



УДК 541.1+628.16

О механизме процесса глубокой отмывки ионообменных фильтров

Галкина Н.К.¹, Комарова И.В.¹, Кузнецов Г.И.²¹Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН, Москва²Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, физический факультет, Москва

Поступила в редакцию 3.03.2015 г.

Предложен механизм торможения процесса отмывки ионообменных фильтров от остатков регенерирующего раствора. В качестве основной причины рассматриваются физические свойства потока вязкой жидкости через слой зернового материала, а именно замедление скорости потока по мере приближения к поверхности сорбента. В приближении Стокса рассчитаны скорости потока на разном расстоянии от обтекаемого зерна сорбента. Сравнение характера рассчитанной зависимости остаточной концентрации щелочи от времени с экспериментальной выходной кривой отмывки анионита АВ-17 позволяет сделать вывод о допустимости сделанного предположения о причине торможения процесса отмывки при больших расходах воды.

Ключевые слова: ионообменный фильтр, отмывка, вязкая жидкость, ламинарный поток, приближение Стокса, поле скоростей, торможение отмывки

On the mechanism of the process of deep washing of ion exchange filters

Galkina N.K.¹, Komarova I.V.¹, Kuznetsov G.I.²¹V.I.Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry (GEOKHI RAS), Moscow²Department of physics, Moscow State University (MSU), Moscow

It is offered the explanation of retardation of ion exchange filter washing from the remainders of the regenerating solution. The process of filter washing includes two stages. The first stage of washing from the main part of regenerating solution proceeds quickly, and the second stage of washing from the remainder of regenerating solution proceeds much slower. The aim of the investigation was to give the physical explanation of the washing retardation on the second stage. The offered explanation is based on the computation of speeds of liquid stream near an ion exchanger bead surface in the Stokes's approximation. The explanation was confirmed by the comparison of the theoretical results with the experimental ones. The results would promote further improvement of mathematical model of ion-exchange filters washing and calculation of technological schemes

Keywords: ion-exchange filter, washing, viscous liquid, laminar flow, Stokes's approximation, velocity field, washing process retardation

Введение

В предыдущих публикациях [1-4] было показано, что первоначальная стадия отмывки ионообменных фильтров от основного количества концентрированного регенерационного раствора описывается уравнениями конвективной диффузии, а

при глубокой отмывке ионообменных фильтров от остатков реагента происходит резкое изменение характера выходной кривой, что является проявлением иного механизма процесса, отличного от конвективной диффузии. Ранее был предложен способ описания процесса глубокой отмывки ионообменных фильтров, основанный на применении закона идеального перемешивания двух жидкостей в слое зерненого материала с изменяющейся во времени величиной порозности [2]. В настоящее время в ГЕОХИ РАН проводятся работы, позволяющие в рамках одной программы рассчитывать полный процесс отмывки, включая конвективную диффузию и идеальное перемешивание жидкостей в слое сорбента с переменной величиной порозности. Соответствующие коэффициенты находятся методом решения обратных задач на основе полученного на автоматизированном стенде обширного экспериментального материала по отмывке ионообменных фильтров.

В настоящей статье оцениваются факторы, тормозящие полную отмывку ионообменных фильтров от остатков регенерационного раствора.

Эксперимент

В качестве одной из причин замедления отмывки рассматриваются физические свойства потока вязкой жидкости через слой зерненого материала.

Как известно, зерненный слой с точки зрения геометрии и гидродинамики - сложная гетерогенная система. Точная постановка задачи об обтекании вязкой жидкостью даже простейших объемных тел математически трудна. Нелинейность уравнений Навье-Стокса, описывающих движение жидкости, не позволяет получить точного решения. В некоторых случаях задачу можно свести к линейной. Примером линеаризации, пригодной только для малых чисел Рейнольдса ($Re < 1$), является приближение Стокса, предполагающее ламинарность течения и используемое для решения задачи обтекания неподвижного шара стационарным набегающим потоком вязкой жидкости. Поток внутри фильтра можно рассматривать как систему лабиринтных ламинарных струй, каждая из которых представляет последовательное обтекание шаров сорбента [5].

Каждая из струй может быть представлена предлагаемой моделью обтекания шаров. Оценка распределения скоростей над поверхностью каждого шарика проводится по формулам обтекания одиночного шарика радиусом R [5,6]. В соответствии с [6] поле скоростей обтекания шара вязкой жидкостью выражается так:

$$u_x = -\frac{3}{4}R \cdot U \cdot \left(\frac{1}{r^3} - \frac{R^2}{r^5} \right) \cdot x^2 - \frac{3}{4} \cdot \frac{U \cdot R}{r} - \frac{1}{4} \frac{U \cdot R^3}{r^3} + U \quad (1)$$

$$u_y = -\frac{3}{4}R \cdot U \cdot \left(\frac{1}{r^3} - \frac{R^2}{r^5} \right) \cdot xy \quad (2)$$

$$u_z = -\frac{3}{4}R \cdot U \cdot \left(\frac{1}{r^3} - \frac{R^2}{r^5} \right) \cdot xz \quad (3)$$

где: U – скорость набегающего потока, см/с, u_x , u_y , u_z – компоненты скорости в декартовых координатах, см/с, R – радиус обтекаемого шара (зерна сорбента), см, r – сферическая координата (за ноль принимается центр шара [5]).

В плоскости $x=0$ (ось x направлена вдоль фильтра), т.е. для мидельного сечения, остается часть уравнения (1) для горизонтальной скорости u_x .

$$u_x = U \cdot \left(1 - \frac{3R}{4r} - \frac{R^3}{4r^3} \right) \quad (4)$$

Геометрические оценки расположения зерен сорбента в фильтре показывают, что центральная часть ламинарного извилистого потока между шариками проходит примерно на расстоянии $r = 1.2 \cdot R$ от центра шара. Слой толщиной $0.2 \cdot R$ нами был условно разделен на десять слоев, отстоящих один от другого на расстоянии $\Delta Y = 0.2 \cdot R$, так что $r_i = R + i \cdot 0.02 \cdot R$. В каждом слое скорость разная и может быть рассчитана по формуле $u_i = U \cdot k_i$, где $k_i = \left(1 - \frac{3R}{4r_i} - \frac{R^3}{4r_i^3} \right)_i$ – коэффициент,

характеризующий степень замедления потока по мере приближения к поверхности зерна сорбента, i – число слоев.

Заметим, что, согласно вышеприведенной формуле, на поверхности шара ($r_0 = R$) скорость течения равна нулю ($u_0 = 0$), т.е. выполняется основное условие течения вязкой жидкости – прилипание.

В силу малой разницы в вязкостях фильтруемого слоя и воды, используемой для отмывки фильтра, можно считать, что в каждом ламинарном слое толщиной ΔY происходит разбавление раствора, пропорциональное количеству замещений объема фильтра в каждом слое.

Обсуждение результатов

Для оценки применимости предлагаемой модели обтекания шаров потоком вязкой жидкости нами была выбрана типичная экспериментальная выходная кривая отмывки анионита АВ-17 от щелочи. Эксперимент проводился при следующих условиях: сечение фильтра $S = 1.56 \text{ см}^2$, высота слоя анионита 15 см, скорость потока 0.14 см/с, радиус зерна сорбента 0.05 см.

Чтобы допустить возможность применения приближения Стокса к рассматриваемой задаче, следует оценить величину критерия Рейнольдса:

$$Re = \frac{vl}{\gamma} \quad (5)$$

где $l = \pi \cdot R = 0.157 \text{ см}$ – характерная длина (полуокружность шара), $\gamma = 0.01 \text{ см}^2/\text{с}$ – кинематическая вязкость, $v = k \cdot U = 0.14 \text{ см/с}$ – средняя скорость потока. Значение характерного числа Рейнольдса для этого эксперимента $Re = 2.2$ позволило использовать изложенный выше подход для приближенных оценок.

В табл.1 и на рис. 1 представлен результат расчета поля скоростей в мидельном сечении.

Из полученных данных видно, что коэффициент k_i по мере приближения к поверхности шара меняется в 7.7 раза, скорость потока пропорционально уменьшается с 0.14 см/с до 0.018 см/с (рис. 1).

На рис. 2 приведена экспериментальная выходная кривая отмывки анионита АВ-17 от 1 N щелочи. Для определения зависимости концентрации щелочи в отмывочной воде от времени в качестве исходной точки отсчета была взята концентрация, при которой по нашим экспериментальным данным начинает надежно проявляться замедление процесса отмывки. Расчет проведен для

фиксированного отрезка времени, равного 10 минутам. За начало расчета принята точка на экспериментальной выходной кривой ($t_{экс.} = 140$ с, $C/C_0 = 5 \cdot 10^{-3}N$).

Таблица 1. Распределение скоростей по приближению Стокса

i	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
r_i	0.051	0.052	0.053	0.054	0.055	0.056	0.057	0.058	0.059	0.060
r_i/R	1.02	1.04	1.06	1.08	1.10	1.12	1.14	1.16	1.18	1.20
k_i	0.03	0.06	0.08	0.11	0.13	0.14	0.17	0.19	0.21	0.23
$u_i = v \cdot k_i$	0.0042	0.0084	0.011	0.015	0.018	0.02	0.024	0.027	0.029	0.032
$(v \cdot k_i)/k_{10}$	0.018	0.035	0.05	0.065	0.078	0.085	0.105	0.117	0.128	0.14

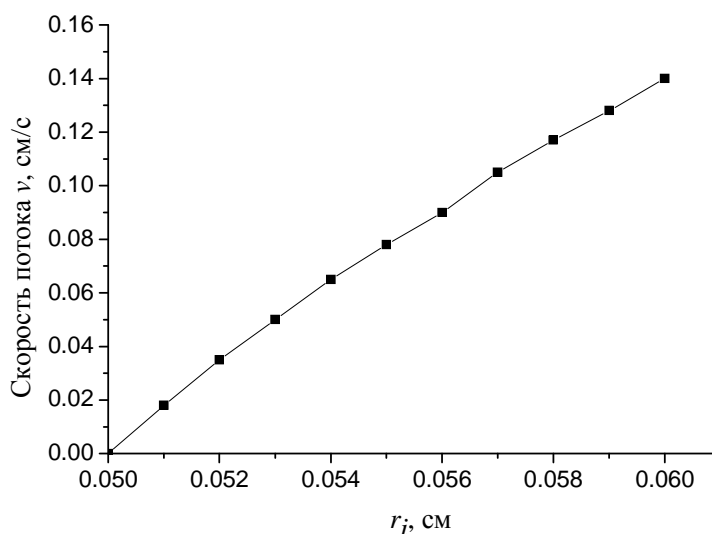


Рис. 1. Расчётное поле скоростей вблизи поверхности зерна сорбента

Для фиксированного момента времени, соответствующего рассчитанной скорости, концентрация пропорциональна относительному расходу жидкости:

$$\frac{C_i}{C_0} = c_{экс} \frac{n_i}{n_{10}} \quad (6)$$

$$n_i = \frac{tv_i}{L} = \frac{V}{W} \quad (7)$$

где V – объём пропущенного раствора, см³, W – объём слоя сорбента, м³. Результаты расчета приведены в табл. 2 и показаны на рис. 2.

Таблица 2. Рассчитанная зависимость концентрации щелочи в фильтрате от времени отмывки

i	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1
n_i	5.60	5.12	4.68	4.20	3.41	3.12	2.60	2.00	1.40	0.72
$n_i/10$	1	0.92	0.84	0.75	0.61	0.56	0.46	0.35	0.25	0.13
C_i/C_0	0.005	0.0045	0.0042	0.0037	0.0030	0.0028	0.0023	0.0018	0.0012	0.0006
t_i , с	140	200	260	320	380	440	500	560	620	680

Ранее нами [2] для описания глубокой отмывки было использовано решение уравнения идеального перемешивания с переменной порозностью ε :

$$\frac{C}{C_0} = e^{-\frac{tv}{\varepsilon L}} \quad (8)$$

$$\varepsilon = k_2 \cdot e^{2.3 \cdot UK_1 \frac{t}{L}} \quad (9)$$

Коэффициенты k_1 и k_2 для каждой системы определяются экспериментально. Выходная кривая отмывки анионита АВ-17, рассчитанная по этой модели, также представлена на рис.2.

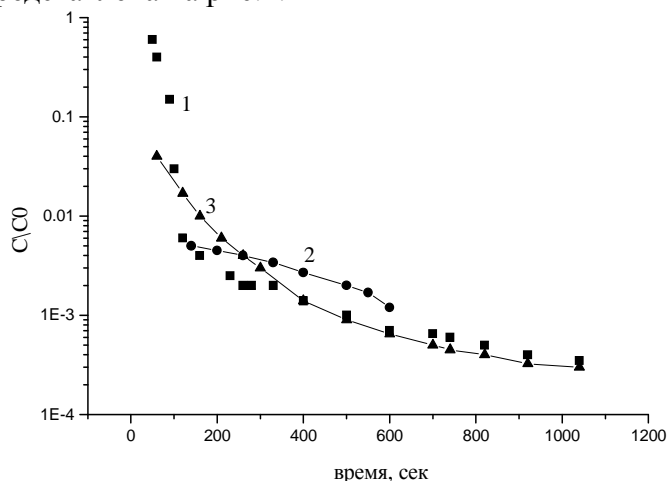


Рис. 2. Выходные кривые отмывки анионита АВ-17 от 1 N NaOH
(1 – эксперимент, 2 – расчёт по формуле Стокса,
3 – расчёт с переменной величиной порозности)

Из рис. 2 следует, что предположение об изменении характера отмывки за счет замедления скорости потока вблизи поверхности зерна сорбента оказалось правомерным. Отклонения рассчитанных по формуле Стокса данных от экспериментальных можно объяснить не учётом в вышеизложенной теории ряда эффектов.

А. Существуют не только горизонтальные, но и вертикальные составляющие потока, когда через рассматриваемый свободный объем может вытекать больше жидкости, чем вытекать из него через соседние струи, текущие с иной скоростью (так называемый эффект «толщины вытеснения» [7]).

Б. Предположенная структура непрерывных ламинарных струй в сложном конгломерате шаров в фильтре может вести к смешиванию потоков и нарушению ламинарности.

В. Существуют застойные зоны, т.е. области в точках касания шаров друг друга, в окрестности которых из-за стремления скорости течения к нулю вообще не происходит отмывки.

Расчёт поля скоростей вблизи поверхности зерна сорбента позволяет также рассмотреть вопрос о влиянии на изучаемый процесс фактора времени. Из представлений гидродинамики следует, что, если рассматривать развитие процесса во времени, то можно отметить тенденцию к тому, что граница наиболее эффективно работающей струи ламинарного потока с течением времени условно отодвигается (приближается) к поверхности зерна, что означает увеличение со

временем эффективного объема выноса остатков регенерационного раствора из пространства между зернами.

Заключение

Изложенный материал, связывающий торможение отмывки с замедлением скорости потока вблизи поверхности зерна, не противоречит тому, что в созданной нами ранее математической модели отмывки используется переменная во времени величина порозности, что, в свою очередь, утверждает правомерность применения реализованной на основе этой модели программы для расчёта процессов отмывки ионообменных фильтров в технологических схемах.

Список литературы

1. Веницианов Е.В., Закова И.М., Комарова И.В. Исследование процесса конвективного смешения в потоке // Теор. основы хим. технологии. 1981. Т. 15. № 2. С. 307-309.
2. Галкина Н.К., Комарова И.В., Анфилов Б.Г. и др. Математическая модель глубокой отмывки ионообменных фильтров // Сорбционные и хроматографические процессы. 2004. Т. 4. № 5. С. 644-652.
3. Комарова И.В., Галкина Н.К., Шептовецкая К.И. Определение коэффициентов глубокой отмывки ионитов разной природы для пополнения банка данных и расчета процесса // Сорбционные и хроматографические процессы. 2011. Т. 11. № 2. С. 151-158.
4. 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. 2011. Т. 11. № 2. С. 145-151.
5. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Гидродинамика, М.: «Наука», 1986, С.89-93.
6. Седов Л.И. Механика сплошной среды, т.2, М.: «Наука», 1973, С. 246-251.
7. Бондарев Е.Н., Дубасов В.Т., Рыжов Ю.А. Аэрогидромеханика, М.: Машиностроение, 1993, с. 326.

References

1. Venitsianov E.V., Zakova I.M., Komarova I.V. Issledovanie protsessa konvektivnogo smesheniya v potoke. [Study of the process of convective mixing in the stream], Teoreticheskie osnovy khimicheskoi tekhnologii, 1981, Vol. 15, No 2, pp. 307-309
2. Galkina N.K., Komarova I.V., Anfilov B.G. et al. Matematicheskaja model' glubokoj otmyvki ionoobmennyh fil'trov. [The mathematical model of deep washing of ion exchange filter], Sorbcionnye i khromatograficheskie processy, 2004, Vol. 4, No 5, pp.644-652.
3. Komarova I.V., Galkina N.K., Sheptoveckaja K.I. Opredelenie koeficientov glubokoj otmyvki ionitov raznoj prirody dlja popolnenija banka dannyh i rascheta processa [The determination of deep washing model coefficients for different ion-exchangers and creation of data base], Sorbcionnye i khromatograficheskie processy, 2011, Vol. 11, No 2, pp.151-158.
4. Galkina N.K., Komarova I.V., Sheptoveckaja K.I. Vlijanie koncentracii regeneracionnogo rastvora na glubinu otmyvki anionita AV-17 ot shhelochi [The influence of the concentration of regeneration solution on the efficiency of AV-17 deep washing from alkali], Sorbcionnye i kromatograficheskie processy, 2011, Vol.11, No 2, pp.145-151.
5. Landau L.D., Lifshitz E.M. Hidrodinamika, M., Nauka, 1986, pp.89-93.
6. Sedov L.I. Mehanika sploshnoj sredy, vol.2, M. Nauka, 1973, pp. 246-251.
7. Bondarev E.N., Dubasov V.T., Ryzhov Ju.A., Ajerogidromehanika, M. Mashinostroenie, 1993, 326 p.

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

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

Кузнецов Геннадий Иванович – к.ф.м.н., доцент, кафедра физики атмосферы, физический факультет МГУ, Москва

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

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

Kuznetsov Gennady I. - Ph.D. (Phys.-Math.), Professor, Department of Physics Atmosphere, MSU, Moscow