., Galkina N.K., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2014, Vol. 14, No 5, pp. 824-831.
8. Zaitseva E.V., Berkovich S.E., Nikashina V.A., *Ispol'zovanie prirodnnykh tseolotov v narodnom khozyaistve, Chast'2*, 1991, Novosibirsk, pp. 158-168.
9. Galkina N.K., Komarova I.V., Nikashina V.A. Anfilov B.G., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2001, Vol. 1, No 3, pp. 483-487.
10. Vladimirov V.S., *Equations of mathematical physics*, 1983, M., Mir Publishers, 464 p.

Прудковский Андрей Гаральдович – д.ф.-м.н., старший научный сотрудник, лаборатория сорбционных методов, ГЕОХИ РАН, prudkovsky@gmail.com

Комарова Ирина Владимировна – к.х.н., старший научный сотрудник, лаборатория сорбционных методов, ГЕОХИ РАН

Галкина Надежда Константиновна – к.х.н., старший научный сотрудник, лаборатория сорбционных методов, ГЕОХИ РАН

Prudkovskii Andrei G. – Ph.D. (Phys.-Math.), Senior researcher, Lab of Sorption Methods, GEOKHI RAS

Komarova Irina – Ph.D. (Chem.), Senior researcher, Lab of Sorption Methods, GEOKHI RAS

Galkina Nadezda – Ph.D. (Chem.), Senior researcher, Lab of Sorption Methods, GEOKHI RAS