

УДК 519.63

DOI: 10.46548/21vek-2022-1157-0003

## МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ CO<sub>2</sub> И ПРОДУКТОВ СГОРАНИЯ ДВС

©2022

**Зеленков Геннадий Анатольевич**, доктор физико-математических наук, профессор,  
начальник кафедры «Высшая математика и физика»

**Данцевич Игорь Михайлович**, кандидат технических наук, доцент

**Мышкина Алена Николаевна**, аспирант

*Государственный морской университет им. Адмирала Ф.Ф. Ушакова*

*(353924, Россия, Новороссийск, пр-т Ленина, 93,*

*e-mails: mathshell@mail.ru, dantsevich65@mail.ru, alena--n@mail.ru)*

**Аннотация.** Одна из основных экологических проблем флота – загрязнение атмосферы выбросами с отработавшими газами судовых дизельных двигателей. Отработавшие газы дизелей содержат большое количество токсичных веществ, основные из которых: оксиды азота NO<sub>x</sub>, оксиды серы SO<sub>x</sub>, оксиды углерода CO<sub>x</sub>, альдегиды, углеводороды, сажа. А что касается методов внешнего (на выпуске) снижения уровня выбросов, то здесь необходима нейтрализация продуктов сгорания, что позволяет с высокой степенью эффективности удалить токсичные вещества из отработавших газов и уложиться в нормы международных экологических требований. Использование смешанных (бинарных) растворов солей позволяет изменять энергию гидратации данного раствора, определяющую свойства раствора солей. С помощью экспериментальных методов можно сделать вывод о структуре бинарного растворителя. На основании теоретических знаний рассчитываются основные физические свойства бинарных растворов солей, а именно: вязкость, диэлектрическая проницаемость, плотность и др. Теоретический расчет свойств бинарных смесей определенного состава может быть осуществлен лишь в том случае, если все химические формы, стехиометрия, константа равновесия процесса имеют достаточную определенность. Сведения о жидкой системе в источниках встречаются редко. Поэтому параметры свойств смешанных растворов такие как: диэлектрическая проницаемость, вязкость, плотность и др., находится экспериментально. Настоящая работа посвящена экспериментальному исследованию по оценке эффективности применения жидкостных нейтрализаторов для снижения основного компонентного состава отработавших газов двигателя внутреннего сгорания.

**Ключевые слова:** нейтрализация, оксид азота, оксид серы, оксид углерода, отработавший газ, скруббер-охладитель, математическая модель, бинарный раствор.

## MATHEMATICAL MODEL OF NEUTRALIZATION OF CO<sub>2</sub> AND ICE COMBUSTION PRODUCTS

©2022

**Zelenkov Gennady Anatolyevich**, doctor of physical and mathematical sciences, professor,  
head of the department of Higher Mathematics and Physics

**Dantsevich Igor Mikhailovich**, candidate of technical sciences, associate professor

**Myshkina Alena Nikolaevna**, postgraduate student

*State Maritime University named after Admiral F.F. Ushakov*

*(353924, Russia, Novorossiysk, Lenin Ave., 93,*

*e-mails: mathshell@mail.ru, dantsevich65@mail.ru, alena--n@mail.ru)*

**Abstract.** One of the main environmental problems of the fleet is atmospheric pollution with exhaust gases from marine diesel engines. The exhaust gases of diesel engines contain a large amount of toxic substances, the main of which are: nitrogen oxides NO<sub>x</sub>, sulfur oxides SO<sub>x</sub>, carbon oxides CO<sub>x</sub>, aldehydes, hydrocarbons, soot. As for the methods of external (at the outlet) reduction of emissions, here it is necessary to neutralize the products of combustion, which makes it possible to remove toxic substances from exhaust gases with a high degree of efficiency and meet the standards of international environmental requirements. The use of mixed (binary) salt solutions makes it possible to change the hydration energy of a given solution, which determines the properties of the salt solution. Using experimental methods, one can draw a conclusion about the structure of a binary solvent. Based on theoretical knowledge, the main physical properties of binary salt solutions are calculated, namely: viscosity, dielectric constant, density, etc. A theoretical calculation of the properties of binary mixtures of a certain composition can be carried out only if all chemical forms, stoichiometry, and the equilibrium constant of the process have sufficient certainty. Information about the liquid system in the sources is rare. Therefore, the parameters of the properties of mixed solutions, such as: permittivity, viscosity, density, etc., are found experimentally. This work is devoted to an experimental study to evaluate the effectiveness of the use of liquid neutralizers to reduce the main component composition of the exhaust gases of an internal combustion engine.

**Keywords:** neutralization, nitrogen oxide, sulfur oxide, carbon monoxide, exhaust gas, scrubber-cooler, mathematical model, binary solution.

**Введение.** Смесь воды и гидроксида натрия – хорошо изученный растворитель. Данный раствор относится к классу бинарных смесей воды и неорганических растворителей [1]. Этот раствор является важным для химической технологии, так как такие свойства как: вязкость, диэлектрическая проницаемость, мольный объем, плотность и т.д. могут широко меняться в зависимости от соотношения компонентов, а в системе вода-*NaOH* эти компоненты смешиваются при стандартных условиях неограниченное количество раз [2].

Физико-химические свойства растворов электролитов приводят к взаимодействию между растворенными ионами и растворителем, где под действием растворителя совершается распад электролитов на ионы. Данный процесс называется электролитической диссоциацией. Это понятие ввел шведский ученый Сванте Аррениус. От концентрации ионов качественно зависит такой параметр как: константа диссоциации. Чем больше ионов в полученном растворе, тем больше значение константы диссоциации.

Константу диссоциации можно записать в следующем виде [3]:

$$K = \frac{[A^x]^\alpha [B^y]^\beta}{[AB]^\gamma} \quad (1.1)$$

А для бинарного электролита формула (1.1) будет выглядеть так [4]:

$$K = \frac{[A^x][B^y]}{[AB]} \quad (1.2)$$

**Целью** статьи является описать процесс нейтрализации продуктов сгорания дифференциальным уравнением, а также построить математическую модель зависимостей теплопроводности растворов солей от температуры, что позволит создать автоматическую систему управления, где температура технологических газов на выходе скруббера – регулируемый параметр процесса:

$$\lambda(T, N) = \frac{d\lambda}{dt}, \quad (1.3)$$

где  $T$  – температура электролита в скруббере,  $N$  – концентрация солей,  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности.

В скрубберах с закрытым контуром система работает в замкнутом цикле, т.е. промывочная вода циркулирует внутри скруббера. Отработавший газ поступает в скруббер, где распыляется пресная вода, смешанная с каустической содой *NaOH*. Оксиды серы, содержащиеся в отработавших газах, вступают во взаимодействие с этой смесью и таким образом нейтрализуются [5].

Таблица 1 – Показатели работы системы нейтрализации [6]

Эффективность очистки, %	SO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	NO <sub>x</sub>
	99	77	66
Качество промывочной воды	pH	Температура	Замутненность
	6,7	32	8,7

Процесс нейтрализации CO<sub>2</sub> можно описать дифференциальным уравнением растворимости. Твердая фаза будет содержать кристаллизационную воду и находится в равновесии с раствором соль-вода. В твер-

дой фазе находится гидрат соли, который имеет следующий состав:  $A^*rH_2O$  [7];

Исходя из этого следует следующее условие:

$$\omega'_1 = \omega_1 \div r\omega_0, \quad (1.4)$$

где  $\omega$  – химический потенциал твердого гидранта,  $\omega_1$  и  $\omega_0$  – химические потенциалы соли в водном растворе,  $r$  – мольная доля соли в растворе.  $\omega_1$  зависит только от давления и температуры, что и является постоянным. Поэтому, продифференцировав, мы получаем следующее:

$$d\omega_1 + dr\omega_0 = 0 \quad (1.5)$$

В качестве независимых переменных выберем  $\omega_1$  и  $y_1$ , где  $y_1$  – мольная доля воды в растворе, тогда:

$$\frac{\partial \omega_1}{\partial y_1} * dy_1 + \frac{\partial \omega_1}{\partial \omega_0} * d\omega_0 + r d\omega_0 = 0 \quad (1.6)$$

$$\frac{d\omega_0}{dy_1} = - \frac{\frac{\partial \omega_0}{\partial y_1}}{r + \frac{\partial \omega_1}{\partial \omega_0}} \quad (1.7)$$

И это является искомым дифференциальным уравнением.

Рассмотрим твердый раствор гидратов  $A^*rH_2O$  и  $B^*rH_2O$  и запишем для него условие равновесия

$$\omega'_1 = \omega_1 + r\omega_0 \quad (1.8)$$

$$\omega'_2 = \omega_2 + r\omega_0$$

$\omega'_1$  и  $\omega'_2$  – химические потенциалы гидратов  $A^*rH_2O$  и  $B^*rH_2O$  в твердом растворе;  $\omega_1$ ,  $\omega_2$ ,  $\omega_0$  – химические потенциалы соли.

Температура и давление постоянны, поэтому  $\omega'_1$  и  $\omega'_2$  зависят только от состава твердого раствора. Продифференцировав условие равновесия, получим следующее:

$$d\omega'_1 = d\omega_1 + dr\omega_0 \quad (1.9)$$

$$d\omega'_2 = d\omega_2 + dr\omega_0$$

Мольные доли гидратов  $A^*rH_2O$  и  $B^*rH_2O$  в твердом растворе –  $x_1$  и  $x_2$ . Независимая переменная для твердой фазы –  $x_1$ , а для жидкой –  $\omega_0$  и  $y_1$ .

Уравнениям (1.9) придаем следующий вид:

$$\frac{\partial \omega'_1}{\partial x_1} * dx_1 = \frac{\partial \omega_1}{\partial y_1} * dy_1 + \left(r + \frac{\partial \omega_1}{\partial \omega_0}\right) d\omega_0;$$

$$\frac{\partial \omega'_2}{\partial x_1} * dx_1 = \frac{\partial \omega_2}{\partial y_1} * dy_1 + \left(r + \frac{\partial \omega_2}{\partial \omega_0}\right) d\omega_0. \quad (1.10)$$

Для твердой фазы запишем уравнение Гиббса – Дюгема [8]:

$$x_1 \frac{\partial \omega'_1}{\partial x_1} + x_2 \frac{\partial \omega'_2}{\partial x_2} = 0. \quad (1.11)$$

Умножив первое уравнение в (1.10) на  $x_1$ , а второе на  $x_2$  и затем их сложим, учитывая (1.11) и условие  $x_1 + x_2 = 1$ , находим:

$$\left(x_1 \frac{\partial \omega_1}{\partial y_1} + x_2 \frac{\partial \omega_2}{\partial y_1}\right) dy_1 + \left(r + x_1 \frac{\partial \omega_1}{\partial \omega_0} + x_2 \frac{\partial \omega_2}{\partial \omega_0}\right) d\omega_0 = 0 \quad (1.12)$$

Поскольку:

$$y_1 \frac{\partial \omega_1}{\partial y_1} + y_2 \frac{\partial \omega_2}{\partial y_2} = 0, \quad (1.13)$$

Из (1.12) следует:

$$\left(x_1 - x_2 \frac{y_1}{y_2}\right) \frac{\partial \omega_1}{\partial y_1} + \left(r + x_1 \frac{\partial \omega_1}{\partial \omega_0} + x_2 \frac{\partial \omega_2}{\partial \omega_0}\right) * \frac{d\omega_0}{dy_1} = 0, \quad (1.14)$$

Т.к.  $x_1 - x_2 \frac{y_1}{y_2} = \frac{x_1 y_2 - x_2 y_1}{y_2} = \frac{x_1 - y_1}{y_2}$ , то уравнению (1.14) придаем вид

$$\frac{d\omega_0}{dy_1} = \frac{y_1 - x_1}{y_2} * \frac{\frac{\partial \omega_1}{\partial y_1}}{r + y_1 \frac{\partial \omega_1}{\partial \omega_0} + x_2 \frac{\partial \omega_2}{\partial \omega_0}} \quad (1.15)$$

что и является искомым дифференциальным уравнением [9].

Рассмотрим альтернативный вариант процесса нейтрализации CO<sub>2</sub> дифференциальным уравнением растворимости.

Если в твердой фазе находится соединение  $A\bar{B}_q \cdot rH_2O$ , то условием равновесия будет являться следующее:

$$\omega'_7 = \tau\omega_1 + q\omega_2 + r\omega_0, \quad (1.16)$$

где  $\omega'_7$  – химический потенциал твердого соединения  $A\bar{B}_q \cdot rH_2O$ . Он зависит только от температуры и давления. Поэтому продифференцировав (1.16), мы получаем следующее:

$$\tau d\omega_1 + q d\omega_2 + r d\omega_0 = 0, \quad (1.17)$$

где  $\tau$  – коэффициент температуры.

Выбрав независимые переменные для водного раствора  $\omega_1$  и  $y_1$ , уравнение (1.17) примет вид:

$$\left(\tau \frac{\partial \omega_1}{\partial y_1} dy_1 + \tau \frac{\partial \omega_2}{\partial \omega_0} d\omega_0 + q \frac{\partial \omega_2}{\partial y_1} dy_1 + q \frac{\partial \omega_2}{\partial \omega_0} d\omega_0 + r d\omega_0 = 0 \quad (1.18)$$

Используя уравнение (1.13), исключаем из уравнения (1.18), проводя преобразование, получаем:

$$\frac{d\omega_0}{dy_1} = \frac{q y_1 - \tau y_2}{y_2} * \frac{\frac{\partial \omega_1}{\partial y_1}}{r + \tau \frac{\partial \omega_1}{\partial \omega_0} + q \frac{\partial \omega_2}{\partial \omega_0}}, \quad (1.19)$$

что и является искомым дифференциальным уравнением [10].

Численное моделирование зависимостей теплопроводности растворов солей от температуры. Экспериментальные данные по теплопроводности бинарных растворов солей хорошо лежат на одной общей кривой (рис. 1). Эта зависимость описывается уравнением параболического типа

Таблица 2 – Расчетные значения коэффициента теплопроводности водных растворов системы NaCl-CaCl<sub>2</sub>-NaOH и сравнение их с экспериментальными данными  $\lambda_{расч} \cdot 10^3, \text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$  [13]

Т, К	3% NaCl + 1% CaCl <sub>2</sub> + 1% KCl + H <sub>2</sub> O			9% NaCl + 3% CaCl <sub>2</sub> + 3% KCl + H <sub>2</sub> O		12% NaCl + 4% CaCl <sub>2</sub> + 4% KCl + H <sub>2</sub> O	
	$\lambda_{расч}$	$\Delta, \%$		$\lambda_{расч}$	$\Delta, \%$	$\lambda_{расч}$	$\Delta, \%$
303,16	611	0		603	0	599	0
323,17	636	-0,31		627	-0,48	623	-0,32
353,19	662	-0,31		653	-0,31	649	-0,31
373,16	673	0		664	0	660	0
393,17	679	0,15		670	0,15	665	0,15
423,22	677	0		667	-0,15	663	0
453,14	670	0		661	0	657	0
473,20	660	0,15		652	0,31	647	0,15
498,18	642	0,31		633	0,16	629	0,32
523,17	616	0		608	0	604	0
548,21	584	-0,17		576	-0,35	572	-0,35
573,23	544	0		537	0	533	0

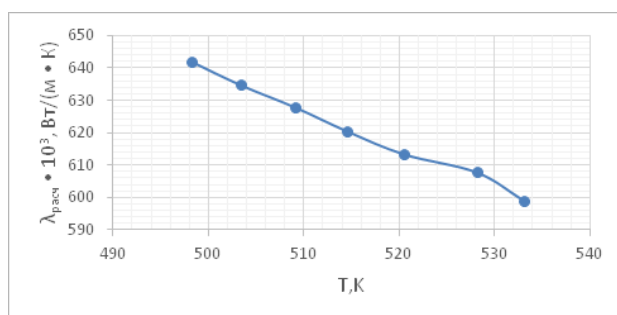


Рисунок 2 – График теплопроводности бинарных растворов солей

$$\lambda = \lambda_0(A + B\tau + C\tau^2), \quad (1.20)$$

где  $\tau = T/T_0$ ,  $T$  – температура на выходе,  $T_0$  – температура на входе;  $A, B, C$  – коэффициенты, зависящие от температуры и природы электролита [11,12].

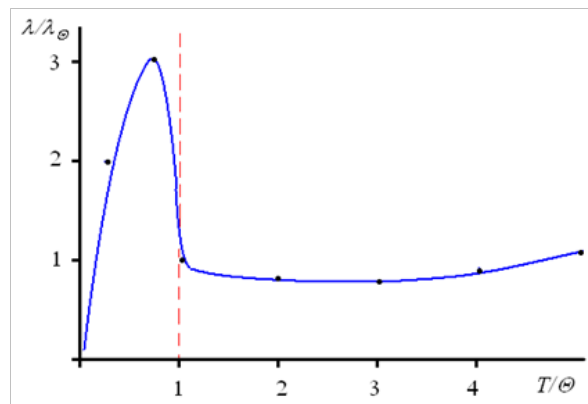


Рисунок 1 – Обобщенная зависимость коэффициента теплопроводности водных растворов электролитов от температуры

Результаты расчетов, выполненных по формуле (1.20), для водных растворов системы NaCl-CaCl<sub>2</sub>-NaOH приведены в таблице 2.

На основании расчетных значений коэффициента теплопроводности водных растворов электролитов, можно построить график теплопроводности бинарных растворов электролитов, который показывает насколько изменяется температура в зависимости от коэффициента теплопроводности любого бинарного или многокомпонентного раствора при различных концентрациях электролита (рис. 2).

**Заключение.** В ходе исследования, выявлена температурная зависимость коэффициента теплопроводности раствора электролитов. Расчетные и экспериментальные данные по теплопроводности водных растворов системы  $NaCl-CaCl_2-NaOH$  хорошо согласуются, максимальное расхождение в интервале температур 303...573 К составляет 0,48%. Построенная математическая модель нейтрализации CO<sub>2</sub> и продуктов сгорания позволит повысить эффективность нейтрализации отработавших газов двигателя внутреннего сгорания. Применяя эту математическую модель, такой подход максимально позволит нейтрализовать продукты сгорания, при этом укоряя процесс окисления отработавших газов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Магомедов, У.Б. Теплопроводность водных растворов солей при высоких параметрах // Геотермия. Геологические и теплофизические задачи. Махачкала: Изд-во ДНЦ РАН, 1992. С. 168–187.
2. Сафронов, Г.А., Косолап, Ю.Г., Расторгуев Ю.Л. Экспериментальное исследование коэффициента теплопроводности бинарных растворов электролитов. М.: Деп. ВИНТИ. № 4262-В 90 26.07.90. 1990. 28 с.
3. Арфьев, Н.Н. Теплопроводность водных растворов натриевых солей. Дис...канд. техн. наук.- Нижний Новгород, 2019.- 112 с.
4. Косолап, Ю.Г. Теплопроводность смешанных растворов электролитов. Дис...канд. техн. наук.- Баку, 1990.- 194 с.
5. Мищенко, П.А. Скруббер с пенным аппаратом для очистки отработавших газов судовых дизелей. Физико-математическая модель расчета пенного аппарата / П.А. Мищенко, О.В. Соляков, С.В. Титов // Научные проблемы транспорта Сибири и Дальнего Востока. – 2017. - № 3-4. – С. 195-171
6. Соляков, О.В. Перспективы применения скрубберов для очистки отработавших газов судовых дизелей от оксидов серы. / О.В. Соляков, В.Н. Окунев // XVII Международный экологический форум «День Балтийского моря», Санкт – Петербург, 22-23 марта 2016 г. – СПб.: ООО «Свое издательство», 2016. – С. 163-165
7. Киргинцев, А.Н. Очерки о термодинамике смешанных водно-солевых систем. -Новосибирск: Наука, 1976. 200 с.
8. Зенин, Г.С. Химическая термодинамика. – СПб.: СЗПИ, 2009. 118 с.
9. Михайлов В.Б. Численно-аналитические методы решения сверхжестких дифференциально-алгебраических систем уравнений – СПб: Наука, 2015. 235 с.
10. Зарипов, Д.А. Физико-химические и термодинамические свойства смесей водных растворов H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> или этиленгликоля с магнитным наполнителем в зависимости от температуры, давления, внешнего магнитного поля и кинетика их разложения. Дис...канд. техн. наук.- Барнаул, 2015.- 120 с.
11. Эльдаров, В.С., Вахабов И.И., Бабаева С.Ш. и др. Анализ работ по теплопроводности многокомпонентных водных растворов солей // Изв. вузов. Нефть и газ. 1992. № 9-10. С. 59–62
12. Ким, О.Дж. Теория автоматического регулирования [Текст]: т. 2 / О.Дж. Ким; [пер. с англ.]. – М.: Физматлит, 2007.
13. Григорьев Е.Б., Григорьев Б.А. Таблицы рекомендуемых справочных данных. Теплопроводность смешанных водных растворов солей лантаноидов в диапазонах температур 290...470 К и давлениях 0,1...100 МПа. РСД ГСССД Р № 464, Деп. во ВНИИЦСМВ 21.10.2002 г. № 800-ООКК Госстандарта РФ, 2008.- 20 с.

*Статья поступила в редакцию 11.02.2022*

*Статья принята к публикации 10.03.2022*