

ANALIZA CYKLICZNEGO UKŁADU TSA Z NIERUCHOMYM ZŁOŻEM ADSORBENTU POLIMEROWEGO

Bogdan AMBROŻEK, Emilia KRUCZKOWSKA, Patrycja POPIOŁEK,
Katarzyna ZIĘTARSKA
Instytut Inżynierii Chemicznej i Procesów Ochrony Środowiska, Zachodniopomorski
Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Al. Piastów 42, 71-065 Szczecin,
e-mail: ambog@ps.pl

STRESZCZENIE

W pracy niniejszej przedstawiono wyniki analizy teoretycznej procesu odzyskiwania lotnych związków organicznych z powietrza w jednokolumnowym układzie TSA z nieruchomym złożem adsorbentu polimerowego. Pełny cykl adsorpcyjny kolumny składał się z trzech kolejno po sobie następujących etapów: adsorpcji związku organicznego ze strumienia powietrza, desorpcji toluenu za pomocą ogrzanego strumienia azotu oraz chłodzenia złoża z użyciem strumienia chłodnego azotu. Desorpcję i chłodzenie realizowano przy zamkniętym przepływie azotu. Związek organiczny odzyskiwany był w postaci skroplin, po ochłodzenia gazu przemywającego złożę w etapie desorpcji. Analizę wykonano stosując model matematyczny uwzględniający opory przenoszenia ciepła i masy oraz akumulację ciepła w ścianie kolumny adsorpcyjnej. Obliczenia wykonano dla układu toluen-adsorbent polimerowy Dowex Optipore V503.

WYKAZ OZNACZEŃ

- a_u – użyteczna pojemność adsorpcyjna złoża, mol/kg
- a_{uo} – użyteczna pojemność adsorpcyjna złoża w pierwszym cyklu, mol/kg
- E_0 – charakterystyczna energia adsorpcji substancji wzorcowej, J/mol
- k – numer cyklu adsorpcyjnego
- L – wysokość złoża, m
- m_{ac} – masa związku organicznego w złożu po zakończeniu adsorpcji, mol
- m_{chc} – masa związku organicznego w złożu po zakończeniu chłodzenia, mol
- m_{skr} – masa skroplin, mol
- m_z – masa złoża, kg
- n – parametr równania Dubinina–Astachowa
- p – ciśnienie cząstkowe adsorbentu, Pa
- p_s – ciśnienie pary nasyconej, Pa
- q – stężenie adsorbentu w fazie stałej, mol/kg
- R – stała gazowa uniwersalna, J/(mol K)
- t – czas, s
- T – temperatura, K
- T_{skr} – temperatura wykraplania toluenu, K
- T_{wl} – temperatura gazu na wlocie do złoża, K
- V – objętość zaadsorbowanego związku organicznego, m³/kg
- V_0 – objętość przestrzeni adsorpcyjnych, m³/kg
- x – współrzędna osiowa, m
- y – stężenie adsorbentu w fazie gazowej, mol/mol
- β – współczynnik podobieństwa

1. Wstęp

Lotne związki organiczne (VOCs) zaliczane są do najczęściej spotykanych zanieczyszczeń powietrza atmosferycznego [1]. Jedną z najbardziej ekonomicznych i jednocześnie najbardziej efektywnych metod ich usuwania i odzyskiwania jest adsorpcja, która realizowana jest najczęściej metodą zmiennotemperaturową (TSA) [2]. Jako adsorbent lotnych związków organicznych wykorzystywany jest powszechnie węgiel aktywny [3, 4]. W ostatnich latach obserwuje się również duże zainteresowanie innymi adsorbentami, takimi jak: zeolity, włókna węglowe oraz porowate polimery [5-10]. W literaturze opublikowano dotychczas znaczną liczbę prac na temat układów TSA z nieruchomym złożem węgla aktywnego [8]. Jedynie nieliczne prace odnoszą się do układów, w których stosowane są inne adsorbenty [9].

W pracy niniejszej przedstawiono wyniki analizy teoretycznej procesu odzyskiwania lotnych związków organicznych z powietrza w jednokolumnowym układzie TSA z nieruchomym złożem adsorbentu polimerowego. Pełny cykl adsorpcyjny kolumny składał się z trzech kolejno po sobie następujących etapów: adsorpcji związku organicznego ze strumienia powietrza, desorpcji zaadsorbowanego składnika za pomocą strumienia ogrzanego azotu oraz chłodzenia złoża z użyciem strumienia chłodnego azotu. Desorpcję i chłodzenie realizowano w obiegu zamkniętym. Związek organiczny odzyskiwany był w postaci skroplin po ochłodzeniu gazu przemywającego złoża w etapie desorpcji. Zastosowanie zamkniętego obiegu gazu ułatwia wykraplanie zdesorbowanego ze złoża składnika [9]. Przyjęto jednakowe kierunki przepływu gazu we wszystkich etapach cyklu adsorpcyjnego.

Analizę badanego układu TSA wykonano z użyciem modelu nierównowagowego. Obliczenia wykonano dla układu toluen-adsorbent polimerowy Dowex Optipore V503.

2. Model matematyczny układu TSA

Model matematyczny układu TSA uwzględnia opory transportu ciepła i masy, wymianę ciepła z otoczeniem oraz akumulację ciepła w ścianie kolumny adsorpcyjnej. Model zawiera układ równań różniczkowo-algebraicznych, na który składają się równania różniczkowe cząstkowe bilansu masy dla złoża i ziarna adsorbentu, równania bilansu energii dla złoża, ziarna i 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. Szybkość adsorpcji obliczano z użyciem modelu liniowej siły napędowej (LDF). Ciepło adsorpcji obliczano za pomocą równania Clausiusa-Clapeyrona. Rozwiązania modelu uzyskiwano stosując metodę linii (NMOL). Pochodne względem współrzędnej osiowej zastępowano centralnymi wyrażeniami różnicowymi. W ten sposób układ równań różniczkowych cząstkowych sprowadzono do układu równań różniczkowych zwyczajnych. Otrzymany układ rozwiązywano metodą Geara, wykorzystując procedurę DIVPAG z biblioteki IMSL dla języka programowania FORTRAN 77. Szczegółowy opis modelu i metody jego rozwiązania zamieszczono w pracy [9].

Równowagę adsorpcji opisano za pomocą modelu Dubinina–Astachowa:

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

Wartości parametrów równania (1) dla układu toluen–adsorbent polimerowy Dowex Optipore V503 wynoszą [10]: $V_0 = 6,6503 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{kg}$; $\beta E_0 = 12989,6 \text{ J/mol}$; $n = 1,6963$.

3. Wyniki obliczeń

Analizę cyklu adsorpcyjnego w badanym układzie TSA przeprowadzono zakładając, że etap adsorpcji prowadzony jest do momentu przebicia złoża, tzn. do chwili, gdy stężenie toluenu w powietrzu na wylocie ze złoża osiągnie wartość równą 5% stężenia na wlocie. Przyjęto także, że desorpcja przebiega do chwili, gdy przestaje się wykraplać związek organiczny z gazu po desorpcji, a chłodzenie do momentu osiągnięcia na wylocie z kolumny temperatury równej 303 K. Wyznaczono cykliczny stan ustalony, stosując metodę iteracji cyklicznych. W metodzie tej analizowane są rozkłady stężenia adsorbentu i temperatury w złożu w kolejnych cyklach adsorpcyjnych, aż do uzyskania cyklicznego stanu ustalonego (CSS). Przyjęto następujące kryterium osiągnięcia CSS [8]:

$$\left| \int_0^L q dx \Big|_{k+1} - \int_0^L q dx \Big|_k \right| < \delta \quad (2)$$

W równaniu (2) δ jest arbitralnie wybraną małą liczbą.

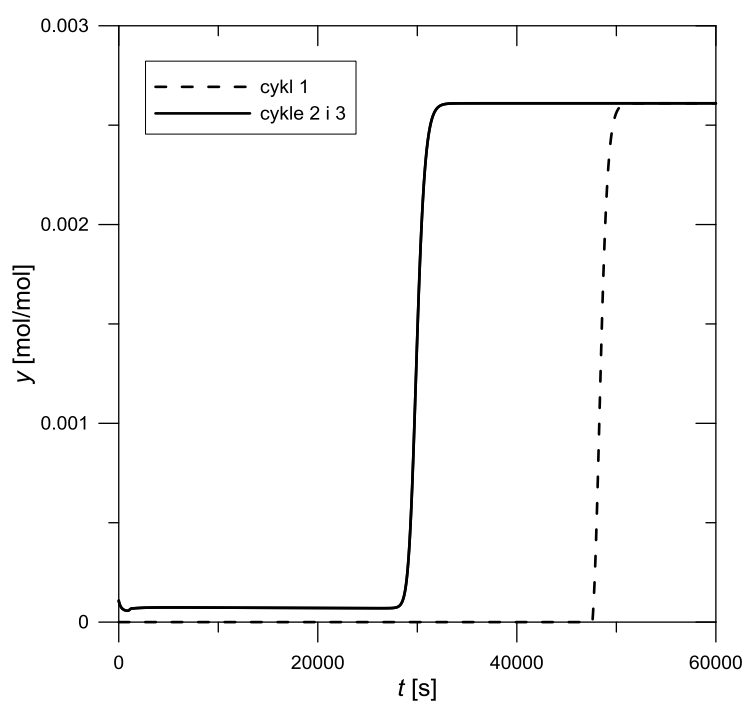
Obliczenia wykonano dla różnych wartości temperatury gazu przemywającego na wlocie do złoża i na wylocie ze skraplacza w procesie desorpcji. Wartości najważniejszych parametrów badanego układu TSA zamieszczono w tabeli 1.

Tabela 1. Wartości parametrów badanego układu TSA

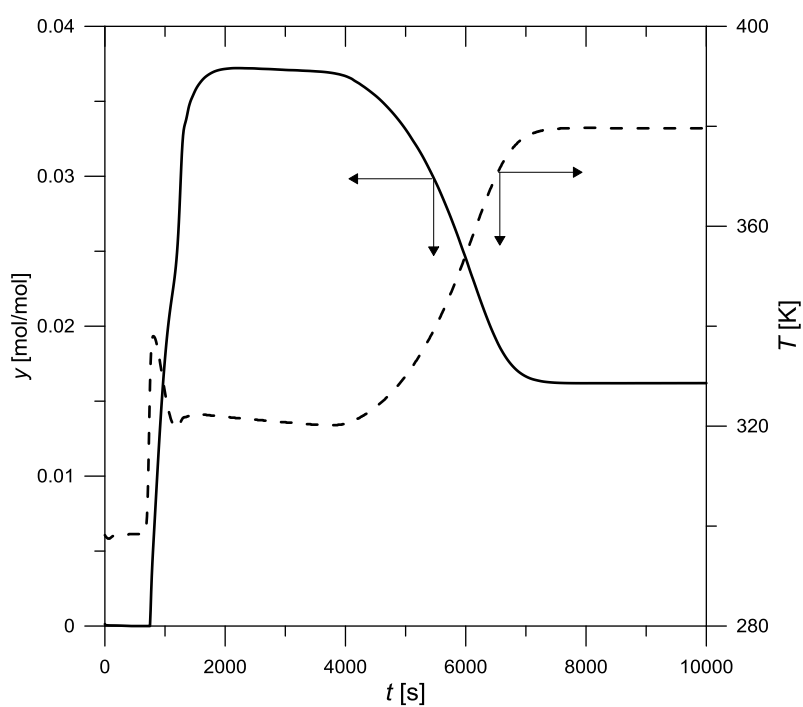
Parametr	Wartość
Wysokość złoża, m	1,0
Średnica złoża, m	0,1
Grubość ścianki kolumny adsorpcyjnej, m	0,0015
Ciśnienie w kolumnie adsorpcyjnej, kPa	101,3
Stężenie adsorbentu w oczyszczanym powietrzu, mol/mol	$2,61 \cdot 10^{-3}$
Temperatura oczyszczanego powietrza, K	293
Temperatura azotu na wlocie do złoża podczas chłodzenia, K	293
Temperatura otoczenia, K	293
Pozorna gęstość molowa gazu podczas adsorpcji, desorpcji i chłodzenia, mol/(m ² s)	13,1
Średnica ziarna adsorbentu (kształt kulisty), m	$1 \cdot 10^{-3}$
Gęstość nasypowa adsorbentu, kg/m ³	346,4
Ciepło właściwe adsorbentu, J/(kg K)	1259

Wyniki przeprowadzonych symulacji komputerowych wykazały, że cykliczny stan ustalony osiągany jest po zakończeniu cyklu drugiego.

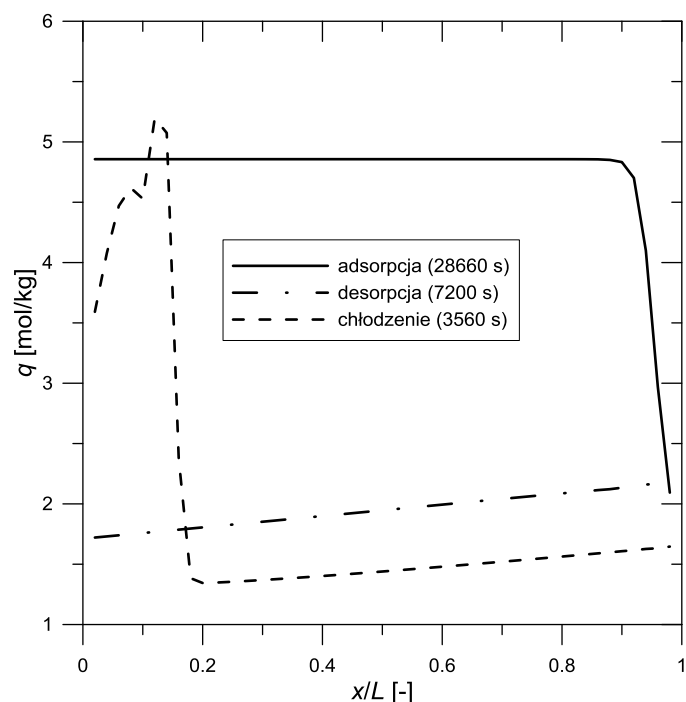
Przykładowe wyniki obliczeń, dla temperatur gazu przemywającego na wlocie do złoża i na wylocie ze skraplacza równych odpowiednio 393 K i 283 K, przedstawiono na rys. 1–3.



Rys. 1. Krzywe wyjścia stężenia toluenu w trzech pierwszych cyklach adsorpcyjnych



Rys. 2. Krzywe wyjścia stężenia toluenu i temperatury w procesie desorpcji, w cyklicznym stanie ustalonym



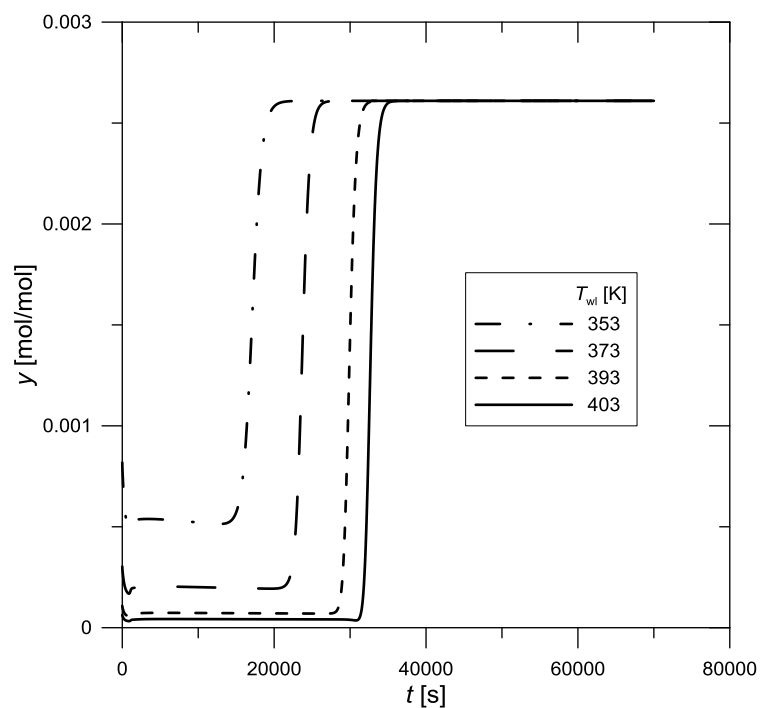
Rys. 3. Rozkłady końcowe stężenia toluenu w złożu w cyklicznym stanie ustalonym

Porównanie krzywych wyjścia stężenia toluenu w procesie adsorpcji dla trzech kolejnych cykli adsorpcyjnych zamieszczono na rys. 1. Jak widać w pierwszym cyklu uzyskuje się znacznie większą wartość czasu przebiecia złoża (47750 s) niż w następnych cyklach (28660 s). Krzywe wyjścia dla cyklu drugiego i trzeciego całkowicie pokrywają się. Po zakończeniu pierwszego cyklu adsorpcyjnego obserwuje się dość duże wartości stężenia toluenu w gazie odprowadzanym z kolumny podczas adsorpcji. Spowodowane jest to obecnością znaczących ilości tego związku w złożu po zakończeniu jego regeneracji.

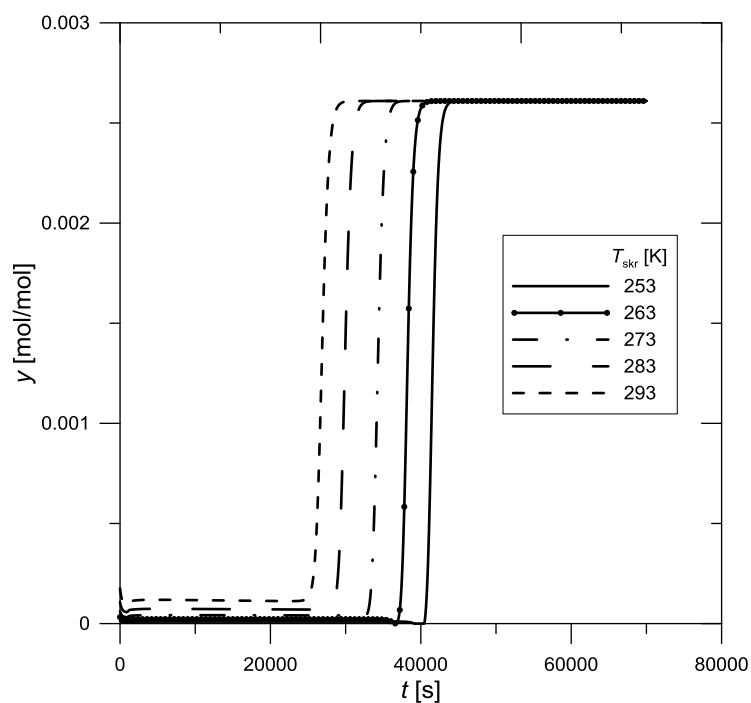
Krzywe przedstawiające zmiany czasowe temperatury i stężenia toluenu na wylocie ze złoża w procesie desorpcji, dla cyklicznego stanu ustalonego, zamieszczono na rys. 2. Zarówno na krzywej zmian stężenia jak i temperatury obserwuje się dobrze rozwinięte obszary plateau. Końcowa wartość stężenia w procesie desorpcji jest równa stężeniu nasycenia toluenu w temperaturze wykrapłania tego związku.

Końcowe rozkłady stężenia toluenu w fazie stałej w złożu, dla wszystkich trzech etapów cyklu adsorpcyjnego, przedstawiono na rys. 3. Jak widać zarówno po zakończeniu desorpcji, jak i chłodzenia, w złożu pozostają duże ilości tego związku. Spowodowane jest to zawracaniem do kolumny adsorpcyjnej gazu zawierającego duże ilości toluenu, odprowadzanego ze skraplacza. Na krzywej rozkładu końcowego stężenia uzyskanej dla etapu chłodzenia widoczne jest maksimum stężenia w części złoża położonej przy wlocie gazu.

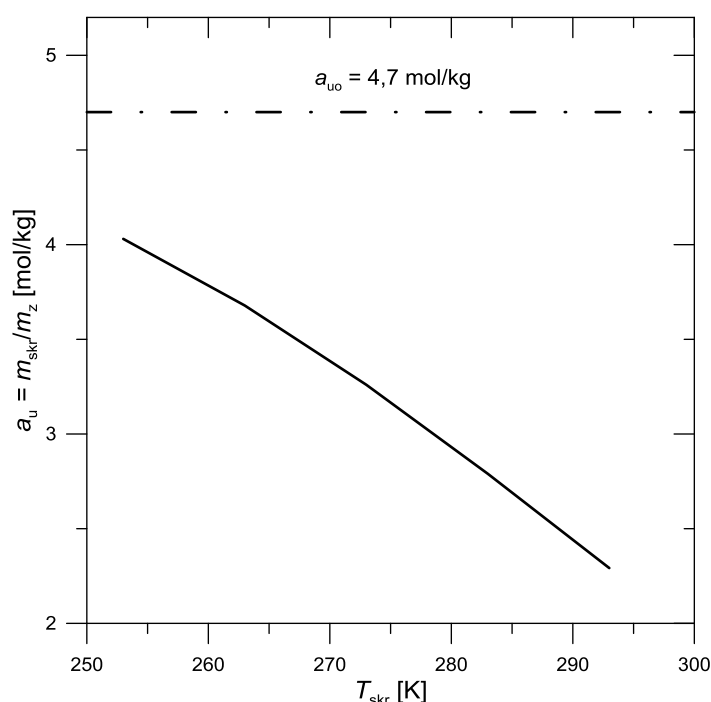
Na rys. 4 przedstawiono wpływ temperatury gazu przemysującego na wlocie do złoża w procesie desorpcji na krzywe wyjścia stężenia toluenu w procesie adsorpcji, w cyklicznym stanie ustalonym. Obliczenia wykonano dla temperatury wykrapłania toluenu równej 283 K. Rysunek 5 przedstawia wpływ temperatury wykrapłania toluenu na krzywe wyjścia stężenia tego związku w procesie adsorpcji w cyklicznym stanie ustalonym, dla temperatury gazu na wlocie do złoża wynoszącej 393 K. Jak widać obie temperatury wywierają duży wpływ na zawartość toluenu w powietrzu odprowadzanym z układu. Osiągnięcie odpowiedniej sprawności oczyszczania powietrza wymaga wyznaczenia optymalnych wartości tych temperatur.



Rys. 4. Krzywe wyjścia stężenia toluenu w procesie adsorpcji dla różnych wartości temperatury gazu przemysującego na wlocie do złoża w procesie desorpcji, w cyklicznym stanie ustalonym ($T_{skr} = 283$ K)



Rys. 5. Krzywe wyjścia stężenia toluenu w procesie adsorpcji dla różnych wartości temperatury gazu przemysującego na wylocie ze skraplacza, w cyklicznym stanie ustalonym ($T_{wl} = 393$ K)



Rys. 6. Zależność użytecznej pojemności złoża od temperatury gazu przemywającego na wylocie ze skraplacza ($T_{wl} = 393 \text{ K}$)

Na rys. 6 pokazano zależność użytecznej pojemności adsorpcyjnej złoża od temperatury gazu na wylocie ze skraplacza w procesie desorpcji, dla cyklicznego stanu ustalonego. Użyteczną pojemność złoża zdefiniowanej następująco:

$$a_u = \frac{m_{ac} - m_{chc}}{m_z} \quad (3)$$

W układzie TSA z zamkniętym obiegiem gazu a_u równe jest w przybliżeniu masie skroplin związku organicznego odniesionej do jednostki masy złoża. Wyniki przeprowadzonych symulacji komputerowych wskazują na możliwość odzyskiwania z powietrza par toluenu w badanym układzie TSA z nieruchomym złożem adsorbentu polimerowego Dowex Optipore V503, przy czym związek ten może być wykraplany z gazu po desorpcji nawet w temperaturach zbliżonych do temperatury otoczenia.

4. Wnioski

Wyniki wykonanych symulacji komputerowych wskazują na możliwość odzyskiwania z powietrza par toluenu w układzie TSA z nieruchomym złożem adsorbentu polimerowego Dowex Optipore V503. Związek ten może być wykraplany z gazu po desorpcji nawet w temperaturach zbliżonych do temperatury otoczenia. Ważnymi parametrami procesu, wywierającymi wpływ na sprawność oczyszczania powietrza, są temperatura gazu przemywającego złożę w procesie desorpcji oraz temperatura wykraplania toluenu.

Literatura

1. Hester R.E., Harrison R.M.: Volatile organic compounds in the atmosphere. Royal Society of Chemistry, Cambridge 1995.
2. Ruddy E.N., Carroll L.A.: Select the best VOC control strategy. Chem. Eng. Prog., 1993, July, 28–35
3. Graham JR, Ramaratnam M.: Recovery of VOCs using activated carbon. Chem. Eng., 1993, February, 16–12
4. Ruhl M.J.: Recover VOCs via adsorption on activated carbon. Chem. Eng. Prog., 1993, July, 37–41
5. Meininghaus C.K.W., Prins R.: Sorption of volatile organic compounds on hydrophobic zeolites. Micropor. Mesopor. Mater., 2000, Vol. 35, 349–365
6. Lin S.H., Hsu F.M., Ho H.J.: Gas-phase adsorption of VOC by GAC and activated carbon fiber. Environ. Technol., 1995, Vol. 16, 253-261
7. Liua P., Longa Ch., Li Q., Qian H., Li A., Zhanga Q.: Adsorption of trichloroethylene and benzene vapors onto hypercrosslinked polymeric resin. J. Hazard. Mater., 2009, Vol. 166, 46–51
8. Ambrożek B.: Modelowanie procesu odzyskiwania lotnych związków organicznych w cyklicznym układzie TSA z zamkniętym obiegiem gazu podczas regeneracji złoża adsorbentu, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Szczecin 2010
9. Ambrożek B.: Theoretical and experimental studies of toluene recovery from waste air in a cyclic TSA system with a fixed bed of polymeric adsorbent. Chem. Proc. Eng. 2007, Vol. 28, 879-890
10. Ambrożek B., Kruczkowska E.: Odzyskiwanie lotnych związków organicznych z gazów odlotowych w instalacji adsorpcyjnej TSA z nieruchomym złożem adsorbentu polimerowego. Inż. Ap. Chem. 2011, Rok 50, 5, 16-17