

ДО МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ ОКИСЛЕННЯ НА ОДИНИЧНІЙ ЗЕРНИНІ

Проведено аналіз математичної моделі процесу термоокислювальної регенерації активного вугілля, використаного для очищення стічних вод. Отримано новий, точніший вираз для функції обчислення кількості тепла в одиниці об'єму при окисленні адсорбату в одиничній зернині.

Одним із перспективних методів регенерації активного вугілля нині є низькотемпературна термоокислювальна регенерація з деструкцією адсорбату вільним киснем, який міститься в регенераційних газах. При використанні цього методу відновлюється адсорбційна ємкість адсорбенту, а температурні вимоги в зоні регенерації цілком визначаються тепловим ефектом окислення адсорбату [1, 2]. В [2, 3] розглянуто математичну модель двох стадій цього процесу — прогріву адсорбенту та інтенсивного його окислення — горіння на поверхні активного вугілля.

Модель представляється диференціальними рівняннями в часткових похідних, які в безрозмірній формі мають вигляд [2, 3]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Theta}{\partial x} + \frac{\partial \Theta}{\partial \tau} &= A(\Theta_a - \Theta), \\ \frac{\partial \Theta_a}{\partial \tau} &= -B(\Theta_a - \Theta) + c(\tau, x), \end{aligned} \quad (1)$$

$$\Theta(0, x) = 0, \Theta_a(0, x) = 0, \Theta(\tau, 0) = 1,$$

$$\text{де } \Theta = \frac{T - T_0}{T_{in} - T_0}, \Theta_a = \frac{T_a - T_0}{T_{in} - T_0}, \tau = \frac{tw}{h}, x = \frac{y}{h},$$

T — поточна температура газу, T_a — поточна температура адсорбенту, T_0 — початкова температура газу і адсорбенту, T_{in} — температура газу (регенераційного), що подається, t — реальний час, w — лінійна швидкість регенераційного газу, h — висота шару адсорбенту, y — поточна координата висоти колонки з активним вугіллям.

В (1) коефіцієнти A і B є інтегральними і включають до себе ряд конкретних фізичних величин

$$A = \frac{\alpha_i \alpha_f h}{(1 - \varepsilon) c w}, B = \frac{\alpha_i \alpha_f h}{\varepsilon c_a w}, \quad (2)$$

де α_i — коефіцієнт теплопередачі між адсорбентом та газом, α_f — поверхня теплообміну в одиниці об'єму адсорбенту, ε — порозність адсорбенту, c, c_a — відповідно об'ємні коефіцієнти теплоємності газу та адсорбенту.

Функція $c(\tau, x)$ в (1) визначає кількість тепла в одиниці об'єму в деякий момент часу в точці x . Зазначимо, що система (1) без цієї функції описує процес прогріву. В [2, 3] наводяться рішення системи (1) для випадків прогріву та окислення, а також вид функції $c(\tau, x)$. Наявність рішення системи (1) і результатів фізичних експериментів щодо прогріву колонки та процесу окислення в неї адсорбату дає можливість сформулювати обернену задачу, рішення якої дозволяє визначити деякі з параметрів (2) [2, 3], а також застосувати в подальшому модель для розрахунку оптимальних теплових та концентраційних режимів процесу регенерації. Та, хоча в цілому подана модель виявилася працездатною і функція $c(\tau, x)$ якісно правильно відображає процес тепловиділення в одиниці об'єму, ретельніше вивчення математичної моделі, яка була основою для отримання цієї функції, виявило деякі її вади. Як відомо [2, 3], функція $c(\tau, x)$ будувалася з використанням математичної моделі одиничної зернини (далі просто зернини), яка подається в [4]. Але модель [4] виявилася

недосконалою, оскільки базується на деяких хибних припущеннях. Так, у [4] припускалося, що зернина має форму кульки з гладкою поверхнею, внаслідок чого функція $c(\tau, x)$ виявлялася розривною, що є важливим математичним дефектом (виникає так звана некоректна задача). Другою вадою моделі [4] є одне зайве припущення, яке призводить просто до хибного результату. Нижче пропонується досконаліша, як видається, та позбавлена зазначених вад модель одиначної зернини.

Вважатимемо зернину кулькою радіуса R з шорстким кульовим шаром завтовшки ΔR , що цілком підтверджується теорією та практикою [5]. Процес окислення адсорбату в шорсткому шарі опишемо нижче, а поки що викладемо модель окислення в самій кульці. Зазначимо, що, як і в [4], тут також вважається, що процес окислення адсорбату в кульці відбувається шарами від периферії до центра кульки.

Першим рівнянням моделі окислення в зернині є рівняння балансу між кількістю кисню, що вступає у реакцію з адсорбатом у порах зернини, і кількістю кисню, який подається до зони реакції (на відстані r від центра зернини) за допомогою механізму дифузії

$$D \frac{dc}{dr} = kc, \quad (3)$$

де D — ефективний коефіцієнт дифузії, k — швидкість реакції, c — концентрація кисню в регенераційному газі.

Далі випишемо рівняння балансу між кількістю кисню, що вступив у реакцію, і кількістю адсорбату в порах зернини, який вступив у реакцію

$$4\pi r^2 kc = -4\pi r^2 \frac{dr}{dt} \rho_a \gamma \eta_0, \quad (4)$$

де ρ_a — густина речовини адсорбенту, γ — відношення маси адсорбату до маси адсорбенту перед початком окислення, η_0 — розхід кисню на окислення одиниці маси адсорбату.

Наступним кроком має бути отримання залежності концентрації кисню од відстані від периферії до центра зернини. Вона впливає з рівняння (3), яке інтегрується з урахуванням того, що $c(R) = c$. Отже, маємо

$$c = c_0 e^{-\frac{k}{D}(R-r)}. \quad (5)$$

Зазначимо, що в [4] така залежність припускається лінійною, але видається, що таке припущення зайве і порушує принцип достатності в моделюванні.

Тепер залишається отримати залежність відстані од часу. Така залежність впливає з (4) та (5). Справді, підставляючи (5) в (4) та інтегруючи, маємо

$$r = R - \frac{D}{k} \ln \left[1 + \frac{k^2 c_0}{D \rho_a \gamma \eta_0} (t - t_c') \right], \quad (6)$$

де t_c' — час початку реакції на поверхні кульки, або, вводячи безрозмірні параметри,

$$\delta = \frac{D}{kR}, \quad \beta = \frac{k^2 c_0 h}{D \rho_a \gamma \eta_0 w}, \quad \rho = \frac{r}{R},$$

$$\rho = 1 - \delta \ln \left[1 + \beta (\tau - \tau_c') \right], \quad \frac{d\rho}{d\tau} = - \frac{\delta \beta}{1 + \beta (\tau - \tau_c')}.$$

Таким чином, є все для отримання формули швидкості виділення тепла в об'ємі зернини в одиницю часу

$$\frac{dq}{dt} = - \frac{4\pi r^2 \rho_a \gamma \epsilon k}{\frac{4}{3} \pi R^3} \frac{dr}{dt}, \quad (7)$$

де k — кількість тепла, яка виділяється при окисленні одиниці маси адсорбату, або остаточно після перетворень та усереднення

$$c(\tau, x) = P \frac{\left[1 - \delta \ln \left(1 + \beta (\tau - \tau_c') \right) \right]^2}{1 + \beta (\tau - \tau_c')} U(\tau - \tau_c') [1 - U(\tau - \tau_c)], \quad (8)$$

де $U(x)$ — ступенева функція Хевісайда, τ_c — час закінчення процесу окислення адсорбату в зернині, $P = \frac{3c_0 k h k}{c_a w \eta_0 R (T_{in} - T_0)}$. Очевидно, що ця

функція в якісному плані цілком є аналогічною функції із [4], але істотно відрізняється від неї. Отже, визначена функція тепловиділення на інтервалі $[\tau_c', \tau_c]$.

Перейдемо до процесу окислення в шорсткому шарі, що дасть змогу визначити її на інтервалі $[\tau_c', \tau_c]$. Тут, внаслідок невеликої товщини шару, концентрація кисню в ньому буде майже постійною, що цілком обґрунтовано дає можливість припустити, що реакція окислення проходить з постійною швидкістю. Крім того, шорсткість — це виступи різної форми на поверхні кульки й, оскільки раніше було припущення, що процес окислення починається і триває шарами, то з цього витікає, що поверхня реакції має збільшуватися від нуля (на відстані $R + \Delta R$ від центра кульки) до повної поверхні кульки $4\pi R^2$ (на відстані R від центра кульки). Найпростіше

та найзручніше залежність площини реакції від радіусу вважати лінійною

$$S(r) = \frac{4\pi R^2}{\Delta R} (R + \Delta R - r). \quad (9)$$

Бачимо, що $S(R + \Delta R) = 0$ і $S(R) = 4\pi R^2$.

Тепер, маючи на увазі, що $kc_0 = k_1 = const$, аналогічно попередньому неважко отримати такі співвідношення:

$$\rho = 1 + \Delta\rho - \frac{k_1 h}{\rho_a \gamma \eta_0 w R} (\tau - \tau_c), \quad \Delta\rho = \frac{\Delta R}{R}, \quad (10)$$

де τ_c — час початку процесу окислення адсорбату, а швидкість окислення адсорбату в шорсткому шарі буде мати вигляд

$$c(\tau, x) = P_1 (\tau - \tau_c) U(\tau - \tau_c) [1 - U(\tau - \tau_e)], \quad (11)$$

$$\text{де } P_1 = \frac{3k_1^2 kh^2}{c_a \eta_0^2 \rho_a \gamma w^2 R \Delta R (T_{in} - T_0)}.$$

Об'єднуючи (8) та (11), остаточно маємо

$$c(\tau, x) = \begin{cases} P \frac{[1 - \delta \ln(1 + \beta(\tau - \tau_c - \Delta\tau))]^2}{1 + \beta(\tau - \tau_c - \Delta\tau)} U(\tau - \tau_c) [1 - U(\tau - \tau_e)], & 0 \leq r \leq R, \\ P_1 (\tau - \tau_c) U(\tau - \tau_c) [1 - U(\tau - \tau_e)], & R \leq r \leq R + \Delta R. \end{cases} \quad (12)$$

Легко переконатися, що при $\tau = \tau_c + \Delta\tau$, тобто при $\tau = \tau_c'$ буде виконуватися рівність $P = P_1 \Delta\tau$, з чого виникає безперервність фун-

кції (12) в точці $\tau = \tau_c$ і взагалі на інтервалі $[\tau_c, \tau_e]$. Графічне зображення отриманої функції має вигляд

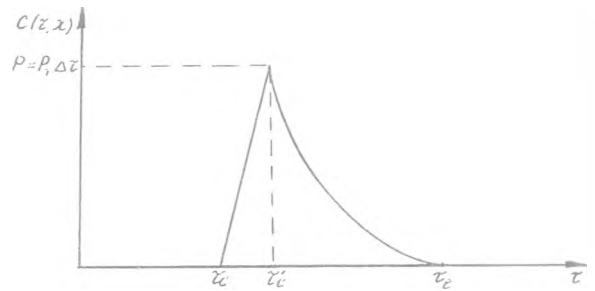


Рис. 1.

Слід зазначити, що в (12) час τ_c , за який шар адсорбенту, що перебуває на відстані x від початку процесу, прогріється до температури його самозаймання, є невідомою функцією від x , тобто $\tau_c = \tau_c(x)$.

Необхідно також зазначити, що сформульовані припущення щодо процесів у поверхневому

шарі хоч і дають змогу задовільно їх формально описати, вони є дещо спрощені й потребують ретельнішого теоретичного та експериментального вивчення. Це буде предметом дальших досліджень.

1. Зависимость параметров термоокислительной регенерации активных углей от содержания свободного кислорода в регенерирующих газах / Н. А. Клименко, С. В. Гречаник, В. В. Слободян, М. Н. Тимошенко // Хим. технология. — 1990. — № 2. — С. 66—69.

2. Моделирование стадии прогрева при термоокислительной регенерации активного угля, отработанного при очистке сточных вод / Н. Н. Редковский, А. А. Антонюк и др. // Химия и технология воды. — 1990. — 12, № 11. — С. 963—967.

3. Математическая модель термоокислительной реге-

нерации активного угля, использованного при очистке сточных вод / Н. Н. Редковский, А. А. Антонюк и др. // Химия и технология воды. — 1991. — 13, № 1. — С. 9—11.

4. Математическая модель тепломассопереноса в слое катализатора-адсорбента при его регенерации / Е. Н. Муравьева, А. Г. Антоненков, А. Г. Муравьев // Ленинград: ЛТИ, 1988. — 11 с. — Деп. в ОНИИТЭХИМ (г. Черкассы) 31.12.87, № 131-ХП88.

5. Н. Н. Авгуль, А. В. Киселев, Д. П. Пошкус. Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. — М.: Химия, 1975. — 384 с.

Antoniuk A. A., Antoniuk N. G., Grechanik S. V., Klimenko N. A.

**TO MODELING OF OXIDANT PROCESS
ON THE SINGLE GRAIN**

The analysis of the mathematical model of thermooxidant regeneration process on active carbon used for purifying of sewage water are made. The new most exactly expression of function for heat quantity calculation in the unit of volume on the adsorbate oxidation on the single grain are obtained.