

Bogdan AMBROŹEK, Alicja DZIENISZ, Jarosław SZYMANEK, Magdalena GRONOWSKA

e-mail: ambog@ps.pl

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

Modelowanie cyklu adsorpcyjnego w układzie TSA z nieruchomym złożem adsorbentu zeolitowego

Wstęp

Lotne związki organiczne (VOCs) zaliczane są do najczęściej spotykanych zanieczyszczeń powietrza [Hester i Harrison, 1995]. Jedną z najbardziej efektywnych i ekonomicznych metod ich usuwania z gazów odlotowych jest adsorpcja, połączona z odzyskiwaniem związku organicznego lub jego spalaniem [Khan i Ghoshal, 2000; Ghoshal i Manjare, 2002]. Najczęściej proces ten realizowany jest metodą zmiennotemperaturową (TSA). Typowy układ TSA zawiera dwie kolumny adsorpcyjne z nieruchomym złożem adsorbentu. Jako adsorbent używany jest najczęściej węgiel aktywny. Jednak adsorbent ten ma kilka wad, takich jak niebezpieczeństwo zapłonu, zatykanie się porów (spowodowane polimeryzacją niektórych VOCs), higroskopijność oraz problemy związane z regeneracją. Z tego powodu duży wysiłek skupiony był w ostatnich latach na znalezieniu alternatywnych adsorbentów, wśród których na szczególną uwagę zasługują hydrofobowe adsorbenty zeolitowe [Chandak i Lin, 1998; Brosillon i in., 2001]. Adsorbenty te są stabilne w podwyższonych temperaturach oraz zachowują dobre właściwości adsorpcyjne przy oczyszczaniu wilgotnych gazów. Ponadto są niepalne.

W ostatnich latach opublikowano znaczną liczbę prac na temat modelowania adsorpcji VOCs na adsorbentach węglowych. Jedyne nieliczne prace poświęcone są układom TSA z nieruchomym złożem adsorbentów zeolitowych. W pracy [Ambroźek i Soltys, 2011] przedstawiono wyniki analizy teoretycznej procesu odzyskiwania toluenu w układach TSA z nieruchomym złożem zeolitu DAY-20F oraz węgla aktywnego BPL 4. Wykazano, że w pierwszym cyklu adsorpcyjnym znacznie wyższą użyteczną pojemność adsorpcyjną złoża uzyskuje się w układzie z węglem aktywnym, oraz że w cyklicznym stanie ustalonym dla obu adsorbentów otrzymuje się zbliżone wartości pojemności adsorpcyjnej.

W niniejszej pracy zamieszczono wyniki analizy teoretycznej wpływu parametrów procesu desorpcji na przebieg procesu adsorpcji toluenu w układzie TSA. Analizowano układ z nieruchomym złożem adsorbentu zeolitowego, omówiony w pracy [Ambroźek i in., 2012]. W układzie tym pełny cykl adsorpcyjny składał się z trzech etapów: adsorpcji związku organicznego ze strumienia powietrza, desorpcji tego związku za pomocą ogrzanego strumienia azotu oraz chłodzenia złoża z użyciem chłodnego strumienia azotu. Desorpcja i chłodzenie prowadzone były przy zamkniętym obiegu gazu. Kierunek przepływu azotu podczas desorpcji i chłodzenia był zgodny z kierunkiem przepływu powietrza w czasie adsorpcji. Związek organiczny był wykraplany z gazu przemywającego złożę podczas desorpcji. Jako adsorbent wybrano zeolit DAY-20F. Brano pod uwagę dwa parametry procesu desorpcji, wywierające wpływ na użyteczną pojemność adsorpcyjną złoża: temperaturę gazu przemywającego na wlocie do złoża oraz temperaturę wykrapiania toluenu.

Model matematyczny

Analizę teoretyczną badanego układu TSA wykonano stosując model równowagowy omówiony w pracy [Ambroźek i in., 2012], w którym pomija się opory przenoszenia masy i ciepła. Dodatkowo pominięto dyspersję osiową i promieniową ciepła i masy oraz spadek ciśnienia w złożu. Założono ponadto, że ciepło adsorpcji nie jest zależne od temperatury i stopnia pokrycia powierzchni adsorbentu. W modelu uwzględniono wymianę ciepła pomiędzy złożem i otoczeniem. Model równowagowy jest cennym narzędziem przy projektowaniu instalacji adsorpcyjnych. Pozwala on na przeprowadzenie przybliżonej analizy procesu TSA, bez znajomości współczynników kinetycznych dla bada-

nego układu adsorbat-adsorbent, których wyznaczenie wymaga dużego nakładu czasu. Układ równań modelu rozwiązywano stosując numeryczną metodę linii (NMOL). Pochodne względem współrzędnej osiowej zastępowano wyrażeniami różnicowymi wstecznymi. Umożliwiło to sprowadzenie układu równań różniczkowych cząstkowych do układu równań różniczkowych zwyczajnych, który rozwiązywano z użyciem procedury DIVPAG z biblioteki IMSL dla języka programowania FORTRAN 77.

Wyniki modelowania

Przeprowadzono analizę dwóch pierwszych cykli adsorpcyjnych w badanym układzie TSA. Obliczano rozkłady stężenia adsorbentu i temperatury w złożu oraz krzywe wyjścia w kolejnych etapach cyklu.

Równowagę adsorpcji toluenu na zeolicie DAY-20F opisano za pomocą wielotemperaturowego modelu Totha:

$$q^* = q_m \frac{p}{(b + p^s)^{1/s}} \quad (1)$$

gdzie:

$$b = b_o \exp\left(-\frac{s\Delta H_a}{RT}\right) \quad (2)$$

Wartości parametrów równań (1) i (2) wynoszą [Ambroźek i Soltys, 2011]: $q_m = 1,612$ mol/kg; $b_o = 2,205 \cdot 10^8$ Pa^s; $s = 0,661$; $\Delta H_a = 6,519 \cdot 10^4$ J/mol.

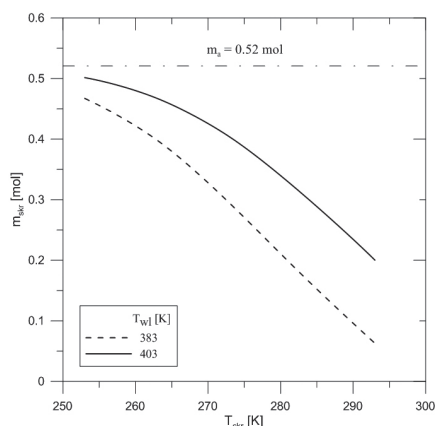
Obliczenia wykonano dla różnych wartości temperatury gazu przemywającego na wlocie do złoża i na wylocie ze skraplacza w procesie desorpcji. Końcowe rozkłady stężenia i temperatury w poszczególnych etapach cyklu określano zakładając, że adsorpcja prowadzona jest do chwili, gdy stężenie adsorbentu w powietrzu na wylocie ze złoża osiągnie wartość równą 5% stężenia na wlocie (przebiecie złoża). Zakładano również, że desorpcja prowadzona jest do chwili, gdy przestanie się wykraplać adsorbat z gazu po desorpcji, natomiast chłodzenie do momentu, gdy temperatura gazu na wylocie z kolumny osiągnie wartość 303 K. Rozkłady stężenia adsorbentu i temperatury po zakończeniu każdego etapu cyklu adsorpcyjnego określały warunki początkowe dla etapu bezpośrednio po nim następującego.

Wartości najważniejszych parametrów badanego układu zamieszczono w tab. 1.

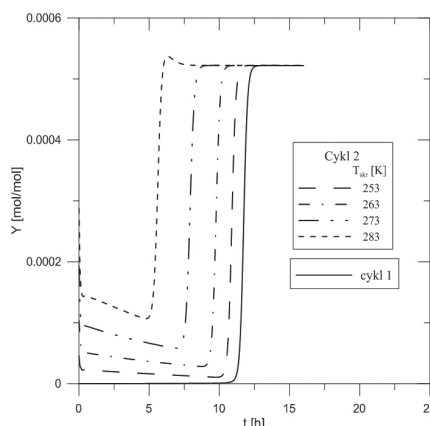
Tab. 1. Wartości parametrów badanego układu TSA

| Parametr | Wartość |
|--|---------------------|
| Wysokość złoża, m | 0,8 |
| Średnica złoża, m | 0,048 |
| Ciśnienie w kolumnie adsorpcyjnej, kPa | 101,3 |
| Stężenie toluenu w oczyszczanym powietrzu (stosunek molowy), mol/mol | $5,2 \cdot 10^{-4}$ |
| Temperatura oczyszczanego powietrza, K | 293 |
| Temperatura azotu na wlocie do złoża podczas chłodzenia, K | 293 |
| Temperatura otoczenia, K | 293 |
| Pozorna gęstość strumienia gazu podczas adsorpcji, desorpcji i chłodzenia, mol/(m ² ·s) | 13,1 |

Przykładowe wyniki obliczeń zamieszczono na rys. 1÷4. Rys. 1 przedstawia wpływ temperatury gazu przemywającego na wlocie do złoża i na wylocie ze skraplacza, w procesie desorpcji, na całkowitą masę skroplin toluenu. Przy niskich temperaturach wykrapiania masa odzyskanego toluenu jest zbliżona do masy tego związku zawartego w złożu w momencie przebiecia (m_a).

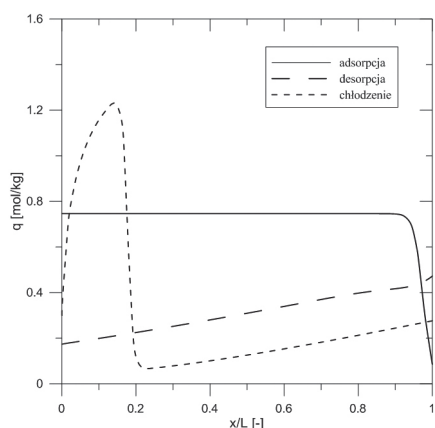


Rys. 1. Zależność masy skroplin toluenu od temperatury gazu przemywającego na wlocie do złoża i na wylocie ze skraplacza w procesie desorpcji



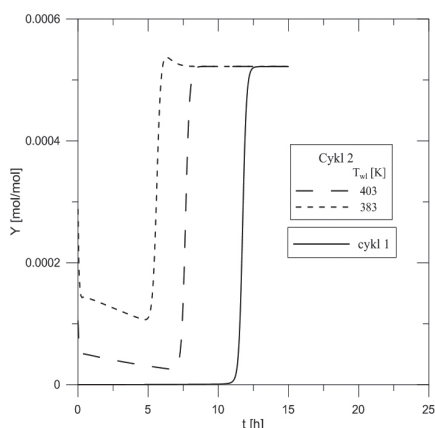
Rys. 4. Krzywe wyjścia stężenia toluenu w procesie adsorpcji dla różnych wartości temperatury gazu przemywającego na wlocie ze skraplacza w procesie desorpcji ($T_{wl} = 383\text{ K}$)

Na rys. 2 zamieszczono końcowe rozkłady stężenia toluenu w złożu, dla wszystkich trzech etapów cyklu adsorpcyjnego. Jak widać zarówno po zakończeniu desorpcji, jak i chłodzenia, w złożu pozostają duże ilości tego związku. Spowodowane jest to zawracaniem do kolumny adsorpcyjnej gazu ze skraplacza. Na krzywej rozkładu końcowego stężenia uzyskanej dla etapu chłodzenia widoczne jest maksimum stężenia w części złoża położonej przy wlocie gazu.



Rys. 2. Rozkłady końcowe stężenia toluenu w złożu w pierwszym cyklu adsorpcyjnym ($T_{wl} = 383\text{ K}$; $T_{skr} = 273\text{ K}$)

Na rys. 3 przedstawiono wpływ temperatury gazu przemywającego na wlocie do złoża w procesie desorpcji na krzywe wyjścia stężenia toluenu w procesie adsorpcji, w drugim cyklu adsorpcyjnym. Rys. 4 przedstawia wpływ temperatury wykraplania toluenu na krzywe wyjścia stężenia tego związku w procesie adsorpcji w drugim cyklu adsorpcyjnym. Jak widać obie temperatury wywierają duży wpływ na zawartość toluenu w powietrzu odprowadzonym z układu podczas adsorpcji. Osiągnięcie odpowiedniej sprawności oczyszczania powietrza wymaga wyznaczenia optymalnych wartości tych temperatur.



Rys. 3. Krzywe wyjścia stężenia toluenu w procesie adsorpcji dla różnych wartości temperatury gazu przemywającego na wlocie do złoża w procesie desorpcji ($T_{skr} = 283\text{ K}$)

Wnioski

W badanym układzie TSA z nieruchomym złożem zeolitu DAY-20F i zamkniętym obiegiem gazu podczas regeneracji, temperatura gazu przemywającego złożę w procesie desorpcji oraz temperatura wykraplania wywierają wpływ zarówno na masę odzyskanego w postaci skroplin, usuwanego z powietrza, związku, jak i na jego stężenie na wylocie ze złoża w procesie adsorpcji. Wzrost temperatury wykraplania powoduje wzrost zawartości składnika zanieczyszczającego w powietrzu odprowadzonym z układu podczas adsorpcji. Ze wzrostem temperatury gazu przemywającego zawartość składnika zanieczyszczającego w oczyszczonym powietrzu zmniejsza się.

Oznaczenia

- b_o – parametr równania *Totha*, [Pa^s]
- ΔH_a – izosteryczne ciepło adsorpcji, [J/mol]
- L – wysokość złoża, [m]
- m_a – masa toluenu w złożu po zakończeniu adsorpcji, [mol]
- m_{skr} – masa skroplin, [mol]
- p – ciśnienie cząstkowe adsorbentu, [Pa]
- q – stężenie adsorbentu w fazie stałej, [mol/kg]
- q_m – parametr równania *Totha*, [mol/kg]
- q – równowagowe stężenie adsorbentu w fazie stałej, [mol/kg]
- R – stała gazowa uniwersalna, [$\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$]
- s – parametr równania *Totha*
- t – czas, [h]
- T – temperatura, [K]
- T_{skr} – temperatura wykraplania toluenu, [K]
- T_{wl} – temperatura gazu na wlocie do złoża, [K]
- x – współrzędna osiowa, [m]
- Y – stężenie adsorbentu w fazie gazowej (stosunek molowy), [mol/mol]

LITERATURA

Ambrożek B., Sołtys A., 2011. Modelownie odzyskiwania toluenu z gazów odlotowych w układzie TSA z nieruchomym złożem adsorbentu zeolitowego. *Inż. Ap. Chem.* **50**, nr 5, 18-19

Ambrożek B., Sołtys A., Szymanek J., 2012. *Odzyskiwanie lotnych związków organicznych z gazów odlotowych w układzie TSA z nieruchomym złożem adsorbentu zeolitowego.* [w:] Musialik-Piotrowska A. (red.), Rutkowski J.D. (red.). *Ochrona powietrza atmosferycznego. Wybrane zagadnienia.* PZITS, Nr 898, Wrocław, s. 17-26

Brosillon S., Manero M.-H., Foussard J.-N., 2001. Mass transfer in VOC adsorption on zeolite: experimental and theoretical breakthrough curves. *Environ. Sci. Technol.* **35**, 3571-3575. DOI: 10.1021/es010017x

Chandak M.V., Lin Y.S., 1998. Hydrophobic zeolites as adsorbents for removal of volatile organic compounds from air. *Environ. Technol.* **19**, 941-948. DOI: 10.1080/09593331908616752

Ghoshal A.K., Manjare S.D., 2002. Selection of appropriate adsorption technique for recovery of VOCs: an analysis. *J. Loss Prev. Proc. Ind.* **15**, 413-421. DOI: 10.1016/S0950-4230(02)00042-6

Hester R.E., Harrison R.M., 1995. *Volatile organic compounds in the atmosphere.* Royal Society of Chemistry, Cambridge

Khan F.I., Ghoshal A.Kr., 2000. Removal of volatile organic compounds from polluted air. *J. Loss Prev. Proc. Ind.* **13**, 527-545. DOI: 10.1016/S0950-4230(00)00007-3