

# Математическое моделирование фильтрационных свойств сорбентов на основе оксида кальция с различной структурой порового пространства

Отчет за 2020 – 2022 гг

## Аннотация.

В настоящем исследовании модель объемного спекания была реализована для моделирования сорбции/десорбции и текстурной эволюции набора сорбентов на основе СаО с большими различиями в пористой структуре. Пористая структура материалов моделировалась плотной случайной упаковкой сфер с использованием алгоритма сжатия Любачевского-Стиллинджера. Параметры упаковок были калиброваны при помощи пористой структуры реальных темплатных и нетемплатных сорбентов на основе СаО. Спекание упаковок в ходе сорбционно-регенерационных циклов осуществлялось исходя из предположений о механизме решеточной диффузии и большей скорости спекания СаСО<sub>3</sub> по сравнению с СаО в предложенной модели. Полученная модель хорошо предсказывает зависимость текстурных изменений и степени рекарбонизации от числа циклов сорбции/регенерации для сорбентов с различной пористостью и размером зерен.

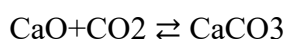
## Состав коллектива.

1. Базайкин Ярослав Владимирович, ИМ СО РАН, зав. лаб., внс, д.ф.-м.н., [bazaikin@gmail.com](mailto:bazaikin@gmail.com)
2. Малькович Евгений Геннадьевич, ИМ СО РАН, снс, к.ф.-м.н., [malkovicheugen@ngs.ru](mailto:malkovicheugen@ngs.ru)

## Научное содержание работы.

Углекислый газ является основным антропогенным парниковым газом (ПГ), способствующим глобальному потеплению. Большие выбросы СО<sub>2</sub> в атмосферу вызваны растущим потреблением невозобновляемых ископаемых видов топлива. Дополнительными источниками СО<sub>2</sub> в атмосферу являются сельское хозяйство, техногенные и природные катастрофы, в результате которых бесконтрольно сгорает большое количество органических веществ. Для ограничения этих выбросов и снижения их негативного воздействия на окружающую среду требуется разработка технологий улавливания и хранения СО<sub>2</sub>.

Одним из вариантов снижения выбросов парниковых газов является улавливание и хранение СО<sub>2</sub>, поступающего из крупных стационарных источников и при газификации биомассы, с помощью твердых сорбентов. Многочисленные исследования по этой теме предполагают возможность использования сорбентов на основе кальция для эффективного улавливания СО<sub>2</sub> при высоких температурах на основе обратимости реакции



Сорбенты на основе СаО обладают близкой к стехиометрической сорбционной емкостью по СО<sub>2</sub>. Однако основной задачей является преодоление потери сорбционной емкости в ходе циклической реакции рекарбонизация-разложение из-за спекания сорбента. За последние 20 лет были предприняты многочисленные попытки улучшить сорбционные свойства сорбентов. К настоящему времени для модификации пористой структуры сорбентов на основе Са применяют несколько методов: осаждение СаО на инертную матрицу носителя, термическое разложение солей и гидроксидов, метод мокрой химии.

золь–гель метод, гидролиз прекурсоров алкоксида кальция, пламенный пиролиз, темплатный метод. Во всех этих случаях пористость и распределение пор по размерам в значительной степени регулировались химической природой прекурсоров и условиями синтеза, а в ряде случаев удавалось достичь высоких сорбционных емкостей при большом числе циклов сорбции/десорбции.

Параллельно с развитием синтетических методов улучшаются представления о функционировании материалов при повторных циклах сорбции/регенерации. Применяются современные подходы к моделированию, в том числе современные подходы квантовой химии для моделирования хемосорбции диоксида углерода на активных центрах сорбента в контексте условий процесса разделения. Также значительные усилия были предприняты для изучения и моделирования диоксида углерода с помощью высокотемпературных сорбентов в химических реакторах.

В настоящей работе мы используем метод объемного спекания для моделирования сорбционных и текстурных свойств образцов сорбентов с различной исходной пористой структурой. Математическая модель основана на следующих постулатах. Тело (регулярный домен) сорбента CaO моделируется как плотная сферическая упаковка зерен CaO, спекание зерен CaO моделируется как сближение зерен CaO. Упаковки моделируются с помощью алгоритма Любачевского-Стиллинджера. Сближение зерен вызвано силой поверхностного натяжения, создаваемой слоем CaCO<sub>3</sub>. Динамика сходимости описывается уравнением:

$$m \frac{d^2 l}{dt^2} = -(F - F_0) = -\alpha R d(t) + \pi \sigma_0 (x - d(t))^2 \quad (1)$$

где  $m$  — масса непрореагировавшего CaO,  $\alpha$  — свободный параметр. Сила  $F$  пропорциональна толщине слоя CaCO<sub>3</sub>  $d(t)$  и стремится уменьшить расстояние  $2l$  между центрами зерен. Сила натяжения  $F_0$  пропорциональна площади перешейка и препятствует сближению зерен, которое начинается, когда  $F \geq F_0$ .  $R, x, l(t)$  и  $d(t)$  изображены на рис. 1.

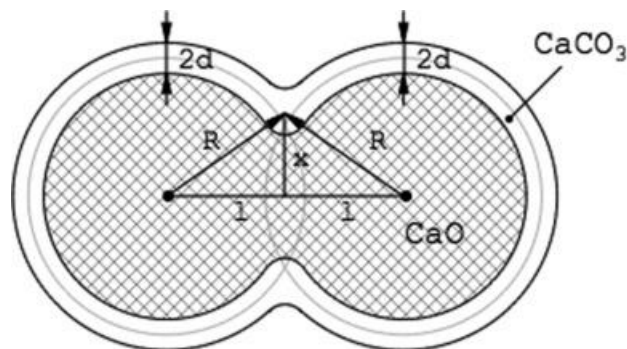


Рис. 1. Спекание двух сферических зерен CaO.

Отметим, что материал сорбента внутри пересечения сфер частично компенсируется затухающей пористостью в этой области из-за напряжения, а частично — выдавливанием материала, образующего более широкую шейку между сферами.

После нахождения приближенного решения уравнения (1) при соответствующих начальных данных была получена рекуррентная формула для коэффициента усадки  $\mu_k = \frac{l_k}{R}$  упаковки сфер на  $k$ -м цикле:

$$\mu_{k+1} = \mu_k - \chi^2 \cdot T^2 \cdot (\mu_k^2 - \mu_\infty^2) \cdot \left(1 - \left(\frac{1 - \mu_k^2}{1 - \mu_\infty^2}\right)^3\right)^2, \quad (2)$$

где  $T$  — время цикла сорбция/регенерация. Рекурсивная формула для степени рекарбонизации определяется выражением

$$RE_k = \frac{\Lambda \mu_k^3}{V_0} \cdot \left( V \left( \frac{1 + \delta_T}{\mu_k} R \right) - V \left( \frac{1 - \delta_T}{\mu_k} R \right) \right) \quad (3)$$

Здесь  $V$  — объемная функция упаковки сфер с фиксированными центрами и растущими радиусами. Безразмерный параметр  $\delta_T = \frac{DT^{1/3}}{R} = \frac{d(t)}{R}$  представляет собой нормированную

толщину слоя CaCO<sub>3</sub>. Рассмотрим плотную упаковку из  $n$  сфер радиуса  $R$  (возможно, с макропорами). Учтите также суммарный объем упакованных сфер с теми же центрами и меньшими радиусами  $r$ . Когда шары маленькие и  $r < R$ , общий объем будет  $V(r) = n \cdot \frac{4}{3}\pi r^3$ , где  $n$  — количество шаров в рассматриваемой упаковке. Если  $r > R$ , зерна CaO начинают сближаться, функция  $V(r)$  начинает возрастать медленнее и асимптотически  $V(r) \sim \frac{4}{3}\pi r^3$  при  $r \gg R$ . Конкретное поведение  $V(r)$  зависит от конкретной насадки и не совпадает для мезопористых и темплатных сорбентов (рис.4). Из формулы (3) легко видеть, что степень рекарбонизации пропорциональна объему слоя CaCO<sub>3</sub>, который примерно пропорционален удельной поверхности (УПП). Константа  $\Lambda$  в (3) равна

$$\Lambda = \frac{\rho_{CaCO_3}}{\rho_{CaO}} \cdot \frac{M_{CaO}}{M_{CaCO_3}} = 0.46 \quad (4)$$

Среди параметров выполнены следующие соотношения:

$$\mu_\infty = \sqrt{1 - \pi \alpha \sigma_0 \delta_T}, \quad \chi^2 = \frac{\pi \sigma_0}{m} \cdot \frac{R}{4} \quad (5)$$

В итоге после некоторых замен переменных остаются четыре свободных параметра модели:  $\delta_T, \mu_0, \mu_\infty, \chi$ , которые можно варьировать для лучшего соответствия экспериментальным данным.  $\mu_0$  — коэффициент усадки перед первым циклом сорбции/регенерации, который должен быть меньше для шаблонного образца из-за технологии приготовления. Будем считать, что наборы параметров  $\delta_T, \mu_0, \mu_\infty, \chi$  построенной модели качественно различаются для темплатных и нематричных образцов и получают конкретные значения из экспериментальных данных. Параметр  $\chi$  зависит от радиуса зерна  $R$ , поэтому упаковки, имитирующие мезопористые и макропористые образцы, могут иметь разные радиусы. Это можно объяснить различными процедурами начальной подготовки нематричных и матричных образцов.

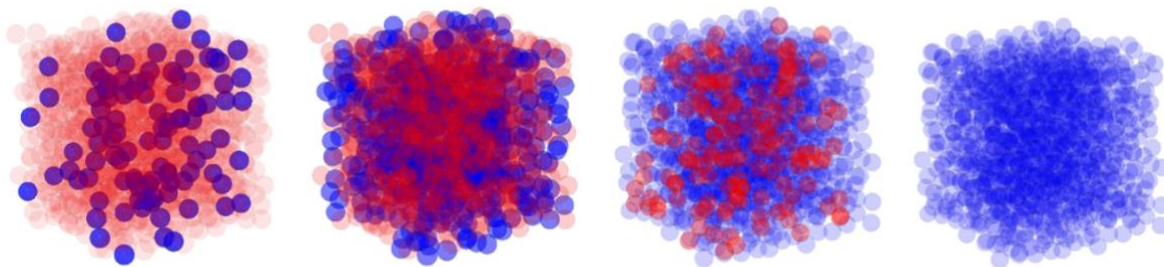
Темплатные сорбенты моделируются в виде плотной упаковки сфер одинакового радиуса двух типов: полистирола и CaO, при этом полистирольные сферы элиминируются и образуют макропоры в теле сорбентной среды. Для получения плотной упаковки, состоящей из  $n$  сфер CaO и  $N$  сфер полистирола, был применен алгоритм Любачевского-Стиллинджера для  $n + N = 1000$  сфер, после чего  $N$  сфер полистирола были исключены из расчетов (рис.2). Было создано 32 образца, имитирующих пористую среду темплатного сорбента, и один образец нематричного сорбента (табл. 1).

**Таблица 1. Соотношения (n,N), пористость и радиусы для темплатных и нетемплатных исходных образцов.**

Образец	Число зерен CaO в упаковке, $n$	Число зерен полистирола в упаковке, $N$	Пористость	Радиус зерна $R$ , (y.e.)
Образец 1	100	900	0.94	0.5232
Образец 2	125	875	0.925	0.5232
Образец 3	150	850	0.91	0.5232
.....	.....	.....	.....	.....
Образец 29	850	150	0.62	0.4784
Образец 30	875	125	0.61	0.4738
Образец 31	900	100	0.609	0.4694
Образец MS	1000	0	0.59	0.46

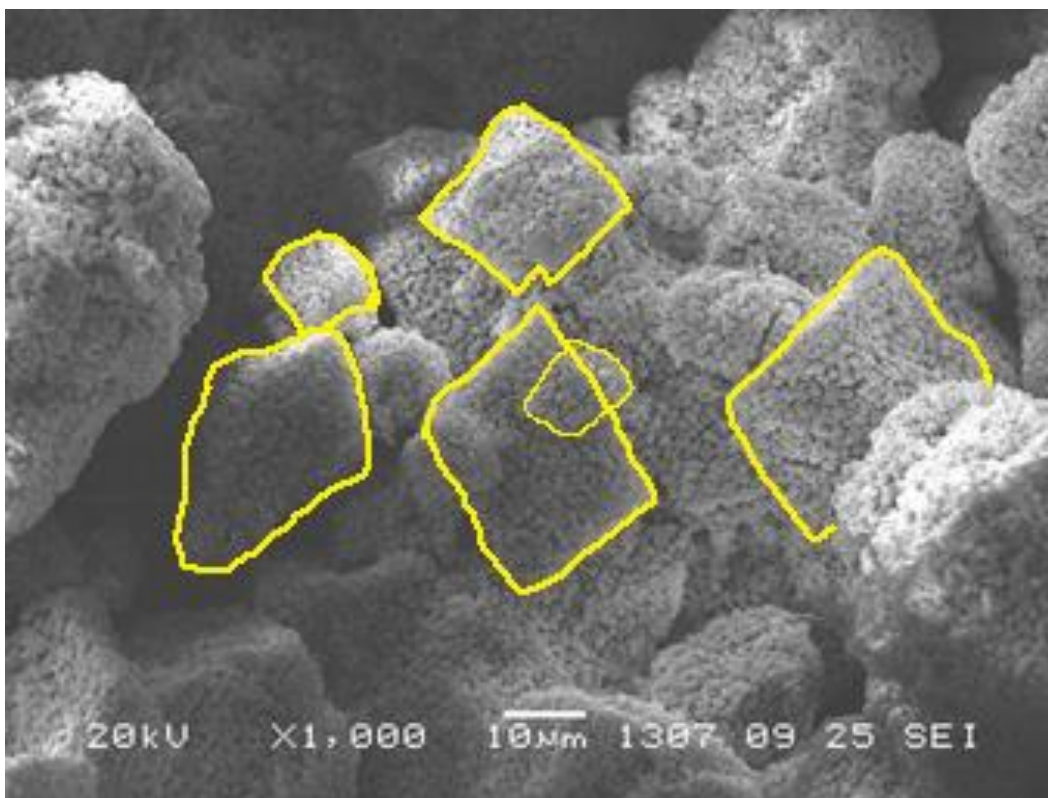
Для варьирования параметра  $\mu_0$  начального спекания сорбента можно рассматривать разное время работы алгоритма Любачевского-Стиллинджера и образцы с разным соотношением

чисел ( $n, N$ ). Образцы с малым индексом  $j$  не могут существовать как физические объекты, поскольку они рассыпаются на крупинки, однако их характеристики можно исследовать с помощью математической модели.



**Рис. 2.** Сферические упаковки для темплатных сорбентов (Образец 1, Образец 16 и Образец 31) и нематричного сорбента. Синие сферы - зерна CaO, красные сферы - гранулы полистирола.

Все упаковки размещены в кубе с ребром, равным 10 условным вычислительным единицам (у.е.), таким образом, диаметры сфер в плотных упаковках составляют примерно 1,04 у.е. Реальные образцы мезопористых и макропористых сорбентов CaO состоят из регулярных доменов, в которых сосредоточена большая часть площади сорбирующей поверхности (рис.3). Куб упаковки имитирует регулярные области сорбента CaO.



**Рис. 3.** Регулярные домены CaO.

Точные профили функций площади поверхности и объема (рис. 4) для всех насадок были получены с использованием методов Монте-Карло.

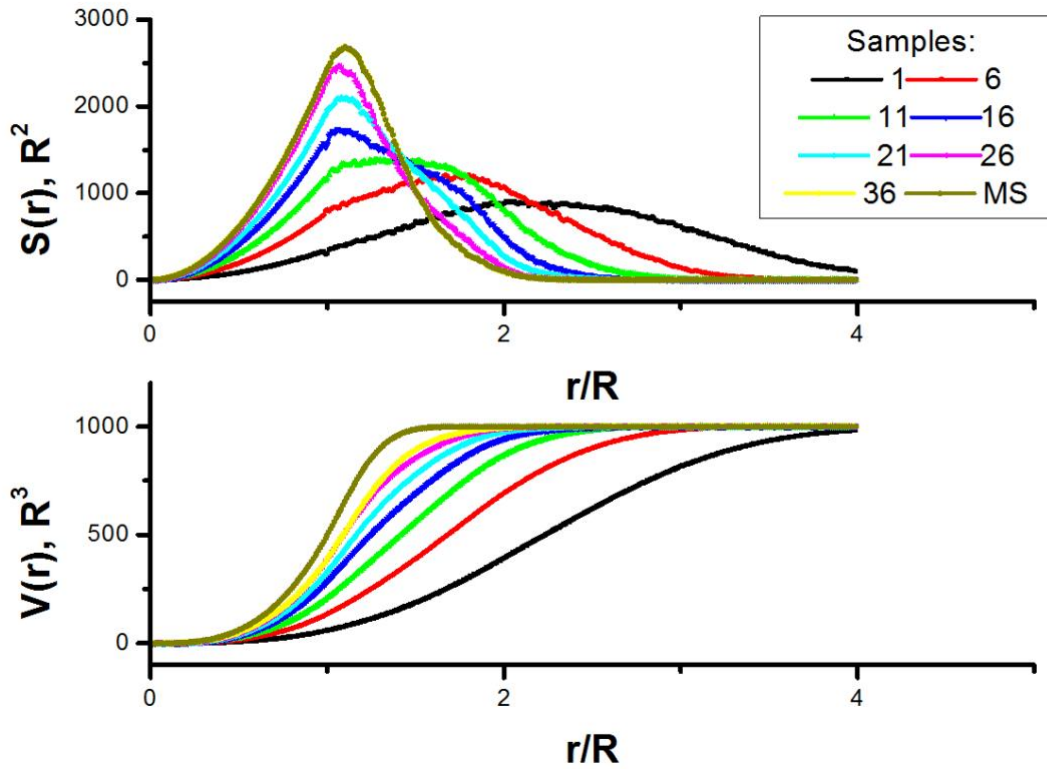


Рис.4. Функция площади поверхности (вверху)  $S = S\left(\frac{r}{R}\right)$  и функция объема (внизу)  $V = V\left(\frac{r}{R}\right)$  для макропористой (Образец1 – Образец31) и мезопористой (MS) упаковок сфер с радиусом  $r$ .

Приведем результаты моделирования сравнении с реальными данными на (Рис. 5).

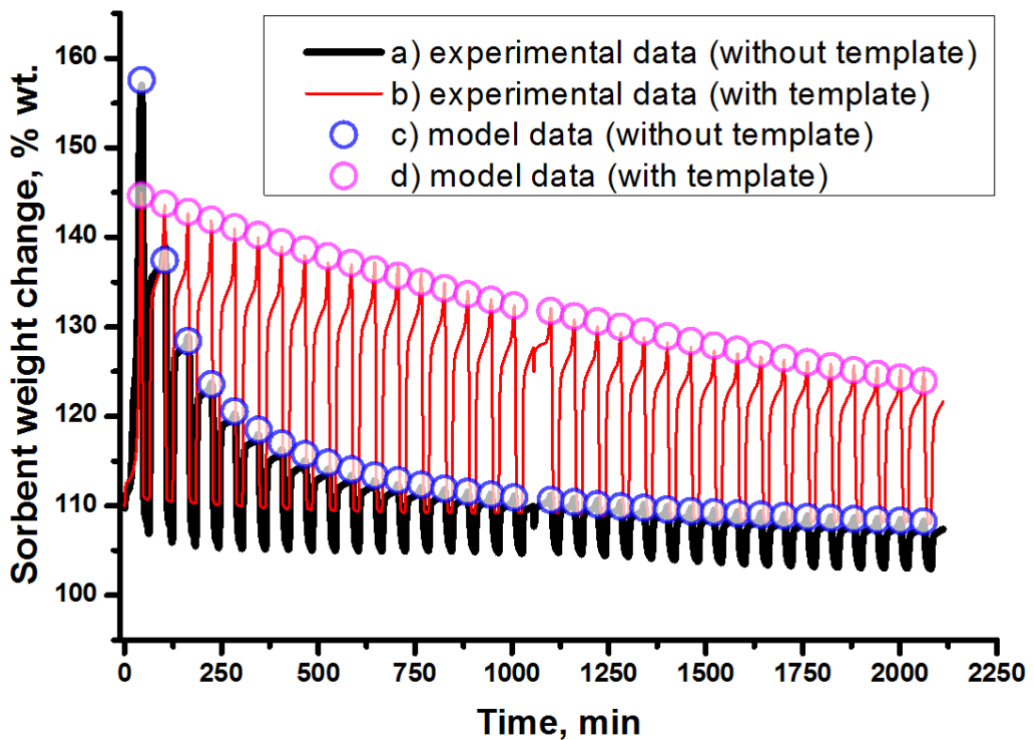


Рис. 5. Изменение массы сорбента (% масс.) в течение первых 34 циклов (2000 минут), эксперимент (черная и красная линии) и моделирование (синие и розовые круги).

Видно, что полученные параметры дают совершенно точные предсказания: на рис.5 смоделированная кривая (красная линия) недостаточно совпадает с несколькими экспериментальными точками (розовые кружки). Изменение массы сорбента SWC, измеряемое в массовых процентах (рис. 5), и степень рекарбонизации RE (3) имеют следующую простую взаимозависимость:

$$RE = \frac{M_{CaO}}{M_{CaCO_3}} \frac{SWC - 100}{100}, \quad SWC = 100 \left( 1 + RE \frac{M_{CaCO_3}}{M_{CaO}} \right) \quad (6)$$

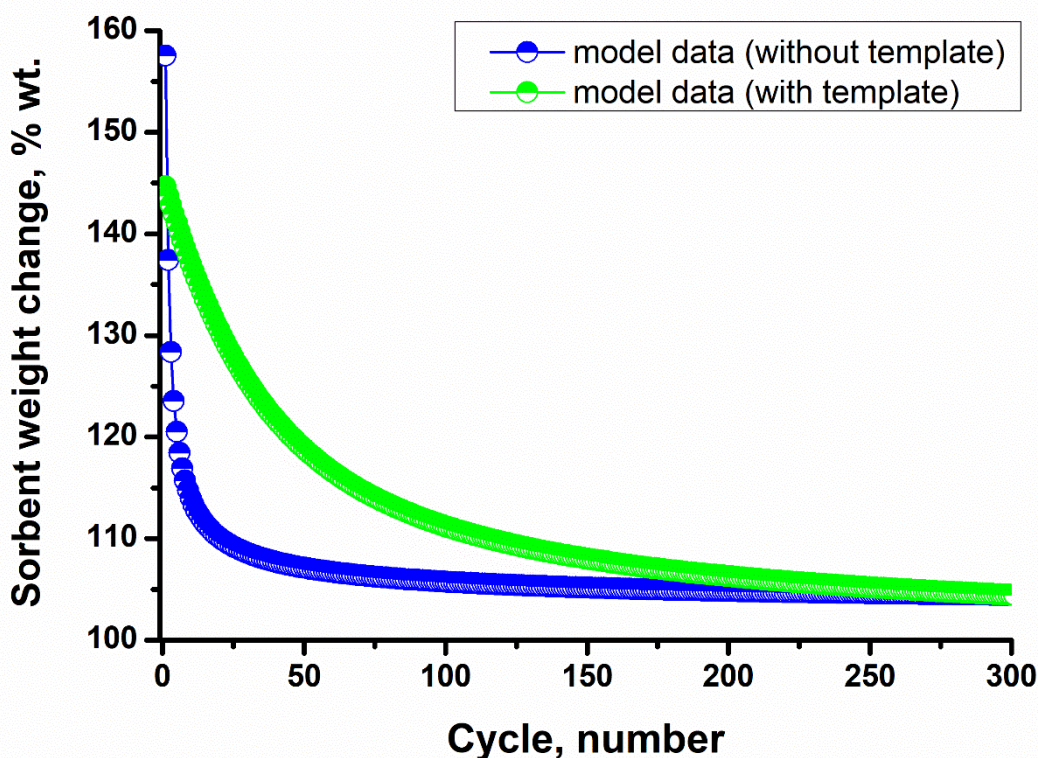


Рис. 6. Модельный прогноз изменения массы сорбента (% мас.) за 301 цикл.

На рис. 6 показано прогнозирование перевеса сорбента при большом количестве циклов. Моделирование показывает, что после двухсот циклов сорбционная емкость темплатного и нетемплатного сорбента имеет тенденцию к совмещению в результате залечивания мезо- и части макропор в процессе спекания. При этом сорбционная емкость достигает определенного стационарного значения, которое практически не изменяется в последующих циклах.

Результаты предыдущих исследований показывают, что степень превращения сорбента стремится к постоянному значению в ходе многочисленных циклов сорбции и регенерации. В зависимости от метода синтеза, исходной текстуры и наличия примесей это значение может меняться. Однако по сорбционной динамической емкости она соответствует 5-15% массы, что хорошо согласуется с результатами моделирования.

### **Эффект от использования кластера в достижении целей работы.**

Использование кластера позволило ускорить расчеты за счет параллельного моделирования упаковок сфер (Образцы 1-31, таблица 1) и расчета их характеристик в процессе спекания (площадь поверхности, объем с учетом возникающего пересечения сфер в процессе спекания).

### **Список публикаций по итогам работы.**

1. Ya.V. Bazaikin, E.G. Malkovich, D.I. Prokhorov, V.S. Derevschikov. Detailed modeling of sorptive and textural properties of CaO-based sorbents with various porous structures // *Separation and Purification Technology*. 255 (2021), 117746. DOI: 10.1016/j.seppur.2020.117746, JCR 5.774 (Q1), SJR 1.21 (Q1).  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1383586620322206>