

А.В. Мамченко, И.М. Косыгина, О.А. Савченко

ДИНАМИКА РЕГЕНЕРАЦИИ КАРБОКСИЛЬНОГО КАТИОНИТА СЕРНОЙ КИСЛОТОЙ В РЕЖИМЕ ВЗРЫХЛЕНИЯ ЕГО СЛОЯ

Приведены результаты исследования процесса регенерации истощённого при умягчении воды карбоксильного катионита Lewatit CNP 80 раствором серной кислоты в режиме взрыхления его слоя. Установлено, что теоретическая модель внутридиффузионной динамики сорбции адекватно описывает процесс регенерации в этом режиме. Величина эффективного кинетического коэффициента внутреннего массопереноса не изменяется при увеличении расширения слоя и совпадает с этой величиной в плотном слое.

Ключевые слова: динамика регенерации, псевдооживление, полиакриловый катионит, коэффициент внутридиффузионной динамики адсорбции.

Введение. Существующие технологии восстановления рабочей обменной емкости катионитов предусматривают проведение процесса регенерации в плотном слое разбавленным раствором серной кислоты (0,5 – 5%) в зависимости от кислотно-основных характеристик ионитов. Поскольку рабочая обменная емкость карбоксильных катионитов велика (1800 – 4300 моль/м³) [1] и такие катиониты характеризуются высокой степенью утилизации серной кислоты из регенерационного раствора, то при восстановлении их емкости образуется большое количество сточных вод. Для повышения эффективности регенерации катионитов можно было бы применять более концентрированный раствор серной кислоты. Однако при этом возникает опасность образования твердой фазы в слое ионита, что может привести к невозможности реализации процесса регенерации вследствие повышения гидродинамического сопротивления слоя.

Для устранения влияния образования осадка на регенерацию катионита раствором серной кислоты повышенной концентрации предлагается проводить процесс в псевдооживленном слое [1 – 3].

Для расчета технологического цикла необходимо установить влияние перемешивания ионита на качество регенерации, определить лимитирующую стадию процесса и осуществить математическое описание динамики регенерации карбоксильных полиакриловых катионитов при высоких степенях расширения слоя в режиме псевдооживления.

Методика эксперимента. Насыщенный ионами кальция катионит Lewatit CNP 80 помещали в стеклянную колонку. Эксперименты прово-

дили при минимально рекомендованной высоте слоя загрузки карбоксильного акрилового катионита Lewatit CNP 80 0,8 м (значения высоты слоя приведены в пересчёте на H-форму ионита) [4]. Модельный раствор готовили разбавлением дистиллированной водой товарной концентрированной серной кислоты квалификации "х.ч.". Точную концентрацию кислоты в модельном растворе находили при помощи титрования. В разных экспериментах она составляла 79 ± 1 г-экв/м³ и в течение каждого фильтроцикла не изменялась.

Систему катионит – модельный раствор термостатировали при $30 \pm 1^\circ\text{C}$, поскольку воду для приготовления регенерационного раствора на предприятиях используют после осветителя, где она обрабатывается при $33 \pm 1^\circ\text{C}$ [5]. Приготовленный модельный раствор заданной концентрации подавали снизу вверх с помощью перистальтического насоса SP 311/6 с установленной заранее скоростью. Фильтрат собирали дробными порциями, измеряли объем порций, продолжительность их отбора, определяли кислотность раствора и концентрацию ионов кальция в нем. Из полученных данных вычисляли точные значения линейной и объемной скоростей фильтрования жидкости, а также концентрации серной кислоты и ионов кальция в фильтрате.

Результаты и их обсуждение. Поскольку ионный обмен протекает стехиометрично (один ион кальция вытесняется двумя ионами гидроксония), при корректной постановке эксперимента должно выполняться соотношение $(c^*/C_0)_{\text{кисл}} = (1 - c^*/C_0)_{\text{Ca}}$, где C_0 – концентрация сорбирующегося вещества (в рассматриваемом случае серной кислоты) в исходном растворе; c^* – концентрация серной кислоты в жидкой фазе у её выхода из слоя сорбента, г-экв/м³.

На рис.1 показаны экспериментальные выходные кривые серной кислоты и ионов кальция при регенерации катионита Lewatit CNP 80 в режиме взрыхления слоя при разных его расширениях (P , %) и плотном слое. Как видно из указанного рисунка, кривые концентрации серной кислоты 1 – 4 и ионов кальция 5 – 8 совпадают при каждой скорости фильтрования, что свидетельствует о корректности полученных данных. При сопоставлении кривых следует, что псевдооживление слоя катионита в режиме взрыхления приводит к существенному уширению выходной кривой. Это может быть связано как с увеличением линейной скорости пропускания регенерационного раствора, так и с влиянием перемешивания катионита на процесс регенерации.

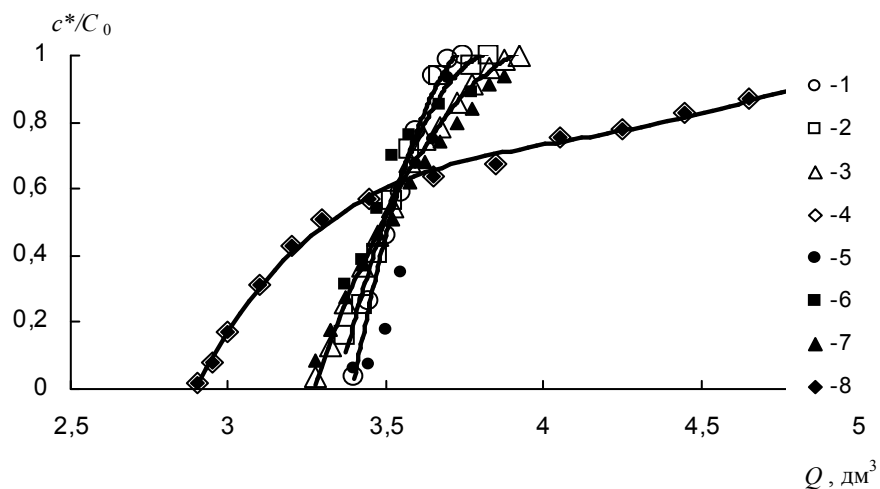


Рис. 1. Выходные кривые серной кислоты (1 – 4) и ионов кальция (5 – 8) при регенерации катионита Lewatit CNP 80, имеющего расширения его слоя (%): 1, 5 – 60; 2, 6 – 40; 3, 7 – 20; 4, 8 – в плотном слое

В [1, 6] для анализа экспериментальных данных предложена теоретическая модель внутридиффузионной динамики сорбции в плотном слое сорбента, которая не учитывает перемешивание ионита при его регенерации в режиме взрыхления. Учёт перемешивания сорбента принципиально возможен, но приводит к существенному усложнению решения задачи. Необходимо прямое описание явления при записи уравнения материального баланса сорбтива в слое, а также введение дополнительного уравнения, которое отражает зависимость перехода части слоя сорбента в псевдооживленное состояние от линейной скорости пропускания жидкой фазы [7].

Однако существует иной подход к решению проблемы. Так, при расчётах динамики сорбции газов и паров перемешивание подвижной фазы в плотном слое сорбента косвенно учитывают, вводя в теоретическое соотношение, описывающее форму выходной кривой, вместо кинетического коэффициента внутреннего массопереноса β^* его эффективное значение [8, 9]. Это значение определяет влияние замедленного установления равновесия между двумя фазами и продольного перемешивания (диффузии) компонентов в подвижной фазе на вид выходной кривой. Такой подход аргументирован тем, что как замедленная диффузия сорбирующегося вещества к зёрнам сорбента или внутри них, так и продольная диффузия или перемешивание компонентов в потоке подвижной фазы приводят к однотипному эффекту – уширению адсорбционной волны,

которое может быть рассчитано исходя из учета изменения эффективного коэффициента массопереноса.

Очевидно, что перемешивание по крайней мере части слоя ионита, контактирующего с жидкой фазой, покидающей ионообменный аппарат, также приводит к уширению сорбционной волны, что формально может быть отражено величиной эффективного коэффициента массопереноса. Необходимым условием применения такого подхода является соответствие экспериментальных выходных кривых теоретическому уравнению модели внутридиффузионной динамики сорбции.

Решение системы дифференциальных уравнений теоретической модели внутридиффузионной динамики сорбции [10] при исследовании регенерации ионитов целесообразно привести к виду:

$$QC_0/W = a_0 - \beta^{*-1} (qC_0/W) [(BC_0)^{-1} \ln(C_0/c^* - 1) + \ln(1 - c^*/C_0) + 1] = a_0 - \beta^{*-1} z, \quad (1)$$

где Q – объём фильтрата с момента начала регенерации; W – объём сорбента в слое; q – объёмный расход подвижной фазы (в рассматриваемом случае регенерационного раствора) в единицу времени; a_0 – величина удельной сорбции, рассчитанная на единицу объёма слоя; $z = (qC_0/W) [(BC_0)^{-1} \ln(C_0/c^* - 1) + \ln(1 - c^*/C_0) + 1]$; B – постоянная величина уравнения равновесной сорбции поглощаемого компонента, записанного как

$$a = A c^*/(1 + B c^*), \quad (2)$$

где a – величина удельной сорбции поглощаемого компонента, рассчитанная на единицу объёма сорбента при равновесной концентрации c^* ; A – постоянная.

По физическому смыслу параметр a_0 представляет собой количество серной кислоты, необходимое для вытеснения из единицы объёма катионита всех сорбированных катионов, т.е. при полном насыщении ионита ионами кальция (что соответствует постановке эксперимента) этот параметр характеризует полную обменную ёмкость ионита (E_0).

Второе слагаемое правой части уравнения (1) описывает форму выходной кривой серной кислоты из слоя ионита. При проведении процесса регенерации в плотном слое сорбента выходная кривая определяется только значениями B и β^* . При регенерации карбоксильного катионита в режиме взрыхления выходная кривая серной кислоты может уширяться за счёт

возрастания величины второго слагаемого правой части уравнения (1). Поскольку параметр B не зависит от состояния слоя ионита и его значение определяется только ионообменным равновесием между H^+ -ионами и двухзарядными катионами [11], уширение выходной кривой серной кислоты из слоя катионита за счет перемешивания должно сопровождаться уменьшением β^* . Если же такой эффект не обнаружен, то перемешивание слоя не будет влиять на динамику регенерации.

На основе уравнения (1) проанализированы экспериментальные выходные кривые серной кислоты при регенерации карбоксильного катионита Lewatit CNP 80 в режиме взрыхления слоя сорбента и в плотном слое. Условия проведения экспериментов (линейная скорость v пропускания регенерационного раствора, расширение слоя ионита P) приведены в таблице.

Характеристики условий проведения экспериментов и значения параметров уравнения (1), найденные при обработке экспериментальных данных

Условия эксперимента		Найдено			
v , м/ч	P , %	a_0	$S(a_0)$	β^*	$S(\beta^*)$
		г-экв/м ³		ч ⁻¹	
6,0	20	4624	8	5,05	0,91
7,0	40	4632	17	4,88	0,48
10,0	60	4648	19	4,96	0,30
80,5	Плотный слой	4632	22	4,53	0,48

Уравнение (1) может использоваться для анализа экспериментальных данных только в том случае, если равновесие в системе адекватно описывается соотношением (2) с постоянной величиной B .

Для определения значения B экспериментальные точки универсальной зависимости $2pH - pCa$ от α [12] обрабатывали следующим образом.

На основании уравнения средних ионных активностей компонентов смешанных растворов [13] можно записать

$$2pH - pCa = -\lg([\gamma_{\pm CaSO_4}^2 \cdot C_{Ca} \cdot C_{SO_4}] / [\gamma_{\pm H_2SO_4}^3 \cdot C_H^2 \cdot C_{SO_4}]), \quad (3)$$

где $\gamma_{\pm\text{CaSO}_4}$, $\gamma_{\pm\text{H}_2\text{SO}_4}$ – средние ионные коэффициенты активности сульфата натрия и серной кислоты во внешнем растворе; $C_{\text{SO}_4} = C_0$, $C_{\text{Ca}} = (C_0 - c^*)$, $C_{\text{H}} = 2c^*$ – концентрации соответственно серной кислоты, ионов кальция и гидроксония во внешнем растворе, г-экв/м³.

Средний ионный коэффициент активности ионов в растворе γ_{\pm} можно рассчитать по уравнению [13]

$$-\lg \gamma_{\pm} = \frac{0,5 \cdot z_{\text{к}} \cdot z_{\text{а}} \cdot \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}, \quad (4)$$

где $z_{\text{к}}$, $z_{\text{а}}$ – заряды соответственно катиона и аниона ($z_{\text{H}^+} = 1$, $z_{\text{SO}_4^{2-}} = 2$, $z_{\text{Ca}^{2+}} = 2$); $\mu = 2C_0 + c^*$ – ионная сила раствора.

Подставляя (4) в (3), получим:

$$2\text{pH} - \text{pCa} = \lg \sqrt{\frac{C - c^*}{4(c^*)^2}} - \frac{\sqrt{2C_0 + c^*}}{1 + \sqrt{2C_0 + c^*}}. \quad (5)$$

Из уравнения (5) методом последовательных приближений зависимость $2\text{pH} - \text{pCa}$ от α можно пересчитать в зависимость $(1 - \alpha)$ от c^* . Для вычисления значения В уравнение (2) запишем в виде

$$1/\alpha = B/A^* + 1/(A^* c^*), \quad (6)$$

где $\alpha = a/E_0$ – степень заполнения ионита ионами кальция; $A^* = A/E_0$.

Зависимость $(1 - \alpha)$ от c^* , рассчитанная по экспериментальным точкам, в координатах линейной формы уравнения (6) показана на рис. 2, из которого следует, что уравнение (5) удовлетворительно описывает изотерму сорбции серной кислоты. Найденная из указанной зависимости постоянная $B = 36 \pm 2,9$ м³/г-экв.

Если уравнение (1) формально описывает реальный процесс регенерации карбоксильного катионита в псевдооживленном слое, то должны выполняться следующие условия:

– зависимости QC_0/W от z должны быть линейными и пересекаться в одной точке, численно равной a_0 ;

– найденные из зависимостей QC_0/W от z параметры a_0 в пределах погрешностей определения должны совпадать со значением, определенным изготовителем ионитов.

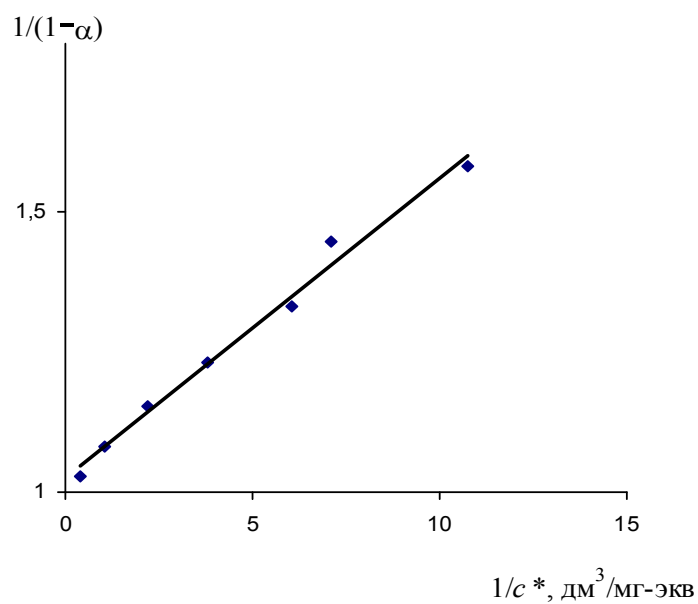


Рис. 2. Изотерма равновесной сорбции серной кислоты катионитом Lewatit CNP 80 в координатах линейной формы уравнения (2)

Анализ экспериментальных данных по (1) представлен на рис. 3.

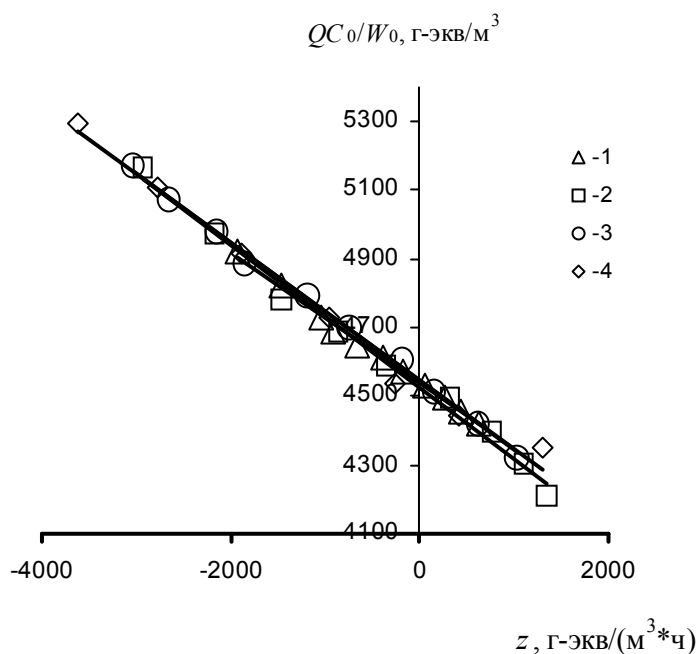


Рис. 3. Выходные кривые серной кислоты в координатах линейной формы уравнения (1) при регенерации катионита Lewatit CNP 80

Повышение скорости пропускания регенерационного раствора при регенерации катионита в псевдооживленном слое приводит к существенному уширению выходной кривой (см. рис.1). Однако, несмотря на такой эффект, экспериментальные данные удовлетворительно описываются кривыми (см. рис. 3). Выходные кривые серной кислоты в координатах линейной формы уравнения (1) QC_0/W от z линейны и в пределах ошибки определения совпадают. Это свидетельствует, что значение β^* не зависит от гидродинамических условий организации процесса. Данный результат оказался достаточно неожиданным.

Выводы. Таким образом, в процессе регенерации ионообменника в псевдооживленном слое перемешивание ионита при повышении скорости пропускания регенерационного раствора не оказывает влияния на величину β^* . Как видно из таблицы, величина β^* при разных степенях расширения слоя катионита в пределах ошибки определения совпадает и не отличается (в пределах ошибки определения) от таковой при регенерации в плотном слое. Обусловлено это тем, что, во-первых, изотермы сорбции (рис.4) имеют близкую к прямоугольной форму. Поэтому перемешивание ионита не может существенно сказаться на величине проскока серной кислоты в фильтрат.

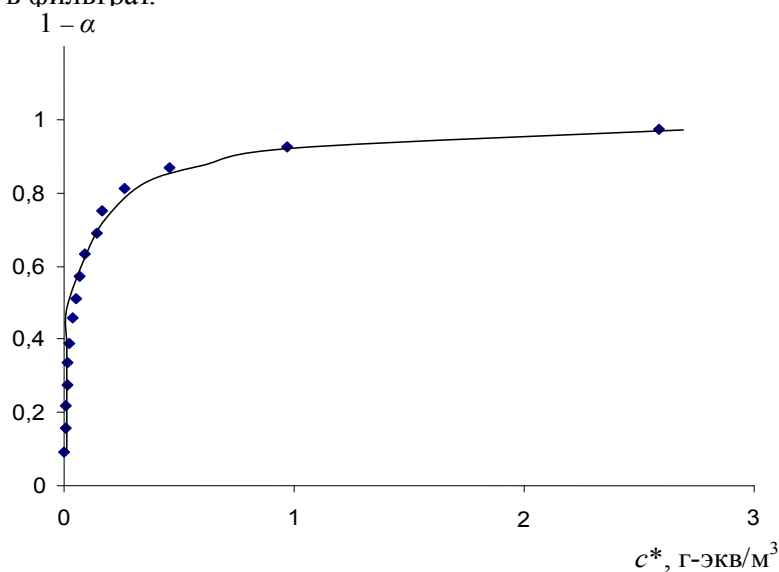


Рис. 4. Изотерма сорбции серной кислоты катионитом Lewatit CNP- 80 в координатах $1 - \alpha$ от c^*

Во-вторых, в процессе регенерации перемешивание полидисперсного слоя ионита приводит к тому, что зерна распределяются в слое по раз-

мерам. Крупные зерна оседают в нижней части колонны. С высотой слоя после промывки размер зерен уменьшается. Мелкие зерна сосредотачиваются в верхнем (выходном) слое ионита. Кинетика обмена в мелких зернах протекает значительно быстрее, чем в крупных. Такой эффект может компенсировать влияние перемешивания на динамику сорбции.

Резюме. Наведено результати дослідження процесу регенерації виснаженого при пом'якшенні води карбоксильного катіоніту Lewatit CNP 80 розчином сірчаної кислоти в режимі розпушування шару. Встановлено, що теоретична модель внутрішньодифузійної динаміки сорбції адекватно описує процес регенерації в режимі розпушування шару. Величина ефективного кінетичного коефіцієнту внутрішнього масопереносу не змінюється при збільшенні розширення шару, а збігається з цією величиною в щільному шарі.

A.V. Mamchenko, I.M. Kosygina, O.A. Savchenko

DYNAMICS OF REGENERATION OF CARBOXYLIC CATION EXCHANGER BY THE SULFURIC ACID IN FLUIDIZED BED

Summary

The results of investigations of the regeneration process in the exhausted carboxyl cation exchanger Lewatit CNP 80 by sulfuric acid in fluidized bed was shown. It is established that the theoretical model of intraparticle diffusion of sorption dynamic adequately describes the process of regeneration in fluidized bed. The effective kinetic coefficient of intraparticle diffusion does not change with increasing expansion of the layer, and coincides with this quantity in a dense layer.

1. *Мамченко А.В., Ставицкий В.В.*// Химия и технология воды. – 2005. – **27**. №1. – С. 52 – 68
2. *Мамченко А.В., Якимова Т.И., Климова Г.В.*// Там же.– 2001. – **23**, №3.– С. 257–271.
3. *Мамченко А.В., Якимова Т.И., Климова Г.В.*// Там же. – 2000. – **22**, №6. – С. 570–583.
4. *Леватит CNP 80* //Информация о продукте. – Байер: Леверкузен. – 4 с.
5. *Лифшиц О.И.* Справочник по водоподготовке котельных установок. – 2-е изд. – М.: Энергия, 1976.– 287 с.
6. *Мамченко А.В., Климова Г.В.*// Химия и технология воды. – 2002.– **24**, №.2 – С.132 – 142.

7. *Когановский А.М., Клименко Н.А., Левченко Т.М. и др.* Очистка и использование сточных вод в промышленном водоснабжении – М.: Химия, 1983. – 286 с
8. *Кельцев Н.В.* Основы адсорбционной техники. – М.: Химия, 1976. – 511 с.
9. *Серпионова Е.Н.* Промышленная адсорбция газов и паров. – М.: Высш. шк., 1969. – 416 с.
10. *Рода И.Г., Когановский А.М., Марутовский Р.М.*// Журн. физ. химии. – 1976. – **50**, № 4. – С.954 – 956.
11. *Мамченко А.В., Климова Г.В.*// Химия и технология воды. – 2000.– **22**, №.3 – С.232 – 251.
12. *Мамченко А.В., Семенюк Д.В., Косыгина И.М.*// Там же. – 2007. – **29**, №6 – С. 528 –545
13. *Скорчеллетти В.В.* Теоретическая электрохимия. – Л.: Госхимиздат, 1963.– 608 с.

Ин-т коллоид.химии и химии воды
им. А.В. Думанского НАН Украины,
г. Киев

Поступила 24.12.2009