

# Absorpce kontaminantů z odpadního plynu za využití membránových kontaktorů

Václav Durdák, Jiří Kroužek, Jiří Hendrych, Petra Kubínová

VŠCHT v Praze, Fakulta technologie ochrany prostředí, Technická 5, 166 28 Praha 6.

e-mail: durdakv@vscht.cz, tel. +420 220 443 804

## Souhrn

Těkavé organické látky patří mezi látky, které jsou často přítomny v emisích a protože se po vypuštění do atmosféry účastní pro člověka rizikových fotochemických reakcí, je žádoucí co nejlépe čistit odpadní vzdušiny s jejich obsahem. Toho lze dosáhnout buď jejich přímou destrukcí (oxidace/biofiltr), adsorpcí na aktivním uhlí, nebo adsorpcí do vhodného rozpouštědla. Některé látky však není žádoucí oxidačně destruovat (vznik nebezpečných oxidačních forem) a technologie adsorpce na AU je z fyzikálních důvodů limitována v případě horkých a/nebo vlhkých odpadních vzdušin. Adsorpční technologie jsou na jedné straně účinné, ale jejich technické řešení spoléhá na kolonová zařízení (zkrápěné/výplňové), jejichž provoz provází některé technické potíže jako např. pění, přeplňování nebo vznik preferenčních proudů, díky čemuž není adsorpce tak často aplikována. Kolonová zařízení však lze nahradit technologií membránových kontaktorů, což jsou zařízení umožňující styk dvou fází bez jejich vzájemného smíchání, díky čemuž se lze vyvarovat provozním komplikacím kolonových systémů. Příspěvek popisuje princip membránových kontaktorů ve vztahu k čištění odpadního plynu s obsahem těkavých organických látek a experimentální ověření tohoto principu na laboratorním zařízení, kde byl použit membránový modul tvořený svazkem polypropylenových dutých vláken. Experimenty byly realizovány pro favorizované organické rozpouštědlo bis(2-ethylhexyl) adipát a modelovým zástupcem VOCs byl toluen. V tomto uspořádání bylo dosaženo maximální účinnosti adsorpce 70 %.

## Klíčová slova

Membránové kontakory, dutá vlákna, adsorpce VOCs, toluen, bis(2-ethylhexyl) adipát, DEHA

## Úvod

Těkavé organické látky (VOCs) patří mezi látky, které jsou často přítomny v emisích, zejména z chemického a petrochemického průmyslu. V atmosféře jsou tyto látky hlavním zdrojem fotochemických reakcí, vedoucích k rizikovým situacím v oblasti životního prostředí. S rostoucím povědomím o životním prostředí je proto vyvíjen společenský tlak řešit antropogenní emise do ŽP, včetně VOCs v odpadních plynech a přibývají, nebo jsou zlepšovány, také technologické možnosti čištění takových odpadních plynů.

Běžně se VOCs z odpadního plynu (OP) odstraňují jejich destrukcí (na oxidační jednotce či biofiltru), nebo se adsorbují na aktivní uhlí [1]. Některé skupiny organické látky je však nežádoucí oxidačně destruovat kvůli možnému vzniku nebezpečných produktů oxidace, nebo korozivních plynů. Biofiltry jsou zase limitovány jejich náročností na prostor a možnou toxicitou odstraňovaných látek vůči konsorciu organismů zajišťujících biodegradaci a u adsorpce se v případě vyšší teploty odpadního plynu a/nebo vysoké vlhkosti snižuje účinnost sorpce na AU. Obecně je ale v současné době adsorpce na AU nejčastěji aplikovanou metodou čištění OP s obsahem VOCs (v případě nemožnosti jejich přímé destrukce). Nevýhodou AU je však nutnost jeho regenerace a snižování sorpční kapacity s přibývajícím počtem sorpčních/regeneračních cyklů. Po určitém počtu regeneračních cyklů je proto navíc nutná obměna upotřebeného AU. Alternativou k adsorpci je potom adsorpce VOCs do vhodného rozpouštědla. Využívá se přitom kolonových zařízení sloužících ke styku dvou fází (výplňové nebo zkrápěné kolony), kde dochází k intenzivnímu styku obou fází. Tento způsob kontaktu fází však provází některé procesní potíže v podobě pění, přeplňování nebo vzniku preferenčních toků [2]. Alternativou ke kolonovým zařízením jsou membránové kontakory (MK) [3].

Hlavním prvkem MK je porézní membrána sloužící zde jako pasivní bariéra, v jejích pórech dochází ke styku fází, kdy hnací silou mezifázového přestupu je koncentrační gradient [2]. Takto je zajištěn hmotnostní tok mezi dvěma fázemi (plyn/kapalina, kapalina/kapalina) bez jejich vzájemného smíchání, díky čemuž lze provádět všechny tradiční operace založené na principu fázové rovnováhy (stripování,

absorpce nebo extrakce), a zároveň se lze vyvarovat procesním nedostatkům kolonových systémů (pěnění, přeplňování, vznik preferenčních toků). Metoda MK v uspořádání absorpce plynu do kapaliny byla od dob prvního návrhu [4] úspěšně vyzkoušena k zachytu VOCs [3], ale také CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, NO, H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> z odpadního plynu [5, 6].

V příspěvku jsou přiblíženy podmínky pro správné fungování MK v provedení membránové absorpce a popis provedených laboratorních experimentů s cílem ověření technologie MK k účelu čištění odpadních plynů s obsahem VOCs a první dosažené výsledky na tomto zařízení.

## **Teoretická část**

Hmotnostní tok látek je v technologii MK zajištěn difuzí látek přes membránu, proto musí být v případě membránové absorpce věnována pozornost výběru absorpčního rozpouštědla, které by mělo mít co největší afinitu k odstraňované látce. Literatura uvádí několik příkladů, např. Rui et al. [7] použili rozpouštědlo N-formylmorpholine k odstranění látek na bázi VOCs ze směsi C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>/N<sub>2</sub> v uspořádání polypropylenové duto-vláknenné membránové absorpce. Dosáhli účinnosti odstranění až 97,9 %. Tým amerických autorů Majumdar et al. [8] popisuje pilotní jednotku založenou na membránové absorpci VOCs instalovanou na malou lakovnu. Při použití silikonového oleje jako rozpouštědla dosáhli úspěšnosti odstranění VOCs až 95 %. Poddar et al. [3] absorbovali VOCs (aceton, methylen chlorid, toluen a methanol) do silikonového nebo minerálního oleje. Nesoustředili se na maximální účinnost, ale porovnávali prediktivní schopnost svého modelu s reálně naměřenými daty. Nicméně z článku vyplývá vysoká míra afinity obou použitých rozpouštědel. Další vhodná rozpouštědla předkládají Hemyes et al. [9], kteří prováděli absorpci toluenu v uspořádání spodem probublávané absorpční kolony. Jako absorpční rozpouštědla používali glykoly, adipáty, ftaláty a silikonové oleje. Nejvyšší účinnosti absorpce pro toluen vykazoval bis(2-ethylhexyl) adipát (DEHA). V minulosti také na pracovišti autorů probíhaly experimenty s absorpcí par POPs do vybraných rozpouštědel, mezi nimiž byl DEHA zastoupen [10].

Kromě vhodného absorpčního rozpouštědla je také nutné zvolit vhodnou membránu s ohledem na plánované chemické zatížení materiálu. Polymerové membrány pro účely MK jsou dnes preferenčně vyráběny ze tří materiálů: polypropylen (PP), polytetrafluoretylen (PTFE) nebo polyvinylidenfluorid (PVDF). Nejčastěji jsou používány ty z PP s ohledem na jejich nízkou cenu a vynikající odolnosti vůči rozpouštědlům. PTFE membrány vykazují taktéž velmi dobrou chemickou odolnost a navíc vysokou tepelnou stabilitu, oproti PP jsou ale dražší. PVDF polymer je rozpustný v aprotických rozpouštědlech, jako např. dimethylformamid (DMF), jinak ale vykazuje taktéž dobrou chemickou odolnost a tepelnou stabilitu [11]. Membrány lze ale vyrobit také z anorganických materiálů, které mají tu výhodu, že jsou chemicky odolnější a stálejší než polymerové, například skleněná vlákna, zeolity nebo uhlíkatá vlákna. Jejich nevýhodou, oproti polymerovým membránám, je ale vyšší cena. Membrány mohou být plošné nebo tvořené svazky dutých vláken. Pro účely membránové absorpce jsou nejčastěji používány svazky dutých vláken.

Předmětem řady badatelských aktivit jsou možné inovace v technologickém uspořádání. Například Poddar et al. [12] ve svém článku popisují možnosti absorpce a současné regenerace absorpčního rozpouštědla v jednom modulu. Dále také ve svém článku porovnávají protiproudé a kolmé uspořádání styku obou fází a docházejí k závěru, že kolmý styk fází je z hlediska mezifázového hmotnostního toku výhodnější. Velmi důležitým parametrem při provozování MK je tlakový rozdíl na obou stranách membrány, který nesmí přesáhnout kritickou hodnotu (tzv. průrazový tlak). Jinak dojde buď k protékání kapaliny do prostoru plynu, nebo naopak k pronikání plynu do prostoru kapaliny [11].

## **Experimentální část**

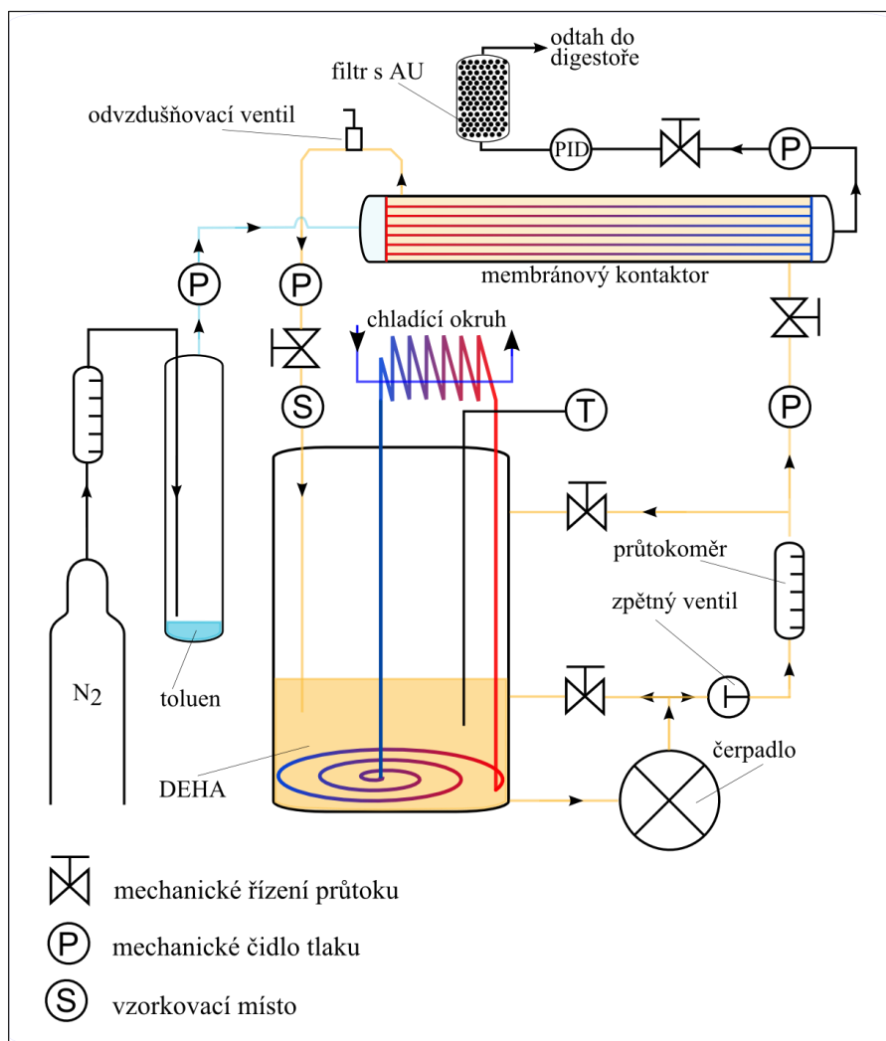
Pro laboratorní experimenty byl za modelový kontaminant zvolen toluen a to z důvodů dobré analytické stanovitelnosti, ale také kvůli možnosti porovnání výsledků absorpce s jinými autory, kteří s toluenem často experimentují. Toluén byl absorbován do absorpčního rozpouštědla DEHA, které má vysokou afinitu pro VOCs a které bylo vybráno na základě literární rešerše. Stěžejním prvkem celého zařízení byl vlastní membránový modul umožňující protiproudé nebo souprroudé uspořádání styku dvou fází, který na zakázku vyrobila firma ZENA membranes (Tab. 1).

**Tab. 1: Technické parametry membránového kontaktoru ZENA membranes**

Materiál housingu	PVC-U
Materiál vláken	PP
Počet vláken (N)	1400
Pevnost v tahu 1 vlákna	2 N
Délka vláken	170 mm
Vnější průměr 1 vlákna	290 ± 10 μm
Šířka 1 vlákna	33 ± 3 μm
Velikost pórů	0,1 ± 0,05 μm
Porozita	50 ± 4 %
Celková plocha (N) vláken	0,22 m <sup>2</sup>

Zařízení bylo sestaveno z běžného laboratorního skla a z mosazných dílů. Flexibilní spojení jednotlivých součástí bylo zajištěno chemicky odolnými hadicemi Tygon R3603. Laboratorní zařízení sestávalo z chlazené zásobní nádoby s absorpčním rozpouštědlem napojené na čerpadlo viskózních kapalin Piusi Viscomat. Čerpadlo bylo na výstupu děleno na dva proudy, z nichž jeden zajišťoval obtok čerpadla zpět do zásobní nádoby a druhý vedl přes regulační otočný prvek do membrány. Průtok kapaliny byl realizován odspodu po vnější straně vláken membrány směrem nahoru, kde byl zaústěn přes regulátor tlaku a průtokoměr zpět do zásobní nádoby. Protiproudě byl do vnitřku vláken přiváděn proud dusíku ze zásobní lahve uměle kontaminovaný toluenem. Cílená kontaminace byla realizována probubláváním toluenu proudem dusíku a množství vystripovaného toluenu bylo určeno gravimetricky. Průtok plynu byl měřen na vstupu plynu do aparatury. Na výstupu plynu z membránového modulu byla regulace průtoku a tlaku plynu. Za regulátorem byl plyn vyveden do rezervní láhve na záchyt absorpční kapaliny v případě průrazu vláken. Ze zásobní láhve plyn odcházel přes PID detektor zajišťující online monitoring účinnosti absorpce do filtru s aktivním uhlím a následně byl zaústěn do odtahu digestoře. Kritickým parametrem provozování membránových kontaktorů je tlak, ten byl proto sledován na několika místech aparatury, viz *Obr. 1*.

Vlastní experimenty byly realizovány tak, že do zásobního tanku bylo na začátku série experimentů nadávkováno 1,5 l DEHA, následně byly zváženy části aparatury důležité k vyhodnocení experimentů (zásobní tank toluenu a rezervní zásoba), po zvážení a jejich zpětném zapojení do aparatury byl odebrán vzorek ze zásobní nádoby ke vstupní analýze. V tuto chvíli bylo zařízení připraveno k provozu. Uvedením čerpadla do provozu a postupným snižováním průtoku na obtoku čerpadla byl postupně vytvářen tlak v okruhu s membránovým kontaktozem. Proti němu byl navyšován tlak plynného proudu utahováním zpětného regulačního ventilu. Takto byly nastaveny tlakové a průtokové parametry laboratorního zařízení a následně bylo provozováno po definovaný čas. V průběhu provozu byly zaznamenávány všechny měřené veličiny (tlak, teplota, průtok, odezva PIDu). Po uplynutí definované doby byl postupně snížen tlak a zařízení bylo odstaveno, následovalo vážení zásobního tanku toluenu a rezervní nádoby. Dále byl odebrán vzorek absorpčního rozpouštědla ze zásobní nádoby k výstupní analýze. V tomto režimu bylo zařízení provozováno po několik hodin.



**Obr. 1: Schéma experimentálního zařízení**

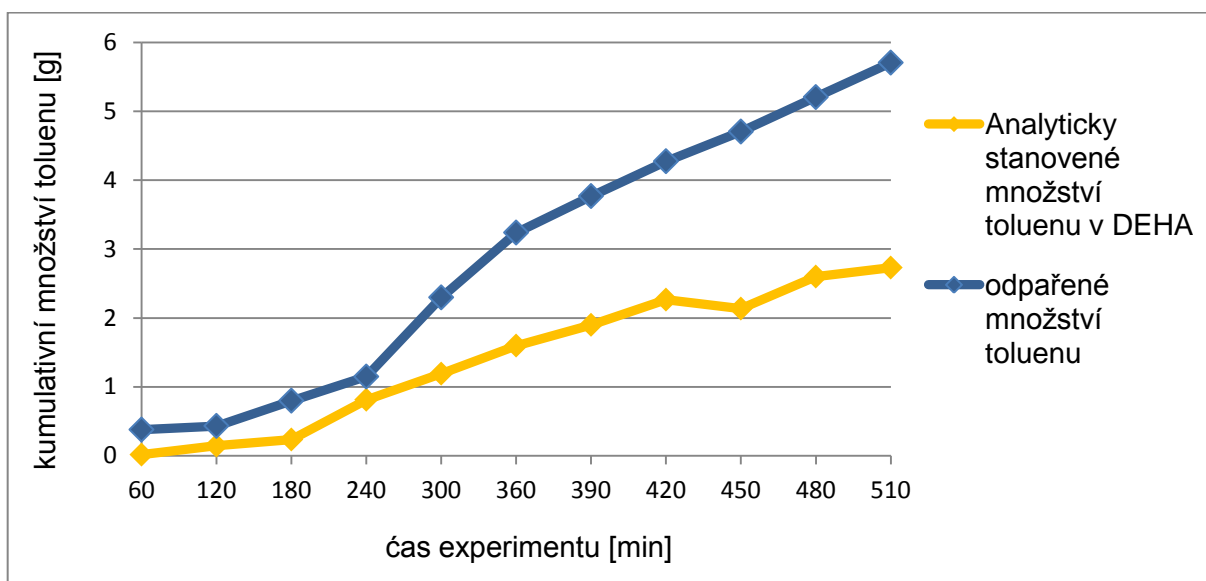
Experimenty byly hodnoceny z hlediska průběhu procesu a účinnosti absorpce, která byla vypočtena jako podíl odpařeného toluenu a toluenu zachyceného v absorpčním rozpouštědle. Proces absorpce byl veden v semi-kontinuálním režimu, dokud nedošlo k úplnému nasycení rozpouštědla. Z odebraných vzorků byl odebrán alikvótní podíl, který se následně rozpustil v hexanu. Hexanový extrakt byl analyzován na plynovém chromatografu DANI Master (GC-FID).

### Výsledky a diskuse

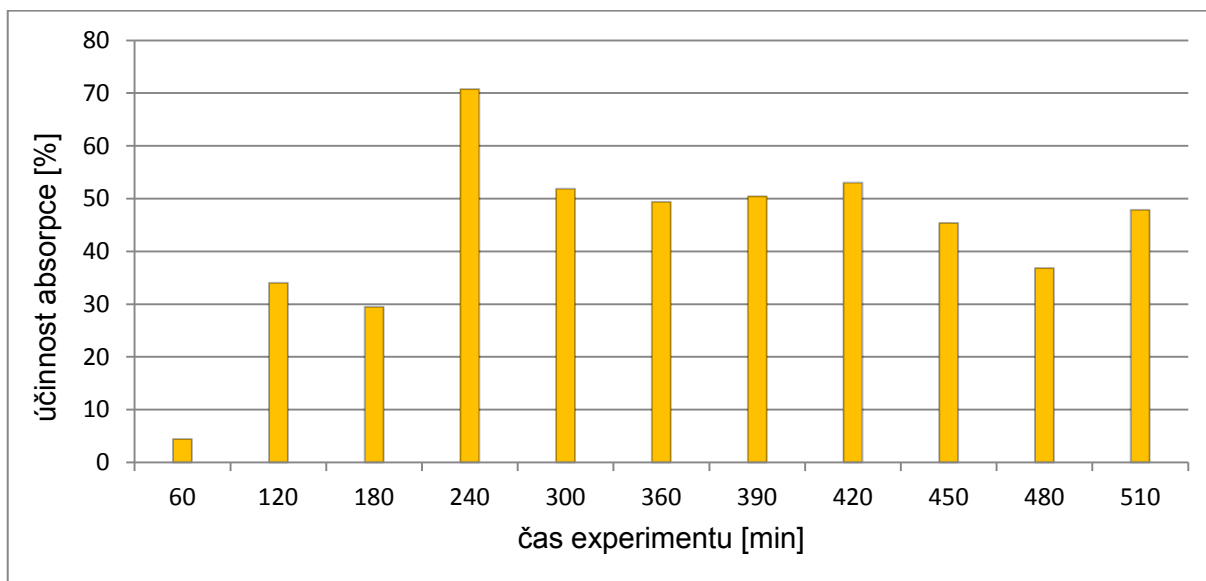
Nejprve jsou uvedena data kumulativního množství odparu toluenu za celou dobu experimentu společně s kumulativním množstvím toluenu absorbovaného dle analýzy v DEHA (Obr. 2). Z grafu na obrázku je patrný narůstající rozdíl mezi celkovým odpařeným množstvím toluenu a množstvím analyticky stanoveným. Během první hodiny byly vzorky odebrány vždy po patnácti minutách, ale až po hodině bylo dosaženo analyticky významného výsledku (dostatečně překročena mez stanovitelnosti). Po první hodině experimentu je patrný rozdíl mezi odpařeným a nalezeným množstvím toluenu. Ani po přičtení dat z PIDu, který kontinuálně analyzoval emise na výstupu plynného proudu, nelze tento rozdíl vysvětlit tak, že jde nízkou účinností absorpce. Tento rozdíl činil necelých 0,2 g toluenu a významně se neměnil po dobu prvních 240 minut, což by naznačovalo, spíše než nízkou účinností absorpce, systematickou chybu analytického stanovení. Po 240 minutách se začal rozdíl zvětšovat, na což mohlo mít vliv čerpadlo absorpční kapaliny, které se v průběhu experimentů ohřívalo. Od čerpadla byla sekundárně ohřívána také absorpční kapalina a již absorbovaný toluen se mohl začít z kapaliny uvolňovat vlivem zvýšené teploty do parní fáze nad kapalinou. Zásobní nádobu totiž nebylo možné z technických důvodů plynotěsně uzavřít. Ke snížení tohoto vlivu byl proto zaveden prvek aktivního chlazení absorpční kapaliny. Regulovat teplotu se však dařilo stále nedostatečně, bylo proto přistoupeno

také ke změně režimu provozu, kdy vždy po dosažení určité teploty absorpční kapaliny bylo přistoupeno k technologické odstávce zařízení, dokud kapalina nezchladla pod 20 °C.

I přes tato opatření se rozdíl mezi odpařeným a analyticky stanoveným množstvím toluenu neustále zvětšoval. Stále snižující účinnost absorpce zřejmě souvisí s tím, že kapalina byla pro dané podmínky již nasycena, čímž se snížil gradient pro přestup toluenu z plynného proudu do částečně nasycené kapaliny. Provozem zařízení byl navíc již absorbovaný toluen z kapaliny uvolňován dílem zvýšenou teplotou a dílem také kvůli obtoku čerpadla, jehož ústí se neustálým odběrem vzorků dostalo nad hladinu kapaliny v zásobní nádrži a kapalina z obtoku do nádoby přitékala shora, čímž docházelo k nežádoucímu provzdušňování zásobní kapaliny a zřejmě tím také k částečnému stripování toluenu. V čase 420 minut potom nastává částečný pokles doposud vzrůstajícího trendu kumulativního množství toluenu v DEHA. V této době se však také začaly zvětšovat nejistoty analytického stanovení. V čase 510 minut byl proto experiment ukončen. Hlavním sledovaným parametrem procesu byla účinnost absorpce par toluenu do DEHA. Graf účinnosti absorpce pro jednotlivé časové úseky je uvedena na následujícím obrázku (Obr. 3).



**Obr. 2: Kumulativní množství toluenu**



**Obr. 3: Účinnost absorpce par toluenu do DEHA pro dílčí experimenty**

Z grafu účinnosti je patrné rozkolísání hodnot v prvních 240 minutách, poté následuje relativně neměnná účinnost pro jednotlivé kroky až do doby 420 minut. V rozmezí 300 - 450 minut se účinnost absorpce pro

jednotlivé časové úseky pohybovala v průměru kolem hodnoty 50 %. Nejnižší byla účinnost zpočátku procesu, kdy byla absolutní čísla stále relativně nízká a mohla se ve zvýšené míře projevit systematická nejistota analytického stanovení. Nejvyšší účinnosti absorpce byla zaznamenána v intervalu 180 - 240 minut a dosáhla hodnoty 70 %. Od 450. minuty je patrný pokles v účinnosti, což koresponduje s předchozím grafem (Obr. 2) a lze se opět opřít o tvrzení zvětšující se nejistoty analytického stanovení.

## Závěr

K ověření technologie membránového kontaktoru pro účely čištění odpadního plynu s obsahem VOCs, bylo k experimentům na základě literární rešerše vybráno absorpční rozpouštědlo bis(2-ethylhexyl) adipát, do kterého byl absorbován dusík uměle kontaminovaný toluenem. V průběhu optimalizace laboratorního zařízení bylo rozhodnuto provozovat membránový kontaktor v režimu, kdy absorpční kapalina obtéká po vnější straně vláken a proud dusíku s toluenem protéká protiproudě tubulární stranou vláken. V tomto uspořádání membránového kontaktoru a se zvolenými látkami bylo dosaženo účinnosti absorpce maximálně 70 %, průměrně však okolo 50 %. S ohledem na všechny technické nedostatky aparatury, které se ukázaly při jejím provozování, se jedná o relativně slibné výsledky. Po technické stránce jsou nejslabším místem laboratorního zařízení mechanické ovládací a měřicí prvky, dále potom zahřívání absorpční kapaliny od čerpadla a obtížně nastavitelné stejné výchozí podmínky experimentů mezi dílčími experimenty. Největší potenciál ke zlepšení experimentálního zařízení proto vidí kolektiv řešitelů zejména ve vylepšení ovládacích, měřicích a regulačních mechanismů implementací elektronických součástí a změně designu čerpání absorpční kapaliny.

## Poděkování

Financováno z účelové podpory na specifický vysokoškolský výzkum (MŠMT č. 20-SVV/2016)

## Literatura

1. Khan, F.I. and A.K. Ghoshal, *Removal of volatile organic compounds from polluted air*. Journal of loss prevention in the process industries, 2000. **13**(6): p. 527-545.
2. Gabelman, A. and S.-T. Hwang, *Hollow fiber membrane contactors*. Journal of Membrane Science, 1999. **159**(1): p. 61-106.
3. Poddar, T.K., S. Majumdar, and K.K. Sirkar, *Membrane-based absorption of VOCs from a gas stream*. AIChE journal, 1996. **42**(11): p. 3267-3282.
4. Qi, Z. and E. Cussler, *Microporous hollow fibers for gas absorption: II. Mass transfer across the membrane*. Journal of Membrane Science, 1985. **23**(3): p. 333-345.
5. Klaassen, R., P. Feron, and A. Jansen, *Membrane contactor applications*. Desalination, 2008. **224**(1-3): p. 81-87.
6. Kosaraju, P., et al., *Hollow Fiber Membrane Contactor Based CO<sub>2</sub> Absorption– Stripping Using Novel Solvents and Membranes*. Industrial & engineering chemistry research, 2005. **44**(5): p. 1250-1258.
7. Rui, L., et al., *Reduction of VOC emissions by a membrane-based gas absorption process*. Journal of Environmental Sciences, 2009. **21**(8): p. 1096-1102.
8. Majumdar, S., et al., *A pilot-scale demonstration of a membrane-based absorption-stripping process for removal and recovery of volatile organic compounds*. Environmental progress, 2001. **20**(1): p. 27-35.
9. Heymes, F., et al., *A new efficient absorption liquid to treat exhaust air loaded with toluene*. Chemical Engineering Journal, 2006. **115**(3): p. 225-231.
10. Durdžák Václav, Jiří Kroužek, Jiří Hendrych a Daniel Randula. *Absorpce par POPs vzniklých procesem termické desorpce do organického rozpouštědla*, in *Odpadové fórum*. 2015: Hustopeče u Brna 18-20.3.2015 .
11. Drioli, E., E. Curcio, and G. Di Profio, *State of the art and recent progresses in membrane contactors*. Chemical Engineering Research and Design, 2005. **83**(3): p. 223-233.
12. Poddar, T.K., S. Majumdar, and K.K. Sirkar, *Removal of VOCs from air by membrane-based absorption and stripping*. Journal of Membrane Science, 1996. **120**(2): p. 221-237.