

Adam ROTKEGEL

e-mail: arot@iich.gliwice.pl

Instytut Inżynierii Chemicznej PAN, Gliwice

## Usuwanie lotnych związków organicznych z powietrza w zintegrowanym procesie niskotemperaturowej kondensacji i adsorpcji

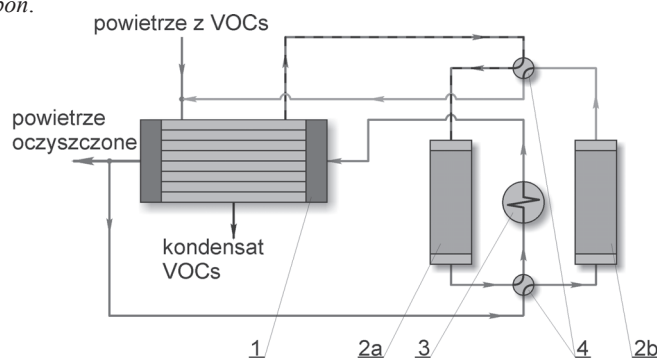
### Wstęp

Lotne związki organiczne (*Volatile Organic Compounds* – VOCs) są w znacznym stopniu emitowane do atmosfery przez przemysł chemiczny, w wyniku produkcji, magazynowania, transportu i dystrybucji farb, lakierów, rozpuszczalników i ciekłych paliw. Obniżenie stężenia VOCs emitowanych do atmosfery wymaga dalszego rozwoju i ulepszenia istniejących technik usuwania VOCs, takich jak: katalityczne lub termiczne utlenianie, absorpcja, kriogeniczna kondensacja i adsorpcja [1].

Jak wynika z doniesień literaturowych [2], zastosowanie kriogenicznej kondensacji w procesie usuwania VOCs z gazów znajduje coraz szersze zastosowanie w instalacjach przemysłowych ze względu na możliwość odzyskania substancji organicznych. Osiągnięcie tak wysokiego stopnia oczyszczania gazu wymaga jednak schłodzenia mieszaniny gazowej do temperatury około 180 K. Alternatywnym, do kriogenicznej kondensacji, sposobem pozwalającym na osiągnięcie niskich stężeń VOCs w gazowych mieszaninach z inertem odprowadzanych do atmosfery jest zastosowanie hybrydowego układu typu adsorpcja poprzedzona kondensacją. Jak wynika z pracy [3], stosowanie takiego hybrydowego układu jest bardziej efektywne, niż stosowanie każdego z tych procesów osobno.

### Stanowisko badawcze

Stanowisko badawcze [4], schematycznie przedstawione na rys. 1, składa się z kondensatora – 1 i dwóch równolegle pracujących adsorberów – 2a i 2b pracujących w cyklu adsorpcja – desorpcja. Kolumny wypełnione były 1 kg węgla aktywnego AP3-60 firmy *Chemviron Carbon*.



Rys. 1. Stanowisko badawcze: 1 – kondensator, 2a, 2b – adsorbery, 3 – chłodnica, 4 – zawory drogowe

Jako gaz oczyszczany stosowano mieszaninę powietrza z propanolem-2, o temperaturze 298 K, którego natężenie przepływu zmieniano w zakresie od 10 do 20 Nm<sup>3</sup>/h, a stężenie w granicach 4–25 g/Nm<sup>3</sup>. Gaz wprowadzano do kondensatora, gdzie ochładzał się do temperatury ok. 230 K, z częściowym wykropleniu zawartych w nim VOCs. Wstępnie oczyszczony gaz kierowano do adsorbera – 2a dla usunięcia pozostałej reszty VOCs. Gaz opuszczający adsorber, zawierający poniżej 0,1 g/Nm<sup>3</sup> VOCs, ochładzany był w chłodnicy – 3 i zawracany do kondensatora – 1, jako medium chłodzące. W tym samym czasie w drugim adsorberze – 2b, odbywał się proces desorpcji zaadsorbowanych wcześniej VOCs. Przełączenie trybu pracy adsorpcja – desorpcja adsorberów – 2a i 2b dokonywano poprzez jednoczesną zmianę pozycji zaworów czterodrogowych – 4. Czas trwania jednego cyklu adsorpcja – desorpcja

wynosił ok. 2–8 godzin w zależności od natężenia przepływu i temperatury kondensacji. Stanowisko wyposażono w odpowiednią aparaturę kontrolno-pomiarową (rotometr, termopary, chromatograf).

### Model matematyczny

Opis matematyczny zintegrowanego procesu kondensacja i adsorpcja, z uwagi na odmienny charakter obydwóch procesów wymaga stosowania różnych metod obliczeniowych. Model niskotemperaturowej kondensacji opisano przy użyciu układu równań różniczkowych zwyczajnych z warunkami brzegowymi, natomiast do opisu modelu adsorpcji zastosowano układ równań cząstkowych z warunkami początkowymi i brzegowymi. Model matematyczny oraz sposoby jego rozwiązania szczegółowo opisano w pracy [5].

#### Model matematyczny kondensacji

Model procesu kondensacji oparto na następujących założeniach:

- proces jest ustalonych i zachodzi w warunkach adiabatycznych i izotermicznych,
- opory wnikania ciepła i masy w filmie cieczy są pomijalne,
- na powierzchni międzyfazowej panuje równowaga termodynamiczna ciecz – gaz.

Odpowiedni układ równań dla modelu jednowymiarowego można przedstawić następująco:

$$\text{bilans masy: } \frac{dG_k}{dl} = -nN_k\pi d \quad (1)$$

$$\text{bilans ciepła: } G\bar{c}_{pA} \frac{dT_A}{dl} = \pi nd(T_A - T_w)(N_k\bar{c}_{pA} - \alpha_A) \quad (2)$$

$$G\bar{c}_{pB} \frac{dT_B}{dl} = -\pi nd\alpha_B(T_w - T_B) \quad (3)$$

równość strumienia ciepła na powierzchni międzyfazowej:

$$N_k\Delta H_k + \alpha_A(T_A - T_w) = \alpha_B(T_w - T_B) \quad (4)$$

#### Model matematyczny adsorpcji

Model procesu adsorpcji oparto na następujących założeniach:

- proces jest izotermiczny,
- ziarna adsorbentu są w stanie równowagi termicznej z gazem,
- prędkość przepływu gazu przez złożę jest stała,
- przepływ gazu przez złożę jest tłokowy z dyspersją osiową,
- transport masy pomiędzy fazą gazową, a powierzchnią adsorbenta jest opisany równaniem liniowym ruchu masy,
- profil stężenia w ziarnie adsorbenta jest paraboliczny,
- spadek ciśnienia gazu w złożu jest do pominięcia,
- mieszanina gazowa traktowana jest jako gaz idealny.

Przy powyższych założeniach proces adsorpcji można opisać następującymi równaniami:

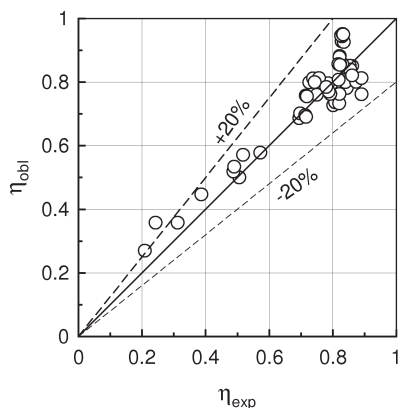
$$-D_L \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} + w \frac{\partial c}{\partial z} + \frac{\partial c}{\partial \tau} + \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\right)k_l(q^* - q) = 0 \quad (5)$$

$$\text{warunki początkowe: } c_{\tau=0} = 0 \quad q_{\tau=0} = q^*(t_{ads}, c) = 0 \quad (6)$$

$$\text{warunki brzegowe: } c_{z=0} = C_1 \quad \left. \frac{\partial c}{\partial z} \right|_{z=z} = 0 \quad (7)$$

### Wyniki obliczeń numerycznych

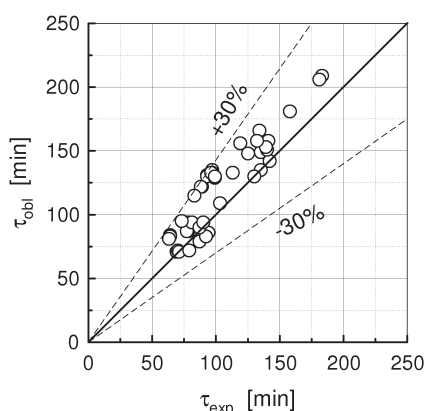
W celu porównania wyników obliczeń numerycznych z doświadczeniami sporządzono wykres (Rys. 2), porównujący eksperymentalną i doświadczalną sprawność procesu kondensacji  $\eta$  zdefiniowaną, jako ilość wykroplonego w kondensatorze VOCs w stosunku do całkowitej ilości VOCs w gazie wlotowym.



Rys. 2. Porównanie doświadczalnej i obliczeniowej sprawności procesu kondensacji

Z rys. 2 wynika, że obliczona sprawność procesu kondensacji jest zgodna z doświadczeniami w granicach  $\pm 20\%$ . Średni błąd obliczenia temperatury wynosił ok. 1 K, a stężenia końcowego ok. 0,5 g/Nm<sup>3</sup>.

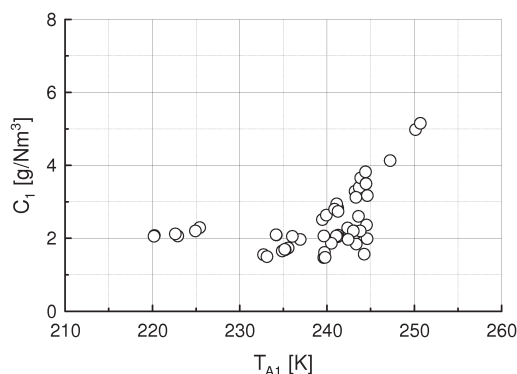
Na rys. 3 porównano obliczeniowy i eksperymentalny czas przebiecia adsorbentu przy założeniu, że przebiecie następuje, gdy stężenie VOCs w gazie wylotowym z kondensatora jest większe niż 1% stężenia VOCs w gazie wlotowym do adsorbentu. Jak widać z rys. 3 obliczeniowy czas przebiecia adsorbentu jest w zgodzie z wartościami doświadczalnymi w granicach  $\pm 30\%$ .



Rys. 3. Zależność obliczonego czasu przebiecia od eksperymentalnego

### Wpływ temperatury na sprawność procesu kondensacji

Na rys. 4 przedstawiono zmierzone wartości temperatury ( $T_{A1}$ ) i stężenia propanolu-2 ( $C_1$ ) w gazie wylotowym z kondensatora.



Rys. 4. Zależność stężenia propanolu-2 w gazach odlotowych z kondensatora od temperatury kondensacji

Z analizy tego rysunku wynika, że przy ochładzaniu gazu w kondensatorze poniżej 235 K stężenie propanolu-2 w gazowej mieszaninie na wylocie z kondensatora prawie nie ulega zmianie, osiągając wartość ok. 2 g/Nm<sup>3</sup>, co można wytłumaczyć tworzeniem się mgły w kondensatorze badawczym.

### Wnioski

Analiza wyników badań eksperymentalnych i obliczeń numerycznych pozwala na sformułowanie następujących wniosków:

Usuwanie par związków organicznych z mieszanin gazowych z inertem w zintegrowanym układzie kondensacja – adsorpcja umożliwia niemal całkowite oczyszczenie mieszaniny gazowej z VOCs już w temperaturze  $T_{A1} \geq 235$  K. Podobny stopień oczyszczenia gazu w przypadku stosowania tylko procesu niskotemperaturowej kondensacji możliwe jest przy schłodzeniu gazu do temperatury  $T_{A1} \approx 180$  K, zaś stosowanie tylko procesu adsorpcji jako jednostopniowej metody oczyszczania mieszaniny gazowej z lotnych związków organicznych, przy dużych ich stężeniach w mieszaninie, wymaga stosowania adsorbentów o dużej pojemności.

Oczyszczenie mieszanin gazowych w zintegrowanym układzie kondensacja – adsorpcja jest metodą przydatną, gdy stężenie lotnych związków organicznych w mieszaninach gazowych jest stosunkowo duże. W takim przypadku uwydatniają się zalety obu stosowanych procesów:

- kondensacja jest procesem mało wrażliwym na znaczne wahania początkowego stężenia VOC w mieszaninie gazowej, w którym można osiągnąć stabilne i stosunkowo niskie stężenia VOC w mieszaninie kierowanej do adsorbentu.

- adsorpcja składnika o niskim stężeniu w mieszaninie z inertem pozwala znacznie ograniczyć nakłady finansowe na budowę adsorbentów i wydłużyć czasy przełączania.

Parametrami decydującymi o właściwej pracy zintegrowanego układu kondensacja – adsorpcja są temperatura mieszaniny gazowej opuszczającej węzeł kondensacji i temperatura prowadzenia procesu adsorpcji. Zwykle obniżenie temperatury  $T_{A1}$  prowadzi do obniżenia stężenia  $C_1$  w mieszaninie odprowadzanej z kondensatora, jednak w badaniach eksperymentalnych stwierdzono, że schładzanie gazowej mieszaniny propanolu-2 z azotem do temperatury poniżej 235 K, tylko nieznacznie wpływało na wartość  $C_1$  (Rys. 4).

### Oznaczenia

- $C$  – stężenie VOCs w gazie, [g·Nm<sup>-3</sup>]
- $c$  – stężenie VOCs w fazie gazowej w adsorbencie, [kg·m<sup>-3</sup>]
- $d$  – średnica rurki kondensatora, [m]
- $D_L$  – współczynnik dyfuzji w złoże adsorbentu, [m<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>]
- $G$  – natężenie przepływu, [kg·s<sup>-1</sup>]
- $\Delta H$  – ciepło parowania, [J·kg<sup>-1</sup>]
- $k_1$  – efektywna stała szybkości adsorpcji
- $l$  – długość rurek kondensatora, [m]
- $n$  – liczba rurek w kondensatorze
- $N_k$  – gęstość strumienia składnika kondensującego, [kg·m<sup>-2</sup>·s<sup>-1</sup>]
- $q$  – stężenie w fazie zaadsorbowanej (w adsorbencie), [kg·kg<sup>-1</sup>]
- $T$  – temperatura, [K]
- $w$  – prędkość, [m·s<sup>-1</sup>]
- $z$  – długość złoża adsorbentu, [m]
- $\alpha$  – współczynnik wnikania ciepła, [W·m<sup>-2</sup>·K<sup>-1</sup>]
- $\varepsilon$  – porowatość
- $\tau$  – czas, [s]

### Indeksy

- 0,1 – wlot, wylot
- A,B – w rurekach, w przestrzeni międzyrurowej kondensatora
- exp, obl – wartości eksperymentalne, obliczone
- w – odnosi się do ścianki rury

### LITERATURA

- [1] E. N. Ruddy, L. A. Carroll: Chem. Eng. Progress, 89, 28 (1993).
- [2] B. Zesis: Pollution Engineering, 97, 1 (1997).
- [3] V.K. Gupta, N. Verma: Chem. Eng. Sci. 57 (2002).
- [4] A. Rotkegel: Chem. and Proc. Engineering, 29, (2008).
- [5] A. Rotkegel: Chem. and Proc. Engineering (w druku).