

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ»

Е.Н. Коржов

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ РЕДОКС-СОРБЦИИ

Учебное пособие

Воронеж
Издательский дом ВГУ
2015

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	4
1. Основные понятия, представления и уравнения процессов сорбции	5
2. Концептуальная модель процесса редокс-сорбции	
Нанокompозитами	10
3. Построение математических моделей	17
3.1. Базовая математическая модель кинетики процесса редокс-сорбции.....	17
3.2. Математическая модель кинетики процесса редокс-сорбции третьего уровня иерархии	18
3.3. Математическая модель динамики процесса редокс-сорбции	25
3.4. О граничном условии на поверхности зерна нанокompозита	26
Литература	28
Приложения	31
П.1. Принятые обозначения	31
П.2. Таблица физико-химических параметров модели	32
П.3. Схема процесса редокс-сорбции	33
П.4. Индивидуальные задания для самостоятельной работы студентов	34
П.5. Рекомендации по выполнению индивидуального задания «Математическое моделирование и компьютерный эксперимент» для студентов 4-го курса, обучающихся по направлению 01.03.04 – Механика и математическое моделирование	38
П.6. Выражения для коэффициентов решения задачи кинетики процесса редокс-сорбции	40

А

щийся химической реакцией между сорбатом и компонентами сорбента.

Определение 3. Редоксит – представляет собой высокомолекулярное вещество, содержащее функциональные группы, способные к обратимому окислительно-восстановительному превращению.

Первые упоминания об этих материалах относятся к началу пятидесятих годов XX века. К настоящему времени синтезировано довольно большое число редокситов на органической и неорганической основе, линейных и трехмерных, в форме зерен, волокон и мембран. Значительную группу составляют металлосодержащие редокситы, в порах которых находится дисперсный металл. К классу редокситов причисляют многие вещества, выполняющие окислительно-восстановительную функцию в живых организмах [14].

Определение 4. Редокс-сорбция – процесс поглощения вещества из окружающей среды редокситами.

Можно охарактеризовать процесс редокс - сорбции как хемосорбцию, поскольку содержащиеся в порах редоксита молекулы металла реагируют с проникающими в него молекулами, атомами или ионами сорбата.

Интенсивность химических взаимодействий определяется таким термином, как скорость химической реакции.

Определение 5. Скорость химической реакции – количество какого-либо вещества, возникающего или исчезающего в ходе химической реакции в единице объема (для гомогенной реакции) или на единице поверхности (для гетерогенной реакции) за единицу времени.

Все возможные химические взаимодействия принято разделять на две группы в зависимости от области, в которой проходит соответствующее взаимодействие.

Определение 6. Гомогенная химическая реакция – химическая реакция, протекающая в объеме какой либо среды.

Определение 7. Гетерогенная химическая реакция – химическая реакция, протекающая на поверхности какой-либо среды или твердого тела.

В настоящее время существует большое число разнообразных промышленных сорбционных установок и аппаратов. Фотографии четырех типов такого рода устройств представлены на нижеследующих фотографиях (см. рис. 1).



Рис. 1. Фотографии существующих промышленных сорбционных установок

Большое число разнообразных лабораторных и экспериментальных установок создается в научно-исследовательских и опытно-конструкторских организациях. Несмотря на разнообразие существующих промышленных и новых создаваемых типов конструкций, можно наглядно представить общую или принципиальную схему процесса сорбции (см. рис. 2).

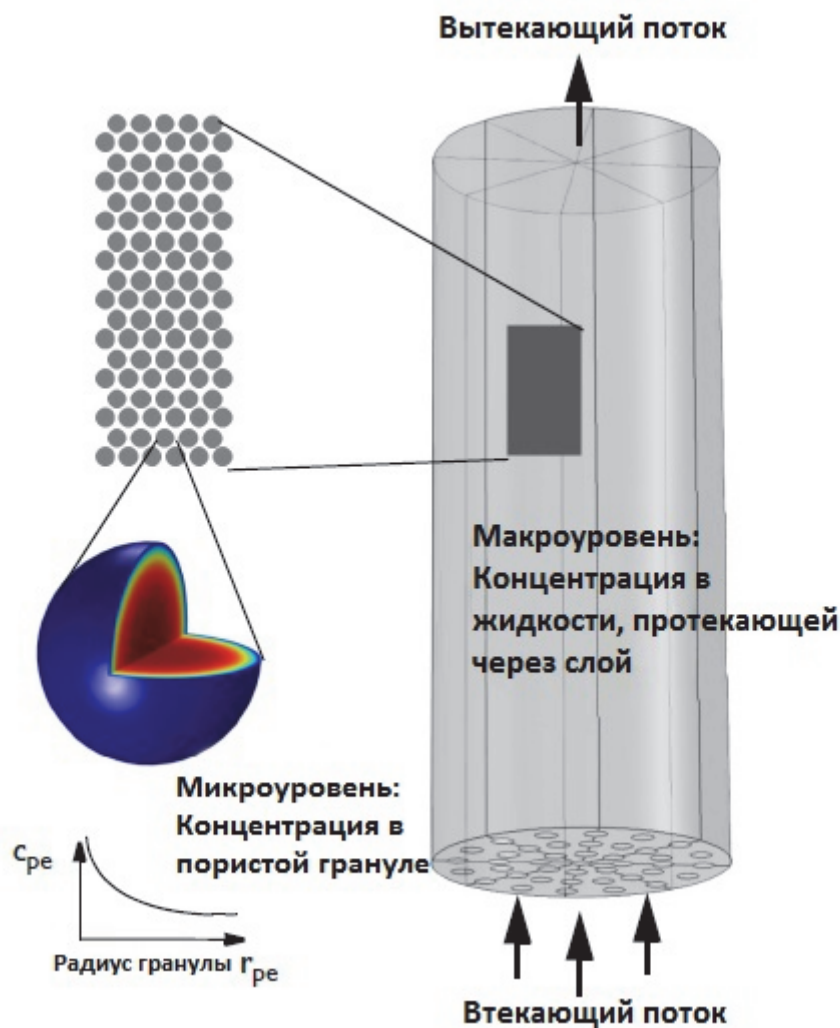


Рис. 2. Принципиальная схема процессов сорбции

Общая постановка задачи динамики сорбции может быть представлена следующим образом [22]. Пусть через прямую круглую трубку, заполненную некоторым поглощающим веществом, под действием перепада давления движется со скоростью v_0 однородная смесь воздуха и некоторого газа или жидкость с растворенным в ней каким-либо веществом. Сорбент поглощает растворенный в воздухе газ или компонент раствора с интенсивностью a . Обозначим концентрацию газа в воздухе или активного компонента раствора через c . Тогда, вводя координатную ось x вдоль оси трубы с сорбентом в направлении движения сорбата, можно записать уравнение баланса массы, пренебрегая диффузией вдоль потока по сравнению с соответствующим конвективным переносом

$$\frac{\partial c}{\partial t} + v_0 \frac{\partial c}{\partial x} = -Q, \quad (1)$$

где $c = c(x, t)$ – концентрация сорбата; через $Q = Q(x, t)$ обозначена **функция стока**, характеризующая количество сорбата, поглощаемого сорбентом за

единицу времени t в единичном объеме; x – пространственная координата, отсчитываемая от входа в сорбционное устройство по направлению потока сорбата; v_0 – заданная величина средней скорости движения сорбата в трубке тока.

Можно воспользоваться дополнительными допущениями относительно функции стока $Q(x,t)$. Традиционно в общей теории динамики сорбции величину Q записывают как скорость изменения концентрации поглощаемого вещества зернами сорбента, то есть полагается, что $a = a(x,t)$ и

$$Q = \frac{\partial a}{\partial t}. \quad (2)$$

Для замыкания системы уравнений (1)-(2), добавляется уравнение, описывающее кинетику собственно процесса поглощения, исходя из каких-либо наблюдений над процессом в ходе специальных опытов или экспериментов. Могут использоваться и чисто логические умозаключения [8]. Например, один из самых простых способов замыкания заключается в добавлении уравнения, определяющего условие пропорциональности скорости поглощения сорбата разности его концентраций в окружающей среде и, так называемой, «равновесной концентрации» c^* , которая находится в равновесии с его сорбированным количеством [18]

$$\frac{\partial a}{\partial t} = \beta(c - c^*). \quad (3)$$

Уравнение (3) называется *уравнением кинетики сорбции*. Здесь β – коэффициент пропорциональности, называемый *кинетическим коэффициентом*, c^* – *равновесная концентрация* сорбата.

Величины a и c^* взаимосвязаны друг с другом. Соответствующее математическое выражение называется *изотермой сорбции*

$$a = f(c^*). \quad (4)$$

К настоящему времени предложено большое число уравнений вида (4). Приведем некоторые из них, предложенные на основании обработки данных наблюдений или физического эксперимента [18].

$$f(c^*) = \frac{c^* c_0}{\gamma(c_0 + p c^*)} - \text{изотерма Лэнгмюра}; \quad (5)$$

$$a = \frac{1}{\gamma} c^* - \text{изотерма Генри}. \quad (6)$$

Здесь γ – так называемая, *постоянная Генри*, величина, определяемая экспериментально при заданных температуре и давлении и представляющая собой отношение концентраций на границе раздела фаз в фазе сорбента и в окружающей его среде.

Таким образом, каноническое представление процесса сорбции может быть выполнено с помощью простейшей математической модели [4, 6–7, 20].

Найти функции $c(x, t)$ и $a(x, t)$ из системы уравнений (1)–(3) при дополнительных условиях

- В некоторый фиксированный момент времени, принимаемый за начальный,

$$t = 0: \quad c(x, 0) = 0, \quad a(x, 0) = 0, \quad (7)$$

- и граничное условие

$$t > 0, \quad x = 0: \quad c(0, t) = c_0, \quad (8)$$

где c_0 – концентрация сорбата на входе в область процесса сорбции.

В некоторых случаях вместо начального условия (7.1) может быть записано граничное условие, согласованное с граничным условием (8)

$$t = 0: \quad c(x, 0) = c_0. \quad (9)$$

Для начально-краевой задачи (1)–(3) можно записать еще более простую математическую модель, получаемую на основании приближенного уравнения динамики сорбции, когда пренебрегают нестационарностью процесса изменения концентрации за счет поглощения сорбатасорбентом по сравнению с его конвективным переносом [22]

$$-v_0 \frac{\partial c}{\partial x} = \frac{\partial a}{\partial t}. \quad (10)$$

Уравнение (10) решается совместно с уравнением изотермы сорбции (4) при начальном (7.2) и граничном (8) условиях.

2. КОНЦЕПТУАЛЬНАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА РЕДОКС-СОРБЦИИ НАНОКОМПОЗИТАМИ

В теории математического моделирования под концептуальной моделью понимают совокупность гипотез, предположений, установленных ранее фактов и закономерностей функционирования исследуемого реального объекта [23].

В соответствии с принципом многовариантности для одного реального объекта принято выполнять построение не одной модели, а некоторой совокупности моделей в зависимости от тех факторов, которые учитываются при разработке модели. При моделировании сложных объектов **на первом этапе** принято, прежде всего, определять уровни классификации и моделирования. В общей теории сорбции обычно выделяют три уровня моделирования [18].

1-й уровень, наиболее низкий, – это процесс кинетика редокс-сорбции на отдельном зерне или отдельной грануле нанокompозита, включающей молекулы металлов. Модели данного уровня позволяют описывать элементарные физические процессы, протекающие непрерывным образом в опре-