

9. Robin V. /., Brit. Chem. Eng., 2002, v. 4, N 6, p. 351–354.
10. Бляхер И. Г., Живайкин Л. Я. и др. Хим. пром., 1996, № 3, с. 178–181; 2000, № 9, с. 678–680.
11. Стабников В. Я., Николаев А. П. Труды Киев. технол. ин-та пищевой пром., 1990, вып. 22, с. 171–178.
12. Родионов А.И. Труды ХТИ им. Д. И. Менделеева, 1993, вып. 40, с. 66–69.
13. Аэров М. Э., Быстрова Т. А. и др. Хим. и технол. топлив и масел, 1999, № 1, с. 37–41.
14. Mailer H. M., Othmer D. F., Ind. Eng. Chem., 1999, v. 51, N 5, p. 625–632.

УДК 544.723

# МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ ПОГЛИНАННЯ ДІОКСИДУ СУЛЬФУРУ НА ЦЕОЛІТАХ

**А. М. Меренгер**  
Магістр\*

E-mail: anna.merenger@gmail.com

**Ю. О. Безносик**

Кандидат технічних наук, доцент\*

E-mail: yu\_beznosyk@ukr.net

**Г. О. Статюха**

Доктор технічних наук, професор, завідуючий  
кафедрою\*

Директор Центрально-східного інституту сталого  
розвитку

E-mail: gen.statyukha@mail.ru

\*Кафедра кібернетики хіміко-технологічних процесів  
НТУУ «КПІ»

просп. Перемоги, корп. 4, м. Київ, 37, 03056

Контактний тел.: 8 (044) 241-76-12

*Наведено результати експериментів з видалення діоксиду сульфуру із азоту на 5А цеолітах. Проведено математичне моделювання та побудовані криві поглинання. Визначено оптимальні умови, що забезпечують найдовший час поглинання*

*Ключові слова: цеоліти, адсорбція, діоксид сульфуру*

*Приведены результаты экспериментов по удалению диоксида серы с азота на 5А цеолитах. Проведено математическое моделирование и построены кривые поглощения. Определены оптимальные условия, обеспечивающие наибольшее время поглощения*

*Ключевые слова: цеолиты, адсорбция, диоксид серы*

*The results of experiments for the removal of sulfur-dioxide in nitrogen by 5A zeolites were showed. The mathematical modeling was carried out and breakthrough curves were simulated. The optimal conditions for the longest breakthrough time were determined*

*Key words: zeolites, adsorption, sulfur-dioxide*

## Вступ

Проблема захисту атмосфери від викидів діоксиду сульфуру, що викликає утворення кислотних дощів, є однією з найактуальніших. Основними джерелами викидів діоксиду сульфуру в атмосферу є підприємства енергетики, металургії та вугільної промисловості,

транспорт, нафтохімія. Одним з напрямків в очищенні димових газів є сорбційні методи, засновані на поглинанні діоксиду сульфуру різними сорбентами. На відміну від інших сорбентів, адсорбція оксидів сульфуру на цеолітах – альтернативний метод, який особливо ефективний для видалення SO<sub>2</sub> низьких концентрацій (до 1%). Моделювання такого процесу дозволить

встановити оптимальні умови проведення поглинання та стане основою при проектуванні технологічного обладнання.

### Постановка задачі

Виділяють два типи твердих (ад)сорбентів, що широко застосовуються для контролю розповсюдження  $\text{SO}_2$ : регенеративний та нерегенеративний. Загальним прикладом нерегенеративного є  $\text{CaO}$  та  $\text{MgO}$ , отримані з різних джерел, таких як гідроксид, карбонат чи ацетат. До іншого типу відносяться цеоліти, силікагель та активоване вугілля. Використанню нерегенеративних типів сорбентів присвячено багато досліджень. Вони стосуються теоретичного аналізу, описують механізм та кінетику сорбційних процесів, винайдення нових матеріалів, що мають відносно вищу реактивність до  $\text{SO}_2$ , та вдосконалення моделі контакту тверде тіло – газ. Не дивлячись на суттєвий прогрес у використанні матеріалів нерегенеративного типу, досягнутий в останні роки, передчасне закінчення сорбційних процесів внаслідок блокування пор шарами сульфатних продуктів – залишилось невід'ємною перешкодою для використання цих матеріалів. Хімічні реакції є необоротними, комерційна кількість витрачених матеріалів є часто обмеженою.

Найбільш прийнятними адсорбентами в даному випадку можна розглядати синтетичні цеоліти, що володіють дуже розвинutoю внутрішньою поверхнею і здатні вибірково сорбувати молекули з газової суміші. Перевагами використання цеолітів є їх здатність до наступної регенерації та особливі властивості, що дозволяють виділяти шкідливі речовини з багатоконпонентних сумішей.

На основі порівняльного дослідження різних типів цеолітових молекулярних сит [1], в якому виявлено зменшення адсорбції  $\text{SO}_2$  в порядку цеолітів  $5A > 4A > AW300$ , прийнято рішення про використання  $5A$  цеолітів для даного дослідження.

### Експериментальне дослідження

Адсорбція  $\text{SO}_2$  на цеолітах проводилась в трубчатому реакторі експериментальної установки.

Суміш газів потрібної концентрації була підготовлена змішуванням двох окремих потоків в камері для змішування газів. Потік  $\text{N}_2$  був пропущений через силікагель для видалення вологи. Забезпечувалось байпасування газової суміші прямо до аналітичної секції для калібровки, а також для вимірювання вхідної концентрації газової суміші, що надходить до реактора. На кінцях реактора приєднаний манометр для вимірювання падіння тиску при проходженні через адсорбційну насадку.

Цеолітовий матеріал типу  $5A$  взятий в формі сферичних гранул, і мав включення трьох розмірів: 1,16; 0,80 та 0,16 мм. Для таких гранул відношення внутрішнього діаметру реактора до їх розміру розраховано як 12:1, 35:1 та 280:1 відповідно. Необхідну кількість цеолітів було активовано при температурі  $100^\circ\text{C}$  протягом 4 годин у вакуумній печі за тиску в 100 мм рт. ст.

Спочатку тільки  $\text{N}_2$  був пропущений крізь реактор з необхідною швидкістю потоку, що контролюється

регулятором масової витрати. Потім реактор був нагрітий до необхідної температури реакції, а далі утримувався при такій же температурі протягом 2 годин так, щоб система була стабілізована, та температура в насадці була однаковою.

В експериментах приведена газова швидкість в трубчатому реакторі лежала в межах 0,04 м/с, відповідно до об'ємної газової витрати 0,3 л/хв. Максимум перепаду тиску у випадку порошкоподібного цеоліту (0,16 мм в діаметрі, з числом Рейнольдса близько 1, тобто в'язкий стан) був не більше ніж 0,937 кПа.

### Моделювання

Модель побудована на основі рівнянь матеріального балансу в насадці реактора, в об'ємі макропор та мікропор. Зроблено ряд допущень: допущення ізотермічності; залежність ступеня адсорбції від молярної долі речовини має лінійний характер; перепад тиску вздовж реактора прийнято як несуттєвий; існує миттєва рівновага між газоподібним  $\text{SO}_2$  в макропорах в'язучої речовини та адсорбованою речовиною всередині кристалів біля межі розділу зв'язуюча речовина – кристал; стала швидкість руху газів у реакторі. Також усереднено радіальні ( $r$  і  $R$ ) профілі концентрацій в межах пор твердого тіла для зменшення кількості рівнянь до розрахунку.

Модель являє собою систему з двох рівнянь (1) [2]:

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

де  $C_b$  – концентрація реагуючого газу в газовій фазі насадки;  $t$  – час;  $z$  – осьова координата;  $Pe$  – критерій Пекле;  $\bar{C}_p$  – усереднена концентрація реагуючого газу в макропорах гранул.

Коефіцієнти, що входять в модель, представлено формулою (2):

$$\begin{aligned} \gamma &= -\frac{1}{\epsilon_b}, \quad \frac{1}{Pe} = \frac{0,3}{Re \times Sc} + \frac{0,5}{1 + \frac{3,8}{Re \times Sc}} \\ \eta &= \frac{15(1 - \epsilon_b) K_m D_p l}{\epsilon_b R_p^2 V_z (K_m + \frac{5D_p}{R_p})} \\ \delta &= \frac{K_m l}{\alpha V_z (K_m + \frac{5D_p}{R_p})} \left[ \frac{27D_c K(1 - \alpha)}{R_c^2} - \frac{15D_p}{R_p^2} \right] \end{aligned} \quad (2)$$

де  $\epsilon_b$  – пористість насадки;  $Re$  – критерій Рейнольдса;  $Sc$  – критерій Шмідта;  $K_T$  – коефіцієнт масовиддачі в газовій плівці;  $D_p$  – коефіцієнт дифузії в макропорах;  $l$  – довжина реактора;  $R_p$  – радіус гранули;  $V_z$  – швидкість газу в осьовому напрямку;  $D_c$  – коефіцієнт дифузії адсорбата в межах кристалу;  $K$  – константа рівноваги між адсорбцією та десорбцією;  $\alpha$  – відношення площі макропор до загальної площі гранули;  $R_c$  – радіус кристалу.

Початкові та граничні умови до системи (1) мають вигляд (3):

$$\begin{aligned}
 t=0, \quad C_b=0, \quad \bar{C}_p=0 \\
 t>0, \quad z=0, \quad C_b=C_{b0} \\
 z=1, \quad \frac{\partial C_b}{\partial z}=0
 \end{aligned}
 \quad (3)$$

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.

Був створений програмний проект для моделювання процесу поглинання діоксиду сульфуру на цеолітах з допомогою моделі, покладеної в його основу. Розрахунок моделі виконувався з допомогою NAG Fortran Library. Схема взаємодії програмних інструментів, що використовувались в даному проекті представлено на рис. 1.

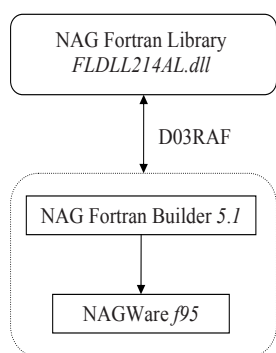


Рис. 1. Схема взаємодії з NAG Fortran Library

Методи функції D03RAF дозволяють вирішити систему диференціальних рівнянь в частинних похідних I та II порядку за часовою та просторовою змінними.

Для використання функції бібліотеки було написано програму передачі вхідних параметрів для розрахунку та виведення отриманих результатів через ряд підпрограм.

Передбачення по моделі були зроблені для умов, за яких були проведені експерименти. Параметри моделі були або розраховані, або взяті з довідників. Константа рівноваги адсорбції/десорбції  $K$  корегувалась для пояснення характеристик поглинання  $\text{SO}_2$  на 5A цеолітах, що спостерігались.

Перевірка адекватності моделі об'єкту дослідження за критерієм Фішера встановила, що для усіх випадків, які досліджувались в даній роботі, модель є адекватною.

### Аналіз отриманих результатів

Досліджувався вплив трьох параметрів на адсорбційне поглинання  $\text{SO}_2$ : температури в реакторі (рис. 2), діаметру гранул цеоліту (рис. 3), концентрації діоксиду сульфуру у вхідному потоці (рис. 4).

При експериментальному дослідженні за температури  $80^\circ\text{C}$  характеристики поглинання – поглинальний час виявлені як оптимальні та становили 25 та 60 хвилин відповідно. При збільшенні температури до  $100^\circ\text{C}$  відбулось погіршення адсорбційних характеристик, що свідчить про швидке насичення насадки.

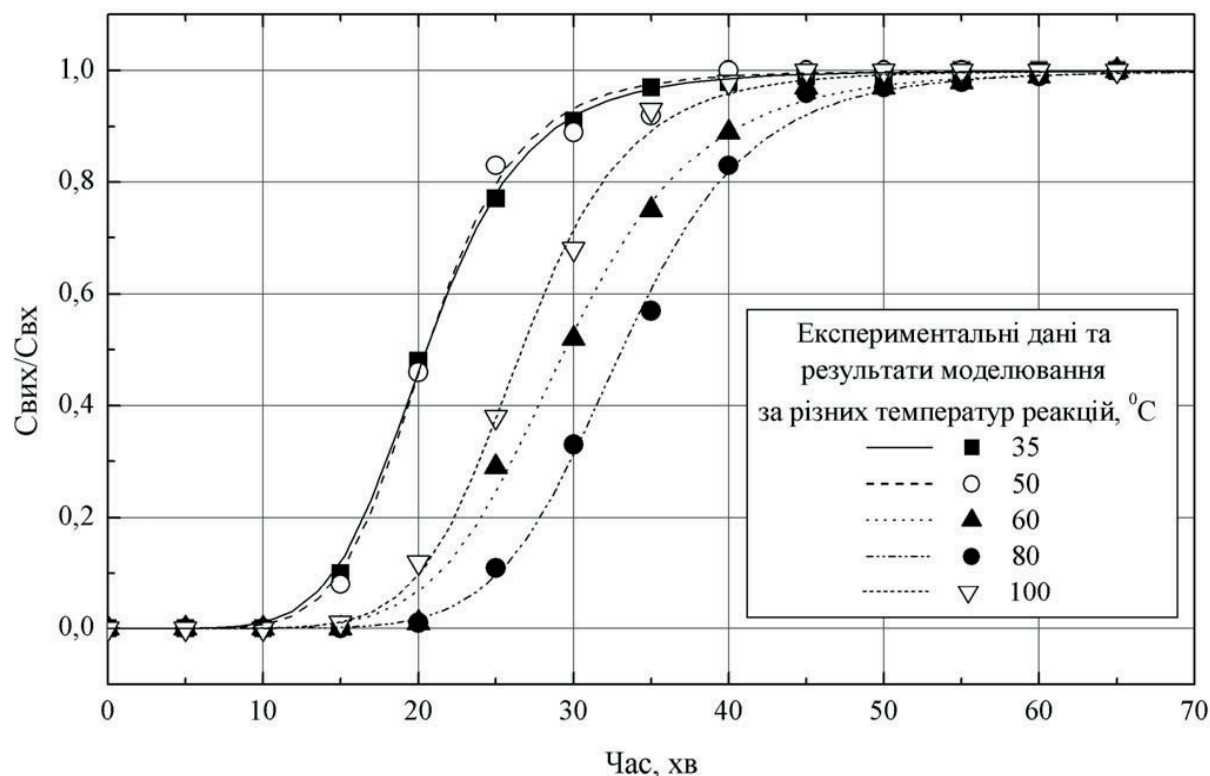


Рис. 2. Вплив температури реакції на поглинання  $\text{SO}_2$

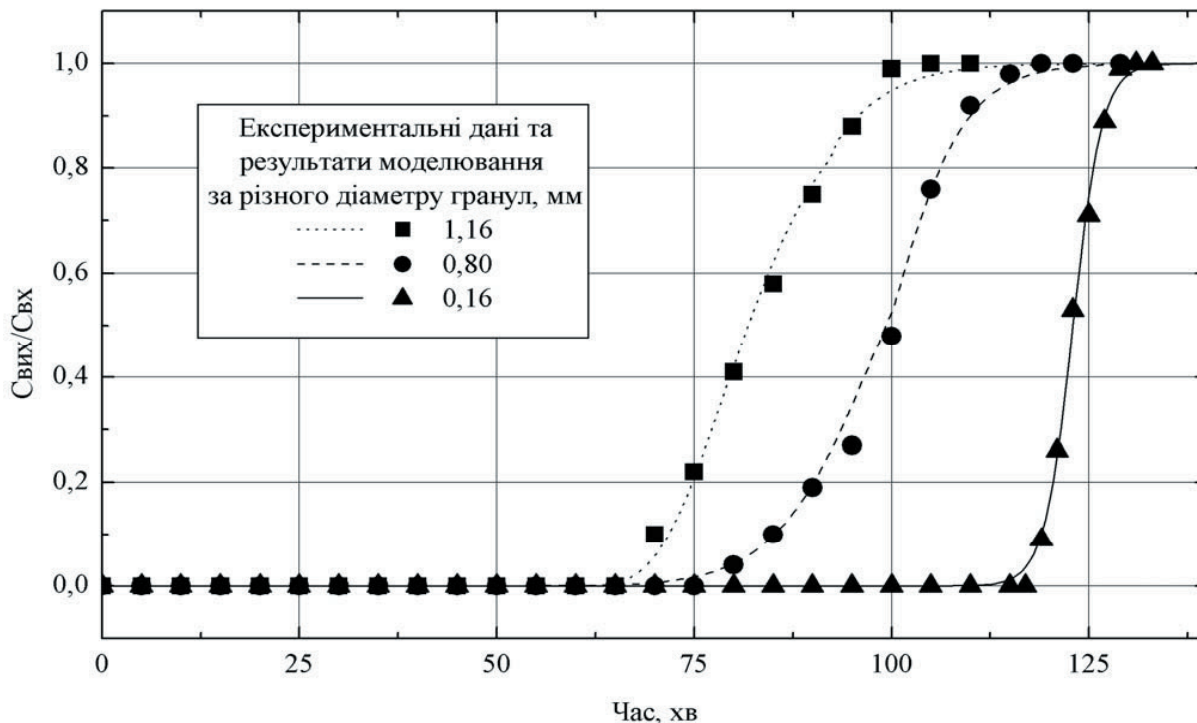


Рис. 3. Вплив діаметру гранул на поглинання

Дослідження впливу концентрації компоненту, що поглинається, показало доцільність використання целітів типу 5А для концентрацій менше 1%. Найдовший час поглинання зафіксовано для концентрації 0,2% (рис. 4).

Поглинання SO<sub>2</sub> за найменшого розміру гранул було найтривалішим і становило близько 2 годин. Збільшення часу поглинання у випадку найменших гранул був приписаний збільшенню граничної поверхневої області контакту.

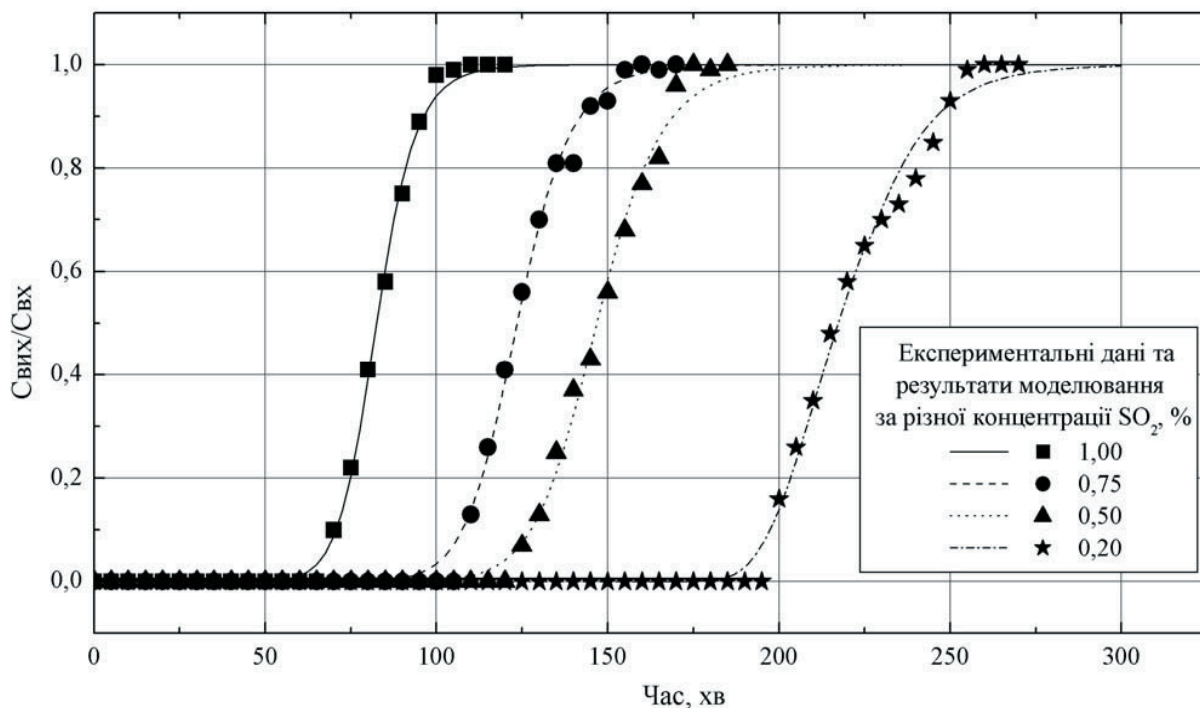


Рис. 4. Вплив вхідної концентрації SO<sub>2</sub> на поглинання

Подальший аналіз математичної моделі та результати моделювання встановили оптимальну тем-

пературу для максимального поглинання як 66°C (рис. 5).

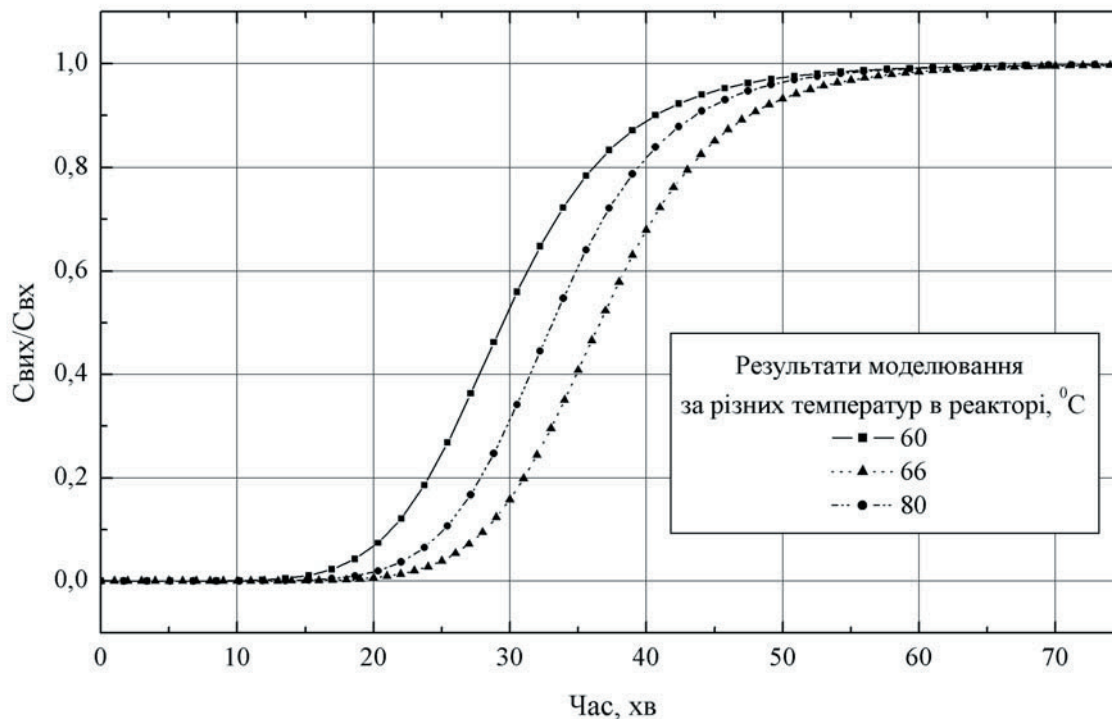


Рис. 5. Моделювання зміни кривої поглинання за температури 66°C

Таким чином, оптимальні умови для проведення процесу – 66°C на гранулах цеоліту з діаметром 0,16 мм для концентрацій  $\text{SO}_2$  типowo менших за 1%, визначені як такі, що забезпечують найдовший час поглинання.

#### Висновки

В результаті дослідження, було визначено, що цеоліти типу 5A забезпечують поглинання діоксиду сульфуру з 100% ефективністю. Результати моделювання були вдало підтвержені експериментальними даними. Проведене математичне моделювання процесу поглинання дозволило встановити умови проведення для забезпечення максимальної адсорбції на даному типі цеоліту.

#### Література

1. Корас, Т. Dynamic adsorption of  $\text{SO}_2$  on zeolites molecular sieves [Text] / Turkan Koras, Erdogan Kaymakci, Mehmet Koras // Chemical Engineering Communications. – 1998. – 164. – РР. 99-109.
2. Приміська, С.О. Очистка викидних газів від шкідливих речовин на синтетичних цеолітах [Текст] / С.О. Приміська, А.М. Меренгер, Ю.О. Безносик, В.П. Решетіловський, Г.О. Статюха // Матеріали I Міжнародного Конгресу «Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування», Львів, 28-29 травня 2009 р.: тези доповідей. – Львів, 2009.