

УДК 629

**СИСТЕМА ОЧИСТКИ ОТРАБОТАВШИХ ГАЗОВ: ТЕХНОЛОГИЯ  
АДСОРБЦИИ И ВИДЫ АДСОРБЕНТОВ****Елисеева Ольга Владимировна,**старший преподаватель кафедры «Кораблестроение»  
o.eliseeva@narfu.ru**Шарыпова Мария Сергеевна,**Студент 4 курса факультета «Кораблестроение»  
sharypova.m@edu.narfu.ru**Швецов Максим Дмитриевич,**Студент 4 курса факультета «Кораблестроение»  
shvecov.m@edu.narfu.ruФГАОУ ВО «Северный (Арктический) федеральный университет имени М. В. Ломоносова»  
Россия, г. Северодвинск**Аннотация**

Статья посвящена анализу современных систем очистки отработавших газов. Рассмотрена технология адсорбции как эффективный метод нейтрализации вредных примесей. В ходе исследования были проанализированы различные виды адсорбентов, применяемых в промышленных установках. Основное внимание уделено их характеристикам, эффективности и областям применения. В результате определены ключевые преимущества использования адсорбционных методов для обеспечения экологической безопасности.

**Ключевые слова:** адсорбционная технология, отработавшие газы судовых ДЭУ, регенерация адсорбента, экологические нормы, схемы очистки, адсорбент.

**EXHAUST GAS CLEANING SYSTEM: ADSORPTION TECHNOLOGY AND  
TYPES OF ADSORBENTS****Eliseeva Olga Vladimirovna,**Senior Lecturer of the Department of Shipbuilding  
o.eliseeva@narfu.ru**Sharypova Maria Sergeevna,**A 4th-year student of the Shipbuilding Faculty  
sharypova.m@edu.narfu.ru

**Shvecov Maksim Dmitrievich,**

A 4th-year student of the Shipbuilding Faculty

shvecov.m@edu.narfu.ru

Federal State Autonomous Educational

Institution of Higher Education "Northern (Arctic) Federal University named after M.V.

Lomonosov»

---

## ABSTRACT

---

This article analyzes modern exhaust gas treatment systems. Adsorption technology is considered as an effective method for neutralizing harmful impurities. The study analyzed various types of adsorbents used in industrial installations, focusing on their characteristics, efficiency, and applications. The key advantages of using adsorption methods for ensuring environmental safety were identified.

---

**Keywords:** adsorption technology, marine diesel engine exhaust gases, adsorbent regeneration, environmental standards, treatment schemes, adsorbent.

---

Морской транспорт является важным элементом в логистике и обеспечивает более 90% мировой торговли. Судовые дизельные энергетические установки являются главными у торговых судов из-за своей экономичности и широкого типоразмерного ряда двигателей. Но в то же время эти двигатели выбрасывают большое количество NO, SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, углеводородов и твёрдых частиц. Это ведёт к ухудшению экологической ситуации в акваториях.

Международная морская организация (ИМО) последовательно ужесточает нормативы, закрепленные в Конвенции МАРПОЛ. Введены ограничительные зоны контроля выбросов оксидов серы и азота (SECA, NECA), а также реализуется стратегия по сокращению выбросов парниковых газов.

Из-за этих нормативов требуется внедрение высокоэффективных систем очистки отработавших газов. Есть различные методы очистки: скруббинг, каталитическое восстановление, фильтрация. Перспективным направлением становится адсорбционная очистка. В отличие от других методов она имеет возможность регенерации сорбента и утилизации извлеченных веществ. [2]

Адсорбционная технология, основанная на улавливании молекул-загрязнителей поверхностью твердого тела, что имеет хороший потенциал. Этот потенциал заключается в том, что повышается общая энергоэффективность.

### 2. Характеристика отработавших газов

Эффективность любого метода очистки, включая адсорбционный, в первую очередь определяется свойствами очищаемой газовой смеси.

Состав и объем выбросов зависят от факторов. Основные факторы:

Режим работы: чем выше нагрузка, тем больше выбросов.

Конструктивные параметры: степень сжатия, система наддува и другие характеристики двигателя влияют на выбросы.

Качество топлива: содержание серы, азота и золы.

Для адсорбционной технологии важны следующие параметры: температура, расход, влажность. Высокая температура снижает эффективность адсорбции, следовательно, газ

нужно охлаждать. Большой и переменный расход требует высокой скорости адсорбции и большого объема адсорбента. Влага образуется при сгорании углеводородов и H<sub>2</sub>O конкурирует за активные центры адсорбента. [2]

Загрязняющие вещества в газах можно разделить на две группы: газовые и конденсируемые.

#### А. Газовая фаза.

Оксиды серы (SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>) образуются при сгорании в топливе. SO<sub>2</sub> – основной компонент (до 95%), а SO<sub>3</sub> может конденсироваться в порах адсорбента. Присутствие воды приводит к образованию сернистой и серной кислоты, что вызывает коррозию. Для улавливания SO<sub>2</sub> используют химосорбенты на основе щелочей, а SO<sub>3</sub> – за счет капиллярной конденсации.

Оксиды азота (NO) образуются при окислении азота из топлива или воздуха. NO улавливать сложно, поэтому его предварительно окисляют до NO<sub>2</sub>, и в таком виде он уже сорбируется. Для этого используют цеолиты или перманганаты.

Угарный газ (CO) и углеводороды (CH) это продукты неполного сгорания. CO слабо адсорбируется при высоких температурах, а углеводороды – на неполярных адсорбентах.

#### Б. Конденсируемая фаза.

Твердые частицы (сажа и зола) это остатки сгорания, на которых адсорбируются тяжелые углеводороды и соединения серы/металлов. Сажа быстро забивает микропоры адсорбента и нужен предварительный фильтр.

Капли серной кислоты (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) образуются при конденсации SO<sub>3</sub>. Они вызывают коррозию адсорбента, поэтому газ нужно осушать или использовать коррозионностойкие материалы. [1]

### 3. Теоретические основы адсорбции

В зависимости от силы взаимодействия между молекулами адсорбата и поверхностью, различают два основных вида адсорбции:

1. Физическая адсорбция. Основана на силах Ван-дер-Ваальса (дисперсионные, индукционные и ориентационные взаимодействия). Этот процесс обратим, быстр и неспецифичен. Теплота адсорбции составляет 5–50 кДж/моль, что близко к теплоте конденсации. Площадь удельной поверхности и пористая структура адсорбента играют важную роль. Эффективна для улавливания малополярных соединений (тяжелые углеводороды, CO) при относительно низких температурах.

2. Химическая адсорбция. Происходит за счёт образования прочных химических связей (ионных, ковалентных) между адсорбатом и активными центрами поверхности. Этот процесс характеризуется высокой селективностью, значительной теплотой (80–400 кДж/моль) и чаще всего необратимостью в условиях очистного аппарата. Химическая адсорбция эффективна для удаления кислотных газов (SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>) на щелочных или окислительных адсорбентах. Регенерация таких адсорбентов требует химического или высокотемпературного воздействия. [3]

На практике процесс очистки часто носит комбинированный характер.

Для описания равновесного распределения адсорбата между фазой и поверхностью при постоянной температуре используются изотермы адсорбции. Они нужны для расчёта необходимого количества адсорбента.

Изотерма Лэнгмюра предполагает мономолекулярное покрытие поверхности на идентичных, невзаимодействующих центрах. Уравнение  $a = a_m \cdot (K \cdot P) / (1 + K \cdot P)$  (где  $a$  – равновесная ёмкость,  $a_m$  – максимальная ёмкость,  $K$  – константа,  $P$  – давление). Это уравнение хорошо описывает физическую и химическую адсорбцию на микропористых материалах при средних давлениях.

Изотерма Фрейндлиха  $a = K \cdot P^{(\frac{1}{n})}$  ( $n$  – константа, характерная для определённого процесса) является эмпирической, но эффективно описывает адсорбцию на неоднородных поверхностях и в покомпонентных смесях.

Теория полимолекулярной адсорбции, разработанная Брюнауэром, Эмметом и Теллером, представляет собой развитие модели Лэнгмюра. Она описывает процесс адсорбции, учитывая возможность образования нескольких молекулярных слоёв. Она нужна для определения удельной поверхности адсорбента по данным низкотемпературной адсорбции азота – ключевого его текстурированного показателя.

Кинетика процесса это две стадии: внешний массоперенос (диффузия через пограничный слой к частице) и внутренняя диффузия (перенос по порам к активному центру). Для высокоэффективного процесса необходим адсорбент с развитой системой транспортных пор, обеспечивающих быстрый доступ к адсорбционным порам.

Управление адсорбцией для очистки требует найти баланс между факторами основных технологических параметров.

1. Температура. Влияние: для экзотермической физической адсорбции повышение температуры снижает равновесную ёмкость согласно принципу Ле Шателье (равновесная система, на которую оказывают воздействие, смещает равновесие так, чтобы уменьшить влияние этого воздействия). В случае химической адсорбции ситуация сложнее: увеличение температуры ускоряет химическую реакцию, но уменьшает равновесное поглощение. Оптимизация: для эффективного улавливания большинства компонентов необходимо предварительно охлаждать поток. Оптимальный диапазон температур для микропористых адсорбентов (активные угли, цеолиты) – 40–120°C. При таких условиях сохраняется высокая ёмкость, минимизируются риски конденсации влаги в порах (если точка росы учтена) и термической деструкции сорбента.

2. Давление и концентрация загрязнителей. Влияние: увеличение парциального давления целевого компонента напрямую усиливает движущую силу процесса и его равновесную ёмкость. Оптимизация: судовая выхлопная система работает при атмосферном давлении. Важно обеспечить равномерное распределение газа по сечению адсорбера для полного контакта с сорбентом, а не увеличивать общее давление (что энергозатратно). Для компонентов с низкой исходной концентрацией (например, NO) можно использовать предварительное окисление NO до NO<sub>2</sub> или применять высокоселективные адсорбенты.

3. Влажность. Влияние: водяной пар активно сорбируется на полярных центрах, блокируя их для целевых загрязнителей. Капиллярная конденсация в порах может привести к затоплению и потере ёмкости. При наличии SO<sub>3</sub> влага вызывает образование H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, что приводит к коррозии и химической деградации сорбента. Оптимизация:

Глубокая осушка газа перед адсорберным блоком (например, с использованием адсорбционного осушителя). Но это технически сложно и затратно для больших объёмов ОГ.

Применение гидрофобных (водоотталкивающих) адсорбентов. Цеолиты с низким соотношением Si/Al или поверхностно-модифицированные угли, которые меньше присоединяются к воде, что позволяет сохранять ёмкость по целевым компонентам во влажном потоке. Оптимальное содержание влаги в потоке, направляемом на негидрофобный адсорбент, должно быть менее 5–7% при рабочих температурах.

Правильный выбор адсорбента критически важен. Для улавливания крупных молекул углеводородов и паров кислот требуется развитая сеть мезопор (2–50 нм). Для удаления SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> и CO необходимы микропоры (<2 нм). Оптимальным материалом часто является композит, например, цеолит или оксид металла на макропористом носителе.

4. Технология адсорбционной очистки газов

На судах чаще всего используют принципиальные схемы с неподвижным слоем адсорбента, которые отличаются простотой и надёжностью. Основным принцип – работа нескольких адсорберов (колонок) в противофазе, что позволяет непрерывно очищать газ.

1. Схема с параллельными адсорберами. Эта конфигурация распространена. Пока один адсорбер очищает газ, другой регенерирует насыщенный адсорбент. Третий (если есть) может охлаждаться после температурной регенерации. Система клапанов автоматически переключает потоки газа и регенерационного агента. Эта схема обеспечивает высокую степень очистки, но требует сложной арматуры и управления. [1]

2. Схема с подвижным слоем. Гранулы сорбента медленно опускаются под действием силы тяжести навстречу газу, затем отправляются на регенерацию и возвращаются в цикл. Эта схема ближе к непрерывному процессу, работает с мелкими фракциями адсорбента (что ускоряет процесс) и снижает гидравлическое сопротивление. Однако она требует больше металла, вызывает износ гранул и сложна для установки на судне.

Для удаления SO<sub>2</sub> часто используют многоступенчатую схему. На первой ступени (обычно в скруббере) удаляют сернистые соединения и охлаждают газ. На второй ступени (в адсорбере с цеолитом или активированным углем) очищают от оставшихся SO<sub>2</sub>, NO, CH<sub>4</sub> и CO. Это снижает нагрузку на адсорбент и продлевает его срок службы.

Эффективность зависит от возможности многократного восстановления активности сорбента. Какие бывают методы регенерации:

Термическая регенерация (десорбция нагретым газом или паром) – этот метод подходит для удаления физически уловленных веществ. Адсорбент обрабатывают горячим инертным газом (150–350 °С) или перегретым паром. Паровая десорбция особенно эффективна для органических соединений, но требует дополнительной сушки. Недостатки: высокие энергозатраты и длительный цикл (нагрев, десорбция, охлаждение).

Регенерация вакуумированием (десорбция при пониженном давлении) – снижение давления смещает равновесие в сторону десорбции. Метод менее затратный, чем термический, но требует мощных вакуумных насосов, что ограничивает его применение на судах.

Регенерация продувкой инертным газом (дисцепция) – это упрощённый вариант термического метода, но с более низкими температурами. Метод эффективен для удаления легко десорбируемых компонентов при изменении их парциального давления.

Химическая регенерация – этот метод применяют для восстановления активности хемосорбентов. Например, насыщенный SO<sub>2</sub> адсорбент регенерируют продувкой аммиаком, получая сульфит аммония, или горячим воздухом, получая концентрированный SO<sub>2</sub> для утилизации. Метод специфичен и требует отдельной системы подготовки реагентов.

В условиях судов, где ограничены энергия и безопасность, часто используют комбинированные методы, например, продувку горячими дымовыми газами с последующей термообработкой.

Основные эксплуатационные параметры адсорбционных систем:

Скорость фильтрации. Оптимальный диапазон для неподвижного слоя составляет 0.1 – 0.5 м/с.

Время защитного действия ( $\tau$ ) слоя. Это параметр для организации цикличности. Рассчитывается по уравнению:  $\tau = \frac{L}{w}$ , где L – длина рабочего слоя, w – скорость движения фронта сорбции, зависящая от кинетики и изотермы адсорбции.

Гидравлическое сопротивление слоя. Влияет на продувку и определяется составом, формой частиц и высотой слоя.

Температура регенерации. Для активных углей регенерация паром проводится при 105–120 °С, а глубокая терморегенерация в печи – при 700–900 °С в бескислородной среде.

Кратность и продолжительность цикла. Время регенерации должно быть меньше времени адсорбции.

#### 5. Виды адсорбентов, применяемые в системе очистки

Идеальный адсорбент для судовой энергетической установки должен быть одновременно высокоэффективным и прочным, устойчивым к влаге и температурным колебаниям, а также легко поддающимся регенерации. Однако ни один материал не соответствует всем этим критериям и всегда происходит выбор между целевыми загрязнителями и стоимостью.

1. Активированные угли (АУ) – самый популярный сорбент для физической адсорбции. Их получают из древесины, угля или скорлупы орехов путем пиролиза с последующей активацией паром или кислотами.

Свойства: высокая внутренняя поверхность (до 2500 м<sup>2</sup>/г) благодаря микропорам; химическая инертность; гидрофобность (у некоторых типов).

Применение: эффективны для улавливания неполярных и малополярных веществ; таких как тяжелые углеводороды, пары масел и диоксид серы. Используются как носители для катализаторов.

Ограничения: горючи, из-за этого опасны при контакте с горячими ОГ; плохо улавливают полярные молекулы (NO, H<sub>2</sub>O); теряют свойства при температуре выше 200–250 °С.

2. Цеолиты (молекулярные сита) – это природные или синтетические алюмосиликаты с жесткой трехмерной структурой, содержащей каналы и полости одинакового размера.

Свойства: высокая селективность благодаря «ситовому эффекту» и ионному обмену; могут быть модифицированы для усиления активности; умеренная гидрофильность.

Применение: особенно эффективны для удаления полярных молекул, таких как NO; модифицированные цеолиты (с медью или железом) хорошо улавливают NO; также используются для доочистки от SO<sub>2</sub> и легких углеводородов.

Ограничения: чувствительны к высоким температурам и пару; могут забиваться сажей; синтетические цеолиты дороги.

#### 3. Силикагель и мезопористые оксиды – это высокопористый диоксид кремния.

Свойства: развитая сеть мезопор; высокая гидрофильность силанольных групп (-ОН).

Применение: редко используется в чистом виде из-за водопоглощения; часто служит осушителем газа перед тонкой очисткой; применяются в комбинированных системах для окисления NO и углеводородов.

4. Химосорбенты – это материалы с активными центрами, где очистка происходит за счет химической реакции.

Их разновидности:

Оксиды щелочноземельных металлов (CaO, MgO). Оксиды необратимо связывают SO<sub>2</sub> и CO<sub>2</sub>, образуя соли. Имеют низкую удельную поверхность и не восстанавливаются в судовых условиях.

Перманганат калия (KMnO<sub>4</sub>). Хорошо окисляет NO до NO<sub>2</sub> и SO<sub>2</sub> до сульфатов. Необратимо расходуется.

Металлорганические каркасы. Обладают рекордной удельной поверхностью. Могут быть изготовлены с высокой емкостью и селективностью. Однако дороги, нестабильны при высоких температурах и сложны в регенерации.

#### 6. Сравнительный анализ адсорбентов

Выбор оптимального адсорбента для судовой системы является многокритериальной задачей, требующей компромисса между эффективностью, долговечностью и

экономической целесообразностью. Сравнительный анализ по ключевым параметрам представлен в таблице.

Критерий	Активированные угли	Цеолиты	Силикагели и мезопористые оксиды	Химсорбенты
Адсорбционная ёмкость	Очень высокая	Высокая	Средняя, и высокая (для полярных молекул)	Высокая
Селективность	Низкая	Очень высокая	Средняя	Высокая (особенно к специфичным газам)
Термостабильность	Низкая (>250-300°C окисление)	Высокая (до 600-700°C)	Высокая	Очень высокая
Хим./гидротерм. устойчивость	Инертны, но катализируют $SO_2 \rightarrow SO_3$	Средняя (чувствительность к пару)	Высокая устойчивость, но сильная гидрофильность	Низкая (необратимое хим. потребление)
Регенерация	Хорошая	Хорошая, но может снижаться	Хорошая	Нет (одноразовые)
Ресурс	Ограничен закоксовыванием, истиранием	Ограничен спеканием	Длительный	Ограничен одним циклом
Затраты	Низкие/средние	Средние, и высокие (у синтетических)	Низкие	Низкие
Эксплуатационные расходы	Средние на регенерацию	Средние на регенерацию и замену	Низкие	Высокие (постоянная замена)
Экологичность	Хорошая (возобновляемое сырье)	Средняя	Хорошая (инертны)	Низкая

Таблица показывает, что универсального адсорбента для судовой системы очистки ОГ нет. Выбор зависит от главной задачи, состава газа и экономических факторов.

Наиболее перспективным и эффективным решением видится разработка многоступенчатых (гибридных) схем. На каждой ступени используется материал, который лучше всего справляется с определёнными загрязнителями. И это имеет следующий вид.

Сепаратор и фильтр для сажи → скруббер или химсорбент для грубого удаления  $SO_2$  → блок осушки → адсорбер с цеолитом для селективного удаления  $NO$  → адсорбер с АУ для улавливания остаточных углеводородов.

Такой подход оптимизирует систему по разным критериям, что важно для успеха в условиях судов.

#### 7. Перспективы развития адсорбционных технологий

Ключевые перспективы определяются тремя взаимосвязанными трендами.

##### 1. Разработка новых адсорбентов.

Гибридные и композитные сорбенты. Это создание материалов, сочетающих свойства разных классов. Создаются цеолиты на поверхности макропористых керамических монолитов (уменьшение гидравлического сопротивления и повышение прочности); активированные угли с наночастицами металлов (Ag, Cu, Mn) или азотсодержащими группами для селективного удаления NO или H<sub>2</sub>S.

Углеродные наноструктуры (графен, нанотрубки). Эти материалы с высокой удельной поверхностью и химической стабильностью подходят для создания сверхёмких сорбентов.

Металлоорганические каркасы (MOF) нового поколения. Несмотря на ограничения (высокая стоимость, гидролитическая нестабильность), активно разрабатываются каркасы, устойчивые к воде и высоким температурам. Благодаря способности настраивать размер пор и химию поверхности, они позволяют одновременно адсорбировать SO, NO и CH с последующей десорбцией.

Биомиметические и био-based адсорбенты. Исследуется использование модифицированных природных материалов, таких как хитозан, или синтез структур, имитирующих активные центры ферментов, для разложения или связывания загрязнителей. [4]

## 2. Интеграция с системами утилизации тепла.

Рассматривается глубокая интеграция с контуром органического цикла Ренкина, где тепло, выделяющееся при экзотермической адсорбции и последующей конденсации десорбатов, также может быть утилизировано для генерации дополнительной мощности и повышению КПД установки. Долгосрочной целью является организация замкнутых циклов с рекуперацией серы и азота.

## 3. Прогнозирование, мониторинг и управление процессом.

На основе данных о режиме работы двигателя, составе топлива в реальном времени и модели адсорбционного процесса система сможет прогнозировать момент проскока загрязнителей и оптимально регулировать циклы адсорбции/регенерации.

Мониторинг адсорбента – внедрение неразрушающих методов контроля, позволит в реальном времени оценивать степень насыщения, распределение влаги и начало процессов дегградации в слое сорбента, планируя его замену или восстановление.

Будущие ограничения ИМО, направленные на достижение углеродной нейтральности судоходства, будут стимулировать разработку технологий. Как один из наиболее перспективных вариантов это химсорбенты на основе анионов для улавливания углекислого газа (Carbon Capture Onboard).

## Заключение

Сравнительный анализ показал, что ни один из классических адсорбентов не является идеальным решением. Наиболее сбалансированным и перспективным для широкого внедрения в ближайшей перспективе представляется класс гибридных (композитных) цеолитсодержащих материалов. В частности, структурированные адсорбенты на основе керамических или металлических монолитов, с нанесённым слоем синтетического цеолита, модифицированного катионами переходных металлов (медь и железо). Этот тип сорбента объединяет в себе несколько критически важных преимуществ: технологичность, эффективность, потенциал для регенерации, интеграционный потенциал (подходят для создания компактных, многоступенчатых систем, совмещённых с блоками утилизации тепла).

Будущее адсорбционной очистки на судах обещает быть связано с переходом от обычных сыпучих сорбентов к инновационным, многофункциональным и переиспользуемым модулям. Их объединение с интеллектуальными системами управления

и энергосистемой судна обеспечит экологическую устойчивость морского транспорта, не снижая его экономическую эффективность.

**Список литературы:**

1. Игнатенко, Г. В. Судовая система очистки отработавших газов двигателей от оксидов углерода, серы и азота / Г. В. Игнатенко, А. С. Петров, И. М. Сергеев // Морская интеллектуальная техника. – 2022. – № 3 (49). – С. 51-58;
2. Кельцев, Н. В. Основы адсорбционной техники: учебник для вузов / Н. В. Кельцев. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1984. – 592 с;
3. Рубинштейн, А. М. Теоретические основы адсорбционной техники / А. М. Рубинштейн. – М.: Химия, 1975. – 352 с;
4. Sumida, K. Carbon dioxide capture in metal-organic frameworks / K. Sumida, D. L. Rogow, J. A. Mason // Chemical Reviews. – 2012. – Vol. 112, No. 2. – P. 724-781.

**References:**

1. Ignatenko, G. V. Shipboard system for cleaning engine exhaust gases from carbon, sulfur, and nitrogen oxides / G. V. Ignatenko, A. S. Petrov, I. M. Sergeev // Marine intellectual technology. - 2022. - No. 3 (49). - Pp. 51-58;
2. Keltsev, N. V. Fundamentals of adsorption technology: a textbook for universities / N. V. Keltsev. - 2nd ed., revised and enlarged. - Moscow: Chemistry, 1984. - 592 p;
3. Rubinstein, A. M. Theoretical foundations of adsorption technology / A. M. Rubinstein. - Moscow: Chemistry, 1975. - 352 p;
4. Sumida, K. Carbon dioxide capture in metal-organic frameworks / K. Sumida, D. L. Rogow, J. A. Mason // Chemical Reviews. – 2012. – Vol. 112, No. 2. – P. 724-781.