

ПРИБЛИЖЁННОЕ ТОЛКОВАНИЕ КРИВЫХ ПРОСКОКА ДВУХКОМПОНЕНТНОГО ИОННОГО ОБМЕНА НА ЦЕОЛИТАХ II.

Д. ПАТЦАИ, Б. ТОТ

Кафедра Химической Технологии
Будапештского Политехнического Университета,
H-1521 Budapest

Поступило: 1. сентября 1987. г.
Представлено: проф. д-р. И. Себени

Abstract

The ion exchange of $\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{Cs}^+$ on zeolite exchangers was investigated experimentally. A model, which includes film diffusion and micropore-diffusion as transport processes was used to predict the breakthrough curves. The model is based on the assumptions that constant pattern is reached and was solved by analytic and numerical methods. A test of the modelling procedure has been made by comparing with results on a binary exchange system, for which the values of the equilibrium constants, the diffusivities and other physico-chemical characteristics already had been determined. The analytic and moreover the numerical solution was in good agreement with the experimental data for the breakthrough curves of $\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{Cs}^+$ ion exchange in fixed beds.

В первой части работы определили характеристики кинетики, равновесия к режима работы колонки ионного обмена $\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{Cs}^+$ на мордените и клиноптилолите [I]. Во второй части мы сообщаем о результатах приближённого толкования полученных кривых проскока двухкомпонентного ионного обмена. Для этой цели мы пользуемся явными уравнениями и численным методом, описывающим процесса обмена.

Приближённое толкование кривых проскока ионного обмена на цеолитах явными уравнениями

С помощью меченных атомов цезия, раньше мы определили кривые проскока обмена $\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{Cs}^+$ при разных условиях [2, 3, 4]. На основе кинетических данных, характеризующих условия процесса здесь мы определяли числа массопередачи и реакции обмена $\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{Cs}^+$ при температуре 25 °С, скорости потока $9,55 \cdot 10^{-4}$ м/с и загрузке 7 г с размером частиц 0,63—0,32 мм. Для определения применяли формулы Фермайлена [5]. Таким образом:

а) Число массопередачи в жидкостной плёнке (N_f):

$$N_f = \frac{2,62 \sqrt{D_f F / S} v}{d_p^{1,5} F}; \quad (1)$$

Где

D_f — Коэффициент пленочной диффузии [$\text{м}^2/\text{с}$];

V — Объём насадки [м^3];

F — Скорость потока раствора [$\text{м}^3/\text{с}$];

S — Сечение колонки [м^2];

d_p — Средний диаметр частицы [м].

б) Число массопередачи в макропорах (N_p):

$$N_p = \frac{60 D_p (1 - \varepsilon) v}{d_p^2 F}; \quad (2)$$

где

D_p — Коэффициент макропоровой диффузии [$\text{м}^2/\text{с}$];

ε — Удельный объём каналов между зернами ионита.

в) Число массопередачи в микропорах (N_m):

$$N_m = \frac{60 D_m V K d}{d_m^2 F}; \quad (3)$$

где

D_m — Коэффициент микропоровой диффузии [$\text{м}^2/\text{с}$];

K_d — Безразмерный коэффициент распределения;

d_m — Диаметр кристаллов цеолита [м].

г) Число кинетической реакции (N_R):

$$N_R = \frac{4 \left(\frac{\Delta \bar{X}}{\Delta T} \right)_{\bar{X}=0,5}}{1 - r}; \quad (4)$$

где

\bar{X} — Среднее значение дроби концентрации x в растворе;

r — Безразмерный фактор сепарации;

T — Безразмерный параметр проскока;

$\left(\frac{\Delta \bar{X}}{\Delta T} \right)_{\bar{X}=0,5}$ — Наклон кривой проскока при $\bar{X} = 0,5$.

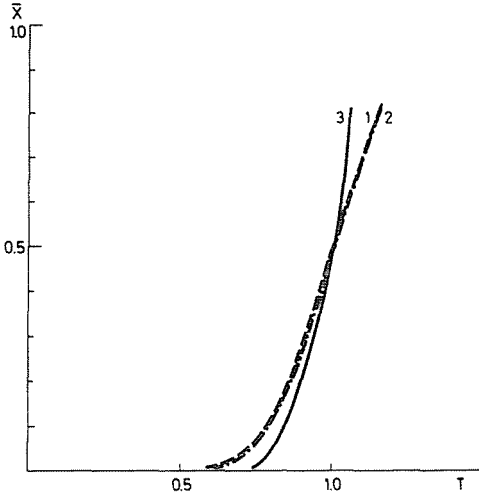
Полученные на основе формул (1—4) результаты приведены в таблице I.

На основе полученных выше чисел, с помощью явных приближённых уравнений, показанных в приложении, вычисляли дроби концентрации в растворе (\bar{X}), соответствующих параметрам проскока (T). Вычисленные таким образом, а также экспериментально определённых точек кривых приведены в Рис. 1, 2 и 3. Для оценки точности приближённых явных уравнений вычисляли сумму квадрата разностей между

Таблица I

Числа массопередачи и реакции для обмена $\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{Cs}^+$ на мордените и клиноптилолите

	NH_4^+ -морденит $\bar{r} = 0,9430$	NH_4^+ -клиноптилолит $\bar{r} = 0,7002$
Число массопередачи в жидкостной плёнке, N_f	27,6	29,6
Число массопередачи в макропорах, N_p	2,9	3,5
Число массопередачи микропорах, N_m	45,5	29,6
Число кинетической реакции, N_R	110,0	71,0

Рис. 1. Приближённое описание кривой проскока обмена $\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{Cs}^+$ на клиноптилолите

1 — определена по уравнению Розена; 2 — определена по уравнению Онзагера и Клинкенберга II; 3 — экспериментально определена

измеренными и вычисленными параметрами проскока ($\sum (\tau_{\text{изм}} - \tau_{\text{выч}})^2$) и определили максимальную погрешность приближения. Из использованных выше уравнений принимали наиболее точным то, для которого сумма квадрата разностей и максимальная погрешность оказались наименьшими. Полученные результаты приведены в таблице 2. На основе данных этой таблицы можно сделать вывод, что для приближённого описания кривой проскока обмена $\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{Cs}^+$ на мордените, при данных условиях наиболее целесообразно применять соотношения, учитывающие функцию ошибок. Наиболее точным приближением нашли уравнение Клинкенберга II (см. приложение):

$$\bar{X} = \frac{1}{2} \left[1 - \operatorname{erf} \left(\sqrt{N_R T} - \sqrt{N_R} - \frac{1}{8\sqrt{N_R T}} - \frac{1}{8\sqrt{N_R}} \right) \right]; \quad (5)$$

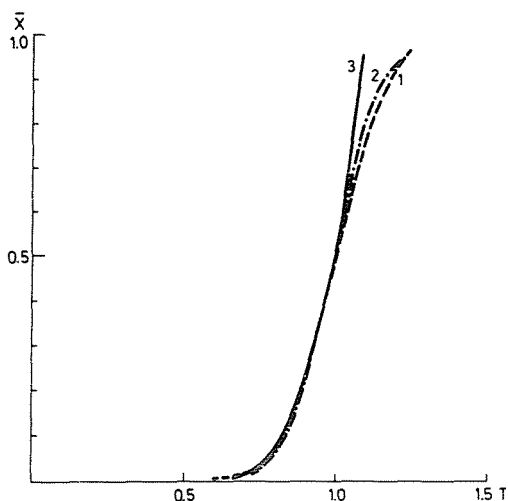


Рис. 2. Приближённое описание кривой проскока обмена $\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{Cs}^+$ на мордените
1 — определена по уравнению Розена; 2 — определена по уравнению Онзагера и
Клинкенберга II; 3 — экспериментально определена

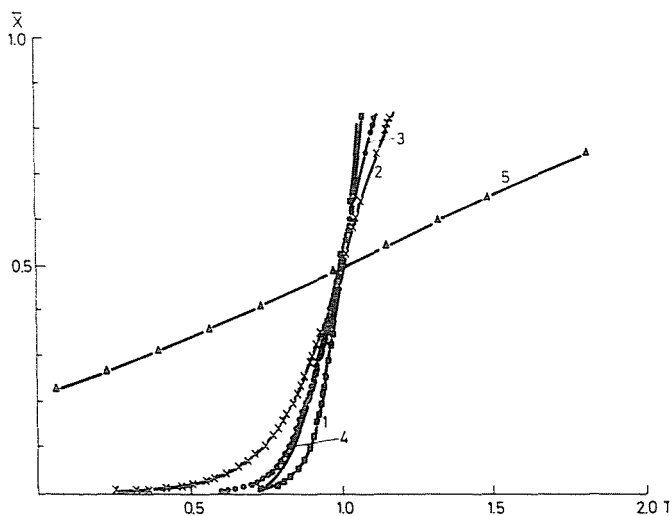


Рис. 3. Приближённое описание кривой проскока обмена $\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{Cs}^+$ на клиноптилолите
1 — определена по уравнению кинетики реакции; 2 — определена по уравнению
Михаельса; 3 — определена по уравнению Глюкауфа—Котеса; 4 — экспериментально
определена; 5 — определена по уравнению Фермейлен—Кулича.

где

erf — означает функцию ошибок.

Для кривых проскока обмена ионов цезия и аммония на клиноптилолите

Таблица 2

Точность приближённых явных уравнений кривой проскока обмена $\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{CS}^+$ на мордените и клиноптилолите

Уравнение	Сумма квадратов разностей $\sum(T_{\text{изм}} - T_{\text{выч}})^2$		Максимальная погрешность [см ³]	
	морденит	клиноптилолит	морденит	клиноптилолит
Глюкауф-Котес	41,0	0,0187	*	591
Фермайлен	45,0	0,0187	*	591
Реакционно-кинетическое	1,5	0,1499	*	734
Фермайлен-Куличи	53,0	36,0	*	*
Розен	0,069	0,2468	422	961
Онзагер	0,0489	0,1538	195	699
Клинкенберг I	0,0742	0,1568	188	693
Клинкенберг II	0,0472	0,1494	170	663
Михаельс	44,5	1,0936	*	*

* Максимальная погрешность более 2 литра (модель совсем не точная)

наиболее удобным явилось уравнение Глюкауфа--Котеса:

$$\frac{r}{1-r} \ln(\bar{X}) - \frac{1}{1-r} \ln(1-\bar{X}) = N_m(T-1); \quad (6)$$

т. к. приближение Фермайлена является более сложным. Необходимо однако отметить, это при малых значений проскока (ниже 10%) это уравнение не даёт удовлетворительных результатов.

С помощью этих двух наиболее точных уравнений попытались описать кривые проскока, снятые при 20 г загрузке. Полученные результаты приведены в таблице 3, а также на Рис. 4 и 5. На основе этих данных можно установить, что даже при больших размерах колонки (при загрузке 20 г) применяемые выше уравнения являются удовлетворительными.

Таблица 3

Точность приближённых явных уравнений кривой проскока обмена $\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{Cs}^+$ на мордените и клиноптилолите

Уравнение	Сумма квадратов разностей $\sum(T_{\text{изм}} - T_{\text{выч}})^2$		Максимальная погрешность [см ³]	
	морденит	клиноптилолит	морденит	клиноптилолит
Клинкенберг II $N_R = 314$	0,0094	*	466	*
Глюкауф-Котес $N_m = 103$	*	0,0024	*	196

* Максимальная погрешность более 2 литра (модель не точная)

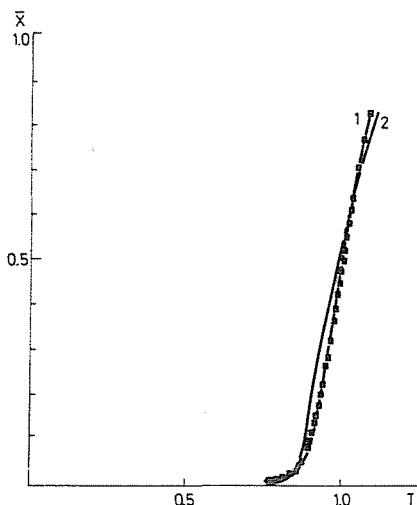


Рис. 4. Приближённое описание кривой проскока обмена $\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{Cs}^+$ на мордените
1 — определена по уравнению Клинкаенберга II; 2 — экспериментально определена

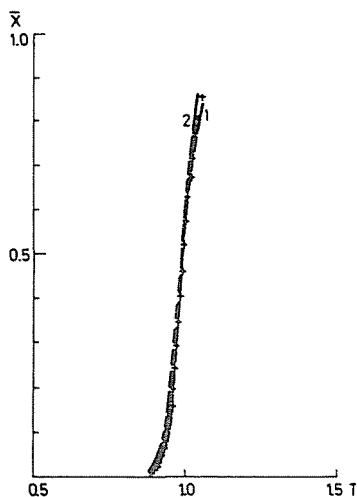


Рис. 5. Приближённое описание кривой проскока обмена $\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{Cs}^+$ на клиноптилолите
1 — экспериментально определена; 2 — определена по уравнению Глюкауфа—Котеса

Приближённое толкование кривых проскока на цеолитах уравнениями, решёнными численным методом

При приближенном описании кривых проскока более точным численным методом мы применяли метод Флека [6]. Однако этот метод можно применять только при выгодном равновесии ($r < 0,8$) поэтому

здесь мы могли опираться только на процесс ионного обмена на клиноптилолите.

Ионный обмен $\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{Cs}^+$ на клиноптилолите при данной концентрации происходит при выгодном равновесии. Кривую проскока можно описать с помощью совместного решения упрощенного материального баланса, уравнения скорости и уравнения равновесия [5]. Скорость обмена $\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{Cs}^+$ на клиноптилолите контролируется в данных условиях микропоровой диффузией [1]. Подставляя движущую силу (G) в уравнение скорости, получаем второе уравнение Фика для сферической частицы. Так как обмен происходит из разбавленного раствора, коэффициент микропоровой диффузии (D_m) не зависит от концентрации. При этом необходимо решить дифференциальное уравнение в частных производных параболического типа на основе начальных и краевых условиях [6]:

$$15 \frac{\partial Y}{\partial N_m T} = \frac{\partial^2 Y}{\partial z^2} + \frac{2}{z} \frac{\partial Y}{\partial z}; \quad (7)$$

где

Y — Дробь концентрации иона в частице;

Z — Относительный радиус частицы, с радиусом R_m .

Граничные условия соответствуют уравнению равновесия:

$$\begin{aligned} \text{если } Z=0, & \quad \text{то } \frac{\partial Y}{\partial z} = 0, \\ \text{если } Z=1, & \quad \text{то } Y = \frac{\bar{Y}}{r + (1-r)\bar{Y}}, \end{aligned}$$

а начальные условия соответствуют: (8)

$$\begin{aligned} \text{если } N_m T = 0, & \quad \text{то } \bar{X} = 0, \\ \text{если } N_m T = \infty, & \quad \text{то } \bar{X} = 1. \end{aligned}$$

Одновременно необходимо решить также упрощенный материальный баланс:

$$\bar{X} = \bar{Y} = 3 \int_0^1 Y Z^2 dz \quad (9)$$

Уравнения (7), (8), и (9) могут решены лишь численными методами, чаще всего неявным методом конечных разностей, методом Кранка—Никольсона [7]. В решении вместо уравнений в частных производных применяли уравнения конечных разностей и решили их методом итерации [8]. Для вычисления использовали БЕЙСИК-программы написанные на микро-ЭВМ TRS-80 и WANG 2200 [7].

Кривые проскока при меньшей (7 г) и большей (20 г), гагрузке и их приближения видны в Рис. 6 и 7. Для оценки точности приближения

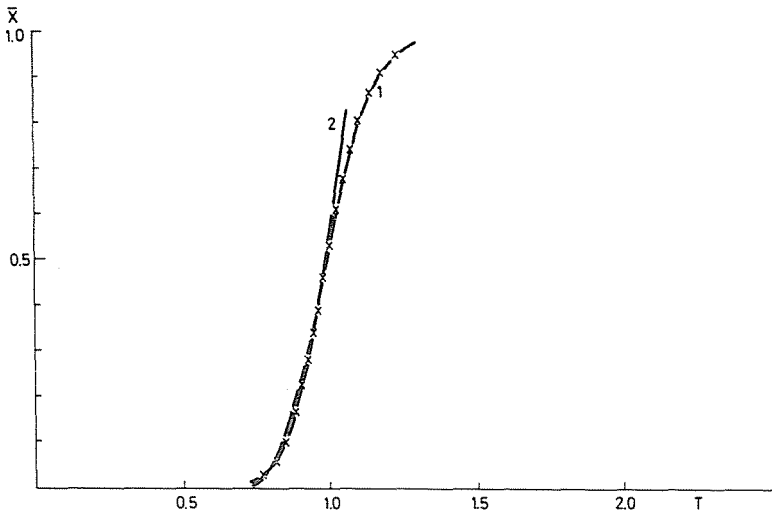


Рис. 6. Приближённое описание кривой проскока обмена $\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{Cs}^+$ на клинфтилолите 1 — определена по численному методу; 2 — экспериментально определена

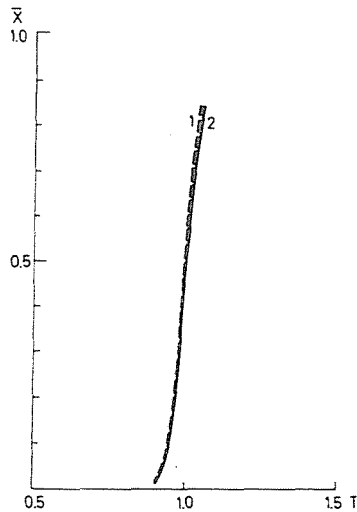


Рис. 7. Приближённое описание кривой проскока обмена $\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{Cs}^+$ на клинфтилолите 1 — определена по численному методу; 2 — экспериментально определена

опять вычисляли сумму квадратов разностей измерённых и вычисленных параметров проскока ($\sum (T_{\text{изм}} - T_{\text{выч}})^2$) и максимальную погрешность приближения. Результаты оценки точности приведены в таблице 4. Установили, что кривая проскока описывается точнее приближением на основе решения дифференциальных уравнений в частных производных численными методами.

Таблица 4

Точность приближённых уравнений кривой проскока обмена $\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{Cs}^+$ на клиноптилолите, решённых численным методом

Уравнение	Сумма квадратов разностей $\sum(T_{\text{изм}} - T_{\text{выч}})^2$	Максимальная погрешность [см ³]
Микропоровая диффузия, загрузка 7 г	0.00904	123
Микропоровая диффузия, загрузка 20 г	0.00053	153

Резюме

Изучено приближённое описание кривых проскока ионного обмена $\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{Cs}^+$ на мордените и клиноптилолите. При этом применяли явные и численно решаемые уравнения. Исследуя приближённые явные и численно решаемые уравнения для описания двухкомпонентной кривой проскока установили, что на основе кинетических и равновесных данных можно найти соответствующие приближения. Приближения, решённые численными методами, более точные, однако требуют ЭВМ для вычисления. Полученные приближения для кривых проскока удовлетворительно описывает кривые проскока, измеренные при разных загрузках колонки.

Литература

1. ПАТЦАИ Д.—ТОТ Б.: Periodica Polytechnica Chem. Eng. (в печати)
2. ТОТ В.—ПАТЦАН Д.—ЗЕЛБД Э.: Per. Polytechn. Chem. Eng. 24, 234 (1980)
3. ПАТЦАИ Д.—ТОТ Д.—ЗЕЛБД Э.: Per. Polytechn. Chem. Eng. 24, 245 (1980)
4. ПАТЦАИ Д.—ТОТ Б.—ЗЕЛБИ Э.: Per. Polytechn. Chem. Eng. 25, 191 (1981)
5. NIESTER, N. K.—VERMEULEN, T.—KLEIN, G.: Chem. Eng. Handbook 16—18 (1973)
6. FLECK, R. R.—KIRWAN, W.—HALL, K. B.: I. E. C. Fund. 12, 95 (1973)
7. ROSENBERG, D. U.: Methods for the Numerical Solution of Partial Differential Equations, Elsevier Publ. Co., New York 22 (1969)
8. PÁTZAY, GY.: Radioaktiv cézium és stroncium izotópok megkötésének vizsgálata zeolitos tufákkal töltött ioncserélő oszlopokon. Egyetemi doktori értekezés, BME, 1981 (университетская диссертация Политехнический Университет Будапештский 1981)

DR. GYÖRGY PÁTZAY }
DR. BÉLA TÓTH } H-1521 Budapest

*Явные уравнения для приближённого
описания кривой проскока*

1) При выгодном равновесии ($r < 1$)

а) При контроле пленочной диффузии

— Уравнение Михаэляса

$$\frac{1}{1-r} \ln(\bar{X}) - \frac{r}{1-r} \ln(1-\bar{X}) = N_r(T-1)$$

где

N_r — Число массопередачи в плёнке.

T — Параметр проскока.

\bar{X} — Среднее значение дроби концентрации в жидкой фазе

б) При контроле микропоровой диффузии

— Уравнение Глюкауфа—Котеса

$$\frac{r}{1-r} \ln(\bar{X}) - \frac{1}{1-r} \ln(1-\bar{X}) = N_m(T-1)$$

— Уравнение Фермайлена

$$\begin{aligned} \frac{r}{1-r^2} \left[\ln \left(\frac{(1+r) - 2r\bar{X}_1 - (1-r)\bar{X}_1^2}{(1+r) - 2r\bar{X}_2 - (1-r)\bar{X}_2^2} \right) + r \ln \left(\frac{1 - \bar{X}_1}{1 - \bar{X}_2} \frac{\bar{X}_2 + \frac{1+r}{1-r}}{\bar{X}_1 + \frac{1+r}{1-r}} \right) + 2r^2 \ln \left(\frac{\bar{X}_2}{\bar{X}_1} \right) \right] = \\ = N_m(T_2 - T_1) \end{aligned}$$

T_1, T_2 — безразмерные параметры проскока в точках 1 и 2

\bar{X}_1, \bar{X}_2 — Средние значения дроби концентрации в жидкой фазе в точках 1 и 2.

в) При контроле макропоровой диффузии

— Уравнение Фермайлен—Куличи

$$\begin{aligned} -2\sqrt{1-(1-r)\bar{X}} - \frac{r}{1-r} \ln \left(\frac{1 + \sqrt{1-(1-r)\bar{X}}}{1 - \sqrt{1-(1-r)\bar{X}}} \right) + \frac{\sqrt{r}}{1-r} \ln \left(\frac{\sqrt{1-(1-r)\bar{X}} + \sqrt{r}}{\sqrt{1-(1-r)\bar{X}} - \sqrt{r}} \right) = \\ = N_p(T-1) \end{aligned}$$

где

N_p — Число массопередачи в макропорах.

г) При контроле смешанной диффузии

— Реакционно-кинетическое уравнение

$$\frac{1}{1-r} \ln \left(\frac{\bar{X}}{1-\bar{X}} \right) = N_R(T-1)$$

где

N_R — Число кинетической реакции.

— Уравнение Томаса

$$\bar{X} = \frac{J(rN_R, T)}{J(rN_R, T) + [1 - J(N_R, rN_R T)] \exp[(r-1)N_R(T-1)]}$$

где

J — Функция J

2) При линейном равновесии ($r = 1$)

— Уравнение Вальтера

$$\bar{X} = J(N_R, N_R T)$$

где

erf — Функция ошибок.

— Уравнение Клинкаберга I

$$\bar{X} = \frac{1}{2} [1 - \operatorname{erf}(\sqrt{N_R} - \sqrt{N_R T})]$$

— Уравнение Клинкаберга II

$$\bar{X} = \frac{1}{2} \left[1 - \operatorname{erf} \left(\sqrt{N_R} - \sqrt{N_R T} - \frac{1}{8\sqrt{N_R}} - \frac{1}{8\sqrt{N_R T}} \right) \right]$$

— Уравнение Онзагера

$$\bar{X} = \frac{1}{2} \left[1 - \operatorname{erf} \left(\sqrt{N_R} - \sqrt{N_R T} \right) + \frac{e^{-(\sqrt{N_R} - \sqrt{N_R T})^2}}{\sqrt{\pi}(\sqrt{N_R T} + \sqrt{N_R^2 T})} \right]$$

— Уравнение Розена

$$\bar{X} = \frac{1}{2} \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{1}{2} \sqrt{N_R(T-1)} \right) \right]$$

3) При невыгодном равновесии ($r > 1$)

— Уравнение Вальтера

$$\bar{X} = \frac{r - \sqrt{r/T}}{r - 1}$$