

BOGDAN AMBROŹEK

Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny, Szczecin

Modelowanie cyklicznego stanu ustalonego w układach TSA z zamkniętym i otwartym obiegiem gazu podczas regeneracji złoża adsorbentu

Wstęp

Cykliczne procesy adsorpcyjne znajdują od wielu lat szerokie zastosowania do usuwania i odzyskiwania lotnych związków organicznych z zanieczyszczonych strumieni gazowych [1]. Najczęściej stosowane są metody adsorpcji zmiennej temperatury (TSA), adsorpcji zmiennotemperaturowej próżniowej (VTSA) oraz kombinacja metody zmiennociśnieniowej i zmiennotemperaturowej (PTSA) [2, 3]. W metodach tych regeneracja adsorbentu dokonywana jest najczęściej przy użyciu ogrzanego gazu obojętnego, przepływającego w obiegu zamkniętym lub otwartym, lub metodami elektrotermicznymi z objętościową generacją ciepła (ogrzewanie oporowe, indukcyjne, mikrofalowe) [4]. Procesy adsorpcji i desorpcji mogą być prowadzone w złożu nieruchomym lub fluidalnym [5]. Jako adsorbenty lotnych związków organicznych stosowane są powszechnie węgle aktywne, a ostatnio również adsorbenty polimerowe [5]. Optymalizacja cyklu adsorpcyjnego opiera się na znajomości oczekiwanego zachowania się złoża adsorbentu w cyklicznym stanie ustalonym (CSS) [6]. Umiejętność przewidywania stanu ustalonego, zwykle na drodze modelowania matematycznego, ma podstawowe znaczenie podczas projektowania układów adsorpcyjnych.

W pracy niniejszej przeprowadzono analizę cyklicznego stanu ustalonego dla dwóch układów TSA z nieruchomym złożem: (i) z otwartym obiegiem gazu i (ii) z zamkniętym obiegiem gazu podczas regeneracji adsorbentu. W obu układach cykl adsorpcyjny składał się z trzech etapów: (i) adsorpcji związku organicznego ze strumienia powietrza, (ii) desorpcji zaadsorbowanego związku przy użyciu ogrzanego strumienia azotu i (iii) chłodzenia złoża za pomocą chłodnego strumienia azotu. W układzie z zamkniętym obiegiem gazu kierunek przepływu gazu w kolumnie adsorpcyjnej podczas desorpcji i chłodzenia był zgodny z kierunkiem przepływu oczyszczanego powietrza, natomiast w układzie z otwartym przepływem gazu był przeciwny do kierunku przepływu powietrza. Wykonano symulacje komputerowe CSS dla procesu odzyskiwania czterochlorku węgla z powietrza. Jako adsorbent wybrano węgiel aktywny *Sorbonorit 4*.

Model matematyczny cyklu adsorpcyjnego

Cykliczny stan ustalony w badanych układach TSA wyznaczano metodą iteracji cyklicznych, w której proces symulowany jest dokładnie w taki sam sposób jak przebiega w rzeczywistym układzie; rozwijane są kompletne cykle adsorpcyjne, jeden po drugim, aż do momentu uzyskania stanu periodycznego. Do symulacji rozkładów stężenia adsorbentu i temperatury w złożu w badanych układach TSA, w etapach adsorpcji,

desorpcji i chłodzenia złoża, zastosowano model matematyczny uwzględniający opory przenoszenia ciepła i masy. Przy wyprowadzeniu równań modelu przyjęte zostały następujące założenia: (i) faza gazowa zachowuje się jak gaz doskonały, (ii) w złożu występuje zdyspergowany przepływ osiowy gazu, (iii) można pominąć promieniowy gradient prędkości, temperatury i stężenia adsorbentu w kolumnie adsorpcyjnej. Powyższe założenia są szeroko stosowane w literaturze przy modelowaniu kolumn adsorpcyjnych [7]. Analiza promieniowego rozkładu prędkości, temperatury i stężenia adsorbentu w złożu adsorbentu o różnej średnicy i wysokości była przedmiotem wielu badań teoretycznych i doświadczalnych, np. [8, 9]. Wykazały one, że dla warunków, w których prowadzone są procesy oczyszczania gazów zmiany stężenia adsorbentu i temperatury wzdłuż promienia są niewielkie w porównaniu ze zmianami występującymi wzdłuż osi złoża. Model badanych w pracy układów TSA zawiera równania różniczkowe cząstkowe bilansu ciepła i masy dla fazy gazowej i stałej. Szybkość przenoszenia masy pomiędzy fazą gazową i stałą opisano za pomocą modelu liniowej siły napędowej (LDF). Układ równań modelu rozwiązywano stosując numeryczną metodę linii. Pochodne względem współrzędnej osiowej zastępowano centralnymi wraźeniami różnicowymi, co umożliwiło sprowadzenie układu równań różniczkowych cząstkowych do układu równań różniczkowych zwyczajnych. Otrzymany w ten sposób układ równań różniczkowych zwyczajnych rozwiązywano za pomocą procedury DIVPAG z biblioteki IMSL dla języka programowania FORTRAN. Zarówno model matematyczny jak i procedurę numeryczną jego rozwiązania omówiono szczegółowo we wcześniejszej pracy [10]. Równowagę adsorpcji czterochlorku węgla na węglu aktywnym *Sorbonorit 4* opisano za pomocą modelu *Dubinina-Astachowa*.

Wyniki obliczeń

Analizę cyklicznego stanu ustalonego wykonano przyjmując założenie, że etap adsorpcji prowadzony jest do momentu przebiccia złoża, tzn. do chwili, gdy stężenie adsorbentu w powietrzu na wylocie ze złoża osiągnie wartość równą 5% stężenia na wlocie. Przyjęto, że desorpcja prowadzona jest do chwili, gdy przestaje się wykraplać związek organiczny z gazu po desorpcji. Chłodzenie prowadzono do momentu, gdy temperatura gazu na wylocie ze złoża wynosiła 300 K. Zakładano, że końcowe rozkłady stężenia adsorbentu i temperatury w złożu w każdym etapie cyklu określają początkowe rozkłady stężenia i temperatury w etapie bezpośrednio po nim następującym. Wartości najważniejszych parametrów badanych układów zamieszczono w tablicy 1.

Parametry badanych układów TSA Tablica 1

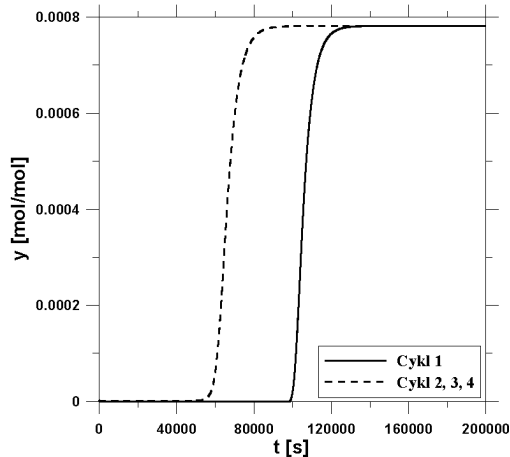
Wysokość złoża, m	1
Średnica złoża, m	1
Temperatura otoczenia, K	293
Temperatura oczyszczanego powietrza, K	293
Temperatura azotu na wlocie do złoża w etapie chłodzenia, K	293
Stężenie czterochlorku węgla w oczyszczanym powietrzu, mol/mol	$2,35 \cdot 10^{-3}$
Gęstość strumienia gazu w etapie adsorpcji, desorpcji i chłodzenia, mol/m ² s	8,3

Przykładowe krzywe wyjścia stężenia czterochlorku węgla w etapach adsorpcji i desorpcji w kolejnych cyklach adsorpcyjnych, dla układu z zamkniętym obiegiem gazu, zostały zamieszczone na rys. 1 i 2. Uzyskano je dla temperatur fazy gazowej na wlocie do złoża i wylocie ze skraplacza w etapie desorpcji równych odpowiednio 473 i 283 K. Wyniki wykonanych obliczeń wskazują na to, że cykliczny stan ustalony w badanym układzie uzyskuje się po zakończeniu cyklu drugiego. Krzywe wyjścia stężenia i temperatury otrzymane w cyklu drugim i następnym całkowicie się pokrywają. Podobne wyniki uzyskano dla układu z otwartym przepływem gazu. Widoczna jest duża różnica czasów przebiega w procesie

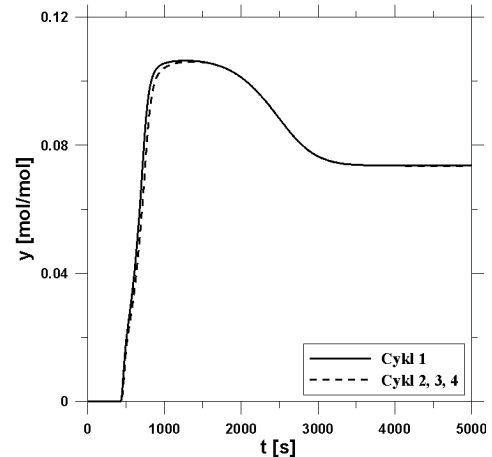
adsorpcji w pierwszym i kolejnych cyklach adsorpcyjnych. Wskazuje to na istotne zmniejszenie się użytecznej pojemności złoża po zakończeniu cyklu pierwszego. Na rys. 3 i 4 zamieszczono końcowe rozkłady stężenia czterochlorku węgla w złożu w poszczególnych etapach cyklu adsorpcyjnego, w układach z zamkniętym i otwartym obiegiem gazu, uzyskane dla cyklicznego stanu ustalonego. Na krzywej końcowego rozkładu stężenia dla etapu chłodzenia w układzie z zamkniętym obiegiem gazu widoczne jest maksimum stężenia w części złoża położonej przy wlocie gazu. Jego wystąpienie spowodowane jest tym, że na początku etapu chłodzenia odcinek złoża położony przy wlocie gazu stopniowo ochładza się i jednocześnie nasycy się adsorbentem obecnym w gazie obiegowym. Uzasadnia to przyjęcie identycznego kierunku przepływu gazu w czasie regeneracji i powietrza podczas adsorpcji. Przyjęcie tego samego kierunku przepływu gazu we wszystkich etapach cyklu TSA z zamkniętym obiegiem gazu zapobiega wymywaniu adsorbentu ze złoża podczas adsorpcji.

Wnioski

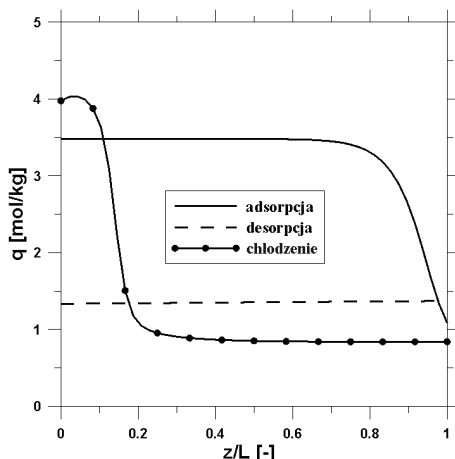
Cykliczny stan ustalony w badanych układach TSA osiągnąć jest po zakończeniu cyklu drugiego. Dzięki temu do wyznaczania stanu stacjonarnego w tych układach może być stosowana metoda iteracji cyklicznych. W układzie z obiegiem zamkniętym, w przeciwieństwie do układu z otwartym



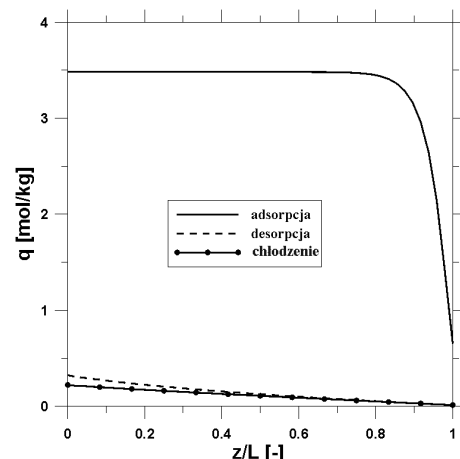
Rys. 1. Krzywe wyjścia stężenia czterochlorku węgla w procesie adsorpcji w kolejnych cyklach adsorpcyjnych



Rys. 2. Krzywe wyjścia stężenia w procesie desorpcji czterochlorku węgla w kolejnych cyklach adsorpcyjnych



Rys. 3. Rozkłady końcowe stężenia czterochlorku węgla w złożu węgla aktywnego Sorbonorit 4 dla układu TSA z zamkniętym obiegiem gazu



Rys. 4. Rozkłady końcowe stężenia czterochlorku węgla w złożu węgla aktywnego Sorbonorit 4 dla układu TSA z otwartym przepływem gazu

przepływem gazu, kierunek przepływu gazu w czasie regeneracji powinien być zgodny z kierunkiem przepływu powietrza podczas adsorpcji, gdyż w przeciwnym wypadku należy liczyć się z możliwością wymywania adsorbentu ze złoża w etapie adsorpcji.

Oznaczenia

- q – stężenie adsorbentu w fazie stałej, [mol/kg]
 L – wysokość złoża, [m]
 t – czas, [s]
 y – stężenie adsorbentu w fazie gazowej, [mol/mol]
 z – współrzędna osiowa, [m]

LITERATURA

1. *I. Smallwood*: Solvent Recovery Handbook, London, Edward Arnold, 1993.
2. *T. Boger, A. Saden, G. Eigenberger*: Chem. Eng. J. **36**, 231 (1997).
3. *G.E. Keller II*: Chem. Eng. Progress **91**, nr 10, 36 (1995).
4. *S.H. Opperman, R.C. Brown*: Poll. Eng. **31**, nr1, 58 (1999).
5. *R.G. McInnes*: Chem. Eng. Progress **91**, nr 11, 36 (1995).
6. *Y. Ding, M.D. LeVan*: Chem. Eng. Sci. **56**, 5217 (2001).
7. *J.-H. Kim, S.-J. Lee, M.-B. Kim, J.-J. Lee, Ch.-H. Lee*: Ind. Eng. Chem. Res. **46**, 4584 (2007).
8. *J.R. Moate, M.D. LeVan*: Chem. Eng. Sci. **64**, 1178 (2009).
9. *P. Ning*: Numerische Simulation des Sorptionsverhältnisses der Schadstoffe in kleintechnischen Aktivkohlekolonnen im umweltrelevanten Konzentrationsbereich unter Berücksichtigung von Wärmeeffekten und Maldistribution, Aachen, Shaker Verlag 1996.
10. *B. Ambrozek*: Chem. Proc. Eng. **28**, nr 4, 879 (2007).