

ODZYSKIWANIE TOLUENU Z POWIETRZA W CYKLICZNYM UKŁADZIE TSA Z NIERUCHOMYM ZŁOŻEM ADSORBENTU POLIMEROWEGO

Bogdan AMBROŹEK

Instytut Inżynierii Chemicznej i Procesów Ochrony Środowiska, Zachodniopomorski
Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Al. Piastów 42, 71-065 Szczecin,
ambog@ps.pl

STRESZCZENIE

W pracy przedstawiono wyniki teoretyczno–doświadczalnych badań nad odzyskiwaniem toluenu z powietrza w układzie TSA z nieruchomym złożem adsorbentu polimerowego Dowex Optipore V503. Cykl adsorpcyjny składał się z trzech etapów: adsorpcji, desorpcji z użyciem ogrzanego gazu obojętnego i chłodzenia złoża za pomocą chłodnego strumienia gazu. Analizę zmian czasowych stężenia toluenu i temperatury na wylocie ze złoża w badanym układzie TSA wykonano za pomocą modelu nieizotermicznego, nierównowagowego. Badania doświadczalne wykonano z użyciem laboratoryjnej instalacji TSA.

WYKAZ OZNACZEŃ

m_{skr} – masa skroplin, mol,

T – temperatura, K,

t – czas, s,

y – stężenie adsorbentu w fazie gazowej, mol/mol,

y_{wl} – stężenie adsorbentu w fazie gazowej na wlocie do złoża, mol/mol.

1. Wstęp

Lotne związki organiczne (LZO) zaliczane są do najczęściej spotykanych zanieczyszczeń powietrza atmosferycznego [1]. Jedną z najważniejszych metod ich usuwania jest adsorpcja, połączona z odzyskiwaniem związku organicznego lub jego spalaniem [1–3]. Adsorpcja realizowana jest najczęściej metodą zmiennotemperaturową (TSA) [2, 3]. Jako adsorbenty LZO wykorzystywane są powszechnie węgle aktywne. W ostatnich latach obserwuje się również duże zainteresowanie adsorbentami polimerowymi [3–6].

W literaturze opublikowano dotychczas znaczną liczbę prac na temat modelowania i badań doświadczalnych procesów adsorpcji i desorpcji realizowanych w układach TSA z nieruchomym złożem węgla aktywnego [7–10]. Opublikowano natomiast niewiele prac na temat układów TSA z adsorbentami polimerowymi [3–6].

W pracy niniejszej przedstawiono wyniki analizy teoretyczno–doświadczalnej procesu odzyskiwania toluenu w jednokolumnowym układzie TSA z nieruchomym złożem adsorbentu polimerowego Dowex Optipore V503. Pełny cykl adsorpcyjny składał się z trzech, kolejno po sobie następujących, etapów: adsorpcji toluenu ze strumienia powietrza, desorpcji toluenu za pomocą ogrzanego strumienia azotu oraz chłodzenia złoża z użyciem strumienia chłodnego azotu. Desorpcję i chłodzenie realizowano w obiegu zamkniętym. Toluenu odzyskiwany był w postaci skroplin po ochłodzeniu gazu przemywającego w etapie desorpcji.

2. Model matematyczny układu TSA

Analizę teoretyczną odzyskiwania toluenu w układzie TSA z nieruchomym złożem adsorbentu polimerowego przeprowadzono stosując model matematyczny omówiony w pracy [4]. Model uwzględnia opory przenoszenia ciepła i masy, wymianę ciepła pomiędzy złożem adsorbentu i otoczeniem oraz akumulację ciepła w ściance kolumny. 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.

Model stanowi układ równań różniczkowych cząstkowych: bilansu energii, bilansu masy dla złoża i ziarna adsorbentu oraz bilansu energii dla ścianki kolumny adsorpcyjnej. Szybkość przenoszenia masy pomiędzy fazą gazową i stałą obliczano stosując model liniowej siły napędowej (LDF). Równowagę adsorpcji dla układu toluen–Dowex Optipore V503 opisano za pomocą modelu Dubinina–Astachowa [3, 4]. Ciepło adsorpcji obliczano z użyciem równania Clausiusa–Clapeyrona.

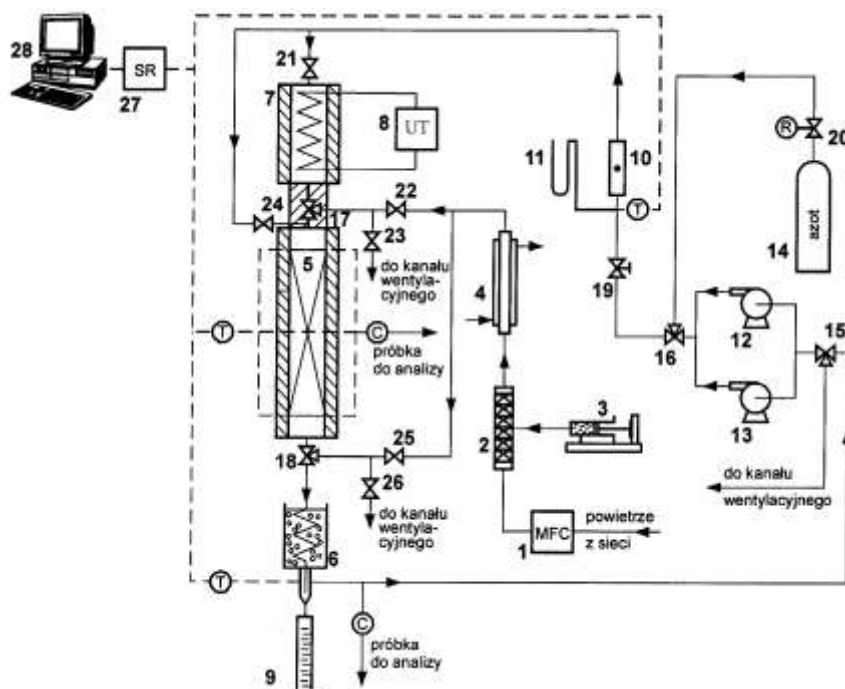
Układ równań modelu rozwiązywano stosując metodę linii [11]. Pochodne względem współrzędnej osiowej zastępowano centralnymi wrażeniami różnicowymi, co umożliwiło sprowadzenie układu równań różniczkowych cząstkowych do układu równań różniczkowych zwyczajnych. Układ ten rozwiązywano z użyciem procedury DIVPAG z biblioteki IMSL dla języka programowania FORTRAN.

3. Badania doświadczalne

Wykonano weryfikację doświadczalną wyników modelowania. Badania adsorpcji i desorpcji toluenu z nieruchomego złoża adsorbentu polimerowego Dowex Optipore V503 wykonano za pomocą laboratoryjnej instalacji TSA własnej konstrukcji, której schemat zamieszczono na rys. 1. Jako gaz nośny w trakcie adsorpcji stosowano powietrze, a jako gaz przemycający podczas desorpcji i chłodzenia – azot. Kolumna adsorpcyjna (5) wykonana była ze stali kwasoodpornej. Wysokość kolumny wynosiła 0,6 m, a jej średnica wewnętrzna 0,046 m. Wysokość złoża w kolumnie była równa 0,46 m. Kolumna była zaizolowana warstwą wełny mineralnej o grubości 0,051 m. W układzie zainstalowano skraplacz (6) do odzyskiwania skroplin zdesorbowanego związku organicznego. Temperatury w kolumnie mierzono za pomocą trzech termopar typu J, umieszczonych nad i pod złożem oraz w jego środku. Ponadto umieszczono również jedną termoparę na wylocie ze skraplacza do pomiaru temperatury fazy gazowej. Mierzono również temperaturę otoczenia. Prędkość przepływu powietrza podczas adsorpcji mierzono i regulowano z użyciem przepływomierza masowego (1). Adsorbent wprowadzano do układu za pomocą pompki strzykawkowej (3). Do ogrzewania gazu podczas desorpcji stosowany był podgrzewacz (7). Stężenie związku organicznego na wlocie i wylocie z kolumny podczas procesu mierzono metodą chromatograficzną. Po zakończeniu adsorpcji złożo przygotowywano do przeprowadzenia regeneracji. Kolumnę adsorpcyjną przemywano najpierw niewielką objętością azotu w celu usunięcia powietrza. Azot, podawany z butli (14), przepływał przez rotometr (10) i następnie przez zawór odcinający (24) doprowadzany był do kolumny adsorpcyjnej (5). Gaz wypływający z kolumny kierowany był przez zawór trójdrożny (15) do kanału wentylacyjnego. Po zakończeniu przemywania złoża zamykano obieg gazu w układzie przez odpowiednie ustawienie zaworów (15) i (16), włączano podgrzewacz (7) i pompki membranowe (12) i (13). Azot przepływał przez podgrzewacz (7), adsorber (5) i skraplacz (6), w którym zdesorbowany związek ulegał częściowej kondensacji. Natężenie

przepływu azotu mierzone było rotametrem (10). W celu sporządzenia bilansu masy oraz wyznaczenia stężenia związku organicznego na wylocie złoża, mierzone w stałych odstępach czasu objętość związku organicznego odzyskanego w postaci skroplin oraz jego stężenie na wylocie ze skraplacza. Po zakończeniu desorpcji wyłączano podgrzewacz i przeprowadzano chłodzenie złoża. Kierunek przepływu gazu podczas desorpcji i chłodzenia był taki sam jak podczas adsorpcji.

Równowagę adsorpcji toluenu na adsorbencie polimerowym Dowex Optipore V503 badano metodą dynamiczną omówioną w pracy [12]. Badania wykonano dla temperatur z przedziału od 293 K do 393 K oraz dla ciśnienia cząstkowego par toluenu do 2.9 kPa.



- 1 – masowy regulator przepływu, 2 – mieszalnik statyczny, 3 – pompka strzykawkowa, 4 – wymiennik ciepła, 5 – kolumna adsorpcyjna, 6 – skraplacz, 7 – podgrzewacz gazu, 8 – ultratermostat, 9 – cylinder miarowy, 10 – rotametr, 11 – manometr różnicowy, 12, 13 – pompy wymuszające zamknięty obieg gazu, 14 – butla z azotem, 15-18 – zawory trójdrożne, 19 – zawór regulacyjny, 20 – zawór redukcyjny, 21-26 – zawory odcinające, 27 – rejestrator danych, 28 – komputer PC, C – pomiar stężenia, T – pomiar temperatury

Rys. 1. Schemat doświadczalnego układu TSA z nieruchomym złożem adsorbentu polimerowego

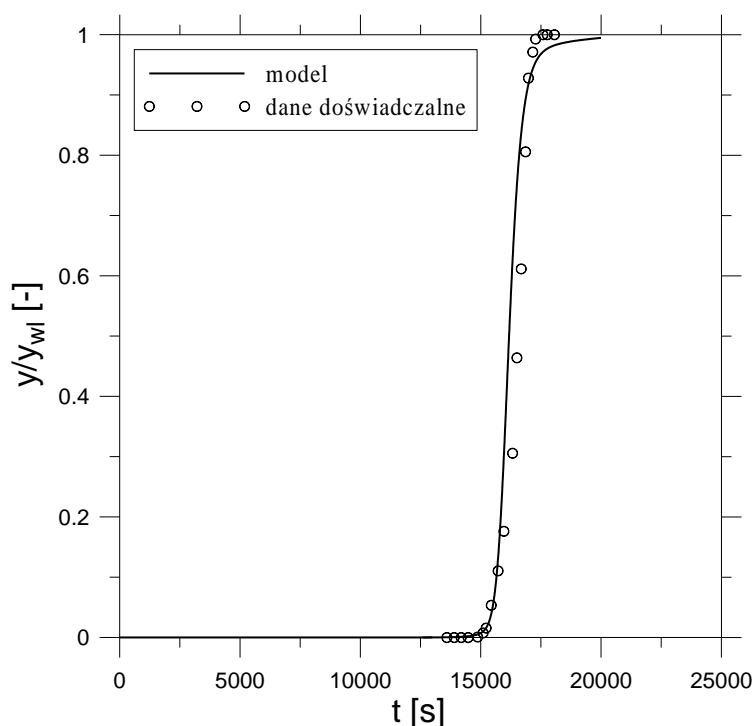
4. Wyniki badań

Wartości parametrów modelu, wykorzystanego do przeprowadzenia analizy odzyskiwania toluenu w badanym układzie TSA, zamieszczono w pracy [3]. Symulowano krzywe wyjścia stężenia i temperatury w procesach adsorpcji i desorpcji oraz krzywe, przedstawiające zależność masy skroplin toluenu od czasu w procesie desorpcji. Masę skroplin obliczano przez całkowanie numeryczne krzywych zmian czasowych stężenia adsorbentu na wylocie ze

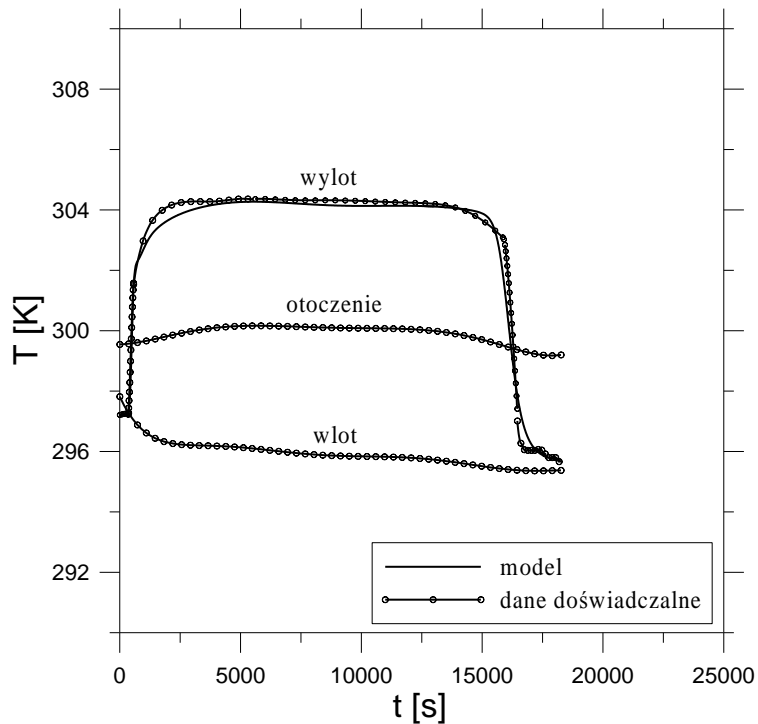
złoża oraz na wylocie ze skraplacza w procesie desorpcji. W obliczeniach uwzględniano zmiany temperatury otoczenia oraz temperatury gazu na wlocie do złoża i na wylocie ze skraplacza (w procesie desorpcji). Zależność tych temperatur od czasu opisano wielomianem 7. stopnia.

Przykładowe wyniki badań doświadczalnych i symulacji komputerowych, uzyskane dla stężenia toluenu na wlocie do złoża w procesie adsorpcji, wynoszącego $3,69 \cdot 10^{-3}$ mol/mol, zamieszczono na rys. 2–6. Adsorpcję prowadzono do chwili całkowitego nasycenia złoża toluenem. Pozorna gęstość molowa strumienia powietrza w procesie adsorpcji wynosiła $14,01$ mol/(m²s), a gęstość strumienia azotu podczas desorpcji była równa $9,71$ mol/(m²s).

Na rys. 2 i 3 zamieszczono obliczone i doświadczalne krzywe wyjścia stężenia i temperatury w procesie adsorpcji. Analiza wyników obliczeń pokazuje, że model matematyczny poprawnie opisuje, zarówno jakościowo, jak i ilościowo, przebieg adsorpcji w badanym układzie adsorbat–adsorbent. Wyniki obliczeń nie zawierają pozbawionych sensu fizycznego oscylacji, często występujących w rozwiązaniach numerycznych modeli matematycznych kolumny adsorpcyjnej. Nie jest również widoczny wpływ dyfuzji numerycznej na obliczone krzywe wyjścia, gdyż ich nachylenie pokrywa się z nachyleniem krzywych doświadczalnych. Wyniki wykonanych obliczeń pokazują, że podczas adsorpcji w złożu powstaje czysta fala termiczna. Model matematyczny opisuje poprawnie wpływ zmian temperatury otoczenia, oraz zmian temperatury powietrza na wlocie do złoża na przebieg procesu adsorpcji (rys. 3).



Rys. 2. Porównanie obliczonych i doświadczalnych krzywych wyjścia stężenia toluenu w procesie adsorpcji

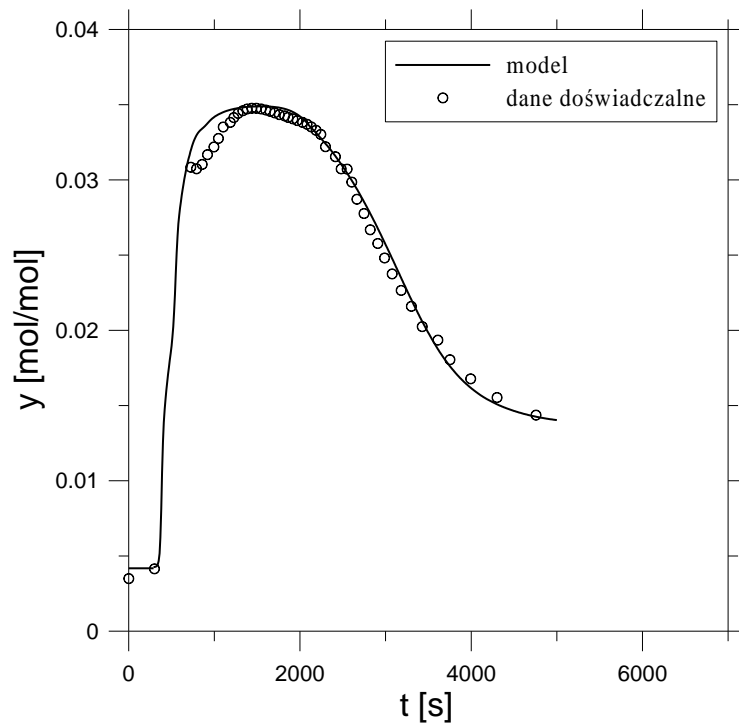


Rys. 3. Porównanie obliczonych i doświadczalnych krzywych wyjścia temperatury w procesie adsorpcji

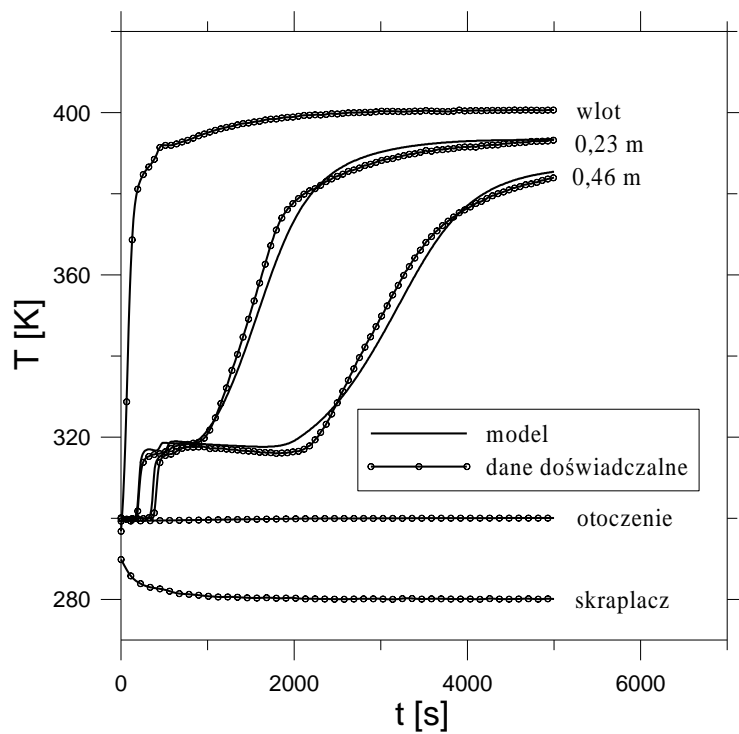
Doświadczalne i obliczone krzywe wyjścia stężenia i temperatury w procesie desorpcji pokazano na rys. 4 i 5. Na rysunku 5 oprócz krzywych zmian temperatury na różnych wysokościach złoża zamieszczono również krzywe zmian temperatury otoczenia oraz temperatury gazu przemywającego (azotu) na wlocie do złoża i na wylocie ze skraplacza. Maksymalna wartość temperatury gazu na wlocie do złoża wynosiła 401 K. Wyniki badań wskazują na dobrą zgodność modelu z danymi doświadczalnymi. Zastosowany model matematyczny poprawnie oddaje ilościowy i jakościowy przebieg desorpcji przy zamkniętym obiegu gazu. Podobnie jak w przypadku modelowania adsorpcji, wyniki obliczeń nie zawierają pozbawionych sensu fizycznego oscylacji. Nie obserwuje się również dyfuzji numerycznej. Dla badanego układu adsorbat–adsorbent model przewiduje istnienie dwóch stref adsorpcyjnych na krzywych wyjścia stężenia: stromej prowadzącej oraz rozmytej tylnej. Na obliczonych krzywych wyjścia temperatury, podobnie jak na krzywych doświadczalnych, widoczny jest dobrze rozwinięty obszar plateau. Model poprawnie przewiduje maksymalne wartości stężenia Tolenu oraz wartości stężenia tego związku w tylnej strefie. Zaobserwować można również dobrą zgodność pomiędzy obliczonymi i doświadczalnymi wartościami temperatury w obszarze plateau.

Doświadczalne i obliczone krzywe opisujące zależność ilości kropliny toluenu w procesie desorpcji od czasu przedstawiono na rys. 6. Jak widać model pozwala na przewidywanie masy odzyskanego toluenu.

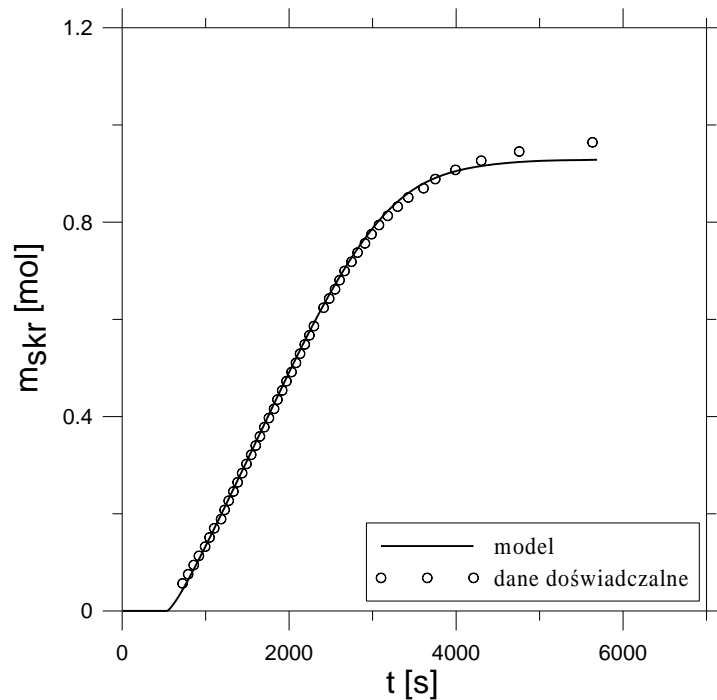
Wyniki wykonanych badań wskazują na możliwość odzyskiwania toluenu, w postaci kropliny, w badanym układzie TSA z nieruchomym złożem adsorbentu polimerowego Dowex Optipore V503, przy temperaturze skraplacza około 280 K. Wyznaczona na drodze doświadczalnej całkowita masa kropliny wynosiła 0,98 moli, co stanowiło 73% masy toluenu zaadsorbowanego na złożu w momencie zakończenia adsorpcji (1,35 mola). Niewykroplony z gazu przemywającego toluen zatrzymywany był na złożu adsorbentu w kolumnie adsorpcyjnej, gdyż podczas desorpcji stosowano zamknięty obieg gazu.



Rys. 4. Porównanie obliczonych i doświadczalnych krzywych wyjścia stężenia toluenu w procesie desorpcji



Rys. 5. Porównanie obliczonych i doświadczalnych krzywych wyjścia temperatury w procesie desorpcji



Rys. 6. Porównanie obliczonej i doświadczalnej zależności masy skroplin toluenu od czasu w procesie desorpcji

5. Wnioski

Wyniki wykonanych badań doświadczalnych oraz symulacji komputerowych wskazują na możliwość usuwania i odzyskiwania toluenu z powietrza w badanym układzie TSA z nieruchomym złożem adsorbentu polimerowego Dowex Optipore V503 oraz zamkniętym obiegiem gazu podczas regeneracji. W układzie tym możliwe jest odzyskiwanie skroplin toluenu nawet po ochłodzeniu gazu po desorpcji do temperatury jedynie nieco niższej od temperatury otoczenia (280 K). Krzywe wyjścia stężenia toluenu w procesie adsorpcji mają stromy kształt, dzięki czemu możliwe jest uzyskanie dużych wartości pojemności adsorpcyjnej złoża adsorbentu.

Uzyskano dobrą zgodność wyników modelowania z danymi doświadczalnymi. Wskazuje to na przydatność zastosowanego w pracy modelu do przewidywania przebiegu odzyskiwania lotnych związków organicznych w układach TSA z zamkniętym obiegiem gazu podczas regeneracji.

Literatura

1. Khan F.I., Ghoshal A.Kr.: Removal of volatile organic compounds from polluted air., J. Loss Prev. Proc. Ind., 2000, vol. 13, 527–545
2. Bathen D., Breitbach M.B.: Adsorptionstechnik. Springer, Berlin 2001
3. Ambroźek 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

4. Ambrožek B.: Theoretical and experimental studies of toluene recovery from waste air in cyclic TSA system with fixed bed of polymeric adsorbent. *Chem. Proc. Eng.*, 2007, vol. 28, 879–890
5. Opperman S.H., Brown R.C.: VOC emission control with polymeric adsorbents and microwave desorption. *Pollut. Eng.*, 1999, vol. 31, 58–60
6. Choung J.H., Lee Y.W., Choi D.K., Kim S.H.: Adsorption dynamics of toluene in a packed bed charged with the polymeric adsorbent. *Sep. Sci. Technol.*, 2003, vol. 38, 77–91
7. Schork J.M., Fair J.R.: Parametric analysis of thermal regeneration of adsorption beds. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1988, vol. 27, 457–469
8. Ko D., Kim M., Moon I., Choi D.K.: Analysis of purge gas temperature in cyclic TSA process. *Chem. Eng. Sci.*, 2002, vol. 57, 179–195
9. Huang C.C., Fair J.R.: Study of the adsorption and desorption of multiple adsorbates in a fixed bed. *AIChE J.*, 1988, vol. 34, 1861–1877
10. Yun J.-H., Choi D.-K., Moon H.: Benzene adsorption and hot purge regeneration in activated carbon beds. *Chem. Eng. Sci.*, 2000, vol. 55, 5857–5872
11. Schiesser W.E.: *The numerical methods of lines*. Academic Press, San Diego 2000
12. Ambrožek B., Nastaj J., Rudnicka J.: Nonisothermal adsorption equilibria of toluene, isopropyl alcohol and carbon tetrachloride on activated carbons. *Internat. Congress Chem. Process Engineering*, 22-26 August 2004, Prague, Czech Republic, P3.167.