

УДК 544.2:519.8

Статюха Г.О., Безносик Ю.О., Приміська С.О., Меренгер А.М.,

*Решетіловський В. (Україна, Київ, *Germany, Dresden)

ОСУШЕННЯ ГАЗІВ ВІД ОКСИДІВ СУЛЬФУРУ ТА НІТРОГЕНУ НА ШТУЧНИХ ЦЕОЛІТАХ

Постановка проблеми

Аналіз екологічної ситуації на даний момент показує, що найважливішими проблемами на планеті є смог і викиди, що викликають парниковий ефект, утворення кислотних дощів. Що обумовлено вмістом в атмосфері SO_2 , NO_x , CO_2 і деяких вуглеводнів, що виявляють високу хімічну активність. Оксиди азоту NO_x (NO і NO_2) та сірки (SO_2) - одні з найбільш небезпечних забруднювачів атмосферного повітря. Одним з перспективних напрямків в очищенні димових газів є сорбційні методи, засновані на поглинанні оксидів різними сорбентами. Найбільш прийнятними адсорбентами в даному випадку можна розглядати синтетичні цеоліти, що володіють дуже розвинутою внутрішньою поверхнею і здатні вибірково сорбувати молекули з газової суміші. У протизагаду до інших методів, адсорбція оксидів азоту та сірки на цеолітах - альтернативний метод, який особливо ефективний для видалення оксидів азоту та сірки низьких концентрацій.

Адсорбційні процеси піддаються найбільш складному математичному опису внаслідок великого різноманіття кінетичних факторів, що супроводжують дифузію сорбата в макро-, мезо- і мікропорах сорбенту і необхідністю врахування специфічних характеристик як самого сорбенту (наприклад, склад і властивості активних центрів, умови регенерації), так і особливостей взаємодії в конкретній системі адсорбент - адсорбат і на стадії адсорбції, і на стадії регенерації. У зв'язку з цим становить інтерес розробки математичної моделі оксидів азоту та сірки на цеолітах [1]. Метою даної роботи є експериментальне дослідження параметрів адсорбції оксидів азоту та сірки з потоку газового середовища та визначення оптимальних параметрів процесу з наступним використанням його на практиці.

В роботі досліджується адсорбція NO_x та SO_2 на цеолітах. Розглядається модель, що описує видалення малих концентрацій із викидних газів з допомогою адсорбції на цеолітах. Результати моделювання порівнюються з експериментальними даними, отриманими при різних умовах: температура адсорбції, концентрація NO_x та SO_2 у вхідному потоці газу, розмір гранул цеоліту.

Робота виконувалась згідно держбюджетного замовлення М84-2008 «Розробка технології адсорбційного очищення викидних газів на цеолітах» пріоритетного напрямку «Збереження навколишнього природного середовища та сталий розвиток».

Експериментальне дослідження

Цеоліти, що містять значне число катіонів, здатні ефективно і селективно вилучати різні іони з газів, забезпечувати їхнє концентрування. Цеоліти адсорбують лише ті молекули, критичний діаметр яких відповідають розмірам каналів структур каркаса. Дрібні розміри каналів обумовлюють здатність цеолітів до різко вираженої вибіркової адсорбції. Для оцінки можливості адсорбції молекул цеолітами використовують газокінетичний діаметр, обумовлений молекулярними властивостями речовин. Вибіркова адсорбція на цеолітах можлива і тоді, коли молекули всіх компонентів суміші досить малі і вільно проникають в адсорбційний простір. За інших умов обмінні катіони є адсорбційними центрами і визначають специфіку взаємодії при адсорбції на цеолітах молекул різної будови та електронної структури. Змінюючи природу та розмір обмінного катіона, можна підсилити чи послабити енергію адсорбції. Крім взаємодії з позитивним зарядом катіонів, молекула адсорбата випробує сильний дисперсійний вплив з боку інших атомів, що утворюють стінки каналів цеоліту. Одне з важливих питань адсорбційної взаємодії на цеолітах - з'ясування природи активних центрів.

Експериментальне дослідження процесу адсорбції оксидів проводили на синтетичних цеолітах X - та A - типу (виробництва Süd Chemie) в ізотермічних умовах, при концентрації оксидів в потоці 1 - 5% [2].

Значення концентрації оксидів на виході з адсорбера фіксували методом масо спектрометрії. На основі отриманих даних побудовано характеристичні криві залежності концентрації оксидів азоту на виході з адсорбера з часом. Криві мають практично прямокутну форму (практично миттєво

досягається насичення адсорбенту). При збільшенні витрати газу (5-20 л/год) та температури (25–50 °С), прискорюється процес насичення адсорбенту, при T більше 35 °С і витраті газового потоку процес прискорюється назначимо. Час насичення на цеолітах Х типу значно перевищує час насичення на цеолітах А типу, що говорить про вищу адсорбційну здатність цеолітів Х типу.

Експерименти по адсорбції оксиду сульфуру у були проведені при температурах реакції 50 - 100 °С. Аналіз результатів показав, що збільшення часу поглинання практично не відбулось при невеликому збільшенні температури. Однак поглинальний та адсорбційний час значно збільшились до 25 та 50 хвилин відповідно при температурі 60 °С. Подальше збільшення температури до 80 °С призвело до суттєвого збільшення часу поглинання. Однак при температурі реакції 100 °С спостерігалась рання насиченість цеоліту.

Для спостереження впливу концентрації SO_2 на характеристику поглинання були проведені експерименти за різних концентрацій SO_2 на вході. Час поглинання значно зменшується приблизно з 3 годин до менш ніж 1 години при збільшенні концентрації з 0,2 до 1%. Також спостерігалось, що зменшення часу поглинання та адсорбції відносно інтенсивніше на вищих рівнях концентрації (0,75 – 1%), ніж на нижчих рівнях (0,2 – 0,75%), що вказує на придатність цеолітів на рівнях концентрації типово менших за 1%.

Моделювання процесу очистки газів

Для математичного опису процесу адсорбції оксидів на цеолітах запропонована математична модель, побудована на основі рівнянь матеріального балансу i -го шару по твердій і газовій фазах (1, 2) [1] з використанням рівняння для розрахування поглинальної здатності адсорбенту [3], у припущенні, що процес адсорбції-десорбції - ізотермічний; залежність ступеня адсорбції від молярної долі компонента лінійна; дифузія речовин незначна, газовий потік через усі канали однаковий; відсутня дезактивація адсорбенту під час експерименту.

Насадку було поділено на N шарів і прийнято, що розподіл мольної долі (концентрації) NO_x по довжині шару лінійний, звідси матеріальний баланс по NO_x на i -ому шарі має вигляд:

по газовій фазі

$$\frac{dy_{\text{ex},i}}{dt} = \frac{2RT}{\varepsilon V_i P_t} \left\{ \frac{FP_t}{RT} (y_{\text{ex},i} - y_{\text{вх},i}) - k \cdot \bar{y}_i \cdot \theta_{V,i} \cdot q_0 \cdot w_i \right\} \quad (1)$$

по твердій фазі

$$\theta_{V,i} = y_{\text{ex},i} \frac{dF}{dt} \frac{P_t M_{NO}}{RT} \left(t_n - \sum_0^{t_i \leq t_n} \frac{\bar{y}_i}{y_{\text{ex},i}} dt \right) \quad (2)$$

де $\bar{y}_i = (y_{\text{ex},i} - y_{\text{вх},i})/2$ - середня молярна частка газу на i -ом шарі; k - константа адсорбції, с^{-1} ;

$\theta_v = (q_0 - q)/q_0$ - адсорбційна здатність; q - кількість адсорбуємого оксиду на одиницю маси адсорбенту, кмоль/кг ; q_0 - поглинена кількість адсорбуємого оксиду на одиницю маси адсорбенту, кмоль/кг ; t_n - час насичення адсорбенту, год; V - об'єм насадки, м^3 ; w - маса насадки, кг ; N - кількість шарів; $V_i = V/N$ - об'єм шару, м^3 ; $w_i = w/N$ - маса шару, кг .

Математична модель для адсорбції SO_2 виведена головним чином для передбачення характеристик поглинання цеолітових матеріалів на нерухомому шарі та встановлення основних управляючих параметрів, що контролюють адсорбційний процес. З допомогою моделі динамічна адсорбція SO_2 була пояснена взаємним ефектом масообміну в газовій плівці, дифузією в макропорах та дифузією всередині кристалів цеолітових гранул. Цей ефект був математично представлений двома безрозмірними змінними, η та δ в запропонованій моделі. Модель складається з двох диференціальних рівнянь в частинних похідних першого та другого порядків, залежних від часу та просторової змінної. Після переходу до безрозмірних величин система має наступний вигляд:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_b^*}{\partial t^*} &= \gamma \frac{\partial C_b^*}{\partial z^*} + \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 C_b^*}{\partial z^{*2}} - \eta (C_b^* - \bar{C}_p^*) \\ \frac{\partial C_p^*}{\partial t^*} + \delta (C_b^* - \bar{C}_p^*) &= 0 \end{aligned} \quad (3)$$

де C_b^* – концентрація SO_2 в газовій фазі насадки; $\overline{C_p^*}$ – концентрація SO_2 в макропорах гранул, усереднена в межах гранули.

Порівняння експериментальних даних з даними отриманими за моделлю

На рисунок 1 та 2 приведено порівняння експериментальних даних з даними отриманими за моделлю (1-2), зображено залежність концентрації оксидів азоту на виході з адсорбера з часом при температурі 25, 35, 45 °С і витраті газового потоку 5, 10, 15 л/год на цеолітах 13X, LiLSX відповідно.

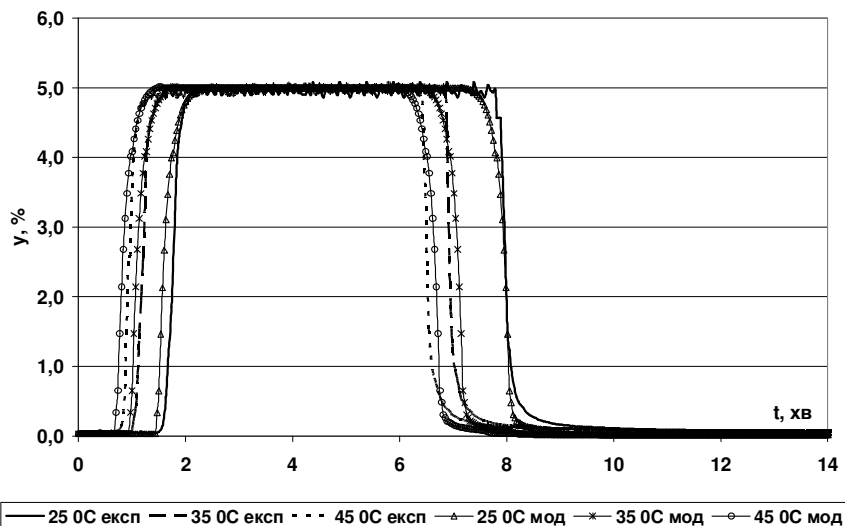


Рисунок 1 - Порівняння концентрацій NO на виході з адсорбера з часом при зміні температури 25⁰С, 35⁰С, 45⁰С.

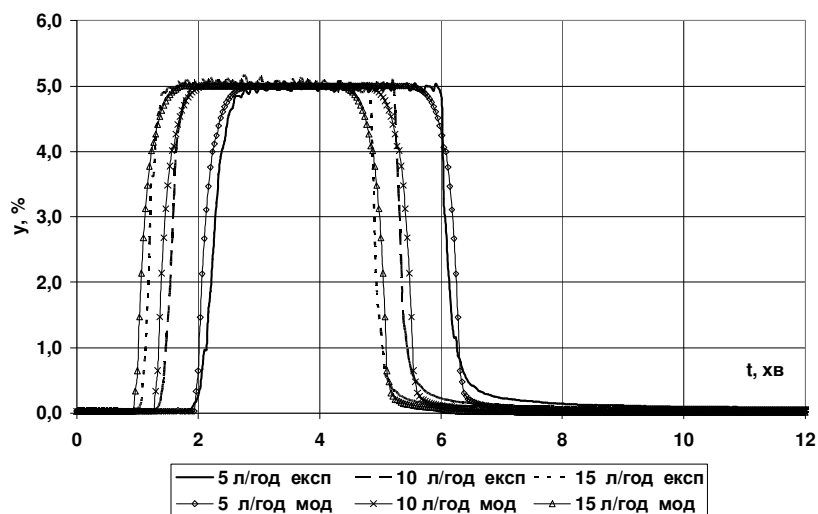
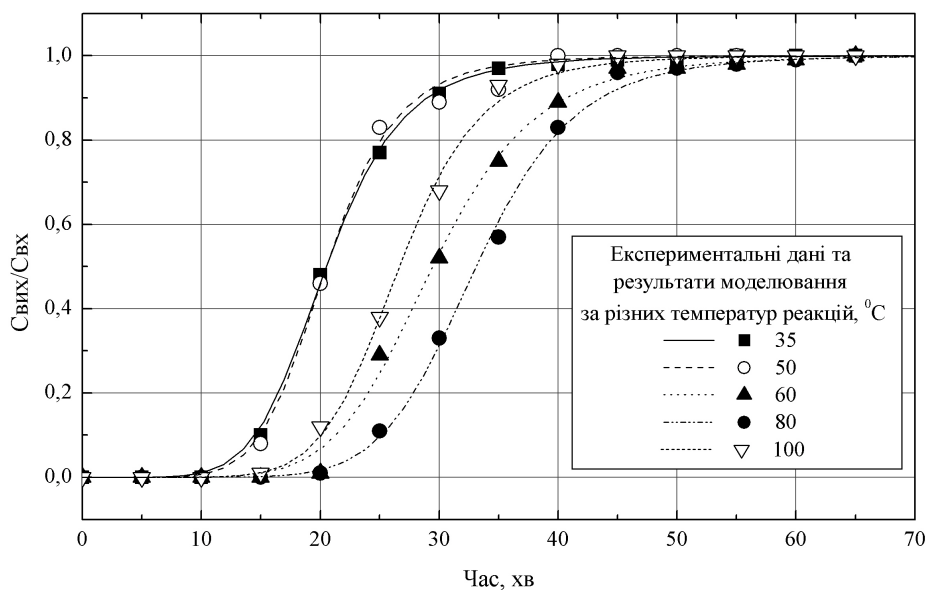
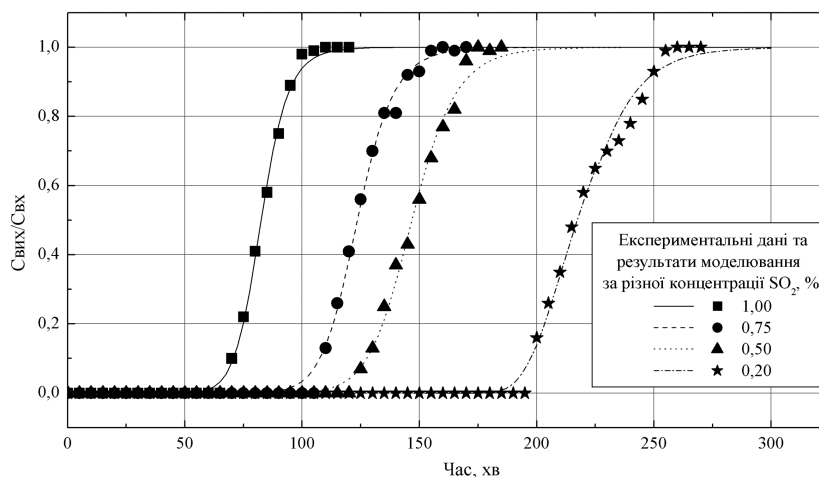


Рисунок 2 - Порівняння концентрацій NO на виході з адсорбера з часом при зміні витрати газового потоку 5 л/год, 10 л/год, 15 л/год.

На рисунок 3 показано експериментально отримані характеристики поглинання SO_2 на цеолітах при різних температурах реакцій та відповідні їм результати моделювання. З рисунку видно, що практично не відбулось збільшення часу поглинання при збільшенні температури з 35 до 50 °С. В кожному з випадків поглинання відбулося менше ніж за 15 хвилин. Загальний адсорбційний час, за який концентрація газу на виході приблизно досягла концентрації на вході, рівний приблизно 30 хвилинам.

Вплив вхідної концентрації SO_2 на характеристику поглинання показано на рисунок 4. Як спостерігається з рисунку, час поглинання значно зменшується приблизно з 3 годин до менш ніж 1 години при збільшенні концентрації з 0,2 до 1%.

Таким чином запропоновані моделі адекватно описує процес адсорбції оксидів на цеоліті і їх можна використовувати при удосконаленні та розробці нового обладнання очищення газів від шкідливих речовин.

Рисунок 3 - Вплив температури реакції на поглинання SO_2 Рисунок 4 - Вплив вхідної концентрації SO_2 на поглинання

Висновки

В результаті дослідження, було визначено, що процес адсорбції оксидів азоту та сірки ефективно протікає на синтетичних цеолітах X типу (досягається майже 100% поглинання оксидів адсорбентом). Визначено оптимальні умови проведення процесу та доведено доцільність використання математичного моделювання при проектуванні технологій та приладів очистки газів від шкідливих речовин.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Приміська, С.О. Роль математичного моделювання в процесах знешкодження відкидних газів [Текст] / С.О. Приміська, Ю.О. Безносик, В.П. Решетіловський // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. - 2008. - №4/5(34). - С. 41-44.
2. Reschetilowski, W. Technisch-Chemisches Praktikum. / W.Reschetilowski–2002.–P. 120 – 131.
3. Дослідження та моделювання процесів адсорбції/десорбції оксидів азоту на цеолітах [Текст] / С.О.Приміська, Ю.О.Безносик, Г.О.Статюха, В.П.Решетіловський // Наукові Вісті НТУУ “КПІ”. – 2009. - №5(61). – С. 109-114.