

Bogdan AMBROŹEK, Emilia KRUCZKOWSKA

e-mail: ambog@ps.pl

Instytut Inżynierii Chemicznej i Procesów Ochrony Środowiska, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny, Szczecin

Odzyskiwanie lotnych związków organicznych z gazów odlotowych w instalacji adsorpcyjnej TSA z nieruchomym złożem adsorbentu polimerowego

Wstęp

Jedną z najbardziej efektywnych i ekonomicznych metod usuwania lotnych związków organicznych (VOCs) z gazów odlotowych jest adsorpcja, połączona z ich odzyskiwaniem lub spalaniem [1, 2]. Najczęściej adsorpcja realizowana jest metodą zmiennie-temperaturową (TSA). Jako adsorbent wykorzystywany jest zwykle węgiel aktywny. Ostatnio obserwuje się duże zainteresowanie innymi adsorbentami, wśród których na uwagę zasługują adsorbenty polimerowe [3]. Do najważniejszych zalet tych adsorbentów, w porównaniu z adsorbentami węglowymi, należą: duża pojemność adsorpcyjna przy wysokich wartościach wilgotności względnej oczyszczanego gazu oraz łatwość regeneracji. Pomimo dość znacznej liczby prac opublikowanych w literaturze na temat cyklicznych procesów TSA, jedynie nieliczne z nich dotyczą układów z adsorbentami polimerowymi [4–7].

W pracy niniejszej przedstawiono wyniki analizy teoretycznej oraz badań doświadczalnych procesu odzyskiwania lotnych związków organicznych w układach TSA z nieruchomym złożem adsorbentu polimerowego. Analizowano dwa układy: z zamkniętym obiegiem gazu i z otwartym obiegiem gazu podczas regeneracji. W każdym z układów pełny cykl pracy kolumny adsorpcyjnej składał się z trzech etapów: adsorpcji związku organicznego ze strumienia powietrza, desorpcji związku organicznego za pomocą ogrzanego azotu oraz chłodzenia złoża z użyciem chłodnego azotu. Związek organiczny odzyskiwany był w postaci skroplin w wyniku ochłodzenia gazu po desorpcji. W układzie z zamkniętym obiegiem gazu kierunek przepływu azotu podczas regeneracji był zgodny z kierunkiem przepływu powietrza podczas adsorpcji. W układzie z otwartym obiegiem gazu, azot podczas regeneracji przepływał przez złożo w kierunku odwrotnym niż powietrze podczas adsorpcji.

Badania wykonano dla dwóch związków organicznych: toluenu i izopropanolu. Jak adsorbent stosowano *Dowex Optipore V503*.

Model matematyczny

Analizę teoretyczną badanego procesu przeprowadzono stosując model matematyczny uwzględniający wymianę ciepła przez ściankę kolumny adsorpcyjnej oraz opory transportu ciepła i masy. Model zawiera układ równań różniczkowo-algebraicznych, na który składają się równania różniczkowe cząstkowe bilansu energii oraz bilansu masy dla złoża i ziarna adsorbentu, równanie bilansu energii dla ścianki kolumny adsorpcyjnej oraz równanie równowagi adsorpcji. Przy wyprowadzeniu równań modelu przyjęto następujące założenia: faza gazowa zachowuje się jak gaz doskonały, w złożu występuje zdyspergowany przepływ osiowy gazu, można pominąć promieniowy gradient prędkości, temperatury i stężenia adsorbentu w kolumnie adsorpcyjnej. Do opisu kinetyki adsorpcji zastosowano model liniowej siły napędowej (LDF). Rozwiązania modelu uzyskiwano stosując metodę linii. Pochodne względem współrzędnej osiowej zastępowano centralnymi wyrażeniami różnicowymi, co umożliwiło sprowadzenie układu równań różniczkowych cząstkowych do układu równań różniczkowych zwyczajnych. Układ ten rozwiązywano metodą *Geara* wykorzystując procedurę *DIVPAG* z biblioteki *IMSL* dla języka programowania *FORTRAN*. Szczegółowy opis modelu oraz metody jego rozwiązania zamieszczono w pracy [6].

Wyniki badań

Badania doświadczalne przeprowadzono z użyciem jednokolumnowej laboratoryjnej instalacji TSA. Średnica złoża wynosiła 0,046 m, a jego wysokość była równa 0,46 m. Szczegółowy opis aparatury oraz metodyki badań zamieszczono w pracach [5–7].

Równowagę adsorpcji toluenu i izopropanolu na adsorbencie *Dowex Optipore V503* opisano za pomocą modelu *Dubinina–Astachowa*:

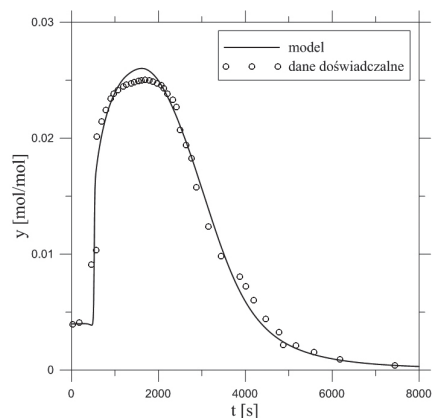
$$V = V_0 \exp\left[-\left(\frac{RT \ln(p_s/p)}{\beta E_0}\right)^n\right] \quad (1)$$

W celu przeprowadzenia identyfikacji parametrów równania (1) wyznaczono na drodze doświadczalnej izotermy adsorpcji dla kilku temperatur, wynoszących: 293, 323, 353, 383 i 403 K. Badania wykonano dla ciśnień cząstkowych par adsorbatów z przedziału od 0 do 2,9 kPa dla toluenu, oraz z przedziału od 0 do 4,4 kPa dla izopropanolu. Wartości parametrów równania (1), wyznaczone metodą *Marquardta*, zamieszczono w tab. 1.

Tab. 1. Wartości parametrów modelu *Dubinina–Astachowa*

Parametr	Toluen	Izopropanol
V_0 , [m ³ /kg]	6,6503·10 ⁻⁴	7,0900·10 ⁻⁴
βE_0 , [J/mol]	12989,6	7791,6
n	1,6963	1,5042

Przykładowe porównanie doświadczalnej i obliczonej krzywej wyjścia stężenia w procesie desorpcji toluenu w układzie z otwartym obiegiem gazu zamieszczono na rys. 1. Krzywe te uzyskano dla stężenia toluenu na wlocie do złoża w procesie adsorpcji wynoszącego 3,69·10⁻³ mol/mol. Adsorpcję prowadzono do chwili całkowitego nasycenia złoża toluenem. Pozorna gęstość molowa strumienia powietrza w procesie adsorpcji wynosiła 14,01 mol/(m²·s), a gęstość strumienia azotu podczas desorpcji była równa 10,03 mol/(m²·s). Wyniki weryfikacji doświadczalnej modelu dla układu z zamkniętym obiegiem gazu zamieszczono w pracy [6].



Rys. 1. Porównanie obliczonej i doświadczalnej krzywej wyjścia stężenia toluenu w procesie desorpcji (otwarty obieg gazu; $T_{wt} = 397$ K)

Analiza wyników obliczeń i badań doświadczalnych pokazuje, że model matematyczny poprawnie opisuje, zarówno jakościowo, jak i ilościowo, przebieg procesów adsorpcji i desorpcji dla badanych układów adsorbat–adsorbent.

Po wykazaniu dobrej zgodności wyników obliczeń z danymi doświadczalnymi przeprowadzono symulacje cyklu adsorpcyjnego stosując metodę iteracji cyklicznych. Analizowano krzywe wyjścia oraz rozkłady stężenia adsorbentu i temperatury w złożu w kolejnych cyklach adsorpcyjnych, aż do uzyskania cyklicznego stanu ustalonego (CSS). Na ich podstawie określano masę odzyskanego w postaci skroplin adsorbentu. Zakładano, że adsorpcja prowadzona jest do chwili przebiccia złoża. Przyjmowano, że desorpcja prowadzona jest do chwili, gdy prze-

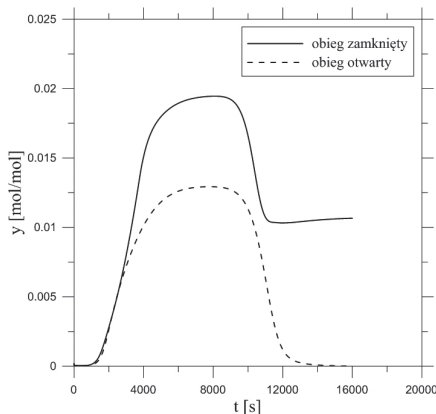
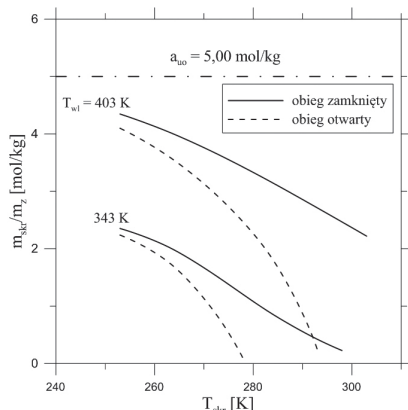
stanie się wykraplać adsorbat z gazu po desorpcji, a chłodzenie do momentu, gdy temperatura gazu na wylocie z kolumny wyniesie 303 K. Obliczenia wykonano dla różnych wartości temperatury gazu przemijającego na wlocie do złoża i na wylocie ze skraplacza w procesie desorpcji. Wartości najważniejszych parametrów analizowanych układów TSA zamieszczono w tab. 2.

Tab. 2. Wartości parametrów badanych układów TSA

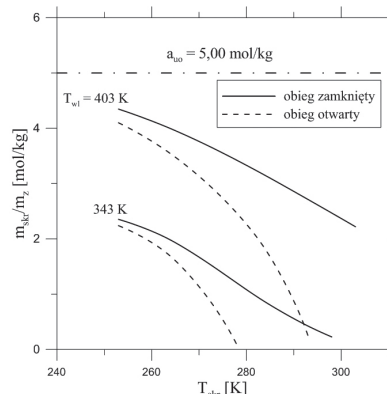
Parametr	Wartość
Wysokość złoża, [m]	0,8
Średnica złoża, [m]	0,048
Grubość ścianki kolumny adsorpcyjnej, [m]	0,0015
Ciśnienie w kolumnie adsorpcyjnej, [kPa]	101,3
Stężenie adsorbentu w oczyszczanym powietrzu (toluen, izopropanol), [mol/mol]	$3,69 \cdot 10^{-3}$
Temperatura oczyszczanego powietrza, [K]	293
Temperatura azotu na wlocie do złoża podczas chłodzenia, [K]	293
Temperatura otoczenia, [K]	293
Pozorna gęstość molowa gazu podczas adsorpcji, desorpcji i chłodzenia, [mol/(m ² ·s)]	13,1

Wyniki przeprowadzonych obliczeń wykazały, że dla obu badanych układów TSA cykliczny stan ustalony osiągany jest po zakończeniu cyklu drugiego.

Przykładowe wyniki obliczeń dla cyklicznego stanu ustalonego przedstawiono na rys. 2–4. Porównanie krzywych wyjścia stężenia izopropanolu w procesie desorpcji dla badanych układów zamieszczono na rys. 2. Jak widać w układzie z zamkniętym obiegiem gazu uzyskuje się wyższe wartości stężenia zdesorbowanego składnika w gazie po desorpcji niż w układzie z obiegiem otwartym. Na rys. 3 i 4 pokazano zależność masy kropli toluenu i izopropanolu w układzie TSA z zamkniętym obiegiem gazu masa kropli związku organicznego odnie-

Rys. 2. Krzywe wyjścia stężenia izopropanolu w procesie desorpcji ($T_{wl} = 343$ K; $T_{skr} = 273$ K)

Rys. 3. Zależność masy kropli toluenu od temperatury gazu na wlocie do złoża i na wylocie ze skraplacza dla układów: z zamkniętym i otwartym obiegiem gazu od temperatury gazu na wylocie ze skraplacza w procesie desorpcji



Rys. 4. Zależność masy kropli izopropanolu od temperatury gazu na wylocie ze skraplacza dla układów: z zamkniętym i otwartym obiegiem gazu

siona do jednostki masy złoża jest równa użytecznej pojemności złoża zdefiniowanej następująco:

$$a_u = \frac{m_{ac} - m_{chc}}{m_z} \quad (2)$$

Masa kropli jest tym wyższa, im wyższa jest temperatura gazu na wlocie do złoża oraz im niższa jest temperatura wykraplania adsorbentu.

Wnioski

Wyniki przeprowadzonych badań doświadczalnych oraz symulacji komputerowych wskazują na możliwość odzyskiwania z powietrza par toluenu i izopropanolu w obu badanych układach TSA z nieruchomym złożem adsorbentu polimerowego *Dowex Optipore V503*. Większą ilość kropli uzyskuje się w układzie z zamkniętym obiegiem gazu. W układzie tym toluen i izopropanol mogą być wykraplane z gazu po desorpcji nawet w temperaturach zbliżonych do temperatury otoczenia.

Oznaczenia

- a_u – użyteczna pojemność złoża, [mol/kg]
- a_{uo} – użyteczna pojemność złoża w pierwszym cyklu, [mol/kg]
- E_o – charakterystyczna energia adsorpcji substancji wzorcowej, [J/mol]
- m_{ac} – masa związku organicznego zaadsorbowana w złożu po zakończeniu adsorpcji, [mol]
- m_{chc} – masa związku organicznego zaadsorbowana w złożu po zakończeniu chłodzenia, [mol]
- m_{skr} – masa kropli, [mol]
- m_z – masa złoża, [kg]
- n – parametr równania *Dubinina-Astachowa*
- p – ciśnienie cząstkowe adsorbentu, [Pa]
- p_s – ciśnienie pary nasyconej, [Pa]
- R – stała gazowa uniwersalna, [J/(mol·K)]
- t – czas, [s]
- T – temperatura, [K]
- T_{sk} – temperatura wykraplania toluenu, [K]
- T_{wl} – temperatura gazu na wlocie do złoża, [K]
- V – objętość zaadsorbowanego związku organicznego, [m³/kg]
- V_o – objętość przestrzeni adsorpcyjnych, [m³/kg]
- y – stężenie adsorbentu w fazie gazowej, [mol/mol]
- β – współczynnik podobieństwa

LITERATURA

- [1] *I. Smallwood*: Solvent Recovery Handbook, London, Edward Arnold, 1993.
- [2] *A. K. Ghoshal, S. D. Manjare*: J. Loss Prev. Proc. Ind. **15**, 413 (2002).
- [3] *S. H. Opperman, R. C. Brown*: Pollut. Eng. **31**, 58 (1999).
- [4] *J. H. Choung, Y. W. Lee, D. K. Choi, S. H. Kim*: Sep. Sci. Technol. **38**, 77 (2003).
- [5] *B. Ambrozek*: Inż. Ap. Chem. **45**, nr 5s, 9 (2007).
- [6] *B. Ambrozek*: Chem. Proc. Eng. **28**, nr 4, 879 (2007).
- [7] *B. Ambrozek*: Modelowanie procesu odzyskiwania lotnych związków organicznych w cyklicznym układzie TSA z zamkniętym obiegiem gazu podczas regeneracji złoża adsorbentu, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny, Szczecin 2010.