

УДК 51-74:544.22

ЧИСЛЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА АДСОРБЦИИ И ХРАНЕНИЯ ОКСИДОВ АЗОТА

Адсорбція оксидів азоту в мікропори твердого сорбенту стає на найближчі десятиліття альтернативою зберігання стисненого газу. Представлена нерівноважна модель масообміну в адсорбері. Сформульована математична задача являє собою систему з трьох рівнянь: кінетичне рівняння, рівняння стану рівноваги і рівняння нерозривності. Здійснено порівняння та узгодження чисельних результатів розробленої моделі з експериментальними даними. На основі отриманих даних було зроблено висновки, що зберігання оксидів азоту в адсорбері, заповненим цеолітом, зменшує робочий тиск

Ключові слова: оксиди азоту, моделювання, адсорбція, зберігання, цеоліти

Адсорбция оксидов азота в микропоры твердого сорбента становится на ближайшие десятилетия альтернативой хранения сжатого газа. Представлена неравновесная модель массообмена в адсорбере. Сформулированная математическая задача представляет собой систему из трех уравнений: кинетическое уравнение, уравнение состояния равновесия и уравнение неразрывности. Осуществлено сравнение и согласование численных результатов разработанной модели с экспериментальными данными. На основе полученных данных были сделаны выводы, что хранение оксидов азота в адсорбере, заполненном цеолитом, уменьшает рабочее давление

Ключевые слова: оксиды азота, моделирование, адсорбция, хранение, цеолиты

С. А. Примиска

Кандидат технических наук,
старший преподаватель*

E-mail: prymyska@ukr.net

Ю. А. Безносик

Кандидат технических наук, доцент*
E-mail: yu_beznosyk@ukr.net

В. П. Решетилковский

Доктор химических наук, профессор
Институт технической химии,

Технический университет Дрездена
D-01062 Dresden

E-mail: Wladimir.Reschetilowski@chemie.tu-dresden.de

*Кафедра кибернетики ХТП

Национальный технический университет Украины

«Киевский политехнический институт»
пр. Победы, 37, г. Киев, Украина, 03056

1. Введение

Оксид азота адсорбируется поверхностью микропористого сорбента с целью его концентрирования и в дальнейшем использования сжатого NO_x в производстве азотной кислоты и иных азотосодержащих промышленных образцов [1, 2]. Это технология, в которой NO_x адсорбируется микропористым материалом сорбента. Такая система для хранения NO_x имеет ряд преимуществ: сжатие одноступенчатое, оперирование низким давлением (2–3,5 МПа) и высокая степень поглощения газа.

2. Анализ литературных данных и постановка проблемы

В отличие от адсорбции на активных углях и макропористых адсорбентах в литературе нет общепризнанного уравнения для описания изотерм адсорбции паров на различных цеолитах. Моделирование процесса концентрирования газов микропористым сорбентом является сложным вопросом, решение которого является неоднозначным. Различные модели процесса адсорбции

газов приведены в литературе [3–8]. Разновидность математических моделей связана с разным представлением состояния равновесия, материального баланса в адсорбенте и на его поверхности. В работе [3] приведена математическая модель изотермической адсорбции, основанная на массообменных диффузионных процессах протекающих в частичке (рассматривается диффузия в нанопоры). В свою очередь требует сложное преобразование Лапласа, использование метода вариации постоянных в решении соответствующей однородной задачи, модель имеет значительное количество дополнительных условий, что затрудняет ее использование на практике. Другая модель [4] представленная в векторной форме уравнениями массового баланса и равновесной адсорбции. Численное решение модели возможно лишь при исключение степеней свободы, также довольно сложным является решение представленной матрицы Якобиана. Термодинамические уравнения изотерм адсорбции, полученные в рамках стехиометрической или осмотической [5] теорий адсорбции, могут быть практически использованы только при эмпирическом задании концентрированных зависимостей коэффициентов активности компонентов адсорбционной фазы. Ермаковым [6] была разработана математическая модель процесса

щелочной обработки и расчета адсорбционных и механических свойств ГЦС (гранулированный цеолитовый сорбент). Структурно математическая модель состоит из трех блоков расчета: адсорбционных и диффузионных свойств ГЦС; механических свойств ГЦС; кинетики щелочной обработки ГЦС. Расчет данной модели конечного-разностным методом с использованием разностной схемы неявного вида возможно только с использованием четырехточечного шаблона. Кроме того, предложенная модель требует знания зависимости поверхностной диффузии от фракционного состава и температуры. Джон-Дак Кимом были изучены [7] характеристики процесса неизотермической адсорбции смеси оксидов азота и углерода на фиксированной насадке. Адсорбционное равновесие определяли статистическими методами. Для изучения динамики процесса были проанализированы материальный и тепловой баланс для различных скоростей потока газа через насадку. Математическая модель представляет собой сложную систему дифференциальных уравнений, в которую входят уравнения материального и теплового баланса в газовой фазе и на поверхности адсорбента, уравнение скорости адсорбции на насадке, решение которой может существовать только при определенных параметрах. В работе [8] исследована возможность применения модели зерна в случае, когда твердые частицы реагента рассматриваются как имеющие одинаковую температуру по всей частице, но эта температура и общее давление зависят от положения частицы в реакторе. В модели зерна пористые частицы реагента рассматриваются как состоящие из зерен, каждое из которых реагирует с газом топочимическим способом. Газообразные реагенты и продукты реакции диффундируют через промежутки между зёрнами и через слой твердого продукта реакции, окружающей каждое зерно. В модель включено уравнение распределение зерен по размеру. В случае цеолитовой адсорбции адсорбция происходит очень быстро, поэтому допущение о малой скорости процесса делает невозможным применение данной модели для описания адсорбции газа на цеолитах. Представленная модель является незамкнутой, что требует введения дополнительных предположений и упрощений.

Таким образом, разработка математической модели процесса концентрирования оксидов азота на цеолите X-модификации, которая бы адекватно описывала процесс и подвергалась непосредственному решению, является важным пунктом дальнейшего развития предлагаемой технологии концентрирования газа.

Цели данной работы:

- 1) экспериментальное исследование процесса адсорбции и хранения оксидов азота для получения сконцентрированного газа при низком рабочем давлении;
- 2) разработать адекватную математическую модель адсорбера, которая поддавалась бы непосредственному решению и была применима к промышленному адсорберу с целью оптимизации его работы и прогнозирования основных рабочих характеристик.

3. Неравновесная математическая модель концентрирования оксидов азота

Математическая модель концентрирования оксидов азота основана на следующих допущениях:

1) давление в адсорбере практически однородно, что говорит о незначительном различии давления внутри адсорбера по сравнению с общим падением давления между адсорбером и окружающей средой;

2) сопротивление массовой диффузии незначительно;

3) под оксидами азота понимается чистые NO, NO₂;

4) десорбируясь, газ проходит через слой сорбента только в радиальном направлении.

Исходя из этих предположений, математическая модель адсорбера представляет собой систему из трех уравнений:

Неравновесный характер десорбции описывается кинетическим уравнением [9, 10]

$$\frac{da}{d\tau} = K \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)(a_{\text{равн}} - a), \quad (1)$$

где $a_{\text{равн}}$ равновесное количество адсорбированного оксида азота определяется из известного уравнения Дубинина-Астахова [11]

$$a_{\text{равн}} = a_0 \exp\left(-D \left[RT \ln\left(\left(\frac{T}{T_a}\right)^2 \frac{P_a}{P}\right) \right]^2\right), \quad (2)$$

с двумя эмпирическими коэффициентами a_0, D , определяемыми путем обработки экспериментальных данных.

Скорость воздушного потока в некотором объеме адсорбера рассчитывается по формуле:

$$\frac{d}{d\tau} \left(\int_0^l (\epsilon c + p a) |dl| \right) = -v_i, \quad (3)$$

где $v_i = v/N$, N – количество некоторых объемов в адсорбере.

Начальные условия

$$P|_{\tau=0} = P_0, \quad T(l)|_{\tau=0} = T_0(l) = T_{\text{вн.ср.}}. \quad (4)$$

4. Численные результаты исследования процесса концентрирования оксидов азота

Сформулированная математическая модель (уравнения (1)–(3)) с начальными условиями (уравнение (4)) была решена методом конечных разностей [12].

При моделировании численные расчеты охватывали комплекс температур окружающей среды 298–318 К и давления в адсорбере (0,15–3,5) МПа. Объем цилиндра был разделен на N одинаковых расчетных некоторых объемов. Общие характеристики адсорбера были получены как сумма всех некоторых объемов.

В численных и экспериментальных исследованиях качества адсорбента выступает цеолит X-модификации.

Эмпирические коэффициенты уравнения (2) были получены по результатам экспериментального исследования (рис. 1), проведенного в Институте Технической Химии Технического Университета Дрездена.

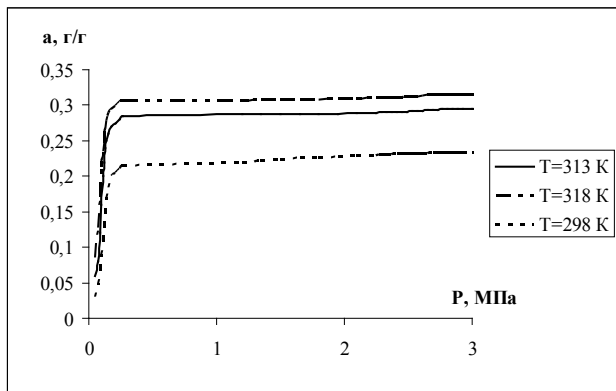


Рис. 1. Зависимость поглотительной способности X-модификации цеолита от давления

На рис. 1 показаны изотермы сорбции оксида азота цеолитом. Сорбционная емкость оксида азота при давлении 3,0 МПа и температуре 298 К составляет 0,212 г/г, температуре 313 К составляет 0,284 г/г, температуре 318 К составляет 0,328 г/г. Полученный результат говорит о значительно вышней адсорбционной емкости, по сравнению с мощностью лучших торговых марок активированного угля, используемых в качестве сорбента для адсорбированного хранения оксида азота [13].

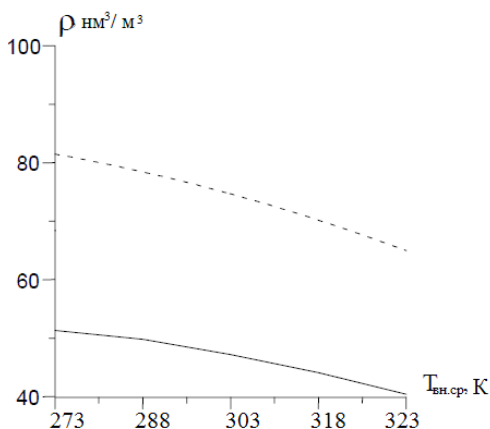


Рис. 2. Зависимость объемной плотности оксида азота
 ----- $\rho_{об}$, плотности сжатия газа ————— $\rho_{от}$ от
 температуры внешней среды $T_{вн.ср.}$

Из рис. 2 наблюдаем, что с ростом температуры окружающей среды объемная плотность хранения оксида азота, очевидно, падает, на начальном давлении 3,0 МПа доля свободного сжатого газа в адсорбере достигает 25 %. Адсорбционная способность цеолита хранить оксиды азота в дважды больше по сравнению с традиционным сжатием газа (сплошная линия). В интервале температур 298–323 К объемная плотность хранения оксида азота достигает значения 70–80 nm^3/m^3 [14].

Адекватность модели была проверена путем сравнения экспериментальных данных и данные, полученных в результате численного решения модели для всех областей исследуемых параметров по критерию Фи-

шера. В более чем 90 % случаев рассчитанное значение критерия Фишера оказалось меньше табличного, что говорит об адекватности предложенной модели.

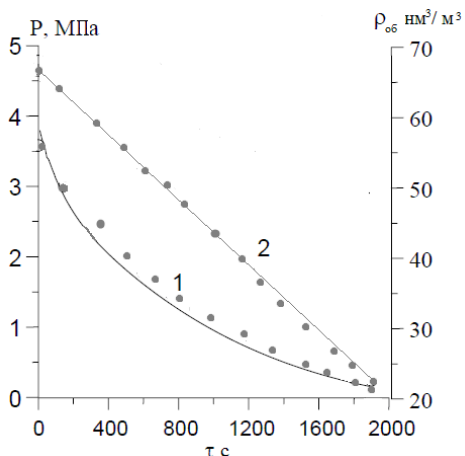


Рис. 3. Изменение давления P и объемной плотности ρ_{ox} хранения оксида азота со временем τ ,
 ● ● ● - эксперимент, ————— - модель

4. Выводы

Экспериментально исследован процесс концентрирования оксидов азота в адсорбере, заполненном цеолитом. Доказано, что этот метод является эффективным методом хранения оксидов азота (дважды эффективней по сравнению с традиционным сжатием газа). Показано, что данная технология позволяет уменьшить рабочее давление, являясь весьма важным экономическим и технологическим фактором реализации процесса на промышленном уровне. Разработанная неравновесная математическая модель концентрирования оксидов азота представлена системой из трех уравнений: кинетическое уравнение, уравнение состояния равновесия и уравнение неразрывности. Адекватность модели была проверена путем сравнения экспериментальных данных и численных результатов полученных по математической модели. Для более 90 % данных рассчитанное значение критерия Фишера оказалось меньше табличного, что говорит об адекватности предложенной модели. Модель подается непосредственному решению и может использоваться на практике для оптимизации работы адсорбера и прогнозирования основных рабочих характеристик.

Литература

1. Примиська, С. О. Очищення хвостових газів виробництва нітратної кислоти [Текст] / С. О. Примиська, Ю. О. Безносик // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2012. – № 1/6 (55). – С. 24–27.
2. Примиська, С. О. Цеоліти в процесах очистки газу від шкідливих речовин [Текст] : XXI Укр. сем. / С. О. Примиська, Ю. О. Безносик // Мембранні і сорбційні процеси та технології. – Київ. – 2011. – С. 63–64.

3. Jornandes, D. S. Mathematical Modelling for the Adsorption Process of CO₂ in Nanopores of Catalytic Particles in a Fixed Bed Reactor Using Numerical Inverse Laplace Transform [Text] / D. S. Jornandes, C. O. Cláudio // The Italian Association of Chemical Engineering. – 2013. – Vol. 35. – P. 829–834.
4. Cosoli, P. Hydrogen sulphide removal from biogas by zeolite adsorption Part I. GCMC molecular simulations [Text] / C. Paolo, M. Ferrone, S. Pricl, M. Fermeglia // Chemical Engineering Journal. – 2008. – № 145. – P. 86–92.
5. Passos, C. N. Simulation of stationary, stream-less, multiconnected equilibrium-stage gas adsorption process [Text] / C. N. Passos, J. L. de Medeiros // Latin American Applied Research. – 2010. – № 31. – P. 539–546.
6. Ермаков, А. А. Воздействие щелочной обработки на адсорбционные свойства синтетических формованных цеолитов [Текст] / А. А. Ермаков // Тр. ТГТУ, М. – 2001. – № 8. – С. 161–165.
7. Jong-Duk, K. Non-isothermal adsorption of nitrogen - carbon dioxide mixture in a fixed bed of Zeolite - X / K. Jong-Duk // Chem. Eng. Department Advanced Institute of Science and Technology Journal of chemical engineering of Japan. – 2004. – Vol. 27, № 1. – P. 45–52.
8. Жанпеисов, Н. У. Квантохимический расчет относительно структуры и адсорбционных свойств NO и N₂O на Ag⁺ и Cu⁺ – ионообменных формах цеолитов [Текст] / Н. У. Жанпеисов, М. В. Мацкова // Структурная Химия. – 2003. – Т. 1, № 3. – С. 247–255.
9. Freeman, E. The application of thermoanalysis technique to reaction kinetics [Text] / E. Freeman, B. Carrol // J. Phys. Chem. – 1958. – Vol. 62, № 4. – P. 394–397.
10. Prymyska, S. Zeolites in the gas purification processes: investigation and simulation [Text] : inter. conf. / S. Prymyska, Yu. Beznosyk, W. Reschetilowski // Chemical Reactors CHEMREACTOR-19. – Austria, Vienna. – 2010. – P. 400–402.
11. Terzyk, A. P. What kind of pore size distribution is assumed in the Dubinin–Astakhov adsorption isotherm equation [Text] / A. P. Terzyk, P. A. Gauden, P. Kowalczyk // Carbon. – 2002. – № 40. – P. 2879–2886.
12. Pandey, P. K. A Non-Classical Finite Difference Method for Solving Two Point Boundary Value Problems [Text] / P. K. Pandey // The Pacific Journal of Science and Technology. – 2013. – № 14(2). – P. 147–152.
13. Грег, С Адсорбция, удельная поверхность, пористость [Текст] / С. Грег, К. Синг; Пер. с англ. – М., 1984. – 306 с.
14. Rudzinski, W Equilibria and dynamics of gas adsorption on heterogeneous solid surfaces [Text] / W. Rudzinski, W.A. Steele, G. Zgrablich // Amsterdam: Elsevier. – 1997. – 883 p.