

**А.В. СУВОРИН**, д-р техн. наук, доц.,  
ТИ ВНУ им. В. Даля, Северодонецк

## **МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ СОВМЕЩЕННОГО ПРОЦЕССА ХЕМОСОРБЦИИ ОКСИДОВ АЗОТА (II, IV) И ЭКСТРАКЦИИ МЕТАЛЛОВ ИЗ ОТРАБОТАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ**

В статье, на основании известных закономерностей химико-технологических процессов, представлен вывод математической модели совмещенного процесса хемосорбции оксидов азота (II, IV) и экстракции металлов в водный раствор из орошаемого абсорбентом стационарного слоя отработанного механически высокопрочного катализатора. Модель учитывает процессы взаимодействия оксидов азота и воды с образованием азотной кислоты, а также ее последующее взаимодействие с реакционно-способными компонентами отработанных катализаторов и экстракцию образовавшихся нитратов металлов в водный раствор.

**Ключевые слова:** отходящие газы, оксиды азота, отработанные катализаторы, хемосорбция, экстракция, совмещенный процесс, математическая модель.

**Введение.** Анализ способов получения традиционного катализаторного сырья показывает [1], что совместная утилизация отходящих нитрозных газов и отработанных катализаторов с получением товарных растворов нитратов металлов, позволяет до 87 % увеличить степень использования сырья и до 30 % снизить себестоимость катализаторов. Для проведения технологических расчетов совмещенных процессов подобного рода необходима математическая модель, позволяющая рассчитать изменение во времени компонентного состава трехфазной системы, подходы к разработке которой рассмотрены в данной статье.

**Вывод математической модели.** Для вывода математической модели совмещенного хемосорбционно-экстракционного процесса рассмотрим с использованием основных закономерностей, изложенных, например, в [2 – 4] колонный барботажный аппарат с орошаемой насадкой, часть компонентов которой химически взаимодействуют с жидкой фазой. Схема процесса для вывода математической модели представлена на рис. 1.

Площадь сечения  $F$  постоянна по высоте. Порозность слоя насадки –  $\varepsilon$ , газосодержание свободного от насадки объема –  $\varphi$ . Таким образом, площадь для прохода газа составит  $F \cdot \varepsilon \cdot \varphi$ , а площадь для прохода жидкости –  $F \cdot \varepsilon \cdot (1 - \varphi)$ . За начало координат выбран верх колонны.

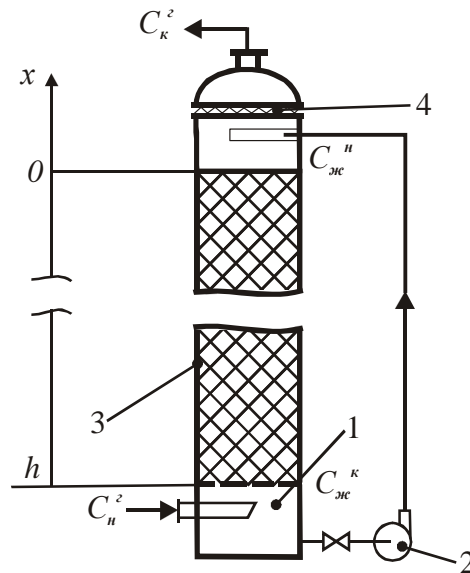


Рис. 1 – Схема установки к выводу математической модели: 1 – куб колонны; 2 – циркуляционный насос; 3 – орошаемая насадка, представленная гранулами отработанного катализатора; 4 – верх колонны с каплеотбойником.

При расходе жидкости  $V_{ж}$  [м<sup>3</sup>/час] плотность орошения составит  $U_{жс} = \frac{V_{ж}}{F \cdot \varepsilon \cdot (1 - \varphi)}$  [м/час], при расходе газа  $V_{г}$  [м<sup>3</sup>/час], соответственно,  $U_{гс} = \frac{V_{г}}{F \cdot \varepsilon \cdot (1 - \varphi)}$  [м/час]. В элементарном участке колонны, расположенном на расстоянии от  $\ell$  до  $\Delta\ell$  от верха содержание  $i$ -компонента среды составит:

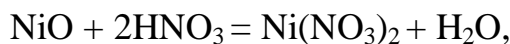
- в жидкой фазе –  $F \cdot \varepsilon \cdot (1 - \varphi) \cdot \Delta\ell \cdot C_i^ж$  [моль];
- в газовой фазе –  $F \cdot \varepsilon \cdot \varphi \cdot \Delta\ell \cdot C_i^г$  [моль];
- в твердой фазе –  $F \cdot \varepsilon \cdot (1 - \varphi) \cdot \rho_n \cdot \Delta\ell \cdot x_i$  [кг];

где:  $C_i^ж$  и  $C_i^г$  – концентрации компонента, соответственно, в жидкой и газовой фазе [моль/м<sup>3</sup>];  $x_i$  – концентрации компонента в твердой фазе [масс. доли];  $\rho_n$  – плотность монолита насадки [кг/м<sup>3</sup>].

За время  $\Delta\tau$  изменение содержания компонента  $m$  в рассматриваемом участке за счет всех происходящих процессов составит:

$$m = \left[ F \cdot \varepsilon \cdot (1 - \varphi) \cdot D_{жс} \cdot \frac{\partial C_i^ж}{\partial \ell} + F \cdot \varepsilon \cdot \varphi \cdot D_{гс} \cdot \frac{\partial C_i^{г\text{аз}}}{\partial \ell} + \frac{F \cdot \varepsilon \cdot (1 - \varphi) \cdot \Delta\ell}{M_i} \cdot \rho_n \cdot \frac{\partial x_i}{\partial \tau} \right] \cdot \Delta\tau$$

Это общее математическое описание конкретизируется в данном случае к экстракции  $Ni(II)$  из отработанного катализатора типа ГИАП-3-6Н. Скорость взаимодействия, например, оксида никеля в твердой фазе с азотной кислотой по реакции



определяется кинетическим уравнением, выведенном [5] для случая растворения твердых тел по принципу "сжимающейся сферы" при наличии химической реакции 1-го порядка:

$$\omega_1 = \frac{d\alpha}{d\tau} = 3k'(1-\alpha)^{2/3}, \quad (1)$$

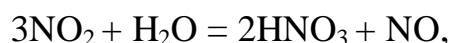
где  $\alpha$  – степень извлечения  $Ni(II)$ , [доли единицу];  $k'$  – константа скорости, зависящая от начального размера гранул и концентрации  $HNO_3$  в растворе.

При постоянной по высоте и во времени концентрации  $HNO_3$  уравнение (1) интегрируется:

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = k'\tau, \quad (2)$$

что позволяет рассчитать время  $\tau$ , необходимое для достижения требуемой степени извлечения. В соответствии с проведенными исследованиями, при  $T = 20 \div 45$  °С,  $C_{NOx}^{нач} = 0,1 \div 1$  об. % и размере гранул катализатора  $16 \times 16$  мм (ГИАП-3-6Н),  $k' = 0,016$  час<sup>-1</sup>.

Относительное постоянство концентрации  $HNO_3$  в рассматриваемой модели, может быть обеспечено только по высоте за счет интенсивной циркуляции орошаемой жидкости, а по времени эта концентрация будет непрерывно нарастать. Азотная кислота образуется при взаимодействии  $NO_2$  с водой по реакции:



скорость которой  $\left[ \frac{\text{моль}}{\text{м}^2 \cdot \text{час}} \right]$ , отнесенная к единице поверхности раздела газ-жидкость определяется уравнением [6]:

$$U_{\text{NO}_2} = b \cdot C_{\text{N}_2\text{O}_4} = b \cdot K \cdot C_{\text{NO}_2}^2, \quad (3)$$

где  $K$  – константа равновесия, равная отношению  $C_{\text{N}_2\text{O}_4} : C_{\text{NO}_2}^2$ ;  $b$  – коэффициент, составляющий  $1,2 \div 4,8$  м/час при  $25$  °С и  $6 \div 9$  м/час при  $45$  °С и числе Рейнольдса в пределах  $1200 \div 3000$  для газа и  $100 \div 600$  для жидкости [6].

Распределение концентрации кислоты по высоте определяется из балансового уравнения:

$$\frac{\partial C_{\text{HNO}_3}}{\partial \tau} + U_{\text{ж}} \frac{\partial C_{\text{HNO}_3}}{\partial h} + 2\omega_1 \cdot \frac{\gamma_1}{1 - \varepsilon} - 2\omega_2 \cdot S_{\text{уд.}} = 0 \quad (4)$$

где  $U_{\text{ж}} = \frac{V_{\text{ж}}}{F}$  – плотность орошения насадки за счет циркуляции жидкости с расходом  $V_{\text{ж}}$  при площади сечения аппарата  $F$ ;  $\gamma_1$  – насыпная плотность насадки  $\left[ \frac{\text{кг}}{\text{м}^3} \right]$ ;  $\varepsilon$  – порозность засыпки насадки;  $S_{\text{уд.}}$  – удельная поверхность раздела фаз газ-жидкость, отнесенная к единице объема аппарата  $\left[ \frac{\text{м}^2}{\text{м}^3} \right]$ .

Начальное условие уравнения (5)  $\tau = 0$ ;  $C_{\text{HNO}_3} = C_0$ . Граничное условие определяется из условия циркуляции:

$$C_{\text{HNO}_3}^0(\tau) = C_{\text{HNO}_3}^{\text{H}}(\tau - \Delta\tau), \quad (5)$$

где  $\Delta\tau$  – время задержки жидкости в колонне;  $\Delta\tau = \frac{V_{\text{апп}}}{V_{\text{ж}}}$ , "0" и "H" – верхние индексы, относящиеся к верху и низу колонны.

Скорость образования азотной кислоты по уравнению (3) зависит от парциального давления  $\text{NO}_2$ , которое определяется из балансового уравнения:

$$\frac{\partial P_{\text{NO}_2}}{\partial \tau} - U_{\text{г}} \cdot \frac{\partial P_{\text{NO}_2}}{\partial h} + (\omega_2 - \omega_3) \cdot S_{\text{уд.}} \cdot R \cdot T = 0 \quad (6)$$

где  $\omega_3$  – скорость реакции  $\text{NO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{NO}_2$ , определяющаяся уравнением:

$$-\frac{dC_{\text{NO}}}{d\tau} = \frac{dC_{\text{NO}_2}}{d\tau} = k \cdot C_{\text{NO}}^2 \cdot C_{\text{O}_2}$$

Аналогично, парциальное давление NO определяется из уравнения:

$$\frac{\partial P_{\text{NO}}}{\partial \tau} - U_{\text{газ}} \cdot \frac{\partial P_{\text{NO}}}{\partial h} + (\omega_3 - \omega_2) \cdot S_{\text{уд.}} \cdot R \cdot T = 0 \quad (7)$$

Парциальное давление кислорода можно считать постоянным, поскольку  $C_{\text{NO}_x}^{\text{нач}} = 0,1 \div 1$  об. %. Знак " - " перед произведением  $U_{\text{г}} \cdot \frac{\partial P_{\text{NO}_2}}{\partial h}$  в уравнении (6) обусловлен режимом противотока в рассматриваемой системе, а также выбором за начало координат верха колонны. Начальные условия для уравнений (4) и (6):  $\tau = 0$ ;  $P_{\text{NO}_2} = P_{\text{NO}_2}^0$ ;  $P_{\text{NO}} = P_{\text{NO}}^0$ . Граничное условие:  $h = H$ ;  $P_{\text{NO}_2} = P_{\text{NO}_2}^0$ ;  $P_{\text{NO}} = P_{\text{NO}}^0$  ( $P_{\text{NO}_2}^0$  и  $P_{\text{NO}}^0$  – концентрация оксидов азота во входном газе). Принципиально, в качестве критерия для оценки граничного условия по конечной концентрации оксидов азота, может быть использовано уравнение:

$$C_{\text{вых.}} = C_{\text{вх.}} \left( 0,156 + 1,173 \cdot 10^{-3} C_{\text{Ni}} \right),$$

выведенное по результатам испытаний опытно-промышленной установки и отражающее зависимость конечной концентрации оксидов азота от их начальной концентрации и концентрации нитрата никеля в абсорбенте [7].

В составлении уравнений теплового баланса нет необходимости, поскольку, исходя из результатов испытаний на укрупненной лабораторной установке, за 80 часов непрерывного проведения процесса и достижения степени извлечения никеля из катализатора  $\approx 87$  масс. %, превышение температуры циркулирующего абсорбента составило всего  $\Delta T = 10 \div 12$  °C, следовательно, процесс можно считать изотермическим.

### **Выводы.**

Таким образом, предложенное математическое описание совмещенного процесса хемосорбции оксидов азота (II, IV) и экстракции металлов в водный раствор позволяет рассчитать концентрации компонентов системы в

любой момент времени или время, необходимое для достижения заданной степени превращения веществ.

В настоящее время для решения математической модели процесса, представленной системой уравнений (2) ÷ (7) разрабатывается специальное программное обеспечение.

**Список литературы:** 1. *Суворин А.В.* Катализаторные производства с позиции безотходности и комплексного использования сырья / *А.В. Суворин* // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2003. – № 4. – С. 12 – 16. 2. *Кафаров В.В.* Математическое моделирование основных процессов химических производств: учебное пособие для вузов / *В.В. Кафаров, М.Б. Глебов*. – М.: Высшая школа, 1991. – 400 с. 3. *Бондарь А.Г.* Математическое моделирование в химической технологии / *А.Г. Бондарь*. – М.: Высшая школа, 1973. – 280 с. 4. *Холодов В.А.* Математическое моделирование и оптимизация химико-технологических процессов. / [*В.А. Холодов, В.П. Дьяконов, Е.Н. Иванова, А.С. Кирьянова*]. – Л.: Химия, 2005. – 480 с. 5. *Видгорчик Е.М.* Математическое моделирование непрерывных процессов растворения / *Е.М. Видгорчик, А.Б. Шейнин*. – Л.: Химия, 1971. – 248 с. 6. *Атрощенко В.И.* Технология азотной кислоты / *В.И. Атрощенко, С.И. Каргин*. – [3-е изд., доп. и перераб.]. – М.: Химия, 1970. – 496 с. 7. *Суворин А.В.* Хемосорбционно-экстракционный процесс. Влияние накопления нитрата никеля в абсорбенте на степень улавливания оксидов азота / *А.В. Суворин, А.Д. Доценко, В.М. Закотьянский* // Вісник Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля. – 2007. – № 11 (117). – Ч. 2. – 2007. – С. 211 – 215.

**Bibliography (transliterated):** 1. *Suvorin A.V.* Katalizatornye proizvodstva s pozicii bezothodnosti i kompleksnogo ispol'zovanija syr'ja (Catalyst production from the position of non-waste and complex use of raw materials) / *A.V. Suvorin* // Ecotechnologii i resursoberezenie – 2003. – № 4. – P. 12 – 16. (in Russian). 2. *Kafarov V.V.* Matematicheskoe modelirovanie osnovnyh processov himicheskikh proizvodstv: uchebnoe posobie dlja vuzov (Mathematical design of basic processes of chemical productions: train aid for the institutes of higher) / *V.V. Kafarov, M.B. Glebov*. – Moscow: Vyschaya Shkola, 1991. – 400 p. (in Russian). 3. *Bondar' A.G.* Matematicheskoe modelirovanie v himicheskoi tehnologii (Mathematical design is in chemical technology) / *A.G. Bondar'*. – Moscow: Vyschaya Shkola, 1973. – 280 p. (in Russian). 4. *Holodov V.A.* Matematicheskoe modelirovanie i optimizacija himiko-tehnologicheskikh processov (Mathematical design and optimization of chemical-technological processes) / [*V.A. Holodov, V.P. D'jakonov, E.N. Ivanova, A.S. Kir'janova*]. – Leningrad: Himija, 2005. – 480 p. (in Russian). 5. *Vidgorchik E.M.* Matematicheskoe modelirovanie nepreryvnyh processov rastvorenija (Mathematical design of continuous processes of dissolution) / *E.M. Vidgorchik, A.B. Shejnin*. – Leningrad: Himija, 1971. – 248 p. (in Russian). 6. *Atroshhenko V.I.* Tehnologija azotnoj kisloty (Technology of nitric acid) / *V.I. Atroshhenko, S.I. Kargin*. – Moscow: Himija, 1970. – 496 p. (in Russian). 7. *Suvorin A.V.* Hemosorbcionno-jekstrakcionnyj process. Vlijanie nakoplenija nitrata nikelja v absorbente na steepen' ulavlivanija oksidov azota (Chemisorbtion-extraction process. Vlijanie nakoplenija nitrata nikelja v absorbente na steepen' ulavlivanija oksidov azota) / *A.V. Suvorin, A.D. Docenko, V.M. Zakotjanskij* // Visnik Shidnoukraїns'kogo nacional'nogo universitetu imeni Volodimira Dalja. – Lugans'k: SNU im. V. Dalja. – 2007. – № 11(117). – Ch. 2. – 2007. – P. 211 – 215. (in Russian).

*Надійшла (Received) 08.10.14*