



УДК 541.183.12

Математическая модель динамики сорбции в слое ионообменника

Корниенко Т.С., Загорулько Е.А., Бондарева Л.П., Гапеев А.А.

Воронежская государственная технологическая академия, Воронеж

Поступила в редакцию 27.09.2011 г.

Аннотация

Предложено кинетическое уравнение модернизированной модели Томаса, адекватно описывающее зависимость степени извлечения компонента от продолжительности контакта раствора со слоем ионообменника, учитывающее влияние на динамику процесса диффузионных сопротивлений в каналах слоя и зернах ионообменника в колонне с неподвижной загрузкой. Показана возможность использования модели одномерного капиллярного течения для оценки диффузионного сопротивления при движении жидкости в каналах слоя ионообменника. Проверено согласование расчетных и экспериментальных выходных кривых сорбции на сильноосновном катионообменнике и полиамфолите.

Ключевые слова: ионный обмен, модель Томаса, динамика, диффузионные сопротивления.

A kinetic equation of the upgraded Thomas model adequately described the degree of component extraction on the duration of contact solution with a layer of ion exchanger, which takes into account the effect on the dynamics of the diffusion resistance in the layer channels and ion exchanger grains in the column with a fixed load. The possibility of the model of one-dimensional capillary flow using to measure the diffusion resistance at moving fluid in the channels of the ion exchanger layer. Retrieved agreement between the calculated and experimental output curves of sorption on cationexchanger and poliamfolite.

Keywords: ion exchange, dynamics, Thomas model, diffusion resistance

Введение

Надежное математическое описание сорбционного процесса позволяет прогнозировать поведение системы ионообменник-раствор при разных сочетаниях основных параметров, влияющих на эффективность поглощения, – скорости потока, концентрации сорбтива, высоты слоя ионообменника, среднего размера зерна ионообменника и т.д. – без проведения дополнительного эксперимента. Возможность прогнозирования скорости ионообменной сорбции обусловлена надежностью количественной оценки интенсивности каждого этапа процесса. Для оценки влияния на процесс сорбции аминокислот гидродинамических условий его проведения использовано асимптотическое уравнение динамики сорбции [1]. В работе [2] предложено математическое описание динамики ионообменной сорбции, основанное на использовании внешнедиффузионной модели без учета продольной

диффузии. Авторы отмечают, что полученное ими решение позволяет успешно описать ряд экспериментальных кривых сорбции, хотя во многих случаях значителен вклад внутренней диффузии. Проведенный авторами анализ моделей динамики сорбции и сравнение результатов расчета с экспериментальным материалом позволили выбрать модель Томаса [3], несколько модернизировав ее.

Задачей исследования стало получение кинетического уравнения, описывающего зависимость степени извлечения компонента от продолжительности контакта раствора со слоем сорбента и учитывающего влияние на динамику процесса диффузионных сопротивлений в каналах слоя и зернах ионообменника в колонне с неподвижной загрузкой.

Обсуждение результатов

В работе предложено описание динамики ионного обмена, учитывающее полное диффузионное сопротивление и нелинейный характер зависимости равновесных концентраций компонентов в растворе и фазе сорбента. При этом сорбция рассматривается как массообменный процесс, осложненный гетерогенной химической реакцией, скорость которого описывается дифференциальным уравнением [4]:

$$\frac{\partial q}{\partial \Theta} = \chi a F(c, q),$$

где $q(x, \Theta)$ – среднеобъемная концентрация вещества в твердой фазе; Θ – продолжительность контакта слоя ионообменника с раствором, $\Theta = t - x/v$; t – время от начала поступления раствора в колонну; x – расстояние от входа в колонну; v – средняя скорость течения раствора в каналах слоя; χ – кинетический коэффициент, учитывающий диффузионный перенос во взаимодействующих фазах; a – удельная поверхность ионита; $F(c, q)$ – функция движущей силы процесса; $c(x, \Theta)$ – концентрация вещества в жидкости.

В [5] в качестве движущей силы используется выражение

$$F(c, q) = c \left(1 - \frac{q}{q_{\max}} \right) - \frac{1}{k} (c_0 - c) \frac{q}{q_{\max}}, \quad (1)$$

где q_{\max} – обменная емкость ионообменника; c_0 – начальная концентрация вещества в растворе; k – коэффициент ионообменного равновесия.

Решение уравнения (1), полученное Томасом [5] в допущении формирования стационарного концентрационного фронта, имеет вид:

$$\frac{c}{c_0} = \frac{J\left(\frac{n}{k}, nT\right)}{J\left(\frac{n}{k}, nT\right) + \left[1 - J\left(n, \frac{nT}{k}\right)\right] \exp\left[\left(1 - \frac{1}{k}\right)(n - nT)\right]},$$

где n – безразмерная высота слоя, $n = \frac{\chi a x}{x \varepsilon}$; ε – порозность слоя; T – безразмерное время контакта ионообменника с раствором, $T = \frac{v \varepsilon c_0}{x q_{\max}} \Theta$; значения функции

$J(\alpha, \beta) = 1 - e^{-\beta} \int_0^{\alpha} e^{-\zeta} I_0(2\sqrt{\beta \zeta}) d\zeta$ для разных α и β и ее математические свойства приведены в [4]; I_0 – модифицированная функция Бесселя нулевого порядка.

Необходимым условием применения этой математической модели является достаточно надежная оценка кинетического коэффициента χ , связанного с

коэффициентом переноса сорбируемого компонента в каналах слоя (массоотдача в растворе) и в зернах сорбента (массоотдача в твердой фазе).

Сложность гидродинамической обстановки в каналах слоя ионообменника ограничивает возможность теоретического анализа конвективного переноса. Для количественной оценки внешней диффузии применен подход, использованный в [6] при анализе гидродинамической задачи. Перенос компонента к поверхности зерен ионита рассматривается аналогичным переносу в трубчатых каналах (капиллярная модель) [7-10]. Авторы полагают допустимостью такого подхода к системам, в которых коэффициент молекулярной диффузии компонента в растворе $D_{\text{ж}}$ значительно меньше коэффициента кинематической вязкости жидкости ν (соответственно число Шмидта $Sc = \nu/D_{\text{ж}} \gg 1$). При больших числах Sc толщина диффузионного пограничного слоя, перенос в котором лимитирует процесс, значительно меньше толщины гидродинамического пограничного слоя, вследствие чего сложная геометрическая конфигурация не должна существенно влиять на массоотдачу. Капиллярная модель подверглась многосторонней экспериментальной проверке. Опытные результаты, полученные измерением предельных диффузионных токов с окислительно-восстановительной реакции на никелевых гранулах и измерением массоотдачи от поверхности прессованных частиц из плохорастворимого вещества в широком интервале чисел Шмидта и Рейнольдса, показали удовлетворительную сходимость с вычисленными.

Для определения коэффициента массоотдачи жидкости в трубе диаметром d и длиной l при ламинарном режиме течения использовали решение тепловой задачи, полученное Гретцем и Нуссельтом в виде зависимости числа Шервуда (или дифференциального числа Нуссельта) от безразмерной продольной координаты

$$x_+ = \frac{2l/d}{Re Sc}.$$

Результаты расчета на основе капиллярной модели показали удовлетворительной согласие с экспериментальным материалом. При этом в случае зернистого слоя число Рейнольдса Re' и безразмерная продольная координата x_+ вычисляются по формулам [7, 12-13]:

$$x_+ = \frac{2x/d_r}{Re' Sc}, \quad d_r = \frac{0,423 \varepsilon^{1,25}}{1 - \varepsilon} d_3, \quad Re' = \frac{0,45}{(1 - \varepsilon) \varepsilon^{0,5}} \frac{u_0 d_3}{\nu},$$

где u_0 – скорость, отнесенная к полному сечению колонны; x – высота слоя; d_r – гидравлический диаметр самого узкого живого сечения каналов; d_3 – диаметр зерен ионообменника.

При ламинарном режиме течения коэффициент массоотдачи в жидкой фазе вычисляют по формуле

$$Sh = \frac{\beta_{\text{ж}} d_r}{D_{\text{ж}}} = -\frac{1}{2x_+} \ln \left[8 \sum_{n=0}^{\infty} (G_n / \lambda_n^2) \exp(-x_+ \lambda_n^2) \right] \quad (2)$$

где G_n и λ_n – постоянные и собственные значения ряда [6].

В работе [7] показано, что в слое из хорошо обтекаемых зерен при $Re' < 26$ течение в каналах носит ламинарный характер, при $Re' > 100$ – турбулентный, в интервале $26 < Re' < 100$ – переходный режим.

В [9] для вычисления чисел Шервуда при турбулентном течении рекомендуется использовать формулу: $Sh = 0,115 Re (\xi/8)^{0,5} Sc^{0,25} [\text{cth}(1,17 \xi^{0,5})]^{2/3}$,

где ξ – коэффициент гидравлического сопротивления зернистого слоя, определяемый соотношением

$$\zeta = 30/Re + 3,0/Re^{0,7} + 0,3;$$

$$\xi_l = 2,1 \cdot 10^{-3} Sc^{0,25} Re'(\xi/8)^{0,5} x/d_r.$$

Адекватность предложенной модели проверена при ионном обмене катионов Na^+ на сильноосновном катионообменнике КУ-2 в протонированной форме и катиона Ni^{2+} на полиафолите Purolite S950 в депротонированной форме. Выходные кривые рассчитаны при двух концентрациях каждого иона металла. Для получения экспериментальных данных ионного обмена в динамических условиях сконструирована универсальная установка с неподвижным слоем сорбента и противоточной подачей очищаемого и регенерирующего растворов, описанная в [14].

На рисунке представлены экспериментальные выходные кривые, полученные при ионном обмене протон/катион натрия на КУ-2 и катионы натрия/никеля(II) на Purolite S950, и рассчитанные с помощью описанной модели. В обоих случаях наилучшее согласование модернизированной модели Томаса с экспериментальным материалом отмечено при значениях c/c_0 от 0,2 до 0,8; на этом участке отклонение не превышает 1 %. Отклонения на начальных и конечных участках входных кривых достигают 6 % при математическом описании сорбции на КУ-2 и 8 % – на Purolite S950, что в целом не отражается отрицательным образом на возможности использования предложенной модели для описания динамики сорбции в неподвижном слое ионообменника.

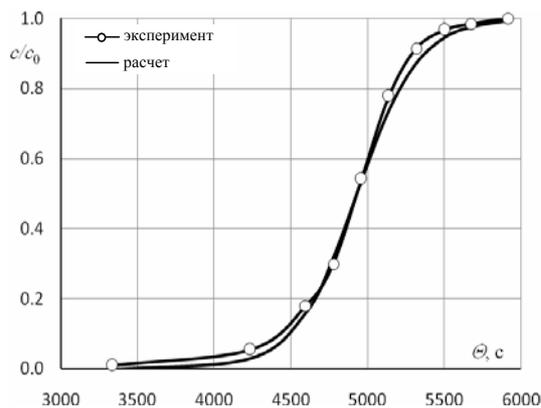


Рис. 1. Экспериментальная и расчетная выходные кривые сорбции на КУ-2-8 катионов Na^+ при $c_0 = 0,10$ моль/дм³ и скорости пропускания раствора $L = 2,00 \cdot 10^{-6}$ м³/с

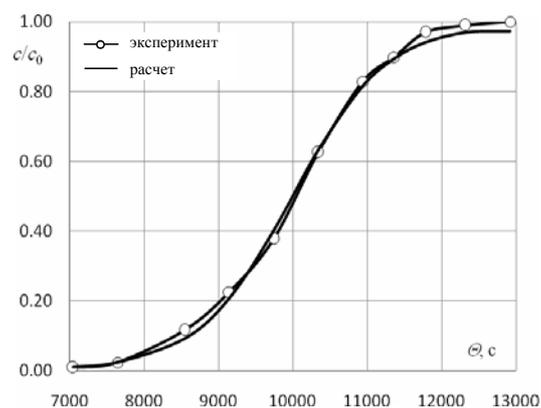


Рис. 2. Экспериментальная и расчетная выходные кривые сорбции на Purolite S950 катионов Ni^{2+} при $c_0 = 0,10$ моль/дм³ и $L = 2,00 \cdot 10^{-6}$ м³/с

Заключение

Модель одномерного капиллярного течения для оценки диффузионного сопротивления при движении жидкости в каналах слоя ионообменника может быть успешно использована для решения сорбционной кинетической задачи по уравнению Томаса. Модернизированная модель динамики сорбции, учитывающая влияние на процесс диффузионных сопротивлений в каналах слоя и зернах ионообменника в колонне с неподвижной загрузкой, адекватно описывает зависимость степени извлечения компонента от продолжительности контакта раствора со слоем ионообменника и может быть использована для расчета выходных кривых сорбции на различных видах ионообменников.

Научно-исследовательская работа выполнена в рамках реализации Государственного контракта № П1041 федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы.

Список литературы

1. Славинская Г.В., Селеменев В.Ф., Хохлова О.Н. и др. Расчет выходной кривой динамической сорбции триптофана высокоосновным анионитом // ЖФХ.– 2004, Т. 78.– № 8.– С. 1475-1478.
2. Гантман А.И. Математическая модель смешанно-диффузионной динамики ионообменной сорбции // ЖФХ.– 1995, Т. 69. – № 10.– С. 1816-1819.
3. Корниенко Т.С., Загорулько Е.А., Бондарева Л.П. К расчету процесса ионообменного разделения компонентов в колонне с неподвижным слоем ионита // Вестник Воронеж гос. технол. акад. Серия: процессы и аппараты пищевых производств. – 2009. – № 1 (39). – С. 44-47.
4. Шервуд, Т. Массопередача / Т. Шервуд, Р. Пигфорд, Ч. Уилки.– М. : Химия.– 1982.– 696 с.
5. Thomas, H. Heterogeneous ion exchange in a flowing system // J. Am. Chem. Soc.– 1944, V. 66. – № 10.– p. 1664-1666.
6. Carman P. C. Flow of gases through porous media. – London. – 1956.
7. Корниенко Т. С., Кишиневский М.Х. Массоотдача в неподвижных зернистых слоях при больших числах Прандтля // Журнал прикладной химии.– 1978, Т. LI.– № 7.– С. 1602-1605.
8. Зотов А.П., Корниенко Т.С., Кишиневский М.Х. Исследование массоотдачи в неподвижных зернистых слоях при ламинарном режиме движения // Журнал прикладной химии.– 1980, Т. LIII.– № 6.– С. 1307-1310.
9. Кишиневский М.Х., Корниенко Т.С., Лейкин М.А. Массообмен в неподвижном зернистом слое при малых числах Рейнольдса // Журнал прикладной химии.– 1986, Т. LIX.– № 10.– С. 2167-2169.
10. Кишиневский М.Х., Корниенко Т.С., Кармаев В.Н. Исследование массообмена в каналах зернистого слоя электрохимическим методом // Электрохимия. – 1987, Т. XXIII. – вып. 3. – С. 329-332.
11. Петухов, Б. С. Теплообмен и сопротивление при ламинарном течении жидкости в трубах.– М. : Энергия, 1967.– 412 с.
12. Идельчик И. Е. Справочник по гидравлическим сопротивлениям. – М. : Машиностроение, 1975.– 559 с.
13. Бернштейн, Р. С. Вопросы аэродинамики и теплопередачи в котельно-топочных процессах. – М.-Л. : Госэнергоиздат. – 1958. – С. 267-289.
14. Бондарева Л.П., Селеменев В.Ф., Небольсин А.Е., Гапеев А.А., Бондарева Л.П. Ионообменное выделение глицина из раствора с метионином на пилотной установке // Химическая технология. – 2010, Т. 11. – № 2. – С. 87-91.

Корниенко Тамара Сергеевна – профессор кафедры физической и аналитической химии Воронежской государственной технологической академии, Воронеж

Загорулько Елена Александровна – доцент кафедры физической и аналитической химии Воронежской государственной технологической академии, Воронеж

Бондарева Лариса Петровна – доцент кафедры физической и аналитической химии Воронежской государственной технологической академии, Воронеж

Гапеев Артем Александрович – аспирант кафедры физической и аналитической химии Воронежской государственной технологической академии, Воронеж

Kornienko Tamara S. – professor, chair of physical and analytical chemistry The Voronezh State Technological Academy, Voronezh

Zagorulko Yelena A. – associate prof., chair of physical and analytical chemistry The Voronezh State Technological Academy, Voronezh

Bondareva Larissa P. – associate prof., chair of physical and analytical chemistry The Voronezh State Technological Academy, Voronezh

Gapeev Artem A. – the post-graduate student, chair of physical and analytical chemistry The Voronezh State Technological Academy, Voronezh