

УДК 544.2:519.8

# КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ОЧИСТКИ ГАЗІВ НА ЦЕОЛІТАХ

**С.О. Приміська**

Асистент\*

Контактний тел. 068-353-20-55

E-mail: primiska@rambler.ru

**А.М. Меренгер**

Магістр\*

Контактний тел. 095-351-51-73

E-mail: anna.merenger@gmail.com

**Ю.О. Безносик**

Кандидат технічних наук, доцент\*

Контактний тел. 050-357-61-39

E-mail: yu\_beznosyk@ukr.net

\*Кафедра кібернетики хіміко-технологічних процесів  
Національний технічний університет України «Київський  
політехнічний інститут»  
пр. Перемоги, 37, Київ, Україна, 03056

**В.П. Решетіловський**

Доктор технічних наук, професор, директор  
Інститут технічної хімії, Дрезденський технічний  
університет

вул. Хельмгольц, 10, м. Дрезден, Німеччина, 01069

Контактний тел. 49 (0) 351-463-370-56

E-mail: wladimir.reschetilowski@chemie.tu-dresden.de

*Метою роботи є експериментальне вивчення параметрів адсорбції оксидів сульфуру та азоту з потоку газового середовища на штучних цеолітах і побудова математичних моделей процесу адсорбції*

*Ключові слова: адсорбція, цеоліти, оксиди сульфуру, оксиди азоту, математична модель*

*Целью работы является экспериментальное изучение параметров адсорбции оксидов серы и азота из потока газа на искусственных цеолитах и построение математических моделей процесса адсорбции*

*Ключевые слова: адсорбция, цеолиты, оксиды серы, оксиды азота, математическая модель*

*The purpose of the work is an experimental study for adsorption parameters of sulfur and nitrogen oxides from the gas flow on artificial zeolites and development of mathematical models of adsorption process*

*Key words: adsorption, zeolites, sulfur oxides, nitrogen oxides, mathematical model*

## 1. Вступ

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  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{CO}_2$  і деяких вуглеводнів, що виявляють високу хімічну активність. Оксиди азоту  $\text{NO}_x$  ( $\text{NO}$  і  $\text{NO}_2$ ) та сірки ( $\text{SO}_2$ ) - 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 протипагу до інших методів, адсорбція оксидів азоту та сірки на цеолітах - альтернативний

метод, який особливо ефективний для видалення оксидів азоту та сірки низьких концентрацій.

## 2. Постановка проблеми

Адсорбційні процеси піддаються найбільш складному математичному опису внаслідок великого різноманіття кінетичних факторів, що супроводжують дифузійно 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 - сорбат 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  $\text{NO}_x$  та  $\text{SO}_2$  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  $\text{NO}_x$  та  $\text{SO}_2$  у вхідному потоці газу, розмір гранул цеоліту.

### 3. 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 Sud 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°C), прискорюється процес насичення адсорбенту, при T більше 35°C і витраті газового потоку процес прискорюється назначимо. Час насичення на цеолітах X типу значно перевищує час насичення на цеолітах A типу, що говорить про вищу адсорбційну здатність цеолітів X типу.

Експерименти по адсорбції оксиду сульфуру у були проведені при температурах реакцій 50 - 100°C. 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°C. Подальше збільшення температури до 80°C призвело до суттєвого збільшення часу поглинання. Однак при температурі реакції 100°C спостерігалась рання насиченість цеоліту.

Для спостереження впливу концентрації  $\text{SO}_2$  на характеристику поглинання були проведені експерименти за різних концентрацій  $\text{SO}_2$  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%.

### 4. Комп'ютерне моделювання процесу очистки газів

Для математичного опису процесу адсорбції оксидів на цеолітах запропонована математична модель, побудована на основі рівнянь матеріального балансу і - 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 доли 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 доли (концентрації)  $\text{NO}_x$  по довжині шару лінійний, звідси матеріальний баланс по  $\text{NO}_x$  на і - ому шарі має вигляд:

по газовій фазі

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

по твердій фазі

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

де  $\bar{y}_i = (C_{\text{вх},i} - C_{\text{вих},i}) / 2$  - середня молярна частка газу на і - ом шарі; k - константа адсорбції,  $\text{с}^{-1}$ ;  $\theta_v = (q_0 - q) / q_0$  - адсорбційна здатність; q - кількість адсорбованого оксиду на одиницю маси адсорбенту,  $\text{кмоль/кг}$ ;  $q_0$  - поглинена кількість адсорбованого оксиду на одиницю маси адсорбенту,  $\text{кмоль/кг}$ ;  $t_n$  - час насичення адсорбенту, год; V - об'єм насадки,  $\text{м}^3$ ;  $\omega$  - маса насадки, кг; N - кількість шарів;  $V_i = V / N$  - об'єм шару,  $\text{м}^3$ ;  $w_i = w / N$  - маса шару, кг.

Математична модель для адсорбції  $\text{SO}_2$  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  $\text{SO}_2$  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,  $\eta$  та  $\delta$  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:

$$\frac{\partial C_b^*}{\partial t^*} = \gamma \frac{\partial C_b^*}{\partial z^*} + \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 C_b^*}{\partial z^{*2}} - \eta(C_b^* - \bar{C}_p^*)$$

$$\frac{\partial \bar{C}_p^*}{\partial t^*} + \delta(C_b^* - \bar{C}_p^*) = 0 \tag{3}$$

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

### 5. Порівняння експериментальних даних з даними отриманими за моделлю

На рис. 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<sup>o</sup>C і витраті газового потоку 5, 10, 15 л/год на цеолітах 13X, LiLSX відповідно.

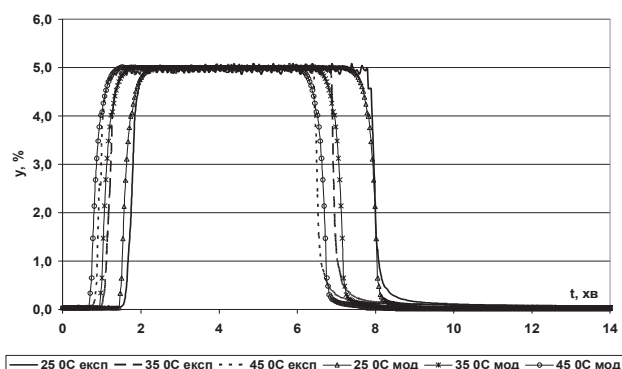


Рис. 1. Порівняння концентрацій NO на виході з адсорберу з часом при зміні температури 25<sup>o</sup>C, 35<sup>o</sup>C, 45<sup>o</sup>C

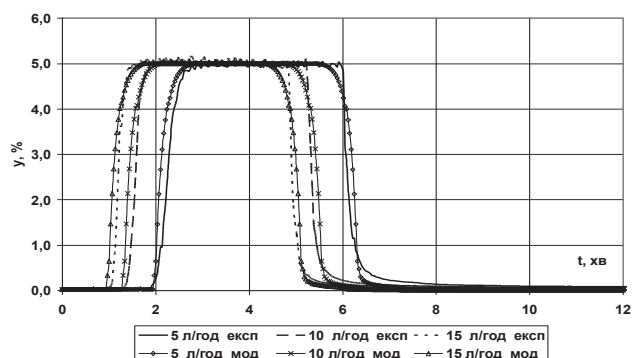


Рис. 2. Порівняння концентрацій NO на виході з адсорберу з часом при зміні витрати газового потоку 5 л/год, 10 л/год, 15 л/год.

На рис. 3 показано експериментально отримані характеристики поглинання  $SO_2$  на цеолітах при різних температурах реакції та відповідні їм результати моделювання. З рисунку видно, що практично не відбулось збільшення часу поглинання при збільшенні температури з 35 до 50<sup>o</sup>C. 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.

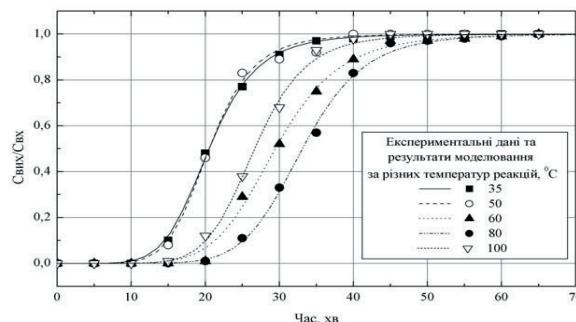


Рис. 3. Вплив температури реакції на поглинання  $SO_2$

Вплив вхідної концентрації  $SO_2$  на характеристику поглинання показано на рис. 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%.

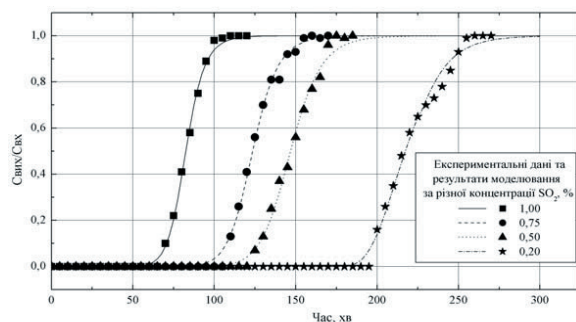


Рис. 4. Вплив вхідної концентрації  $SO_2$  на поглинання

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.

### 6. 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.

### Література

1. Приміська, С.О. Роль математичного моделювання в процесах знешкодження відкидних газів [Текст] / С.О. Приміська, Ю.О. Безносик, В.П. Решетіловський // Восточно-Европейський журнал передових технологій. - 2008. - №4/5(34). - С. 41-44.
2. Reschetilowski, W. Technisch-Chemisches Praktikum. / W.R. reschetilowski-2002.-Р. 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.