

Е.В. МАГДЫЧ, аспирант, *А.М. АКИМОВ*, канд. техн. наук, СНУЯЭиП
Н.Д. КОШЕЛЬ, докт. хим. наук, УДХТУ

РЕГЕНЕРАЦИЯ ИОНИТОВ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ В ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ ТЕПЛОНОСИТЕЛЯ

В роботі аналізується можливість прискорення процесу регенерації іоніту в іонообмінних колонах через накладання слабкого постійного електричного поля. Прискорення базується на ефекті виникнення міграційної складової поряд з іонними потоками дифузії в зернах іоніту.

In work possibility of acceleration of process of regeneration of ionit is analysed in columns through imposition of the weak permanent electric field. An acceleration is based on the effect of origin of migratory constituent next to the ionic streams of diffusion in the corns of ionit.

Одной из наиболее эффективных технологий водоподготовки в современной промышленной энергетике является обессоливание воды с помощью ионитных фильтров, заполненных мелкими шариками из синтетических ионообменных смол. Процесс ионного обмена хорошо изучен [1 – 3]. Скорость ионного обмена контролируется диффузией и зависит от свойств самого ионообменного материала (его диффузионной проницаемости) и режима потока. После цикла очистки ионообменный материал регенерируется путем проточной промывки. Однако вследствие медленности диффузии в твердой фазе частиц ионита регенерационный процесс длителен и составляет несколько часов.

Задача.

Некоторые возможности ускорения процесса регенерации представляет наложение внешнего электрического поля на ионитную загрузку [4, 5]. Для проверки эффективности этого метода нами были выполнены эксперименты на лабораторной колонке сечением 14.3 см^2 , содержащей слой ионита высотой 4.7 см, при относительной скорости потока раствора $\nu = 0.0078 \text{ см/с}$ (400 мл/час, 5.95 час^{-1}). Скорость потока выбрана несколько большей по сравнению с условиями стандартного технологического режима (число смен раствора – $3 \div 5 \text{ час}^{-1}$). Для анализа опытных данных и понимания особенностей кинетики межфазного обмена нами была разработана математическая модель процесса регенерации.

Математическая модель сформулирована для катионита в виде дифференциального уравнения баланса катионов металла в регенерирующем растворе. Структуру слоя ионита описано двумя параметрами – средним диаметром частиц d и объемной долей твердой фазы γ . Для слоя толщиной dx и площадью 1 см^2 величина поверхности раздела фаз равна:

$$S = \rho d^2 \cdot [dx \cdot g / (\rho d^3 / 6)] = 6 dx \cdot g / d. \quad (1)$$

Принимали, что локальная плотность потока ионов через границу фаз пропорциональна разности средних концентраций поглощенного ионного компонента в фазе ионита (C_{MC}) и в растворе (C_{MP}). Тогда кинетическое уравнение примет форму уравнения стационарной диффузии:

$$g = D_{ef} \cdot (C_{MC} - C_{MP}) / d,$$

где D_{ef} – эффективное значение коэффициента диффузии. Однако в процессе регенерации меняется кинетика массообмена [3], что было формально представлено в модели в виде постепенного уменьшения эффективного коэффициента диффузии, как степенной функции межфазного скачка концентрации ионов ($C_{MC} - C_{MP}$):

$$g^* = [((C_{MC} - C_{MP}) / C_{MC}^{MAX})^\psi \cdot k_D] \cdot (C_{MC} - C_{MP}) / d,$$

где C_{MC}^{MAX} – максимальная концентрация ионов в ионите (обменная емкость), константа k_D – эмпирический коэффициент, количественно характеризующий локальную скорость процесса и имеющий размерность коэффициента диффузии. Показатель степени ψ у межфазного скачка концентрации представляет собой величину, которая должна зависеть от скорости потока регенерирующего раствора. При выбранной постоянной скорости потока значение ψ фактически является константой, и его можно определить по опытными данным.

Полное уравнение баланса катионов в растворе записывается таким образом:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_2 \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + v \frac{\partial C}{\partial x} + S \cdot g^*. \quad (2)$$

Левая часть уравнения (2) – скорость изменения концентрации ионов Cu^{2+} в растворе в слое dx , а правая – сумма трех слагаемых. Первое – сумма диффузионных потоков обмена на верхней и нижней границах слоя dx . Она может играть существенную роль при очень малых скоростях потока v или при значительной нелинейности распределения концентрации по высоте слоя. Второе слагаемое – разность потоков через верхнюю и нижнюю границы слоя dx , обусловленная неодинаковыми концентрациями на границах. Третье слагаемое представляет собой межфазный ионный поток, и именно он определяется реальными кинетическими закономерностями процесса, которые обычно являются предметом моделирования

Начальное условие – нулевая концентрация поглощенных ионов в растворе, заданное максимальное значение концентрации (константа C_{MC}^{max}) в ионите, и нулевая концентрация на верхней границе, куда подается регенерационный раствор: $(C_{MP})_{t=0} = 0$; $(C_{MC})_{t=0} = C_{MC}^{max}$; $(C_{MC})_{x=0} = 0$.

Решение модели находили численным методом. В решениях для лабораторной ячейки с указанными выше параметрами варьировали значения эмпирических констант модели ψ и k_D таким образом, чтобы полученные расчетные зависимости совпадали с экспериментальными. Результаты сравнения представлены на рисунке 1.

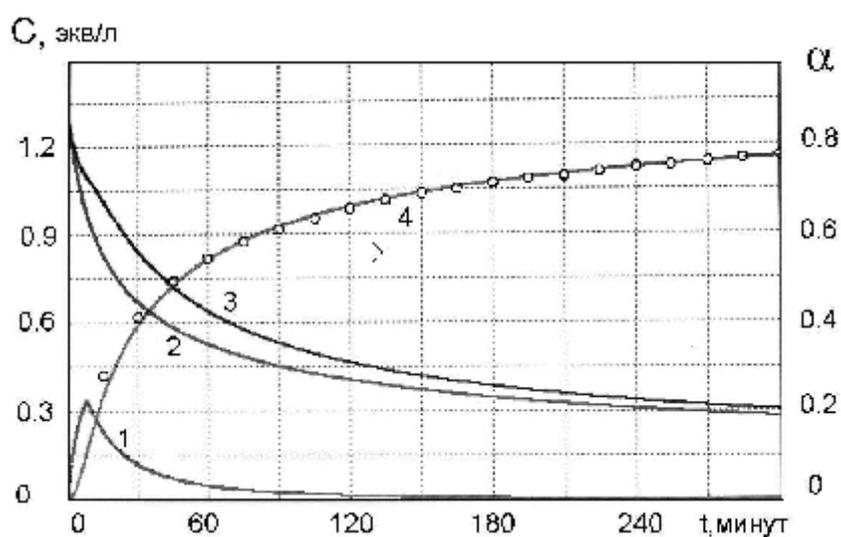


Рис. 1. Рассчитанная динамика изменения концентраций ионов меди в растворе на выходе лабораторной колонки (1), в ионите на входе (2) и на выходе (3), и степени регенерации ионита α (4). Точки – данные эксперимента.

Наилучшее соответствие опытных и расчетных данных установлено при $y = 2.5$ и $k_D = 1.6 \times 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$.

Анализ модельных данных показал, что наиболее точно можно зафиксировать действие различных факторов на скорость массообмена по времени достижения определенной степени извлечения ионов, например $\alpha = 0.5$ (время извлечения 50 % ионов).

Электрическое поле в лабораторной колонке формировали путем пропускания постоянного тока в вертикальном направлении вдоль потока регенерирующего раствора. Использовали катионит КУ-2-8 с эффективным размером частиц $d = 0.04$ см, статической обменной емкостью по ионам меди 1.33 г-экв/л, порозностью слоя $(1 - \gamma) = 0.4$. В опытах на выходе колонки регистрировали изменения концентрации раствора ионов Cu^{2+} , которыми предварительно был насыщен ионит. Интегрированием первичной кривой $S_{\text{MP}}(\tau)$ получали зависимость от времени степени регенерации ионита (α - отношение количества извлеченной меди в определенный момент времени к общему количеству поглощенных ионов, т.е. к статической обменной емкости ионита).

На рисунке 2 представлены опытные кривые динамики изменения степени регенерации промышленного катионита. Можно видеть, что при наложении слабого электрического поля наблюдается четко выраженный эффект ускорения процесса регенерации (сокращение времени регенерации при достижении $\alpha = 0.7$ более чем в два раза). Характерно, что при увеличении

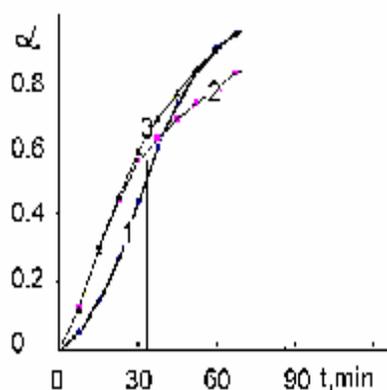


Рис. 2. Динамические кривые регенерации катионита КУ-2-8, насыщенного ионами меди, 5 % серной кислотой:
 1 - химическая регенерации,
 2 и 3 – регенерация при наложении электрического поля. Плотность тока в поперечном сечении потока:
 2 – 14, 3 – 28 mA/cm^2

плотности тока (и расхода энергии) в три раза по сравнению с наименьшей 0.2 mA/cm^2 прирост эффекта оказался несущественным. На начальном участке (до 30 мин) наблюдается перегиб на кривой регенерации. Он связан с особенностями конструкции и работы ячейки, где ионит располагался в тканевом мешке, а между моментом заполнения ячейки порцией чистого раствора кислоты и началом протока имел место некоторый разрыв по времени (1 – 2 мин). Вследствие этого на выходе вначале концентрация меди была существенно занижена, и это отклонение при интегрировании включается во все последующие значения интеграла, постепенно уменьшаясь.

Список литературы: 1. Фрог Б.Н., Левченко А.П. Водоподготовка. – М.: МГУ, 1996. – 680 с. 2. Гребенюк В.Д., Мазо А.А. Обессоливание воды ионитами. – М.: Химия, 1980. – 256 с. 3. А.И. Волжанский, В.А. Константинов. Регенерация ионитов. – Л: Химия, 1990. – 240 с. 4. Н.П. Гнусин, В.Д. Гребенюк, М.В. Певницкая. Электрохимия ионитов. – Новосибирск: Сиб. отд. изд. «Наука», 1972. – 200 с. 5. Н.Д. Кошель, Е.А. Магдыч, А.М. Акимов. О возможности ускорения процесса регенерации ионообменных смол в электрическом поле// Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: «Новая идеология», 2007. – № 5. – С.180 – 182.

Поступила редколлегию 05.04.08

УДК 541.13

О.Н. МУСТЯЦА, канд. хім. наук, НТУ,

В.І. ЛИСІН, канд. хім. наук, КНУТД, м. Київ, Україна

ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНИЙ ЕЛЕКТРОЛІЗ ХАЛЬКОГЕНІДВМІСНИХ МАТЕРІАЛІВ І ОХОРОНА НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА

Наводяться дані з піроелектрохімічної переробки халькогенідвмісної сировини за замкненим циклом: плавка первинної та вторинної сировини з домішками різних гетерополярних сполук (що широко застосовуються у металургійних виробництвах) в залежності від складу сировини з наступним електрохімічним розкладанням розплавів у цьому ж агрегаті на метал і уловлюванням анодних продуктів; з подальшою утилізацією шлакового матеріалу і одержанням будівельних матеріалів (цемент, керамічна плитка та ін.). У замкненому циклі багато складових, що міститься у сировині і у звичайних методах її переробки втрачається, забруднюючи оточуюче середовище, перетворюються у товарний продукт. Компактність, висока продуктивність, інтенсивність процесів, разом з покращенням економіки і екології оточуючого середовища – основні ознаки запропонованої технології.

Data for pyroelectrochemical processing of chalcogenide raw materials by closed cycle are given. Such cycle consists of: 1) melting of primary and secondary raw materials with the additives of heteropolar compounds with following electrochemical decomposition of melts on metal and catching of anode products; 2) following utilization of slag material and receiving the building materials. Many components of raw materials transform into commodity output by this closed cycle. Such components in usual processing methods are losing and pollute the environment. The technology proposed raises the productivity and intensivity of processes, improves the economies of production and ecology of environment.