

4. Воскресенский Н.М., Сафонов М.С., Ширяев В.К. Влияние входного участка в измерениях коэффициента продольной дисперсии в плотном зернистом слое // Теор. основы хим. технол. 1975. Т.9. №5. С. 684-689

Галкина Надежда Константиновна - к.х.н., стар. научный сотрудник лаборатории сорбционных методов Института геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН, Москва

Комарова Ирина Владимировна - к.х.н., старший научный сотрудник Института геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН, Москва

Шептовецкая Клавдия Ивановна - научный сотрудник Института геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН, Москва

Galkina Nadezda K. - PhD, senior researcher in Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of Russian Academy of Science, Moscow

Komarova Irina V. - senior researcher in Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of Russian Academy of Science, Moscow

Sheptoveckaya Klavdia I. - researcher in Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of Russian Academy of Science, Moscow

УДК: 541.1+628.16

Определение коэффициентов глубокой отмывки ионитов разной природы для пополнения банка данных и расчета процесса

Комарова И.В., Галкина Н.К., Шептовецкая К.И.

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

Поступила в редакцию 8.09.2010г.

Аннотация

На основании экспериментального изучения гидродинамики процесса регенерации КУ-2 концентрированной соляной кислотой и хлоридом натрия и глубокой отмывки его от растворов реагентов определены коэффициенты математических моделей, описывающих все стадии процесса. Полученные коэффициенты включены в банк данных, используемый для расчета процесса умягчения и обессоливания воды в промышленных фильтрах.

Ключевые слова: Отмывка, глубокая отмывка, заполнение колонны реагентом, катионит КУ-2, соляная кислота, хлорид натрия, размеры колонны, коэффициенты математической модели, продольная диффузия, порозность

The processes of deep washing of cation-exchanger KU-2 from concentrated hydrochloric acid and sodium chloride solutions are experimentally studied. Coefficients of mathematical model for all stages were determined. Coefficients of model are introduced into the existing data base and can be used for computation of deep washing processes on cation-exchanging industrial filters.

Keywords: washing, deep washing, cation-exchanger, concentration solution, hydrochloric acid, sodium chloride, coefficients of mathematical model, data base

Введение

Изучение гидродинамики процесса регенерации и отмывки, проведенное нами ранее [1,2], показало, что процесс состоит из трех этапов: первый этап -

заполнение колонны концентрированным раствором реагента, второй этап - отмывка, при которой происходит вытеснение из слоя ионита концентрированного раствора реагента, и заключительный этап - глубокая отмывка от остатков регенерационного раствора. Первые два этапа описываются математической моделью продольной диффузии с разными коэффициентами продольной диффузии, а третий этап - уравнением идеального перемешивания с коэффициентом порозности, зависящим от времени. Расчет процесса предполагает знание коэффициентов математических моделей для всех трех этапов. Нами детально был изучен процесс для системы анионит АВ-17 –щелочь различной концентрации при разных размерах колонны, определены коэффициенты математических моделей. Эти исследования показали возможность использования коэффициентов для расчета процесса регенерации и отмывки в колоннах при высоте слоя более 25 см, при которой формируется устойчивый фронт, и для концентрации регенерирующего раствора более 0.3N. Полученные в таких условиях коэффициенты математических моделей могут быть включены в банк данных коэффициентов, необходимый для расчета процесса в промышленных фильтрах. Для системы анионит АВ-17 – щелочь полученные нами ранее коэффициенты математических моделей включены в банк данных. Целью настоящей работы было получение коэффициентов математических моделей для широко используемого катионита КУ-2 применяемого в практике умягчения и обессоливания воды.

Эксперимент

Экспериментально изучены системы КУ-2- соляная кислота и КУ-2- хлорид натрия. Исходными данными для получения коэффициентов математических моделей были экспериментальные выходные кривые. На основании опыта с АВ-17 были выбраны размеры колонн и концентрации раствора [2]. Эксперименты проводились на колонне сечением 25см² при высоте слоя катионита 25 или 50см. Концентрация регенерирующих растворов для соляной кислоты была равна 0.8-1.0 N, а для хлорида натрия 0.5N. Первый и второй этапы процесса проводились для 3-4 скоростей в диапазоне

Таблица 1. Коэффициенты математической модели продольной диффузии при разных скоростях потока для системы катионитКУ-2 -1N соляная кислота (высота слоя катионита 55см)

Заполнение колонки кислотой (первый этап)				Вытеснение кислоты из слоя катионита при отмывке (второй этап)			
v, см/сек	D см ² /сек	ε	KR	v, см/сек	D, см ² /сек	ε	KR
0.20	0.37	0.45	0.019	0.17	0.049	0.46	0.028
0.22	0.46	0.45	0.026	0.20	0.088	0.47	0.030
0.40	0.70	0.45	0.025	0.40	0.33	0.45	0.028
	0.74	0.45	0.024				
0.55	0.99	0.44	0.023	0.55	0.53	0.45	0.024
0.81	1.40	0.46	0.012	0.77	0.80	0.45	0.013
0.82	1.28	0.46	0.014	0.79	0.75	0.45	0.02
0.94	1.47	0.41	0.016	0.94	0.72	0.45	0.004
1.06	2.05	0.46	0.04				

0.1-1.0 см/сек, а для глубокой отмывки выходные кривые получены при одной скорости 0.1 см/сек. Концентрации на выходе колонны определялись кондуктометрическим методом. Из выходных кривых для каждой скорости определялись значения коэффициента продольной диффузии и порозности ε методом решения обратных задач. Полученные данные представлены в табл. 1 и 2.

Таблица 2. Коэффициенты математической модели продольной диффузии при разных скоростях потока для системы катионит КУ-2 - 0.5 N хлорид натрия (высота слоя катионита 52см)

Заполнение колонки солью (первый этап)				Вытеснение соли из слоя катионита при отмывке (второй этап)			
v , см/сек	D см ² /сек	ε	KR	v , см/с	D , см ² /сек	ε	KR
0.19	0.099	0.34	0.02	0.18	0.019	0.35	0.012
0.36	0.18	0.34	0.03	0.36	0.052	0.35	0.011
0.71	0.23	0.34	0.03	0.70	0.10	0.34	0.007
1.00	0.33	0.33	0.03	0.99	0.13	0.33	0.013

Зависимость эффективных коэффициентов продольной диффузии от скорости потока представлена в координатах $\log D/\varepsilon - \log v/\varepsilon$ (рис.1-4).

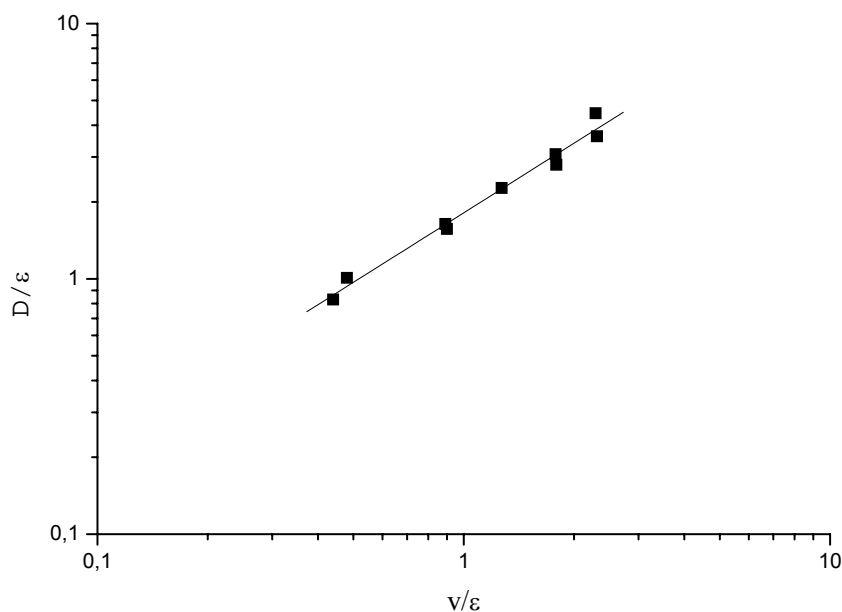


Рис. 1. Зависимость коэффициента продольной диффузии от скорости потока при заполнении катионита соляной кислотой

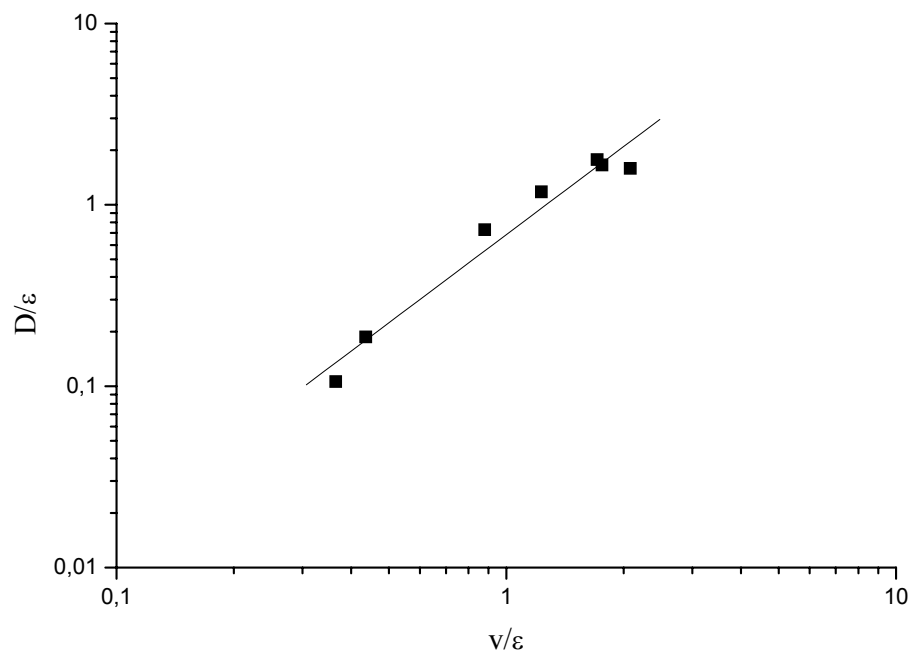


Рис. 2. Зависимость коэффициента продольной диффузии от скорости потока при отмывке катионита от соляной кислоты

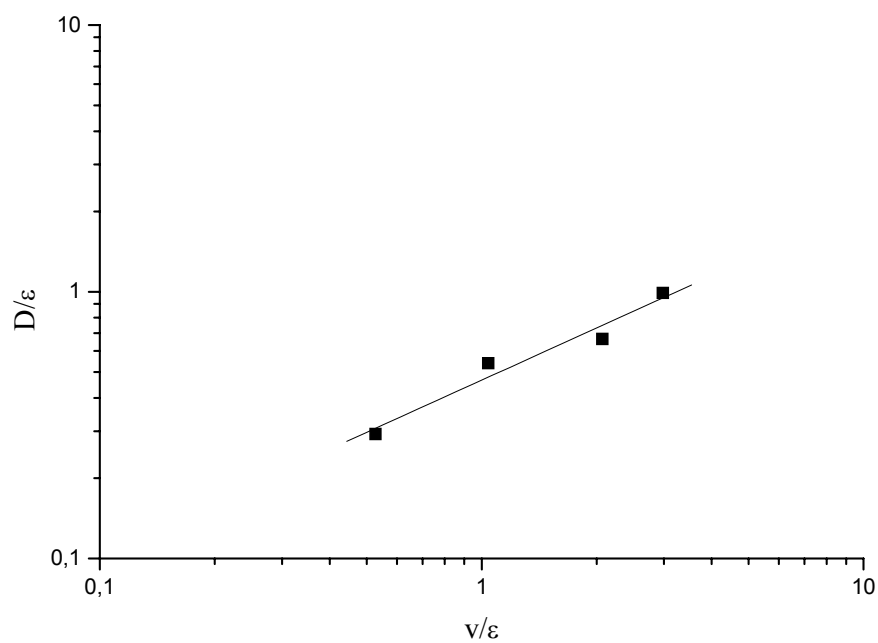


Рис. 3. Зависимость коэффициента продольной диффузии от скорости потока при заполнении катионита раствором хлорида натрия

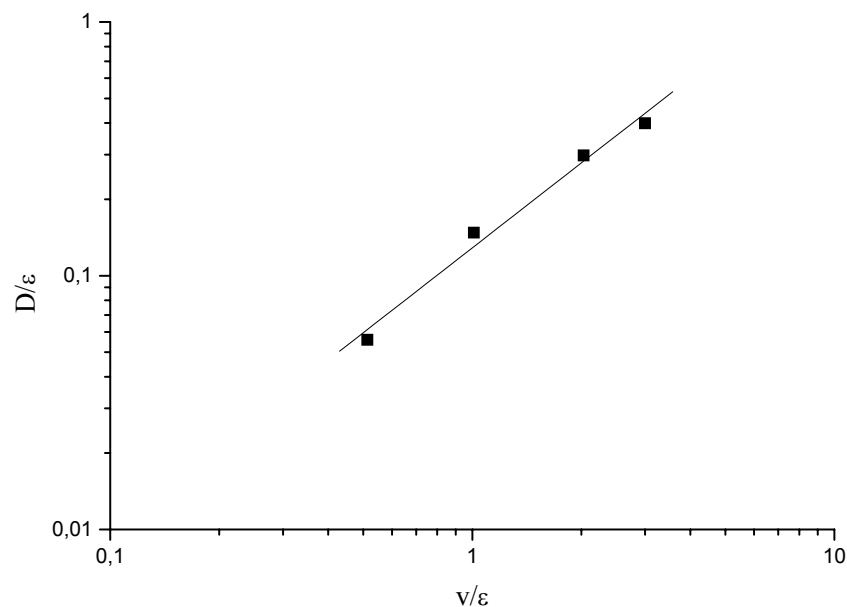


Рис. 4. Зависимость коэффициента продольной диффузии от скорости потока при отмывке катионита КУ-2 от хлорида натрия

Связь величин $\log D/\varepsilon$ и $\log v/\varepsilon$ дается формулой линейной регрессии $\text{Log } D/\varepsilon = n(\log v/\varepsilon) + \log k$

Откуда $D/\varepsilon = k (v/\varepsilon)^n$

Значения коэффициентов k и n представлены в табл.3

Таблица 3. Коэффициенты k и n для разных систем

Система	Заполнение реагентом			Отмывка		
	k	n	Коэффициент корреляции R	k	n	Коэффициент корреляции R
КУ-2- 1N HCL	1.81	0.90	0.991	0.68	1.61	0.981
КУ-2- 0.5N NaCL	0.47	0.65	0.979	0.13	1.11	0.992
АВ-17-0.85N КОН	0.36	0.89	0.999	0.13	1.46	0.997

В табл. 3 приведены также полученные нами ранее данные по коэффициентам k и n при заполнении колонки с анионитом АВ-17 щелочью и отмывки его от щелочи [1], которые ранее были записаны в банк коэффициентов математических моделей процессов регенерации и отмывки.

На рис. 5 и 6 представлено сравнение зависимостей коэффициентов для трех изученных систем. Показатель степени при скорости потока равен примерно единице для процесса регенерации и находится в интервале 1.1-1.6 для процесса отмывки. Данные, полученные нами для ионообменных систем, согласуются с литературными [3,4]. Так, например, при обмене в системе катионит dowex-50 и 0.1-0.4 М раствор хлористого аммония показатель степени при скорости потока составляет 1.25 [4].

Результаты исследований свидетельствуют, что процесс определяет гидродинамика потока, а не свойства сорбционных систем.

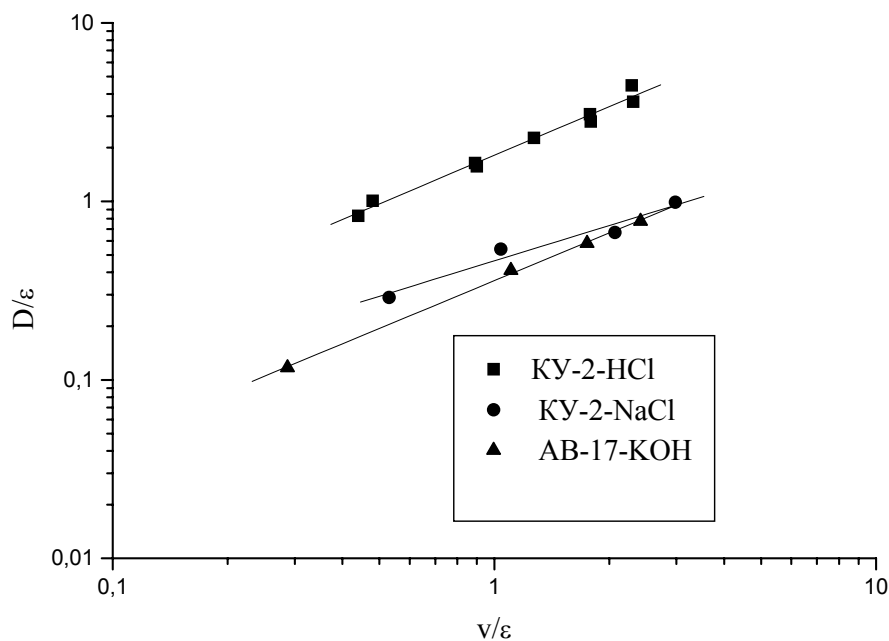


Рис. 5. Сравнение зависимости коэффициента продольной диффузии от скорости потока для разных систем при заполнении колонны концентрированным раствором реагента

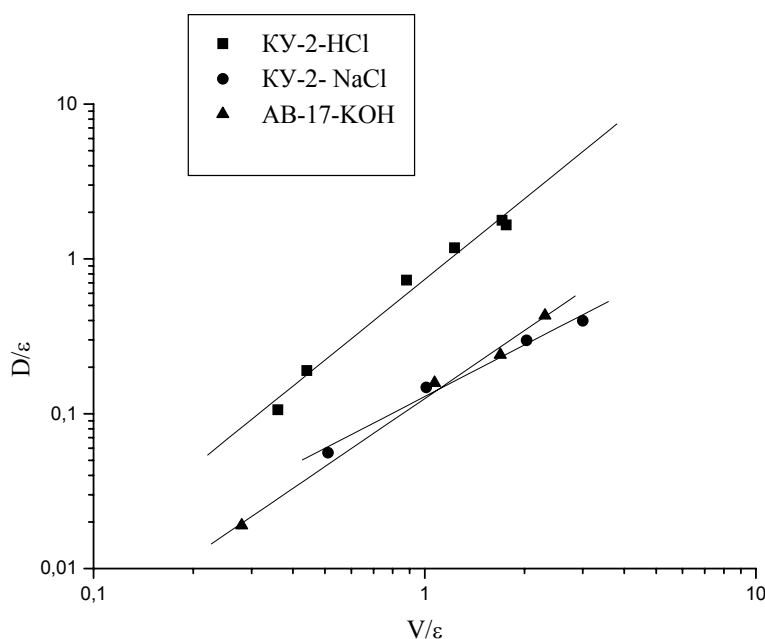


Рис. 6. Сравнение зависимости коэффициента продольной диффузии от скорости потока для разных систем при вытеснении из колонны концентрированного раствора реагента

Для описания заключительного этапа отмывки использовано решение уравнения для идеального перемешивания, при котором коэффициент диффузии стремится к ∞ , поэтому определению подлежит один параметр ε . Зависимость параметра ε от времени отмывки представлена следующим образом:

$$\varepsilon = K_2 e^{2.3 * K_1 * v * t / l}$$

Методом решения обратных задач получены оценки коэффициентов K_1 , K_2 как функции от объема отмывочной воды, которые выражены зависимостями [1]:

$$K_1 = C/(D+V/W)$$

$$K_2 = A(V/W)+B$$

Методом наименьших квадратов были рассчитаны для катионита КУ-2 коэффициенты А, В, С и D (табл.4) в сравнении с коэффициентами, полученными нами ранее для анионита АВ-17.

Таблица 4. Значения коэффициентов А, В, С, D для разных сорбционных систем
Размер колонны: высота слоя 25 см, сечение 25см²

Сорбент	Раствор	Концентрация раствора, N	A	B	C	D
КУ-2	HCl	0.90	0.11	0.032	0.37	0.52
		0.90	0.063	0.03	0.41	0.80
		0.93	0.065	0.028	0.43	0.85
		0.95	0.053	0.03	0.43	0.80
		Среднее	0.072	0.03	0.41	0.74
КУ-2	NaCl	0.95	0.07	0.031	0.43	2.48
		0.96	0.11	0.025	0.49	2.43
		0.95	0.066	0.038	0.44	1.58
		Среднее	0.082	0.031	0.45	2.16
АВ-17	NaOH	0.85 Среднее из 4	0.10	0.03	0.40	1.38
		0.5 Среднее из 3	0.075	0.034	0.40	0.89
		Среднее	0.088	0.032	0.40	1.1

Из данных табл. 4 следует, что коэффициенты А, В, С и D, характеризующие глубокую отмывку катионита КУ-2 от соляной кислоты и хлорида натрия практически не отличаются от аналогичных коэффициентов, полученных нами ранее для отмывки анионита АВ-17 от щелочи. Это подтверждает вывод, сделанный в результате исследования второго этапа (отмывка), что процесс отмывки в целом не зависит от свойств сорбционной системы, а определяется исключительно гидродинамикой потока.

Исходя из объема отмывочной воды, при которой концентрации, рассчитанные по двум моделям, совпадают с заданной точностью, были определены границы применения моделей, описывающих стадии вытеснения регенерирующего раствора из слоя ионита и последующей глубокой отмывки (табл.5).

Таблица 5. Границы применения модели продольной диффузии

КУ-2 1N HCl L=55.0см S=25.25см ² W=1389мл					КУ-2 0.5N NaCl L=52.0см S=25.25см ² W=1313мл				
v, см/сек	t, сек	V, мл	V/W	C/C ₀	v, см/сек	t, сек	V, мл	V/W	C/C ₀
0.17	183	771	0.56	0.08	0.18	110	494	0.38	0.16
0.20	161	836	0.60	0.07	0.36	60	541	0.41	0.08
0.40	94	940	0.68	0.04	0.70	30	528	0.40	0.07
0.55	70	983	0.71	0.04	0.99	22	551	0.42	0.04
0.77	50	968	0.70	0.04					
0.79	49	988	0.71	0.04					
0.94	32	768	0.55	0.14					

Из данных табл. 5 следует, что модель продольной диффузии описывает процесс отмывки в начальной части выходной кривой до $C/C_0 > 0.05-0.1$, что

соответствует относительному объему раствора $V/W= 0.4-0.7$, остальная часть выходной кривой описывается моделью глубокой отмывки.

Заключение

Получены коэффициенты математических моделей трех стадий процесса, характеризующих гидродинамику заполнения катионита КУ-2 соляной кислотой и хлоридом натрия во время регенерации, вытеснения из слоя катионита регенерационного раствора в начале отмывки, а также его глубокой отмывки от этих реагентов. Эти коэффициенты дополнили банк данных коэффициентов, что создало возможность расчета промышленного процесса.

Список литературы

1. Галкина Н.К., Комарова И.В., Анфилов Б.Г., Шептовецкая К.И. Математическая модель глубокой отмывки ионообменного фильтра // Сорбционные и хроматографические процессы. 2004. Т.4. Вып.5. С.644-652
2. Галкина Н.К., Комарова И.В., Шептовецкая К.И. Влияние концентрации регенерационного раствора на глубину отмывки анионита АВ-17 от щелочи // Сорбционные и хроматографические процессы (в печати)
3. Воскресенский Н.М., Сафонов М.С., Ширяев В.К. Влияние входного участка в измерениях коэффициента продольной дисперсии в плотном зернистом слое // Теор. основы хим. технол. 1975. Т.9. №5. С. 684-689
4. Ширяев В.К., Сафонов М.С., Горшков В.И. Определение коэффициентов продольной диффузии в слое ионита при умеренных скоростях фильтрования // Журнал физической химии 1969.43. №1 г с.1603-1607

Галкина Надежда Константиновна - к.х.н., стар. научный сотрудник лаборатории сорбционных методов Института геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН, Москва

Комарова Ирина Владимировна - к.х.н., старший научный сотрудник Института геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН, Москва

Шептовецкая Клавдия Ивановна - научный сотрудник Института геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН, Москва

Galkina Nadezda K. - PhD, senior researcher in Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of Russian Academy of Science, Moscow

Komarova Irina V. - senior researcher in Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of Russian Academy of Science, Moscow

Sheptoveckaya Klavdia I. - researcher in Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of Russian Academy of Science, Moscow