

Roman Staszewski*, Stanisław Nagy*, Tomasz Machowski,
Paweł Rotko****

**NOWE MOŻLIWOŚCI
INSTALACJI ADSORPCYJNO-DESORPCYJNYCH
W PROCESACH TECHNOLOGICZNYCH UZDATNIANIA GAZU*****

1. INSTALACJA ADSORPCYJNO-DESORPCYJNA

Znane dotychczas instalacje służące do wydzielania z gazów przemysłowych i powietrza technologicznego organicznych zanieczyszczeń gazowych skonstruowane są w oparciu o metodę adsorpcyjnego pochłaniania zanieczyszczeń gazowych przy użyciu węgla aktywnego oraz na desorpcji i regeneracji węgla aktywnego parą wodną. Zastosowanie pary wodnej do desorpcji i regeneracji adsorbentu powoduje zawilgocenie zarówno adsorbentu – węgla aktywnego – jak i adsorbentu – wydzielonego kondensatu. Zawodniony adsorbent należy poddać procesowi suszenia gorącym gazem, a następnie chłodzeniu zimnym gazem. Natomiast zawodniony adsorbat wymaga poddania go procesowi destylacji, a więc zastosowania w instalacji dodatkowej kolumny rektyfikacyjnej. Ponadto zastosowanie pary wodnej do desorpcji i regeneracji węgla aktywnego może spowodować niebezpieczeństwo zaistnienia pożaru na skutek samozapłonu węgla aktywnego w adsorberze.

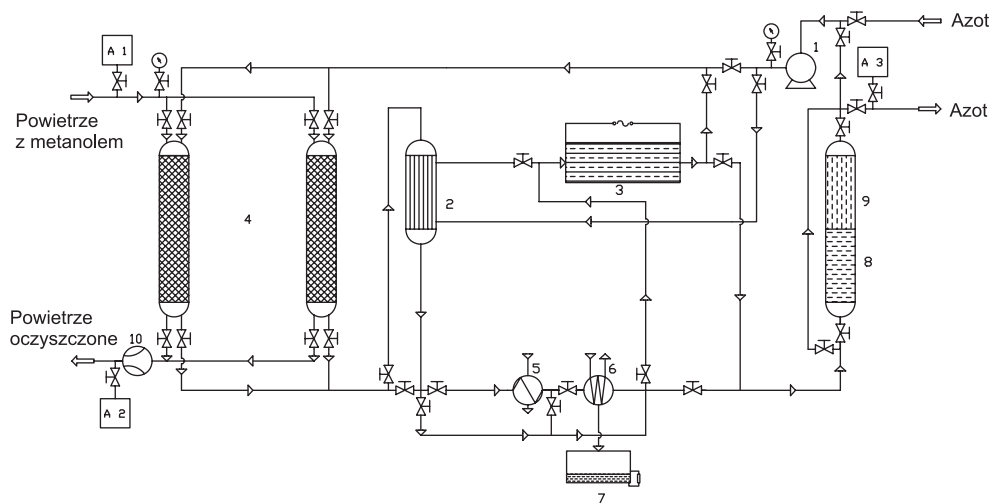
Istotą instalacji adsorpcyjno-desorpcyjnej według patentu PL 185720 [1] jest to, że w procesie desorpcyjnym oraz w regeneracji adsorbentu zastąpiono parę wodną – azotem, przez co wyeliminowano problem zawilgocenia adsorbentu oraz cykl jego suszenia, a także problem zawilgocenia adsorbentu i tym samym konieczność stosowania dodatkowej kolumny rektyfikacyjnej. W wyniku tego cały proces regeneracji jest krótszy, tańszy i bezpieczniejszy [2, 3].

Przykładową instalację adsorpcyjno-desorpcyjną według patentu PL 185720 przedstawiono na rysunku 1. Służy ona do oddzielania metanolu z powietrza używanego w procesach technologicznych i wykorzystuje do desorpcji i regeneracji węgla aktywnego gaz obojętny – azot.

* Wydział Wiertnictwa, Nafty i Gazu AGH, Kraków

** Dyplomanci Wydziału Wiertnictwa, Nafty i Gazu, AGH Kraków

*** Praca wykonana w ramach badań własnych



Rys. 1. Schemat instalacji adsorpcyjno-desorpcyjnej do usuwania związków organicznych z gazów przemysłowych
Objaśnienia w tekście

Układ regeneracji węgla aktywnego azotem w instalacji adsorpcyjno-desorpcyjnej (rys. 1) zawiera szeregowo połączone: sprężarkę azotu (1), wymiennik ciepła (2), podgrzewacz elektryczny azotu (3), co najmniej dwie kolumny adsorpcyjne (4) pracujące naprzemiennie, chłodnicę wodną azotu (5), ziębiarkę azotu (6) wraz z zbiornikiem metanolu (7), osuszacz azotu (8) i akumulator ciepła/zimna (9).

Istotą układu regeneracji węgla aktywnego azotem w instalacji adsorpcyjno-desorpcyjnej jest to, że posiada on ziębiarkę azotu, która jest włączona w obieg układu szeregowo za chłodnicą wodną azotu, a przed podgrzewaczem elektrycznym azotu, natomiast wymiennik ciepła włączony jest w obieg układu szeregowo za kolumną adsorpcyjną, a przed podgrzewaczem elektrycznym azotu i przed chłodnicą wodną azotu.

Zaletą układu według wynalazku jest korzystne usytuowanie w schemacie technologicznym wymiennika ciepła, w którym spotykają się dwa strumienie azotu – jeden gorący, który należy ochłodzić, i drugi zimny, który należy ogrzać, przez co zostaje zmniejszona ilość energii cieplnej, jaką doprowadza się z zewnątrz do układu.

Układ regeneracji węgla aktywnego azotem w instalacji adsorpcyjno-desorpcyjnej posiada dwa obiegi technologiczne; adsorpcyjny i desorpcyjno-regeneracyjny, które są dodatkowo oprzyrządowane w aparaturę wspomagającą i kontrolno-pomiarową. I tak w obwodzie adsorpcyjnym znajduje się szeregowo włączony przed kolumną (4) analizator wilgotności powietrza (A-1), a za kolumną (4) umiejscowiona jest dmuchawa (10) oraz analizator (A-2) określający zawartość metanolu w powietrzu wylotowym z adsorbentu. Natomiast w obwodzie desorpcyjno-regeneracyjnym u jego wylotu usytuowany jest analizator (A-3) określający zawartość tlenu w azocie wypływającym z instalacji.

Zasada działania układu regeneracji węgla aktywnego azotem w instalacji adsorpcyjno-desorpcyjnej jest następująca. Zanieczyszczone powietrze technologiczne o temperaturze

około 20°C i wilgotności względnej nieprzekraczającej 60%, zasysane jest dmuchawą (10) i przepływa z góry w dół przez warstwę węgla aktywnego w adsorberze (4).

W skutek zachodzącej adsorpcji organicznych zanieczyszczeń przez węgiel aktywny, wypływające z dolnej części adsorbera powietrze jest oczyszczone. Do określenia dopuszczalnej przepisami koncentracji zanieczyszczeń organicznych w powietrzu wylotowym oraz stwierdzenia zakończenia procesu adsorpcji służy analizator A-2. Zakończenie procesu adsorpcji (przy braku analizatora A-2) można również określić poprzez kontrolę temperatury węgla aktywnego w adsorberze.

Bieżącą i ciągłą kontrolę zawartości wilgoci w powietrzu dolotowym do adsorbera, wykonuje analizator A-1. W przypadku gdy wilgotność względna powietrza na dopływie do adsorbera przekroczy 60% należy osuszyć go w dodatkowym urządzeniu nieuwzględnionym na schemacie.

Proces desorpcji zaadsorbowanych na węglu aktywnym organicznych zanieczyszczeń powietrza technologicznego oraz proces regeneracji węgla aktywnego w adsorberze gazem obojętnym (azotem) przebiega w sześciu kolejnych cyklach technologicznych.

1. W cyklu pierwszym, dla uniknięcia samozapłonu węgla aktywnego, wypłukuje się resztki tlenu z instalacji przed właściwym procesem desorpcji, stosując przepływ gazu obojętnego (azotu) przez adsorber (4) z równoczesnym jego wypływem na zewnątrz instalacji. Cykl ten przeprowadza się do momentu obniżenia koncentracji tlenu w azocie poniżej 1% objętości, wykorzystując wskazania analizatora A-3.
2. Następnie przeprowadza się cykl desorpcji wody z węgla aktywnego przez przepuszczenie azotu przez adsorber (4). Azot spręża się w sprężarce (1), a następnie wstępnie podgrzewa w wymienniku ciepła (2) i ostatecznie podgrzanego do temperatury około 180°C w podgrzewaczu elektrycznym (3). Gorący azot, krążąc w obiegu zamkniętym instalacji, pobiera z węgla aktywnego cząsteczki wody i transportuje je poprzez chłodnicę wodną (5) do osuszacza azotu (8) wypełnionego sitami molekularnymi, które są tak dobrane, aby ich pory zatrzymywały selektywnie tylko cząstki wody.
3. Następnym cyklem jest desorpcja organicznych zanieczyszczeń z węgla aktywnego. Gorący strumień azotu przepływając przez adsorber powoduje wzrost temperatury węgla aktywnego do około 170°C, co zapewnia całkowite wymycie par organicznych zanieczyszczeń gazowych z powierzchni i z kanalików por węgla aktywnego. Strumień gorącego azotu wypływając z adsorbera (4) przepływa przez wymiennik ciepła (2), w którym oddaje część ciepła, natomiast pozostałą jego część odbiera chłodnica wodna (5) tak, aby temperatura azotu za chłodnicą nie przekraczała 30°C. Dalsze chłodzenie azotu występuje w ziębiarce (6), co powoduje wykraplanie związków organicznych z azotu i ich spływ do zbiornika (7). Ochłodzony azot kierowany jest następnie przez osuszacz (8). Cykl kondensacji trwa tak długo, aż za ziębiarką (6) przestaną wykraplać się związki organiczne.
4. Kolejny cykl polega na wstępnym chłodzeniu węgla aktywnego. Dla jego realizacji niezbędne jest wyłączenie podgrzewacza elektrycznego (3) i przepuszczenie azotu poza wymiennik ciepła (2) i podgrzewacz (3), poprzez adsorber (4), chłodnicę wodną (5) i ziębiarkę (6). Ochłodzony w chłodnicy i w ziębiarce azot powoduje stopniowe schładzanie warstwy węgla aktywnego w adsorberze do temperatury około 80°C.

5. Od tego momentu rozpoczyna się cykl chłodzenia węgla aktywnego wraz z desorpcją wody z osuszacza azotu (8). W tym cyklu wyłącza się pracującą dotychczas ziębiarkę (6) oraz chłodnicę wodną (5), a strumień azotu kieruje się ich zewnętrznym obiegiem. Azot nie będąc chłodzony, przenosi ciepło z adsorbera (4) do osuszacza (8). Pod wpływem tego ciepła, zgromadzona w sitach woda odparowuje i zostaje przeniesiona do adsorbera (4), dla wstępnego zwilżenia węgla aktywnego przed ponownym procesem adsorpcji. Dla prawidłowej regeneracji sit molekularnych w osuszaczu azotu (8), należy skierować azot na krótki czas poprzez wymiennik ciepła (2) do podgrzewacza elektrycznego (3), aby doprowadzić do ogrzania sit molekularnych do temperatury co najmniej 110°C. Po zakończeniu regeneracji sit molekularnych w osuszaczu (8), wyłącza się podgrzewacz (3), kierując azot poza obieg osuszacza.
6. Cykl ostatecznego ochłodzenia węgla aktywnego polega na skierowaniu azotu przepływającego przez adsorber (4) na chłodnicę wodną (5), tak długo, aż temperatura w dolnej części adsorbera osiągnie wartość około 30°C.

2. PROCES ADSORPCJI

W przedstawionej instalacji adsorpcyjno-desorpcyjnej (rys. 1) proces adsorpcji jest realizowany w adsorberze i w osuszaczu azotu. W adsorberze zachodzi adsorpcja zanieczyszczeń organicznych (metanolu) na węglu aktywnym, natomiast w osuszaczu azotu na sitach molekularnych jest adsorbowana para wodna.

Najważniejszymi czynnikami określającymi przebieg i rezultat procesu adsorpcji są:

- zdolność adsorpcyjna,
- szybkość ustalania się równowagi adsorpcyjnej.

Zdolność adsorpcyjna zależy od typu adsorbentu, jego struktury porowatej i rozmiaru, własności substancji pochłanianej, jej ciśnienia parcjalnego i temperatury procesu.

Równowagę adsorpcyjną można opisać równaniem

$$a = f(p, T) \quad (1)$$

Aktywność a , czyli ilość pochłanianej substancji (adsorbatu) przez jednostkę masy adsorbentu w warunkach równowagi, jest więc funkcją dwóch parametrów: ciśnienia parcjalnego adsorbentu p i temperatury adsorpcji T .

We wszystkich przypadkach praktycznego wykorzystania metody adsorpcyjnej krzywa równowagi (najczęściej izoterma adsorpcji) określa wybór najlepszych roboczych warunków procesu.

Zgodnie z teorią Euckena i Polany'ego, gdy dysponujemy izotermą adsorpcji pary wzorcowej dla temperatury T_1 , możemy obliczyć izotermę innej pary w temperaturze T_2 .

Do obliczenia wielkości adsorpcji służy wzór

$$a_2 = a_1 \frac{\vartheta_1}{\vartheta_2} \quad (2)$$

gdzie:

- a_1 – aktywność substancji wzorcowej (zwykle benzenu) [kmol/kg],
- a_2 – aktywność substancji badanej [kmol/kg],
- ϑ_1, ϑ_2 – objętości molowe substancji wzorcowej i badanej [m³/kmol].

Objętości molowe określa się na podstawie wzoru

$$\vartheta = \frac{M}{\rho_c} \quad (3)$$

gdzie:

- M – masa molowa [kg/kmol],
- ρ_c – gęstość cieczy [kg/m³].

Ciśnienie parcjale oblicza się ze wzoru

$$\log p_2 = \log p_{s2} - \beta \frac{T_1}{T_2} \log \left(\frac{p_{s1}}{p_1} \right) \quad (4)$$

gdzie:

- p_1, p_2 – ciśnienia parcjale substancji wzorcowej i badanej [Pa],
- p_{s1} – ciśnienie pary nasyconej substancji wzorcowej w temperaturze T_1 [Pa],
- p_{s2} – ciśnienie pary nasyconej substancji badanej w temperaturze T_2 [Pa],
- β – współczynnik podobieństwa równy stosunkowi objętości molowych

$$\beta = \frac{\vartheta_2}{\vartheta_1} \quad (5)$$

Do obliczenia punktów izotermi substancji badanej (metanolu) współrzędne a_1 i p_1 przyjmuje się z krzywej substancji wzorcowej (benzenu), wartości p_{s1}, p_{s2} – z tablic ciśnienia pary nasyconej benzenu i metanolu, natomiast p_2 oblicza się ze wzoru (4).

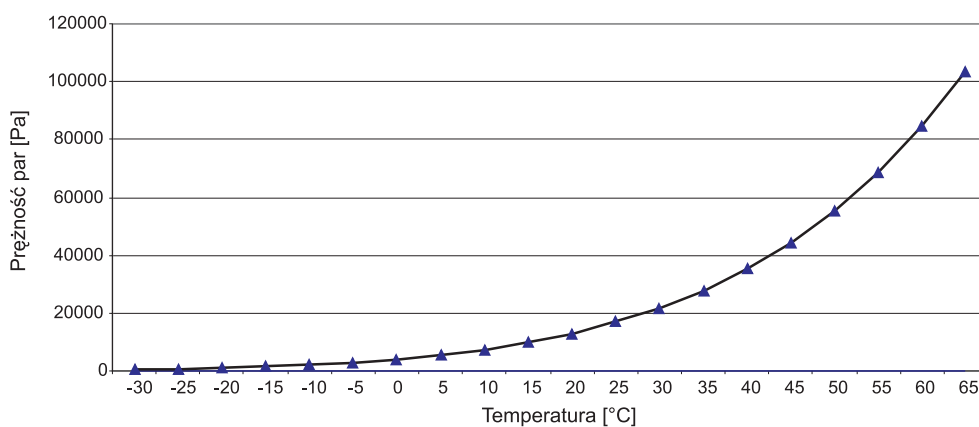
Prężność pary nasyconej p_s można także wyznaczyć z równania Antoine'a

$$\log p_s = A - \frac{B}{t + C} \quad (6)$$

gdzie:

- p_s – prężność pary nasyconej w temperaturze T [mm Hg],
- t – temperatura [°C],
- A, B, C – wartości stałych do obliczania prężności par; dla metanolu: $A = 8,071$,
 $B = 1574,73$, $C = 238,86$.

Krzywą prężności par metanolu w powietrzu w zakresie temperatur od -30 do $+65^\circ\text{C}$ przedstawiono na rysunku 2.



Rys. 2. Wykres prężności par metanolu uzyskany z równania Antoine'a

Przyjmując, że w procesie adsorpcji będzie użyty węgiel typu *N* i mając do dyspozycji izotermę adsorpcji pary wzorcowej (benzenu) dla temperatury T_1 , zgodnie z teorią Euckena i Polanyiego, można wyznaczyć izotermę innej pary (metanolu) w temperaturze T_2 . W tym celu wykorzystujemy dane wartości adsorpcji i prężności par benzenu na węglu aktywnym typu *N* zestawione w tabeli 1.

Tabela 1

Otrzymane dane doświadczalne wartości adsorpcji i prężności par dla benzenu na węglu aktywnym typu *N* przy temperaturze 293 K

Izoterma benzenu w temperaturze 293 K	
Wartości adsorpcji a_1 [kg/kg]	Prężność par benzenu p_1 [Pa]
0,15	133
0,20	332,5
0,22	465,5
0,25	1064,0
0,26	1330,0
0,28	2660,0
0,30	7581,0

Rzędne a_2 i odcięte p_2 punktów izotermy metanolu obliczamy ze wzorów (2) i (4).

Na podstawie izotermy benzenu, której współrzędne poszczególnych punktów ujęto w tabeli 1, wyznaczono współrzędne odpowiadającego punktu na izotermie metanolu (wzór (2)), otrzymując wartość dla $a_2 = 0,135$ kg/kg.

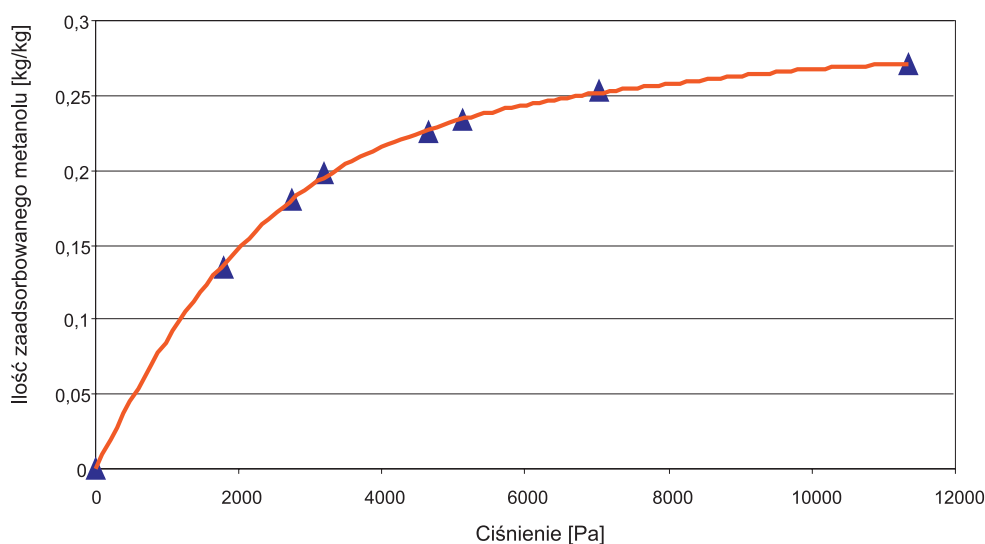
Ciśnienie parcjale metanolu obliczono z równania (4) przyjmując temperaturę układu 20°C. Konieczną wielkość prężności pary nasyconej metanolu obliczono z wzoru (6) uzyskując $p_{s2} = 1,296 \cdot 10^4$ [Pa], natomiast prężność pary nasyconej benzenu przy tej samej temperaturze $p_{s1} = 9,99 \cdot 10^3$ [Pa]. Podstawiając powyższe wartości i dane z tabeli 1 do równania (4) otrzymano wielkość $p_2 = 1,816 \cdot 10^3$ [Pa]. Podobnie obliczono rzędne i odcięte dla pozostałych punktów, a otrzymane wartości zestawiono w tabeli 2.

Tabela 2

Obliczone wartości adsorpcji i prężności par dla metanolu na węglu aktywnym typu *N* przy temperaturze 293 K

Izoterma metanolu w temperaturze 293 K	
Wartość adsorpcji a_2 [kg/kg]	Prężność par metanolu p_2 [Pa]
0,135	$1,816 \cdot 10^3$
0,180	$2,754 \cdot 10^3$
0,198	$3,213 \cdot 10^3$
0,225	$4,679 \cdot 10^3$
0,234	$5,180 \cdot 10^3$
0,252	$7,102 \cdot 10^3$
0,270	$11,440 \cdot 10^3$

Na podstawie określonych w tabeli 2 punktów wykreślono izotermę metanolu w temperaturze 20°C (rys. 3).



Rys. 3. Wyznaczona izoterma adsorpcji dla metanolu na węglu aktywnym typu *N* na podstawie wzorcowej izotermy dla benzenu

Mając izotermę adsorpcji, możemy określić aktywność statyczną węgla względem metanolu przy określonym stężeniu mieszaniny parowo-powietrznej C_0 .

Między stężeniem C_0 wyrażonym w kg/m^3 substancji adsorbowanej (metanolu) w mieszaninie parowo-powietrznej i jej ciśnieniem cząstkowym po wyrażonym w Pa, zgodnie z równaniem Clapeyrona, istnieje zależność wprost proporcjonalna

$$C_0 = \frac{P_0}{RT} \quad (7)$$

gdzie R – stała gazowa [$\text{J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$].

Przyjmując stężenie metanolu w powietrzu $C_0 = 0,028 \text{ kg/m}^3$ można z równania (7) określić ciśnienie cząstkowe metanolu odpowiadające temu stężeniu, które wynosi $p_0 = 2,132 \cdot 10^3 \text{ Pa}$.

Wykorzystując wykres izotermi metanolu (rys. 3), określono wielkość adsorpcji a_0 dla ciśnienia cząstkowego p_0 . W celu dokładnego wyznaczenia wartości a_0 na osi rzędnych zastosowano metodę interpolacji liniowej

$$a_0 = (2,132 \cdot 10^3 - 1,798 \cdot 10^3) \left(\frac{0,18 - 0,135}{2,132 \cdot 10^3 - 1,798 \cdot 10^3} \right) + 0,135 = 0,151 \text{ kg/kg}.$$

Ponadto założono, że adsorber działa okresowo, czyli w ciągu jednego cyklu pracy przepływa przez niego $20\,000 \text{ m}^3$ mieszaniny parowo-powietrznej o stężeniu metanolu równym $0,028 \text{ kg/m}^3$. Mając powyższe dane, możemy określić konieczną ilość węgla aktywnego do zaadsorbowania metanolu z przepływającej mieszaniny parowo-powietrznej ze znanej zależności

$$G = \frac{V \cdot C_0}{a_0} \quad [\text{kg}] \quad (8)$$

Dzieląc otrzymaną ilość węgla aktywnego przez jego gęstość nasypową γ wyrażoną w kg/m^3 , która dla węgla typu N wynosi 386 kg/m^3 , otrzymamy niezbędną pojemność adsorbera dla węgla

$$V_a = \frac{G}{\gamma} \quad [\text{m}^3] \quad (9)$$

Przyjmując wysokość warstwy węgla w adsorberze $H_a = 3 \text{ m}$, możemy określić na podstawie znanej zależności, średnicę adsorbera D_a [m] oraz prędkość przepływu mieszaniny parowo-powietrznej przez całkowity przekrój adsorbera w [m/s].

Dla określenia czasu trwania procesu adsorpcji τ należy wcześniej określić współczynnik przenikania masy metanolu β oraz współczynnik dyfuzji D dla układu metanol – powietrze, który w temperaturze 0°C wynosi; $D_0 = 0,0477 \text{ m}^2/\text{godz.} = 1,325 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$.

Dla temperatury 20°C współczynnik dyfuzji obliczono ze wzoru [4]

$$D_{20} = D_0 \frac{p_0}{p} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \quad [\text{m}^2/\text{s}] \quad (10)$$

Współczynnik przenikania masy metanolu β obliczono na podstawie wzoru [4]

$$\beta = 1,6 \frac{D_{20} \cdot w^{0,54}}{v^{0,54} \cdot d_z^{1,64}} \quad [1/\text{s}] \quad (11)$$

gdzie:

- v – lepkość kinematyczna mieszaniny parowo-powietrznej w temperaturze 20°C [m²/s],
- d_z – średnica ziaren adsorbentu [m].

Czas trwania procesu adsorpcji określono z następującej zależności [4]

$$\sqrt{\tau} = \sqrt{\frac{a_0^*}{w \cdot C_0}} \cdot \sqrt{H_a} - b \sqrt{\frac{a_0^*}{\beta \cdot C_0}} \quad [\text{s}] \quad (12)$$

gdzie:

- a_0^* – ilość zaadsorbowanego metanolu równoważna stężeniu C_0 (przyjmowana na podstawie izotermy adsorpcji w kg/kg i pomnożona przez gęstość nasypową węgla aktywnego w kg/m³) [kg/m³],
- b – współczynnik określony z literatury [4] na podstawie zależności C'/C_0 ,
- C_0 – stężenie metanolu w powietrzu przed adsorpcją [kg/m³],
- C' – stężenie metanolu w powietrzu po adsorpcji [kg/m³].

Dla celów porównawczych przeprowadzono obliczenia procesu adsorpcji przy stężeniu metanolu w powietrzu wlotowym do instalacji prawie dwukrotnie mniejszym, tj. dla $C_0 = 0,015$ kg/m³ i zestawiono wszystkie dane w tabeli 3.

Tabela 3
Zestawienie uzyskanych wyników dla procesu adsorpcji

Stężenie metanolu w powietrzu [kg/m ³]	0,028	0,015
Ciśnienie parcjalne dla danego stężenia [Pa]	2,132·10 ³	1,142·10 ³
Aktywność statyczna węgla [kg/kg]	0,151	0,111
Gęstość mieszaniny parowo-powietrznej [kg/m ³]	1,207	1,205
Lepkość dynamiczna mieszaniny [Pa·s]	1,825·10 ⁻⁵	1,84·10 ⁻⁵

Tabela 3 cd.

Lepkość kinematyczna mieszaniny w temp. 20°C [m ² /s]	1,512·10 ⁻⁵	1,526·10 ⁻⁵
Współczynnik dyfuzji metanolu w temp. 20°C [m ² /s]	1,473·10 ⁻⁵	1,473·10 ⁻⁵
Współczynnik przenikania masy [1/s]	19,816	19,718
Wysokość złoża węgla aktywnego [m]	3	3
Średnica adsorbenta [m]	2,5	2,0
Masa węgla aktywnego [kg]	5684	3638
Współczynnik <i>b</i> [-]	1,9	1,74
Czas adsorpcji [godz.]	4,30	6,11
Ilość zaadsorbowanego metanolu [kg]	635,56	308,98

3. PROCES DESORPCJI I REGENERACJI WĘGLA AKTYWNEGO

Desorpcja daje możliwość odzyskania zaadsorbowanej substancji oraz przywraca adsorbentowi właściwości sorpcyjne, co pozwala na ich ponowne stosowanie.

Proces desorpcyjny wymaga największego zapotrzebowania energetycznego w całym cyklu adsorpcyjno-desorpcyjnym i od jego prawidłowego opracowania zależy ekonomika pracy instalacji adsorpcyjno-desorpcyjnej.

Najczęściej stosowanym w praktyce przemysłowej sposobem desorpcji jest desorpcja termiczna. Czynnikiem dostarczającym ciepło podczas desorpcji termicznej jest w większości przypadków gaz obojętny, który równocześnie pełni rolę czynnika wymywającego zaadsorbowaną substancję z adsorbentu.

Proces desorpcji z ziarn adsorbentu składa się z następujących etapów:

1. odrywania się cząsteczek resorbowanej substancji od miejsc aktywnych znajdujących się wewnątrz kapilar porowatego adsorbentu,
2. dyfuzji cząstek substancji z wnętrza do powierzchni ziarna,
3. odparowania cząsteczek substancji z zewnętrznej powierzchni adsorbentu,
4. usunięciu zdesorbowanej substancji z nad powierzchnię ziarn.

Na szybkość desorpcji ma zatem wpływ zarówno dyfuzja wewnątrz porów ziarn adsorbentu, jak i wielkość współczynnika wnikania masy od powierzchni ziarna do fazy gazowej. Szybkość desorpcji zależy także od kształtu izotermy adsorpcji [5].

Obliczenia procesu desorpcji metanolu z węgla aktywnego gazem obojętnym (azotem), opierają się na równaniu bilansu ciepła.

W pierwszym etapie obliczono ciepło adsorpcji, które składa się z ciepła kondensacji i ciepła zwilżania. Przy projektowaniu instalacji przemysłowej przyjęto, że ciepło adsorpcji

substancji organicznych adsorbowanych na węglu aktywnym nie zależy od temperatury procesu i może być obliczane z empirycznego wzoru [5]

$$q_{ads} = K \cdot W^N \quad [\text{J/kg}] \quad (13)$$

gdzie:

W – wielkość adsorpcji wyrażona objętością ciekłego adsorbentu przypadającego na jednostkę masy węgla aktywnego [dm^3],

K, N – stałe, których wartości zależą od rodzaju adsorbowanej substancji [5].

W drugim etapie bilansu cieplnego wyznaczono ilości ciepła potrzebnego do przeprowadzenia desorpcji. Ciepło doprowadzone w trakcie desorpcji musi nagrzać cały adsorber wraz z ładunkiem do temperatury desorpcji oraz pokryć straty ciepłe całej instalacji [6]

$$Q_d = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_0 \quad [\text{J}] \quad (14)$$

gdzie:

Q_d – całkowite ciepło procesu desorpcji,

Q_1 – ciepło podgrzania instalacji wraz z ładunkiem do temperatury desorpcji,

Q_2 – ciepło desorpcji,

Q_3 – ciepło parowania wody,

Q_0 – ciepło strat.

W trzecim etapie bilansu cieplnego wyznaczono ilość ciepła odprowadzonego z adsorbentu w czasie chłodzenia węgla aktywnego, co wyraża się równaniem [7]

$$G_s \cdot C_{ps} \cdot t_1 + G_w \cdot C_{pw} \cdot t_1 + G_{chl} \cdot C_{pn} \cdot t_0 = G_s \cdot C_{ps} \cdot t_2 + G_w \cdot C_{pw} \cdot t_2 + G_{chl} \cdot C_{ps} \cdot t_m \quad (15)$$

gdzie:

G_s – masa chłodzonego sorbentu [kg],

G_w – masa wody reszkowej w sorbencie [kg],

G_{chl} – masa gazu chłodzącego [kg],

C_{ps}, C_{pw}, C_{pn} – ciepła właściwe, odpowiednio sorbentu, wody, azotu [$\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$],

t_1, t_2 – temperatura początkowa i końcowa węgla aktywnego w adsorberze [$^{\circ}\text{C}$],

t_0, t_m – temperatura początkowa i średnia końcowa gazu chłodzącego [$^{\circ}\text{C}$].

W celach porównawczych przeprowadzono obliczenia dla dwóch strumieni mieszaniny parowo-powietrznej o stężeniu metanolu $0,015 \text{ kg/m}^3$ i $0,028 \text{ kg/m}^3$, które zestawiono w tabeli 4.

Tabela 4
Zestawienie wyników obliczeń procesu desorpcji

Parametry		Strumień I	Strumień II
Stężenie metanolu w powietrzu		$C_p = 0,028 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$	$C_p = 0,015 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$
Temperatura		20°C	20°C
Ciśnienie procesu		1,1 atm	1,1 atm
Parametry złoża węgla	wysokość	$H = 3 \text{ m}$	$H = 3 \text{ m}$
	średnica	$D = 2,5 \text{ m}$	$D = 2,0 \text{ m}$
Gęstość usypowa węgla typu N		$\rho_w = 386 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$	$\rho_w = 386 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$
Gęstość mieszaniny powietrza z metanolem		$\rho_{msz} = 1,208 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$	$\rho_{msz} = 1,205 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$
Ilość zaadsorbowanej substancji		$a = 0,1512 \frac{\text{kg}}{\text{kg}}$	$a = 0,1114 \frac{\text{kg}}{\text{kg}}$
Masa węgla		$G_s = 5684 \text{ kg}$	$G_s = 3638 \text{ kg}$
Ilość zaadsorbowanego metanolu		$G_a = 635,56 \text{ kg}$	$G_a = 308,98 \text{ kg}$
Ilość zaadsorbowanego metanolu [% wag.]		11,5% wag.	8,5% wag.
Reszkowa ilość wody		$G_w = 142,1 \text{ kg}$	$G_w = 90,95 \text{ kg}$
Masa mieszaniny powietrza z metanolem		$G_g = 24160 \text{ kg}$	$G_g = 24100 \text{ kg}$
Masa azotu do procesu desorpcji		$G_n = 1,86 \cdot 10^4 \text{ kg}$	$G_n = 1,24 \cdot 10^4 \text{ kg}$
Masa azotu do procesu chłodzenia		$G_{chl} = 7297 \text{ kg}$	$G_{chl} = 4670 \text{ kg}$
Jednostkowe ciepło desorpcji		$q_{des} = 6,337 \cdot 10^4 \text{ J/kg}$	$q_{des} = 4,758 \cdot 10^4 \text{ J/kg}$
Całkowite ciepło desorpcji		$Q_d = 1,439 \cdot 10^9 \text{ J}$	$Q_d = 1,06 \cdot 10^9 \text{ J}$
Czas desorpcji		$t_d = 2,81 \text{ h}$	$t_d = 2,93 \text{ h}$
Czas chłodzenia		$t_{chl} = 1,1 \text{ h}$	$t_{chl} = 1,1 \text{ h}$
Straty ciśnienia		$\Delta p = 4,413 \text{ kPa}$	$\Delta p = 4,413 \text{ kPa}$

Proces chłodzenia azotu w prezentowanej instalacji realizowany jest w chłodnicy wodnej i w ziębiarce. Założono trzy temperatury końcowe chłodzenia azotu (0°C; -22°C; -81°C), przy których powinno występować wykraplanie się metanolu. Otrzymane wyniki obliczeń programem Hysys zestawiono w tabeli 5.

Tabela 5
Wyniki obliczeń procesu chłodzenia azotu

Temperatura [°C]	Parametry na wlocie		Zawartość metanolu w strumieniu azotu na wylocie z ziębiarki [kg/h]	Stopień odzysku [%]
	Zawartość metanolu w strumieniu [kg/h]			
0	258,42		218,67	15,38
-22	258,42		40	84,52
-8	258,42		0,04795	99,98

4. ZALECENIA I WNIOSKI

1. W projekcie obliczeniowym przyjęto, że w ciągu jednego cyklu adsorpcyjnego przez kolumnę przepływnie 20 000 m³ mieszaniny parowo-powietrznej o zawartości metanolu w ilości 0,028 kg/m³ lub 0,015 kg/m³. Przyjęte wielkości to rezultat przeprowadzonego rozpoznania działających w praktyce przemysłowej instalacji o podobnym charakterze.
2. Otrzymane rezultaty obliczeń dla procesu adsorpcji zestawiono w tabeli 3. Obrazują one czas jego trwania, niezbędną masę węgla aktywnego oraz ilość zaadsorbowanego metanolu.
3. Należy podkreślić, że przy zwiększonym stężeniu metanolu w mieszaninie parowo-powietrznej zmniejsza się wyraźnie czas trwania procesu adsorpcji.
4. Przeprowadzone obliczenia dla procesu desorpcji metanolu z węgla aktywnego gazem obojętnym – azotem w oparciu o równanie bilansu ciepła pozwoliły określić szereg istotnych parametrów i wielkości, które zestawiono w tabeli 4. Obrazują one między innymi: niezbędną masę azotu konieczną do desorpcji, całkowite ciepło desorpcji, jak również czas trwania procesu desorpcji.

Wykonane obliczenia dla procesu chłodzenia gazu obojętnego (azotu) realizowanego w ziębiarce z wykorzystaniem programu Hysys dla trzech różnych temperatur wynikowych, zestawiono w tabeli 5. Pokazują one, że optymalnym rozwiązaniem, uzasadnionym kosztami eksploatacyjnymi i osiąganym stopniem odzysku metanolu, jest przyjęcie do układu technologicznego instalacji urządzenia chłodzącego – ziębiarki, która powinna schładzać azot do temperatury -22°C.

LITERATURA

- [1] Staszewski R.: *Patent PL-185 720*. 2003
- [2] Staszewski R.: *Wybór skutecznej i efektywnej metody do usuwania związków organicznych z gazów przemysłowych*. Technika Naftowa i Gazownicza, nr 3/30, 1996

- [3] Staszewski R.: *Badania laboratoryjne usuwania metanolu z powietrza technologicznego*. Gaz, Woda i Technika Sanitarna, nr 1, 2000
- [4] Kuropka J.: *Oczyszczanie gazów odlotowych z zanieczyszczeń gazowych*. Wrocław, Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej 1988
- [5] Paderewski M.: *Procesy adsorpcyjne w inżynierii chemicznej*. Warszawa, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne 1999
- [6] Synowiec J.: *Adsorpcja cz. I*. Warszawa, 1957
- [7] Synowiec J.: *Adsorpcja cz. II*. Warszawa, 1958