

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА АДСОРБЦИИ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА

**В.Г. Матвейкин^{1,2}, С.Б. Путин^{1,2},
С.А. Скворцов¹, С.С. Толстошеин¹**

*Кафедра «Информационные процессы и управление», ГОУ ВПО «ТГТУ» (1);
sergik_ctc@rambler.ru; ОАО «Корпорация «Росхимзащита», г. Тамбов (2)*

Ключевые слова и фразы: математическое моделирование; параметрическая идентификация; циклические адсорбционные процессы.

Аннотация: Разработана математическая модель процесса адсорбции углекислого газа. Показаны особенности алгоритма расчета уравнений математической модели, а также решена задача параметрической идентификации неизвестных параметров.

Обозначения

a – концентрация компонента в адсорбенте, $\text{кг}_{\text{комп}}/\text{кг}_{\text{ад}}$;

b – параметр изотермы, $\text{м}^3_{\text{мг пр}}/\text{кг}_{\text{комп}}$;

c – концентрация компонента в межгранулярном пространстве, $\text{кг}_{\text{комп}}/\text{м}^3_{\text{мг пр}}$;

D – эффективный коэффициент продольного перемешивания, $\text{м}^2/\text{с}$;

E – невязка материального баланса;

G – объемный расход исходной газовой смеси в нормальных условиях, $\text{м}^3/\text{с}$;

L – длина слоя адсорбента, м;

$Oxyz$ – прямоугольная система координат в адсорбере;

R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К);

S – площадь поперечного сечения адсорбера, м^2 ;

T – абсолютная температура, К;

w – линейная скорость потока, м/с;

β – кинетический коэффициент адсорбции, с^{-1} ;

ΔH – тепловой эффект адсорбции, Дж/моль;

Δt – шаг сетки по времени, с;

Δz – шаг сетки по длине, м;

δ – нормирующая величина, $\text{кг}_{\text{комп}}\text{м}/\text{м}^3_{\text{мг пр}}$;

ε – порозность слоя, $\text{м}^3_{\text{мг пр}}/\text{м}^3_{\text{с.с}}$;

ρ – насыпная плотность адсорбента, $\text{кг}_{\text{ад}}/\text{м}^3_{\text{с.с}}$;

τ – время процесса, с;

A – адсорбер;

K – клапан.

Индексы

ад – стадия адсорбции;

вх – входная величина;

н – номинальная величина;

комп – компонент;

мг пр – межгранулярное пространство;

р – равновесная величина;

с.с – сорбционный слой

э – экспериментальные данные;

мах – максимальная величина;

0 – величина в начальный момент времени;

∞ – предельная величина;

* – оптимальная величина.

В настоящее время все более актуальной становится задача освоения человеком новых пространств с неестественными для него условиями обитания. Это требует разработки новых поколений технических систем, способных решать задачи жизнеобеспечения персонала на длительных этапах пребывания в экстремальных условиях.

В процессе жизнеобеспечения одной из важнейших задач является задача обеспечения физиологических норм дыхания персонала. Для решения данной задачи существует значительное многообразие технических систем, где одной из основных стадий является адсорбционное поглощение углекислого газа из объема обитания.

В работе ставится задача разработки математической модели процесса адсорбции углекислого газа, пригодной для проведения численных имитационных исследований, а также решения задач управления в широком спектре входных воздействий.

Рассмотрим технологическую схему процесса адсорбционного концентрирования углекислого газа (рис. 1).

На стадии адсорбции исходная газовая смесь, состоящая из воздуха, паров воды, углекислого газа, подается через клапан K_3 в адсорбер А, где происходит селективное поглощение углекислого газа. Через клапан K_2 выходит очищенная от углекислого газа газовая смесь воздуха и паров воды. При этом клапаны K_1 и K_5 закрыты. После окончания стадии адсорбции начинается стадия десорбции углекислого газа, где клапаны K_2 и K_3 закрываются, а K_1 , K_5 , K_7 открываются. Через клапан K_1 подается перегретый пар. Адсорбент принимает тепло перегретого пара, вследствие чего начинается процесс десорбции углекислого газа в лобовом слое. Повышение парциального давления углекислого газа в последующих, менее нагретых слоях, приводит к его адсорбции. В слое возникает сорбционный фронт углекислого газа, который начинает перемещение к концевому слою адсорбента. Поэтому на выход установки, через клапан K_7 , поступает газовая смесь, состоящая преимущественно из воздуха и воды. Когда сорбционный фронт углекислого газа достигает концевого слоя адсорбента, то начинается фаза активного выделения углекислого газа, что сопровождается резким ростом расхода и концентрации CO_2 на выходе. В этот момент клапан K_7 закрывается, а K_6 открывается, и установка переходит в режим продуцирования углекислого газа. После этого адсорбер А вновь готов к проведению стадии адсорбции.

В технологической схеме, представленной на рис. 1, рассматривается цилиндрический адсорбер с постоянным проходным сечением и с однородной загрузкой шихты.

На рис. 2 показана привязка прямоугольной системы координат в адсорбере. Ось Oz совпадает с продольной осью слоя, а направления Ox и Oy с поперечными осями.

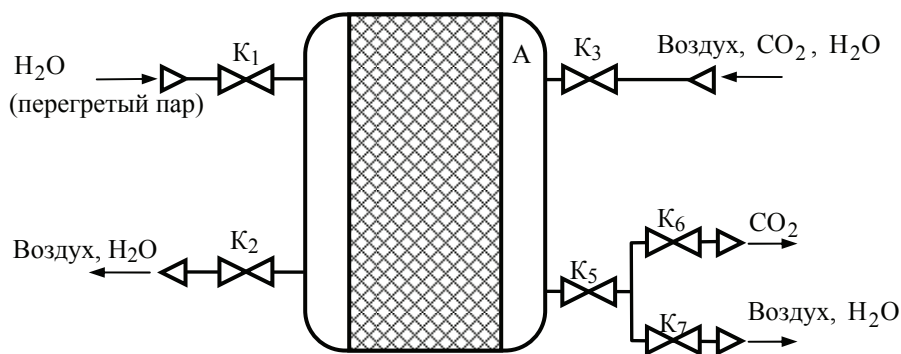


Рис. 1. Технологическая схема процесса адсорбционного концентрирования углекислого газа

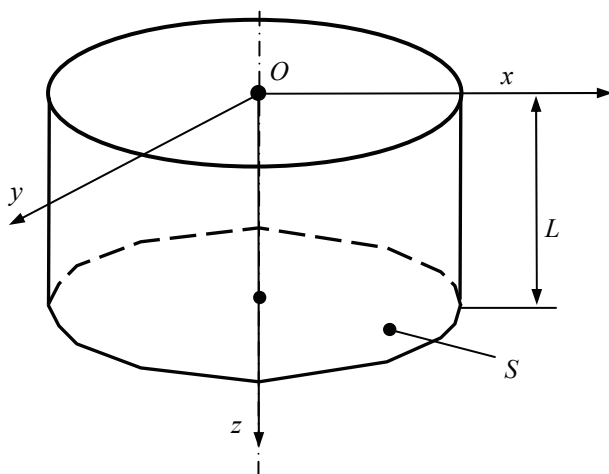


Рис. 2. Схема привязки системы координат в адсорбере

При разработке математической модели процесса адсорбции принимаем следующую систему допущений:

- 1) процесс адсорбции углекислого газа изотермичен;
- 2) физические характеристики исходной газовой смеси соответствуют характеристикам сухого воздуха;
- 3) влияние влажности на динамическую активность адсорбента по углекислому газу пренебрежимо мало;
- 4) перепад общего давления по длине зернистого слоя адсорбента отсутствует;
- 5) скорость процессов массопереноса вдоль продольной оси Oz значительно превышает их скорость вдоль поперечных осей;
- 6) разделяемая газовая смесь обладает свойствами идеального газа;
- 7) влияние пристеночных эффектов в сорбционном слое на профиль скорости газовой смеси мало.

В соответствии с принятыми допущениями математическое описание процесса адсорбции углекислого газа имеет вид:

а) материальный баланс по углекислому газу в адсорбере определяется уравнением

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} + \frac{\rho}{\varepsilon} \frac{\partial a}{\partial \tau} + w \frac{\partial c}{\partial z} = D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2}; \quad (1)$$

б) начальные условия для уравнения (1) имеют вид:

$$c(z, 0) = c_0(z), \quad a(z, 0) = a_0(z); \quad (2)$$

в) граничные условия для уравнений (1):

$$c(0, \tau) = c^{\text{вх}}(\tau), \quad \frac{\partial c(L, \tau)}{\partial z} = 0; \quad (3)$$

г) уравнение изотермы

$$a_p = \frac{a_\infty bc}{1 + bc}; \quad (4)$$

д) зависимость для пересчета параметра b изотермы при различных температурах

$$b = b_H e^{\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_H} \right)}; \quad (5)$$

е) уравнение кинетики поглощения

$$\frac{\partial a}{\partial \tau} = \sum_{i=1}^N (\beta_i (a_p - a)^i); \quad (6)$$

ж) зависимость для расчета скорости газового потока

$$w = \frac{G}{S}. \quad (7)$$

Предлагается рассматривать уравнение кинетики адсорбции в виде степенного ряда. Введение дополнительных слагаемых в уравнение (6) наделяет математическое описание дополнительной степенью свободы по отношению к воспроизводимости экспериментальных данных и открывает возможности для исследования динамики неравновесного процесса адсорбции вдали от состояния равновесия.

Анализ уравнений математической модели (1) – (7) показывает, что при определенных соотношениях система уравнений (1) – (7) является в смысле получения численного решения жесткой. Для решения системы уравнений (1) – (7) разработан специальный алгоритм, который построен на основе неявной конечно-разностной схеме Кранка-Никольсона [1] и имеет контур адаптивного подбора шага сетки по времени $\Delta \tau$ и по длине адсорбционного слоя Δz . Процедура подбора параметров состоит в поиске таких значений $\Delta \tau$ и Δz , при которых выполняется условие

$$\frac{1}{\delta} \left[w \int_0^{\tau_{ад}} (c(0, \tau) - c(L, \tau)) d\tau - \int_0^L \left(c(z, \tau_k) - c(z, 0) + \frac{\rho}{\varepsilon} (a(z, \tau_k) - a(z, 0)) \right) dz \right] \leq E_{\max}, \quad (8)$$

где E_{\max} – максимально допустимая величина невязки материального баланса; δ – нормирующая величина, которая определяется выражением вида

$$\delta = \tau_{ад} w \int_0^{\tau_{ад}} c_{\max}(0, \tau) d\tau. \quad (9)$$

Выражение (8) представляет собой обобщенный материальный баланс адсорбционного слоя и определяет тот факт, что разница между общим количеством углекислого газа, поступившего в слой и покинувшего его, должна быть равна изменению общего количества углекислого газа в слое. Для сравнения точностей решений в зависимости от величин $\Delta \tau$ и Δz , невязка обобщенного материального баланса нормируется величиной δ .

Для надления математического описания количественными характеристиками конкретного процесса адсорбционного концентрирования углекислого газа нами была решена задача параметрической идентификации неизвестных парамет-

ров по экспериментальным данным, которая заключается в отыскании вектора кинетических коэффициентов уравнения (6)

$$\beta = \{\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_N\}, \quad (10)$$

который соответствует решению задачи (11)

$$\beta^* = \arg \min_{\beta \in V} F(\beta), \quad (11)$$

где $F(\beta)$ – неотрицательная функция вида

$$F(\beta) = \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^P \left(c_{ij}(L, \tau_j, \beta) - c_{ij}^3(L, \tau_j) \right)^2, \quad (12)$$

где M – количество экспериментальных выходных кривых адсорбции $c^3(L, \tau)$; P – количество замеров концентраций для одной выходной кривой; τ_j – значения времени, в которых фиксируются расчетные и экспериментальные данные.

Для нахождения значений вектора β^* был построен алгоритм оптимизации на основе метода наискорейшего спуска. Были получены следующие численные результаты: $\beta_1 = 0,022$; $\beta_2 = 0,004$, при которых обеспечивается удовлетворительное согласование экспериментальных и расчетных данных (рис. 3). Дальнейшее увеличение количества слагаемых N в уравнении (6) не приводит к значительному повышению точности решений.

Анализ значений β_1 и β_2 показывает, что полученные значения кинетических коэффициентов позволяют частично скомпенсировать допущения математической модели, но при этом они являются заниженными по отношению к ожидаемым значениям для гидроксидов металлов. Это позволило сделать вывод о неэф-

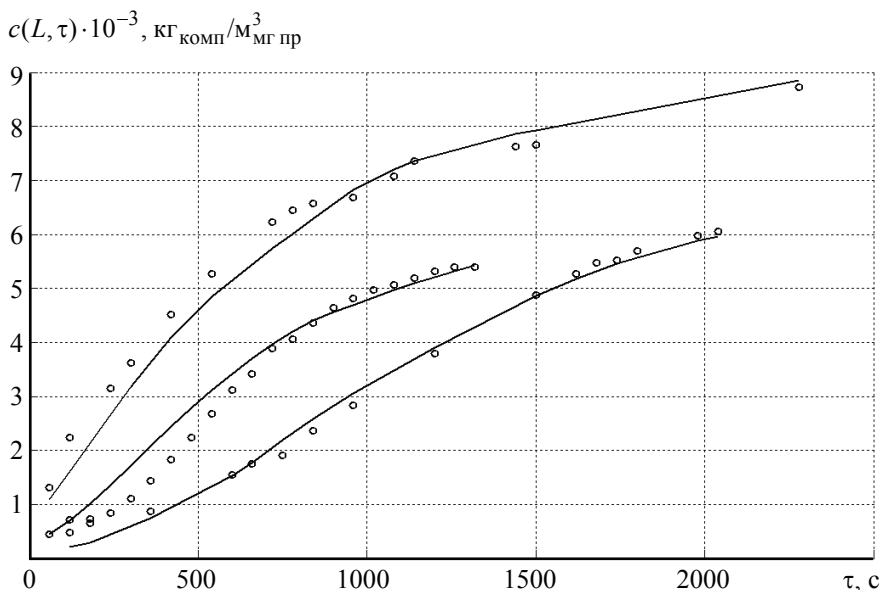


Рис. 3. Результаты решения задачи параметрической идентификации: о – результаты эксперимента; — – результаты расчета

фективности распределения материальных потоков в пристеночных зонах адсорбера, где происходит неполная отработка слоя, и предложить пути совершенствования конструкции адсорбера.

Проверка адекватности математической модели на дополнительной экспериментальной выборке с учетом погрешностей средств измерения [3] показала, что максимальная относительная ошибка прогноза не превышает 10 % для рабочих диапазонов изменения входных переменных.

Таким образом, разработана математическая модель процесса адсорбции углекислого газа, пригодная для проведения имитационных исследований, а также решения задач управления в широком диапазоне входных воздействий.

Список литературы

1. Фарлоу, С. Уравнения с частными производными для научных работников и инженеров : пер. с англ. / С. Фарлоу. – М. : Мир, 1985. – 384 с.

2. Бодров, В.И. Оценка точности прогнозирования по математическому описанию, используемому в системе оптимального управления / В.И. Бодров, Ю.Л. Муромцев, В.Г. Матвейкин // Теорет. основы хим. технологии. – 1989. – Т. XXIII, № 3. – С. 378–384.

Mathematical Modelling of Adsorption Carbonic Acid Process

V.G. Matveikin^{1,2}, S.B. Putin^{1,2}, S.A. Skvortsov¹,
S.S. Tolstoshein¹

*Department «Information Processes and Management», TSTU (1);
sergik_ctc@rambler.ru; Joint Stock Company «Corporation Roskhimzashchita»,
Tambov (2)*

Key words and phrases: cyclic adsorptive process; mathematical modelling; parametric identification.

Abstract: Mathematical modelling of adsorption carbonic acid process is developed. Features of algorithm calculation of the mathematical model equations are shown; the problem of parametrical identification of unknown parameters is solved.

Matematische Modellierung des Adsorptionsprozesses des Kohlendioxidgases

Zusammenfassung: Es ist das mathematische Modell des Adsorptionsprozesses des Kohlendioxidgases erarbeitet. Es sind die Besonderheiten des Berechnungsalgorithmus der Gleichungen des mathematischen Modells gezeigt. Es ist auch die Aufgabe der parametrischen Identifizierung der unbekannt Parameter gelöst.

Modélage mathématique du processus de l'absorption du gaz carbonique

Résumé: Est élaboré le modèle mathématique du processus de l'absorption du gaz carbonique. Sont montrées les particularités de l'algorithme du calcul de l'équation

du modèle mathématique, est résolu le problème de l'identification paramétrique des paramètres inconnus.

Авторы: *Матвейкин Валерий Григорьевич* – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Информационные процессы и управление», заместитель генерального директора ОАО «Корпорация «Росхимзащита»; *Путин Сергей Борисович* – кандидат технических наук, доцент кафедры «Информационные процессы и управление», первый заместитель генерального директора ОАО «Корпорация «Росхимзащита»; *Скворцов Сергей Александрович* – кандидат технических наук, доцент кафедры «Информационные процессы и управление»; *Толстошеин Сергей Серафимович* – аспирант кафедры «Информационные процессы и управление», ГОУ ВПО «ТГТУ».

Рецензент: *Коновалов Виктор Иванович* – доктор технических наук, профессор кафедры «Химическая инженерия», ГОУ ВПО «ТГТУ».
