

## Σαχινίδης Συμεών

### Προσρόφηση σε στερεά

Εισαγωγικές παρατηρήσεις

Στο παρόν κεφάλαιο θα αναφερθούμε σε γενικές τεχνολογίες επεξεργασίας αέριων ρύπων, σε τεχνολογίες δηλαδή οι οποίες μπορούν να εφαρμοστούν σε πολλές περιπτώσεις και δεν είναι ειδικευμένες. Οι τεχνολογίες αυτές είναι η προσρόφηση σε στερεά, η απορρόφηση και η οξείδωση ή καύση. Οι δύο πρώτες είναι φυσικές διεργασίες, αφού δεν αλλοιώνουν με κανένα τρόπο το ρύπο αλλά τον μεταφέρουν από την αέρια φάση σε στερεά ή σε υγρή φάση, και έχουν βρει εφαρμογές σε πολλές περιπτώσεις. Η τρίτη τεχνολογία (καύση) είναι χημική διεργασία, αφού επιφέρει χημική καταστροφή του ρύπου. Για καθεμιά από τις τεχνολογίες αυτές θα παρουσιάσουμε τις βασικές αρχές πάνω στις οποίες είναι βασισμένες οι αντίστοιχες διεργασίες, τα βασικά χαρακτηριστικά των διεργασιών, καθώς και τη μεθοδολογία ποσοτικού σχεδιασμού των αντίστοιχων μονάδων. Επίσης, θα αναφερθούμε στα πλεονεκτήματα, καθώς και στους περιορισμούς εφαρμογής της κάθε τεχνολογίας.

### Σύνοψη

Οι γενικές τεχνολογίες επεξεργασίας αέριων ρύπων, αυτές δηλαδή οι οποίες μπορούν να εφαρμοστούν σε πολλές περιπτώσεις, είναι η προσρόφηση σε στερεά, η απορρόφηση και η καύση. Η πρώτη διεργασία είναι βασισμένη στο φαινόμενο της χημορρόφησης αερίων σε επιφάνειες στερεών, τα οποία, όντας πορώδη, έχουν μεγάλη επιφάνεια ανά μονάδα μάζας. Ο ποσοτικός προσδιορισμός του φαινομένου της χημορρόφησης γίνεται με τις ισόθερμες ρόφησης, η πιο γνωστή από τις οποίες είναι η ισόθερμη Langemuir. Η διεργασία της απομάκρυνσης αέριων ρύπων με τη μέθοδο της προσρόφησης (κυρίως σε ενεργό άνθρακα) διεξάγεται σε δύο κλίνες. Όταν η μία κλίνη προσροφά το ρύπο, η άλλη αναγεννάται, και αντιστρόφως. Η ρόφηση του ρύπου στην επιφάνεια του στερεού γίνεται στη μορφή "κύματος ρόφησης". Ο σχεδιασμός της μονάδος αφορά κυρίως τον υπολογισμό του απαιτούμενου όγκου της κλίνης, ώστε αυτή να λειτουργεί για συγκεκριμένη περίοδο χρόνου (τουλάχιστον 11ι) πριν αναγεννηθεί. Η αναγέννηση της κλίνης γίνεται είτε θερμικά, με τη διέλευση ατμού ή άλλου θερμού αερίου, είτε υπό κενόν.

Η απορρόφηση είναι βασισμένη στη διαλυτότητα των αερίων σε υγρά, σε συνθήκες ισορροπίας. Η κατανομή του αερίου στις δύο φάσεις, σε ισορροπία, συνήθως υπακούει το νόμο του Henry. Συνθήκες ισορροπίας υπάρχουν στη διεπιφάνεια μεταξύ των δύο φάσεων. Η μεταφορά του ρύπου ένθεν και ένθεν της διεπιφάνειας περιγράφεται με τη βοήθεια ενός συντελεστή μεταφοράς μάζας. Η εφαρμογή του φαινομένου της απορρόφησης στην επεξεργασία αέριων ρύπων γίνεται σε πύργους (στήλες) απορρόφησης, οι οποίοι περιέχουν πληρωτικό υλικό που παρέχει μεγάλη επιφάνεια επαφής μεταξύ των φάσεων,

ανά μονάδα όγκου του πύργου. Ο καθορισμός της απαιτούμενης ροής του υγρού ρεύματος γίνεται με τον προσδιορισμό της ελάχιστης δυνατής ροής [ $(L_s/G_c)_{\min}$ ] και επαύξηση αυτής της ροής κατά 30-70%. Το απαιτούμενο ύψος του πύργου απορρόφησης υπολογίζεται μέσω του "συνολικού ύψους μονάδος μεταφοράς",  $HTU_0$  και του "αριθμού μονάδων μεταφοράς", NTU. Για αραιά συστήματα, όπως στην παρούσα εφαρμογή, οι ποσότητες αυτές υπολογίζονται αναλυτικά. Η διάμετρος του πύργου απορρόφησης καθορίζεται μέσω των συνθηκών πλημμύρισης, απομακρυνόμενοι κατά 40-70% από τις συνθήκες αυτές, οι οποίες χαρακτηρίζονται από την ταχύτητα μάζας.

Η διεργασία της οξειδωσης ή καύσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί για όλους τους οργανικούς αέριους ρύπους και ενέχει σημαντικά πλεονεκτήματα αλλά και μειονεκτήματα, όπως το υψηλό λειτουργικό κόστος. Για να σχεδιάσουμε κατάλληλους καυστήρες, πρέπει να γνωρίζουμε το κατώτερο και ανώτερο εκρηκτικό όριο του συστήματος κατά την κινητική της αντίδρασης καύσης. Οι καυστήρες που χρησιμοποιούνται για την καταστροφή οργανικών ρύπων είναι οι απλοί καυστήρες γυμνής φλόγας, οι καυστήρες με ανάκτηση θερμότητας (ανάκτηση και αναγέννηση) και οι καταλυτικοί καυστήρες. Οι τελευταίοι λειτουργούν σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και απαιτούν μικρότερους όγκους.

### **Προσρόφηση σε στερεά**

Η προσρόφηση είναι μια παραδοσιακή διεργασία για τον έλεγχο ατμοσφαιρικών ρύπων και έχει εφαρμοστεί κυρίως στον έλεγχο των VOCs. Γενικά, η προσρόφηση χρησιμοποιείται για τη μείωση της εκπομπής οργανικών ενώσεων (π.χ. οσμών) από βιομηχανικά αέρια ρεύματα ή για την ανάκτηση ατμών διαλυτών από αέρια ρεύματα. Η προσρόφηση είναι ιδιαίτερα χρήσιμη, όταν ο αέριος ρύπος είναι δύσκολο να καεί, ή όταν ο ρύπος έχει αρκετά μεγάλη αξία για να ανακτηθεί, ή όταν ο ρύπος υπάρχει σε εξαιρετικά μικρές συγκεντρώσεις στο αέριο ρεύμα.

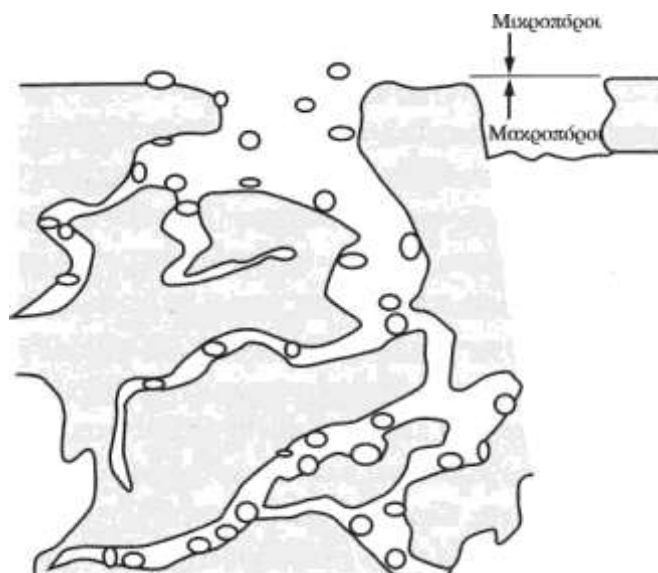
Η προσρόφηση (ή ρόφηση) είναι μια διεργασία μεταφοράς μάζας από μία φάση (στην παρούσα περίπτωση από την αέρια φάση) στην επιφάνεια ενός στερεού. Οι δυνάμεις που επενεργούν στις επιφάνειες των στερεών είναι ακόρεστες λόγω της δομικής ασυνέχειας, η οποία παρουσιάζεται στις επιφάνειες και, για το λόγο αυτό, όταν μια στερεά επιφάνεια εκτίθεται σε αέριο, η συγκέντρωση των μορίων του αερίου στην επιφάνεια είναι μεγαλύτερη από αυτήν στην αέρια φάση. Αυτό το φαινόμενο το ονομάζουμε **προσρόφηση**. Η προσρόφηση διακρίνεται σε δύο μεγάλες κατηγορίες: τη φυσική προσρόφηση και τη χημική προσρόφηση ή χημορρόφηση. Η φυσική ρόφηση είναι μη ειδική, δηλαδή κάθε στερεό μπορεί, κάτω από τις κατάλληλες συνθήκες, να ροφήσει οποιοδήποτε αέριο. Οι δυνάμεις που κρατούν τα ροφημένα μόρια στην επιφάνεια του στερεού είναι σχετικά ασθενείς (δυνάμεις Van der Waals), παρόμοιες με τις δυνάμεις υγροποίησης. Γενικά, η φυσική προσρόφηση είναι σε πολλά σημεία παρόμοια με την υγροποίηση. Στη φυσική προσρόφηση είναι δυνατός ο σχηματισμός πολλαπλών στοιβάδων ροφημένων μορίων πάνω στη στερεά

επιφάνεια. Επειδή η απαιτούμενη ενέργεια (ενέργεια ενεργοποίησης) είναι μικρή, της τάξεως του 1 Kcal/mol ο ρυθμός της φυσικής ρόφησης είναι μεγάλος και η διεργασία φτάνει σε κατάσταση ισορροπίας πολύ γρήγορα. Η ποσότητα του ροφημένου αερίου ελαττώνεται εκθετικά με τη θερμοκρασία και είναι μικρή σε θερμοκρασίες πάνω από την κρίσιμη θερμοκρασία του αερίου.

Η χημική προσρόφηση (ή χημορόφηση) είναι ειδική, δηλαδή ένα αέριο μπορεί να χημοροφηθεί σε ορισμένα μόνον στερεά, ενώ ένα στερεό χημοροφά ορισμένα μόνον αέρια. Οι δυνάμεις της χημικής προσρόφησης είναι ισχυρές δυνάμεις χημικού δεσμού, ενώ η ενέργεια είναι υψηλή, όπως επίσης και η ενέργεια ενεργοποίησης (η ελάχιστη ενέργεια που απαιτείται, ώστε η σύγκρουση ενός αερίου μορίου με μία επιφάνεια να καταλήξει σε χημορόφηση). Όλα αυτά τα χαρακτηριστικά δείχνουν ότι η χημορόφηση μπορεί, προσεγγιστικά τουλάχιστον, να θεωρηθεί σαν χημική αντίδραση μεταξύ της επιφάνειας του στερεού και του αερίου.

### Στερεοί προσροφητές

Ένα βασικό χαρακτηριστικό των στέρεων προσροφητών είναι η μεγάλη τους επιφάνεια ανά μονάδα μάζας, η οποία κυμαίνεται μεταξύ 100 και 1000 m<sup>2</sup>/g (Πίνακας 4.1) (φανταστείτε επιφάνεια διακοσίων γηπέδων ποδοσφαίρου σε ένα χιλιόγραμμο υλικού). Η μεγάλη επιφάνεια οφείλεται στην ύπαρξη πορώδους δομής στα στερεά αυτά, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.1. Η ρόφηση των μορίων των ρύπων γίνεται συνεπώς στα τοιχώματα του πόρων. Οι πόροι χαρακτηρίζονται από τη διάμετρο τους, η οποία βεβαίως δεν είναι ομοιόμορφη, και κατατάσσονται σε τρεις μεγάλες κατηγορίες: τους μικροπόρους ( $d < 20 \text{ \AA}$ ), τους μεσοπόρους ( $20 < d < 500 \text{ \AA}$ ) και τους μακροπόρους ( $d > 500 \text{ \AA}$ ). Σε ένα στερεό συχνά συνυπάρχουν και οι τρεις κατηγορίες μεγέθους πόρων.



Σχ.4.1. Σχηματικό διάγραμμα της πορώδους δομής ενός στερεού προσροφητή

Εκτός από την επιφάνεια, ο στερεός προσροφητής συχνά πρέπει να έχει και κάποια χημικά χαρακτηριστικά, τα οποία βεβαίως καθορίζονται από τη χημική του σύσταση. Έτσι, ο ενεργός άνθρακας για παράδειγμα προτιμά τους υδρογονάνθρακες, ενώ η  $\text{δ}\text{iO}_2$  προσροφά νερό με μεγάλη ευκολία. Τα βασικά χαρακτηριστικά των πιο κοινών στερεών προσροφητών περιγράφονται στο Σχόλιο Μελέτης της παρούσας ενότητας.

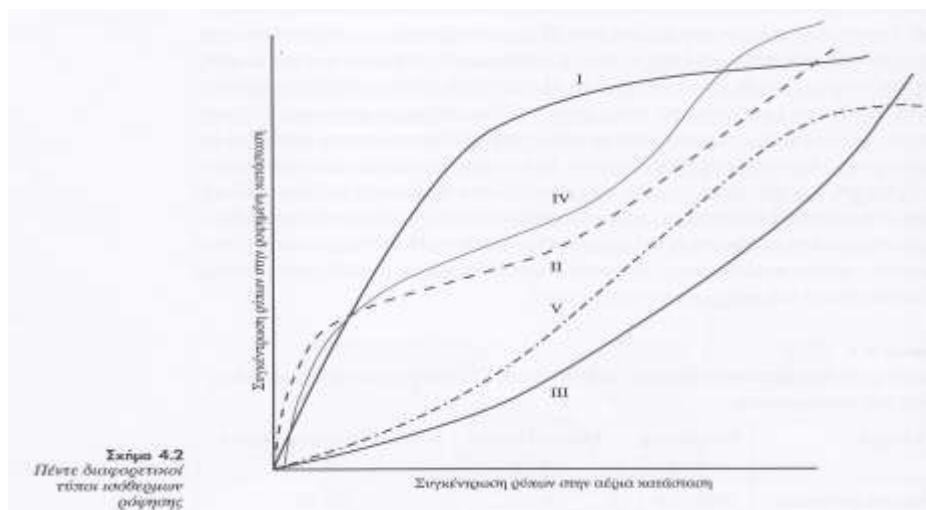
### Ισόθερμες ρόφησης

Η ποσοτικοποίηση του φαινομένου της προσρόφησης, ο προσδιορισμός δηλαδή της ποσότητας μιας ένωσης που ροφάται σε κάποιο στερεό, σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης της ένωσης αυτής στην αέρια φάση, γίνεται υποθέτοντας την ύπαρξη θερμοδυναμικής ισορροπίας μεταξύ της αέριας και της στερεάς φάσης. Η κατανομή, λοιπόν, των μορίων του αερίου μεταξύ της επιφάνειας του στερεού και της αέριας φάσης εξαρτάται από την πίεση, τη θερμοκρασία, τη φύση και την επιφάνεια του στερεού και τη φύση του αερίου. Η κατανομή αυτή σε κατάσταση ισορροπίας μπορεί να εκφραστεί με τρεις τρόπους. Την ισόθερμη ρόφησης, η οποία δείχνει την εξάρτηση του ποσού που ροφάται στην πίεση της αέριας φάσης (ή τη συγκέντρωση) υπό σταθερή θερμοκρασία. Την ισοβαρή ρόφησης, η οποία δείχνει την εξάρτηση του ποσού του αερίου που ροφάται στη θερμοκρασία υπό σταθερή πίεση. Την ισοστερή ρόφησης, η οποία συσχετίζει την πίεση ισορροπίας με τη θερμοκρασία για ένα ορισμένο ποσόν ροφημένου αερίου. Η ισόθερμη είναι ο πιο εύχρηστος τρόπος παρουσίασης ισορροπιών ρόφησης και γι' αυτό θα ασχοληθούμε αποκλειστικά και μόνον με τον τρόπο αυτό.

*Δομικά χαρακτηριστικά πορωδών υλικών τα οποία χρησιμοποιούνται στις διεργασίες της προσρόφησης*

Στερεό	Επιφάνεια $\text{m}^2/\text{g}$	Όγκος Πόρων $\text{cm}^3/\text{g}$	Μέση διάμετρος πόρων $\text{\AA}$
Ενεργός άνθρακας	500-1500	0,6-0,8	10-20
$\text{SiO}_2$ (silica gel)	200-600	0,4	15-100
$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	200-500	0,2-0,7	30-150
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	150-200	0,4-0,5	~ 100

Πέντε διαφορετικοί τύποι ισόθερμων ρόφησης παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.2. Στον άξονα των X έχουμε τη συγκέντρωση του ρύπου (ή, γενικότερα, του ροφώμενου μορίου) στην αέρια φάση σε μία από τις ισοδύναμες μορφές της, δηλαδή συγκέντρωση σε  $\text{mg}/\text{m}^3$ , ppm, μερική πίεση ή μοριακό κλάσμα, και στον άξονα των Y τη μάζα του ρύπου που ροφάται ανά μονάδα μάζας του στερεού προσροφητή. Είναι προφανές, ότι μπορούν να υπάρξουν διάφορες μορφές της καμπύλης της ισόθερμης. Για λόγους μαθηματικής προσομοίωσης έχουν αναπτυχθεί διάφορες εξισώσεις που περιγράφουν τις ισόθερμες. Οι πιο γνωστές από αυτές παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.2. Από αυτές, οι ισόθερμες Langemuir (ισόθερμη τύπου I), BET ισόθερμη τύπου II) και Freundlich (ισόθερμη τύπου III) είναι αυτές που χρησιμοποιούνται πιο συχνά.



Η ισόθερμη Langemuir είναι βασισμένη στις παρακάτω παραδοχές: α) η επιφάνεια του στερεού είναι ενεργειακά ομοιόμορφη, δηλαδή όλες οι θέσεις ρόφησης έχουν την ίδια ενεργότητα. Επιπλέον, η ενεργότητα κάθε θέσης δεν επηρεάζεται από την ύπαρξη η μη ροφημένων μορίων σε γειτονικές θέσεις, β) τα άτομα ή τα μόρια ροφώνται σε συγκεκριμένες θέσεις της επιφάνειας και κάθε θέση ή κέντρο μπορεί να ροφήσει ένα και μόνο μόριο, γ) δεν υπάρχει αλληλεπίδραση μεταξύ των ροφημένων μορίων, δ) σαν συνέπεια των ανωτέρω, η θερμότητα και η εντροπία ρόφησης δεν εξαρτώνται από την κάλυψη της επιφάνειας.

Ισόθερμη	Εξίσωση	Εφαρμογή
Langmuir	$\frac{V}{V_m} = \frac{KP}{1 + KP}$	Χημική / Φυσική ρόφηση
Freundlich	$V = k P^{1/n}, n > 1$	Χημική ρόφηση
Henry	$V = k' P$	Χημική ρόφηση
Temkin	$\frac{V}{V_m} = (1/\alpha) \ln C_0 P$	Χημική ρόφηση
Brunauer-Emmett-Teller (BET)	$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)}{V_m C} \frac{P}{P_0}$	Φυσική ρόφηση

$V$ : όγκος ροφημένου αερίου ( $\text{cm}^3$  STP),  $V_m$ : όγκος απαιτούμενος για κάλυψη της επιφάνειας σ μία μονοστοιβάδα,  $P$ : πίεση ισορροπίας,  $P_0$ : τάση ατμών του αερίου,  $K$ : σταθερά ισορροπίας ρόφησης,  $\beta, K, n, K', \alpha, C_0$ : σταθερές

Η εξίσωση Langemuir εφαρμοζόμενη για κάποιο ρύπο  $A$ , μπορεί να γραφεί ως

εξής:

$$(1) \quad \frac{V}{V_m} = \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A}$$

όπου  $P_A$  η μερική πίεση του ροφώμενου μορίου  $A$ , και  $K_A$  η θερμοδυναμική σταθερά ισορροπίας ρόφησης του  $A$ . Ο λόγος  $V/V_m$  εκφράζει το ποσοστό της επιφάνειας το οποίο είναι καλυμμένο με  $A$ ,  $\theta_A$ , αφού η μέγιστη κάλυψη της επιφάνειας, σύμφωνα με τις παραδοχές της ισόθερμης, είναι μονοστοιβαδική. Η εξίσωση Langemuir μπορεί να γραφεί σε

γραμμική μορφή:

$$(2) \quad \frac{R_A}{V} = \frac{1}{K_A V_m} + \frac{R_A}{V_m}$$

Η Εξίσωση 2 προβλέπει γραμμική σχέση μεταξύ των μεγεθών  $P_A/V$  και  $P_A$ , εφόσον βεβαίως η ισόθερμη Langmuir ικανοποιεί τα πειραματικά δεδομένα. Από την κλίση ( $= 1/V_m$ ) και τη διατομή ( $= 1/K_A V_m$ ) μπορούν να υπολογιστούν οι δύο σταθερές.

Η Εξίσωση 2 προβλέπει γραμμική σχέση μεταξύ των μεγεθών  $P_A/V$  και  $P_A$ , εφόσον βεβαίως η ισόθερμη Langmuir ικανοποιεί τα πειραματικά δεδομένα. Από την κλίση ( $= I/V_m$ ) και τη διατομή ( $= I/K_A V_m$ ) μπορούν να υπολογιστούν οι δύο σταθερές.