



Національний технічний
університет України "КПІ"

"Київський політехнічний інститут"

Розробка
нових технологічних процесів
очищення газу від оксидів азоту
на синтетичних цеолітах

Примиська Світлана Олексіївна

Науковий керівник:

к.т.н., доцент Безносик Юрій Олександрович

05.17.01 – Технологія неорганічних речовин



Новими науковими результатами, що виносяться на захист, є:

**1. Обґрунтування та розробка нового технологічного процесу
очищення викидних газів від оксидів азоту**

**2. Результати експериментальних досліджень
перебігу процесу адсорбції/десорбції
оксидів азоту на цеолітах 13X, LiLSX, KA
при різних технологічних параметрах процесу.**

**3. Математичний опис процесу адсорбції/десорбції
оксидів азоту на цеолітах.**

Процес очищення газових викидів може бути заснований на адсорбційному методі абсорбційному методі

- корозія;
- перебіг побічних реакцій;
- значні енергетичні витрати.

методі селективно - каталітичного відновлення

- значні капітальні витрати;
- громіздкість устаткування, яке виготовляється з дефіцитної нержавіючої сталі;
- значна вартість каталізаторів;
- великі втрати каталізатора при регенерації;
- значні витрати газів відновників.

Основні класи промислових цеолітів

Цеоліт	Розмір	Si/Al	Катіон	H ₂ O
X	7,4 Å	1-1,5	Na	28
Y	7,4 Å	1,5-3	Na	26
A	3,0	1,0	K	22
A	4,0	1,0	Na	23
Шабазит	4,0	4,0	*N*	15
Клиноптилоліт	4*5	5,5	*N*	10
Еріоніт	3,8	4,0	*N*	9
L	6,0	3-3,5	K	12
Маццит	5,8	3,4	Na, H	11
Морденіт	6*7	5,5	*N*	6
Оффретіт	5,8	4,0	K, H	13
Силікаліт	5,5	∞	H	1

Іонні радіуси деяких неорганічних катіонів $r(\text{\AA})$

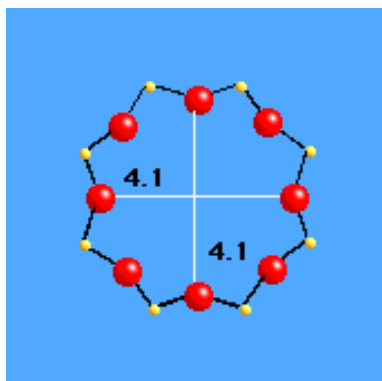
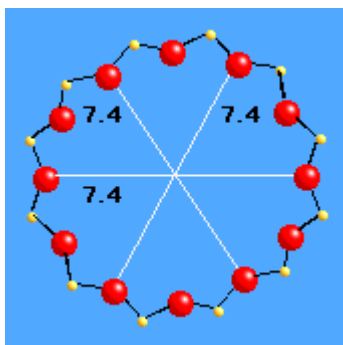
Катіони	Іони	Гідратовані іони
Li^+	0.60	2.0
Na^+	0.95	2.28
K^+	1.33	2.17
Rb^+	1.48	2.24
Cs^+	1.69	2.07
Ca^{2+}	0.99	3.0
Mg^{2+}	0.65	3.4

Критичний діаметр молекул

Молекула	H_2	O_2	N_2	H_2O	NO	NO_2	CH_4	C_2H_4
$d_{\text{кр}}, \text{\AA}$	2,4	3,1	3,7	2,9	3,6	3,7	3,8	4,07

Досліджені цеоліти

Система каналів



13X



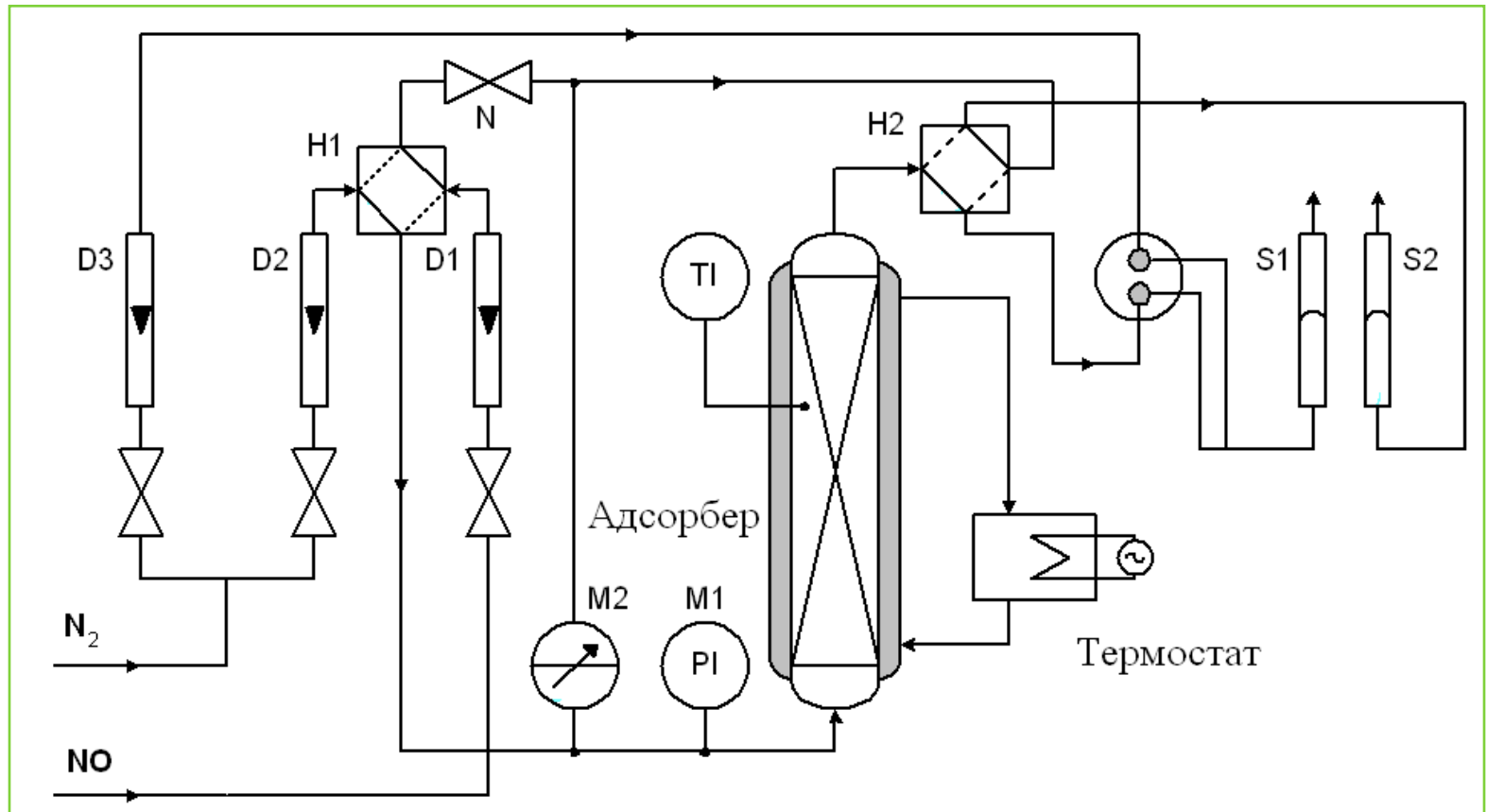
LiLSX



KA

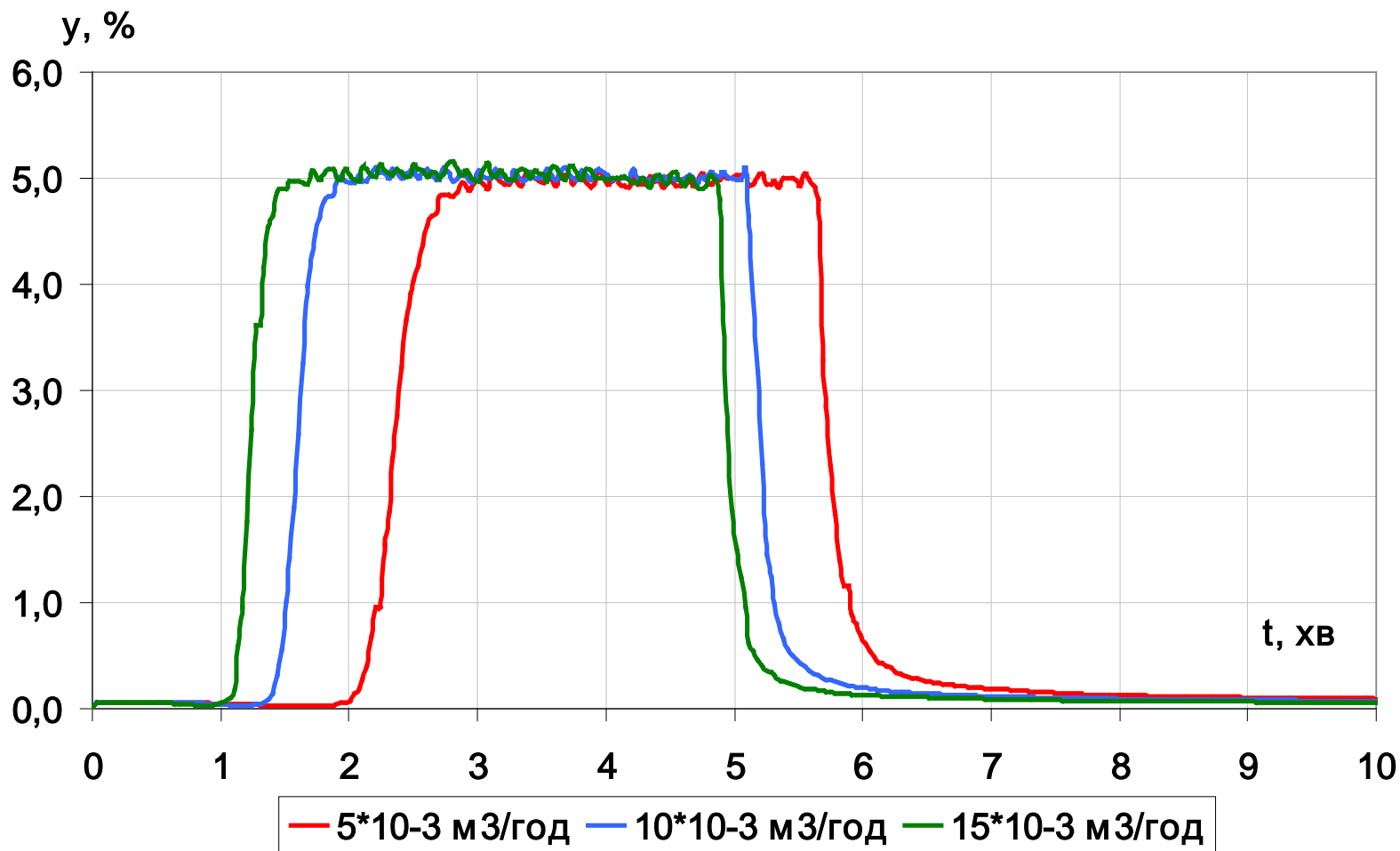


Експериментальне устаткування

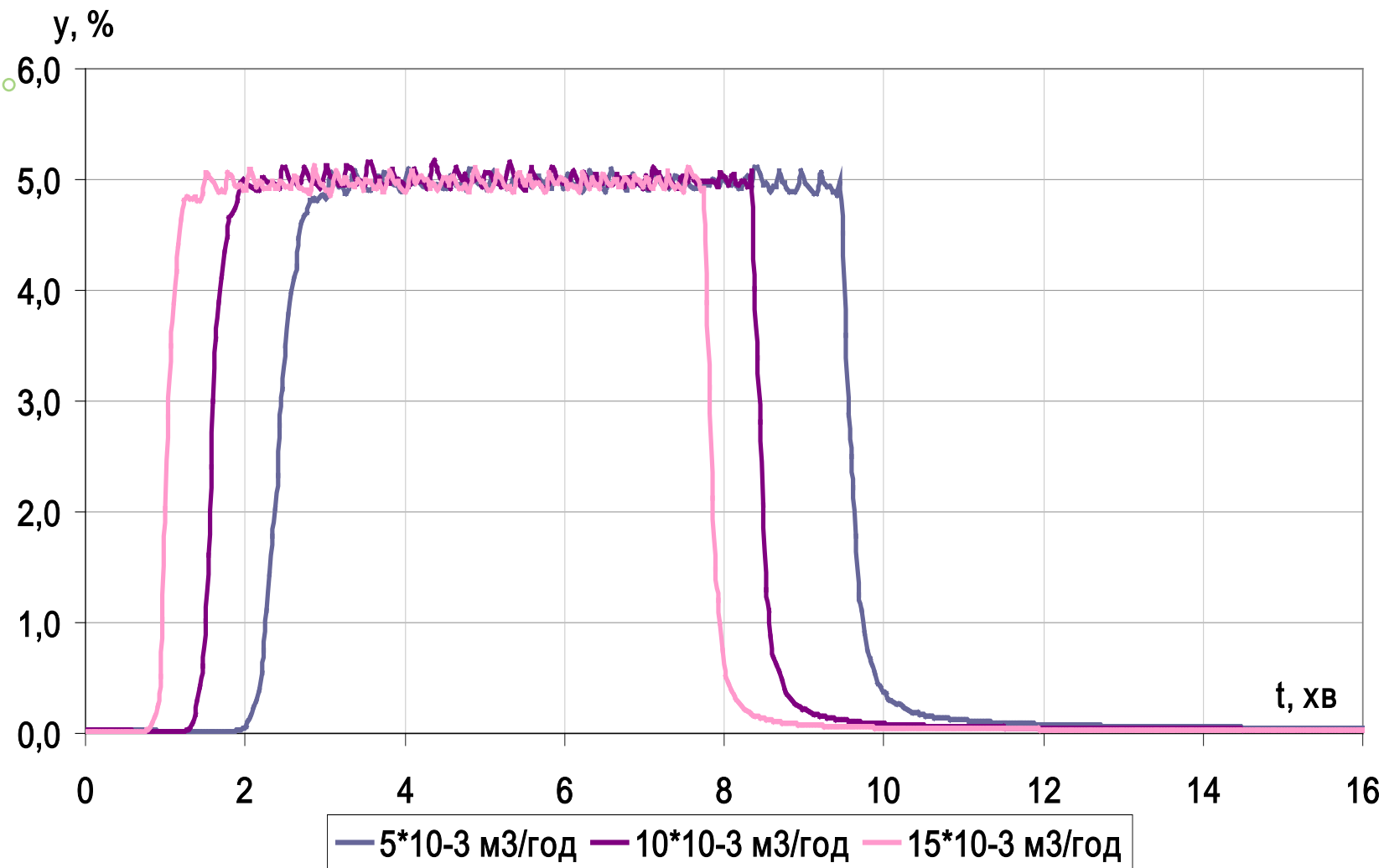


Схематичне зображення експериментального устаткування

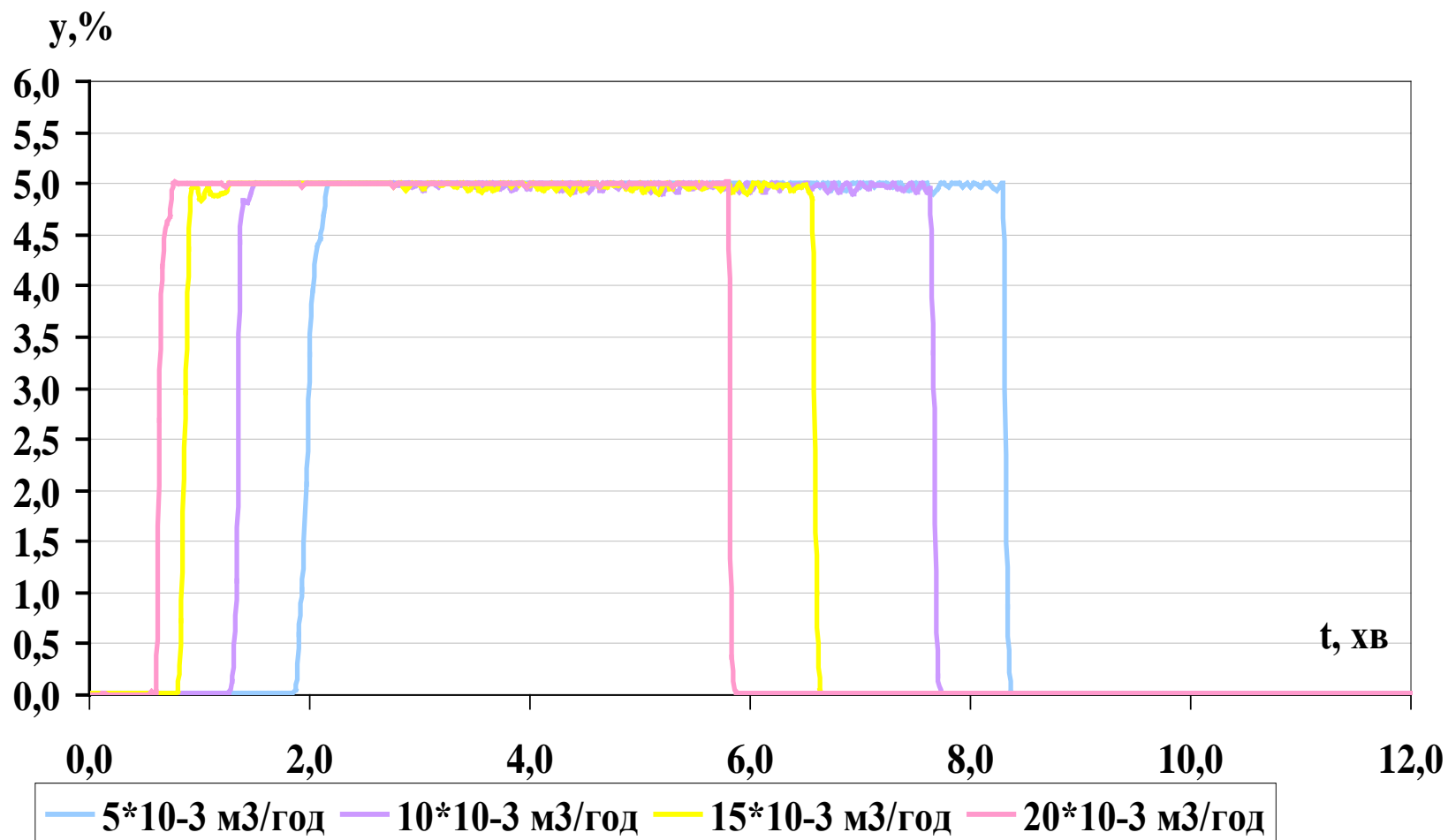
D1, D2, D3 – витратоміри; S1, S2 – вимірювачі витрати потоку мильних пазирів;
H1, H2 – крани; TI – термopapa; M1, M2 – манометри; N - голчастий вентиль.



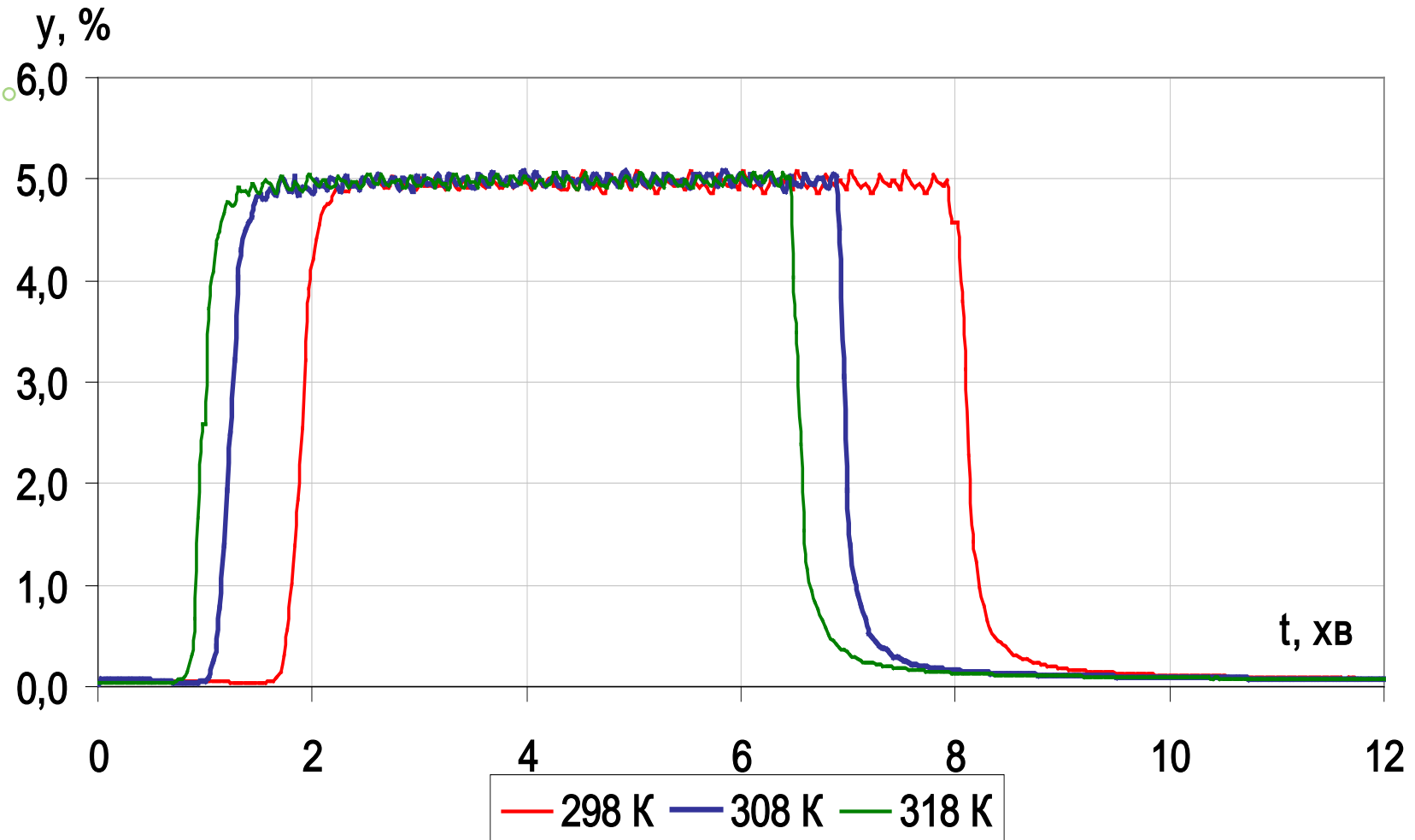
**Зміна концентрації NO в адсорбері з часом
на цеоліті 13X при зміні витрати газу**



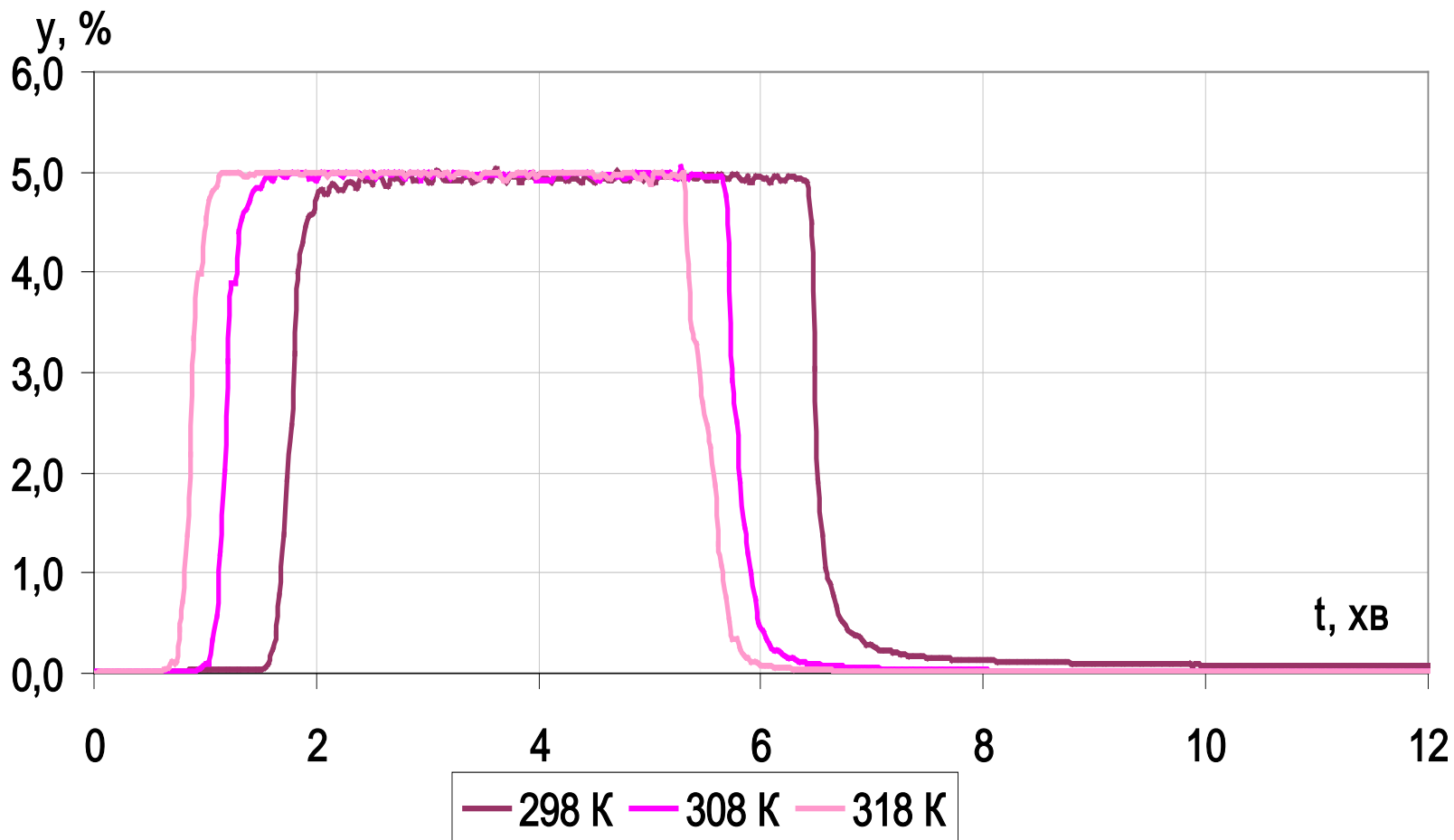
**Зміна концентрації NO в адсорбері з часом
на цеоліті LiLSX при зміні витрати газу**



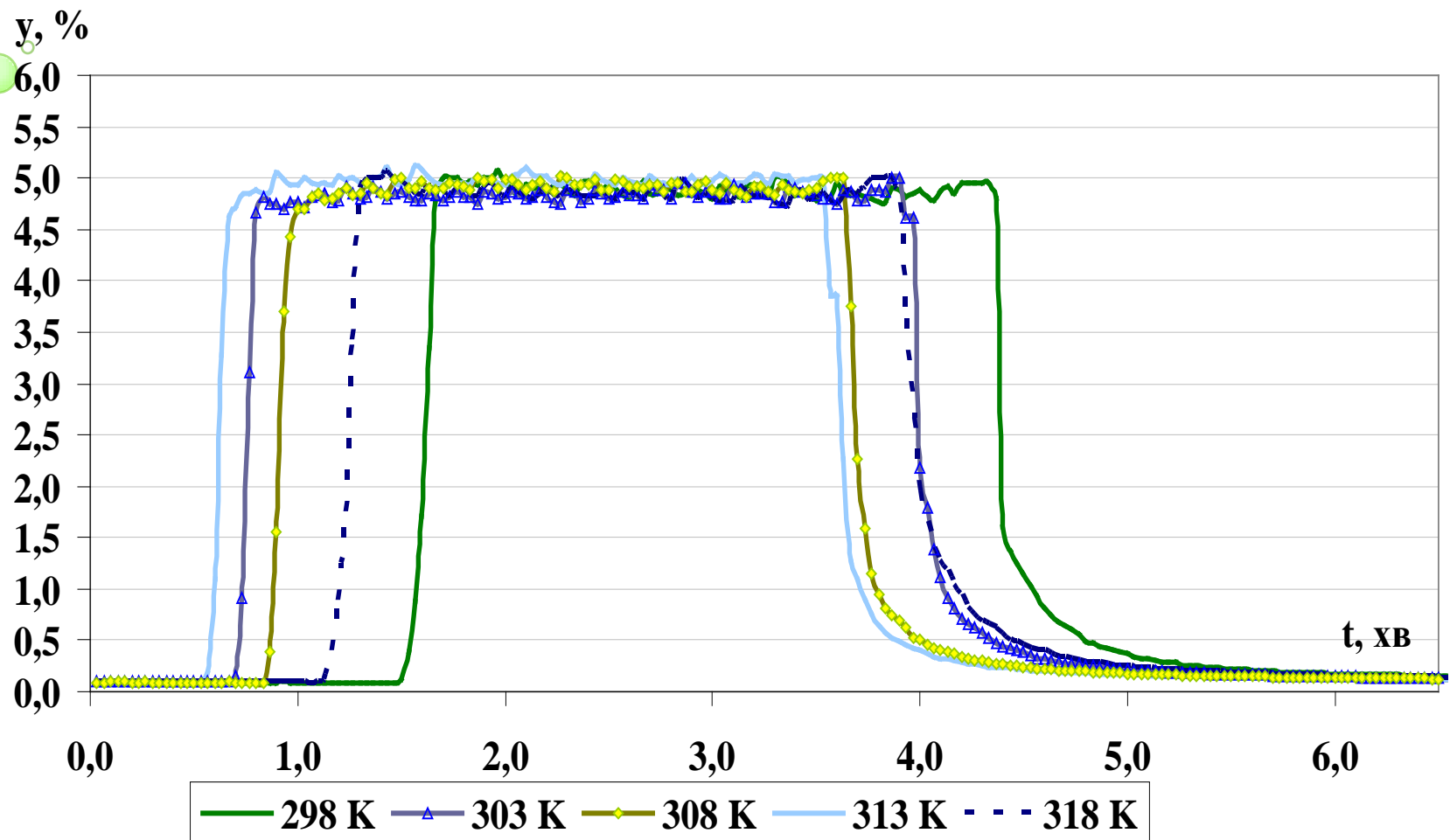
**Зміна концентрації NO в адсорбері з часом
на цеоліті КА при зміні витрати газу**



**Зміна концентрації NO в адсорбері з часом
на цеоліті 13X при зміні температури**



**Зміна концентрації NO в адсорбері з часом
на цеоліті LiLSX при зміні витрати газу**



Зміна концентрації NO в адсорбері з часом
на цеоліті КА при зміні температури

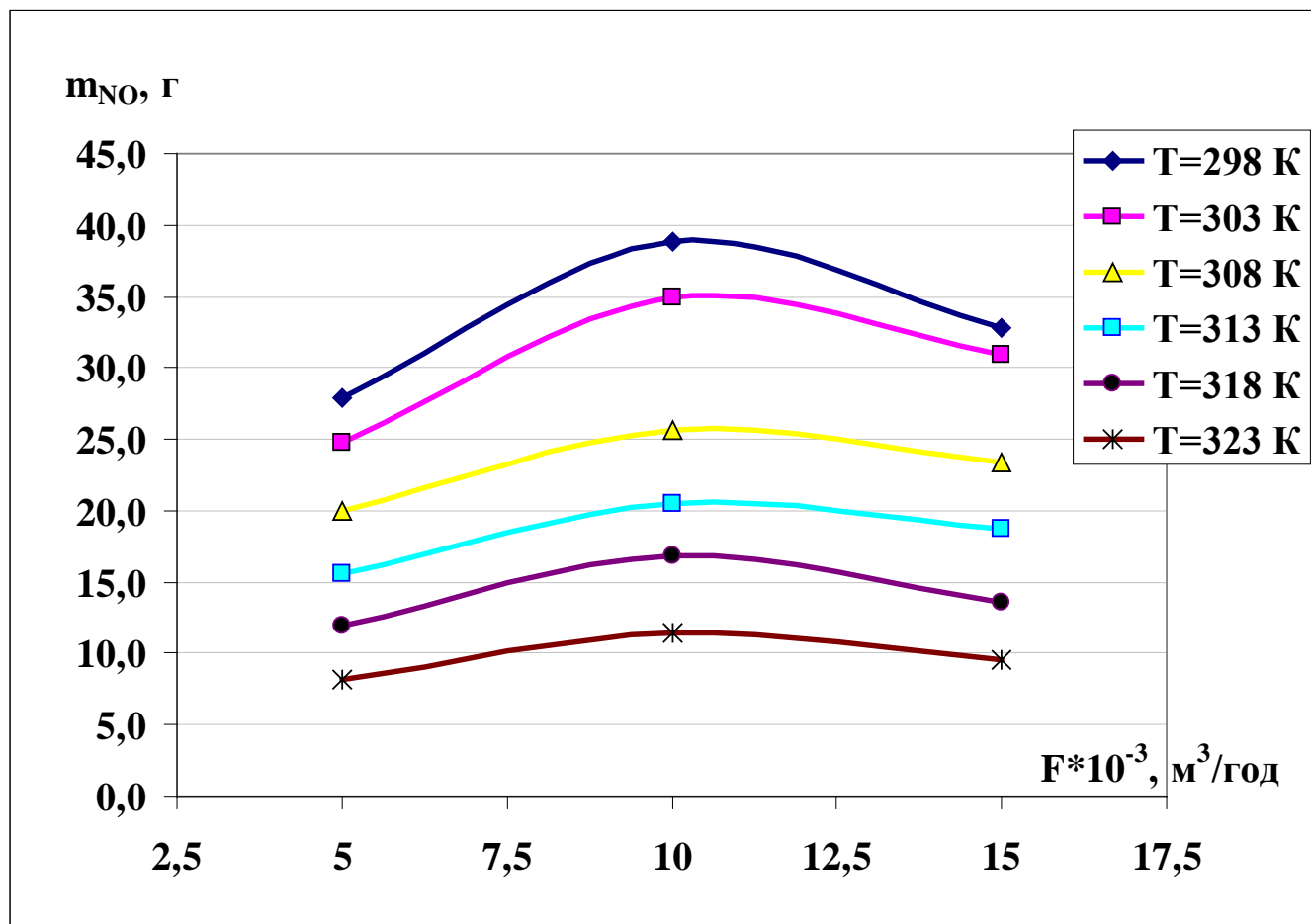
Розрахунок адсорбційної ємності цеолітів

$$m_{ad} = \frac{FP_0M_{NO}}{RT_k} \int_{t_{tot}}^{t_H} \Delta C dt$$

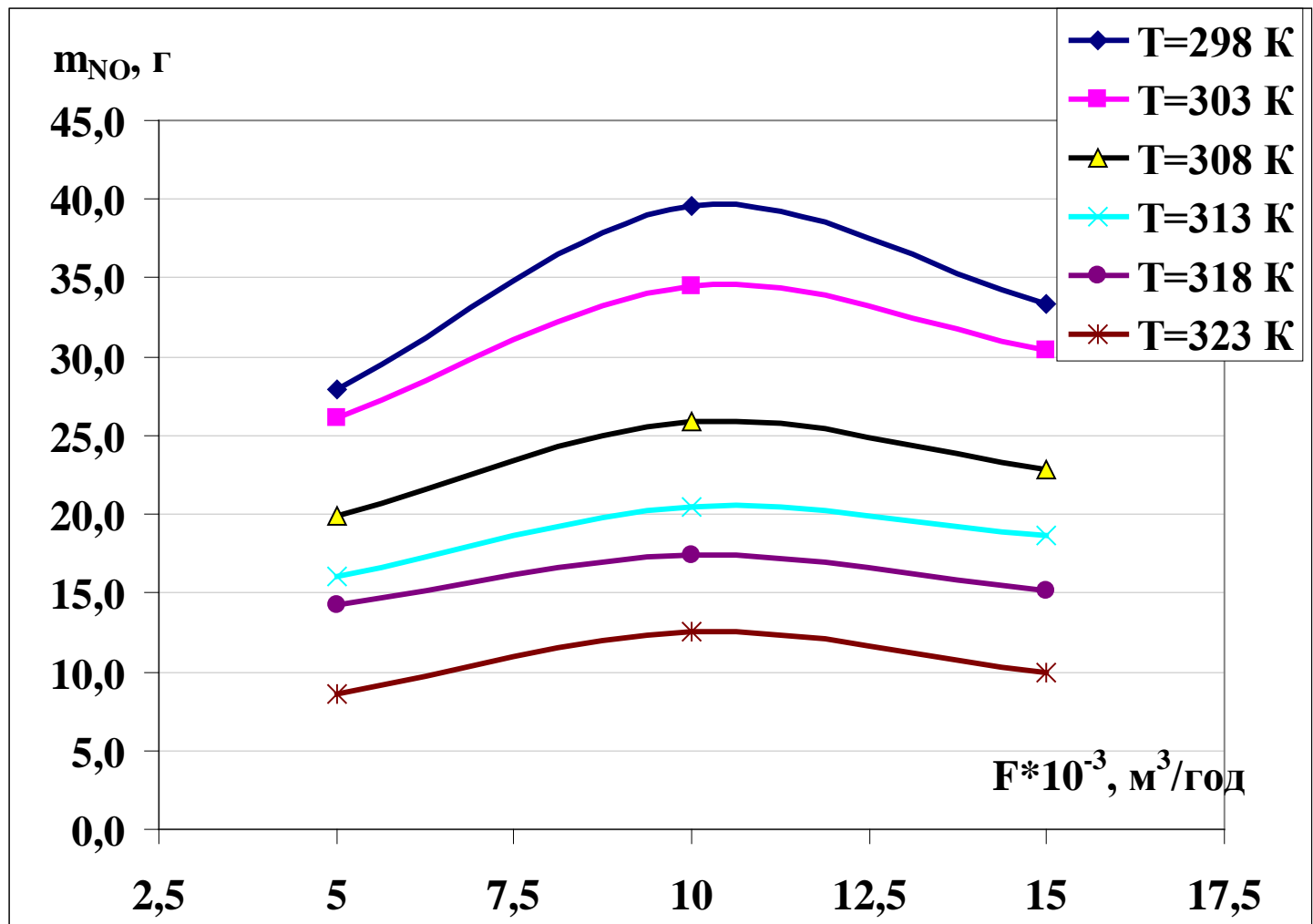
де $t_{tot} = \frac{V_{tot} \cdot P_{ads} \cdot T_k}{F \cdot P_0 \cdot T_{ads}}$ - час простою, год; t_H - час насичення

адсорбенту, год; F - витрата газу, м³/год; M_{NO} - молярна маса, г/моль;

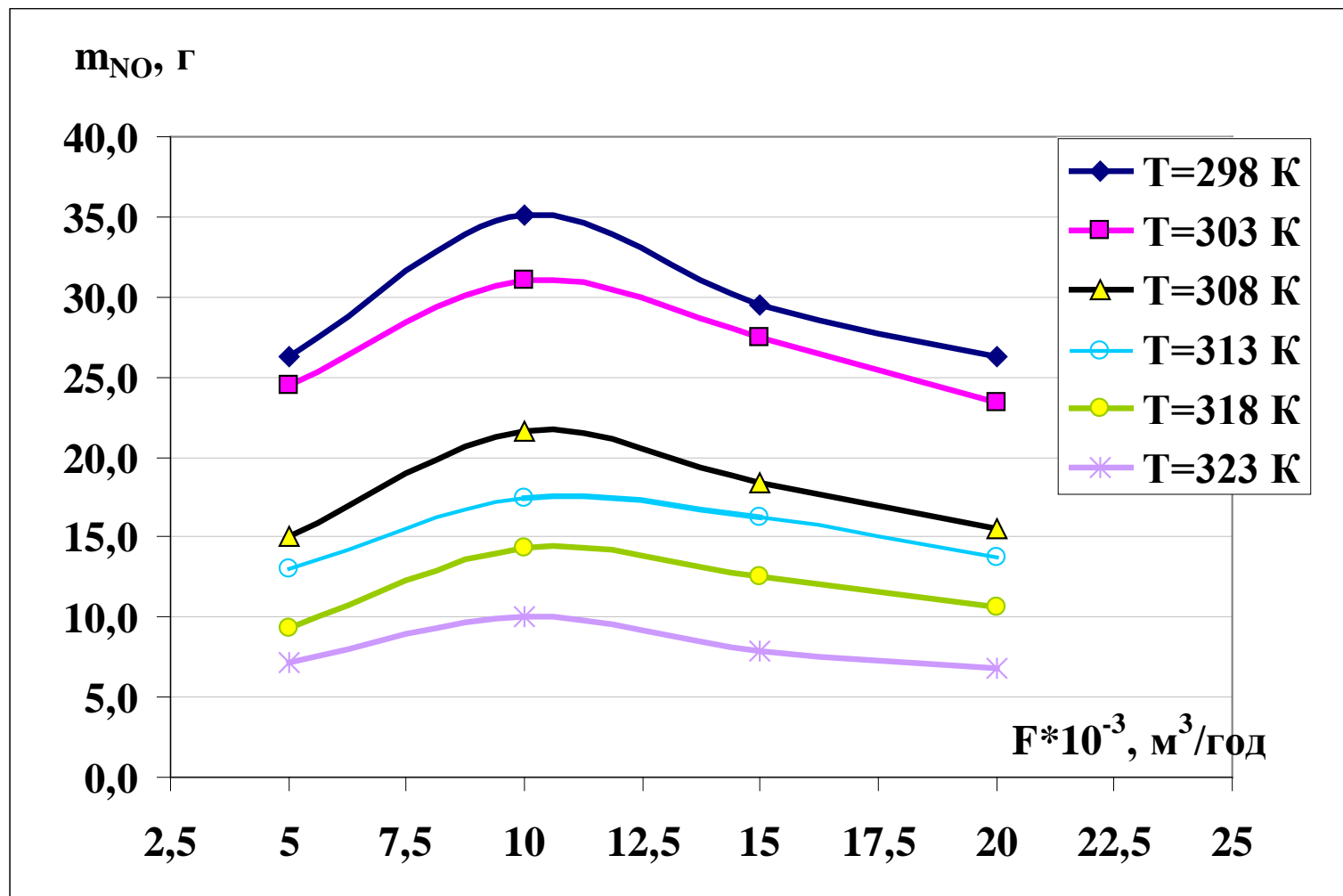
T_k - температура навколишнього середовища, К; T_{ads} - температура адсорбенту, К; ΔC - зміна концентрації; V_{tot} - об'єм апаратури (0,05*10⁻³ м³), P_0 , P_{ads} - нормальний тиск і тиск на адсорбенті, Па.



**Зміна маси поглинутого оксиду азоту (II) на цеоліті 13X
від зміни витрати газу при різній температурі**



**Зміна маси поглинутого оксиду азоту (II) на цеоліті LiLSX
від зміни витрати газу при різній температурі**



**Зміна маси поглинутого оксиду азоту (II) на цеоліті КА
від зміни витрати газу при різних температурах**



ОСНОВНІ ТЕОРІЇ ПРОЦЕСУ АДСОРБЦІЇ

1. МОНОМОЛЕКУЛЯРНА ТЕОРІЯ АДСОРБЦІЇ

2. ПОЛІМОЛЕКУЛЯРНА ТЕОРІЯ АДСОРБЦІЇ

3. ПОЛЯРИЗАЦІЙНА ТЕОРІЯ АДСОРБЦІЇ


4. ТЕОРІЯ ОБ'ЄМНОГО
ЗАПОВНЕННЯ МІКРОПОР

Передумови побудови математичної моделі:

- 1) ретельний аналіз реального процесу;**
- 2) виділення найбільш істотних факторів;**
- 3) визначення змінних (параметри, значення яких впливають на основні риси і властивості процесу);**
- 4) опис залежності основних властивостей процесу від значень змінних за допомогою математичних співвідношень;**
- 5) визначення внутрішніх і зовнішніх зв'язків і описання їх за допомогою рівнянь і обмежень.**

Математична модель процесу адсорбції/десорбції NO_x на цеолітах ґрунтується на наступних допущеннях:

- процес протікає в ізотермічних умовах;
- градієнт концентрації у перпендикулярному напрямку до газу відсутній;
- концентрацію газу на адсорбенті прийнято за середнє значення між вихідною концентрацією газу та його концентрацією на виході;
- адсорбційний шар вважається суцільним пористим тілом з ізоморфними властивостями;
- ізотерми сорбції не мають гістерезису.



Розробка математичної моделі процесу адсорбції/десорбції NO_x на цеолітах

**Математична модель процесу
адсорбції/десорбції NO_x на цеоліті
побудована на основі рівнянь матеріального
балансу деякого i – го об'єму та рівнянні
зміни адсорбційної здатності цеоліту.**

$$\frac{dy_{out,i}}{dt} = \frac{2RT}{\varepsilon \cdot V_i \cdot P_t} \left[\frac{FP_t}{RT} (y_{in,i} - y_{out,i}) - k \cdot \bar{y}_i \cdot \theta_v \cdot q_o \cdot w_i \right]$$

$$\theta_{v_i} = \frac{FP_t M}{w_i RT} (y_{in,i} t_H - \sum_0^{t_H} \bar{y}_i dt)$$

Початкові умови:

Процесу адсорбції

$$t = 0, \quad y(0) = y_0,$$

$$\theta_V(0) = 1,$$

Процесу десорбції

$$t = t_H, \quad y(t_H) = y_H,$$

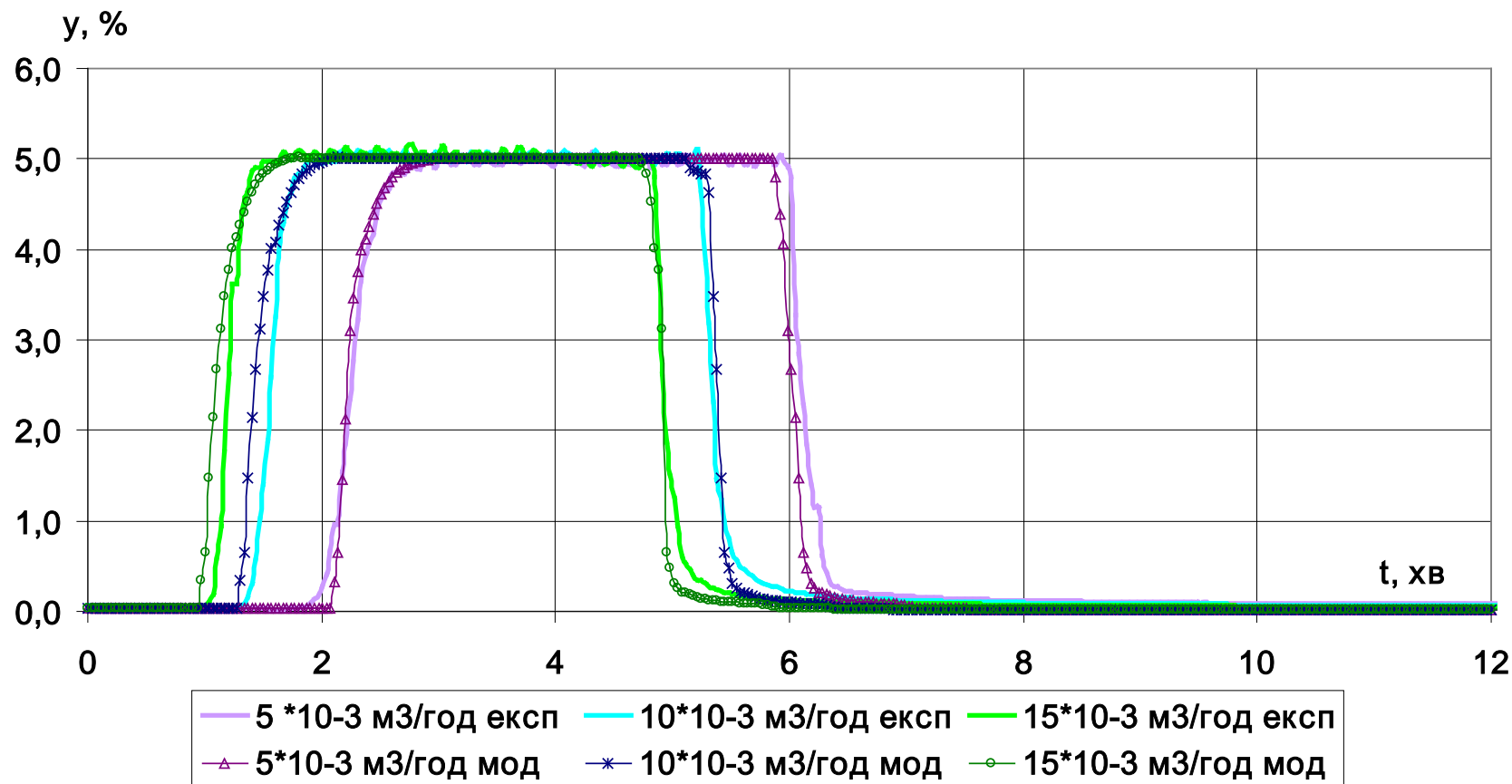
$$\theta_V(t_H) = 0,$$

де F – витрата газу, м³/год; T – температура, К; k – постійний коефіцієнт, с⁻¹;

$\bar{y}_i = (y_{in,i} - y_{out,i}) / 2$ – середня мольна частка газу в i – ому об'ємі;

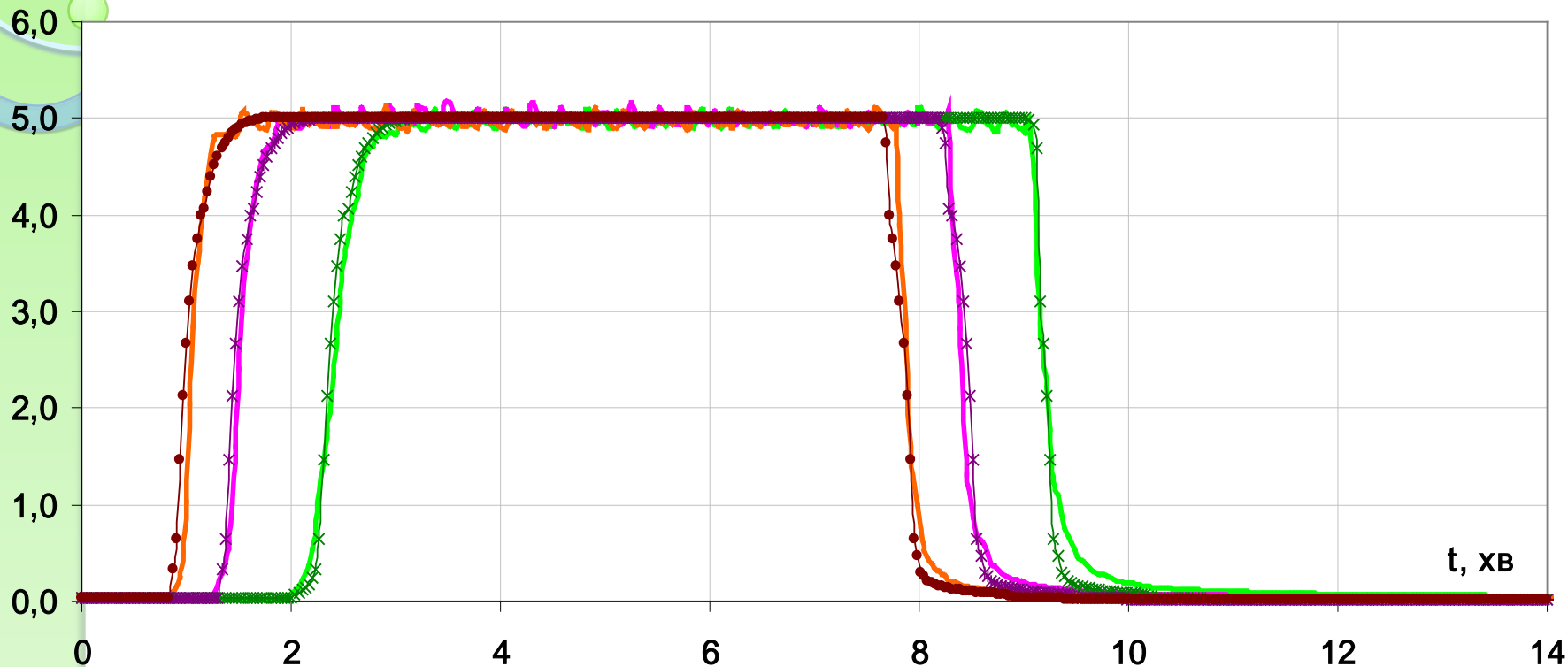
θ_v – адсорбційна здатність; q_o – поглинена кількість адсорбуємого NO на од.маси адсорбенту, моль/кг; V – об'єм, м³; w – маса, кг.

Порівняння експериментальних даних з даними отриманими за моделлю



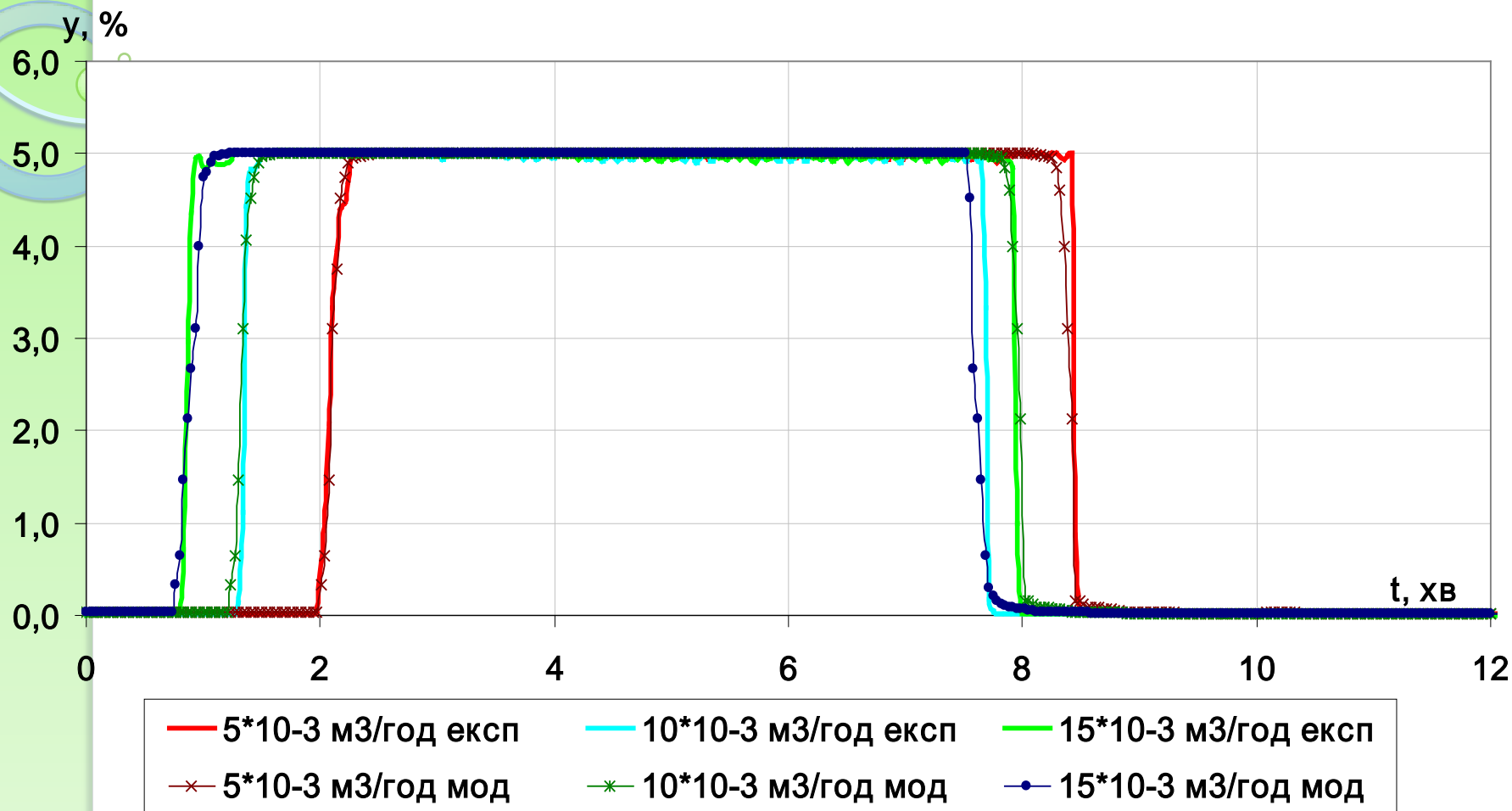
Зміна концентрації NO в адсорбері з часом
при температурі 298 К на цеоліті 13X

y, %



— 5*10⁻³ м3/год експ. * 10*10⁻³ м3/год експ. — 15*10⁻³ м3/год експ.
— 5*10⁻³ м3/год мод * 10*10⁻³ м3/год мод — 15*10⁻³ м3/год мод

Зміна концентрації NO в адсорбері з часом
при температурі 298 K на цеоліті LiLSX



Зміна концентрації NO в адсорбері з часом
при температурі 298 K на цеоліті КА

ПРИКЛАДИ РОЗРАХУНКУ ОБ'ЄКТІВ ПРОМИСЛОВОСТІ НА ОСНОВІ РОЗРОБЛЕНОЇ МАТЕМАТИЧНОЇ МОДЕЛІ

Котлоагрегати котельних

5,5 тон цеоліту 13X

для поглинання річної
кількості викидів оксидів
азоту від коптильного
апарата

Коптильня



4,78 тон цеоліту 13X

для поглинання річної
кількості викидів оксидів
азоту від кавової жаровні

Жаровня кавових зерен

1- 1,5 кг цеоліту 13X

для поглинання оксидів азоту при
максимальній та мінімальній
добовій потужності настінного
конденсаційного котла



ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

1. Доведено ефективність застосування методу адсорбції/десорбції оксидів азоту на синтетичних цеолітах для видалення оксидів азоту з газового потоку (ступінь поглинання оксидів азоту адсорбентом становить 99.9 %).
2. Одержано дані щодо закономірностей та перебігу процесу. Встановлено, що найбільш вагомими чинниками процесу – температура та витрата газу, ріст яких призводить до прискорення процесу.
3. Досліджено залежність зміни ступеня адсорбції NO від структури цеоліту у вивченому діапазоні зміни технологічних параметрів. Так, при температурі 298 K і газовій витраті $10 \cdot 10^{-3}$ м³/год найефективнішим серед досліджуваних цеолітів виявився LiLSX, 39.5 г NO/100г цеоліту, 13X - 38.8 г NO/100г цеоліту, KA - 35.1 г NO/100г цеоліту.
4. Теоретично обґрунтовано та експериментально доведено, що цеолітова адсорбція відбувається не пошарово, а в результаті об'ємного заповнення мікропор. Враховуючи характер ізотерм адсорбції підтверджено той факт, що заповнення мікропор цеолітів відбувається майже миттєво, тобто градієнт концентрації адсорбату по об'єму цеоліту відсутній.

5. На основі розрахунку теплового ефекту досліджуваного процесу, значення якого знаходиться в діапазоні 2 – 8 кДж/моль. Підтверджено припущення про відсутність хемосорбції.

6. Побудована математична модель, яка дозволяє оцінювати перебіг процесу: визначення концентрації оксидів азоту на виході з адсорберу з часом, основних технологічних параметрів (час насичення, маса адсорбенту) при оптимальних умовах перебігу процесу. Є технологічно ефективним і економічно вигідним рішенням проблем очищення газових потоків від оксидів азоту, при мінімальних енергетичних, економічних та конструктивних витратах.

7. В результаті порівняні даних, отриманих в результаті експериментальних досліджень, з результатами розрахунку за моделлю встановлено, що математична модель адекватно описує процес адсорбції/десорбції оксидів азоту на цеолітах. Дану модель можна використовувати при розробці та удосконаленні устаткування очищення викидних газів від оксидів азоту з метою підвищення ефективності процесу при мінімальних енергетичних та експлуатаційних витратах.

8. В результаті застосування нової технології очистки газу від оксидів азоту виробництва нітратної кислоти цеху М5 на ВАТ “АЗОТ” (м. Черкаси) досягнуто зменшення викидів оксидів азоту з 0,100 г/м³ до 0,080 г/м³ та збільшення фактичної продуктивності агрегату з 13,8 т. моногідрату/год до 14,0 т. моногідрату/год.