Записки Ленинградского ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени горного института им. Г. В. Плеханова, т. LIV, вып. 3, 1973 г.

О КИНЕТИКЕ ИОНООБМЕННОЙ АДСОРБЦИИ В ФОНТАНИРУЮЩЕМ СЛОЕ ИОНИТА

А. Е. Горштейн, В. В. Зобнин

Ионный обмен довольно широко применяется в гидрометаллургии, особенно при извлечении из растворов редкоземельных или рассеянных элементов. Область приложения ионитов в цветной металлургии может быть существенно расширена, во-первых, при наличии достаточно дешевых и высокоемких отечественных ионитов, во-вторых — при знании механизма процесса ионного обмена, позволяющем получить, проанализировать и использовать соответствующие кинетические уравнения. Для ряда катионов (меди, цинка и др.) к числу ионитов, отвечающих первому требованию, с уверенностью можно отнести отечественный катионит КУ-2 [1, 2]. Не обладая селективностью по отношению к ионам определенного сорта при совместном присутствии нескольких ионов, катионит КУ-2 оказывается достаточно емким по отношению к каждому из катионов в отдельности.

Ограничением к более широкому применению ионного обмена является отсутствие достаточно интенсивных аппаратов и приемов для осуществления технологического процесса ионного обмена. Действительно, до сего времени применяющиеся схемы в большинстве случаев основаны на использовании колонн с фильтрующим слоем ионита. Недостатки фильтрующего слоя [3, 4] хорошо известны, а попытки применить взвешенный слой твердого материала наталкиваются на недостаточную изученность явления.

Кинетические закономерности любого процесса обусловлены его гидродинамической обстановкой. Для процесса ионного обмена это положение основополагающее. Скорость ионного обмена обычно лимитируется либо внешней, либо внутренней диффузией ионов — из раствора или из фазы ионита, поскольку сама реакция обмена протекает мгновен-

но [5, 6]. Устранение внешнедиффузионных торможений достигается, как известно, турбулизацией потока, что особенно хорошо реализуется в условиях фонтанирующего слоя [4]. Внутренняя диффузия также может быть значительно ускорена применением в фонтанирующем слое ионитов меньшего размера. При этом нет опасности возрастания гидравлического сопротивления системы, поскольку последнее в условиях взвешенного слоя является функцией веса частиц, а не их размера.

Любой технологический процесс осуществляется в реальном аппарате и может быть описан кинетическим уравнением для одного из идеальных аппаратов [8, 9]. Фонтанирование твердого материала, представляющее собой скорее детерминированный процесс, чем стохастический, с той или иной степенью точности можно описать уравнением аппарата идеального смешения. Если считать, что η — степень насыщения ионита сорбируемым ионом, $E(\tau)$ — функция распределения частиц по времени пребывания их в аппарате, $\bar{\eta}$ — средняя степень насыщения ионита, $\bar{\tau}$ — среднее время пребывания частиц ионита в аппарате, то кинетическое уравнение [7] запишется в виде

$$1-\bar{\eta}=\int_0^{\bar{\tau}}(1-\eta)E(\tau)d\tau. \qquad (1)$$

Функция распределения для потока идеального смешения твердых частиц

$$E(\tau)=\frac{e^{-\tau/\bar{\tau}}}{\bar{\tau}}. \qquad (2)$$

Отсюда для потока идеального смешения, состоящего из частиц одинакового объема и полностью насыщающихся за время τ, получим

$$1-\bar{\eta}=\int_0^{\bar{\tau}}(1-\eta)\frac{e^{-\tau/\bar{\tau}}}{\bar{\tau}}d\tau. \qquad (3)$$

Когда процесс лимитируется внутренней диффузией, то, как показал О. Левеншпиль [7],

$$\frac{\tau}{\bar{\tau}}=1-3(1-\eta)^{2/3}+2(1-\eta). \qquad (4)$$

Решая совместно (3) и (4), получаем уравнение процесса обмена, которое для практических расчетов преобразуется [12] к виду

$$1-\bar{\eta}=\frac{1}{5}\cdot\frac{\bar{\tau}}{\tau}-\frac{19}{420}\left(\frac{\bar{\tau}}{\tau}\right)^2+\frac{41}{4620}\left(\frac{\bar{\tau}}{\tau}\right)^3. \qquad (5)$$

Среднее время насыщения $\bar{\tau}$, вероятно, при известном объеме твердой фазы в аппарате V_0^c (в гидратированном состоянии) можно определить как отношение объема твердой фазы V_0^c к объемному расходу гидратированного ионита V, т. е.

$$\tau=\frac{V_0^c}{V}. \qquad (6)$$

Время насыщения ионита τ до состояния, обеспечивающего отсутствие проскока в потоке конвертируемой жидкости на выходе из аппарата (или каскада аппаратов), определяется из кинетического уравнения реакции ионного обмена, которое в каждом конкретном случае принимает определенный вид. В общем же виде, для внутридиффузионной кинетики, оно может быть получено из следующих соображений.

Пусть частица ионита радиуса r_0 помещена в раствор с концентрацией сорбирующегося иона A^+ в объеме раствора, равной C_A^0. На границе раздела фаз (ионит-раствор) концентрация его — C_A^Φ равновесна с C_A^0. Положим, что концентрация иона A^+ в ионите Γ_A. Тогда, в соответствии с законом Фика [6], приближенно примем, что

$$j=-\bar{D}\,\mathrm{grad}\,\Gamma, \qquad (7)$$

где j — удельный массовый расход (поток) в ионите; $\bar{D}$ — коэффициент внутренней диффузии, grad Γ — градиент концентрации в фазе ионита. Тогда

$$\frac{\partial\Gamma}{\partial\tau}=\bar{D}\,\frac{\partial^2\Gamma}{\partial\tau^2}. \qquad (8)$$

Если ион A^+ в начальный момент времени не содержится в ионите, начальные и граничные условия запишутся в виде:

$$r \geqslant r_0;\ \tau > 0;\ C_A = C_A^0 = \text{const}.$$

$$r \leqslant r_0;\ \tau = 0;\ \Gamma_A = 0. \qquad (9)$$

$$r < r_0;\ \tau > 0;\ C_A^{\Phi} > \Gamma_A > 0.$$

$$r = r_0;\ \tau \geqslant 0;\ C_A^{\Phi} = \lambda C_A^0,$$

где λ — коэффициент распределения.

Р. Бэррер [9] приводит решение уравнения (8) с граничными условиями (9) для шарообразной частицы в виде:

$$\eta = \frac{\Gamma_A}{C_A^{\Phi}} = 1 - \frac{6}{\pi^2}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n^2}\exp\left(-\frac{\overline{D}\pi^2 n^2 \tau}{r_0^2}\right). \qquad (10)$$

Как показали многочисленные исследования [7, 10, 11], коэффициент внутренней диффузии для ионита КУ-2 колеблется от $2{,}1 \cdot 10^{-7}$ до $5{,}7 \cdot 10^{-7}$ *см²/сек*, т. е. для оценочных расчетов практически есть величина постоянная, равная в среднем $(3{,}5—3{,}8) \cdot 10^{-7}$ *см²/сек*. Тогда по уравнению (10) по заданной степени насыщения можно определить время этого насыщения τ.

Таким образом, совместным решением уравнений (5), (6) и (10) можно найти средний расход ионита V, т. е. производительность аппарата по твердой фазе. Выходные кривые, снимаемые в каждом конкретном случае, дают возможность определить производительность по жидкости.

Выводы

1. Во взвешенном слое ионит и жидкая фаза движутся в режиме, близком к идеальному смешению.

2. Совместным решением уравнений гидродинамики фонтанирующего слоя и кинетики ионного обмена получено в общем виде уравнение, описывающее скорость процесса ионного обмена, в фонтанирующем слое.

ЛИТЕРАТУРА

1. Салдадзе К. М., Пашков А. Б., Титов В. С. Ионообменные высокомолекулярные соединения. Госхимиздат, 1960.

2. Самсон С., Находк Ф. Извлечение металлов путем ионного обмена. В сб.: *Ионный обмен*. ИЛ, 1951.

3. Горштейн А. Е., Посецельский А. П., Зобнин В. В. О фонтанирующем слоев в системе жидкость — твердое. Зап. ЛГИ, т. L, вып. 3, 1970.
4. Мухленов И. П., Горштейн А. Е. Исследование фонтанирующего слоя. Хим. пром., 1965, № 6.
5. Кокотов Ю. А., Пасечник В. А. Равновесие и кинетика ионного обмена. Химия, 1970.
6. Корольков Н. М. Теоретические основы ионообменной технологии. Лиесма (Рига), 1968.
7. Левеншпиль О. Инженерное оформление химических процессов. Химия, 1969.
8. Кафаров В. В. Методы кибернетики в химии и химической технологии. Химия, 1971.
9. Бэррер Р. Диффузия в твердых телах. ИЛ, 1948.
10. Горшков В. И., Панченков Г. В., Иванова Т. В. Диффузия в ионном обмене. ЖФХ, 1962, т. 36.
11. ФедосееваО. П., Туницкий Н. Н. Диффузионная кинетика ионного обмена. ЖФХ, 1959, т. 33.
12. Jagi S., Kunii D. Chem. Eng. Sci., 1962, № 44, p. 364, 372, 380.