

## ОПТИМИЗАЦИЯ ИЗОТЕРМИЧЕСКОГО МУЛЬТИАДСОРБЕНТНОГО ПРОЦЕССА АДСОРБЦИИ ЗАГРЯЗНИТЕЛЯ ЖИДКОСТИ ПО МОДЕЛИ ДУБИНИНА-РАДУШКЕВИЧА

Ф.Г. Агаев, Х.Г. Асадов, Б.Р. Джаббарлы

*Национальное Аэрокосмическое Агентство*

Поступила в редакцию 20.04.2023 г.

**Аннотация.** В статье проанализирован вопрос об оптимизации изотермической адсорбции загрязнителя жидкости с применением модели Дубинина-Радушкевича на базе предложенной концепции мультиадсорбентного изотермического процесса. Хорошо известно, что модель изотермы Дубинина-Радушкевича в основном используется для излучения механизма адсорбции на пористых адсорбентах при нормальном распределении энергии на гетерогенной поверхности. Эта модель удачно отображает процессы адсорбции при использовании растворителя при средних концентрациях загрязнителя. При этом константы  $q_m$  и  $\beta$  этой модели могут быть определены графоаналитически, а такие показатели как  $q_m$  и  $E$  являются характеристиками адсорбента и следовательно, адсорбент в целях оптимизации некоторого процесса адсорбции может быть выбран по этим показателям. В статье исследуются экстремальные свойства модели Дубинина-Радушкевича применительно к процессу мультиадсорбентной сорбции адсорбата из загрязненной жидкости. В качестве основы построена дискретная математическая модель мультиадсорбентного процесса. В целях исследования экстремальных свойств модели с применением вариационного принципа оптимизации осуществлен условный переход на аппроксимирующую непрерывную модель процесса. При этом используется схема оптимизации изоморфно-голономных систем. Физическим аналогом построенной математической модели является многокюветное устройство очистки жидкости. Определено, что в предлагаемом многокюветном устройстве очистки жидкостей при наличии между указанными показателями взаимосвязи в виде  $E = C_1 \cdot \sqrt[3]{q_m}$ ;  $C_1 = const$  возможен оптимальный режим реализации мультиадсорбционного процесса. Проведенный анализ построенной математической модели сорбции показал, что при выполнении соответствующего условия процесс сорбции может дать максимальный эффект. Техническая реализация предлагаемого многоадсорбентного процесса предполагает использование многокюветного устройства, в  $i$ -м из которых применяется адсорбент с показателем  $q_{m,i}$ . Адсорбат по кюветам распределяется равномерно. Теоретически показано, что максимальный эффект адсорбции будет получен в том случае, если в выбранных адсорбентах увеличение  $q_m$  (адсорбционная емкость при насыщении адсорбента (мг/г)); будет сопровождаться ростом величины  $E$  (кажущейся энергии адсорбции).

**Ключевые слова:** оптимизация, адсорбция, загрязнение, жидкость, очистка

Хорошо известно, что в настоящее время для моделирования различных процессов адсорбции используются уравнения равновесия Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина-Радушкевича [1-5].

Настоящая статья посвящена вопросам оптимального выбора адсорбентов в процессе многоадсорбентного адсорбционного удаления загрязнений из жидкости с использованием модели изотермы Дубинина-Радушкевича. Хорошо известно, что модель изотермы Дубинина-Радушкевича в основном используется для излучения

механизма адсорбции на пористых адсорбентах при нормальном распределении энергии на гетерогенной поверхности [6-10]. Эта модель удачно отображает процессы адсорбции при использовании растворителя при средних концентрациях загрязнителя. Основные уравнения этой модели следующие [11]:

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (1)$$

$$\varepsilon = R_0 T \cdot \ln \left( \frac{C_s}{C_e} \right) \quad (2)$$

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (3)$$

где:  $q_e$  – количество адсорбата в адсорбенте в равновесном состоянии (мг/г);  $\beta$  – постоянная изотермы Дубинина-Радушкевича ( $\text{mol}^2/\text{kJ}^2$ ); ( $\beta$  определяет свободную энергию сорбции моль сорбата;  $q_m$  – адсорбционная емкость при насыщении адсорбента (мг/г);  $\varepsilon$  – константа Дубинина-Радушкевича, характеризующая степень сорбции адсорбата на поверхность сорбента;  $R_0$  – газовая постоянная, равная 8.314 Дж/моль·К;  $T$  – абсолютная температура (К);  $C_s$  – концентрация растворенного вещества в адсорбционном слое при равновесии;  $C_e$  – концентрация растворенного вещества в растворе (мг/дм<sup>3</sup>) в равновесном состоянии;  $E$  – кажущаяся энергия адсорбции.

Уравнение (1) может быть преобразовано в экспоненциальную форму записи

$$q_e = q_m \cdot \exp(-\beta \varepsilon^2) \quad (4)$$

С учетом (3) и (4) также получим

$$q_e = q_m \cdot \exp\left(-\frac{\varepsilon^2}{2E^2}\right) \quad (5)$$

Следует отметить, что  $q_m$ ,  $\beta$  и  $E$  являются константами модели изотермы Дубинина-Радушкевича. При этом, как отмечается в работе [12-15], константы  $q_m$  и  $\beta$  могут быть определены графоаналитически, с использованием уравнения (1). Из вышеизложенного ясно, что такие показатели как  $q_m$  и  $E$  являются характеристиками адсорбента и следовательно, адсорбент в целях оптимизации некоторого процесса адсорбции может быть выбран по этим показателям. Соответствующие данные, можно найти, например, в работах [12, 16-17].

Далее в настоящей статье исследуется экстремальные свойства модели Дубинина-Радушкевича применительно к процессу мультиадсорбентной сорбции адсорбата из загрязненной жидкости.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рассмотрим мультиадсорбентный процесс сорбции адсорбата с загрязненной жидкости. Процесс адсорбции моделируется изотермой Дубинина-Радушкевича следующим образом. Оптимизация процесса осуществляется по схеме оптимизации изоморфно-голономных систем, подробно описанных в [18-19]. Допустим, что для осуществления мультиадсорбционного процесса выбрана группа адсорбентов, показатель  $q_m$  в которых образует упорядоченное множество

$$Q = \{q_{m,i}\} \quad (6)$$

где  $q_{m,i} = q_{m,i-1} + \Delta q_m$ ;  $i = \overline{1, n}$ ;  $\Delta q_m = \text{const}$ ;  $n$  – количество адсорбентов. Далее вводим на рассмотрение модельную функцию выбора постоянных изотермы Дубинина-Радушкевича в виде

$$E = f(q_m) \quad (7)$$

С учетом (5) и (7) напишем

$$q_e = q_m \exp\left[-\frac{\varepsilon^2}{2f(q_m)^2}\right] \quad (8)$$

Просуммировав (8) по всем адсорбентам с порядковым номером  $i$ , получим

$$\sum_{i=1}^n q_e = \sum_{i=1}^n q_{m,i} \exp\left[-\frac{\varepsilon^2}{2f(q_{m,i})^2}\right] \quad (9)$$

Далее, для определения оптимальной функции  $f(q_m)$ , несколько сузим пространство непрерывных и дважды дифференцируемых функций, в котором будет осуществляться поиск оптимальной функциональной зависимости  $f(q_m)_{opt}$ :

$$\sum_{i=1}^n f(q_{m,i}) = C; \quad C = \text{const} \quad (10)$$

Для дальнейшего анализа приняв  $n \rightarrow \infty$  с дискретной формы записи (9) и (10) перейдем на непрерывную форму записи. Выражение (9) запишем в виде:

$$\int_0^{q_{m,max}} q_e(q_m) d q_m = \int_0^{q_{m,max}} q_m \exp\left[-\frac{\varepsilon^2}{2f(q_m)^2}\right] d q_m \quad (11)$$

Выражение (10) в непрерывной форме записи имеет вид:

$$\int_0^{q_{m,max}} f(q_m) d q_m = C \quad (12)$$

Графическая интерпретация выбора монотонных функций  $f(q_m)$  показана на рис. 1.

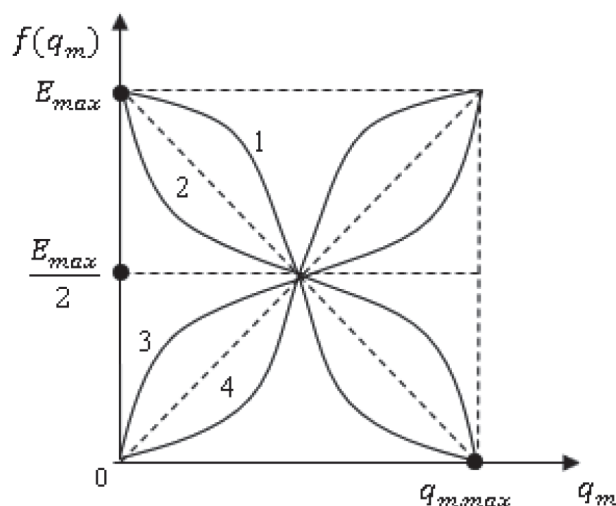


Рис. 1. Графическое отображение некоторых функций  $f(q_m)$  удовлетворяющих условию (12). Средние значения всех показанных вариантов (1-4) функции  $f(q_m)$  на интервале  $(0 \div q_m)$  равны  $\frac{E_{max}}{2}$

С учетом выражений (11) и (12) составим целевой функционал безусловной вариационной оптимизации  $F$ :

$$F = \int_0^{q_{m,max}} q_m \exp\left[-\frac{\varepsilon^2}{2f(q_m)^2}\right] d q_m + \lambda \left[ \int_0^{q_{m,max}} f(q_m) d q_m - C \right] \quad (13)$$

Согласно [20] решение оптимизационной задачи (13) должно удовлетворять условию:

$$\frac{d\left\{q_m \exp\left[-\frac{\varepsilon^2}{2f(q_m)^2}\right] + \lambda f(q_m)\right\}}{df(q_m)} = 0 \quad (14)$$

Из условия (14) получаем:

$$-q_m \exp\left[-\frac{\varepsilon^2}{2f(q_m)^2}\right] \cdot \frac{\varepsilon^2}{f(q_m)^3} + \lambda = 0 \quad (15)$$

Рассмотрим случай, когда

$$\frac{\varepsilon^2}{2f(q_m)^2} \ll 1 \quad (16)$$

В этом случае, выражение (15) запишем в следующем виде

$$-q_m \left(1 - \frac{\varepsilon^2}{2f(q_m)^2}\right) \cdot \frac{\varepsilon^2}{f(q_m)^3} + \lambda = 0 \quad (17)$$

Из (17) находим

$$\left(1 - \frac{\varepsilon^2}{2f(q_m)^2}\right) \cdot \frac{\varepsilon^2}{f(q_m)^3} - \frac{\lambda}{q_m} = 0 \quad (18)$$

Из (18) с учетом (16) получим

$$\frac{\varepsilon^2}{f(q_m)^3} - \frac{\lambda}{q_m} = 0 \quad (19)$$

Из (19) имеем:

$$f(q_m) = \sqrt[3]{\frac{\varepsilon^2 q_m}{\lambda}} \quad (20)$$

С учетом (12) и (20) запишем

$$\int_0^{q_{m,max}} \sqrt[3]{\frac{\varepsilon^2 q_m}{\lambda}} dq_m = C \quad (21)$$

Из (21) получим

$$\sqrt[3]{\frac{1}{\lambda}} = \frac{4C}{3e^{\frac{2}{3}} q_{m,max}^{\frac{4}{3}}} \quad (22)$$

Из (22) находим:

$$\lambda = \frac{27\varepsilon^2 q_{m,max}^4}{64C^3} \quad (23)$$

С учетом (19) и (23) получим

$$f(q_m) = \frac{4C \sqrt[3]{q_m}}{3q_{m,max}^{\frac{4}{3}}} \quad (24)$$

Таким образом, при условии (24) функционал  $F$  достигает экстремума. Чтобы определить тип экстремума достаточно взять производную (19) по  $f(q_m)$  и убедиться, что результат является отрицательной величиной. Этот факт показывает, что при решении (24) функционал  $F$  достигает максимума.

Проведенный выше анализ мультиадсорбентного процесса сорбции показывает, что при выполнении условия (24) процесс сорбции при условии (16) может дать максимальный эффект.

Что касается технической реализации предлагаемого многоадсорбентного процесса сорбции, то его реализация предполагает использование многоцветного устройства, в  $i$ -м из которых применяется адсорбент с показателем  $q_{m,i}$ . Адсорбат по кюветам распределяется равномерно. Согласно (24) максимальный эффект адсорбции будет получен в том случае, если в выбранных адсорбентах увеличение  $q_m$  будет сопровождаться ростом величины  $E$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложена концепция мультиадсорбентного изотермического процесса сорбции загрязнителей жидкости. В качестве теоретической основы взята изотермическая модель Дубинина-Радушкевича.

Показана возможность оптимизации мультиадсорбционного процесса при наложении некоторого ограничительного условия на искомую оптимальную функциональную связь между кажущейся энергией адсорбции  $E$  и адсорбционной емкостью при насыщении адсорбента ( $q_m$ ). Определено, что при наличии между указанными показателями взаимосвязи в виде  $E = C_1 \cdot \sqrt[3]{q_m}$ ;  $C_1 = const$  возможен оптимальный режим работы мультиадсорбционного устройства сорбции в предполагаемом многоцветном устройстве очистки жидкостей.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. El Miz M., Akichouh H., Salhi S., El Bachiri A. // IOSR-JAC. 2014. Vol. 7. № 7. Ver. III, pp. 60-78.
2. Langmuir I. // J. Am. Chem. Soc. 1916. Vol. 38, pp. 2221-2295.
3. Freundlich H.M.F. // J. Phys. Chem. 1906. Vol. 57, pp. 385-470.
4. Dada A.O., Olalekan A.P., Olatunya A.M., Dada O. // IOSR-JAC. 2012. Vol. 3. No. 1, pp. 38-45.
5. Shawabkeh R.A., Tutunji M.F. // Appl. Clay Sci. 2003. Vol. 24, pp. 111-120.
6. Дзюба М.А., Мушинский Л.С., Бровко Р.В., Долуда В.Ю. // Бюллетень науки и практики. 2020. Т. 6. №6. С. 48-54.
7. Golubyatnikov O.O., Akulinin E.I. // Известия высших учебных заведений. Серия «химия и химическая технология». 2022. Т. 65. № 8. С. 39-47.
8. Конькова Т.В., Рысева А.П., Малькова Ю.У. // Журнал физической химии. 2021. Т. 95. № 1. С. 28-33.
9. Черемисина О.В., Шенк Й., Черемисина Е.А., Пономарева М.А. // Записки Горного института. 2019. Т. 237. С. 307-316.
10. Dubinin M.M. // Dokl. Akad. Nauk. SSSR. 1947. Vol. 55, pp. 327-329.
11. Дацко Т.Я., Зеленцов В.И. // Электронная обработка материалов. 2019. Т. 55. № 4. С. 38-49.
12. Николаева Л.А., Исакова Р.Я., Исаков А.Р. // Молодой ученый. 2017. Т. 47. № 181. С. 35-38. <https://moluch.ru/archive/181/46718/> (дата обращения: 23.05.2023).
13. Volesky B. // Hydrometallurgy. 2001. Vol. 59, pp 203-216.
14. Bhattacharya A.K., Mandal S.N., Das S.K. // Journal Chem. Eng. 2006. Vol. 123, pp. 43-51.
15. Mishra P.C., Patel R.K. // J. Hazard. Mater. 2009. Vol. 168, pp. 319-325.
16. Yucel M., Yucel E. // Biological Diversity and Conservation. 2019. Vol. 12/3, pp. 119-124.
17. Kermet-Said H., Moulai-Mostefa N. // Pol. J. Environ. Stud. 2015. Vol. 24. No. 3, pp. 1049-1061.

18. Асадов Х.Г., Абдуллаева С.Н., Тарвердиева У.Х. // Известия вузов. Электромеханика. 2020. Т. 63. № 6. С. 51-56.

19. Асадов Х.Г., Абдуллаева С.Н., Тарвердиева У.Х. // Вестник ПНИПУ. Электротехника, ин-

формационные технологии, системы управления. 2020. № 35. 169-183.

20. Эльсгольц Л.Е. Дифференциальные уравнения и вариационное исчисление. Москва, Наука, 1974, 432 с.

Национальное аэрокосмическое агентство  
Агаев Ф.Г., д.т.н., профессор, Директор института космических исследований природных ресурсов

E-mail: agayev.tekti@mail.ru

National Aerospace Agency  
Agayev F.G., PhD., DSci., Full Professor, Director of the Institute for Space Research of Natural Resources

E-mail: agayev.tekti@mail.ru

Асадов Х.Г., д.т.н., профессор, нач. отдела НИИ Аэрокосмической информатики

E-mail: asadzade@rambler.ru

Asadov H.H., PhD., DSci., Full Professor, Dept. of Research Institute of Aerospace Informatics

E-mail: asadzade@rambler.ru

Джаббарлы Б.Р., докторант

E-mail: cabbarli.bibixanim@mail.ru

Jabbarly B.R., post-graduate student

E-mail: cabbarli.bibixanim@mail.ru

## OPTIMIZATION OF AN ISOTHERMAL MULTIPADSORBENT PROCESS OF LIQUID POLLUTANT ADSORPTION ACCORDING TO THE DUBININ-RADUSHKEVICH MODEL

F.G. Agayev, H.H. Asadov, B.R. Jabbarly

National Aerospace Agency, Baku, Republic of Azerbaijan

**Abstract.** The article analyzes the issue of optimization of isothermal adsorption of a liquid contaminant using the Dubinin-Radushkevich model based on the proposed concept of a multiadsorbent isothermal sorption process of liquid pollutants. It is well known that the Dubinin-Radushkevich isotherm model is mainly used to radiate the adsorption mechanism on porous adsorbents with normal energy distribution on a heterogeneous surface. This model successfully displays the adsorption processes when using a good solvent at medium concentrations of the pollutant. At the same time, the constants  $q_m$  and  $\beta$  of this model can be determined graphoanalytically, and indicators such as  $q_m$  and  $E$  are the characteristics of the adsorbent and, consequently, the adsorbent in order to optimize some adsorption process can be selected based on these indicators. The article investigates the extreme properties of the Dubinin-Radushkevich model in relation to the process of multiadsorbent adsorption of adsorbate from a contaminated liquid. A discrete mathematical model of a multiadsorbent process is constructed as a basis. In order to study the extreme properties of the model using the variational optimization principle, a conditional transition to an approximating continuous process model was carried out. In this case, the optimization scheme of isomorphic-holonomic systems is used. The physical analogue of the constructed mathematical model is a multi-cuvette liquid purification device. It is determined that in the proposed multi-cuvette liquid purification device, if there is a relationship between these indicators in the form of  $E = C_1 \cdot \sqrt[3]{q_m}$ ;  $C_1 = const$ , an optimal mode of implementation of the multiadsorption process is possible. The analysis of the constructed mathematical model of sorption showed that if the corresponding condition is met, the sorption process can give the maximum effect. The technical implementation of the proposed multi-adsorbent process involves the use of a multi-cuvette device, in the  $i$ -th of which an adsorbent with the index  $q_{m,i}$  is used. The adsorbate is distributed evenly through the cuvettes. Theoretically, it is shown that the maximum adsorption effect will be obtained if the selected adsorbents have an increase in  $q_m$  (adsorption capacity at adsorbent saturation (mg/g)); It will be accompanied by an increase in the value of  $E$  (apparent adsorption energy).

**Keywords:** optimization, adsorption, pollution, liquid, purification

## REFERENCES

1. El Miz M., Akichouh H., Salhi S., El Bachiri A. IOSR-JAC, 2014, Vol. 7, No. 7, Ver. III, pp. 60-78.
2. Langmuir I. J Am. Chem Soc., 1916, Vol. 38, pp. 2221-2295.
3. Freundlich H.M.F., J. Phys. Chem., 1906, Vol. 57, pp. 385-470.
4. Dada A.O., Olalekan A.P., Olatunya A.M., Dada O., IOSR-JAC, 2012, Vol. 3, No. 1, pp. 38-45.
5. Shawabkeh R.A., Tutunji M.F., Appl. Clay. Sci., 2003, Vol. 24, pp. 111-120.
6. Dzijuba M.A., Mushinskij L.S., Brovko R.V., Doluda V.Ju., Bjulleten' nauki i praktiki, 2020, Vol. 6. No. 6, pp. 48-54. DOI: 10.33619/2414-2948/55/06.
7. Golubyatnikov O.O., Akulinin E.I., Izvestija vysshih uchebnyh zavedenij. Serija «himija i himicheskaja tehnologija, 2022, Vol. 65, No. 8, pp. 39-47. DOI: 10.6060/ivkkt.20226508.6625.
8. Kon'kova T.V., Ryseva A.P., Mal'kova Ju.U., Zhurnal fizicheskoi himii. 2021, Vol. 95, No. 1, pp. 28-33.
9. Cheremisina O.V., Shenk J., Cheremisina E.A., Ponomareva M.A., Zapiski Gornogo instituta, 2019, Vol. 237, pp. 307-316.
10. Dubinin M.M., Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 1947, Vol. 55, pp. 327-329.
11. Dacko T.Ja., Zelencov V.I., Jelektronnaja obrabotka materialov, 2019, Vol. 55, No. 4, pp. 38-49.
12. Nikolaeva L.A., Ishakova R.Ja., Ishakov A.R., 2017, Vol. 47, No. 181, pp. 35-38.
13. Volesky B., Hydrometallurgy, 2001, Vol. 59, pp. 203-216.
14. Bhattacharya A.K., Mandal S.N., Das S.K., Journal Chem. Eng., 2006, Vol. 123, pp. 43-51.
15. Mishra P.C., Patel R.K., J. Hazard. Mater., 2009, Vol. 168, pp. 319-325.
16. Yucel M., Yucel E., Biological Diversity and Conservation, 2019, Vol. 12/3, pp. 119-124.
17. Kermet-Said H., Moulai-Mostefa N., Pol. J. Environ. Stud., 2015, Vol. 24, No. 3, pp. 1049-1061.
18. Asadov H.H., Abdullaeva S.N., Tarverdieva U.H., Izvestija vuzov. Jeletromehanika, 2020, Vol. 63, No. 6, pp. 51-56. DOI: 10.17213/0136-3360-2020-6-51-56.
19. Asadov H.H., Abdullaeva S.N., Tarverdieva U.H., Vestnik PNIPU. Jeletrotehnika, informacionnye tehnologii, sistemy upravlenija, 2020, Vol. 35, pp. 169-183. DOI: 10.15593/2224-9397/2020.3.11.
20. Jel'sgol'c L.E. Differencial'nye uravnenija i variacionnoe ischislenie. Moscow, Nauka, 1974, 432 p.