

УДК 51-74

**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ
ОКСИДОВ АЗОТА МИКРОПОРИСТЫМ СОРБЕНТОМ**

Примиска С. А., Безносик Ю.А., *Решетиловский В. П.

**МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ КОНЦЕНТРУВАННЯ ОКСИДІВ АЗОТУ
МІКРОПОРИСТИМ СОРБЕНТОМ**

Приміська С. О., Безносик Ю.О., *Решетіловський В. П.

**MATHEMATICAL SIMULATION OF THE NITROGEN OXIDES
CONCENTRATION IN MICROPOROUS SORBENT**

Prymyska S., Beznosyk Yu., *Reshetilowski W.

Национальный технический университет Украины «КПИ», г. Киев

prymyska@ukr.net

*Technisch Universitat Dresden, Germany

Wladimir.Reschetilowski@chemie.tu-dresden.de

Представлена неравновесная модель массообмена в адсорбере. Сформулированная математическая задача представляет собой систему из трех уравнений: кинетическое уравнение, уравнение состояния равновесия и уравнение неразрывности. Осуществлено сравнение и согласование численных результатов разработанной модели с экспериментальными данными.

Ключевые слова: Оксиды азота, моделирование, адсорбция, концентрирование, цеолиты

Представлена нерівноважна модель масообміну в адсорбері. Сформульована математична задача являє собою систему з трьох рівнянь: кінетичне рівняння, рівняння стану рівноваги і рівняння нерозривності. Здійснено порівняння та узгодження чисельних результатів розробленої моделі з експериментальними даними.

Ключові слова: Оксиди азоту, моделювання, адсорбція, концентрування, целіти

The model of the nonequilibrium mass transfer in the adsorber is presented. Formulated mathematical problem is a system of three equations: the kinetic equation, the equilibrium state and the continuity equation. Performed comparison and harmonization of the numerical results of the developed model with experimental data.

Keywords: Nitrogen oxides, modeling, adsorption, concentration, zeolites

Введение

Оксид азота адсорбируется поверхностью микропористого сорбента, с целью его концентрирования и в дальнейшем использования сжатого NO_x в производстве азотной кислоты и иных азотосодержащих промышленных образцов [1]. В отличие от адсорбции на активных углях и макропористых адсорбентах в литературе нет общепризнанного уравнения для описания изотерм адсорбции паров на различных

цеолитах. Моделирование процесса концентрирования газов микропористым сорбентом является сложным вопросом, решение которого является неоднозначным. Различные модели процесса адсорбции газов приведены в литературе [2 – 5]. Разновидность математических моделей связана с разным представлением состояния равновесия, материального баланса в адсорбенте и на его поверхности. В работе [3] приведена математическая модель изотермической адсорбции, основана на массообменных диффузионных процессах протекающих в частичке (рассматривается диффузия в нанопоры). В свою очередь требует сложное преобразование Лапласа, использование метода вариации постоянных в решении соответствующей однородной задачи, модель имеет значительное количество дополнительных условий, что затрудняет ее использование на практике. Другая модель [4] представленная в векторной форме уравнениями массового баланса и равновесной адсорбции. Численное решение модели возможно лишь при исключение степеней свободы, также довольно сложным является решение представленной матрицы Якобиана. Термодинамические уравнения изотерм адсорбции, полученные в рамках стехиометрической или осмотической теорий адсорбции, могут быть практически использованы только при эмпирическом задании концентрационных зависимостей коэффициентов активностей компонентов адсорбционной фазы.

Таким образом, разработка математической модели процесса концентрирования оксидов азота на цеолите X-модификации, которая бы адекватно описывала процесс и подвергалась непосредственному решению, является важным пунктом дальнейшего развития предлагаемой технологии концентрирования газа.

Математическая модель концентрирования оксидов азота

Математическая модель концентрирования оксидов азота основана на следующих допущениях:

- 1) давление в адсорбере практически однородно, что говорит о незначительном различии давления внутри адсорбера по сравнению с общим падением давления между адсорбером и окружающей средой;
- 2) сопротивление массовой диффузии незначительно,
- 3) под оксидами азота понимается чистые NO, NO₂;
- 4) десорбируясь, газ проходит через слой сорбента только в радиальном направлении.

Исходя из этих предположений, математическая модель адсорбера представляет собой систему из трех, ниже приведенных, уравнений.

Неравновесный характер десорбции описывается кинетическим уравнением [9, 10]

$$\frac{da}{d\tau} = K \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)(a_{\text{равн}} - a), \quad (1)$$

где $a_{\text{равн}}$ равновесное количество адсорбированного оксида азота определяется из известного уравнения Дубинина- Астахова [5]:

$$a_{\text{равн}} = a_0 \exp\left(-D \left[RT \ln\left(\left(\frac{T}{T_a}\right)^2 \frac{P_a}{P}\right) \right]^2\right), \quad (2)$$

с двумя эмпирические коэффициенты a_0, D , определяемыми путем обработки экспериментальных данных.

Скорость воздушного потока в некотором объеме адсорбера рассчитывается по формуле:

$$\frac{d}{d\tau} \left(\int_{l_0}^l (\varepsilon c + \rho a) dl \right) = -v_i, \quad (3)$$

где $v_i = v/N$, N – количество некоторых объемов в адсорбере.

Начальные условия:

$$P|_{\tau=0} = P_0, \quad T(l)|_{\tau=0} = T_0(l) = T_{вн.ср.} \quad (4)$$

Численные результаты исследования процесса концентрирования оксидов азота

Сформулированная математическая модель (уравнения (1) – (3)) с начальными условиями (уравнение (4)) была решена методом конечных разностей [6].

При моделировании численные расчеты охватывали комплекс температур окружающей среды 298-318 К и давления в адсорбере (0,15 – 3,5) МПа. Объем цилиндра был разделен на N одинаковых расчетных некоторых объемов. Общие характеристики адсорбера были получены как сумма всех некоторых объемов.

В численных и экспериментальных исследованиях в качестве адсорбента выступает цеолит X-модификации.

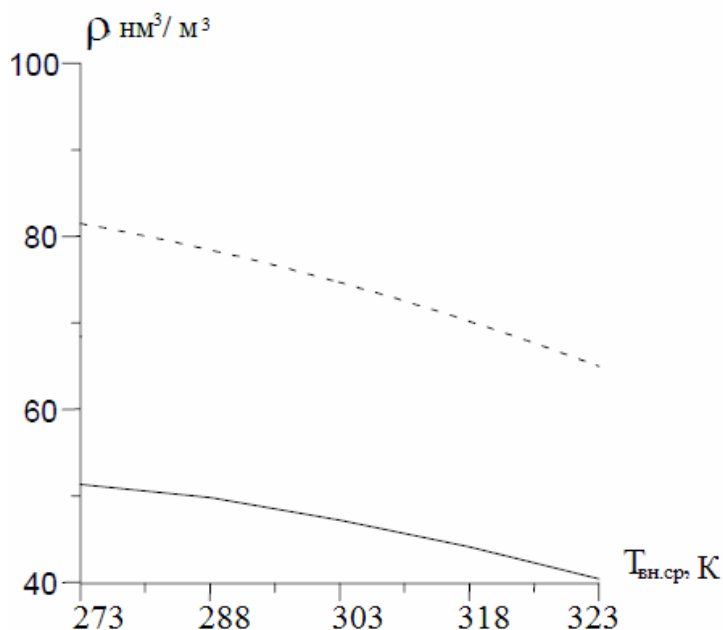


Рис. 1. Зависимость объемной плотности оксида азота ----- - $\rho_{об}$, плотности сжатия газа ——— - $\rho_{сз}$ от температуры внешней среды $T_{вн.ср.}$.

Из рис. 1 наблюдаем, что с ростом температуры окружающей среды объемная плотность хранения оксида азота, очевидно, падает, на начальном давлении 3,0 МПа доля свободного сжатого газа в адсорбере достигает 25 %. Адсорбционная способность цеолита хранить оксиды азота в два раза больше по сравнению с

традиционным сжатием газа (сплошная линия). В интервале температур 298 - 323 К объемная плотность хранения оксида азота достигает значения 70-80 нм³/м³ [7].

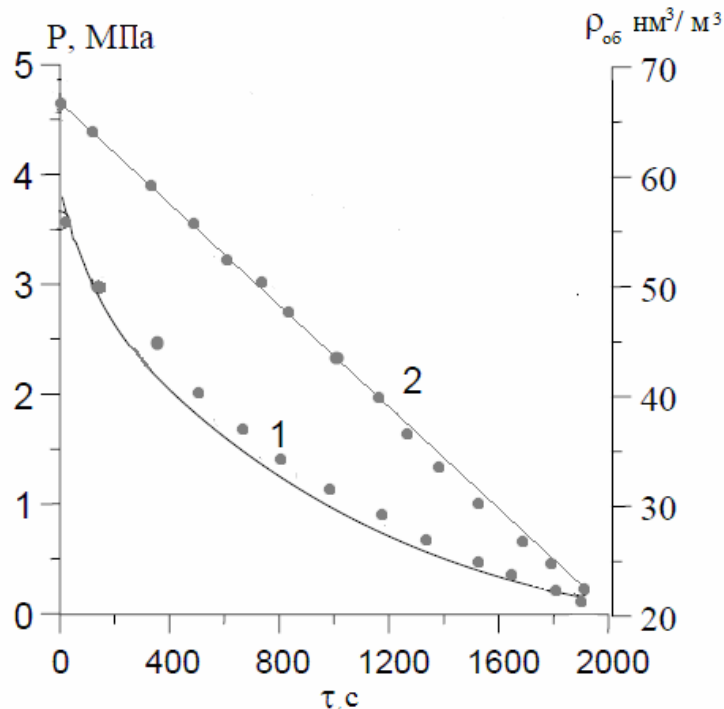


Рис. 2. Изменение давления P и объемной плотности $\rho_{об}$ хранения оксида азота со временем τ , $\bullet$ - эксперимент, — - модель

Адекватность модели была проверена путем сравнения экспериментальных данных и данных, полученных в результате численного решения модели (рис. 2) для всех областей исследуемых параметров по критерию Фишера. В более чем 90 % случаев рассчитанное значение критерия Фишера оказалось меньше табличного, что говорит об адекватности предложенной модели.

Выводы

Разработанная неравновесная математическая модель концентрирования оксидов азота представлена системой из трех уравнений: кинетическое уравнение, уравнение состояния равновесия и уравнение неразрывности. Адекватность модели была проверена путем сравнения экспериментальных данных и численных результатов полученных по математической модели. Для более 90 % данных рассчитанное значение критерия Фишера оказалось меньше табличного, что говорит об адекватности предложенной модели. Модель поддается непосредственному решению и может использоваться на практике для оптимизации работы адсорбера и прогнозирования основных рабочих характеристик.

Литература

1. *Примиська, С.О.* Очищення хвостових газів виробництва нітратної кислоти [Текст] / С.О. Примиська, Ю.О. Безносик // Східно-Європейський журнал передових технологій. – Харків, 2012. – №1/6(55). – С. 24 – 27.

2. *Jornandes, D.S.* Mathematical Modelling for the Adsorption Process of CO₂ in Nanopores of Catalytic Particles in a Fixed Bed Reactor Using Numeral Inverse Laplace Transform / D.S. Jornandes, C.O. Cláudio // The Italian Association of Chemical Engineering . - 2013. - Vol. 35. - P. 829-834.
3. *Cosoli, P.* Hydrogen sulphide removal from biogas by zeolite adsorption Part I. GCMC molecular simulations / C. Paolo, M. Ferrone, S. Pricl, M. Fermeiglia // Chemical Engineering Journal. – 2008. – 145. – P. 86-92.
4. *Passos, C.N.* Simulation of stationary, stream-less, multiconnected equilibrium-stage gas adsorption process / C.N. Passos, J.L. de Medeiros // Latin American Applied Research. – 2010. – 31. – P. 539-546.
5. *Terzyk, A.P.* What kind of pore size distribution is assumed in the Dubinin–Astakhov adsorption isotherm equation? / A.P. Terzyk, P.A. Gauden, P. Kowalczyk // Carbon. – 2002. – 40. – P. 2879-2886.
6. *Pandey, P.K.* A Non-Classical Finite Difference Method for Solving Two Point Boundary Value Problems / P.K. Pandey // The Pacific Journal of Science and Technology. -2013. - 14(2).
7. *Грег, С.* Адсорбция, удельная поверхность, пористость [Текст] / С. Грег, К. Синг // Пер. с англ. М., 1984.

УДК 622.765:542.61:546.571

ВИДАЛЕННЯ СИНТЕТИЧНИХ БАРВНИКІВ ЗІ СТІЧНИХ ВОД

Обушенко Т.І., Астрелін І.М., Толстопалова Н.М.

УДАЛЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ ИЗ СТОЧНЫХ ВОД

Обушенко Т.И., Астрелин И.М., Толстопалова Н.М.

THE REMOVAL OF SYNTHETIC DYES FROM WASTEWATERS

Obushenko T., Astrelin I., Tolstopalova N.

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут», Україна, Київ
tio63@mai.ru

Досліджено закономірності видалення зі стічних вод барвників за допомогою флотоекстракції. На основі проведених експериментів встановлено вплив рН середовища, часу проведення процесу, мольного співвідношення реагуючих речовин та визначені раціональні умови проведення флотоекстракції.

Ключові слова: флотоекстракція, поверхнево-активні речовини, барвник, стічні води

Исследованы закономерности удаления из сточных вод красителей методом флотоекстракции. На основе проведенных экспериментов установлено влияние рН среды, времени проведения процесса, мольного соотношения реагирующих веществ и определены рациональные условия проведения флотоекстракции.