



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

**ΤΖΟΓΑΝΗ ΑΘΗΝΑ  
ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΗΣ  
ΙΚΑΝΟΤΗΤΑΣ ΤΟΥ ΕΝΕΡΓΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ ΣΕ  
ΤΟΛΟΥΟΛΙΟ**

**Επίβλεψη: Σωτήριος Καρέλλας**

**ΑΘΗΝΑ  
ΦΕΒΡΟΥΡΙΟΣ 2013**



## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

*Η παρούσα διπλωματική εργασία ολοκληρώθηκε στο εργαστήριο ατμοκινητήρων και λεβήτων της σχολής Μηχανολόγων Μηχανικών του Ε.Μ.Π.*

*Σκοπός της διπλωματικής εργασίας ήταν η βαθμονόμηση της διάταξης αναλυτή πρισμών που βρισκόταν στο προαναφερθέν εργαστήριο και η σύγκριση της ικανότητας προσρόφησης δύο ειδών ενεργών ανθράκων σε Τολουόλιο. Επιπλέον εκπονήθηκε μαθηματική προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων σε ισόθερμες καμπύλες. Για την εκπόνηση της εργασίας θα ήθελα να εκφράσω τις ιδιαίτερες ευχαριστίες μου στα άτομα που συνέβαλαν στην εκπόνηση της.*

*Καταρχήν θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κύριο Σ. Καρέλλα για την ευκαιρία και δυνατότητα που μου έδωσε να συναναστραφώ με ένα ιδιαίτερα ενδιαφέρον σύνολο ατόμων και πραγμάτων και να αποκομίσω σημαντικές εμπειρίες και γνώσεις.*

*Στη συνέχεια θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερώς τον κύριο Κ. Πανόπουλο για τον πολύτιμο χρόνο που αφιέρωσε, στην καθοδήγηση της εργασίας μου.*

*Επίσης ευχαριστώ όλο το προσωπικό του εργαστηρίου που συνέβαλε στην εκπαίδευση μου ώστε να είμαι σε θέση να χειρίζομαι τον κατάλληλο εξοπλισμό για την εκτέλεση των απαιτούμενων πειραματικών μετρήσεων.*

*Με απaráμιλλη συγκίνηση θα ήθελα να ευχαριστήσω τους, δικούς μου ανθρώπους: Αντρέα, Βασίλη, Δημήτρη, Έκτωρ, Ευδοκία, και Κέλλυ για την, ανεκτίμητης αξίας, συμπαράσταση και στήριξη σε όλη τη διάρκεια της φοιτητικής μου πορείας αλλά και για τις μοναδικές στιγμές που μου χάρισαν.*

*Ιδιαίτερα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Αλέξανδρο, ο οποίος μοιράστηκε μαζί μου με υπομονή και ανοχή τις δίχως άλλο έντονες στιγμές των καταστάσεων και που με τον μοναδικό του τρόπο μου έδωσε την αναγκαία δύναμη να ολοκληρώσω την προσπάθειά μου στο ανώτερο επίπεδο.*

*Πάνω από όλους θα ήθελα να ευχαριστήσω τους γονείς μου για την δυνατότητα που μου έδωσαν να ολοκληρώσω τις σπουδές μου.*

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Οι πτητικές οργανικές ενώσεις (VOCS) συνιστούν τους πιο σημαντικούς ατμοσφαιρικούς ρύπους, λόγω των επιβλαβών συνεπειών τους στο περιβάλλον, δεδομένου ότι εμπλέκονται στην καταστροφή του στρώματος του όζοντος και είναι πρόδρομοι των φωτοχημικών οξειδωτικών παραγόντων που ευθύνονται για την όξινη βροχή και την κλιματική αλλαγή. Επιπλέον, προκαλούν αλλοιώσεις στο νευρικό σύστημα και αποτελούν πηγή κινδύνου για τον καρκίνο και μεταλλάξεων στο γενετικό επίπεδο. Γενικώς, οι πτητικές οργανικές ενώσεις παράγονται στην αέρια φάση και σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις. Μεταξύ αυτής της κατηγορίας ενώσεων, το Τολουόλιο είναι ιδιαίτερα σημαντικό δεδομένου ότι είναι τοξικό και συναντάται συνήθως στις εκπομπές βιομηχανικών διεργασιών.

Υπάρχουν διάφορες τεχνολογίες που χρησιμοποιούνται στην μείωση των εκπομπών οργανικών πτητικών ενώσεων, όπως προσρόφηση, συμπίκνωση, θερμική οξείδωση, καταλυτική οξείδωση, φωτοκαταλυτική οξείδωση και βιοδιήθηση. Η προσρόφηση αποτελεί μια από τις πιο αποτελεσματικές μεθόδους και παρουσιάζει μεγάλη ποικιλία δυνατοτήτων εφαρμογής σε όρους συγκέντρωσης και ρυθμού ροής. Λαμβάνει χώρα σε πορώδη στερεά όπως ζεόλιθοι, πυρίτιο και ενεργοί άνθρακες. Οι ενεργοί άνθρακες είναι τα πλέον συχνά χρησιμοποιούμενα υλικά για το σκοπό αυτό, λόγω του υδροφοβικού τους χαρακτήρα και της υψηλής ειδικής τους επιφάνειας.

Στη διπλωματική αυτή εργασία αναλύεται η συμπεριφορά προσρόφησης Τολουολίου σε σφαιρίδια και κόκκους ενεργού άνθρακα. Για τη λειτουργία του αναλυτή πίσσας, που παρασκευάστηκε για τα πειράματα με ενεργό άνθρακα το λογισμικό απόκτησης δεδομένων βαθμονομήθηκε για να μετρηθεί η περιεκτικότητα σε πίσσα που λαμβάνονται πριν και μετά τον καθαρισμό αερίων. Κατόπιν, η ροή του φέροντος αερίου, υδρογόνου και αέρα, καθώς και η θερμοκρασία της γραμμής μεταφοράς και του φούρνου τέθηκαν στις βέλτιστες τιμές τους.

Επιβεβαιώθηκε ότι το πορώδες έχει σημαντικές επιδράσεις στην χαμηλή συγκέντρωση VOC-προσρόφηση, ενώ η εμφανής επιφάνεια BET δεν ελέγχει την ικανότητα προσρόφησης Τολουόλιο. Επίσης, ο όγκος των στενών μικροπόρων και η θερμοκρασία επηρεάζουν τους κρίσιμους χρόνους και τους χρόνους κορεσμού. Περαιτέρω αποδείχτηκε ότι προκειμένου να συγκριθούν οι ικανότητες των ανθράκων που χρησιμοποιήθηκαν, ο ρυθμός προσρόφησης και η χωρική ταχύτητα του αερίου πρέπει να αποτελούν σταθεροί παράμετροι.

Τέλος, τα πειραματικά δεδομένα που ελήφθησαν συσχετίστηκαν με υπάρχουσες ισόθερμες προσρόφησης όπως αυτές των μοντέλων Langmuir και Freundlich, και οδήγησαν σε καλή πρόβλεψη των δυνατοτήτων προσρόφησης.

### ABSTRACT

*Volatile organic compounds (VOCs) are one of the most important air pollutants because of their harmful effects on the environment, since they are involved in the destruction of the ozone layer, they are precursors of photochemical oxidants and agents responsible for acid rain and climate change. Furthermore, they cause alterations in the nervous system and are a source of risk for cancer and mutations at the genetic level. Generally, VOCs are produced in gas phase and at very low concentrations. Among this category of compounds, toluene is of special relevance since it is toxic and commonly found in emissions from industrial processes.*

*There are different technologies used in the reduction of VOC emissions, such as adsorption, condensation, thermal oxidation, catalytic oxidation, photocatalytic oxidation and biofiltration. Adsorption is one of the most effective methods and presents a great range of applicability in terms of concentration and flow rate. It takes place in porous solids such as zeolites, silica gel and activated carbons. The last ones are the most often used materials for this purpose due to their hydrophobicity and high specific surface area.*

*This work analyses the adsorption behavior of toluene on two efficient microporous carbons in pellets and granular form. For the operation of the tar analyzer, which was prepared for the activated carbon experiments, the data acquisition software was calibrated in order to measure the tar content received before and after the activated carbon gas cleaning. After that the flow of the carrier gas, the hydrogen and air flows, the furnace and the transfer line temperature were set in the optimum values.*

*The experimental data reveals that porosity has major influences on low-concentration-VOC adsorption whereas the apparent BET surface area does not control the toluene adsorption capacity. Also the narrow micropore volume and temperature influence the breakthrough and saturation times. Furthermore it is confirmed that in order to compare the capacities of carbons that were used, adsorption rate and gas space velocity have to remain stable.*

*Finally the experimental data obtained, were correlated with existing adsorption isotherms such as the Langmuir and Freundlich models. and lead to good prediction of the adsorption capacities.*



**ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ**

<b>1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ .....</b>	<b>1.1</b>
1.1. Ορισμός ενεργού άνθρακα .....	1.1
1.1.1. Ταξινόμηση ανθρακούχων προσροφητικών.....	1.4
1.1.2. Φυσικές και χημικές ιδιότητες ενεργού άνθρακα .....	1.6
1.1.3. Προσροφητικές ιδιότητες ενεργού άνθρακα .....	1.13
1.1.4. Μηχανικές Ιδιότητες ενεργού άνθρακα .....	1.18
1.1.5. Μέθοδοι ενεργοποίησης άνθρακα.....	1.18
<b>2. Εφαρμογές ενεργού άνθρακα .....</b>	<b>2.1</b>
2.1. Ποσοστιαία κατανομή των εφαρμογών των ενεργών ανθράκων.....	2.1
2.1.1. Αέριας φάσης εφαρμογές ενεργού άνθρακα .....	2.1
2.1.2. Ανάκτηση αέριων διαλυτών .....	2.2
2.1.3. Επεξεργασία και καθαρισμός αερίων.....	2.4
2.1.4. Διαχωρισμός αερίων.....	2.5
2.1.5. Διαχωρισμός Διοξειδίου του άνθρακα (CO <sub>2</sub> ).....	2.8
2.1.6. Καθαρισμός καυσαερίων .....	2.9
2.1.7. Προσρόφηση ατμών βενζίνης.....	2.10
2.1.8. Βιοαέριο .....	2.10
2.1.9. Εμποτισμένος ενεργός άνθρακα .....	2.10
2.1.10. Συστήματα κλιματισμού-εξαερισμού .....	2.12
2.1.11. Εφαρμογές ενεργού άνθρακα σε καταλυτικές αντιδράσεις .....	2.12
2.1.12. Λοιπές εφαρμογές .....	2.13
2.2. Υγρής φάσης εφαρμογές ενεργού άνθρακα.....	2.14
2.2.1. Επεξεργασία πόσιμου νερού .....	2.14

2.2.2.	Βιομηχανικά και αστικά λύματα.....	2.16
2.2.3.	Αποκατάσταση υπόγειων υδάτων.....	2.16
2.2.4.	Εξόρυξη μετάλλων.....	2.17
2.2.5.	Επεξεργασία φαρμακευτικών προϊόντων. ....	2.18
2.2.6.	Αποχρωματισμός ζάχαρης .....	2.18
2.2.7.	Λοιπές εφαρμογές .....	2.18
2.3.	Εφαρμογές ενεργού άνθρακα στην προσρόφηση πηκτών .....	2.18
2.3.1.	Προσρόφηση, χαμηλής συγκέντρωσης μίγματος Βενζολίου-Τολουολίου, από διάφορα είδη ενεργού άνθρακα .....	2.19
2.3.2.	Προσρόφηση-εκρόφηση Τολουολίου, οξικού Βουτυλίου και Βουτανόλης από ενεργό άνθρακα. ....	2.25
2.3.3.	Εφαρμογές μοντέλων UNILAN και SIPS στην προσρόφηση Τολουολίου και ατμών βενζίνης σε ενεργό άνθρακα .....	2.28
2.3.4.	Μελέτες πορώδους στην προσρόφηση χαμηλής συγκέντρωσης Τολουολίου για εργαστηριακής και ημι-πilotική κλίμακας εφαρμογές .....	2.31
2.3.5.	Επίδραση χρόνου και βαθμού ενεργοποίησης, σφαιρικών ενεργών ανθράκων (SACS) στη προσρόφηση χαμηλής συγκέντρωσης Τολουολίου.....	2.35
3.	Εργαστηριακή διάταξη .....	3.1
3.1.	Εννοιολογικός σχεδιασμός πειραματικής διάταξης.....	3.1
3.1.1.	Σχεδιασμός του συστήματος.....	3.2
3.1.2.	Προμήθεια πηκτών στο σύστημα.....	3.3
3.1.3.	Σταθερή κλίση.....	3.5
3.1.4.	Φούρνος κλίσης.....	3.6
3.1.5.	Σύνδεση στο σύστημα αναλυτή πηκτών.....	3.7
3.1.6.	Σχεδιασμός αναλυτή πηκτών .....	3.8
3.1.7.	Ανιχνευτής ιονισμού φλόγας (FID).....	3.8



<b>4. Βαθμονόμηση συστήματος αναλυτή πισσών .....</b>	<b>4.1</b>
4.1. Σχεδιασμός βαθμονόμησης .....	4.1
4.1.1. Προσδιορισμός τάσης ατμών του Τολουολίου.....	4.1
4.1.2. Προσδιορισμός της συγκέντρωσης C (gr/Nm <sup>3</sup> ) του Τολουολίου .....	4.4
4.1.3. Συσχέτιση συγκέντρωσης με θερμοκρασία και ογκομετρική παροχή.....	4.6
4.1.4. Προσδιορισμός χρόνου αναδόμησης του μείγματος στη φιάλη .....	4.13
4.2. Περιγραφή διεξαγωγής πειραμάτων στον αναλυτή πισσών .....	4.15
4.2.1. Πειραματικές συνθήκες στο σύστημα αναλυτή πισσών για την βαθμονόμηση .....	4.16
4.2.2. Τελική καμπύλη βαθμονόμησης .....	4.18
4.3. Συμπεράσματα .....	4.18
4.3.1. Συμπεράσματα από τη λειτουργία των, ελεγκτών ροής MFC .....	4.18
4.3.2. Αποτελέσματα επίδρασης θερμοκρασίας στον ανιχνευτή ιονισμού φλόγας 4.19	
<b>5. Πειράματα προσρόφησης Τολουολίου με ενεργό άνθρακα.....</b>	<b>4.20</b>
5.1. Περιγραφή κεφαλαίου .....	4.20
5.1.1. Υπολογισμός ωριαίας χωρικής ταχύτητας αερίου ( GSHV).....	4.21
5.1.2. Υπολογισμός ικανότητας προσρόφησης τολουολίου σε ενεργό άνθρακα 4.22	
5.1.3. Πειραματικές συνθήκες στο σύστημα αναλυτή πισσών.....	4.25
5.1.4. Ιδιότητες ενεργών ανθράκων που χρησιμοποιήθηκαν .....	4.25
5.2. Σχεδιασμός πειραμάτων προσρόφησης τολουολίου σε ενεργό άνθρακα.....	4.26
5.2.1. Προσρόφηση τολουολίου συγκέντρωσης C =28,58 gr/Nm <sup>3</sup> σε σφαιρίδια ενεργού άνθρακα.....	4.26
5.2.2. Προσρόφηση τολουολίου συγκέντρωσης C=16,76 gr/Nm <sup>3</sup> σε σφαιρίδια ενεργού άνθρακα.....	4.27
5.2.3. Προσρόφηση τολουολίου συγκέντρωσης C=26,44 gr/Nm <sup>3</sup> σε άνθρακα κονιοποιημένης μορφής .....	4.28

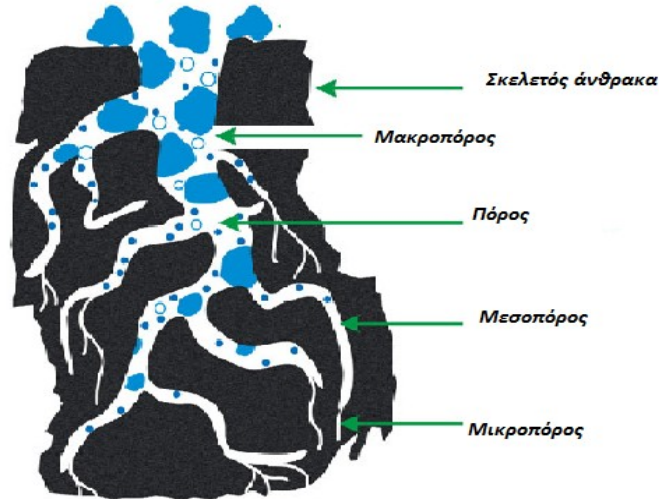
5.2.4. Προσρόφηση τολουολίου συγκέντρωσης $C=16,76 \text{ gr/Nm}^3$ σε άνθρακα κονιοποιημένης μορφής .....	4.29
5.2.5. Αποτελέσματα .....	4.30
5.3. Μαθηματική προσομοίωση του φαινομένου της εισρόφησης .....	4.36
5.3.1. Προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων στα μοντέλα Freundlich και Langmuir.....	4.37
5.3.2. Εφαρμογή του μοντέλου Freundlich .....	4.39
5.3.3. Εφαρμογή του μοντέλου Langmuir.....	4.41
5.4. Συμπεράσματα - Προτάσεις .....	4.43
5.4.1. Συμπεράσματα ως προς τη σύγκριση με θεωρητικά αποτελέσματα .....	4.43
5.4.2. Συμπεράσματα ως προς τη μελέτη του άνθρακα σε μορφή σφαιριδίων για διαφορετικές χωρικές ταχύτητες προσρόφησης.....	4.44
5.4.3. Συμπεράσματα ως προς την σύγκριση των δύο ανθράκων στις ίδιες συνθήκες προσρόφησης .....	4.44
5.4.4. Εκλογή καταλληλότερου άνθρακα. ....	4.45
5.4.5. Επίδραση θερμοκρασίας κλίνης και της χωρικής ταχύτητας στην ικανότητα προσρόφησης .....	4.45
6. Βιβλιογραφία .....	4.1
7. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ .....	4.5
Π.1. Αποκλίνων τρόπος .....	4.5
Π.1.1. Περιγραφή.....	4.5
Π.1.2. Υπολογισθείσες τιμές συγκέντρωσης από εξίσωση Antoine για παροχή του MFC2.....	4.1
Π.1.3 Προσέγγιση σφάλματος.....	4.1
Π.1.4. Χρόνοι αναγόμωσης για λειτουργία του MFC3.....	4.4
Π.1.5. Χρόνοι αναγόμωσης για λειτουργία του MFC2.....	4.5
Π.1.6. Καμπύλη βαθμονόμησης.....	4.5

Π.2.1. Τιμές χωρικής ταχύτητας για λειτουργία του MFC3 .....	4.6
Π.2.2. Τιμές χωρικής ταχύτητας για λειτουργία του MFC2 .....	4.7



# 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

## 1.1. Ορισμός ενεργού άνθρακα



**Εικόνα 1.1.** Σχηματικό μοντέλο του ενεργού άνθρακα

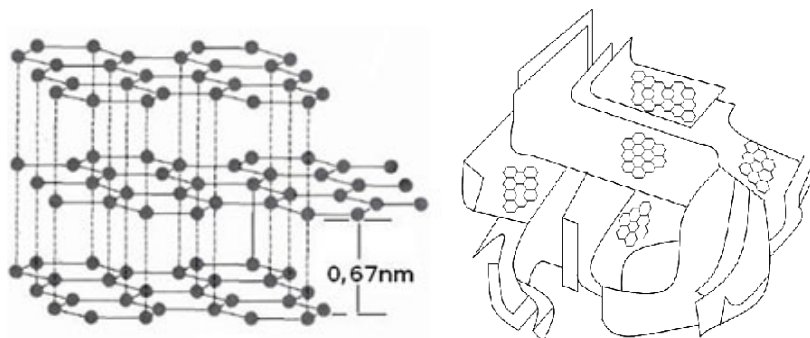
Ο ενεργός άνθρακας είναι ένα κατεξοχήν άμορφο στερεό που έχει εξαιρετικά μεγάλη εσωτερική επιφάνεια και όγκο με διευρυμένους πόρους. Σε αυτά τα μοναδικά χαρακτηριστικά οφείλει τις προσροφητικές του ιδιότητες, οι οποίες αποτελούν αντικείμενο εκμετάλλευσης σε πολλές και διάφορες, υγρής και αέριας φάσης εφαρμογές. Αποτελεί ένα εξαιρετικά σημαντικό προσροφητικό επειδή το μέγεθος και η κατανομή των πόρων εντός του, μπορούν να ελέγχονται, ώστε να ανταποκρίνονται στις ανάγκες των σημερινών και αναδυόμενων αγορών [1]. Οι μηχανολογικές απαιτήσεις ειδικών εφαρμογών, ικανοποιούνται με την παράγωγή ενεργών ανθράκων υπό μορφή σκόνης, κόκκων και άλλων σχημάτων. Μέσω μίας ευρείας επιλογής, πρώτης ύλης και μεθόδων ενεργοποίησης, οι προσροφητικές ιδιότητες των προϊόντων ενεργού άνθρακα, είναι κατάλληλες για ποικίλες εφαρμογές, όπως είναι ο καθαρισμός του πόσιμου νερού αλλά και ο έλεγχος των εκπομπών βενζίνης από τις μηχανές των οχημάτων.

Η επιφάνεια, οι διαστάσεις και η διανομή των πόρων εξαρτώνται από την πρώτη ύλη και τις συνθήκες ενεργοποίησης. Το μέγεθος των πόρων ταξινομείται βάσει της Διεθνούς Ένωσης καθαρής και εφαρμοσμένης Χημείας (IUPAC) ως εξής [2]:

1. **Άνθρακες μικρών πόρων** (micropores: ενδοπορικό πλάτος  $\delta < 2$  nm),
2. **Άνθρακες μεσαίων πόρων** (mesopores: ενδοπορικό πλάτος  $\delta = 2 \div 50$  nm),
3. **Άνθρακες μεγάλων πόρων** (macropores: ενδοπορικό πλάτος  $\delta > 50$  nm)
4. **Άνθρακες μικρότερων πόρων (submicropores:** ενδοπορικό πλάτος  $\delta < 0,8$  nm).

Οι διακλαδώσεις αυτές ξεκινούν από ένα μεγάλο μήκος πόρο διαμέτρου  $\delta > 50$ nm (macropore) όπως παρουσιάζεται στην Εικόνα 1.1

Ο όγκος των πόρων του είναι γενικά μεγαλύτερος από 0,2 ml/g. Η εσωτερική επιφάνεια είναι γενικά μεγαλύτερη από 400 m<sup>2</sup>/g. Το πλάτος των πόρων του κυμαίνεται από 0,3 έως αρκετές χιλιάδες νανόμετρα. Έρευνες Ακτίνων Χ δείχνουν ότι ο άνθρακας εμφανίζεται κυρίως με τη μορφή πολύ μικρών κρυσταλλιτών με δομή γραφίτη.



**Εικόνα 1.1.1.** Δομή γραφίτη και σχηματική αναπαράσταση δομή ενεργού άνθρακα.

Οι κρυσταλλικές περιοχές έχουν εύρος πάχους 0,7 έως 1,1 nm και διαμέτρου 2,0 - 2,5 nm, ένα σημαντικά μικρότερο μέγεθος από ό,τι παρατηρήθηκε στο γραφίτη σύμφωνα με τον Πίνακα 1.1. Αυτό σημαίνει ότι σε κάθε κρυσταλλίτη υπάρχουν συνήθως μόνο τρεις ή τέσσερις στρώσεις ατόμων άνθρακα με περίπου 20-30 εξάγωνα του άνθρακα σε κάθε στρώμα. Τα διαστήματα μεταξύ των κρυσταλλιτών είναι γεμάτο με άμορφο άνθρακα που συνδέεται σε τρεις διαστάσεις με άλλα άτομα, κυρίως οξυγόνου. Η ακανόνιστη διάταξη των ατόμων άνθρακα χωρίζεται σε πολλές ρωγμές και σχισμές (πόροι), η οποία συχνά εξιδανικεύεται ως κυλινδρικό σχήμα. Ο μεγάλος αριθμός των πολύ λεπτών πόρων (micropores και submicropores) ενεργού άνθρακα δίνει μια μεγάλη εσωτερική επιφάνεια, η οποία είναι η βάση της αξιοσημείωτης προσροφητικής του ιδιότητας.

	Διάμετρος (nm)	Πάχος (nm)
Γραφίτης	210	94
Ενεργός άνθρακας	2,1 - 2,5	0,7 - 1,1

**Πίνακας 1 .1.** Τυπικές διαστάσεις για κρυσταλλικές περιοχές [24].

Ένα κοινό χαρακτηριστικό αυτών των προσροφητικών είναι η άμορφη δομή, με υψηλή περιεκτικότητα σε άνθρακα και επιφάνεια υδροφοβικών ιδιοτήτων. Ο ενεργός άνθρακας παρασκευάζεται σε εμπορική κλίμακα από άνθρακα που περιέχει ως πρώτη ύλη ξύλο, τύρφη, κέλυφος καρύδας, λιγνίτη και λιθάνθρακα και διατίθεται στο εμπόριο σε σχήμα κυλινδρικό, σε μορφή σφαιριδίων, κόκκους, ή σκόνη.

- **Ιστορική αναδρομή**



**Εικόνα 1.1.2.** Ενεργός άνθρακας από κέλυφος καρύδας.

- **Ιστορική αναδρομή**

Η ιατρική χρήση του άνθρακα περιγράφεται ήδη από το 1550 π.Χ. σε ένα αρχαίο Αιγυπτιακό πάπυρο και αργότερα από τον Ιπποκράτη και τον Πλίνιο τον Πρεσβύτερο. Ο αποχρωματισμός της ζάχαρης από μαύρο οστό<sup>1</sup> για πρώτη φορά πραγματοποιήθηκε στο εμπόριο στην Αγγλία το 1811. Μέθοδοι απόκτησης άνθρακα αποχρωματισμού από φυτικά υλικά εκτίθενται για πρώτη φορά στα βρετανικά διπλώματα ευρεσιτεχνίας το 1856 -1863. Η πρώτη βιομηχανική παρασκευή ενεργού άνθρακα στην κυριολεξία ήταν Eronit άνθρακες αποχρωματισμού, οι οποίοι έχουν παραχθεί από το 1909, σύμφωνα με το δίπλωμα ευρεσιτεχνίας των R. von OSTREJKO [3] με θέρμανση ξυλάνθρακα με ατμό και διοξείδιο του άνθρακα σε φούρνο σχεδιασμένο ειδικά για το σκοπό αυτό. Το 1900, δύο πολύ σημαντικές διεργασίες, για την ανάπτυξη και την επεξεργασία των προϊόντων ενεργού άνθρακα καταχωρήθηκαν με δίπλωμα ευρεσιτεχνίας [4] Τα πρώτα εμπορικά προϊόντα παρήχθησαν στην Ευρώπη μέσω των ευρεσιτεχνιών Eronite, από ξύλο το 1909 και Norit, από τύρφη το 1911. Το 1911 στην Ολλανδία, ξεκίνησε η εμπορική ενεργοποίηση της τύρφης με χρήση ατμού. Η χημική ενεργοποίηση του πριονιδιού με  $ZnCl_2$ , περιγράφηκε για πρώτη φορά σε ένα δίπλωμα ευρεσιτεχνίας της αυστριακής Ένωσης για χημικές και μεταλλουργικές παραγωγές. Η διαδικασία αυτή λειτούργησε για πρώτη φορά στην Aussig, Τσεχική Δημοκρατία, και το 1915 στην Bayer. Ο ενεργός άνθρακας παράχθηκε πρώτα σε κράτη μέλη των Η.Π.Α το 1913 από την εταιρεία Westvaco με το όνομα Filtchar [6] Το 1915, στις Ηνωμένες πολιτείες κατά τη διάρκεια του Ά Παγκοσμίου Πολέμου, αναπτύχθηκε η ενεργοποίηση του ξυλάνθρακα<sup>2</sup> καρύδας για αντιασφυξιογόνες μάσκες Μετά τον πόλεμο, μεγάλης κλίμακας εμπορική χρήση του ενεργού άνθρακα επεκτάθηκε στο ραφινάρισμα τεύτλων ζάχαρης και σιροπιού καλαμποκιού και στον καθαρισμό του νερού [7]. Η λήξη της προσφοράς ξυλάνθρακα καρύδας από τις Φιλιππίνες και την Ινδία κατά τη διάρκεια του Β' Παγκοσμίου Πολέμου οδήγησε στην εγχώρια ανάπτυξη προϊόντων κονιοποιημένου άνθρακα από κάρβουνο το 1940 [8]. Πιο πρόσφατες καινοτομίες στην παρασκευή και χρήση προϊόντων ενεργού άνθρακα επικεντρώθηκαν στην πρόληψη της ρύπανσης του περιβάλλοντος. Οι πολλές και ποικίλες εφαρμογές ενεργού άνθρακα καταδεικνύονται σε μεγάλο βαθμό από την ύπαρξη των πάνω από 1500 διπλωμάτων ευρεσιτεχνίας σε παγκόσμιο επίπεδο παραγωγής [9]. Κατά τις πρώτες δεκαετίες του αιώνα μας, ο ενεργός άνθρακας χρησιμοποιήθηκε κυρίως για τον καθαρισμό των χημικών, φαρμακευτικών, προϊόντων καθώς επίσης και στις βιομηχανίες τροφίμων καθαρισμού του πόσιμου νερού. Χρησιμοποιείται όλο και περισσότερο για την πρόληψη της ρύπανσης του περιβάλλοντος και για την ικανοποίηση των συνεχώς αυξανόμενων απαιτήσεων για την καθαρότητα των φυσικών και συνθετικών προϊόντων.

---

<sup>1</sup> **Μαύρο οστό:** αποτελεί μια μορφή ξυλάνθρακα που παράγεται από οστό θερμάνσεως υπό την παρουσία μιας περιορισμένης ποσότητας αέρα. Χρησιμοποιείται στην απομάκρυνση ακαθαρσιών από χρωματιστά υγρά, και διαλυμάτων ακατέργαστης ζάχαρης. Περιέχει μόνο περίπου 12 % στοιχειακό άνθρακα, ενώ το υπόλοιπο αποτελείται κυρίως από φωσφορικό ασβέστιο και ανθρακικό ασβέστιο.

<sup>2</sup> **Ξυλάνθρακας :** παράγεται από την ξηρή απόσταξη των ξύλων, με θέρμανση απουσία αέρα. Είναι πορώδης και επιπλέει στο νερό, αν και η ειδική πυκνότητά του είναι περίπου 1,5. Χημικώς είναι αδρανής. Αντέχει στην επίδραση του ατμοσφαιρικού αέρα και της υγρασίας. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν καύσιμο, κυρίως όμως χρησιμοποιείται σαν προσροφητική ουσία.

### 1.1.1. Ταξινόμηση ανθρακικών προσροφητικών.

#### → Τύποι Ανθρακικών προσροφητικών

Λόγω της μεγάλης ποικιλίας των χαρακτηριστικών του ενεργού άνθρακα, δεν υπάρχει ολοκληρωμένη ονοματολογία ή τυποποίηση. Η ομαδοποίηση των προϊόντων χαρακτηρίζεται βάσει της εμφάνισης, της ακτίνας διανομής των πόρων και των τυπικών εφαρμογών.

#### → Ταξινόμηση βάσει της εμφάνισης



Ενεργός άνθρακας σε σκόνη (PAC)



Κοκκώδης ενεργός άνθρακας (GAC)



Κυλινδρικά σφαιρίδια ενεργού άνθρακα



Σφαιρίδια ενεργού άνθρακα

**Εικόνα 1.1.4** Τύποι ενεργού άνθρακα

#### → Ταξινόμηση βάσει της διανομής της ακτίνας των πόρων [9]:

- I. Ενεργός οπτάνθρακας
- II. Ενεργός άνθρακας
  - 1) μικρών πόρων
  - 2) μεσαίων πόρων
  - 3) διευρυμένων πόρων
  - 4) ανθρακούχα μοριακά κόσκινα

#### → Ταξινόμηση βάσει του πεδίου εφαρμογής:

- I. Άνθρακας για αποχρωματισμό
- II. Άνθρακας για επεξεργασία νερού



- III. Καταλύτης άνθρακας
- IV. Άνθρακας για ανάκτηση διαλυτών

Ομαδοποίηση σύμφωνα με την τελική χρήση δεν έχει νόημα, επειδή οι απαιτήσεις ποικίλλουν. Επίσης, καμία χρήσιμη ταξινόμηση είναι δυνατόν βάσει των πρώτων υλών ή των παραγωγικών μεθόδων. Τα ανθρακούχα μοριακά κόσκινα, παρουσιάζουν σαφώς μικρότερες διανομές πόρων από αυτές του ενεργού άνθρακα και ενεργού οπτάνθρακα. Οι διάμετροι των πόρων πρέπει να αντιστοιχίζονται με τα μοριακά μεγέθη των αερίων που πρόκειται να απορροφηθούν.

❖ **Ενεργός οπτάνθρακας :**



**Εικόνα 1.1.5.** Ενεργός οπτάνθρακας

Παράγεται από λιγνίτη ή λιθάνθρακα και έχει συνήθως πόρους όγκου μέχρι  $25 \text{ cm}^3/100\text{g}$  και ειδική επιφάνεια μέχρι  $400 \text{ m}^2/\text{g}$ . Ανάλογα με το υλικό και τη διαδικασία κατασκευής, μπορεί να εμφανίσει προσροφητικά ή καταλυτικά χαρακτηριστικά. Ο ενεργός οπτάνθρακας χρησιμοποιείται για την αφαίρεση του  $\text{SO}_2$  και διοξινών από τα αέρια απόβλητα

❖ **Ενεργός άνθρακας:**

Παρουσιάζει συνήθως πόρους όγκου άνω των  $25 \text{ cm}^3/100\text{g}$  και πόρους διαμέτρου μικρότερης από 2 nm. Η ειδική εσωτερική επιφάνεια των εμπορικών ενεργών ανθράκων κυμαίνεται μεταξύ  $500 \text{ m}^2/\text{g}$  και  $1500 \text{ m}^2/\text{g}$ . Λόγω του υδροφοβικού χαρακτήρα του, ο ενεργός άνθρακας είναι ιδιαίτερα κατάλληλος για την προσρόφηση μη πολικών οργανικών ουσιών. Αυτό έχει οδηγήσει σε ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών στον έλεγχο της ατμοσφαιρικής ρύπανσης και στην επεξεργασία του νερού. Επιπλέον, στις επιφάνειες ενεργού άνθρακα συμβαίνουν καταλυτικές αντιδράσεις. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιείται εμπορικά ως καταλύτης ή ως υποστηρικτής καταλυτών.

❖ **Ανθρακούχα μοριακά κόσκινα (CMS) :**



**Εικόνα 1.1.6.** Ανθρακούχα μοριακά κόσκινα

Αποτελείται από πόρους μικρής διαμέτρου που κυμαίνεται από 0,50 έως 1,00 nm και πόρους όγκου έως  $20 \text{ cm}^3/100\text{g}$ . Η ξεχωριστή επίδραση των ανθρακώχων μοριακών κοσκίνων, βασίζεται στις διαφορετικές τιμές που προκύπτουν κατά τη διάχυση των πόρων. Η παραγωγή του περιλαμβάνει συνήθως εναπόθεση πυρολυμένου άνθρακα στην πορώδη δομή ενός ενεργού άνθρακα ώστε να δημιουργηθούν πόροι με επιθυμητή διάμετρο. Η

εναπόθεση άνθρακα περιλαμβάνει πυρολυτική διάσπαση υδρογονανθράκων όπως το μεθάνιο  $\text{CH}_4$ , το βενζόλιο  $\text{C}_6\text{H}_6$ , το προπυλένιο  $\text{CH}_2$  κλπ. Με τον τρόπο αυτό μπορούν να χαρακτηριστούν κατάλληλα για τον διαχωρισμό μίγμα των αερίων όπως  $\text{N}_2\text{-O}_2$ ,  $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ ,  $\text{H}_2$ -απαέρια διυλιστηρίων κ.α.[11]. Για το σκοπό αυτό οι διάμετροι των πόρων του, πρέπει να ταιριάζουν με τις διαμέτρους των μορίων που πρόκειται να διαχωριστούν. Έτσι, επιτυγχάνεται, μία κινητική διαδικασία διαχωρισμού. Τα μεγαλύτερα μόρια προσροφώνται σε ένα σημαντικά χαμηλότερο ρυθμό από της υψηλότερης ισορροπίας φορτία. Για παράδειγμα, το Οξυγόνο,  $\text{O}_2$  προσροφάται δέκα φορές πιο γρήγορα από ό, τι το Άζωτο,  $\text{N}_2$  παρόλο που η μοριακή διάμετρος του δεύτερου είναι ελάχιστα μικρότερη.

### 1.1.2. Φυσικές και χημικές ιδιότητες ενεργού άνθρακα

#### • Επιφάνεια ενεργού άνθρακα

Η επιφάνεια του ενεργού άνθρακα προσδιορίζεται συνήθως από την εφαρμογή του μοντέλου φυσικής προσρόφησης Brunauer-Emmett-Teller (BET) [12,13] και προσρόφηση αζώτου ( $\text{N}_2$ )[2]. Η προκύπτουσα εξίσωση BET εκφράζεται από τη σχέση (1):

$$\frac{1}{u \left[ \left( \frac{p_0}{p} \right) - 1 \right]} = \frac{c-1}{u_m c} \left( \frac{p}{p_0} \right) + \frac{1}{u_m c} \quad (1)$$

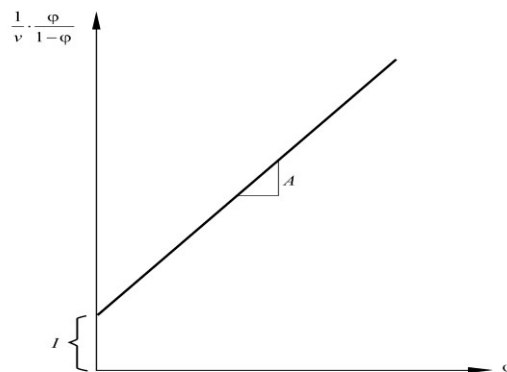
Όπου,  $p$  και  $p_0$  είναι η πίεση ισορροπίας και η πίεση κορεσμού των προσροφήσεων στη θερμοκρασία προσρόφησης,  $u$  είναι η προσροφημένη ποσότητα αερίου, και  $u_m$  είναι η προσροφημένη ποσότητα αερίου ανά στρώμα άνθρακα,  $C$  είναι η σταθερά BET, η οποία εκφράζεται από τη σχέση (2):

$$C = \exp \left( \frac{E_1 - E_L}{RT} \right) \quad (2)$$

Όπου,

- ✓  $E_1$  η θερμότητα προσρόφησης του πρώτου στρώματος
- ✓  $E_L$  η θερμότητα προσρόφησης υψηλότερων στρωμάτων και είναι ίση με τη θερμότητα υγροποίησης

Η εξίσωση (1) είναι μία ισόθερμη καμπύλη προσρόφησης και μπορεί να απεικονιστεί ως μία ευθεία γραμμή συνάρτηση του  $\frac{1}{u \left[ \left( \frac{p}{p_0} \right) - 1 \right]}$  επί του  $y$ - άξονα και του  $\varphi = \frac{p}{p_0}$  επί του  $x$ - άξονα.



**Εικόνα 1.2.1.** Γραμμική απεικόνιση εξίσωσης BET [13].

Η γραμμική σχέση αυτής της εξίσωσης διατηρείται μόνο στο φάσμα των  $0,05 < p/p_0 < 0,35$ . Η τιμή της κλίσης  $A$  και το σημείο τομής ( $I$ ) της ευθείας με τον άξονα  $y$  χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της ποσότητας προσροφημένου αερίου  $u_m$  ανά στρώμα και  $C$  είναι η σταθερά BET:

$$U_m = \frac{1}{A+I} \quad (3)$$

$$C = 1 + \frac{A}{I} \quad (4)$$

Η μέθοδος BET χρησιμοποιείται ευρέως για τον υπολογισμό των επιφανειών των στερεών για προσρόφηση των μορίων του αερίου. Η συνολική επιφάνεια  $S_{Total}$  και η ειδική επιφάνεια  $S$  αξιολογούνται με τις ακόλουθες εξισώσεις:

$$S_{BET, total} = \frac{u_m \cdot N \cdot S}{V} \quad (5)$$

Όπου,

- ✓  $u_m$  σε μονάδες όγκου είναι ο γραμμομοριακό όγκος του αερίου προσρόφησης

$$S_{BET} = \frac{S_{Total}}{a} \quad (6)$$

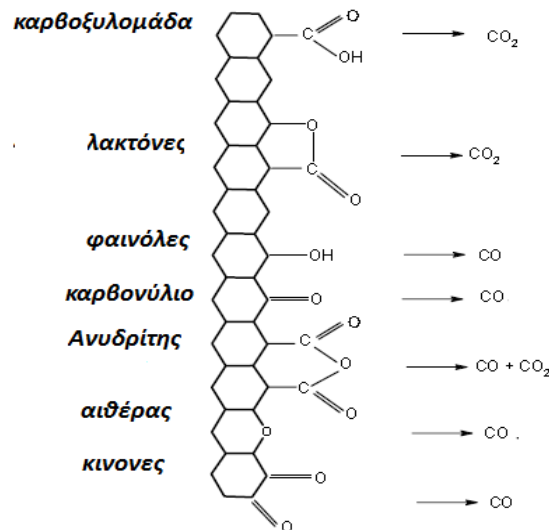
Όπου,

- ✓  $N$ , ο αριθμός Avogadro
- ✓  $S$ , η διατομή προσρόφησης
- ✓  $V$ , ο γραμμομοριακός όγκος του αερίου
- ✓  $a$ , η μάζα προσροφητικού

Τυπικά εμπορικά προϊόντα έχουν περιοχές ειδικής επιφάνειας μεταξύ των 500–2000  $m^2/gr$ , και αλλά μεταξύ των 3500–5000  $m^2/g$  [13]. Σε γενικές γραμμές, όμως, το αποδοτικό εμβαδό του μικροπορώδους ενεργού άνθρακα είναι πολύ μικρότερο αφού, σύμφωνα με την διαδικασία BET, σε αυτό δεν γίνεται προσρόφηση Αζώτου. Κάτι τέτοιο έχει ως αποτέλεσμα αδικαιολόγητα υψηλές ονομαστικές τιμές για την περιοχή της επιφάνειας. Οι καμπύλες προσρόφησης συνήθως καθορίζουν τα κατάλληλα προσροφητικά βάσει της ωφέλιμης επιφάνειας τους, σε ειδικές εφαρμογές. Η ικανότητα προσρόφησης και ο ρυθμός προσρόφησης του ενεργού άνθρακα εξαρτώνται από το μέγεθος της εσωτερικής επιφάνειας, τη διανομή των πόρων, το μέγεθος, το σχήμα αλλά επηρεάζεται και από την χημεία της επιφάνειάς του [14]. Τέλος το μακροπορώδες του άνθρακα αποτελεί καθοριστικό παράγοντα για τη μεταφορά των μορίων που προσροφώνται, στο εσωτερικό των πόρων του.

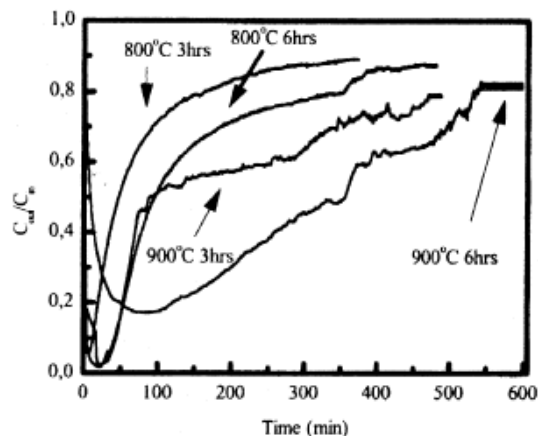
- **Χημεία της επιφάνειας του ενεργού άνθρακα**

Ο ενεργός άνθρακας περιέχει όχι μόνο άνθρακα, αλλά και μικρές ποσότητες Οξυγόνου  $O_2$ , Αζώτου  $N_2$ , Θείου  $S_2$  και Υδρογόνου  $H_2$ , τα οποία ενώνονται χημικώς με τη μορφή διαφόρων λειτουργικών ομάδων, όπως καρβονύλια, καρβοξυλομάδες, φαινόλες, λακτόνες, κινόνες, αιθέρες και άλλες ομάδες [15], όπως παρουσιάζεται στην Εικόνα 1.2.2.



**Εικόνα 1.2.2.** Λειτουργικές ομάδες στην επιφάνεια του ενεργού άνθρακα [33].

Οι λειτουργικές ομάδες σχηματίζονται κατά τη διάρκεια της ενεργοποίησης από την αλληλεπίδραση της ελεύθερης επιφάνειας του άνθρακα με άτομα όπως το  $\text{O}_2$  και  $\text{N}_2$ , τόσο της πρώτης ύλης όσο και της ατμόσφαιρας [16]. Οι καρβονυλικές ομάδες αποτελούν πιθανά κέντρα που ευνοούν την προσρόφησης [13]. Στην Εικόνα 1.2.3 παρουσιάζεται η υψηλή ικανότητα προσρόφησης  $\text{Hg}^0$  από άνθρακες, που έχουν ενεργοποιηθεί σε θερμοκρασία  $900^\circ\text{C}$ .

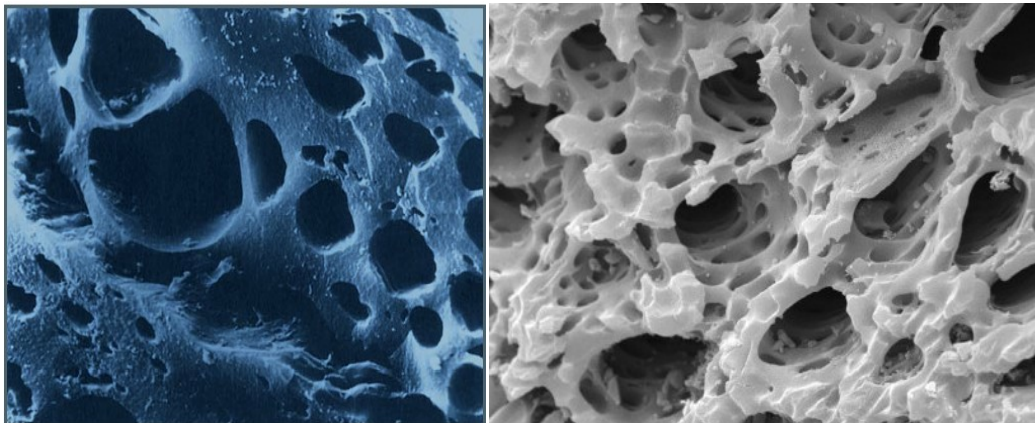


**Εικόνα 1.2.3.** Καμπύλες διέλευσης  $\text{Hg}^0$  από ενεργούς άνθρακες [17].

Ο ενεργός άνθρακας δεν επηρεάζεται από το νερό, που είναι μια σημαντική ιδιότητα σε σχέση με την προσρόφηση των αερίων παρουσία υγρασίας [15]. Ωστόσο, οι λειτουργικές ομάδες στην επιφάνειά του μπορεί να αλληλεπιδράσουν με το νερό, καθιστώντας την περισσότερο υδροφοβική [14]. Έχουν συνήθως όξινο χαρακτήρα (σπάνια βασικό), και προσδίδουν στον ενεργό άνθρακα χαρακτήρα στερεού οξέος ή βάσης. Υπό κατάλληλες συνθήκες, μπορούν να σχηματιστούν επιφάνειες σουλφιδίων και ανθρακοχλωριούχες ενώσεις. Οι ηλεκτροκινητικές ιδιότητες ενός προϊόντος ενεργού άνθρακα είναι, ως εκ τούτου, σημαντικές όσον αφορά τη χρήση του ως υποστηρικτικής καταλυτών. Η επιφανειακή οξείδωση, που είναι ένα εγγενές χαρακτηριστικό των προϊόντων ενεργού άνθρακα, είναι αποτέλεσμα του υδροξυλίου, του διχλωριούχου και καρβοξυλικών ομάδων που προσδίδουν στον άνθρακα άμορφο χαρακτήρα, έτσι ώστε να μπορεί να είναι είτε όξινος ή βασικός. Εκτός από την επίδραση στην προσρόφηση μορίων, οι ομάδες των επιφανειακών οξειδίων συμβάλλουν στη εκ νέου ενεργοποίηση των ενεργών ανθράκων [17]. Πέραν, της

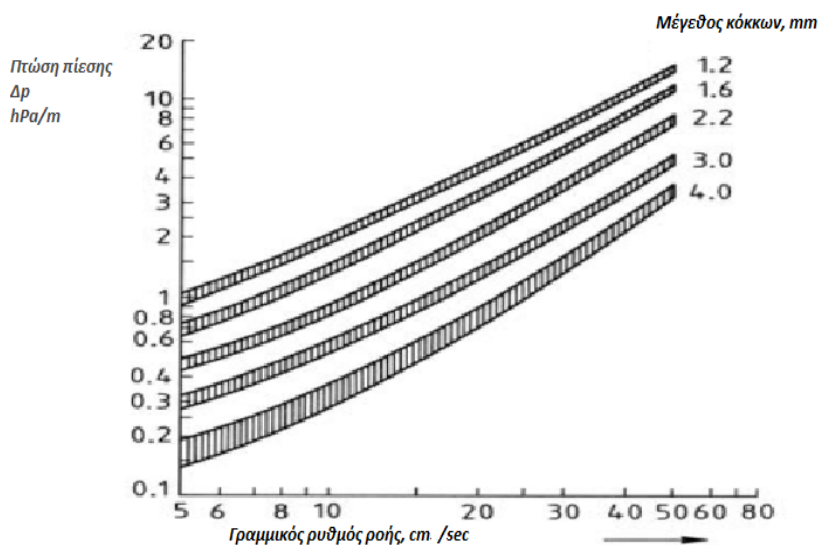
χημείας της επιφάνειας, εξετάζονται και άλλες σημαντικές ιδιότητες των εμπορικών προϊόντων ενεργού άνθρακα όπως ο όγκος η κατανομή και το μέγεθος των πόρων, η φαινόμενη ή μαζική πυκνότητα, η πυκνότητα σωματιδίων, καθώς και η αντίσταση σε τριβή λόγω σκληρότητας, η περιεκτικότητα σε τέφρα και ο αριθμός Ιωδίων.

• **Κατανομή πόρων**



**Εικόνα 1.2.4** Χαρακτηριστικά των πόρων στην επιφάνεια ενεργού άνθρακα όπως ελήφθησαν από σάρωση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου (SEM).

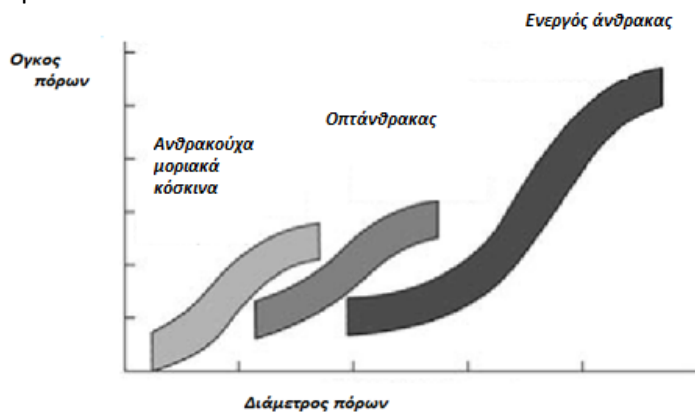
Η κατανομή του μεγέθους των κόκκων του άνθρακα καθορίζει την αντίσταση, στη ροή υγρού ή αερίου σε ένα στρώμα άνθρακα. Στην Εικόνα 1.2.4 απεικονίζεται η αυξητική τάση της πτώση πίεσης με την μείωση του μεγέθους των κόκκων σε ένα γραμμικό ρυθμό ροής αερίου.



**Εικόνα 1.2.4.** Πτώση πίεσης κατά τη ροή αερίου σε ενεργό άνθρακα για διαφορετικές διαμέτρους των σωματιδίων του (σε θερμοκρασία T=20 °C και στρώμα άνθρακα 1m ) [20]

Διαφορετικά μεγέθη σωματιδίων ενεργού άνθρακα προσφέρουν διαφορετική αντίσταση ροής στα αέρια ή υγρά που φιλτράρει. Τυπικά, για τα αέρια, χρησιμοποιούνται τα μεγαλύτερα μεγέθη κόκκων, ενώ για το φιλτράρισμα νερού ή υγρών, χρησιμοποιούνται μικρότερα μεγέθη κόκκων. Οι αναλογίες των μεγαλύτερων κόκκων με τους μικρότερους μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον υπολογισμό του συντελεστή ομοιομορφίας, ο οποίος είναι ένα μέτρο του πώς το ρευστό θα έρεε γύρω από τον ενεργό άνθρακα, λόγω της κατανομής διαφόρων μεγεθών. Τυπικά μεγέθη των σωματιδίων που χρησιμοποιούνται για τα υγρά είναι: 8x20, 12x40, 14x40 και 20x50.

Η τυποποιημένη μέθοδος δοκιμής για την κατανομή του μεγέθους των σωματιδίων είναι η ASTM D2862. Στην Εικόνα 1.2.5 απεικονίζεται ο σχηματισμός της διανομής της διαμέτρου των πόρων του ενεργού άνθρακα, του ενεργού οπτάνθρακα και των ανθρακούχων μοριακών κοσκίνων.



**Εικόνα 1.2.5.** Σχηματισμός της διανομής των πόρων των ανθρακικών προσροφητικών [20].

- **Πυκνότητα**

Η απόδοση χαρακτηριστικών του ενεργού άνθρακα εκφράζεται γενικά σε σχέση με την μάζα του. Εάν χρειάζονται στοιχεία με βάση τον όγκο, τότε για να πραγματοποιηθεί η μετατροπή υπολογισμού, είναι απαραίτητη η πυκνότητα ή στοιχεία πυκνότητας. Στη βιβλιογραφία η πυκνότητα διακρίνεται σε τρεις διαφορετικούς όρους:

- **Πραγματική πυκνότητα**

Η πραγματική πυκνότητα είναι ίση με την πυκνότητα του άνθρακα χωρίς τους πόρους και το χώρο μεταξύ αυτών [12] και εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την τεχνική πλήρωσης, τη γεωμετρία της συσκευής που χρησιμοποιείται όπως επίσης και από το μέγεθος του κόκκου του υλικού.

- **Φαινόμενη πυκνότητα**

Η φαινόμενη πυκνότητα συμπεριλαμβάνει και τους κλειστούς και μη προσπελάσιμους πόρους [12]

- **Χύδην πυκνότητα**

Η χύδην πυκνότητα συμπεριλαμβάνει τους πόρους και το χώρο μεταξύ αυτών

Ως εκ τούτου, συνήθως εκπονείται μία συγκεκριμένη διαδικασία για την ακριβή αξιολόγηση της πυκνότητας [19]. Αυτό είναι μια ιδιότητα του ενεργού άνθρακα που πολλές φορές ορίζεται από τους μηχανικούς ως "ένα μέγεθος με το οποίο υπολογίζεται πόσα κιλά ενεργού άνθρακα πρέπει να χρησιμοποιηθεί για να γεμίσει ένα ορισμένο όγκο μίας δεξαμενής". Ένας τυπικός αριθμός φαινόμενης πυκνότητας που χρησιμοποιείται είναι 450 - 500 γραμμάρια/λίτρο (28-30 lbs/cu.ft). Η φαινόμενη πυκνότητα επηρεάζεται από την πρώτη ύλη και το βαθμό ενεργοποίησης (%BO). Η πυκνότητα δεν επηρεάζει την αποτελεσματικότητα του ενεργού άνθρακα που μετράται σε προσρόφηση ανά μονάδα βάρους, αλλά θα έχει μία επίδραση στην προσρόφηση ανά μονάδα όγκου όπως θα αποδειχτεί στο κεφάλαιο 2. Η πρότυπη μέθοδος δοκιμής για τη χύδην ή φαινόμενη πυκνότητα του ενεργού άνθρακα είναι η ASTM D2854.

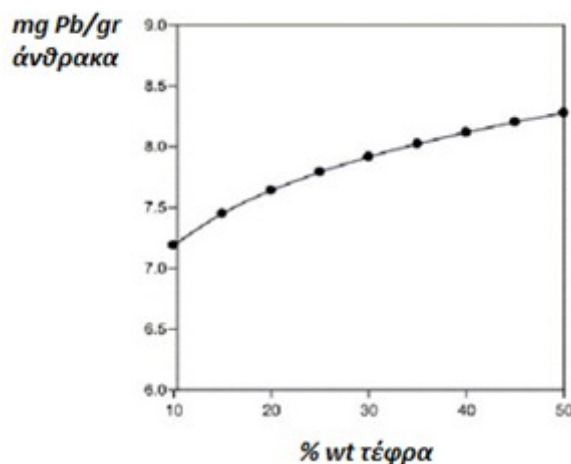
- **Αριθμός Σκληρότητας**

Όσο μεγαλύτερη η σκληρότητα του ενεργού άνθρακα, τόσο λιγότερο θα διαλυθεί σε λεπτά σωματίδια κατά τη χρήση. Για να οριστεί αυτή η ιδιότητα, ανακινείται μία ποσότητα άνθρακα με ορισμένα χαλύβδινα σφαιρίδια, για κάποια χρονική περίοδο. Πραγματοποιείται ζύγιση του άνθρακα πριν και μετά την ανακίνηση και έτσι καθορίζεται το ποσό της απώλειας. Το ποσοστό του άνθρακα που απέμεινε μετά την ανακίνηση είναι ο αριθμός σκληρότητας. Ποσοστά από 95% και άνω είναι ένας καλός αριθμός σκληρότητας.

Η τυποποιημένη μέθοδο δοκιμής για σκληρότητα του ενεργού άνθρακα είναι η ASTM D3802.[21]

- **Συνολική περιεκτικότητα σε τέφρα**

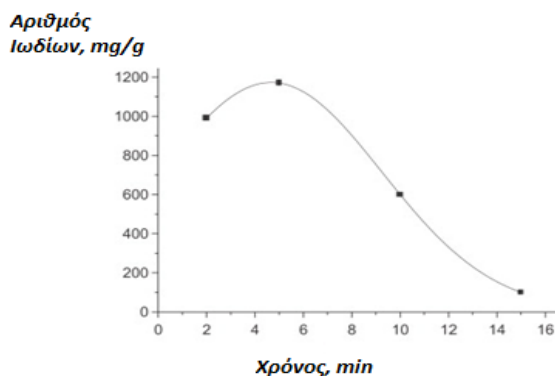
Ο ενεργός άνθρακας κατασκευάζεται από κάρβουνο, περιεκτικότητας 85-95% σε άνθρακα, ενώ το υπόλοιπο ποσοστό συνίσταται από διάφορα ορυκτά. Αυτά τα μέταλλα παραμένουν ως τέφρα, όταν ο ενεργός άνθρακας αποτεφρώνονται. Για να ελεγχθεί το περιεχόμενο αυτής, μία γνωστή ποσότητα ξηρού ενεργού άνθρακα αλέθεται επάνω σε σκόνη και θερμαίνεται σε θερμό κλίβανο έως ότου καεί. Το βάρος της τέφρας που έχει απομείνει, εκφρασμένο ως ποσοστό του αρχικού βάρους του ενεργού άνθρακα, είναι το ζητούμενο [23]. Στην Εικόνα 1.2.6. παρουσιάζεται η ικανότητα προσρόφησης μολύβδου του ενεργού άνθρακα συναρτήσει του ποσοστού τέφρας από το οποίο αποτελείται.



**Εικόνα 1.2.6** Ικανότητα προσρόφησης μολύβδου σε άνθρακα συναρτήσει της περιεκτικότητας του ενεργού άνθρακα σε τέφρα [23].

- **Αριθμός Ιωδίων**

Μία γνωστή ποσότητα του ενεργού άνθρακα αλέθεται σε σκόνη και αναμιγνύεται σε ένα πρότυπο διάλυμα Ιωδίου σε νερό. Μετά την ανάμιξη, μία ορισμένη ποσότητα του ιωδίου προσροφάται. Με την εύρεση του Ιωδίου που έχει απομείνει στο διάλυμα, προσδιορίζεται το πόσο Ιώδιο έχει προσροφηθεί από την ποσότητα του ενεργού άνθρακα που χρησιμοποιείται. Αυτός ο αριθμός συνήθως εκφράζεται σε χιλιοστόγραμμα Ιωδίου που προσροφάται ανά γραμμάριο ενεργού άνθρακα όπως απεικονίζεται στην Εικόνα 1.2.7. Ένας αριθμός Ιωδίων 900 mg/g για ένα ενεργό άνθρακα είναι αρκετά ικανοποιητικός. Η τυποποιημένη μέθοδος δοκιμής για τον αριθμό αυτό είναι η ASTM4607 [21].



**Εικόνα 1.2.7.** Αριθμός προσρόφησης Ιωδίων σε ενεργό άνθρακα συναρτήσει του χρόνου[23].

Μερικές πληροφορίες σχετικά με τα δεδομένα χαρακτηριστικά και εφαρμογές των εμπορικών ενεργών ανθράκων και ανθρακούχων μοριακών κοσκίνων παρατίθενται στους Πίνακες 1.2.1, 1.2.2 και 1.2.3.

	Ενεργός άνθρακας μικρών πόρων	Ενεργός άνθρακας μεσαίων πόρων	Ενεργός άνθρακας διευρυμένων πόρων	Ενεργός οπτάνθρακ ας	Ανθρακούχ α μοριακά κόσκινα
Τυπικές εφαρμογές	Καθαρισμός καυσαερίων και αέρα, προσρόφηση, χαμηλής θερμοκρασίας βρασμού, υδρ/κων	Ανάκτηση και προσρόφηση, μεσαίας θερ/σίας βρασμού, υδρ/κων	Ανάκτηση και προσρόφηση, υψηλής θερ/σίας βρασμού, υδρ/κων	Προσρόφη ση διοξινών και φουρανίων Αφαίρεση NOX και SO2	Ανάκτηση O2 και N2 από τον αέρα και CH4 από βιοαέριο
Φαινόμενη πυκνότητα kg/m <sup>3</sup> *	800	700	600	900	1000
Πραγματική πυκνότητα kg/m <sup>3</sup>	2100–2200	2100–2200	2100–2200	1900	2100
Ειδική επιφάνεια m <sup>2</sup> /g	1000–1200	1200–1400	1000–1500	< 400	< 100
Ειδική θερμοχωρητικό τητα J/kgK	850	850	850	850	850

**Πίνακας 1.2.1** Αέριος φάσης εφαρμογές και τυπικά δεδομένα για προσροφητικά βασισμένα στον άνθρακα \* Για ενεργό άνθρακα σε σκόνη, εφαρμόζεται μόνο με περιορισμούς) [20].



Τυπικές εφαρμογές	Ενεργός άνθρακας μικρών πόρων	Ενεργός άνθρακας μεσαίων πόρων	Ενεργός άνθρακας διευρυμένων πόρων	Ενεργός οπτάνθρακας
		Αποχλωρίωση, αφαίρεση μικρορύπων, ανάκτηση χρυσού, αφαίρεση καφεΐνης	Καθαρισμός πόσιμου νερού και λυμάτων	Αποχλωρίωση καθαρισμός λυμάτων
Φαινομενική πυκνότητα kg/m <sup>3</sup> *	800	700	600	900
Πραγματική πυκνότητα kg/m <sup>3</sup>	2100–2200	2100–2200	2100–2200	1900
Ειδική επιφάνεια m <sup>2</sup> /g	800–1200	800–1300	800–1400	< 400
Ειδική θερμοχωρητικότητα J/kgK	850	850	850	850

**Πίνακας 1.2.2** Υγρή φάση εφαρμογές και τυπικά δεδομένα για προσοφητικά με βάση τον άνθρακα (\*για ενεργό άνθρακα σε σκόνη, εφαρμόζεται μόνο με περιορισμούς) [20].

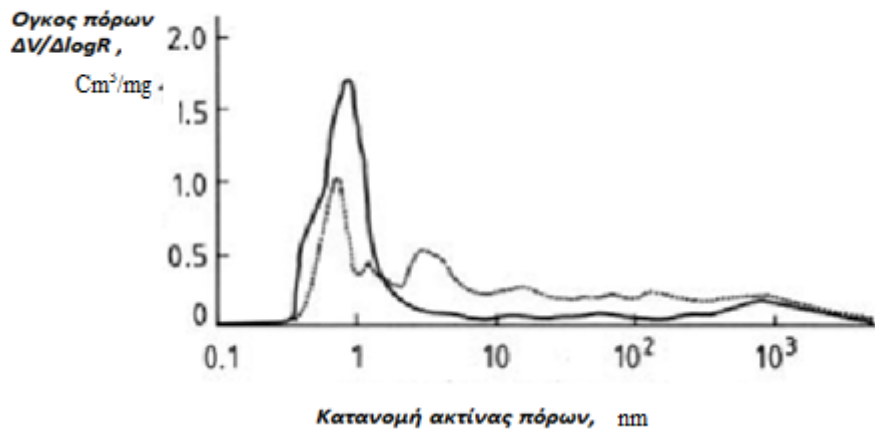
Τυπικές εφαρμογές	Ενεργός άνθρακας μικρών πόρων	Ενεργός άνθρακας μεσαίων και διευρυμένων πόρων
		Καταλύτης για χημικές αντιδράσεις
Φαινόμενη πυκνότητα kg/m <sup>3</sup> *	800	600-700
Πραγματική πυκνότητα kg/m <sup>3</sup>	2100–2200	2100–2200
Ειδική επιφάνεια, m <sup>2</sup> /g	1000–1200	1000–1500
Ειδική θερμοχωρητικότητα, J/kgK	850	850

**Πίνακας 1.2.3.** Εφαρμογές και χαρακτηριστικά ενεργού άνθρακα στην κατάλυση (\*για ενεργό άνθρακα σε σκόνη, εφαρμόζεται μόνο με περιορισμούς) [20].

### 1.1.3. Προσοφητικές ιδιότητες ενεργού άνθρακα

Οι ιδιότητες προσρόφησης του ενεργού άνθρακα [20] εξαρτώνται κατά κύριο λόγο από την εσωτερική του επιφάνεια, η οποία στα εμπορικά προϊόντα είναι 500-1500 m<sup>2</sup>/ g. Για να πραγματοποιηθεί χρήση της εσωτερικής επιφάνειας η οποία παρέχεται από τα τοιχώματα των πόρων, είναι σημαντική η προσβασιμότητα της επιφάνειας αυτής, δηλαδή, η γνώση του μεγέθους των πόρων της και η κατανομή μεγέθους τους σε αυτή. Αυτό προσδιορίζεται

με διάφορες μεθόδους, ως επί το πλείστον από τις ισόθερμες προσρόφησης αζώτου, και παρουσιάζεται με την μορφή αναπόσπαστων ή διαφορετικών διανομών καμπύλων. Μία τέτοια καμπύλη απεικονίζεται στην Εικόνα 1.3.1. Πριν οριστεί η έννοια της προσρόφησης καθίσταται αναγκαίο να οριστεί ο όρος επιφανειακό / διαχωριστικό στρώμα. "η περιοχή του χώρου η οποία περιλαμβάνει και εφάπτεται με το όριο φάσης εντός του οποίου οι ιδιότητες της ύλης είναι σημαντικά διαφορετικές από τις τιμές στις παρακείμενες φαινόμενες φάσεις ονομάζεται διαχωριστική επιφάνεια". Όπως παρουσιάζεται στην Εικόνα 1.3.2. το επιφανειακό στρώμα και η διαχωριστική επιφάνεια, περιλαμβάνουν διαφορετικούς χώρους.



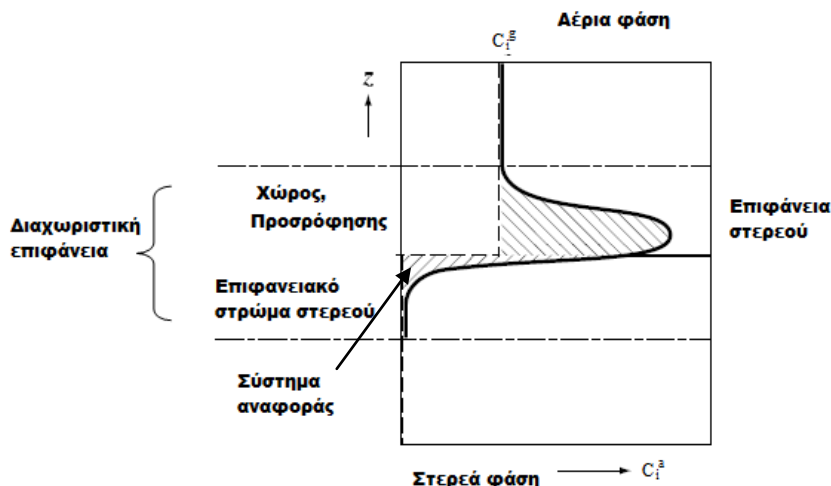
**Εικόνα 1.3.1.** Κατανομή διανομής πόρων σε διάφορους ενεργούς άνθρακες -Αέρια φάσης εφαρμογές ( στενοί πόροι)

... Υγρής φάσης εφαρμογές (ευρείς πόροι) [20]

Ο όρος «προσρόφηση» αναφέρεται στη συσσώρευση αερίων ή διαλυμένων συστατικών στο επιφανειακό στρώμα στερεών, γνωστά ως προσροφητικά [20]. Τα τελευταία στην επιφάνεια τους έχουν άνθρακες "Ενεργών τύπων», στους οποίους οι ελκτικές δυνάμεις μεταξύ των γειτονικών ατόμων δεν είναι πλήρως κορεσμένες και έτσι λαμβάνει χώρα προσρόφηση ξένων μορίων.

Σύμφωνα με τον ορισμό που έχει δοθεί σε άλλες δημοσιεύσεις[22] "προσρόφηση είναι ο εμπλουτισμός (θετική προσρόφηση) ή η εξάντληση (αρνητική προσρόφηση) μίας η περισσοτέρων συστατικών σε ένα διαχωριστικό ή επιφανειακό στρώμα". Η απόφαση για το κατά πόσο η κατανομή ενός συστατικού στο χώρο προσρόφησης αποτελεί εξάντληση ή εμπλουτισμό εξαρτάται από την επιλογή του συστήματος αναφοράς. Όταν η προσρόφηση στο επιφανειακό στρώμα συμβαίνει μεταξύ μίας υγρής και μίας στερεής φάσης, το στερεό συνήθως ονομάζεται προσροφητής. Για αέριας ή υγρής φάσης επιφάνειες, σε ορισμένες περιπτώσεις, είναι χρήσιμο να ονομάζουμε το υγρό προσροφητή [22] Εάν τα μόρια της προσροφημένης φάσης συνδέονται με τα μόρια της στερεάς επιφάνειας, που ονομάζονται προσροφητές, με ασθενείς ηλεκτρομαγνητικές δυνάμεις, το φαινόμενο χαρακτηρίζεται ως φυσική προσρόφηση, ενώ αν συνδέονται με χημικό δεσμό χαρακτηρίζεται ως χημική προσρόφηση. Όταν δύο φάσεις έρχονται σε επαφή, η σύνθεση της μίας ή και των δύο εντός του φαινόμενου όγκου ίσως αλλάξει εξαιτίας του διαχωρισμού δύο ή περισσοτέρων συστατικών των εν ανάμιξη φάσεων. "Η μεταφορά ενός στοιχείου από τη μία φάση στην άλλη ονομάζεται απορρόφηση [22]". Κατά την απορρόφηση η δομή του απορροφητή και της χημικής φύσης της ουσίας που πρόκειται να προσροφηθεί μπορεί να τροποποιηθεί. Καθίσταται πολλές φορές δύσκολο να διακριθούν σε πειραματικές συνθήκες οι παραπάνω έννοιες και αυτός είναι ο λόγος για τον οποίο χρησιμοποιείται η έννοια της εισρόφησης ιδίως σε περιπτώσεις που τα παραπάνω φαινόμενα λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα. Η

έννοια της προσρόφησης πολλές φορές χρησιμοποιείται προκειμένου να περιγραφεί η διαδικασία κατά την οποία τα μόρια της προσροφημένης ουσίας συσσωρεύονται στο διαχωριστικό στρώμα. Στην περίπτωση αυτή το αντίστροφο της προσρόφησης ονομάζεται εκρόφηση [22]. Ανάλογα με την ένταση της διάδρασης μεταξύ του προσροφητικού και του στοιχείου προσρόφησης, απελευθερώνεται ενθαλπία προσρόφησης 5-65 kJ /mol . Στην κατάσταση ισορροπίας, με την αύξηση της θερμοκρασίας η ποσότητα της ύλης που έχει προσροφηθεί μειώνεται. Στην αέρια φάση η επίδραση της θερμοκρασίας στην ικανότητα προσρόφησης είναι μεγαλύτερη από ό,τι στην υγρή φάση.



**Εικόνα 1.3.2** Σχηματική αναπαράσταση του προφίλ της συγκέντρωσης συναρτήσει μία απόστασης ( z ) κάθετη στο σύνορο της φάσης.[22].

Η ικανότητα προσρόφησης ενός προσροφητικού για ένα συγκεκριμένο στοιχείο συνήθως εκπροσωπείται ως μία συνάρτηση της συγκέντρωσης του αερίου (ή υγρού) C για την κατάσταση ισορροπίας σε σταθερή θερμοκρασία, γνωστή ως ισόθερμη προσρόφησης.

$$x = f(C) T.$$

“Η ισόθερμη προσρόφησης είναι η σχέση μεταξύ της ποσότητας που προσροφάται σε ένα προσροφητή με τη μερική πίεση της στην αέρια φάση ή τη συγκέντρωση αυτής στο προσροφητικό. συνθήκες ισορροπίας [22].” Υπάρχει μια ποικιλία προσεγγίσεων που προέρχονται από διαφορετικές παραδοχές των μοντέλων για την ποσοτική περιγραφή των ισόθερμων προσρόφησης. Η ισόθερμη Langmuir [20,**Σφάλμα! Το αρχείο προέλευσης της αναφοράς δεν βρέθηκε.**] βασίζεται στην παραδοχή της ιδανικής μονοστρωματικής προσρόφησης. Κατά την μονοστρωματική προσρόφηση όλα τα προσροφημένα μόρια βρίσκονται σε επαφή με το επιφανειακό στρώμα του προσροφητικού. Ωστόσο, η βασική παραδοχή, για μία ομοιογενής δομής επιφάνεια δεν είναι εφαρμόσιμη σε προσροφητικά των οποίων η δομή χαρακτηρίζεται από ενεργά μέρη με πολύ διαφορετικούς ενεργειακούς δεσμούς. Η θεωρητική ισόθερμη καμπύλη του μοντέλου Langmuir αφορά μονοστρωματική προσρόφηση και έχει ως ακολούθως:

$$q = \frac{x}{m} = \frac{q_m \cdot \beta \cdot C_e}{1 + \beta \cdot C_e}$$

όπου,

- ✓  $q_m$  (gr/gr): εμπειρική σταθερά που αντιστοιχεί στην μέγιστη δυνατή συγκέντρωση προσροφημένης ουσίας (ικανότητα προσρόφησης)
- ✓  $\beta$  : εμπειρική σταθερά (Nm<sup>3</sup> /gr) (σχετίζεται με την ενθαλπία της προσρόφησης)
- ✓  $C_e$  : συγκέντρωση (ισορροπίας) της ουσίας στο διάλυμα (gr/Nm<sup>3</sup>)

Η ανωτέρω μπορεί εναλλακτικά να γραφεί στην ακόλουθη μορφή που προσφέρεται καλύτερα για γραφικό υπολογισμό των παραμέτρων  $q_m$  και  $\beta$ :

$$\frac{C_e}{q} = \frac{1}{\beta * q_m} + \frac{1}{q_m} * C_e$$

Στην ανωτέρω εξίσωση, η ισόθερμη έχει λάβει την γενική μορφή της γραμμικής συσχέτισης

$$Y = \alpha_0 + \alpha_1 * X,$$

όπου η εξαρτημένη μεταβλητή  $Y$  ισούται με  $C/q$ , η δε ανεξάρτητη μεταβλητή  $X$  με  $C_e$ . Με υπολογισμό της εξίσωσης γραμμικής παλινδρόμησης, ο συντελεστής  $\alpha_0$  (που αποτελεί την τομή της εξίσωσης με τον άξονα  $Y$ ) θα είναι ίσος με  $(1/\beta * q_m)$ , ενώ ο συντελεστής  $\alpha_1$  (που αποτελεί την κλίση της ευθείας ελαχίστων τετραγώνων) θα είναι ίσος με  $(1/q_m)$ . Η ισόθερμη του Langmuir [16] βασίζεται στις εξής δυο παραδοχές:

1. Στην επιφάνεια του στερεού προσροφητή υπάρχει ένας συγκεκριμένος αριθμός θέσεων προσρόφησης, οι οποίες είναι ενεργειακά ακριβώς ίδιες.
2. Η προσρόφηση είναι αντιστρεπτή διαδικασία και μάλιστα το φαινόμενο ευρίσκεται σε κατάσταση ισορροπίας όταν ο ρυθμός προσρόφησης γίνει ίσος με τον ρυθμό εκρόφησης. Ο ρυθμός του φαινομένου είναι ανάλογος της διαφοράς συγκέντρωσης μεταξύ της εν διαλύσει ουσίας και αυτής που έχει προσροφηθεί. Όταν αυτή η διαφορά γίνει μηδέν, το φαινόμενο της προσρόφησης έχει περατωθεί και έχει επιτευχθεί ισορροπία.

Τονίζεται ότι τυχόν συμφωνία πειραματικών δεδομένων με την ισόθερμη του Langmuir [19] δεν σημαίνει απαραίτητα ότι αυτές οι δυο υποθέσεις δεν έχουν παραβιασθεί, διότι ενδέχεται οι διεργασίες που τις παραβιάζουν να έχουν αντίθετα αποτελέσματα ώστε η μια να αναιρεί την άλλη.

Οι ισόθερμες επιπλέον λαμβάνουν υπόψη πολυστρωματικές προσροφήσεις. Κατά την πολυστρωματική, προσρόφηση στο χώρο προσρόφησης φιλοξενούνται, περισσότερες από μία στρώσεις μορίων που δεν βρίσκονται απαραίτητα σε επαφή με την διαχωριστική επιφάνεια. Σε τέτοιες περιπτώσεις, χρησιμοποιείται η εμπειρική ισόθερμη Freundlich [19]. Σύμφωνα με την ισόθερμη Freundlich, η λογαριθμική προσροφητική ικανότητα αυξάνεται γραμμικά με τη μερική πίεση του συστατικού που πρόκειται να προσροφηθεί. Το εμπειρικό μοντέλο του Freundlich για προσρόφηση σε πολλά μοριακά στρώματα έχει ως ακολούθως

$$q = \frac{x}{m} = k * C_e^{1/n}$$

όπου,

- ✓  $q$  : συγκέντρωση προσροφημένης ουσίας (σε gr/gr) . εκφράζεται ως πηλίκο της μάζας της ουσίας που έχει προσροφηθεί  $x$ , προς τη μάζα του στερεού προσροφητή  $m$
- ✓  $C_e$  : συγκέντρωση ισορροπίας (δηλαδή μετά την ολοκλήρωση της προσρόφησης) της ουσίας στο διάλυμα (σε gr/Nm<sup>3</sup>)
- ✓  $K, n$ : σταθερές

Οι σταθερές υπολογίζονται με βάση συγκεκριμένα δεδομένα για διαφορετικά διαλύματα και θερμοκρασίες. Για τον γραφικό υπολογισμό τους, χρησιμοποιείται η ακόλουθη λογαριθμική μορφή της ισόθερμης Freundlich [19]:

$$\log \frac{x}{m} = \log 10k + \frac{1}{n} \log C_e$$

Στην ανωτέρω εξίσωση, η ισόθερμη του Freundlich έχει λάβει την γενική μορφή της γραμμικής συσχέτισης

$$Y = \alpha_0 + \alpha_1 * X$$

Όπου,

- ✓ η εξαρτημένη μεταβλητή  $Y = \log 10q$ ,

✓ η δε ανεξάρτητη μεταβλητή  $X = \log_{10} C_e$ .

Με υπολογισμό της εξίσωσης γραμμικής παλινδρόμησης,

✓ ο συντελεστής  $\alpha_0 = \log_{10} K$  (που αποτελεί την τομή της εξίσωσης με τον άξονα Y)

✓ ο συντελεστής  $\alpha_1 = \frac{1}{n}$  (που αποτελεί την κλίση της ευθείας ελάχιστων τετραγώνων).

Στην υγρή φάση, η εμπειρική ισόθερμη Freundlich [19] είναι ένα πολύ χρήσιμο εργαλείο, καθώς η θέση και κλίση των ισόθερμων αυτών επιτρέπει να εξαχθούν συμπεράσματα σχετικά με τις ιδιότητες του άνθρακα σε πρακτικές εφαρμογές.

Ωστόσο, τα προσροφητικά του εμπορίου δεν έχουν λεία επιφάνεια, αλλά είναι εξαιρετικά πορώδη στερεά με πολύ ακανόνιστη και τραχεία εσωτερική επιφάνεια. Το γεγονός αυτό έχει ληφθεί υπόψη από το δυναμικό της θεωρίας, που αποτελεί τη βάση της Dubinin ισόθερμης [14]. Η συγκεκριμένη περιγράφει το λογάριθμο του προσροφημένου όγκου V, που καθορίζεται μέσω της πυκνότητας της υγρής φάσης του στοιχείου που προσροφάται ως συνάρτηση του σχετικού κορεσμού  $(\log P / P_s)^n$ . Με εκθέτη  $n = 1$  η εξίσωση αυτή ισχύει για κάποιους άνθρακες με διευρυμένους πόρους, ενώ με εκθέτη  $n = 2$  για μια ποικιλία ενεργών ανθράκων και ανθρακούχων μοριακών κοσκίνων (CMS).

Οι πόροι μπορούν να γεμίζουν, σε θερμοκρασίες προσρόφησης κάτω από την κρίσιμη θερμοκρασία του στοιχείου που πρόκειται να προσροφηθεί. Το φαινόμενο αυτό είναι γνωστό ως *τριχοειδής συμπίκνωση* και ενισχύει την ικανότητα προσρόφησης του προσροφητικού. Υποθέτοντας κυλινδρικούς πόρους, η τριχοειδής συμπίκνωση μπορεί να περιγραφεί ποσοτικά με τη βοήθεια της εξίσωσης Kelvin. *“Ο βαθμός πλήρωσης των πόρων είναι αντιστρόφως ανάλογος με την ακτίνα πόρων”*.

Συχνά, χρησιμοποιούνται συγκεκριμένες ουσίες, όπως φαινόλες, ιώδιο, αλκυλοβενζολοσουλφονικό οξύ, ή μπλε μεθυλένιο για τον χαρακτηρισμό των προσροφητικών ιδιοτήτων του ενεργού άνθρακα. Για τις εμπορικές διαδικασίες προσρόφησης τόσο η τιμή ισορροπίας, όσο και ο ρυθμός με τον οποίο επιτυγχάνεται (κινητική προσρόφησης) είναι καθοριστικής σημασίας. Η κινητική προσρόφησης καθορίζεται από την ακόλουθη σειρά μεμονωμένων βημάτων:

- Μεταφορά των μορίων στην εξωτερική επιφάνεια του προσροφητικού
- Διάχυση στο οριακό στρώμα
- Διάδοση στο σωματίδιο
- Πραγματικό βήμα προσρόφησης

Η κινητική προσρόφησης σε υγρή φάση εφαρμογές έχει πολύ βραδύτερο ρυθμό από ό,τι στην αέρια φάση. Επομένως ο προσροφητικός σχεδιασμός είναι διαφορετικός σε εφαρμογές υγρής και αέριας φάσης. Στον Πίνακα 1.3.1 απεικονίζονται οι παράμετροι προσρόφησης για εφαρμογές καθαρισμού νερού και αερίου.

Παράμετροι	Καθαρισμός αερίων	Καθαρισμός νερού
Μέγεθος σωματιδίων άνθρακα (mm)	3-5	0.5-2.5
Βάθος προσροφητικής κλίνης (m)	0.5-1.5	2-15
Ζώνη μεταφοράς μάζας (m)	0.05-0.3	0.5-5
Επιφανειακή ταχύτητα (Cm/s)	10-50	0.03-0.4*
Χρόνος παραμονής (s)	1-15	1800-7200*

**Πίνακας 1.3.1.** Καθορισμός συνθηκών προσρόφησης νερού και αέρα σε ενεργό άνθρακα με σκοπό τον καθαρισμό [21].

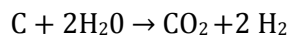
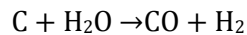
#### 1.1.4. Μηχανικές Ιδιότητες ενεργού άνθρακα

Η λεπτότητα αλέσματος του άνθρακα σε σκόνη, επηρεάζει τις ιδιότητες διήθησης. Για την πλήρωση υψηλού πύργου προσρόφησης για παράδειγμα ή για οποιαδήποτε άλλη στατική φόρτιση, οι κόκκοι ή τα σφαιρίδια πρέπει να είναι ανθεκτικά στη θραύση. Για τις διαδικασίες μεταφοράς, η αντοχή στην τριβή, είναι πολύ σημαντική. Πρέπει επίσης να ληφθεί μέριμνα ώστε οι θερμικές και χημικές ιδιότητες, να είναι επαρκείς για να υφίστανται οποιεσδήποτε διακυμάνσεις θερμοκρασίας ή επιθετικά περιβάλλοντα, όπως είναι οι οξειδωτικές ατμόσφαιρες.

#### 1.1.5. Μέθοδοι ενεργοποίησης άνθρακα

Ο ενεργός άνθρακας κατασκευάζεται από ανθρακούχες πρώτες ύλες όπως είναι ο ξυλάνθρακας, η τύρφη, λιγνίτης, ο ασφαλτούχος άνθρακας, κέλυφος καρύδας κ.α. αυτά τα υλικά ενεργοποιούνται χρησιμοποιώντας μία από τις παρακάτω διακριτές μεθόδους.

- I. Ενεργοποίηση αερίου [29]: η πρώτη ύλη αρχικά απανθρακώνεται και στην συνέχεια υποβάλλεται σε οξειδωτική δράση μέσω ενός ρεύματος αερίου όπως ο ατμός, το διοξείδιο του άνθρακα, ο αέρας ή ένα μίγμα αυτών. Η θερμοκρασία ενεργοποίησης κυμαίνεται από 700 °C έως 1100 °C. Στην προκύπτουσα νερού-αερίου αντίδραση ο άνθρακας απεραώνεται και παράγεται η πορώδης επιφάνεια του.[15]

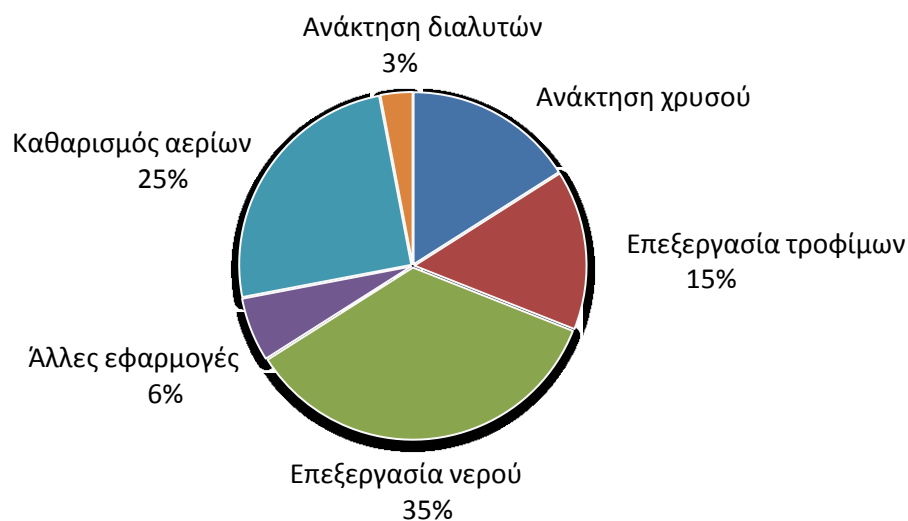


- II. Χημική ενεργοποίηση [29]: το ανθρακούχο υλικό αρχικά αναμιγνύεται με οξειδωτικά υλικά και στη συνέχεια θερμαίνεται σε θερμοκρασίες 400-800 °C. Ο παράγων ενεργοποίησης, χλωριούχο ψευδάργυρο, φωσφορικό οξύ, θειικό οξύ, ρέει προς τα έξω και ανακτάται

## 2. Εφαρμογές ενεργού άνθρακα

### 2.1. Ποσοστιαία κατανομή των εφαρμογών των ενεργών ανθράκων

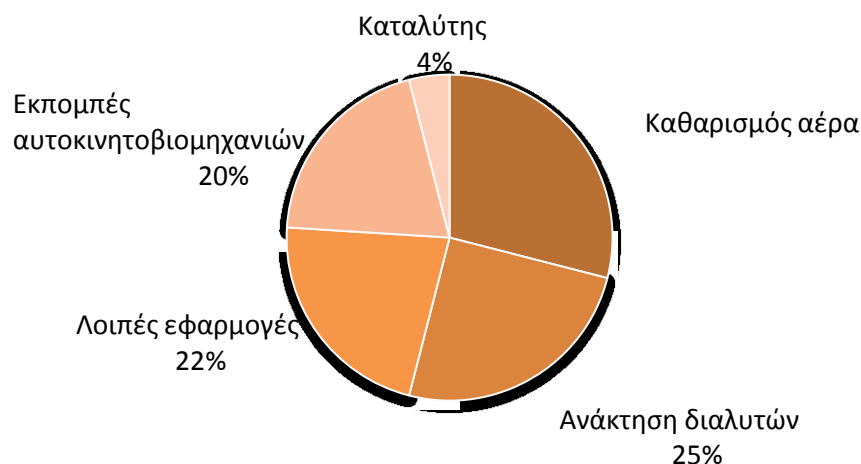
Το φάσμα των εφαρμογών με ανθρακούχα προσροφητικά είναι πολύ μεγάλο. Οι κύριες εφαρμογές τους απαντώνται στην επεξεργασία νερού, τον καθαρισμό αερίων, την επεξεργασία τροφίμων, την ανάκτηση χρυσού, και την ανάκτηση διαλυτών. Στην Εικόνα 2.1 απεικονίζεται η ποσοστιαία συνεισφορά του ενεργού άνθρακα στις κύριες εφαρμογές του.



**Εικόνα 2.1.** Εφαρμογές αέριας και υγρής φάσης ανθρακούχων προσροφητικών [20].

#### 2.1.1. Αέριας φάσης εφαρμογές ενεργού άνθρακα

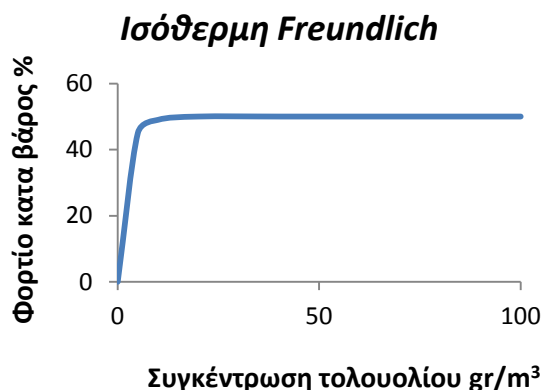
Η πλειοψηφία των εφαρμογών του ενεργού άνθρακα σε αέρια και ατμούς, είναι η διαδικασία καθαρισμού αερίων, ο καθαρισμός του αέρα, η κατάλυση των καυσαερίων, η ανάκτηση διαλυτών, καθώς και ο έλεγχος εκπομπών των αυτοκινητοβιομηχανιών όπως φαίνεται στην Εικόνα 2.1.1.



**Εικόνα 2.1.1** Εφαρμογές ανθρακούχων προσροφητικών για αέριας φάσης εφαρμογές [20]

### 2.1.2. Ανάκτηση αέριων διαλυτών

Ο ενεργός άνθρακας μπορεί να χρησιμοποιηθεί επωφελώς για την απομάκρυνση των οργανικών ατμών από τα αέρια και έχει καλή απόδοση ακόμη και σε πολύ χαμηλές μερικές πιέσεις. Αυτό μπορεί να συναχθεί από τη γραμμική προσρόφηση Freundlich που απεικονίζεται στην Εικόνα 2.1.2.



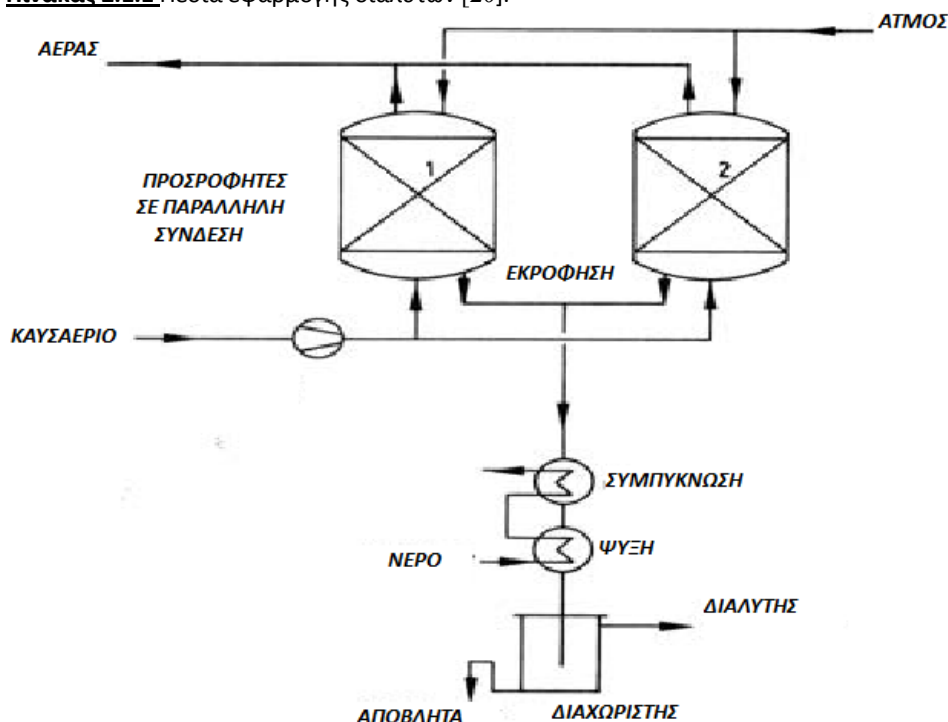
**Εικόνα 2.1.2.** Γραμμική προσρόφηση τολουολίου[20]..

Για παράδειγμα, ο ενεργός άνθρακας σε μορφή σφαιριδίων, είναι σε θέση να καταλάβει περίπου το 18% της μάζας του τολουολίου από ένα ρεύμα αέρα που περιέχει  $0,11 \text{ gr/m}^3$  τολουόλιο. Αυτή η ικανότητα του να συγκεντρώνει ουσίες είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για την παραγωγή εξαιρετικά καθαρών αερίων, καθώς και για την προστασία του περιβάλλοντος. Αναμένεται αποτελεσματικότητα  $> 90\%$  όταν χρησιμοποιείται ενεργός άνθρακας για την ανάκτηση διαλυτών, των οποίων οι συγκεντρώσεις κυμαίνονται μεταξύ  $1$  και  $20 \text{ gr/m}^3$ . Το κόστος αναγέννησης, είτε με ατμό, θερμό αέριο ή ηλεκτρική θέρμανση, είναι συνήθως μικρό σε σύγκριση με την αξία των ανακτηθέντων διαλυτών. Άλλωστε ο ενεργός άνθρακας διατηρεί την αποτελεσματικότητά του για μεγάλο χρονικό διάστημα, εάν η αναγέννηση γίνει σε αρκετά υψηλή θερμοκρασία. Ορισμένα πεδία εφαρμογής της ανάκτησης διαλυτών δίνονται στον Πίνακα 2.1.1.



Βιομηχανία	Τυπικοί διαλύτες
Πλαστική μεμβράνη	Αιθέρας, ακετόνη, μεθυλ-αιθυλ-κετόνη, αλκοόλες, χλωριούχο μεθυλένιο, κυκλοεξανόνη, τετραϋδροφουράνιο
Απολύμανση μετάλλων	Τριχλωροαιθένιο, τετραχλωροαιθάνιο, τετραχλωροαιθένιο,
Καουτσούκ	Βενζίνη, τολουόλιο,
Βισκόζ και ρεγιόν	Διθειάνθρακας
Στεγνό καθάρισμα	Τετραχλωροαιθένιο, φθοροχλωριούχοι υδρογονάνθρακες
Συνθετικό δέρμα και ίνες	Ακετόνη, εξάνιο, αλκοόλη, τολουόλιο, εστέρες, διμεθυλοφορμαμίδιο,
Συγκολλητικά	Εξάνιο, τολουόλιο

**Πίνακας 2.1.1** Πεδία εφαρμογής διαλυτών [20].



**Εικόνα 2.1.3** Μονάδα ανάκτησης διαλυτών με χρήση ενεργού άνθρακα [24].

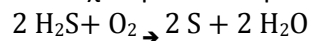
Στη βιομηχανία, η ανάκτηση διαλυτών γίνεται σε κάθετους ή οριζόντιους απορροφητές και με παράλληλη σύνδεση αυτών, επιτυγχάνεται συνεχής λειτουργία (μετάβαση από τον ένα στον άλλο) [24] όπως παρουσιάζεται στην Εικόνα 2.1.3. Η ροή του αερίου είναι συνήθως ανοδικής κατεύθυνσης, ενώ η εκρόφηση με ζεστό ατμό γίνεται προς την αντίθετη κατεύθυνση. Συνήθως, οι απορροφητές χρησιμοποιούνται σε κλίνη πάχους 0,8 - 2 μ. Μια πιο πρόσφατη ανάπτυξη είναι η χρήση αντιδραστήρων ρευστοποιημένης κλίνης με λεπτό κοκκώδες ενεργό άνθρακα. Μια άλλη εξέλιξη είναι η χρήση ινών ενεργού άνθρακα. Σε αυτή την περίπτωση η ανάκτηση διαλυτών περιγράφεται από τα εξής στάδια

1. Προσρόφηση

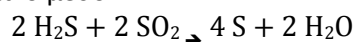
Ο διαλύτης που διοχετεύεται από την παραγωγική διαδικασία σε πτητική μορφή προσροφάται από τους υποδοχείς παρακράτησης και διοχετεύεται στη μονάδα ανάκτησης. Το μίγμα αυτό φιλτράρεται και ο διαλύτης προσροφάται από ενεργό άνθρακα. Ο καθαρός πλέον αέρας διοχετεύεται στην ατμόσφαιρα. Η σύνθεση του διοχετευόμενου στην ατμόσφαιρα αέρα παρακολουθείται συνεχώς από αναλυτή FID, που καταμετρά τη συνολική ποσότητα του ενεργού άνθρακα.



Πολλές διεργασίες καθαρισμού αερίων, όπως για παράδειγμα η παραγωγή καθαρών αερίων στην χημική βιομηχανία, η απομάκρυνση του πετρελαίου από πεπιεσμένο αέρα, καθώς και ο καθαρισμός αέριων αποβλήτων χρησιμοποιούν ενεργό άνθρακα. Μικρά ίχνη των ανεπιθύμητων αερίων ή ατμών προσροφώνται στον ενεργό άνθρακα, ο οποίος συχνά είναι ειδικά εμποτισμένος για καλύτερη απόδοση. Σε αυτή την περίπτωση είναι αδύνατο να πραγματοποιηθεί αναγέννηση για την ανάκτηση των υλικών που έχουν προσροφηθεί. Ο ενεργός άνθρακας χρησιμοποιείται επίσης για να αφαιρέσει ρητίνη και άλλους υδρογονάνθρακες από τα αέρια πριν από τη διοχέτευση τους σε καταλύτες [26]. Επιπλέον μικρές ποσότητες υδρόθειου  $H_2S$ , μπορεί να μετατρέπονται σε στοιχειακό θείο, παρουσία οξυγόνου μέσω ενεργού άνθρακα που έχει εμποτιστεί με Ιωδιούχο Κάλιο, ΙΚ [20]



Η αντίδραση αυτή χρησιμοποιείται στη βιομηχανία για τον καθαρισμό αέριων αποβλήτων [27,28]. Αν αυτό συμβαίνει σε συνδυασμό με την ανάκτηση διθειάνθρακα<sup>3</sup> τότε η διαδικασία αυτή ονομάζεται Sulfosorbon [28]. Η διαδικασία Sulfren [28] χρησιμοποιεί το διοξείδιο του θείου ως οξειδωτικό μέσο:

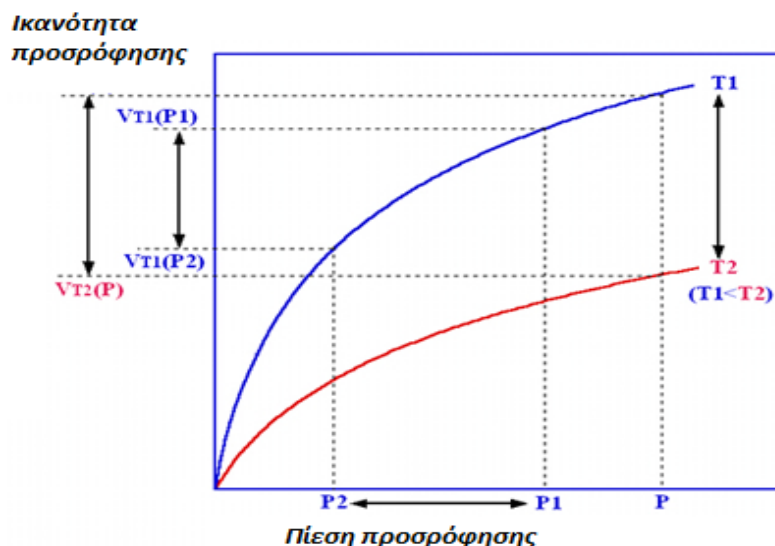


Ενώσεις του θείου, όπως διθειάνθρακας, σουλφίδιο καρβονύλιων, και οργανικές θειόλες αφαιρούνται από το υγρό, που περιέχει αέρια με περίσσεια οξυγόνου σε υψηλή θερμοκρασία, με αλκαλικό άνθρακα [28]. Αυτή είναι η Desorex διαδικασία. Η ουσία προσρόφησης υδρολύεται και οξειδώνεται σε θειικό άλας, το οποίο μπορεί να ξεπλυθεί.

#### 2.1.4. Διαχωρισμός αερίων

Το 1960 χτίστηκαν τα πρώτα συστήματα **Προσρόφησης υπό πίεση (PSA)** [24] για εγκαταστάσεις ξήρανσης, καθαρισμού και διαχωρισμού αερίων. Πρόκειται για μια τεχνολογία που χρησιμοποιείται για να διαχωρίζει κάποια είδη αερίου από ένα μίγμα αυτών, υπό πίεση. Λειτουργεί σε μία περιοχή κοντά στις θερμοκρασίες περιβάλλοντος και έτσι διαφέρει από τις κρυογονικές τεχνολογίες του διαχωρισμού αερίων. Τα προσροφητικά υλικά που χρησιμοποιούνται προσροφούν τα διάφορα είδη αερίου σε υψηλή πίεση. Η διαδικασία στη συνέχεια ταλαντεύεται σε χαμηλή πίεση για να ακολουθήσει εκρόφηση. Όλες οι διαδικασίες του PSA έχουν το κοινό χαρακτηριστικό ότι η προσρόφηση λειτουργεί σε υψηλότερη ολική πίεση από την εκρόφηση όπως παρουσιάζεται στην εικόνα 2.1.5.

<sup>3</sup> Παρασκευάζεται με διοχέτευση ατμών θείου πάνω από πυρωμένα ξυλοκάρβουνα, στους 8000 - 9000C. Είναι πολύ καλός διαλύτης του θείου, του φωσφόρου, και άλλων.

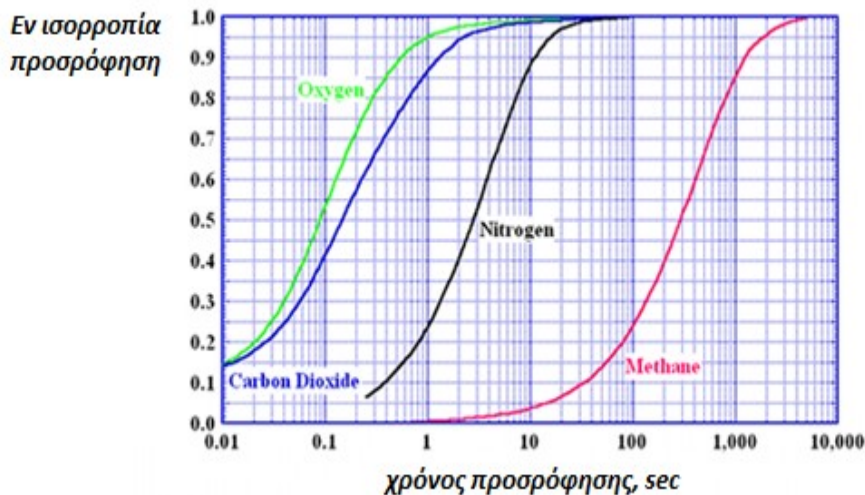


**Εικόνα 2.1.5.** Διαγραμματική αναπαράσταση κύκλου προσρόφησης- εκρόφησης με πτώση μεταβολή της πίεσης[23].

Στην πλειονότητα των διαδικασιών, η πίεση προσρόφησης είναι σημαντικά υψηλότερη από την ατμοσφαιρική πίεση. Ο κύκλος προσρόφησης υπό πίεση αποτελείται από τα ακόλουθα βήματα:

1. Προσρόφηση σε υψηλή πίεση
2. Εκρόφηση με μείωση της πίεσης
3. Έκπλυση με αέριο προϊόν
4. Συσσώρευση πίεσης με ακατέργαστο αέριο ή αέριο προϊόν στην πίεση προσρόφησης

Ο χρόνος που μεσολαβεί μεταξύ αυτών των μεμονωμένων βημάτων είναι αρκετά μικρός (30s για λίγα λεπτά) και εξαρτάται από τη διαδικασία διαχωρισμού. Διάφοροι τύποι των αερίων του προϊόντος μπορεί να λαμβάνονται κατά τη διάρκεια της προσρόφησης ή εκρόφησης. Κάποια από αυτά παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.1.3. Για τον διαχωρισμό αερίου, χρησιμοποιούνται κυρίως ανθρακούχα μοριακά κόσκινα ή άνθρακες με εξαιρετικά λεπτούς πόρους. Από ένα μίγμα  $H_2$ , CO και  $CH_4$ , είναι δυνατόν να παραχθεί υψηλής καθαρότητας  $H_2$  με προσρόφηση του CO και  $CH_4$  υπό πίεση 1,5 - 4,0 MPa. Αν τότε το καθαρό υδρογόνο περάσει στην αντίθετη κατεύθυνση σε χαμηλότερη πίεση (0,2 - 0,5 MPa), τότε οι προσροφημένες ουσίες και πάλι εκροφούνται. Στην εικόνα 2.1.6 παρουσιάζονται οι διάφορες ταχύτητες προσρόφησης για διάφορα αέρια κατά τη διαδικασία του διαχωρισμού τους.



**Εικόνα 2.1.6.** Ταχύτητες προσρόφησης για διάφορα αέρια κατά τη διαδικασία του διαχωρισμού τους σε μονάδες PSA [23].

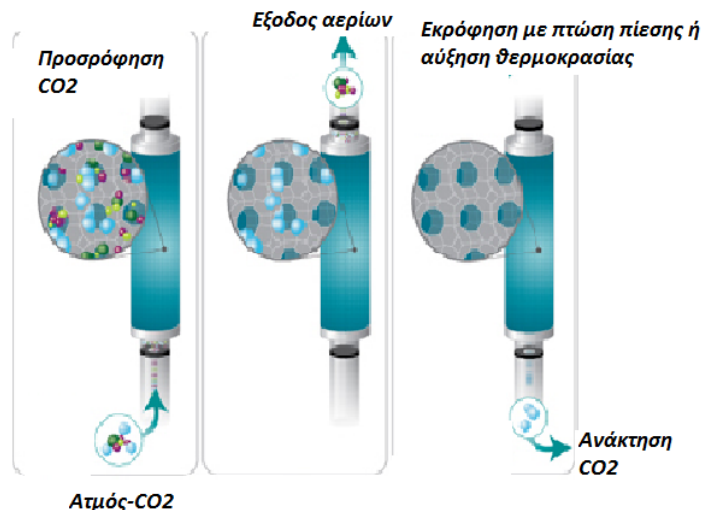
Με αυτό τον τρόπο εξοικονομείται επιπλέον ενέργεια συμπίεσης. Η μέθοδος μπορεί να χρησιμοποιείται για το διαχωρισμό του οξυγόνου και του αζώτου, όπως επίσης και για την παραγωγή σύνθετων αερίων από βιοαέριο (μεθάνιο που παράγεται βιολογικά).

ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ ΑΕΡΙΩΝ	ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΗΣ	ΤΡΟΠΟΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΟΥ
Ξήρανση αερίων	Ζεόλιθος, Πυρίτιο, SiO <sub>2</sub> Οξείδιο αλουμινίου, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Προσρόφηση
H <sub>2</sub> από αέρια	Ανθρακούχα μοριακά κόσκινα, Οξείδιο αλουμινίου	Προσρόφηση
N <sub>2</sub> από αέρα	Ανθρακούχα μοριακά κόσκινα Ζεόλιθος	Προσρόφηση εκρόφηση
O <sub>2</sub> από αέρα	Ανθρακούχα μοριακά κόσκινα Ζεόλιθος	Προσρόφηση Εκρόφηση
CH <sub>4</sub> από βιοαέριο	Ανθρακούχα μοριακά κόσκινα	Προσρόφηση
CO <sub>2</sub> από καυσαέρια	Ανθρακούχα μοριακά κόσκινα Ζεόλιθος	Εκρόφηση

**Πίνακας 2.1.3** Επιλεγμένα πεδία εφαρμογής των συστημάτων απορρόφησης υπό πίεση για τον διαχωρισμό αερίων [20].

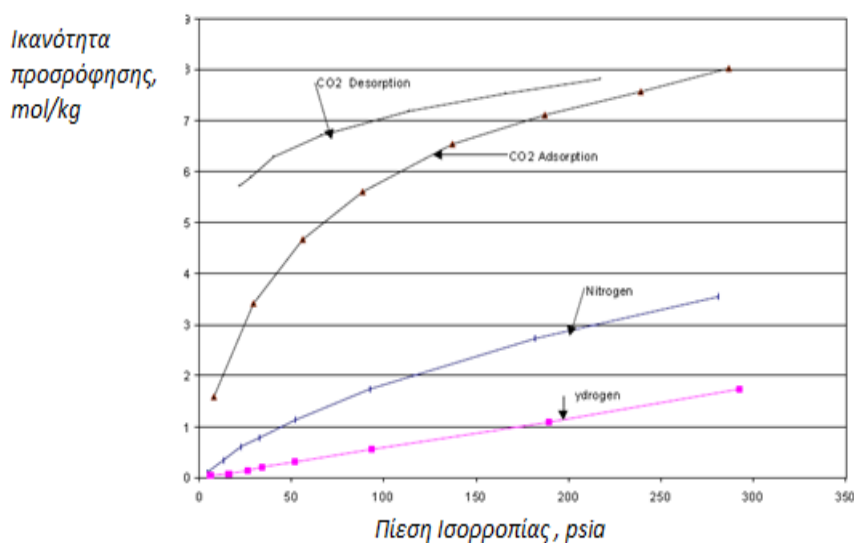
### 2.1.5. Διαχωρισμός Διοξειδίου του άνθρακα (CO<sub>2</sub>)

Έρευνες έχουν αναπτυχθεί προκειμένου να βελτιωθεί η απόδοση των διεργασιών σε συνδυασμένους κύκλους αεριοποίησης (IGCC) [28] με συστήματα προσρόφησης σε ενεργό άνθρακα. Ο ενεργός άνθρακας με πρώτη ύλη τη ρητίνη έχει την ικανότητα ελέγχου τόσο της προσρόφησης όσο και του σχηματισμού ισόθερμων του CO<sub>2</sub>. Συνεπώς σημαντικά πλεονεκτήματα, όσον αφορά το κόστος και την ευελιξία των συστημάτων συνδυασμένου κύκλου που βασίζονται στην δέσμευση CO<sub>2</sub> με χρήση διαλυμάτων. Στην Εικόνα 2.1.7 απεικονίζεται μία διαδικασία προσρόφησης CO<sub>2</sub> σε τρία στάδια.



**Εικόνα 2.1.7.** Διαδικασία διαχωρισμού CO<sub>2</sub> με φυσική προσρόφηση.[5]

Οι έρευνες επικεντρώθηκαν στην ικανότητα προσρόφησης των ανθράκων σε χαμηλές μερικές πιέσεις καθώς στα συστήματα αυτά χρησιμοποιούνται περισσότερες από μία κλίνες για λειτουργία σε διαφορετικές πιέσεις. Τα αποτελέσματα ήταν αρκετά εμψυχωτικά και τα προσροφητικά με υψηλές αποδόσεις μπορούν να χρησιμοποιούνται στην δέσμευση CO<sub>2</sub> μετά την καύση και την επιλεκτική απομάκρυνση του από το αέριο της υψικαμίνου]. Στην Εικόνα 2.1.8 παρουσιάζεται οι ισόθερμες προσρόφησης- εκρόφησης CO<sub>2</sub> σε ενεργό άνθρακα από ένα μείγμα διαλυτών H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> και CO<sub>2</sub>.

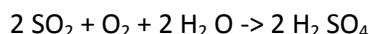


**Εικόνα 2.1.8** Ισόθερμες προσρόφησης- εκρόφησης CO<sub>2</sub>[5]

Ένα μέρος του παραγόμενου CO<sub>2</sub> πωλείται σε άλλες βιομηχανίες για διάφορους σκοπούς. Αυτό πρέπει πρώτα να φιλτραριστεί με κοκκώδη ενεργό άνθρακα (GAC) για αφαίρεση οσμών και γεύσεων που προκαλούνται από οργανικές ουσίες όπως το H<sub>2</sub>S .

### 2.1.6. Καθαρισμός καυσαερίων

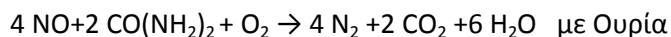
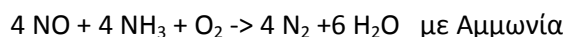
Για την απομάκρυνση SO<sub>2</sub> και NO<sub>x</sub> από καυσαέρια έχουν αναπτυχθεί πολλές διαδικασίες με χρήση ενεργού άνθρακα και οπτάνθρακα, στους σταθμούς ηλεκτροπαραγωγής και σταθμούς αποτέφρωσης απορριμμάτων. Η ικανότητα απορρόφησης θείου και διοξειδίου του άνθρακα από τα καυσαέρια, με ενεργό άνθρακα και ενεργό οπτάνθρακα, είναι ήσσονος σημασίας . Ως εκ τούτου, στις αναγεννητικές εγκαταστάσεις οι διαδικασίες βασίζονται στην ικανότητα των ανθρακούχων μοριακών κοσκίνων για οξείδωση του διοξειδίου του θείου παρουσία οξυγόνου, σχηματίζοντας θειικό οξύ [14].



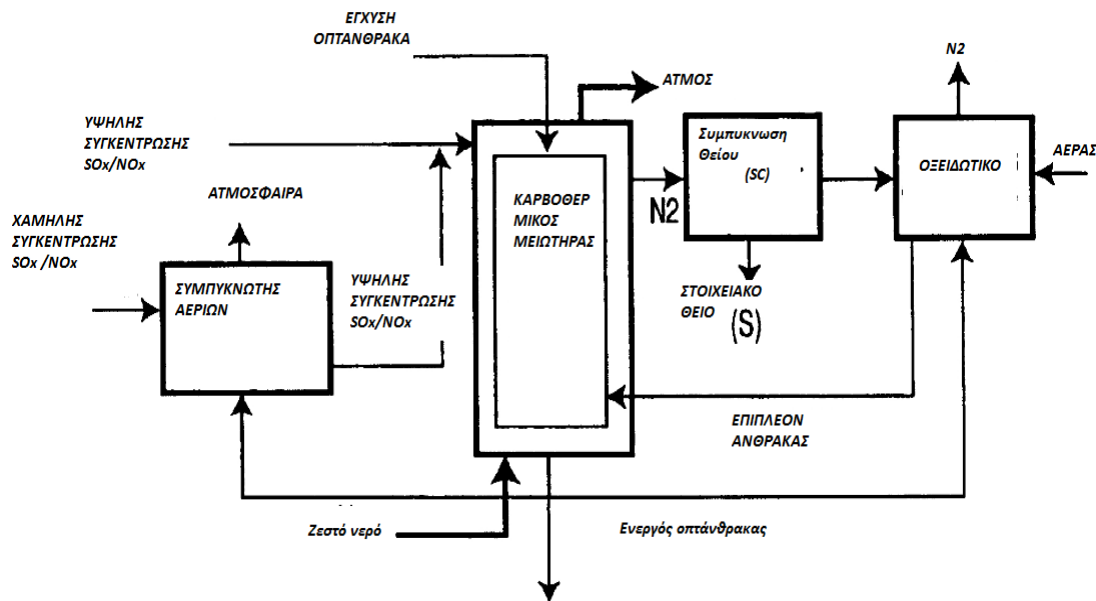
Ο ενεργός οπτάνθρακας μπορεί να αναγεννηθεί στους 400-500 C .Ο άνθρακας του ενεργού άνθρακα, χρησιμοποιείται ως αντιδρών.



Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την κατανάλωση του άνθρακα σε μεγαλύτερη εσωτερική επιφάνεια με μεγαλύτερη καταλυτική δράση, μετατρέποντας τον ενεργό οπτάνθρακα σε ενεργό άνθρακα. Το πλούσιο σε SO<sub>2</sub> αέριο μπορεί να υποβάλλεται σε επεξεργασία στοιχειακού θείου ή θειικού οξέος. Οι καταλυτικές ιδιότητες του ενεργού άνθρακα (100-150 °C ) χρησιμοποιούνται σε συστήματα εκλεκτικής καταλυτικής αναγωγής (SCR) για την καταλυτική μείωση του NO με την προσθήκη αερίων αμμωνίας και ουρίας [28].



Οι διαδικασίες για την ταυτόχρονη αφαίρεση SO<sub>2</sub> και NO<sub>x</sub> με ενεργό οπτάνθρακα είναι η Mitsui Mining διαδικασία, η Sumitomo Heavy διαδικασία και η Uhde / Bergbau-Forschung / Mitsui διαδικασία [24]. Στο Sulfacid διαδικασία, η οποία έχει σχεδιαστεί για την αφαίρεση SO<sub>2</sub>, η αναγέννηση με άντληση νερού συνεχώς αποδίδει αραιό θειικό οξύ [28,26].



**Εικόνα 2.1.9.** Διαγραμματική αναπαράσταση δέσμευσης NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, με ενεργό οπτάνθρακα.

Στις μονάδες αποτέφρωσης αποβλήτων, ενεργός άνθρακας σε σκόνη εγχέεται στο ρεύμα καυσαερίων του αερίου μέσω ενός ψεκαστήρα.

### 2.1.7. Προσρόφηση ατμών βενζίνης

Κατά την κατασκευή διανομή, τον ανεφοδιασμό, και τη λειτουργία των αυτοκινήτων εξατμίζονται ατμοί βενζίνης και εισέρχονται στο περιβάλλον. Για αυτό το λόγο εγκαθίστανται μονάδες ανάκτησης ατμών σε συγκροτήματα δεξαμενών και στους τερματικούς σταθμούς διανομής των διυλιστηρίων [31]. Αυτά τα ρεύματα αέριων αποβλήτων, που είναι κορεσμένα με οργανικούς ατμούς, καθαρίζονται συχνά με τις εξής συνδυασμένες διεργασίες :

- Απορρόφηση και προσρόφηση υπό πίεση
- Διαπερατότητα μέσω της μεμβράνης προσρόφησης υπό πίεση
- Συμπύκνωση και προσρόφηση

Στις Ηνωμένες Πολιτείες, στην ΕΕ και στην Ιαπωνία για να αποφευχθεί η ρύπανση του περιβάλλοντος από ατμούς βενζίνης από μηχανοκίνητα οχήματα, απαιτείται η εγκατάσταση ενός φίλτρου ενεργού άνθρακα στον εξαερισμού του ρεζερβουάρ. Έτσι όταν ένα αυτοκίνητο στέκεται κάτω από τον καυτό ήλιο, για παράδειγμα, η βενζίνη που εξατμίζεται από τη δεξαμενή απορροφάται από τον ενεργό άνθρακα και στη συνέχεια πάλι εκροφάται όταν το όχημα λειτουργεί και έτσι φρέσκος αέρας εισέρχεται από το φίλτρο στον κινητήρα.

### 2.1.8. Βιοαέριο

Σήμερα, το βιοαέριο χρησιμοποιείται για την τροφοδότηση τουρμπίνων. Οι ρύποι, που παράγονται από αυτό όπως H<sub>2</sub>S και πυριτικά άλατα μπορεί να βλάψουν τους κινητήρες [39], αλλά εύκολα αφαιρούνται από τον ενεργό άνθρακα με αποτέλεσμα ο κινητήρας εσωτερικής καύσης να προστατεύεται από την διάβρωση και τις διακοπές λειτουργίας και έτσι επιμηκύνεται η διάρκεια ζωής του κινητήρα.

### 2.1.9. Εμποτισμένος ενεργός άνθρακα

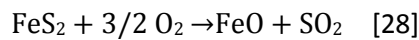
Ο εμποτισμένος ενεργός άνθρακας κατά κύριο λόγο χρησιμοποιείται στις ακόλουθες εφαρμογές:



- Καθαρισμός αερίων
- Προστασία του φυσικού αερίου
- Κατάλυση

Για τις εφαρμογές αυτές οι κατασκευαστές προσφέρουν διάφορες ποιότητες εμποτισμένου ενεργού άνθρακα. Στις λίστες του πίνακα 2.1.4 χρησιμοποιούνται συχνά εμποτισμένοι άνθρακες.

Το Ιωδιούχο κάλιο προάγει τη δράση του ενεργού άνθρακα ως καταλύτης οξειδωσης και έτσι επιτρέπει καταλυτική οξείδωση του υδρογονούχου υδρόθειου σε θείο ή της φωσφίνης σε φωσφορικό οξύ. Η ίδια τεχνική χρησιμοποιείται για τον εμποτισμό η αφαίρεση ραδιενεργού ιωδιούχου μεθυλίου και άλλων αέριων ενώσεων που προκύπτουν σε πυρηνικές εγκαταστάσεις. Το υδρόθειο και η φορμαλδεΐδη μπορεί να οξειδωθεί σε ακίνδυνες ουσίες με την ενίσχυση ενεργού άνθρακα εμποτισμένου με διοξείδιο του μαγγανίου. Ο εμποτισμός με άλατα σιδήρου και η μετατροπή σε οξείδια σιδήρου επιτρέπουν την απομάκρυνση του θείου δισθενή ενώσεων από μείγματα αερίων χαμηλής περιεκτικότητας σε οξυγόνο.



Περίπου 1,5 φορές το ποσό της στοιχειομετρικής ποσότητας του οξυγόνου απαιτείται για την οξείδωση των ενώσεων αυτών [27] Ο ενεργός άνθρακας με στοιχειακό θείο χρησιμοποιείται για να αποβάλει ατμούς υδραργύρου από το φυσικό αέριο, το υδρογόνο, και άλλα αέρια. Ενεργός άνθρακα εμποτισμένος με ασήμι χρησιμοποιείται για τον καθαρισμό του πόσιμου νερού.

Χημικά	Ποσότητα κ.β	Ενεργός άνθρακας	Παραδείγματα εφαρμογών προσρόφησης
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2-25	F 1-4 mm Ø	αμμωνία, αμίνη, υδράργυρος
P <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10-30	F 1-4 mm Ø	αμμωνία, αμίνη
Ανθρακικό κάλιο	10-20	F 1-4 mm Ø	όξινα αέρια (HCl, HF, SO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S, NO <sub>2</sub> ), διθειάνθρακας
Οξείδιο του σιδήρου	10	F 1-4 mm Ø	H <sub>2</sub> S, θειόλες, COS
Ιωδιούχο κάλιο	1-5	F 1-4 mm Ø	H <sub>2</sub> S, PH <sub>3</sub> , Hg, AsH <sub>3</sub> , ραδιενεργά αέρια / ραδιενεργών μεθυλιωδιδίου
Τριαιθυλενοδιαμίνης	2-5	F 1-2 mm Ø G 6-16 πλέγμα	ραδιενεργά αέρια / ραδιενεργό μεθυλιωδιδίου
S <sub>2</sub>	10-20	F 1-4 mm Ø G	υδράργυρος
Υπερμαγγανικό κάλιο	5	F 3+4 mm	H <sub>2</sub> S από απουσίας οξυγόνου αέρια
Οξείδιο Μαγγανίου (IV)		G 6-16 πλέγμα	αλδεΐδη

Ασήμι	0,1 – 3 0,05 - 0,4	F 3+4 mm $\emptyset$ G 8-30 πλέγμα G	G:εγχώρια φίλτρα πόσιμου νερού, F:φωσφίνη, αρσίνη:
Οξείδιο του ψευδαργύρου	10	F 1-4 mm $\emptyset$	υδροκυάνιο
Χρώμιο- μολυβδαίνιο-άλατα αργύρου χαλκού	10-20	G 6-16 πλέγμα G 12-30 πλέγμα F 0,8 - 3 mm $\emptyset$	προστασία του φυσικού αερίου φωσγένιο, χλώριο, χλωροπικρίνη,
Χλωρίδιο Υδραργύρου (II)	10-15	F 3+ 4	σύνθεση βινυλοχλωριδίου, σύνθεση βινυλίου
Οξικός Ψευδάργυρος	15-25	F 3+ 4 mm $\emptyset$	σύνθεση οξικού βινυλίου
Ευγενή μέταλλα 0,5 (Παλλάδιο, πλατίνα)	1,0 0,5	F, G, P G 2-5 mm	οργανική σύνθεση, η υδρογόνωση καθαρισμό τερεφθαλικού οξέος

**Πίνακας 2.1.4.** Εφαρμογές εμποτισμένου ενεργού άνθρακα [20]

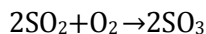
\*F : ενεργός άνθρακα σε μορφή σφαιριδίων, G: κοκκώδης ενεργός άνθρακας, P:ενεργός άνθρακας σε σκόνη,  $\emptyset$ : διάμετρος σφαιριδίου

### 2.1.10. Συστήματα κλιματισμού-εξαερισμού

Σε εγκαταστάσεις κλιματισμού, ο ενεργός άνθρακας χρησιμοποιείται για τον καθαρισμό του αέρα που εισέρχεται από το εξωτερικό περιβάλλον, σε χώρους όπου απαιτούνται εσωτερικές συνθήκες πλησιές με αυτές του περιβάλλοντος όπως για παράδειγμα στα αεροδρόμια, κοντά σε χημικά φυτά, ή στα δωμάτια των νοσοκομείων ή των μουσείων . Λόγω των μεγάλων ποσοτήτων του αέρα στους χώρους αυτούς, απαιτείται πολύ μικρή αντίσταση στην ροή, και ως εκ τούτου, χρησιμοποιούνται λεπτά στρώματα άνθρακα. Συχνά χρησιμοποιούνται φίλτρα κατασκευασμένα από ειδικά διαμορφωμένο ενεργό άνθρακα. Τα φίλτρα αυτά παρέχονται σε διάφορα μεγέθη, με ή χωρίς πλαίσιο πολυουρεθάνης, καθώς και με διάφορες ποιότητες ενεργού άνθρακα. Πέραν του ότι είναι πολύ αξιόπιστα, έχουν και πολλά πλεονεκτήματα. Λόγω του πλαισίου μπορούν να εγκατασταθούν πολύ γρήγορα και να εφαρμόσουν αεροστεγώς. Προκαλούν μικρή πτώση πίεσης και δεν εκπέμπουν σκόνη.

### 2.1.11. Εφαρμογές ενεργού άνθρακα σε καταλυτικές αντιδράσεις

Ως φορέας καταλυτών πολύτιμων μετάλλων επίσης έχει τα εξής πλεονεκτήματα: μεγάλη εσωτερική επιφάνεια, ουδετερότητα σε αλκαλικά και όξινα διαλύματα, εύκολη ανάκτηση πολύτιμων μετάλλων. Στην εσωτερική ειδική επιφάνεια του άνθρακα, υπάρχουν επιφάνειες οξειδίων, τα οποία έχουν αναγνωρισθεί ως καρβονυλικές ομάδες, φαινολικές ομάδες υδροξύλια, και καρβοξυλικές ομάδες. Αυτές οι επιφάνειες οξειδίων μπορούν να συμμετέχουν σε οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις, και είναι ένας λόγος για την αποτελεσματικότητα του ενεργού άνθρακα ως καταλύτη σε αντιδράσεις οξείδωσης. Το είδος και η ποσότητα των επιφανειακών οξειδίων παίζουν ρόλο σε αυτές τις αντιδράσεις οξείδωσης, όπως τη μετατροπή του διοξειδίου του θείου σε τριοξείδιο του θείου [28].



Το μέγεθος και η κατανομή των πόρων στο εσωτερικό του ενεργού άνθρακα δημιουργούν την ιδανική βάση για καταλύτες ή μέταλλα. Η τεράστια επιφάνεια επαφής του είναι εξαιρετική βάση καταλυτικών αντιδράσεων. Επίσης τα παραπροϊόντα των αντιδράσεων δεσμεύονται από τον ενεργό άνθρακα. Στην επιφάνεια των πόρων υπάρχουν υδρόφοβες και υδρόφιλες ομάδες οι οποίες παίζουν σημαντικό ρόλο στην πορεία αντιδράσεων. Επηρεάζουν τη μεταφορά ενώσεων στους πόρους αλλά και την αντίδραση τους με τους καταλύτες. Επιπλέον, η βιομηχανική διαδικασία στην οποία υδροχλώριο αφαιρείται από χλωροαιθάνιο παρουσία ενεργού άνθρακα έχει πιθανώς παρόμοιο μηχανισμό. Με την ενσωμάτωση έτερων ατόμων στην επιφάνεια ενεργού άνθρακα, αυτή μπορεί να τροποποιηθεί ώστε να επιτευχθεί πολύ υψηλή δραστηριότητα για αντιδράσεις οξειδοαναγωγής, όπως η αποσύνθεση χλωραμίνων και η οξείδωση  $\text{H}_2\text{S}$  ή  $\text{SO}_2$ . Όταν αυτά τα καταλυτικά / προσροφητικά ανθρακικά άλατα χρησιμοποιούνται για την αφαίρεση του θείου, το τελικό προϊόν είναι θειικό οξύ, το οποίο μπορεί να ξεπλυθεί με νερό. Τέλος στην παραγωγή φυτοφαρμάκων ο ενεργός άνθρακας δρα ως καταλύτης οξείδωσης. Έχουν αναπτυχθεί εξειδικευμένα προϊόντα για την συγκεκριμένη διαδικασία (PAC ενεργός άνθρακας), τα οποία είναι αποτελεσματικά με χρήση μικρότερων ποσοτήτων άνθρακα.

### 2.1.12. Λοιπές εφαρμογές

Στο πεδίο των πυρηνικών εγκαταστάσεων, χρησιμοποιούνται εμποτισμένοι ενεργοί άνθρακες με ενώσεις του Ιωδίου για να αφαιρέσουν ραδιενεργές ιωδιούχες ενώσεις από τα καυσαέρια στην ατμόσφαιρα. Σε αυτή την περίπτωση πραγματοποιούνται ανταλλαγές ισοτόπων. Σε ορισμένες χώρες χρησιμοποιείται εμποτισμός με βάση την τετρααιθυλενοδιαμίνη (Teda) για τον ίδιο σκοπό. Σε αυτή την περίπτωση οι ενώσεις του Ιωδίου αφαιρούνται από άλατα. Ο ενεργός άνθρακας χρησιμοποιείται επίσης για την απαέρωση παλαιών κλινών. Οι μεγάλες κλίνες ενεργού άνθρακα με πολύ λεπτούς πόρους παρέχουν την δυνατότητα προσρόφησης ραδιενεργών αερίων όπως το κρυπτό  $\text{Kr}$ , και το ξένο  $\text{Xe}$ , επί αρκετό καιρό ώστε τα ισότοπα να έχουν ένα ασφαλές επίπεδο ραδιενέργειας, με το οποίο μπορούν να απελευθερωθούν στην ατμόσφαιρα. Από τον Πρώτο Παγκόσμιο Πόλεμο, φίλτρα ενεργού άνθρακα έχουν χρησιμοποιηθεί από τις ένοπλες δυνάμεις για αναπνευστήρες-μάσκες, και η χρήση αυτή έχει έκτοτε επεκταθεί σε προστασία από επικίνδυνα αέρια για τη βιομηχανία. Για τις δύο εφαρμογές, είναι απαραίτητη σχεδόν η πλήρης απομάκρυνση προσμείξεων, και ως εκ τούτου, μόνο ο λεπτόκοκκος ενεργός άνθρακας μπορεί να χρησιμοποιηθεί έτσι ώστε να κάνει το φίλτρο όσο πιο εύχρηστο γίνεται. Στον πίνακα 2.1.4 παρουσιάζεται η σχέση του χρόνου εξαρτάται από το μέγεθος του κόκκου. Για αναπνευστήρες, με ενεργό άνθρακα εμποτισμένο με χρώμιο  $\text{Cr}$  και άλατα χαλκού είναι μια καλά δοκιμασμένη τεχνολογία. Λόγω της τοξικότητας των ενώσεων χρωμίου οι πιο πρόσφατοι εμποτισμοί βασίζονται σε χαλκό και άλατα μολυβδαινίου. Οι ουσίες αυτές έχουν ισχυρή οξειδωτική δράση και υψηλή δραστηριότητα ενάντια του χλωρίου  $\text{Cl}_2$ , του υδροκυανίου  $\text{HCN}$ , και τα παράγωγά του Άλλες ουσίες που χρησιμοποιούνται για τον εμποτισμό είναι η καυστική ποτάσα (όξινο αέριο), τα άλατα ψευδαργύρου (αμμωνία και υδρόθειο), καθώς και ενώσεις του ιωδίου (Ατμοί υδραργύρου).

Διάμετρος κόκκων ενεργού άνθρακα, (nm)	0,8	1,2	1,6	2,5	4,0
Χρόνος υπηρεσίας, (min)	75	60	35	18	5

**Πίνακας 2.1.4.** Επίδραση του μεγέθους των κόκκων ενεργού άνθρακα με τον χρόνο σε ένα αναπνευστήρα με φίλτρο ενεργού άνθρακα (δοκιμαστικό αέριο: χλωροπικρίνης σε υγρό αέρα)[20]

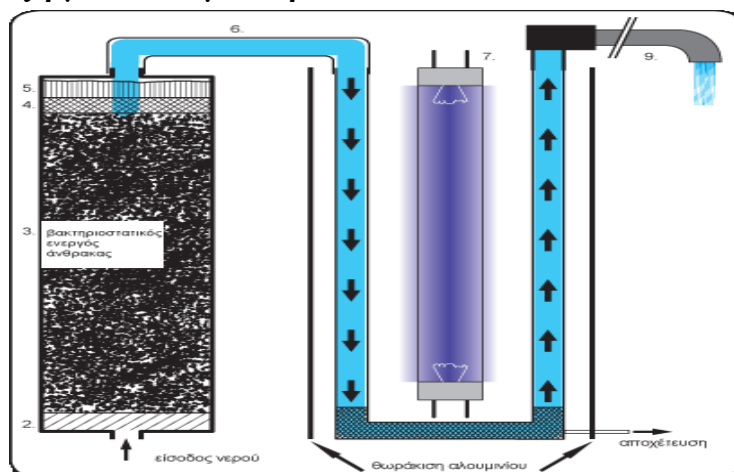
Ο ενεργός άνθρακας καθώς και ο εμποτισμένος, χρησιμοποιούνται επίσης για πολλές εφαρμογές ελέγχου εκπομπών οσμών: στέγνωμα πριονιδιών ξύλου (πινένιου, τερπενίων),

την επεξεργασία πλαστικών (στυρόλιο, βενζόλιο, κλπ.), οικοκυρικά (κουκούλα κουζίνας, ψυγείο). Εκτός από φυσιορόφηση [33] μπορεί να εφαρμοστεί και χημειορόφηση [33] σε εμποτισμένο ενεργό άνθρακα, ειδικά για την αφαίρεση H<sub>2</sub>S και μερκαπτάνης. Στα φίλτρα τσιγάρων και στα εξαρτήματα για πίτες καπνού, ενεργός άνθρακας χρησιμοποιείται για να μειώσει τη νικοτίνη και την πίσσα του περιεχομένου του καπνού.

## 2.2. Υγρής φάσης εφαρμογές ενεργού άνθρακα

Οι εφαρμογές του ενεργού άνθρακα στα υγρά εκτιμάται ότι αντιστοιχεί σε πάνω από τα δύο τρίτα της παγκόσμιας κατανάλωσης του. Οι ενεργοί άνθρακες πρέπει να έχουν σημαντικά μεγαλύτερο όγκο πόρων στην περιοχή του μακροπόρου, έτσι ώστε να τα υγρά να διαχέονται πιο γρήγορα στους μεσοπόρους και στους μικροπόρους [33]. Σε αυτές τις εφαρμογές οι ενεργοί άνθρακες μπορεί να εφαρμοστούν είτε ως σκόνη, κόκκος, ή διαμορφωμένα σχήματα. Το μέσο μέγεθος σωματιδίων άνθρακα σε σκόνη είναι 15 έως 25mm [33]. Το μέγεθος σωματιδίων άνθρακα σε κόκκους ή άλλους σχηματισμούς είναι συνήθως 0.3–3.0 mm. Ενεργός άνθρακας σε σκόνη προστίθεται στο υγρό, είτε άμεσα είτε (συνηθέστερα) με συνοπτικές διαδικασίες σταδιακά. Η θερμοκρασία αυξάνεται για τη μείωση του ιξώδους και άρα και ο χρόνος διάχυσης. Ισορροπία συνήθως επιτυγχάνεται μετά από 15-30 λεπτά. Το υγρό διοχετεύεται σε συνεχή-στρώμα διήθησης, μέσω μιας κλίνης με σκόνη άνθρακα. Λόγω του σύντομου διαστήματος επαφής, η διαδικασία καθαρισμού είναι συνήθως ελλιπής. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται για υγρά με χαμηλά επίπεδα προσμείξεων ή για τον καθαρισμό εργασιακών αποβλήτων που μπορεί να αντληθούν, έτσι ώστε να παρακάμψουν το φίλτρο, όπως για παράδειγμα στην επιμετάλλωση, σε λουτρά κολυμβητηρίου ή σε μηχανήματα καθαρισμού. Ενεργός άνθρακας σε σκόνη χρησιμοποιείται συχνά για την προσωρινή επίλυση προβλημάτων ρύπανσης και προστίθεται στο νερό ως υδαρής ταυτόχρονα. Για την αφαίρεση ουσιαστικά όλων των ακαθαρσιών από το υγρό που επεξεργάζονται συνήθως χρησιμοποιούνται κοκκώδεις και διαμορφωμένοι άνθρακες σε συνεχή ροή μέσω κλίνης.

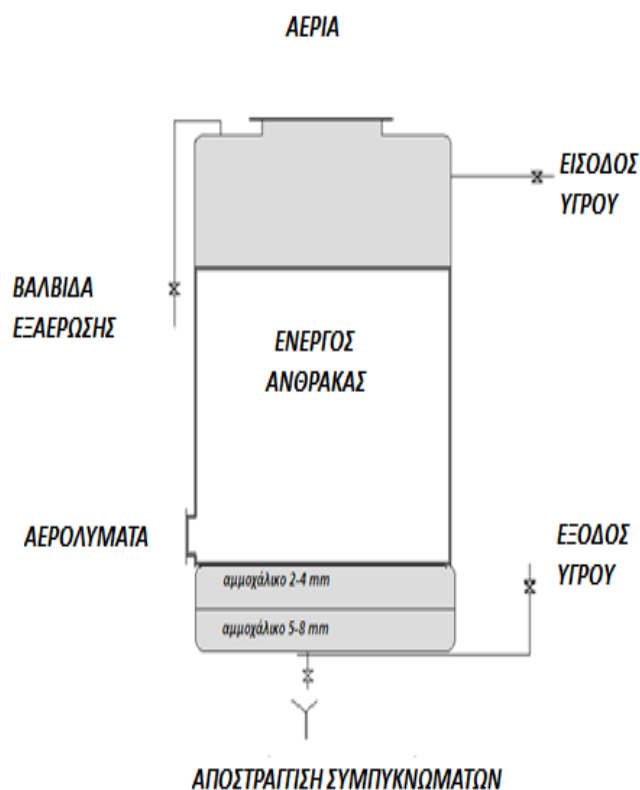
### 2.2.1. Επεξεργασία πόσιμου νερού



**Εικόνα 2.2.1** Καθαρισμός νερού βρύσης με φίλτρα ενεργού άνθρακα.

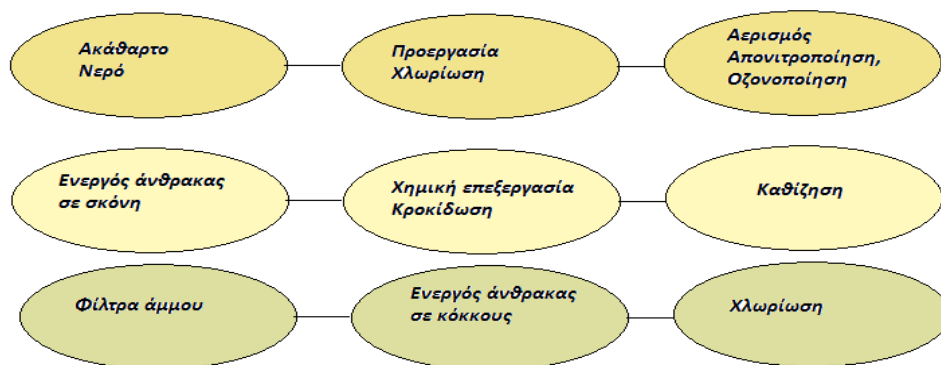
Η επεξεργασία του πόσιμου νερού αποτελεί περίπου το 31% του συνολικού ενεργού άνθρακα που χρησιμοποιείται σε εφαρμογές υγρής-φάσης [20]. Στο νερό προστίθεται απολυμαντικό όπως χλώριο Cl<sub>2</sub>, όζον O<sub>3</sub>, ή χλωροαμίνες. Στη συνέχεια το νερό περνάει από ενεργό άνθρακα (GAC) για απομάκρυνση της πλεονάζουσας ποσότητας απολυμαντικού (το πλεόνασμα χλωρίου αφαιρείται με φιλτράρισμα με ενεργό άνθρακα σε μορφή σκόνης),

των προϊόντων αντίδρασης του (π.χ. τριχλωρομεθάνιο) και γενικά απομάκρυνση οργανικών ουσιών. Οι οργανικές ουσίες ποικίλουν από μικρού μεγέθους όπως φυτοφάρμακα, απορρυπαντικά, χλώριο, ευμεγέθη αδιάλυτα σωματίδια αλλά και όζον. Το μη επεξεργασμένο νερό περιέχει ρύπους, οι οποίοι δίνουν στο νερό χρώμα γεύση και οσμή. Αυτοί οι ρύποι περιλαμβάνουν ζωντανούς μικροοργανισμούς (ιούς, βακτήρια), οργανικά υλικά και ανόργανες ενώσεις. Στην Εικόνα 2.2.2 παρουσιάζεται η επεξεργασία νερού με άνθρακα σε κλίνη.



**Εικόνα 2.2.2.** Καθαρισμός νερού σε κλίνη με ενεργό άνθρακα[33].

Ενεργός άνθρακας σε σκόνη (PAC) και οπτάνθρακας χρησιμοποιούνται συχνά σε συνδυασμό με άλλα πολυστρωματικά φίλτρα στην επεξεργασία πόσιμου νερού σε αερόβιες ή αναερόβιες εγκαταστάσεις βιολογικού καθαρισμού προκειμένου να απορροφηθούν τοξικές ουσίες και να σταθεροποιηθεί η βιολογική δραστηριότητα [35]. Όταν χρησιμοποιείται κοκκώδες ενεργός άνθρακας για τον καθαρισμό του πόσιμου νερού, μετά από μια ραγδαία διήθηση άμμου (απομάκρυνση των αιωρούμενων στερεών), πέρα από τον προσροφητικό καθαρισμό, επιτυγχάνεται καταλυτική διάσπαση των οξειδωτικών παραγόντων, χλώριο, διοξείδιο του χλωρίου, και όζοντος. Οι ταχύτητες διήθησης κυμαίνονται μεταξύ 5 και 20 m / h. Ένα βάθος στρώματος 2-4m. αντιστοιχεί σε χρόνο επαφής 6-48 λεπτά. Οι ταχύτητες πλυσίματος κυμαίνονται μεταξύ 40-50 m/h. Μετά από μια διάρκεια ζωής 6-24 μήνες, ο άνθρακας ενεργοποιείται ξανά. Στην Εικόνα 2.2.3 απεικονίζεται η διαχείριση πόσιμου νερού με σκόνη (PAC) και κοκκώδη ενεργό άνθρακα (GAC).



**Εικόνα 2.2.3.** Μεταχείριση πόσιμου νερού με σκόνη και κοκκώδη ενεργό άνθρακα [34]

### 2.2.2. Βιομηχανικά και αστικά λύματα.

Η επεξεργασία λυμάτων αποτελεί περίπου το 22% από τις συνολικές εφαρμογές ενεργού άνθρακα στις Η.Π.Α [20] και σύμφωνα με τους κυβερνητικούς κανονισμούς αναμένεται να αυξηθεί η ζήτηση κατά τη διάρκεια των επόμενων ετών. Τα λύματα μπορεί να περιέχουν αιωρούμενα στερεά, επιβλαβείς μικροοργανισμούς και τοξικές οργανικές και ανόργανες προσμίξεις που πρέπει να αποβληθούν και να καταστραφούν πριν από την απόρριψή τους στο περιβάλλον. Υπάρχουν συνήθως τρία βασικά στάδια επεξεργασίας λυμάτων. Στα συστήματα τριτοβάθμιας επεξεργασίας χρησιμοποιούνται άνθρακες σε σκόνη, ή σε κόκκους για να αφαιρέσουν υπολειπόμενο και άλλες τοξικές οργανικές ενώσεις μετά την πρωτεύουσα διήθηση και δευτερεύουσα διαδικασία βιολογικού καθαρισμού [36]. Σκοπός της είναι η αφαίρεση βαρέων μετάλλων και τοξικών ή άλλων συστατικών. Στο στάδιο αυτό περιλαμβάνονται επεξεργασίες όπως η κροκίδωση<sup>4</sup> - ιζηματοποίηση, η διύλιση, η προσρόφηση από ενεργό άνθρακα και διεργασίες με μεμβράνες. Άνθρακας σε σκόνη χρησιμοποιείται ως άμεσο προσθετικό άνθρακα στη δευτεροβάθμια βιολογική επεξεργασία [37] Ο συγκεκριμένος άνθρακας έχει επίσης χρησιμοποιηθεί ανεξάρτητα σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας νερού. Επιπλέον φίλτρα κοκκώδους ενεργού άνθρακα συχνά χρησιμοποιούνται ως τριτοβάθμια επεξεργασία μετά τη συμβατική δευτεροβάθμια βιολογική επεξεργασία. Τα βιομηχανικά λύματα μπορεί να εμφανίζουν πολλές φορές υψηλότερες συγκεντρώσεις οργανικών ουσιών από το πόσιμο νερό. Η σκόνη ενεργού άνθρακα αναμειγνύεται με το υγρό για να καθαριστεί. Όταν οι ακαθαρσίες έχουν προσροφηθεί, το διάλυμα αφαιρείται από τον άνθρακα με διήθηση ή καθίζηση. Κοκκώδης άνθρακας χρησιμοποιείται για μεγάλο όγκου η υψηλής συνεκτικότητας υγρά.

### 2.2.3. Αποκατάσταση υπόγειων υδάτων

Τη δεκαετία του 1980 και το 1984 δημιουργήθηκε μια υπηρεσία προστασίας των υπόγειων υδάτων από την EPA [36]. Η εξυγίανση των υπόγειων υδατικών πόρων αντιπροσωπεύει το 9% των συνολικών υγρής φάσης εφαρμογών του ενεργού άνθρακα [34] Παρακάτω περιγράφονται δύο τρόποι εξυγίανσης των υπόγειων υδάτων στους οποίους γίνεται χρήση ενεργού άνθρακα.

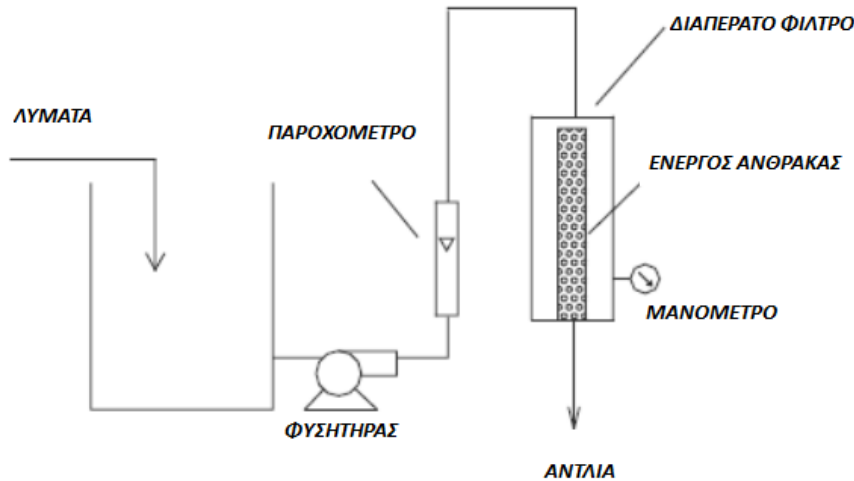
#### I. Αεροδιασπορά [34]

<sup>4</sup> το φαινόμενο που προκαλείται από την επίδραση ενός φυσικού ή χημικού μέσου σε μια ουσία που βρίσκεται σε κολλοειδή διάλυση και έχει σαν αποτέλεσμα τη συσσωμάτωση της ουσίας αυτής.

Κατά την αεροδιασπορά ο ρυπαντής εξαερώνεται μετά από διαβίβαση αέρα από τον αεροσυμπιεστή. Η διαβίβαση αέρα γίνεται μέσα από κατακόρυφο σωλήνα στην κορεσμένη και ακόρεστη ζώνη. Πλεονέκτημα της μεθόδου είναι η ταυτόχρονη απορρύπανση κορεσμένης και ακόρεστης ζώνης.

#### II. Διαπερατά αντιδραστικά διαφράγματα [35]

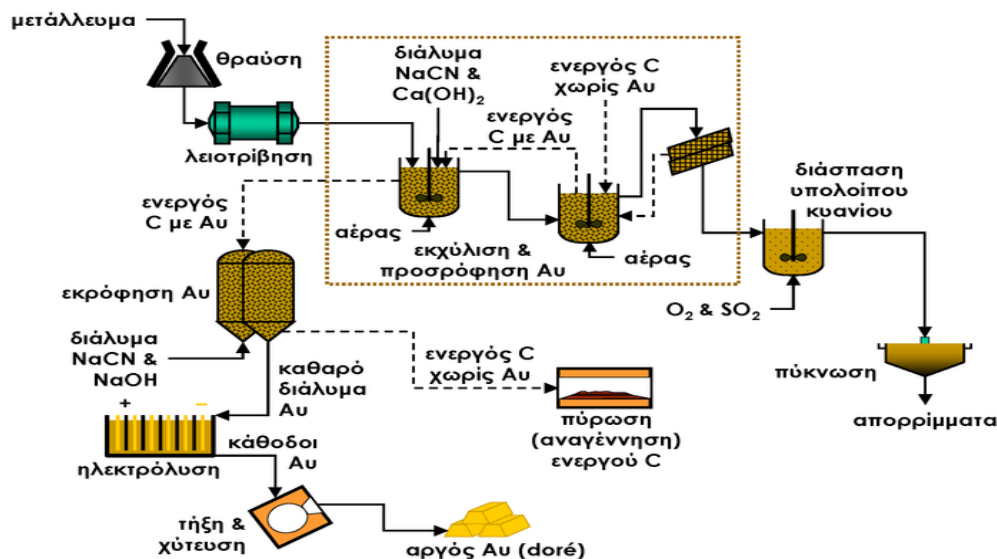
Η μέθοδος χρησιμοποιεί ένα χαράκωμα γεμάτο με ενεργό άνθρακα, ο οποίος προσροφά ή μετατρέπει τους ρυπαντές, όταν το νερό από τον υδροφορέα, διέρχεται στα διαφράγματα.



**Εικόνα 2.2.4.** Φίλτρο ενεργού άνθρακα για καθαρισμό υπόγειων υδάτων

#### 2.2.4. Εξόρυξη μετάλλων

Στην βιομηχανία η εξόρυξη αποτελεί μόνο το 4% των υγρής φάσης εφαρμογών με άνθρακα, αλλά αυτό το ποσοστό μπορεί να αυξηθεί καθώς τα κοιτάσματα μεταλλεύματος γίνονται όλο και πιο κοινά [20]. Μία διαδικασία ανάκτησης χρυσού, για παράδειγμα από χαμηλού βαθμού, μεταλλεύμα (περιέχονται 1-10g χρυσού ανά τόνο μεταλλεύματος) με ενεργό άνθρακα περιγράφεται στην Εικόνα 2.3.5. Μετά την επεξεργασία του μεταλλεύματος, ο χρυσός διαλύεται σε κυανιούχο Νάτριο. Το διάλυμα προσροφάται σε κοκκώδη ενεργό άνθρακα. Ο άνθρακας διαχωρίζεται με μηχανικά κοσκίνισμα και υποβάλλεται σε διαδικασία έκλυσης υπό ελαφρά πίεση. Ο χρυσός ανακτάται από τον ενεργό άνθρακα από έκλυση που ακολουθείται από ηλεκτρόλυση [38]. Ο άνθρακας μετά την θερμική ενεργοποίησή του μπορεί να χρησιμοποιηθεί εκ νέου στη διαδικασία.



**Εικόνα 2.2.5.** Ανάκτηση χρυσού με χρήση ενεργού άνθρακα[30].

### 2.2.5. Επεξεργασία φαρμακευτικών προϊόντων

Η επεξεργασία φαρμακευτικών προϊόντων αντιπροσωπεύουν το 3% των εφαρμογών υγρής-φάσης ενεργού άνθρακα [34]. Πολλά αντιβιοτικά, βιταμίνες και στεροειδή απομονώνονται με προσρόφηση σε άνθρακα. Ακολουθεί εξαγωγή μέσω διαλύτη και απόσταξη. Κοκκώδης ενεργός άνθρακας με ημιτεράτη επικάλυψη χρησιμοποιείται για αιμοκάθαρση σε περιπτώσεις νεφρικής ανεπάρκειας και ασθένειες του ήπατος ή δηλητηρίαση.

### 2.2.6. Αποχρωματισμός ζάχαρης

.Περίπου το 11% του άνθρακα για υγρής φάσης εφαρμογές χρησιμοποιείται για καθαρισμό της ζάχαρης και του σιροπιού φρουκτόζης καλαμποκιού (ένα μίγμα φρουκτόζης και γλυκόζης, το οποίο στη συνέχεια χρησιμοποιείται σε χυμούς και αναψυκτικά) [34]. Η ζάχαρη παράγεται από ακατέργαστο χυμό, συμπιέζοντας ζαχαροκάλαμο ή τεύτλα ζάχαρης. Το σιρόπι καλαμποκιού αποχρωματίζεται με χρήση κλίνης ενεργού άνθρακα. Οι πιο συνηθισμένοι τύποι άνθρακα που χρησιμοποιούνται για τον αποχρωματισμό ζάχαρης είναι σκόνη ενεργός άνθρακας (PAC) και κοκκώδης ενεργός άνθρακας (GAC). Στόχος είναι η παραγωγή ενός τελικού προϊόντος με πολύ σταθερές οργανοληπτικές ιδιότητες όσον αφορά το χρώμα, τη γεύση και την οσμή.

### 2.2.7. Λοιπές εφαρμογές

Διάφορες χρήσεις ενεργού άνθρακα περιλαμβάνουν το υπόλοιπο 9% της κατανάλωσης άνθρακα σε υγρής φάσης εφαρμογές [21]. Φίλτρα ενεργού άνθρακα χρησιμοποιούνται σε νοικοκυριά για καθαρισμό του νερού βρύσης. Έλαια, βαφές και άλλες οργανικές ουσίες απορροφούνται από ενεργό άνθρακα για καθαρισμό, ανάκτηση και ανακύκλωση.

## 2.3. Εφαρμογές ενεργού άνθρακα στην προσρόφηση πηκτών

Κατά την αεριοποίηση της βιομάζας, εκτός από το καύσιμο αέριο, παράγονται επίσης πίσσες και στερεά. (εξανθράκωμα και τέφρα). Ως πίσσες, χαρακτηρίζονται γενικά όλοι οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες που παράγονται κατά τη διαδικασία της



## Προσρόφηση, χαμηλής συγκέντρωσης μίγματος Βενζολίου-Τολουολίου, από διάφορα είδη ενεργού άνθρακα 2.19

αεριοποίησης [10] Οι πίστες προκύπτουν στην πρωτογενή τους μορφή κατά το στάδιο της πυρόλυσης, και στη συνέχεια αντιδρούν τόσο με αέρια συστατικά όσο και με στερεά παράγωγα προς σχηματισμό δευτερογενών και τριτογενών ενώσεων. Το σημείο συμπύκνωσης τους κυμαίνεται από 300 -400 °C, άρα βρίσκονται στην αέρια φάση εντός του αεριοποιητή. Κατά τη συμπύκνωση, σχηματίζεται ένα κολλώδες υγρό, χαρακτηριστική οσμής. Αυτό οδηγεί σε προβλήματα διάβρωσης και στόμωσης των σωληνώσεων, εναλλακτών και φίλτρων της εγκατάστασης. Παρόμοια προβλήματα παρουσιάζονται και στις σωληνώσεις και βαλβίδες των μηχανών, ή στις μεμβράνες των κυψελών καυσίμου όταν το αέριο σύνθεσης χρησιμοποιείται για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.

Η απομάκρυνση τους είναι δυνατή μέσω θερμικών, καταλυτικών και φυσικών διεργασιών. Παρακάτω περιγράφονται εφαρμογές της τελευταίας μεθόδου με προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα. Ο ενεργός άνθρακας, χρησιμοποιείται κυρίως για την δέσμευση των πτητικών οργανικών συστατικών (VOCs), την διάσπαση του NH<sub>3</sub>. Με την αύξηση της θερμοκρασίας οι δεσμοί των πολυκυκλικών ενώσεων σπάνε ευκολότερα. Στον πίνακα 2.3. απεικονίζονται οι διάφορες κατηγορίες πισσών με βάση το σημείο δρόσου και την υδατοδιαλυτότητά τους.

	ΟΝΟΜΑ	ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ
<b>Κατηγορία 1</b>	Μη ανιχνεύσιμα από αέριο χρωματογράφο	Ο προσδιορισμός των συστατικών γίνεται αφαιρώντας τα ανιχνεύσιμα συστατικά από το σύνολο της βαρυμετρικής τιμής
<b>Κατηγορία 2</b>	Ετεροκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες	Πυριδίνη, φαινόλη, κρεζόλη, κινολίνη
<b>Κατηγορία 3</b>	Αρωματικοί (1 δεσμού)	Ξυλόλιο, στυρόλιο, Τολουόλιο
<b>Κατηγορία 4</b>	Ελαφρείς (2-3 δεσμών)	ΠΑΥ Ναφθαλένιο, διφαινύλιο, φλουορένιο, φαινανθρένιο, ανθρακένιο
<b>Κατηγορία 5</b>	Βαρείς (4-7 δεσμοί)	ΠΑΥ Πυρένιο, χρυσένιο, βενζο-πυρένιο,

**Πίνακας 2.3.** Κατηγορίες πισσών[25].

### **2.3.1. Προσρόφηση, χαμηλής συγκέντρωσης μίγματος Βενζολίου-Τολουολίου, από διάφορα είδη ενεργού άνθρακα**

Στην παρούσα παράγραφο παρουσιάζονται τα δεδομένα προσρόφησης για ένα μίγμα βενζολίου και τολουόλιο με συγκεντρώσεις 200 ppmv έκαστο.[40 ] Προηγούμενες μελέτες [41,44] που διεξήχθησαν για να προσδιορίσουν τα χαρακτηριστικά προσρόφησης βενζολίου και τολουολίου σε διάφορους ενεργούς άνθρακες έδειξαν:

- Πολύ καλή απόδοση των χημικά ενεργοποιημένων ανθράκων για την προσρόφηση είτε βενζολίου ή τολουολίου, φθάνοντας ικανότητες προσρόφησης (q) από 34 g/100 g ενεργού άνθρακα για το βενζόλιο και 64 gr ανά 100 gr ενεργού άνθρακα για το Τολουόλιο.
- Η περιεκτικότητα των ομάδων οξυγόνου στην επιφάνεια προσρόφησης του άνθρακα φέρουν σημαντικές επιδράσεις στη προσρόφηση, χαμηλής συγκέντρωσης πτητικών οργανικών ενώσεων.
- Το ποσό του βενζολίου και τολουολίου που προσροφάται σε χαμηλή συγκέντρωση (200 ppmv) συσχετίζεται γραμμικά με τον όγκο των στενών μικροπόρων.

ΔΕΙΓΜΑ ΑΝΘΡΑΚΑ	ΒΕΝΖΟΛΙΟ		ΤΟΛΟΥΟΛΙΟ			
	q		$V_{\text{tol}} /$ $V_{\text{DR-CO}_2}$	q		$V_{\text{tol}} /$ $V_{\text{DR-CO}_2}$
	gr/100gr	Cm <sup>3</sup> /gr		gr/100gr	Cm <sup>3</sup> /gr	
A	15	0,17	0,48	31	0,36	1,00
B	12	0,14	0,46	25	0,29	0,96
C	12	0,14	0,53	19	0,22	0,84
D	15	0,17	0,43	25	0,29	0,72
E	23	0,26	0,36	38	0,44	0,60
F	34	0,39	0,42	56	0,65	0,70
G	29	0,33	0,54	56	0,65	1,04
H	27	0,31	0,40	50	0,58	0,75

**Πίνακας 2.3.1.** Ικανότητα προσρόφησης βενζίνης και Τολουολίου σε συγκέντρωση 200ppm και υπολογισμός όγκου των στενών μικροπόρων που χρησιμοποιήθηκε από τους υδρογονάνθρακες [40].

Το ποσοστό του μικροπορώδους των ενεργών ανθράκων υπολογίστηκε με προσρόφηση N<sub>2</sub> και CO<sub>2</sub> στους 77 και 273 K αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα προσρόφησης CO<sub>2</sub> σε σχετική πίεση 0,0014-0,028 δείχνουν τον όγκο των στενών μικροπόρων (μέγεθος πόρων < 2 nm) και παρουσιάζονται στον πίνακα 2.3.1 [43]. Οι ικανότητες προσρόφησης (q) αυτών των δειγμάτων για κάθε πηκτικό ξεχωριστά, βενζόλιο και τολουόλιο σε συγκέντρωση 200 ppm, παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.3.1 τόσο σε gr/100 gr άνθρακα όσο και σε Cm<sup>3</sup>/gr άνθρακα, χρησιμοποιώντας τις πυκνότητες του βενζολίου και του Τολουολίου στους 298 K (0,874 και 0,865 gr/Cm<sup>3</sup>, αντίστοιχα). Υπολογίστηκαν με αριθμητική ολοκλήρωση των καμπυλών κορεσμού. Η ικανότητα προσρόφησης σε τολουόλιο είναι υψηλότερη από ό,τι σε βενζόλιο, επειδή η σχετική πίεση του τολουολίου είναι υψηλότερη από ό,τι αυτή του βενζολίου. Επιπλέον στον πίνακα 2.3.1 παρουσιάζεται η ποσότητα τολουολίου ανά όγκο των στενών μικροπόρων σε κάθε άνθρακα.

- **Ενεργοί άνθρακες**

Στις μελέτες αυτές χρησιμοποιήθηκαν δύο εμπορικοί άνθρακες, που παρελήφθησαν από το Westvaco (WV A1100 10 25 και BAX 950, τα δείγματα A και B αντίστοιχα), ένας ενεργός άνθρακας που παρασκευάστηκε με ενεργοποίηση με ατμό (δείγμα Γ) και μιας σειράς χημικά ενεργοποιημένοι άνθρακες που παρασκευαστήκαν χρησιμοποιώντας είτε NaOH ή KOH (δείγματα D έως H). Η κλίνη περιέχει περίπου 75 mg του δείγματος και ο ρυθμός ροής ηλίου, που χρησιμοποιήθηκε κατά τη διάρκεια των πειραμάτων ήταν 90 ml/min (μετρούμενο σε 298 K και 101.325 kPa). Στον Πίνακα 2.3.2 συνοψίζεται η ονοματολογία των χρησιμοποιούμενων δειγμάτων, συμπεριλαμβανομένης της πρώτης ύλης, της μεθόδου παρασκευής και των χημικών που χρησιμοποιήθηκαν στην ενεργοποίηση

ΔΕΙΓΜΑ	ΠΡΩΤΗ ΥΛΗ	ΕΙΔΟΣ	ΜΕΘΟΔΟΣ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗΣ	ΠΑΡΑΓΩΝ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗΣ
A	Ξύλο	Κοκκώδης 1,3 < d (nm) < 1,5	εμπορικός	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
B	Ξύλο	Σφαιρίδια d = 2,2 nm	εμπορικός	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
C	Ασφαλτούχα υλικά	Κοκκώδης 1,3 < d (nm) < 1,5	φυσική	ΑΤΜΟΣ
D	Ανθρακίτης	Σκόνη	χημική	ΝΑΟΗ
E	Ανθρακίτης	Σκόνη	χημική	ΝΑΟΗ
F	Υποκατάστατα ασφαλτούχων υλικών	Σκόνη	χημική	ΚΟΗ
G	Υποκατάστατα ασφαλτούχων	Σκόνη	χημική	ΝΑΟΗ

**Προσρόφηση, χαμηλής συγκέντρωσης μίγματος Βενζολίου-Τολουολίου, από διάφορα είδη ενεργού άνθρακα 2.21**

H	υλικών Ανθρακίτης	Σκόνη	χημική	KOH
---	----------------------	-------	--------	-----

**Πίνακας 2.3.2.** Δεδομένα από την προετοιμασία των δειγμάτων άνθρακα [40].

• **Χαρακτηρισμός του Πορώδους των ανθράκων**

Ο χαρακτηρισμός της πορώδους του ενεργού άνθρακα γίνεται με προσρόφηση N<sub>2</sub> και CO<sub>2</sub> στους 77 και 273 K, αντίστοιχα, χρησιμοποιώντας μια συσκευή Autosorb-6. Η εξίσωση BET εφαρμόστηκε στα δεδομένα προσρόφησης Αζώτου για να υπολογιστεί η επιφάνεια προσρόφησης (BET) Η εξίσωση Dubinin-Radushkevich [42], εφαρμόστηκε στις ισόθερμες προσρόφησης αζώτου και διοξειδίου του άνθρακα για τον προσδιορισμό των όγκων των μικροπόρων. Τα δεδομένα προσρόφησης του CO<sub>2</sub> στους 273 K σε εύρος σχετικής πίεσης 0,014 - 0,028 επιτρέπει να αξιολογηθούν οι στενότεροι πόροι (μέγεθος πόρων μικρότερο από 0,7 nm). Τα δεδομένα των ισόθερμων προσρόφησης N<sub>2</sub> σε εύρος σχετικής πίεσης μικρότερο από 0,1 χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό του συνολικού όγκου των μικροπόρων (μέγεθος πόρου μικρότερο από 2 nm). Το ποσοστό του πορώδους υπολογίστηκε μέσω της ακόλουθης έκφρασης [40],

$$\% \text{ΠΟΡΩΔΕΣ} = \frac{V_{\text{DR}(N_2)}}{V_{(N_2) p/p_0=0,95}} \times 100$$

Όπου,

- ✓ V<sub>DR(N<sub>2</sub>)</sub>, είναι ο όγκος των μικροπόρων που υπολογίστηκε εφαρμόζοντας την εξίσωση του Dubinin-Radushkevich με τα δεδομένα προσρόφησης αζώτου στους 77 K και
- ✓ V<sub>(N<sub>2</sub>)p/p<sub>0</sub></sub>, είναι ο όγκος του προσροφημένου Αζώτου στους 77 K και μία σχετική πίεση p/p<sub>0</sub> =0.95

Στον πίνακα 2.3.3. παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του πορώδους των δειγμάτων άνθρακα που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτή τη μελέτη. Το εύρος της επιφάνειας απορρόφησης (BET) [15] κυμαίνεται από 883 έως 2746 m<sup>2</sup>/g. Τα δείγματα Α και Β του ενεργού άνθρακα έχουν μια ευρεία κατανομή μεγέθους πόρων, σε αντίθεση με τα D και F όπως προκύπτει από τις διαφορές των όγκων των πόρων του N<sub>2</sub> και CO<sub>2</sub>. Τέλος τα δείγματα σε μορφή σκόνης έχουν υψηλότερη σταθερά BET[15]

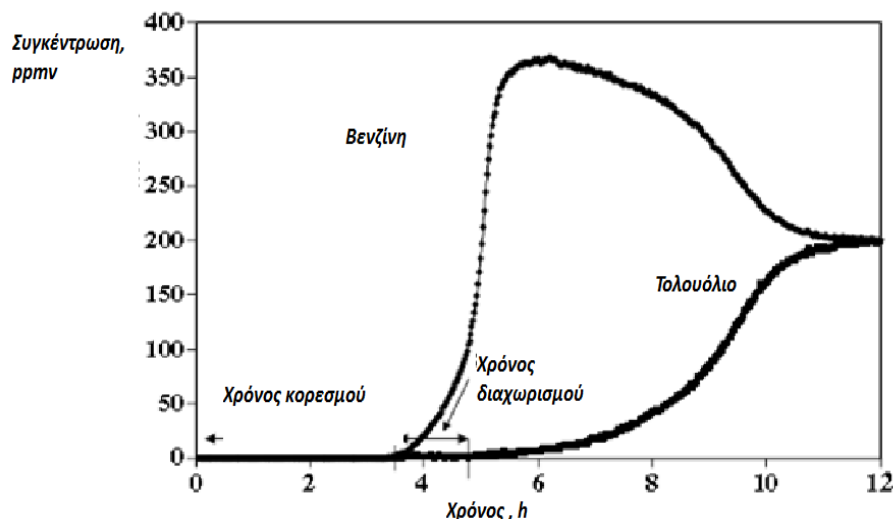
ΔΕΙΓΜΑ	BET (m <sup>2</sup> /gr)	V <sub>DR-N<sub>2</sub></sub> (Cm <sup>3</sup> /gr)	V <sub>DR-CO<sub>2</sub></sub> (Cm <sup>3</sup> /gr)	%ΠΟΡΩΔΕΣ
A	1757	0,67	0,36	62
B	1297	0,54	0,30	65
C	883	0,35	0,26	77
D	932	0,39	0,40	92
E	1872	0,80	0,73	97
F	2123	0,93	0,92	99
G	2478	0,88	0,62	81
H	2746	0,97	0,77	83

**Πίνακας 2.3.3.** Χαρακτηρισμός του πορώδους των δειγμάτων άνθρακα [40]

• **Μελέτες καμπύλων κορεσμού**

Η καμπύλη κορεσμού για το μίγμα βενζολίου-τολουολίου από τον ενεργό άνθρακα F παρουσιάζεται στην Εικόνα 2.3.1. Αρχικά, υπάρχει προσρόφηση των δύο ενώσεων αλλά, καθώς οι πόροι του άνθρακα πλησιάζουν στον κορεσμό, η προσρόφηση βενζολίου αντικαθίσταται από προσρόφηση τολουολίου. Παρόμοιες καμπύλες προέκυψαν για όλα τα δείγματα που μελετήθηκαν, και οι κύριες διαφορές που παρατηρήθηκαν μεταξύ των ανθράκων είναι οι εξής:

- Ο χρόνος ανίχνευσης του βενζολίου στη συγκέντρωση εξόδου (περίπου 4 ώρες για το δείγμα F),
- Η μέγιστη συγκέντρωση για το βενζόλιο στην έξοδο αερίου όταν αυτό αντικαθίσταται από τολουόλιο (περίπου 360 ppm για το δείγμα F) και τέλος
- Η διαφορά χρόνου ανίχνευσης μεταξύ των συστατικών στην έξοδο (separation time)



**Εικόνα 2.3.1.** Καμπύλες κορεσμού τολουολίου και βενζίνης για το δείγμα F [40].

Η αντικατάσταση του βενζολίου από τολουόλιο στους μικροπόρους, και επομένως η υψηλότερη εκλεκτικότητα προς τολουόλιο, οφείλεται:

1. Στην ισχυρότερη προσρόφηση του Τολουολίου ( $C_7H_8$ ) από τον άνθρακα όσο και στην
2. Στην χαμηλότερη πτητικότητα του Τολουολίου. Αυτή η τελευταία παρατήρηση είναι σύμφωνη με την εμφάνιση υψηλότερης σταθεράς της εσωτερικής επιφάνειας προσρόφησης σε έναν μη-πορώδες άνθρακα, για το Τολουόλιο σε σύγκριση με το βενζόλιο.

Η ποσοτικοποίηση της προσρόφησης του μίγματος ελήφθη από τις καμπύλες για την διάφορους άνθρακες, και παρουσιάζεται στον Πίνακα 2.3.4. Όπως προκύπτει από τους πίνακες υπάρχει μεγάλη μεταβλητότητα στην ικανότητα προσρόφησης για το μίγμα βενζολίου-τολουολίου από τους διάφορους άνθρακες. Για το τολουόλιο, η υψηλότερη προσρόφησης προκύπτει για το δείγμα Η, 49,5g toluene/100 g άνθρακα, ενώ από το δείγμα Β προσροφήθηκε 19,7 g toluene/100 g. Επιπλέον, ο ενεργός άνθρακα Ε θα πρέπει να επιλεγεί για την επίτευξη της μέγιστης ικανότητας προσρόφησης για το βενζόλιο, και ο Η για την μέγιστη προσρόφηση τολουολίου. Η σύγκριση των Πινάκων 2.3.1 και 2.3.4, αποδεικνύει ότι η ικανότητα προσρόφησης βενζολίου στα πειράματα ξεχωριστής προσρόφησης είναι πολύ υψηλότερη από ότι στα μίγματα. Η συνολική ποσότητα προσρόφησης μίγματος βενζολίου και τολουολίου είναι παραπλήσια με την ποσότητα τολουολίου προσροφημένο στα πειράματα ξεχωριστής προσρόφησης. Οι υπολογισμοί έγιναν για τον προσδιορισμό του όγκου των στενών πόρων που καταλαμβάνεται είτε από βενζόλιο ή από τολουόλιο, όταν η προσρόφηση γίνεται από το μίγμα, χρησιμοποιώντας τις πυκνότητες τόσο του βενζολίου όσο και τολουολίου στους 298 Κ. Επιπλέον, θα πρέπει να σημειωθεί ότι το ο όγκος των στενών μικροπόρων δεν χρησιμοποιείται όλος από τους προσροφημένους υδρογονάνθρακες, όπως προκύπτει από το μέγεθος  $V_{\text{mix}}/V_{\text{-DR,C02}}$  με

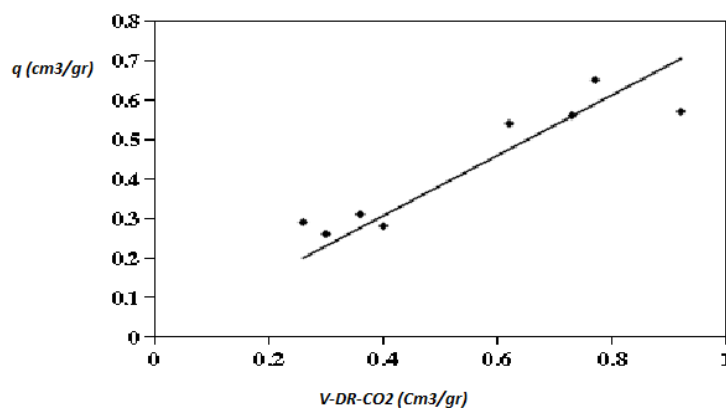
## Προσρόφηση, χαμηλής συγκέντρωσης μίγματος Βενζολίου-Τολουολίου, από διάφορα είδη ενεργού άνθρακα 2.23

εξαίρεση του δείγματος Γ, για το οποίο ορισμένοι μεγαλύτεροι μικροπόροι εμπλέκονται επίσης στην προσρόφηση. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν αποκαλύπτουν και πάλι τον όγκο των μικροπόρων ως σημαντική παράμετρος καθώς παρουσιάζει γραμμική σχέση με την ικανότητα προσρόφησης μετρούμενη σε  $\text{Cm}^3/\text{gr}$  για την προσρόφηση των πτητικών σε χαμηλή συγκέντρωση όπως παρουσιάζεται στην Εικόνα 2.3.2 και είναι σύμφωνα με προηγούμενα αποτελέσματα που αφορούν την προσρόφηση καθεμίας εκ των πτητικών οργανικών ενώσεων ξεχωριστά [41,44].

ΔΕΙΓΜΑ	ΒΕΝΖΟΛΙΟ		ΤΟΛΟΥΟΛΙΟ		$V_{\text{mix}}/$ $V_{\text{-DR CO2}}$
	q		q		
	gr/100gr	$\text{Cm}^3/\text{gr}$	gr/100gr	$\text{cm}^3/\text{gr}$	
A	3,5	0,04	23,3	0,27	0,86
B	2,2	0,03	19,7	0,23	0,87
C	4,0	0,05	20,9	0,24	1,12
D	3,3	0,04	20,8	0,24	0,70
E	10,2	0,12	38,2	0,44	0,77
F	5,7	0,07	43,2	0,50	0,62
G	6,3	0,07	40,4	0,47	0,87
H	7,4	0,08	49,5	0,57	0,84

**Πίνακας 2.3.4.** Ικανότητα προσρόφησης πτητικών για το μίγμα βενζολίου-τολουολίου, συγκέντρωσης 200ppmν έκαστο και η αναλογία του όγκου των στενών μικροπόρων που χρησιμοποιήθηκε από τους υδρογονάνθρακες [40].

Επιπλέον όπως προκύπτει από τους πίνακες η αναγέννηση του ενεργού άνθρακα μετά την προσρόφηση μίγματος διαλυτών δεν πρέπει να συμβαίνει όταν επέρχεται ισορροπία κατά την προσρόφηση αλλά όταν η πρώτη συγκέντρωση υδρογονάνθρακα, ανιχνευτεί στο αέριο εξόδου.



**Εικόνα 2.3.2.** Γραμμική σχέση των όγκων των μικροπόρων με την ογκομετρική προσρόφηση του μίγματος τολουολίου-βενζολίου. [40]

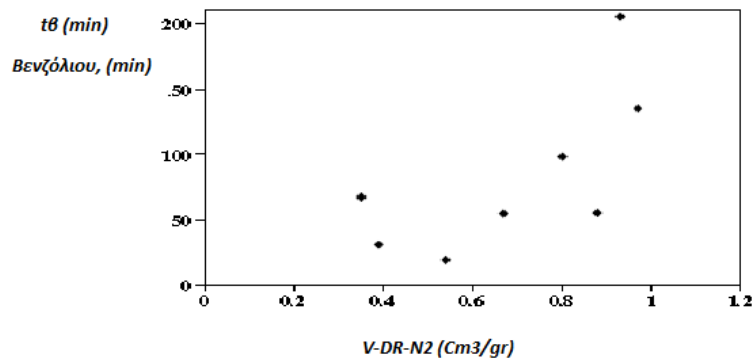
### • Μελέτη των κρίσιμων χρόνων και των χρόνων διαχωρισμού

“Κρίσιμος χρόνος για τα μίγματα επιλέχθηκε ο χρόνος σε λεπτά στον οποίο η συγκέντρωση του πρώτου συστατικού του μίγματος στο αέριο εξόδου, είναι ίση με 1% της συγκέντρωσης εισόδου”.

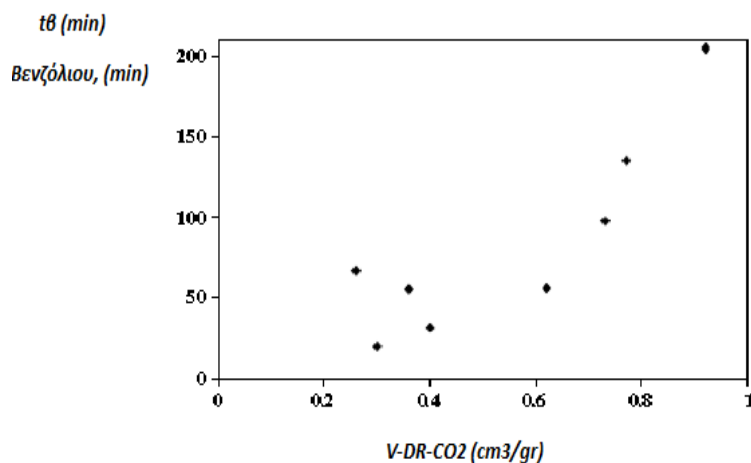
Όλα τα πειράματα διεξήχθησαν με τις ίδιες συνθήκες βάρους, ρυθμού διοξειδίου του άνθρακα και της ροής (έτσι, είναι παρόμοιοι οι χρόνοι επαφής) και τα μήκη κλίνης είναι επίσης παρόμοια, επιτρέποντας έτσι τα δεδομένα του χρόνου να συγκριθούν. Αποδείχτηκε ότι:

- Η απόδοση του δείγματος Η, ενός χημικά ενεργοποιημένου άνθρακα, όσον αφορά αυτούς τους χρόνους παρουσιάζει πολύ υψηλή ικανότητα προσρόφησης και για τους δύο ρύπους και επιπλέον, έχει πολύ υψηλό κρίσιμο χρόνο.
- Όσο μεγαλύτερος είναι ο όγκος των στενών μικροπόρων, τόσο υψηλότερος είναι ο κρίσιμος χρόνος, μέχρι ένα μέγιστο, περίπου 0,6 έως 0,7 cm<sup>3</sup> / g των στενών μικροπόρων.
- Ο κρίσιμος χρόνος, μπορεί να ποικίλει από μία τάξη μεγέθους περισσότερο από 200 λεπτά για κάποιους άνθρακες, σε μόνο 19 λεπτά για κάποιους άλλους.

Στις Εικόνες 2.3.3 και 2.3.4 παρουσιάζεται η σχέση των στενών και συνολικών μικροπόρων, αντίστοιχα, με τον χρόνο κορεσμού  $t\beta$  (min) για το βενζόλιο.



**Εικόνα 2.3.3.** Σχέση μεταξύ των κρίσιμων χρόνων για το βενζόλιο και των συνολικών όγκων των μικροπόρων. [40].



**Εικόνα 2.3.4.** Σχέση μεταξύ των κρίσιμων χρόνων για το βενζόλιο και των στενών όγκων των μικροπόρων[40].

Όπως φαίνεται η σχέση αυτή είναι καλύτερη για τους στενούς μικροπόρους και αποδεικνύεται ότι όσο μεγαλύτεροι είναι οι όγκοι των στενών μικροπόρων τόσο μεγαλύτερος είναι ο κρίσιμος χρόνος. Στον Πίνακα 2.3.5 δίνονται οι τιμές των χρόνων διαχωρισμού για κάθε άνθρακα. Αυτή η παράμετρος έχει υπολογιστεί ως:

“η διαφορά μεταξύ του χρόνου στον οποίο οι συγκεντρώσεις του τολουολίου και βενζολίου είναι 1% της συγκέντρωσης εισόδου”. Αποτελεί μία από τις πιο σημαντικές παραμέτρους σχεδιασμού για ένα σύστημα προσρόφησης. Υπολογίστηκε έτσι ο χρόνος για κάθε άνθρακα ξεχωριστά προκειμένου να προσδιοριστεί η δυνατότητα της χρησιμοποίησης αυτών των ενεργών ανθράκων για τα δεδομένα συστατικά.

**Προσρόφηση-εκρόφηση Τολουολίου, οξικού Βουτυλίου και Βουτανόλης από ενεργό άνθρακα. 2.25**

<b>Δείγμα άνθρακα</b>	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>	<b>E</b>	<b>F</b>	<b>G</b>	<b>H</b>
<b>Χρόνοι Διαχωρισμού, (min)</b>	79	78	61	36	91	79	116	152

**Πίνακας 2.3.5.** Χρόνοι διαχωρισμού για το μίγμα βενζολίου-τολουολίου κάθε άνθρακα [40]

**2.3.2. Προσρόφηση-εκρόφηση Τολουολίου, οξικού Βουτυλίου και Βουτανόλης από ενεργό άνθρακα.**

Στην παράγραφο αυτή αναλύεται η αλληλεπίδραση μεταξύ των ενεργών ανθράκων και των ατμών διαλυτών που εμφανίζονται στις βαφές αυτοκινήτων όπως είναι, το τολουόλιο, το οξικό βουτύλιο και η βουτανόλη, κατά την διάρκεια επτά κύκλων προσρόφησης μίγματος αυτών και ισόθερμης εκρόφησης στους 150 °C. Ιδιαίτερη προσοχή δόθηκε στους μετασχηματισμούς του άνθρακα και στον χαρακτηρισμό των αερίων που εκροφήθηκαν. Ο κύριος στόχος ήταν η εφαρμογή της ανάκτησης των διαλυτών που θα απορροφούνταν, στις βιομηχανίες βαφής αυτοκινήτων.

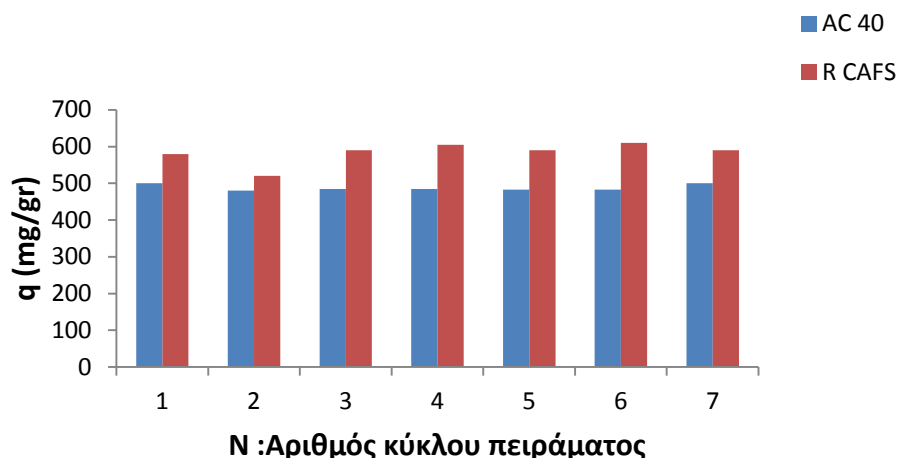
• **Ενεργοί άνθρακες**

Το πρώτο είδος άνθρακα κατασκευάστηκε από την CECA και είναι ο AC40 και το δεύτερο κατασκευάστηκε από την ROMCARBON και είναι ο RCAF5. Για την προσρόφηση των καθαρών διαλυτών χρησιμοποιήθηκαν μικρές ποσότητες άνθρακα (20 mg) οι οποίες θερμαίνονταν από ροή ηλίου 11,7 ml/min που περιείχε ίχνη οξυγόνου, με ρυθμό θέρμανσης από 4 °C/min έως 40 °C/min, ενώ για την προσρόφηση του μίγματος διαλυτών χρησιμοποιήθηκαν 5gr ενεργού άνθρακα σε στήλη διαμέτρου 5cm. Οι καμπύλες κορεσμού ελήφθησαν στους 23 °C. Οι επιφάνειες προσρόφησης καθορίστηκαν από τις ισόθερμες N<sub>2</sub> στους 77K. Οι όγκοι των πόρων προσδιορίστηκαν και εδώ με τους Dubinin-Radushkevich γραμμικούς μετασχηματισμούς των ισόθερμων αυτών [42]. Στον πίνακα 2.3.6 αναγράφονται οι βιβλιογραφικές ιδιότητες των ανθράκων που χρησιμοποιήθηκαν καθώς και οι ικανότητες προσρόφησης τους πριν και μετά τους κύκλους προσρόφησης-εκρόφησης.

Χαρακτηριστικά ενεργών ανθράκων	R CAF5		AC 40	
	ΑΡΧΙΚΑ	ΜΕΤΑ ΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ	ΑΡΧΙΚΑ	ΜΕΤΑ ΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ
(BET) (m <sup>2</sup> /gr)	1255	1200	1030	1200
Όγκος μικροπόρων (cm <sup>3</sup> /gr)	0,48	0,44	0,47	0,53
q (mg/gr)	560	618	488	492

**Πίνακας 2.3.6.** Συνολικές ικανότητες προσρόφησης q και ιδιότητες πορώδους των ανθράκων πριν και μετά τους επτά κύκλους προσρόφησης-εκρόφησης μίγματος των διαλυτών.[45].

Στην Εικόνα 2.3.5 αποδεικνύεται ότι η ικανότητα απορρόφησης των 2 ανθράκων παραμένει αρχικά αμετάβλητη μετά τους κύκλους προσρόφησης-εκρόφησης.



**Εικόνα 2.3.5.** Ικανότητα προσρόφησης κατά τη διάρκεια της αλληλουχίας των επτά κύκλων προσρόφησης-εκρόφησης. [45]

- **Τολουόλιο, οξικό βουτύλιο και βουτανόλη**

Οι συγκεντρώσεις ( $C_0$ ) των διαλυτών στην είσοδο για το τολουόλιο, το οξικό βουτύλιο και την βουτανόλη απεικονίζονται στον πίνακα 2.3.7 Η ροή του φέροντος αερίου (Αζωτο) ήταν 810 ml/min. Οι συγκεντρώσεις ( $C$ ) των διαλυτών στο μίγμα μετά την προσρόφηση από τον άνθρακα μετρήθηκαν με ένα χρωματογράφο (MTI P200H). Κατά την διάρκεια του κάθε κύκλου, το φάσμα της μάζας καταγράφονταν περιοδικά κατά την αύξηση της θερμοκρασίας προκειμένου να παρατηρηθούν τα σήματα των στοιχείων που εκροφήθηκαν. Αυτή η προκαταρκτική μελέτη επέτρεψε να ταξινομηθούν τα βαρύτερα στοιχεία σε κατηγορίες βάσει των χαρακτηριστικών κορυφών μάζας. Αυτές οι κατηγορίες προσδιορίστηκαν ως ναφθενικές ενώσεις, αρωματικές ενώσεις, αλκάνια και ισοαλκάνια.

- **Μελέτη καμπύλης κορεσμού και ικανότητας ανθράκων**

Οι καμπύλες κορεσμού για τους διαλύτες που εισήχθησαν στις στήλες με τους άνθρακες είναι μορφής S για τον RCAFS και για τον AC 40 με την διαφορά ότι στον πρώτο είναι λιγότερο απότομες και με κλίση μετατοπισμένη σε μικρότερους χρόνους όπως φαίνεται στην Εικόνα 2.3.6. Γενικότερα δύο είναι οι παράμετροι με τις οποίες προκύπτουν τέτοιες καμπύλες κορεσμού σε σταθερό ρυθμό ροής, συγκέντρωσης και μάζας άνθρακα.

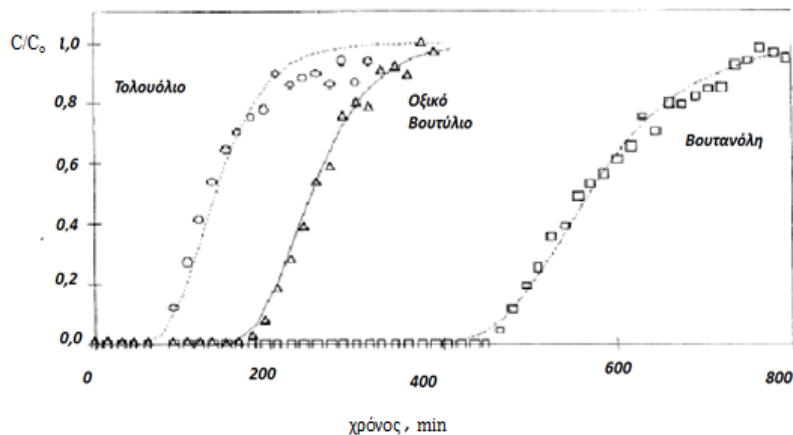
1. “η ποσότητα του διαλύτη,  $q$  που προσροφήθηκε εν ισορροπία σε συγκέντρωση,  $C_0$  προσδιορίζει την τετμημένη της κλίσης των καμπυλών κορεσμού”.
2. “η σταθερά του ρυθμού προσρόφησης  $K_a$ , είναι σχεδόν ανάλογη με την εφαπτόμενη στην κλίση”. Επομένως
  - “όσο πιο απότομη είναι η καμπύλη τόσο μεγαλύτερος είναι ο ρυθμός προσρόφησης”.

Αυτά προκύπτουν από την μελέτη κλασικών μοντέλων καμπυλών [46,47]. Στην προκειμένη περίπτωση η προσρόφηση περιορίζεται από την μάζα που μεταφέρθηκε στο εσωτερικό των σωματιδίων του άνθρακα. Πράγματι για τον ίδιο διαλύτη η καμπύλη κορεσμού που ελήφθη από τον R-CAFS είναι πιο απότομη από αυτή του AC 40. Αυτό αποδεικνύεται και από το μεγαλύτερο ρυθμό προσρόφησης του R-CAFS από την μικρότερη διάμετρο πόρων του (1mm) σε σχέση με αυτών του AC 40 (4mm).



**Προσρόφηση-εκρόφηση Τολουολίου, οξικού Βουτύλιου και Βουτανόλης από ενεργό άνθρακα. 2.27**

“όσο μεγαλύτερο είναι το μέγεθος των πόρων του άνθρακα τόσο πιο δύσκολη είναι η εισρόφηση αλλά και η εκρόφηση των διαλυτών”.



**Εικόνα 2.3.6.** Καμπύλες κορεσμού του RCAFS για τους καθαρούς διαλύτες [45]

Στον πίνακα 2.3.7 παρουσιάζονται επίσης, οι ποσότητες  $q$  των καθαρών διαλυτών που προσροφήθηκαν σε ισορροπία ( $C/C_0=100\%$ ) από τους δύο άνθρακες και τους αντίστοιχους κρίσιμους χρόνους. Σε αυτή την περίπτωση των καθαρών διαλυτών “ο κρίσιμος χρόνος μετρήθηκε ως χρόνος στον οποίο η συγκέντρωση εξόδου είναι ίση με το 10% της συγκέντρωσης εισόδου ( $C_0$ )”. Η ποσότητα  $q$  υπολογίστηκε από ολοκλήρωση της περιοχής κάτω από τις καμπύλες. Όπως αποδεικνύεται για τον ίδιο διαλύτη η ποσότητα  $q$  είναι μεγαλύτερη για τον R-CAFS από ότι για τον AC 40, αφού η σταθερά προσρόφησης είναι μικρότερη για τον AC 40

Ικανότητα προσρόφησης $q$ και κρίσιμοι χρόνοι (min) για τους καθαρούς διαλύτες					
Διαλύτες	$C_0$	R CAFS		AC 40	
		$t_s$ (min)	$q$ (mg/gr)	$t_s$ (min)	$q$ (mg/gr)
Τολουόλιο	0,475	90	210	55	160
Οξικό βουτύλιο	0,234	200	270	140	220
Βουτανόλη	0,346	480	580	270	450

**Πίνακας 2.3.7.** Ικανότητα προσρόφησης και κρίσιμοι χρόνοι για τους καθαρούς διαλύτες συγκέντρωσης  $C_0$ . [45]

• **Μελέτη κρίσιμων χρόνων για το μίγμα διαλυτών**

Στον πίνακα 2.3.8 παρουσιάζονται οι κρίσιμοι χρόνοι για το μίγμα διαλυτών μετά τον κύκλο των πειραμάτων. Στην περίπτωση του μίγματος οι κρίσιμοι χρόνοι μετρήθηκαν αναλογικά με τον πιο τοξικό διαλύτη (βουτανόλη). Από σύγκριση των πινάκων 2.3.8 και 2.3.7 αποδεικνύεται ότι η προσροφητική ικανότητα των δυο ανθράκων μετά το πέρας των πειραμάτων δεν αλλάζει πολύ. Όσον αφορά τους κρίσιμους χρόνους για τον R CAFS δεν επηρεάζονται τόσο σε σχέση με αυτούς του AC 40 που σχεδόν διπλασιάζονται. Εφόσον η συνολική απορροφητική ικανότητα παραμένει αμετάβλητη αυτό εξηγείται από μία πιθανή αύξηση του ρυθμού προσρόφησης-εκρόφησης κατά την διάρκεια των κύκλων. Το τελευταίο φαίνεται να οδήγησε σε σχηματισμό σχισμών στον AC 40 μετά το πέρας των πειραμάτων. Ο σχηματισμός των σχισμών εξηγείται από την αύξηση της επιφάνειας προσρόφησης και του όγκου των πόρων για τον συγκεκριμένο άνθρακα όπως προκύπτει από τις μετρήσεις του πίνακα.

Κρίσιμοι χρόνοι για το μίγμα διαλυτών $t_s$ (min)					
Διαλύτες	C	R CAFS			AC 40
	mmol/l	APXH	ΠΕΡΑΣ	APXH	ΠΕΡΑΣ
			ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ		ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ
Τολουόλιο	0,27	120	120	55	100
Οξικό βουτύλιο	0,084	140	195	70	130
Βουτανόλη	0,30	135	130	55	105

**Πίνακας 2.3.8.** Κρίσιμοι χρόνοι για το μίγμα των τριών διαλυτών. [45]

- **Εκρόφηση διαλυτών**

Η θερμότητα εκρόφησης ήταν περίπου ίση ή λίγο υψηλότερη από την θερμότητα ατμοποίησης για το Τολουόλιο και το οξικό Βουτύλιο. Αυτό δείχνει ότι υπήρξε φυσική προσρόφηση αυτών των στοιχείων. Αντιθέτως η θερμότητα εκρόφησης για την βουτανόλη ήταν πολύ περισσότερη από την θερμότητα ατμοποίησης. Αυτό σημαίνει ότι υπήρξε χημική αντίδραση της προσροφημένης μεθανόλης με τις επιφάνειες οξυγόνου που υπάρχουν στον ενεργό άνθρακα καθώς η θερμοκρασία αυξάνονταν.

### 2.3.3. Εφαρμογές μοντέλων UNILAN και SIPS στην προσρόφηση Τολουολίου και ατμών βενζίνης σε ενεργό άνθρακα

- **Ενεργοί άνθρακες**

Οι μετρούμενες και παρεχόμενες φυσικές ιδιότητες του ενεργού άνθρακα παρατίθενται στον πίνακα 2.2.10. Για να εξαλειφθεί κάθε ίχνος των ρύπων, ο ενεργός άνθρακας κρατήθηκε σε ένα φούρνο ξήρανσης στους 423 K για περισσότερο από 24 ώρες. Η μάζα του προσδιορίστηκε με ακρίβεια  $\pm 100$   $\mu\text{g}$ , και ο ενεργός άνθρακας εισήχθη εντός του κελιού προσρόφησης. Πριν από κάθε μέτρηση ισόθερμου, πραγματοποιούνταν αναγέννηση του ενεργού άνθρακα στην κλίνη προσρόφησης στους 453 K υπό υψηλή πίεση κενού για περισσότερο από 12 ώρες

#### Τολουόλιο και βενζίνη

Το τολουόλιο ελήφθη από την Yakuri Chemicals Co (Osaka, Japan) και η καθαρότητά του ήταν πάνω από 99,5%. Η βενζίνη που χρησιμοποιήθηκε σε αυτή τη μελέτη ήταν ένα εμπορικό δείγμα που παρελήφθη από ένα βενζινάδικο στην Κορέα και οι λεπτομερείς χημικές ιδιότητες της παρατίθενται στον Πίνακα 2.3.9. Επειδή η εμπορική βενζίνη περιέχει πολλά χημικά συστατικά, εξατμίστηκε στους 298 K και υποτέθηκε ως μία σχεδόν αμιγής συνιστώσα σε αυτή τη μελέτη.

ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΕΝΕΡΓΟΥ ΆΝΘΡΑΚΑ	ΤΙΜΕΣ
Φαινόμενη πυκνότητα κλίνης άνθρακα ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )	480
BET επιφάνεια άνθρακα ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )	993
Περιοχή μικροπόρων ( $\text{m}^2/\text{gr}$ )	956
Όγκος μικροπόρων ( $\text{cm}^3/\text{gr}$ )	0,414
Μέση διάμετρος πόρων κατά την BJH καμπύλη εκρόφησης (nm)	1,40
Μέση διάμετρος πόρων από την εξ. BET (nm)	2,00

**Πίνακας 2.3.9.** Φυσικές ιδιότητες ενεργού άνθρακα [48].

- **Μελέτη ισόθερμων προσρόφησης**

Οι ισόθερμες προσρόφησης με ενεργό άνθρακα για το τολουόλιο και την βενζίνη προέκυψαν και σε πιέσεις μέχρι 3,1 kPa για το τολουόλιο και μέχρι 8,0 kPa για την βενζίνη **Σφάλμα! Το αρχείο προέλευσης της αναφοράς δεν βρέθηκε.** Τα πειραματικά δεδομένα παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.3.10 Παρατηρείται ότι η προσροφημένη ποσότητα του

## Εφαρμογές μοντέλων UNILAN και SIPS στην προσρόφηση Τολουολίου και ατμών βενζίνης σε ενεργό άνθρακα 2.29

τολουολίου είναι μεγαλύτερη από εκείνη του ατμού βενζίνης στις ίδιες πειραματικές συνθήκες. Αυτό συνεπάγεται ότι

- η ποσότητα των ατμών βενζίνης που εξατμίστηκε στους 298,15 K είναι χαμηλότερη από εκείνη του τολουολίου.

Επίσης, υποτίθεται ότι το μέσο μοριακό βάρος των κύριων συστατικών ατμού βενζίνης είναι μικρότερο από εκείνο του τολουολίου. Ωστόσο, η ποσότητα προσρόφησης του τολουολίου επί του ενεργού άνθρακα πλησίασε την ποσότητα κορεσμού μέσα στο πειραματικό εύρος πίεσης, ενώ αυτή της βενζίνης αυξάνονταν συνεχώς με την αύξηση της πίεσης.

Τολουόλιο				Βενζίνη			
P (kPa)	q (mol/kg)	P (kPa)	q (mol/kg)	P (kPa)	q (mol/kg)	P (kPa)	q (mol/kg)
<b>298,15 k</b>							
<b>0,01</b>	0,695	1,87	2,835	<b>0,28</b>	1,015	4,53	1,835
<b>0,03</b>	1,361	2,17	2,915	<b>0,66</b>	1,281	5,45	1,902
<b>0,16</b>	1,885	2,54	2,946	<b>1,47</b>	1,529	6,88	1,993
<b>0,52</b>	2,394	2,84	2,976	<b>2,53</b>	1,673	8,07	2,079
<b>1,02</b>	2,625	3,15	3,002	<b>3,56</b>	1,746	-	-
<b>1,5</b>	2,731	-	-				
<b>318,15 k</b>							
<b>0,01</b>	0,399	1,99	2282	<b>0,29</b>	0,671	4,84	1,740
<b>0,05</b>	1,046	2,31	2,307	<b>1,00</b>	1,165	5,85	1,840
<b>0,25</b>	1,688	2,58	2,333	<b>1,73</b>	1,371	6,75	1,897
<b>0,80</b>	2,021	2,87	2,363	<b>2,57</b>	1,496	7,92	1,973
<b>1,35</b>	2,162	3,38	2,380	<b>3,58</b>	1,633	-	-
<b>1,65</b>	2,260	-	-				
<b>338,15 k</b>							
<b>0,03</b>	0,504	1,44	1,719	<b>0,31</b>	0,522	4,42	1,592
<b>0,13</b>	0,951	1,75	1765	<b>0,75</b>	0,861	5,45	1,681
<b>0,37</b>	1,240	2,04	1,819	<b>1,35</b>	1,096	6,84	1,807
<b>0,65</b>	1,443	2,34	1,854	<b>2,38</b>	1,316	8,46	1,909
<b>0,97</b>	1,538	2,64	1,894	<b>3,60</b>	1,473	-	-
<b>1,25</b>	1,642	3,01	1,915				
<b>358,15</b>							
<b>0,03</b>	0,467	1,62	1,453	<b>0,37</b>	0,440	4,50	1,381
<b>0,22</b>	0,838	1,92	1,536	<b>0,87</b>	0,745	5,62	1,484
<b>0,47</b>	1,060	2,30	1,583	<b>1,53</b>	0,919	6,81	1,585
<b>0,72</b>	1,174	2,57	1,624	<b>2,47</b>	1,100	8,10	1,705
<b>0,96</b>	1,273	2,84	1,641	<b>3,54</b>	1,259	-	-
<b>1,28</b>	1,369	3,09	1,656				
<b>378,15 k</b>							
<b>0,07</b>	0,434	1,59	1,218	<b>0,31</b>	0,322	4,64	1,261
<b>0,37</b>	0,743	1,90	1,281	<b>0,94</b>	0,619	5,72	1,331
<b>0,67</b>	0,904	2,26	1,346	<b>1,67</b>	0,806	6,80	1,401
<b>0,92</b>	0,998	2,57	1,366	<b>2,59</b>	0,999	7,86	1,515
<b>1,16</b>	1,105	2,94	1,398	<b>3,63</b>	1,145	-	-
<b>1,35</b>	1,157	-	-				

**Πίνακας 2.3.10.** Αποτελέσματα των ισόθερμων προσρόφησης με ενεργό άνθρακα για το τολουόλιο. [48]

- **Εξίσωση UNILAN**

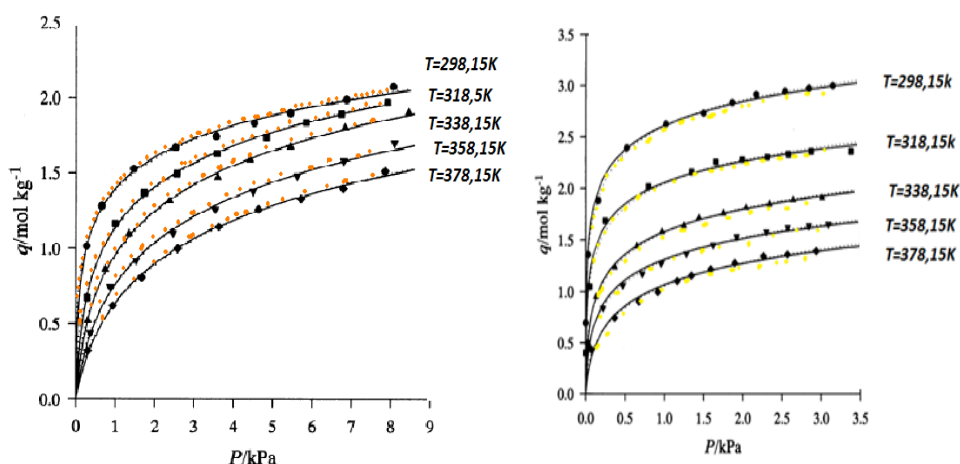
Η εξίσωση UNILAN είναι μια εμπειρική σχέση που χρησιμοποιείται επίσης συχνά προκειμένου να συσχετισθούν τα δεδομένα ισορροπίας προσρόφησης πολλών στερεών, όπως ο ενεργός άνθρακας και ο ζεόλιθος

$$q = \frac{q_s}{2s} * \ln \left[ \frac{c + P e^{+s}}{c + P e^{-s}} \right] \quad \text{Εξίσωση Unilan}$$

όπου το  $P_e$  είναι η πίεση προσροφήσεως  $q$  είναι ο αριθμός των προσροφημένων moles και  $q_s$ ,  $c$ , και  $s$  είναι οι παράμετροι των ισόθερμων που προσδιορίστηκαν αριθμητικά. Σε αυτή τη μελέτη, μια μη γραμμική διαδικασία προσαρμογής της καμπύλης χρησιμοποιήθηκε για να καθοριστούν τα  $q_s$ ,  $c$ , και  $s$ . Οι μέσες επί τοις εκατό αποκλίσεις  $\Delta q\%$  που λαμβάνονται από την καλύτερη προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα υπολογίζονται σύμφωνα με την εξίσωση

$$\% \Delta q = \left( \frac{100}{k} \right) * \sum_{j=1}^k [ (q_j^{\text{exp}} - q_j^{\text{cal}}) / q_j^{\text{exp}} ]$$

όπου  $k$  είναι ο αριθμός των σημείων των δεδομένων σε μια δεδομένη θερμοκρασία και  $q^{\text{exp}}$  και  $q^{\text{cal}}$  είναι οι πειραματικές και υπολογισμένες τιμές των προσροφημένων moles, αντίστοιχα. Τα πειραματικά δεδομένα παρουσίασαν ικανοποιητική προσέγγιση από την υπολογισμένη ισόθερμη. Ωστόσο, η εξίσωση UNILAN παρείχε μια καλύτερη προσέγγιση των δεδομένων για τη βενζίνη που αποτελείται από πολλαπλές συνιστώσες από ότι για το Τολουόλιο όπως φαίνεται στην Εικόνα 2.3.7



**Εικόνα 2.3.7.** Ικανότητα προσρόφησης στις διάφορες θερμοκρασίες [48]

**βενζίνη ... Εξίσωση SIPS** **Εξίσωση UNILAN,**  
**Τολουόλιο ... Εξίσωση SIPS** **Εξίσωση UNILAN**

- **Εξίσωση SIPS**

Αναγνωρίζοντας το πρόβλημα της συνεχής αύξησης της προσροφημένης ποσότητας με την αύξηση της πίεσης (συγκέντρωση) στην εξίσωση Freundlich, ο Sips [49] πρότεινε μια εξίσωση παρόμοιας μορφής με την Freundlich εξίσωση, αλλά έχει ένα πεπερασμένο όριο όταν η πίεση είναι αρκετά υψηλή. Η μορφή, αυτής της εξίσωσης μοιάζει με εκείνη της εξίσωσης Langmuir[19].

$$q = \frac{q_s * b * P^{1/n}}{1 + b * P^{1/n}} \quad \text{Εξίσωση SIPS}$$

Όπου,

$q_s$ ,  $b$ , και  $n$  είναι οι παράμετροι της ισόθερμης. Η απόκλιση στην εξίσωση Sips ήταν ελαφρώς μικρότερη για το Τολουόλιο από εκείνη για τη βενζίνη όπως φαίνεται στην Εικόνα 2.3.7.

- **Σταθερά HENRY**

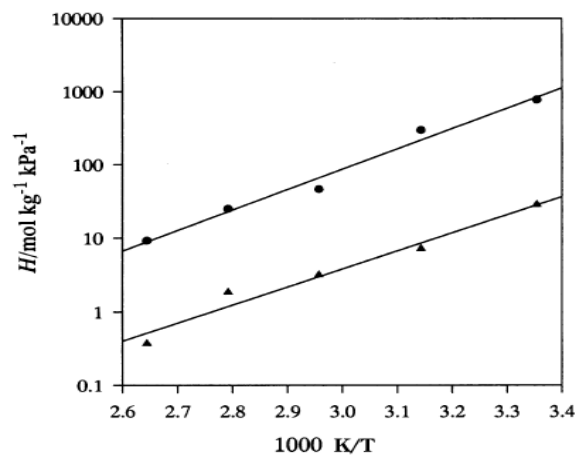
## Μελέτες πορώδους στην προσρόφηση χαμηλής συγκέντρωσης Τολουολίου για εργαστηριακής και ημι-πilotική κλίμακας εφαρμογές 2.31

Η εξίσωση UNILAN υπακούει στο νόμο του Henry σε πιέσεις που πλησιάζουν το μηδέν. Έτσι, παρέχεται μια καλή εφαρμογή στα δεδομένα, χαμηλών πιέσεων [49].

$$H = \lim_{p \rightarrow 0} \left( \frac{dq}{dp} \right) = \frac{m}{c} * \left( \frac{\sinh(s)}{s} \right) \quad \text{Σταθερά Henry}$$

όπου, H είναι σταθερά Henry.

Η σταθερά Henry χρησιμοποιήθηκε ως κριτήριο της προσρόφησης. Η προσρόφηση του τολουολίου ήταν υψηλότερη από ό, τι αυτή της βενζίνης όπως φαίνεται στην εικόνα 2.3.8. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι στις τιμές αυτές έγιναν αναγωγές με βάση την εξίσωση UNILAN.



**Εικόνα 2.3.8.** Απεικόνιση σταθεράς Henry [48]

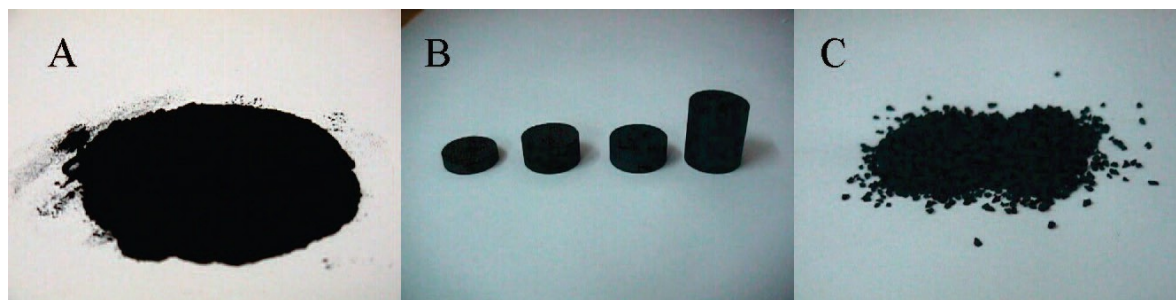
- Τολουόλιο
- ▼ βενζίνη

### 2.3.4. Μελέτες πορώδους στην προσρόφηση χαμηλής συγκέντρωσης Τολουολίου για εργαστηριακής και ημι-πilotική κλίμακας εφαρμογές

Λαμβάνοντας υπόψη την καλή συμπεριφορά, των χημικώς ενεργοποιημένων ανθράκων σε εργαστηριακή κλίμακα, στην παράγραφο αυτή παρουσιάζεται η απόδοση ανθράκων διαφορετικής προέλευσης και πορώδους σε προσρόφηση τολουολίου, σε μεγαλύτερη κλίμακα. Επιπλέον παρατίθεται τα αποτελέσματα από τη συσσωμάτωση αυτών και αναλύεται ο ρόλος του πορώδους και της κατανομής μεγέθους των πόρων του

#### • Ενεργοί άνθρακες

Οι μελέτες προσρόφησης έγιναν χρησιμοποιώντας άνθρακες διαφορετικού πορώδους (όγκους και κατανομές μεγέθους). Πρόκειται για έναν εμπορικό ενεργό άνθρακα, ενεργούς άνθρακες που παρασκευάστηκαν με χημική ενεργοποίηση με χρήση αλκαλικών υδροξειδίων, και δύο ενεργούς άνθρακες που παρασκευάστηκαν με ενεργοποίηση με ατμό από ένα υποασφαλτούχο άνθρακα. Το μέσο μέγεθος σωματιδίων (dp) του εμπορικού άνθρακα ήταν 1,3 χιλιοστά. Στην Εικόνα 2.3.9 παρουσιάζονται οι χημικώς ενεργοποιημένοι άνθρακες όπως παρασκευάστηκαν. Ορισμένοι από αυτούς συσσωματώθηκαν. Στον πίνακα 2.3.11 συγκεντρώνονται η ονοματολογία τους, οι πρώτες ύλες, οι μέθοδοι παρασκευής, και τα είδη τους. Για τους φυσικώς ενεργοποιημένους άνθρακες χρησιμοποιήθηκαν υποασφαλτούχα υλικά άνθρακα TECSA ως πρώτη ύλη. Η ενεργοποίηση έγινε με ατμό θερμοκρασίας 1073 K, με χρόνο παραμονής 1,7 ώρες για τον A και 4 ώρες για τον B. Το μέσο μέγεθος σωματιδίων (dp) του ήταν 1,3 χιλιοστά και για τους δύο ενώ σε αυτές τις συνθήκες ενεργοποίησης τα ποσοστά ανάφλεξης (%BO) ήταν 36% για τον A και 63% για τον B.



**Εικόνα 2.3.9.** Α) Χημικώς ενεργοποιημένοι σε μορφή σκόνης Β) Ενεργοί άνθρακες σε ανθρακούχους μονόλιθους Γ) Τελικοί χημικώς ενεργοποιημένοι άνθρακες σε κονιοποιημένη μορφή (1,3mm).

ΟΝΟΜΑΤΟΛΟΓΙΑ	ΠΡΩΤΗ ΥΛΗ	ΜΕΘΟΔΟΣ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗΣ	ΣΧΗΜΑ
WV-A1100	Ξύλο	Χημική ενεργοποίηση (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )	Κοκκώδες
K3-1500	Ανθρακίτης	Χημική ενεργοποίηση (ΚΟΗ)	Σκόνη
NA3 -6000P	Ανθρακίτης	Χημική ενεργοποίηση (ΝαΟΗ)	Κοκκώδες
K3-6000P	Ανθρακίτης	Χημική ενεργοποίηση (ΚΟΗ)	Κοκκώδες
Φυσικός AC (Α)	Υπό-ασφαλτούχο	Φυσική ενεργοποίηση (ατμός)	Κοκκώδες
Φυσικός AC (Β)	Υπό-ασφαλτούχο	Φυσική ενεργοποίηση (ατμός)	Κοκκώδες

**Πίνακας 2.3.11.** Ενεργοί άνθρακες που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα προσρόφησης [50].

Το βάρος του άνθρακα κυμαίνονταν από 0,08 έως 0,13gr. Ροή και βάρος επελέγησαν με σκοπό την κλιμάκωση των πειραμάτων σε εργαστηριακή κλίμακα. Η κλιμάκωση είναι απαραίτητη προκειμένου να εξασφαλιστεί μήκος κλίνης που θα τηρεί τις απαιτήσεις κινητικής διάχυσης ώστε να αποφεύγονται τα χρονοβόρα πειράματα. Από την άποψη του βάρους ο παράγοντας κλιμάκωσης κυμαίνεται στο εύρος των 60 έως 120 φορές σε σύγκριση με τα πειράματα εργαστηριακής κλίμακας, ενώ από την άποψη της ροής ο συντελεστής προσαύξησης κυμαίνεται στην περιοχή των 40-60 Έτσι, το βάρος του ενεργού άνθρακα που χρησιμοποιήθηκε ήταν 10 g και ο επιλεγμένος ρυθμός ροής ήταν 3700 ml/min

- **Χαρακτηρισμός της πυκνότητας του άνθρακα.**
  - **Η πυκνότητα επιφανείας κλίνης  $p_b$** , [51] ορίζεται ως “το βάρος του πορώδους στερεού ανά όγκο. Αυτός ο όγκος περιλαμβάνει τον όγκο, τόσο των κλειστών, όσο και των ανοιχτών πόρων και τον όγκο του χώρου μεταξύ των στερεών σωματιδίων”. Αυτό το μέγεθος υπολογίστηκε για κάθε κλίνη ενεργού άνθρακα με τη χρήση ογκομετρικού κυλίνδρου.
  - **Η πυκνότητα σωματιδίων  $p_p$** , [51] ορίζεται ως “το βάρος του πορώδους στερεού ανά όγκο εκτός του χώρου μεταξύ των σωματιδίων”. Για τον υπολογισμό χρησιμοποιείται Υδράργυρος σε ατμοσφαιρική πίεση, αφού γεμίζει τους ενδιάμεσους χώρους και τους μεγαλύτερους πόρους (έως 7,26μm)
  - **Η στερεά πυκνότητα,  $p_s$**  [51], υπολογίζεται ως “ο λόγος βάρους του δείγματος ανά όγκο του δείγματος που μετράται με ήλιο, με το τελευταίο να αντιστοιχεί στο συνολικό όγκο στερεών συμπεριλαμβανομένων των κλειστών πόρων”.
  - **Πορώδες ( $\epsilon$ )** [51] ενός στρώματος σωματιδίων ορίζεται το κλάσμα όγκου στρώματος το οποίο είναι ελεύθερο σωματιδίων

$$\epsilon = 1 - \left( \frac{\text{όγκος στερεών}}{\text{όγκος κενου χώρου} + \text{όγκος στερεών}} \right)$$

- Το πορώδες της κλίνης ( $\epsilon_b$ ) που ονομάζεται επίσης κλάσμα κενής κλίνης, λαμβάνεται από την ακόλουθη εξίσωση, εφόσον προσδιοριστεί η πυκνότητα κλίνης και η πυκνότητα των σωματιδίων.

$$\epsilon_b = 1 - (\rho_b / \rho_p)$$

- Το πορώδες των σωματιδίων ( $\epsilon_p$ ), υπολογίζεται από την πυκνότητα των σωματιδίων και την στερεά πυκνότητα, χρησιμοποιώντας την ακόλουθη εξίσωση:

$$\epsilon_p = 1 - (\rho_p / \rho_s)$$

Όπως παρατηρήθηκε, σε γενικές γραμμές οι τιμές της πυκνότητας και του πορώδους για τους διάφορους ενεργούς άνθρακες είναι παρόμοιες και σύμφωνες με τις αναμενόμενες τιμές με κάποια απόκλιση αυτών για τον φυσικά ενεργοποιημένο άνθρακα AC B.

- **Μίγμα Τολουολίου**

Η προσρόφηση διεξήχθη στους 298 K χρησιμοποιώντας βαθμονομημένους κυλίνδρους με 200 ppmv συγκέντρωση τολουολίου και ροή ηλίου 60-100 mL / min επί του ενεργού άνθρακα. Επιπλέον, η προσρόφηση Τολουολίου, στην ίδια συγκέντρωση, μελετήθηκε σε ημι-πιλοτική κλίμακα. Για αυτό, πριν από την προσρόφηση, οι ενεργοί άνθρακες απαερώθηκαν στους 523 K επί 3 ώρες με Άζωτο.

- **Μελέτες καμπυλών κορεσμού**

Η ικανότητα προσρόφησης (q) ελήφθη από την αριθμητική ολοκλήρωση των καμπυλών κορεσμού. Επιπλέον δύο άλλες παράμετροι λαμβάνονται από τις καμπύλες προσρόφησης. Αυτές ήταν ο κρίσιμος χρόνος και ο χρόνος κορεσμού.

- ❖ **Κρίσιμος χρόνος** [52,53] επιλέχθηκε ως *“ο χρόνος κατά την οποία η συγκέντρωση Τολουολίου στο αέριο ρεύμα εξόδου είναι ίση με 5% της συγκέντρωσης εισόδου”*, η οποία είναι 10 ppmv.
- ❖ **Χρόνος κορεσμού** [53] επιλέχθηκε ως *“ο χρόνος για τον οποίο η συγκέντρωση στην έξοδο του ρεύματος αερίου είναι ίση με 95% της συγκέντρωσης εισόδου (190 ppmv)”*

Τα αποτελέσματα των ικανοτήτων προσρόφησης σε εργαστηριακή κλίμακα παρατίθενται στον Πίνακα 2.3.12.

ΔΕΙΓΜΑ	WV-A1100	K3-1500	NA3-6000P	K3-6000P	Φυσικός AC (A)
q (gr/ 100gr)	31	53	61	36	22

**Πίνακας 2.3.12.** Ποσοτικοποίηση της ικανότητας προσρόφησης τολουολίου, συγκέντρωσης 200 ppmv, σε εργαστηριακή κλίμακα από τους διάφορους ενεργούς άνθρακες [50].

Η αποτύπωση των ικανοτήτων προσρόφησης τολουολίου σε εργαστηριακή κλίμακα σε σχέση με τους στενούς όγκους μικροπόρων του άνθρακα δίνει μια γραμμική σχέση μεταξύ αυτών των δύο παραμέτρων και επιβεβαιώνει προηγούμενες δημοσιεύσεις .

- Συνεπώς η διαδικασία συσσωμάτωσης δεν επηρεάζει την κινητική προσρόφησης.

- **Σύγκριση προσρόφησης χαμηλής συγκέντρωσης τολουολίου σε εργαστηριακές και ημι-πιλοτικές κλίμακες.**

Για τις δύο κλίμακες, υπολογίστηκαν η επιφανειακή ταχύτητα (u), η μέση ταχύτητα (w), και ο χρόνος παραμονής (tr).

- ❖ Η **επιφανειακή ταχύτητα** [52,53] υπολογίζεται ως “ο λόγος της ρυθμού ροής του αερίου ανά τμήμα κενής κλίνης”. Με άλλα λόγια πρόκειται για την ταχύτητα του ρευστού πριν συναντήσει το στρώμα σωματιδίων άνθρακα.
- ❖ Η **μέση ταχύτητα**[53] υπολογίστηκε “διαιρώντας την επιφανειακή ταχύτητα με το κλάσμα της κενής κλίνης”.
- ❖ Ο **χρόνος παραμονής** [53] υπολογίστηκε ως “ο λόγος του ύψους κλίνης και της μέσης ταχύτητας. Για το τελευταίο, υπολογίστηκε η ροή μέσω της κλίνης” . Παρόμοιοι χρόνοι παραμονής επιλέχθηκαν τόσο για εργαστηριακές όσο και για τις ημιπλοτικές κλίμακες. Επιπλέον, ο χρόνος αυτός θα πρέπει να είναι αρκετά μεγάλος ώστε να εξασφαλιστεί ισορροπία προσρόφησης.

Οι πειραματικές συνθήκες για τα ημι-πλοτικές κλίμακας πειράματα επιλέχθηκαν έτσι ώστε οι χρόνοι παραμονής αερίου να είναι παρόμοιες με αυτές της εργαστηριακής κλίμακας, όπως φαίνεται στον Πίνακα 2.3.13.

ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΑΝΘΡΑΚΑ	Μάζα άνθρακα (gr)	ΡΥΘΜΟΣ ΡΟΗΣ ΑΕΡΙΟΥ (cm <sup>3</sup> /min)	ΥΨΟΣ ΚΛΙΝΗΣ (cm)	ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗ ΤΑΧΥΤΗΤΑ (m/s)	ΧΡΟΝΟΣ ΠΑΡΑΜΟΝΗΣ (s)
WV-A1100	0,09/10	75/3700	1,13/3,65	0,100/0,119	0,11/0,31
K3-1500	0,13/10	90/3700	1,19/3,85	0,098/0,118	0,12/0,12
NA3 -6000P	0,10/10	100/3700	1,40/4,52	0,089/0,107	0,16/0,11
K3-6000P	0,08/10	86/3700	0,74/-	0,309/-	0,02/-
Φυσικός AC (A)	0,10/10	100/3700	0,95/3,09	0,110/0,132	0,09/0,13
Φυσικός AC (B)	-/10	-/3700	-/1,83	-/0,213	-/0,09

**Πίνακας 2.3.13.** Σύγκριση μεταξύ των πειραματικών συνθηκών σε εργαστηριακή και ημι-πλοτική κλίμακα (σε παχιά γραφή τα δεδομένα για ημι-πλοτική κλίμακα) [50]

Μία άλλη σημαντική παράμετρος για την κλιμάκωση των συστημάτων προσρόφησης είναι η επιφανειακή ταχύτητα που παρουσιάζεται στον Πίνακα 2.3.17. Η επιλεγμένη τιμή για την επιφανειακή ταχύτητα στην ημι-πλοτική κλίμακα είναι 0,0641 m/s, ίση με αυτή που τυπικά χρησιμοποιούνται σε βιομηχανικές διεργασίες και ίδιας τάξης μεγέθους με αυτή που χρησιμοποιείται σε εργαστηριακή κλίμακα (περίπου 0,0535 m/s.) Όπως έχει ήδη αναφερθεί, τα πειράματα προσρόφησης τολουολίου σε ημι-πλοτική κλίμακα (σε θερμοκρασία δωματίου) διεξήχθησαν χρησιμοποιώντας κοκκοποιημένο ενεργό άνθρακα (μέγεθος σωματιδίου 1,3 mm, περίπου). Ο ρυθμός ροής και το βάρος που χρησιμοποιήθηκαν είναι ίδια για όλους τους άνθρακες. Επομένως, οι τιμές από τις καμπύλες κορεσμού μπορούν να συγκριθούν.

- **Μελέτες καμπυλών κορεσμού και σύγκριση στις δύο κλίμακες**

Στον πίνακα 2.3.14 καταρτίζονται οι κρίσιμοι χρόνοι και χρόνοι κορεσμού, η ικανότητα προσρόφησης, και οι όγκοι των στενών μικροπόρων των ενεργών ανθράκων.

Έπειτα από σύγκριση των ικανοτήτων απορρόφησης των ενεργών ανθράκων, μπορεί να αναφερθεί ότι

- Οι ικανότητες προσρόφησης στην ημι-πλοτική κλίμακα είναι μειωμένες κατά περίπου 22%-26% από αυτές στην εργαστηριακή κλίμακα. Αυτό ίσως να οφείλεται στην διαφορά της υψηλότερης θερμοκρασίας σε κάθε κλίμακα (298K στην εργαστηριακή, 303K στην ημι-πλοτική)
- Καθώς ο όγκος των στενών μικροπόρων ( $V_{DR-CO_2}$ ) αυξάνεται, το ίδιο κάνει η ικανότητα προσρόφησης. Συνεπώς, η ικανότητα προσρόφησης τολουολίου, χαμηλής



## Επίδραση χρόνου και βαθμού ενεργοποίησης, σφαιρικών ενεργών ανθράκων (SACS) στη προσρόφηση χαμηλής συγκέντρωσης Τολουολίου 2.35

συγκέντρωσης, σε έναν ενεργό άνθρακα μπορεί να προβλεφθεί από το όγκο των στενών μικροπόρων του

Το συμπέρασμα αυτό, που έχει ήδη ληφθεί σε εργαστηριακή κλίμακα, γίνεται εμφανές επίσης σε μεγαλύτερη κλίμακα και για διαφορετικές πειραματικές συνθήκες. Εξετάζοντας τους κρίσιμους χρόνους, μια άμεση συσχέτιση μεταξύ αυτών των παραμέτρων και του όγκου των στενών μικροπόρων των ενεργών ανθράκων ( $V_{DR-CO_2}$ ) μπορεί να βρεθεί στις δύο κλίμακες .

- Καθώς ο όγκος των μικροπόρων με μέγεθος μικρότερο από 0,7 nm αυξάνεται, το ίδιο κάνουν και οι κρίσιμοι χρόνοι και οι χρόνοι κορεσμού. Πρέπει να υπογραμμισθεί ότι η σύγκριση μεταξύ των κρίσιμων χρόνων και των χρόνων κορεσμού για τους διάφορους άνθρακες ισχύει μόνο στις ίδιες συνθήκες, εφόσον ο ρυθμός ροής, το βάρος του δείγματος, καθώς και άλλες παράμετροι, όπως η διάμετρος του σωματιδίου, είναι ίδια για όλους τους ενεργούς άνθρακες. Ωστόσο, υπάρχει εξαίρεση σε αυτή τη γενική τάση. Ο κρίσιμος χρόνος για τον NA3-6000p είναι μικρότερος από ότι για τον εμπορικό ενεργό άνθρακα, παρά το μεγαλύτερο όγκο των στενών μικροπόρων του. Ωστόσο, ο χρόνος κορεσμού του είναι μεγαλύτερος από αυτόν για τον εμπορικό ενεργό άνθρακα. Αυτό το αποτέλεσμα υποδεικνύει ότι, αν και ο όγκος των στενών μικροπόρων παρέχει κάποιες πληροφορίες σχετικά με τις δυνατότητες προσρόφησης των ενεργών ανθράκων, δεν μπορεί να χρησιμοποιηθούν για να προβλέψει με ακρίβεια τους κρίσιμους χρόνους και τους χρόνους κορεσμού και συνεπώς, τα σχήματα των καμπυλών κορεσμού. Τέλος σε αντίθεση με ό,τι συμβαίνει σε εργαστηριακή κλίμακα, τα φαινόμενα διάχυσης στην ημι-πυλοτική κλίμακα δυσχεραίνουν την πρόβλεψη των σχημάτων των καμπυλών κορεσμού.

ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΑΝΘΡΑΚΑ	$V_{DR-CO_2}$ Cm <sup>3</sup> /gr	Κρίσιμοι χρόνοι h	Χρόνοι κορεσμού h	Ικανότητα προσρόφησης gr/100gr
K3-6000P	0,57	17,6	28	39
NA3 -6000P	0,46	10,1	20,2	28
WV-A1100	0,36	11,3	15,0	23
Φυσικός AC (A)	0,26	8,4	11,8	17
Φυσικός AC (B)	0,21	7,2	10,1	15

**Πίνακας 2.3.14.** Χαρακτηρισμός των στενών μικροπόρων των ενεργών ανθράκων και παράμετροι που υπολογίστηκαν από τις καμπύλες κορεσμού του τολουολίου σε ημι-πυλοτική κλίμακα. [50]

### 2.3.5. Επίδραση χρόνου και βαθμού ενεργοποίησης, σφαιρικών ενεργών ανθράκων (SACS) στη προσρόφηση χαμηλής συγκέντρωσης Τολουολίου

Στη παρούσα ενότητα παρατίθενται τα αποτελέσματα προσρόφησης τολουολίου σε σφαιρικούς άνθρακες καθώς επίσης και η επίδραση του χρόνου ενεργοποίησης το πορώδες και τις ιδιότητες της επιφάνειας των διαφόρων υλικών με τα οποία παρασκευάστηκαν οι SACS [54]

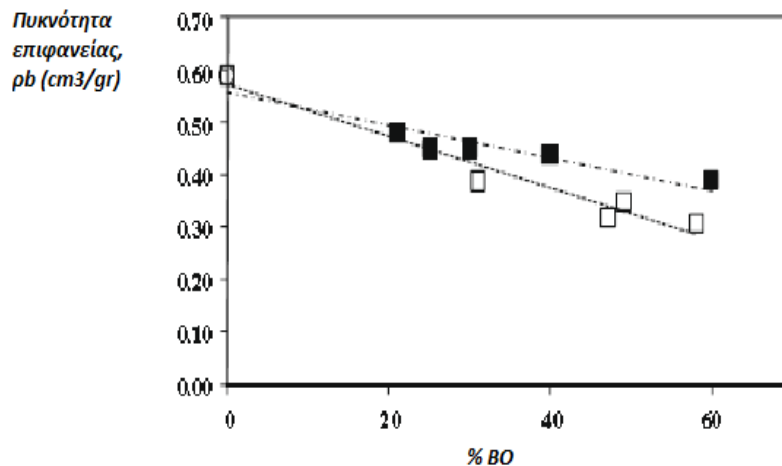
- **Ενεργοί άνθρακες**

Στην παρούσα μελέτη χρησιμοποιούνται εμπορικούς σφαιρικούς ενεργούς άνθρακες που προέρχονται από πίσσα πετρελαίου. Από έναν τέτοιο αρχικό άνθρακα (KC), δύο σειρές σφαιρικών έχουν συνταχθεί με τη χρήση CO<sub>2</sub> ή με ενεργοποίηση με ατμό σε διαφορετικούς

χρόνους ενεργοποίησης, μεταξύ 45 min και 24 h. Επιπλέον, χρησιμοποιήθηκε για σκοπούς σύγκρισης, ένας ευρέως γνωστός υψηλής απόδοσης εμπορικός ενεργός άνθρακας (WVA1100). Η ονοματολογία των διαφόρων σφαιρικών ενεργών ανθράκων που προήλθαν από ΚC περιγράφεται ως εξής:

Πρώτον, υποδεικνύεται ο αρχικός άνθρακας ΚC, δεύτερον, το ποσοστό %BΟ και τέλος, ο τύπος του παράγοντα ενεργοποίησης που χρησιμοποιήθηκε (C για CO<sub>2</sub> και S για ατμό). Για παρόμοιους χρόνους ενεργοποίησης, η ενεργοποίηση με ατμό δίνει μεγαλύτερα ποσοστά %BΟ από ότι η ενεργοποίηση με CO<sub>2</sub>, παρά την χαμηλότερη θερμοκρασία ενεργοποίησης. (840 °C έναντι των 880 °C). Όπως αναμενόταν τα %BΟ, ποσοστά αυξάνονται με το χρόνο ενεργοποίησης. Το βάρος του άνθρακα κυμαίνονταν στην περιοχή των 0,25 g. Πριν την προσρόφηση, τα δείγματα άνθρακα απαερώθηκαν σε ήλιο στους 250 °C όπου παρέμειναν για 4 ώρες. Υπολογίζοντας τα ποσοστά %BΟ, τη φαινόμενη επιφάνεια BET, τον συνολικό όγκο των μικροπόρων (υπολογιζόμενο από την καμπύλη προσρόφησης αζώτου) τους όγκους των στενών μικροπόρων (υπολογιζόμενους από τις καμπύλες προσρόφησης CO<sub>2</sub>) και τις πυκνότητες κλίνης των ενεργών ανθράκων παρατηρήθηκε ότι:

- Όσο το ποσοστό %BΟ αυξάνεται η φαινόμενη επιφάνεια BET και ο συνολικός όγκος των μικροπόρων αυξάνονται σημαντικά και για τους δύο παράγοντες ενεργοποίησης.
- Όσο το ποσοστό %BΟ αυξάνεται ο όγκος των στενών μικροπόρων παραμένει ουσιαστικά σταθερός για την ενεργοποίηση με ατμό και αυξάνει ελαφρώς για την ενεργοποίηση με CO<sub>2</sub>.
- Για χαμηλά ποσοστά %BΟ (μέχρι περίπου 30%) λαμβάνονται παρόμοιου πορώδους εξελίξεις για τους δύο παράγοντες ενεργοποίησης, αποδεικνύοντας ότι σε αυτά τα (χαμηλά-μέτρια) ποσοστά %BΟ, η ενεργοποίηση με ατμό έχει το πλεονέκτημα της παραγωγής ανθράκων με υψηλότερες πυκνότητες κλίνης από ότι έχει η ενεργοποίηση με CO<sub>2</sub>.
- Για μεγαλύτερα %BΟ επιτυγχάνονται μεγαλύτερα πορώδη με την ενεργοποίηση με CO<sub>2</sub>. από ό, τι με ατμό
- Ο πρόσθετος εμπορικός ενεργός άνθρακας που χρησιμοποιείται στην παρούσα μελέτη (WVA1100) έχει μεγαλύτερη επιφάνεια (BET) από ότι ο αρχικός ΚC, αν και ο όγκος των στενών μικροπόρων του είναι χαμηλότερος. Έτσι, ο WVA1100 είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικός στην ανάκτηση ατμών βενζίνης δεδομένου ότι οι ατμοί βενζίνης προσροφώνται σε υψηλές ποσότητες και σε υψηλές συγκεντρώσεις αλλά για να απελευθερωθεί απαιτείται υψηλής συγκέντρωσης ρεύμα εξαέρωσης.
- Η πυκνότητα κλίνης των παράγωγων ανθράκων είναι μικρότερη από αυτή του αρχικού. Συνεπώς όσο αυξάνεται το %BΟ κατά την ενεργοποίηση των ανθράκων μειώνεται η πυκνότητα κλίνης αυτών όπως φαίνεται στην εικόνα 2.3.10

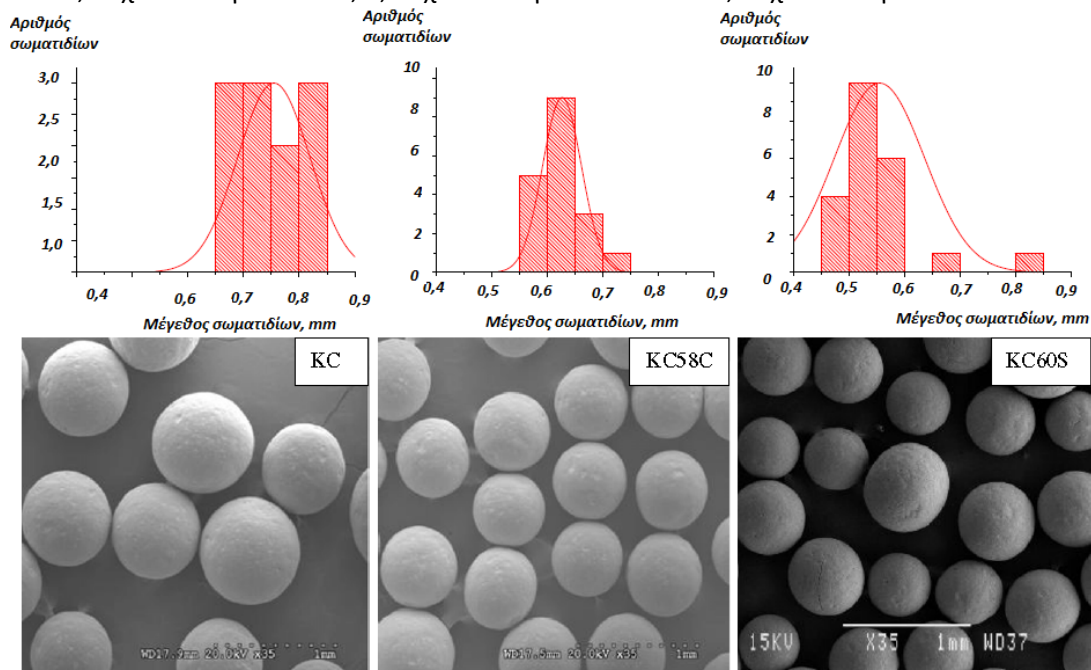


**Εικόνα 2.3.10.** Σχέση πυκνότητας επιφανείας με τον βαθμό ενεργοποίησης %BO[54]

- Ενεργοποίηση με CO<sub>2</sub>
- Ενεργοποίηση με ατμό
- Αρχικό άνθρακα(KC)

• **Μορφολογία του αρχικού άνθρακα KC**

Η συνεχής μείωση του μέσου μεγέθους των σωματιδίων παρατηρείται αυξάνοντας το ποσοστό %BO με αμφότερους τους παράγοντες ενεργοποίησης. Στην Εικόνα 2.3.11 απεικονίζεται η κατανομή του μεγέθους σωματιδίων η μορφολογία του KC και των δύο παράγωγων δειγμάτων άνθρακα που παρασκευάστηκαν με CO<sub>2</sub> ή ατμό στο υψηλότερο ποσοστό %BO (KC58C και KC60S). Όπως φαίνεται η ενεργοποίηση αυτών των δειγμάτων οδηγεί σε μία μείωση στο μέσο μέγεθος σωματιδίων και για τις δύο μεθόδους ενεργοποίησης. Επιπλέον, για παρόμοια ποσοστά %BO, υπάρχει μεγαλύτερη μείωση στο μέσο μέγεθος σωματιδίων, όταν χρησιμοποιείται ατμός. Έτσι, το μέσο μέγεθος σωματιδίων είναι 0,75 χιλιοστά για τον KC, 0,63 χιλιοστά για KC58C και 0,55 χιλιοστά για KC60S.



**Εικόνα 2.3.11** Μέγεθος και κατανομή των πόρων σύμφωνα με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM)

- **Διαδικασία προσρόφησης**

Ο ρυθμός της ροής αέρα που χρησιμοποιήθηκε ήταν 90 ml/min με συγκέντρωση τολουολίου 200 ppmv. Τα 200 ppmv αέρια ροής Τολουολίου προήλθαν από φυσαλίδες αέρα μέσω μίας στήλης που περιείχε τολουόλιο, τοποθετημένης σε θερμοστατημένο λουτρό στους 24 °C. Έτσι αραιώνοντας αυτό το ρεύμα με αέρα και επιλέγοντας κατάλληλο ρυθμό ροής προέκυψε η ζητούμενη συγκέντρωση.

- **Μελέτες καμπυλών κορεσμού**

Η ικανότητα προσρόφησης τολουολίου  $q$  (g toluene/100 g άνθρακα) ελήφθη με αριθμητική ολοκλήρωση της περιοχής που περικλείονταν από τις καμπύλες. Επίσης, η ογκομετρική ικανότητα προσρόφησης  $q$  (gr τολουολίου/L κλίνης άνθρακα) εκτιμήθηκε χρησιμοποιώντας τις μετρούμενες πυκνότητες της κλίνης. Προέκυψαν δύο παράμετροι που έχουν μεγαλύτερη επιρροή στην προσρόφηση χαμηλής πίεσης πτητικών. Αυτές είναι

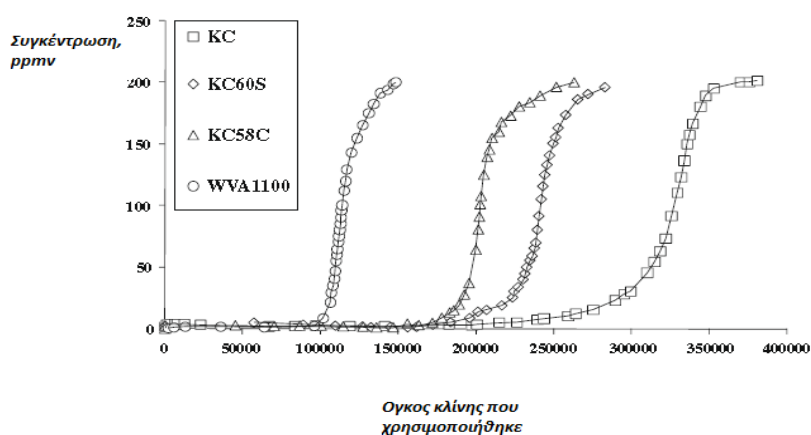
- I. Ο όγκος των στενών μικροπόρων και
- II. Η περιεκτικότητα της επιφάνειας σε οξυγόνο.

Τα αποτελέσματα επιβεβαιώνουν τις παρακάτω παρατηρήσεις:

- Η φαινόμενη επιφάνεια BET δεν ελέγχει την ικανότητα προσρόφησης Τολουολίου,
- Η υψηλότερη ικανότητα προσρόφησης αντιστοιχεί στο δείγμα KC58C, με τον υψηλότερο όγκο των στενών μικροπόρων ( $0.56 \text{ Cm}^3/\text{gr}$ )
- Το δείγμα WVA1100, με τον μικρότερο όγκο στενών μικροπόρων και το μεγαλύτερο περιεχόμενο σε οξυγόνο, παρουσιάζει την ασθενέστερη ικανότητα προσρόφησης.

Υπολογίστηκε επίσης η αναλογία μεταξύ του όγκου του προσροφημένου τολουολίου ως υγρό και του όγκου των στενών μικροπόρων των ανθράκων ( $V_{\text{tol}}/V_{\text{DR-CO}_2}$ ). Το τολουόλιο προσροφάται κυρίως από τους στενούς μικροπόρους (<0,7 nm), γεμίζοντας πλήρως το στενό όγκο των μικροπόρων σε αυτές τις πειραματικές συνθήκες. Στην Εικόνα 2.3.12 απεικονίζονται οι καμπύλες προσρόφησης ανά όγκο κλίνης. Από αυτές τονίζεται ιδιαίτερα η καταλληλότητα του αρχικού άνθρακα KC, σε σχέση με αυτούς που παράχθηκαν από αυτό εξαιτίας

- I. της μικρής περιεκτικότητας οξυγόνου στην επιφάνεια του και
- II. της υψηλής πυκνότητάς του.



**Εικόνα 2.3.12** Καμπύλες κορεσμού για κάθε άνθρακα ανά όγκο κλίνης που χρησιμοποιείται [54].

Λαμβάνοντας υπόψη τόσο την ικανότητα υψηλής προσρόφησης και τις υψηλές πυκνότητες κλίνης που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα μελέτη, οι ογκομετρικές ικανότητες προσρόφησης συνοψίζονται στον Πίνακα 2.3.15 για τον KC και τους SACS που προέρχονται

**Επίδραση χρόνου και βαθμού ενεργοποίησης, σφαιρικών ενεργών ανθράκων (SACS) στη προσρόφηση χαμηλής συγκέντρωσης Τολουολίου 2.39**

από αυτό και θα πρέπει να είναι μεγαλύτερες από εκείνες που επιτυγχάνονται με τον εμπορικό άνθρακα

ΔΕΙΓΜΑ ΑΝΘΡΑΚΑ	$V_{DR-CO_2}$	% $O_2$	$q$	$q$	$V_{tol} / V_{DR-CO_2}$
	( $Cm^3 / gr$ )	( $\mu mol / gr$ άνθρακα)	( $gr / 100gr$ )	( $gr / L$ κλίνης άνθρακα)	( $Cm^3 / gr$ )
KC	0,44	565	39	230	1,00
KC85C	0,56	734	46	140	0,92
KC60S	0,45	735	43	170	1,07
WVA1100	0,36	2707	31	90	0,97

**Πίνακας 2.3.15.** Ικανότητες προσρόφησης των σφαιρικών ενεργών ανθράκων σε αέριο ρεύμα τολουολίου συγκέντρωσης 200 ppmv[54]



## 3. Εργαστηριακή διάταξη

### 3.1. Εννοιολογικός σχεδιασμός πειραματικής διάταξης

Το πιο διαδεδομένο σύστημα με ενεργό άνθρακα, όπως αναφέρεται στη βιβλιογραφία, είναι η σταθερή κλίνη. Τα φαινόμενα προσρόφησης και σε μικρότερη ποσότητα τα φαινόμενα χημειορόφησης που λαμβάνουν χώρα σε κλίνες ενεργού άνθρακα δείχνουν ότι ένα σύστημα κλίνης με τον προσροφητή σε κόκκο, σφαιρίδιο ή μορφή σβόλου είναι ο κυρίαρχος τρόπος διεξαγωγής προσρόφησης, διαχωρισμού και καθαρισμού αερίων. Ειδική προσοχή πρέπει να δοθεί, για την ερμηνεία και την πρόβλεψη της διαδικασίας, στα εξής:

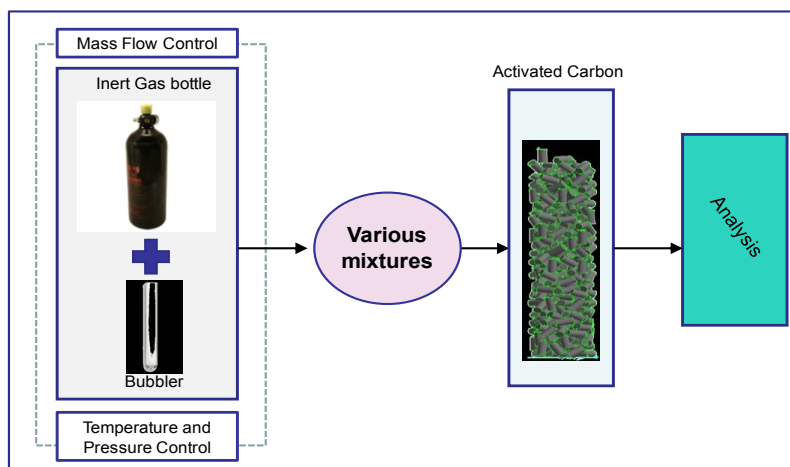
- Συμπεριφορά της κλίνης όσον αφορά την ταχύτητα και ποσότητα του ρευστού που παρεμβάλλεται
- Σχήμα του προσροφητικού
- Μέγεθος του προσροφητικού
- Πτώση πίεσης

Τα φαινόμενα μεταπτώσεως εισαγάγουν τόσο τη παράμετρο του χρόνου όσο και αυτή του χώρου και σε αντίθεση με άλλες συσκευές χημικής μηχανικής, δεν μπορούν να αναλυθούν σε μία σταθερή κατάσταση προσέγγισης. Ο δυναμικός χαρακτήρας του συστήματος απαιτεί την κατανόηση της εν ισορροπία προσρόφησης και του ρυθμού απόκρισης. Κατά συνέπεια, το σύστημα κλίνης απαιτεί γραμμική ανάλυση των ικανοτήτων προσρόφησης του προσροφητικού, καθώς και των κυρίαρχων φαινομένων που εκφράζονται σε αναλυτικούς παράγοντες όσον αφορά τη θερμοκρασία, τη πίεση και την ταχύτητα ανά χρόνο.

Ο κύριος στόχος του συστήματος καθαρισμού του αερίου επικεντρώνεται στην απομάκρυνση της πίσσας και υδρόθειου ( $H_2S$ ) στην αρχή και, έπειτα των αλογόνων, των ενώσεων αλκαλίων και αρσενικού. Το σύστημα καθαρισμού αερίων με ενεργό άνθρακα θα πρέπει να είναι βέλτιστα σχεδιασμένο για να λειτουργεί σε διαφορετικές θερμοκρασίες, ώστε να έχει την ευελιξία στη δοκιμή διαφορετικών ειδών και ποσοτήτων, βαρέων και ελαφρών υδρογονανθράκων, καθώς και να είναι σε θέση να τροφοδοτείται με φιάλη αερίου. Η φιάλη αερίου μπορεί να περιέχει, σύνθετα αέρια, αδρανή αέρια καθώς και άλλους ρύπους αερίου. Η συσκευή θα πρέπει να έχει ένα ευέλικτο σύστημα τροφοδοσίας για να δεχθεί τα διάφορα αέρια σε διαφορετικές θερμοκρασίες καθώς και για να διατηρεί τις εν λόγω θερμοκρασίες. Το σύστημα τροφοδοσίας θα πρέπει επίσης να είναι σε θέση να παρέχει στη μονάδα, ατμούς από πίσσες σε διαφορετικές συγκεντρώσεις, μίγματα και θερμοκρασίες. Τέλος, θα πρέπει να επιτρέπει την εισαγωγή και τον έλεγχο της αέριας, της στερεάς αλλά και της υγρής φάσης υδρογονανθράκων. Η θερμοκρασία θα πρέπει να ελέγχεται κατά μήκος της γραμμής μεταφοράς του συστήματος τροφοδοσίας προς στο σύστημα, στο σύστημα και στο δοχείο δειγματοληψίας. Συνεπώς, οι ηλεκτρικές αντιστάσεις θερμότητας θα πρέπει να παρέχουν την απαραίτητη θερμότητα προς τη γραμμή μεταφοράς ενώ ελεγκτές θα πρέπει να ορίζουν, διατηρούν και παρακολουθούν τη θερμοκρασία. Η πτώση της πίεσης στο δοχείο κλίνης θα πρέπει να παρακολουθείται. Αυτό επιτυγχάνεται μέσω μίας ένδειξης πίεσης που υποδεικνύει τη διαφορά της πίεσης στην είσοδο και την έξοδο της μονάδας.

Η δειγματοληψία του εν δοκιμή αερίου πρέπει να λάβει χώρα πριν το αέριο διέλθει μέσω του δοχείου κλίνης και μετά την προσρόφηση στην κλίνη, ώστε να αναφέρει την διαφορά που σχετίζεται με την ικανότητα προσρόφησης του προσροφητικού υλικού. Οι ίδιες συνθήκες δειγματοληψίας αποτελούν προϋπόθεση για τα ακριβή αποτελέσματα και πολύτιμα συμπεράσματα από τα πειράματα. Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την ανάλυση των αποτελεσμάτων μπορεί να είναι είτε συνεχής ή σε τακτά χρονικά βήματα προκειμένου να αναφέρουν την καμπύλη κορεσμού των φαινομένων προσρόφησης. Ειδική προσοχή πρέπει να δοθεί στα μέτρα ασφαλείας σε περιπτώσεις αύξησης διαρροής, πίεσης

και θερμοκρασίας ή μηχανικής βλάβης του συστήματος. Έτσι, όλες οι συνδέσεις του συστήματος θα πρέπει να είναι σφικτές και θα πρέπει να εκτελούνται δοκιμές διαρροής. Τα αέρια θα πρέπει να τροφοδοτούνται σε ένα σύστημα εξαερισμού και ακολούθως να εκκενώνονται στην ατμόσφαιρα.

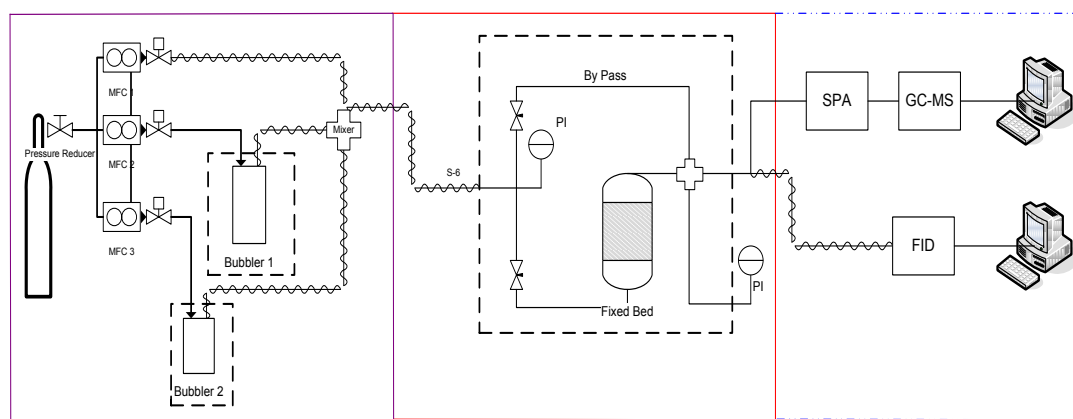


**Εικόνα 3.1** Εννοιολογικός σχεδιασμός του συστήματος καθαρισμού αερίων

### 3.1.1. Σχεδιασμός του συστήματος.

Ο βασικός σχεδιασμός του συστήματος βασίζεται στη θερμική συμπεριφορά του, στις μηχανικές ιδιότητες των επιλεγόμενων υλικών, στις φυσικές αρχές ανάλογα με το προσροφητικό υλικό και την ευελιξία λειτουργίας του.

Στην Εικόνα 3.1.1 περιγράφεται η διαδικασία που έχει σχεδιαστεί για το σύστημα ανάλυσης πίσσων. Αυτό αποτελείται από ένα σύστημα τροφοδοσίας πίσσας και το θερμαινόμενο δοχείο κλίνης, όπως απεικονίζεται. Κατάντη βρίσκονται οι συσκευές θερμαινόμενων γραμμών που χρησιμοποιούνται για τη δειγματοληψία και την ανάλυση της ροής. Υπάρχουν τρεις ελεγκτές ροής μάζας (MFC) που φέρουν τις μπουκάλες αερίου. Το ρεύμα μετά τον πρώτο ελεγκτή θερμαίνεται και οδηγείται στον αναμικτήρα. Οι άλλοι δύο περνούν μέσα από θερμαινόμενα δοχεία (bubblers) όπου γίνεται εξάτμιση της πίσσας και τα μίγματα οδηγούνται μέσω μιας λεπτής θερμαινόμενης γραμμής προς τον αναμικτήρα. Στη συνέχεια, η ροή, είτε οδηγείται μέσω μιας γραμμής παράκαμψης στον φούρνο είτε στην κλίνη όπου περνάει μέσω του ενεργού άνθρακα. Πρέπει παράλληλα να ελέγχεται τόσο η πίεση όσο και η θερμοκρασία. Κάθε ένα από τα εξαρτήματα της συσκευής καθαρισμού αερίων περιγράφεται στο ακόλουθο τμήμα.



**Εικόνα 3.1.1.** Διαδικασία λειτουργίας του συστήματος καθαρισμού αερίων



### 3.1.2. Προμήθεια πίσσας στο σύστημα.

Για το σύστημα τροφοδοσίας, έχει κατασκευαστεί ένα ορθογώνιο μεταλλικό κουτί διαστάσεων (40x80x30cm). Το κουτί αυτό έχει τοποθετηθεί δίπλα στο κουτί με τον φούρνο. Στα πλαίσια του συστήματος τροφοδοσίας, σχεδιάστηκαν δύο δοχεία (bubblers) διαφορετικών διαστάσεων για την εξάτμιση των στερεών και υγρών υδρογονανθράκων και τοποθετήθηκαν στο εσωτερικό του κουτιού. Τα δοχεία αυτά έχουν το σχήμα ενός σωλήνα και ο όγκος τους υπολογίστηκε να χωρέσει μια επαρκή ποσότητα πίσσας ανάλογα με τα ποσοστά εξάτμισης τους. Έτσι, το μικρό σχεδιάστηκε για τις πίσσες που έχουν χαμηλή μεταβλητότητα φάσης και το μεγαλύτερο για τους ελαφρύτερους υδρογονάνθρακες. Η τάση ατμών του κάθε συστατικού μπορεί να υπολογιστεί σύμφωνα με την εξίσωση Antoine<sup>5</sup> και χρησιμοποιείται προκειμένου να μεταφερθεί στο σύστημα μία ροή αδρανούς αερίου. Κάθε δοχείο περιέχει

- Μία είσοδο για το αδρανές αέριο
- Μια έξοδο για το μείγμα των ατμών και του αδρανούς αερίου και
- Ένα θερμοστοιχείο

Η συγκέντρωση του ατμού υπολογίζεται σύμφωνα με την ογκομετρική ροή της μάζας του αδρανούς αερίου την θερμοκρασία στο δοχείο ( bubbler) και την ποσότητα των ατμών. Τα τελευταία προκύπτουν από την πίεση ατμών και την θερμοκρασία σύμφωνα με την σχέση Antoine. Τόσο η θερμοκρασία στο εσωτερικό κάθε δοχείου όσο και η ογκομετρική ροή μάζας του αδρανούς αερίου πρέπει να ελέγχονται προκειμένου να ρυθμιστεί η συγκέντρωση της προσρόφησης σε κάθε πείραμα. Η θερμοκρασία σε κάθε αναμόχλευση ρυθμίζεται και ελέγχεται μέσω δύο μεταλλικών κυλινδρικών σωλήνων που θερμαίνονται ηλεκτρικά. Κάθε φιάλη έχει ένα ελεγκτή θερμοκρασίας που συνδέεται με την ηλεκτρική αντίσταση και το θερμοστοιχείο στο εσωτερικό του αναμόχλευσης και έτσι επιτυγχάνεται έλεγχος της θερμοκρασίας. Τα δοχεία που περιέχουν την πίσσα μπορεί να θερμαίνονται μέχρι τους 150 °C. Επιπλέον στηρίζονται σε μια μεταλλική ταινία που είναι στερεωμένο στο μεταλλικό κουτί. Για το καθένα υπάρχει μια βάση στήριξης που τα συγκρατεί σε μία σταθερή θέση και τους εξασφαλίζει στεγανή σφράγιση. Επίσης επιτρέπει την αφαίρεση τους για την πλήρωση με βίδωμα και ξεβίδωμα του κοχλία που βρίσκεται στον πυθμένα όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.1.2.

---

<sup>5</sup> Περιγράφεται στο κεφάλαιο 4



**Εικόνα 3.1.2.** Το σύστημα τροφοδοσίας για την εισαγωγή των πρισών μέσω των θερμαινόμενων δοχείων

Η ροή του αερίου που εισάγεται στο σύστημα μπορεί να ελέγχεται από τρεις ελεγκτές ροής μάζας (MFC). Για την εξάτμιση των πρισών, ένας μικρός ελεγκτής (MFC3) με εύρος ροής ίσο με 5-53 Nml/min ελέγχει την ροή προς το μικρό δοχείο, και ένα μεσαίας περιοχής (MFC2) ίσης προς 7-700 Nml/min ελέγχει την ροή προς το μεγαλύτερο. Επιπλέον σχεδιάστηκε και κατασκευάστηκε μία τρίτη γραμμή με υψηλότερες ροές προκειμένου να τροφοδοτεί το δοχείο με μεγαλύτερες ροές μάζας από την μπουκάλα αερίου. Η ροή αυτή μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για την εκκένωση του αερίου και τον καθαρισμό όλων των γραμμών μεταφοράς ενώ επιτυγχάνεται εκτροπή των συγκεντρώσεων πίσσας σε μεγάλη κλίμακα. Η γραμμή αυτή ελέγχεται από έναν τρίτο (MFC1) με εύρος ροής 0,7-7 NL / min. Οι έξοδοι των προαναφερθέντων δοχείων και της τρίτης ροής συνδέονται και αναμιγνύονται σε ένα τεσσάρων θυρών ανάμικτη που θερμαίνεται με μία ηλεκτρική αντίσταση. Η τέταρτη θύρα οδηγεί την μικτή ροή σε μία θερμαινόμενη γραμμή μεταφοράς που είναι συνδεδεμένη με την είσοδο της μονάδας. Οι έξοδοι των δοχείων και όλες οι γραμμές μεταφοράς είναι κατασκευασμένες από χαλκό ή σωλήνες από ανοξείδωτο χάλυβα που έχουν διάμετρο 3 χιλιοστά. Στην Εικόνα 3.1.1 παρουσιάζεται το διάγραμμα ροής του συστήματος τροφοδοσίας καθώς και τα παροχόμετρα με τις γραμμές μεταφοράς. Ο πίνακας ελέγχου τόσο του συστήματος τροφοδοσίας όσο και του φούρνου βρίσκεται στην πόρτα του μεταλλικού κουτιού. Όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.1.3, ο κύριος διακόπτης της ηλεκτρικής τροφοδοσίας του συστήματος, οι οθόνες LCD και οι βαλβίδες του MFC βρίσκονται στην κορυφή. Στο κάτω μέρος από τα αριστερά προς τα δεξιά, βρίσκεται ο ρυθμιστής θερμοκρασίας του μεγάλου και του μικρού δοχείου, ο μανδύας με την ένδειξη της πτώσης πίεσης, ο ρυθμιστής θερμοκρασίας του συστήματος και ο ελεγκτής θερμοκρασίας της γραμμής μεταφοράς.



**Εικόνα 3.1.3:** Πίνακας Ελέγχου του συστήματος καθαρισμού αερίου

### 3.1.3. Σταθερή κλίνη

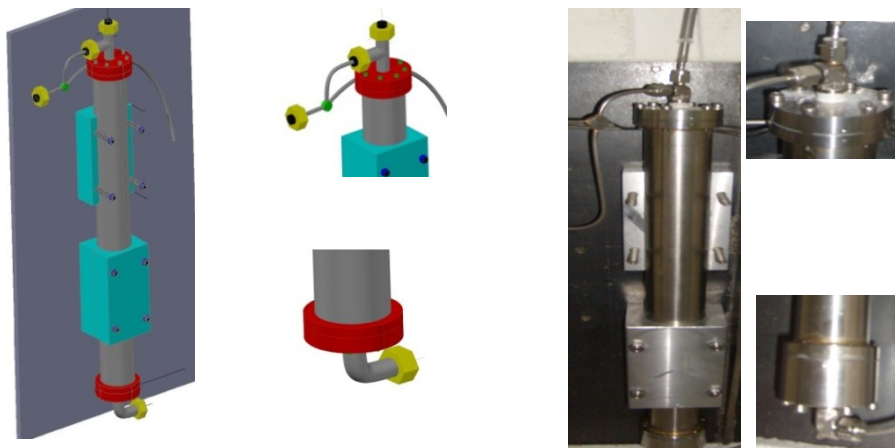
Ο σχεδιασμός της κλίνης βασίζεται στον προσδιορισμό της καμπύλης κορεσμού και στο ρυθμό της ροής διαμέσου της. Οι ενώσεις των πίσσών σε σταθερές κλίνες ανοδικής ροής, όπου οι αναπτυσσόμενες θερμοκρασίες, δεν είναι ιδιαίτερα υψηλές, εμφανίζονται ως συμπυκνώματα, παρασυρόμενα από το αέριο. Σε αντίθεση με τις κλίνες καθοδικής ροής και τις ρευστοποιημένες, οι οποίες λειτουργούν υπό υψηλές θερμοκρασίες, οι πίσσες εμφανίζονται σε αέρια μορφή. Η μεταφορά μάζας στον ενεργό άνθρακα καταλήγει σε ένα σταδιακό κορεσμό των στρωμάτων του άνθρακα στην κλίνη. Έτσι, η επονομαζόμενη ζώνη μεταφοράς μάζας κινείται διαμέσου της κλίνης που περιέχει τον άνθρακα κατά την διάρκεια της προσρόφησης. Η καμπύλη κορεσμού μπορεί να λαμβάνεται κατά την λειτουργία της κλίνης μέχρις ότου η συγκέντρωση του εκρέοντος γίνει περίπου ίση με την συγκέντρωση τροφοδοσίας. Η διάμετρος και το μήκος της κλίνης, επιπλέον με τις ιδιότητες του προσροφητικού επηρεάζει την τελική απόκριση του συστήματος. Για παράδειγμα αν αυξήσουμε το μήκος της κλίνης θα επιτύχουμε διεύρυνση της ζώνης μεταφοράς της μάζας. Οι επιδράσεις του τοιχώματος και της αξονικής διασποράς στο σύστημα συνδέονται με το μέγεθος του αντιδραστήρα. Για την σχεδίαση της κλίνης λαμβάνονται υπόψη τα εξής:

- Συγκέντρωση και φύση των ρυπαντών
- Όγκος που έχει διηθηθεί
- Τύπος και σχήμα του ενεργού άνθρακα
- Συνθήκες λειτουργίας

Θα πρέπει επίσης να έχει ένα ευέλικτο σχεδιασμό για να είναι σε θέση να δοκιμάσει διαφορετικά υλικά και τις ικανότητες προσρόφησης τους σε διάφορες προσμείξεις.

Η διάμετρος της συσκευής υπολογίζεται σύμφωνα με το μέγιστο μέγεθος της διαμέτρου του σωματιδίου που πρόκειται να εισαχθεί. Για ένα σωλήνα με αναλογία σωματιδίων (N) ίσο προς 10 και διάμετρο του μέγιστου σωματιδίου ίση με 4 χιλιοστά, η εσωτερική διάμετρος του σωλήνα υπολογίζεται να είναι ίση με 40 χιλιοστά. Η γεωμετρία της κλίνης θα πρέπει να παρέχει προσαρμοστικότητα όχι μόνο για την δυνατότητα να συσκευάσει τον κοκκώδες άνθρακα σε διαφορετικά στρώματα, αλλά επίσης για να ικανοποιήσει τον απαιτούμενο χρόνο παραμονής αλλά και τις συνθήκες εισόδου και εξόδου του σωλήνα. Υπολογίζεται ότι ένα μήκος 400 χιλιοστά είναι επαρκές προκειμένου να επαρκέσει για τα διαφορετικά φορτία και συγκεντρώσεις των προσροφητικών. Χρησιμοποιούνται ορισμένες θεωρητικές συσχετίσεις, προκειμένου να εκτιμηθεί η βέλτιστη ροή του αερίου και η πτώσης πίεσης στο δοχείο, σύμφωνα με τα διαφορετικά μεγέθη των πόρων των στερεών προσροφητικών. Η σχεδιασμένη γεωμετρία είναι σε θέση να τροφοδοτείται με προσροφητές που διαφέρουν στο σχήμα και στο μέγεθος. Για την κατασκευή χρησιμοποιήθηκε ανοξείδωτος χάλυβας. Όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.1.3, ανάντη του σκεύους υπάρχουν δύο οπές που είναι σφικτά σφραγισμένες με 6 βίδες για την εξάλειψη πιθανής διαρροής. Στην κορυφή του χρησιμοποιείται μια σύνδεση προκειμένου να μεταφέρεται το αέριο στην έξοδο του μεταλλικού κουτιού όπου γίνεται η δειγματοληψία

και να επιτρέπεται ο έλεγχος της θερμοκρασίας στο εσωτερικό. Το τελευταίο επιτυγχάνεται με την εισαγωγή ενός θερμοστοιχείου εντός του σκεύους.



**Εικόνα 3.1.4.** Άνω και κάτω στεγανοποίηση της σταθερής κλίνης στο σύστημα αναλυτή πίσσών

#### 3.1.4. Φούρνος κλίνης

Για τη διατήρηση μιας σταθερής θερμοκρασίας στην οποία λαμβάνει χώρα η προσρόφηση, το σταθερό δοχείο κλίνης θα πρέπει να εισάγεται σε ένα ηλεκτρικά θερμαινόμενο φούρνο. Πρόκειται για ένα ορθογώνιο μεταλλικό κουτί (40x80x30) με παχιά κεραμική μόνωση που καλύπτει τη συνολική εσωτερική επιφάνεια προκειμένου να λειτουργήσει ως ένας φούρνος όπου το σταθερό δοχείο κλίνης μπορεί να θερμαίνεται. Ο φούρνος πρέπει να παρέχει ευέλικτη πρόσβαση στον χρήστη όταν το σκάφος αφαιρείται για την τον καθαρισμό του. Στην Εικόνα 3.1.5, παρουσιάζεται το ορθογώνιο μεταλλικό κουτί και η εσωτερική μόνωση.



**Εικόνα 3.1.5.** Ο φούρνος της σταθερής κλίνης στο σύστημα αναλυτή πίσσών

Ο φούρνος μπορεί να θερμαίνεται μέχρι τους 300 °C και η μεταφορά θερμότητας πραγματοποιείται βασικά με συναγωγή αέρα, ακτινοβολίας, καθώς και με αγωγή μεταξύ των επιφανειών του δοχείου και της πηγής θερμότητας. Η ικανότητα θέρμανσης, είναι αρκετή για την απομάκρυνση των διαφόρων ειδών πίσσας. Εντός του φούρνου έχει εισαχθεί μία ορθογώνια σανίδα από ανοξείδωτο ατσάλι με 51 εκατοστά ύψος, 30 εκατοστά πλάτος και 2 εκατοστά πάχος ώστε να παρέχει την μεταφορά θερμότητας μέσω αγωγιμότητας μεταξύ της ηλεκτρικής αντίστασης και της κλίνης και να στηρίξει την κλίνη στο φούρνο. Η σανίδα αυτή στηρίζεται από δύο χοντρά κομμάτια με κεραμική μόνωση με πρόσθετες βίδες στο επάνω και στο κάτω μέρος του μεταλλικού πλαισίου, όπως φαίνεται στις Εικόνες 3.1.5 και 3.1.6. Το δοχείο θα πρέπει να διατηρείται σε σταθερή θέση και πρέπει να λαμβάνονται υπόψη οι θερμικές διαστολές των υλικών λόγω της παρεχόμενης

θερμότητας. Έτσι, για την στήριξη του μηχανήματος, έχουν σχεδιασθεί δύο μεταλλικά τμήματα έτσι ώστε να κρατήσουν σφικτά στερεωμένο το μεταλλικό του σκεύος, όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.1.6. Τα μεταλλικά στηρίγματα έχουν σχεδιαστεί για να ταιριάζουν ακριβώς στην εξωτερική κυλινδρική επιφάνεια της κλίνης. Κάθε ένα από τα δύο είναι χωρισμένα σε δύο μέρη, το μέρος που είναι μόνιμα τοποθετημένο στον πίνακα που επισυνάπτεται με τέσσερις βίδες και περιβάλλει το ήμισυ της εξωτερικής επιφάνειας της κλίνης και το αφαιρούμενο τμήμα που περιβάλλει το άλλο μισό της εξωτερικής κυλινδρικής επιφάνειας. Τα δύο τμήματα συνδέονται με τις τέσσερις μακριές βίδες που τοποθετούνται στις τέσσερις τρύπες του κάθε τμήματος και συγκρατούν σφικτά το σκεύος με το περικόχλιο που. Τα δύο μέρη ενώνονται μεταξύ τους όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.1.6. Με τον τρόπο αυτό, το δοχείο μπορεί να αφαιρεθεί εύκολα προκειμένου να καθαριστεί και να ξαναγεμίσει.



**Εικόνα 3.1.6.** Σχεδιασμός μηχανισμού τοποθέτησης των μεταλλικών εξαρτημάτων στήριξης της κλίνης

### 3.1.5. Σύνδεση στο σύστημα αναλυτή πισσών

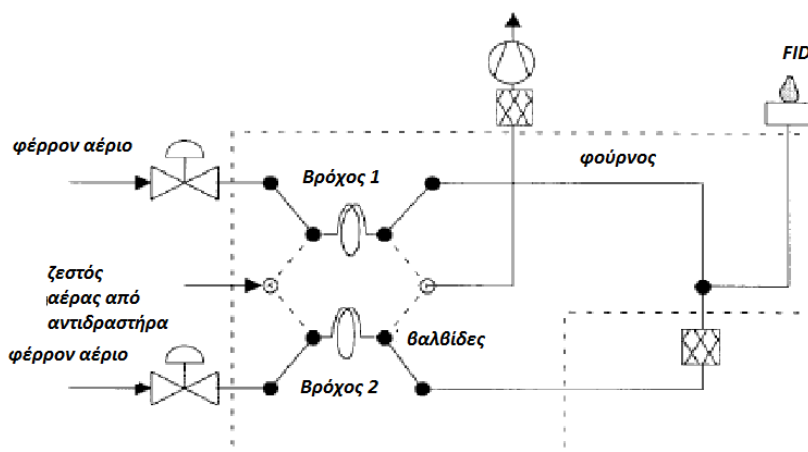
Η έξοδος του κιβωτίου τροφοδοσίας εισάγεται στον φούρνο. Προκειμένου να είναι σε θέση να μετρήσει το ρεύμα πριν μετά τον προσροφητή, σχεδιάστηκε μια αεροδυναμική παράκαμψη. Δύο βαλβίδες που μπορούν να λειτουργήσουν σε υψηλές θερμοκρασίες εισάγονται στον φούρνο, ώστε να απομονωθεί η ροή προς το δοχείο και να οδηγηθεί διαμέσου της γραμμής παράκαμψης. Ο διακόπτης που ενεργοποιεί την παράκαμψη παρακάμπτει ανοιγοκλείνει με τις δύο βαλβίδες που βρίσκονται στο πίσω μέρος του κιβωτίου του φούρνου. Η πίεση εισόδου μετράται στο σημείο σύνδεσης ενός σωλήνα από ανοξείδωτο χάλυβα των 2 χιλιοστών. με τη γραμμή παράκαμψης. Η πίεση εξόδου μετράται στο σημείο σύνδεσης της εξόδου του συστήματος με τη γραμμή παράκαμψης και η διαφορά μεταξύ των δύο αυτών σημάτων υποδεικνύεται στην οθόνη LCD που βρίσκεται στο μπροστινό μέρος του κουτιού παροχής πίσσης όπως παρουσιάζονται στην Εικόνα 3.1.3. Προκειμένου να εκτελεστεί συνεχής ανάλυση, η έξοδος του συστήματος καθαρισμού αερίου, που απαιτείται να προσαρτηθεί σε μία θερμαινόμενη γραμμή μεταφοράς μπορεί να τροφοδοτεί συνεχώς το πειραματικό όργανο με αέρια. Κατά συνέπεια, η έξοδος του συστήματος τροφοδοσίας είναι συνδεδεμένη με τη γραμμή μεταφοράς του κατάντη εξοπλισμού. Επιπλέον έχει σχεδιαστεί μια θύρα δειγματοληψίας προκειμένου να επιτρέπει τη μέτρηση των αερίων με κανονική δειγματοληψία και την επικύρωση των αποτελεσμάτων των διαφόρων μέσων. Κάτι τέτοιο πραγματοποιείται με ρόφηση του δείγματος με τη χρήση μιας σύριγγας. Στην Εικόνα 3.1.7 παρουσιάζονται οι θύρες δειγματοληψίας. Οι μέθοδοι και ο εξοπλισμός που θα περιγραφεί στο σημείο αυτό επικεντρώνονται στη συνεχή μέτρηση της ικανότητας προσρόφησης της πίσσης από ενεργό άνθρακα.



**Εικόνα 3.1.7.** Θύρες δειγματοληψίας του συστήματος

### 3.1.6. Σχεδιασμός αναλυτή πίσσων

Το δείγμα στην έξοδο του εξοπλισμού μεταφέρεται μέσω μίας θερμαινόμενης γραμμής στον αναλυτή πίσσας. Ο αναλυτής πίσσας είναι ένα όργανο που έχει σχεδιαστεί και κατασκευαστεί για την ποσοτική και ποιοτική ανάλυση των πίσσων και αποτελείται από μία θύρα με 6 βαλβίδες, ένα μηχανικό σύστημα που ελέγχει την κύρια βαλβίδα, έναν φούρνο και δύο βρόχους όπως απεικονίζεται στην Εικόνα 3.1.8.



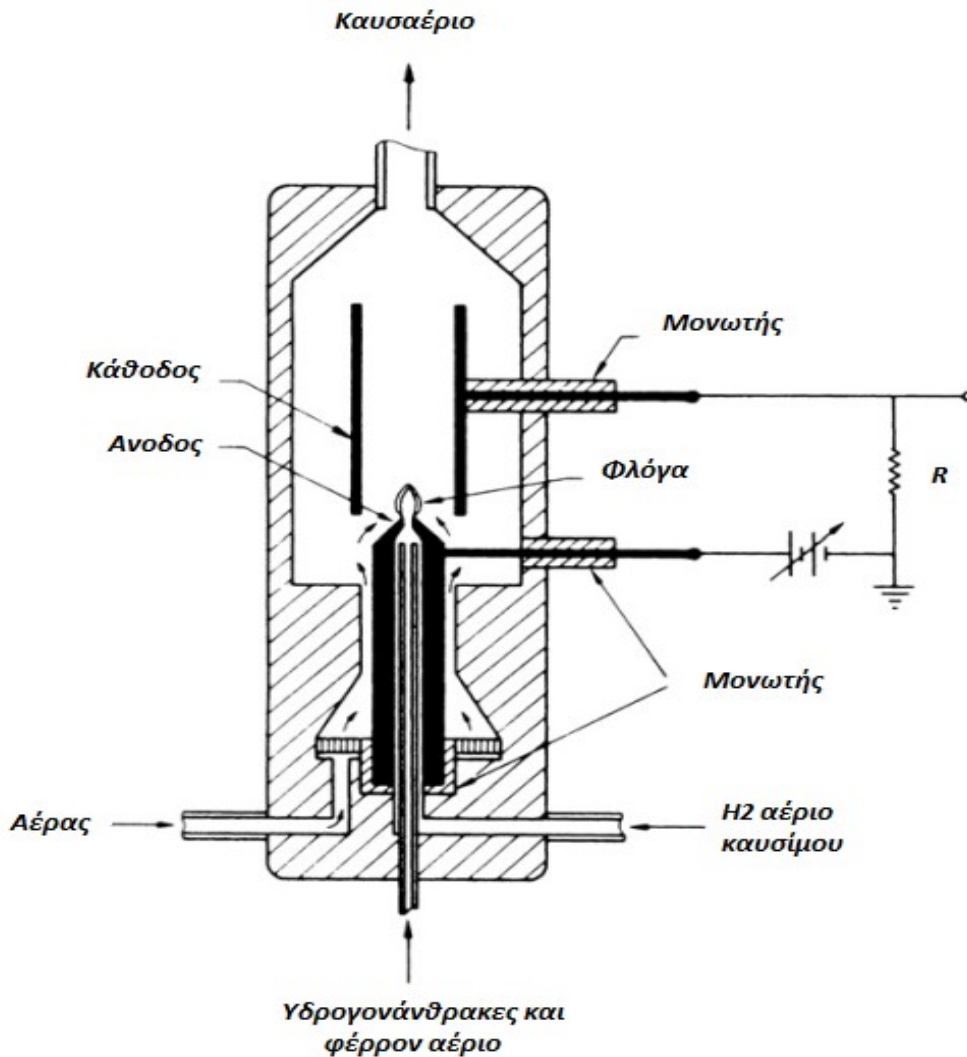
**Εικόνα 3.1.8.** Σχεδιασμός αναλυτή πίσσων [57]

Κατά τη λειτουργία του αναλυτή το δείγμα ρέει συνεχώς και διέρχεται μέσω της κύριας βαλβίδας. Σύμφωνα με τις ρυθμίσεις του λογισμικού, η βαλβίδα αυτόματα ενεργοποιείται και απενεργοποιείται μέσω ενός συστήματος πεπιεσμένου αέρα, προκειμένου να οδηγήσει το δείγμα προς τον ανιχνευτή. Κατά τη μεταγωγή σε θέση απενεργοποίησης της βαλβίδας, το δείγμα ρέει προς το βρόχο και γεμίζει τον όγκο του βρόχου, χωρίς να διέρχεται μέσω του ανιχνευτή. Κατά την θέση ενεργοποίησης, η βαλβίδα διαιρεί τη ροή που συμπληρώνει το βρόχο σε δύο διαδρομές και οδηγεί το εισερχόμενο αέριο δείγματος στην έξοδο του οργάνου. Οι δύο διαδρομές περιέχουν το παγιδευμένο δείγμα και επιπλέον, εισάγεται φέρον αέριο με σκοπό να ωθήσει τους δύο ίσους όγκους του πρώτου στον ανιχνευτή. Οι δύο όγκοι περιέχουν ίση ποσότητα αερίου δείγματος. Το λογισμικό ανάκτησης δεδομένων αναφέρει τα σήματα του FID και μέσω μαθηματικών συσχετισμών, ενσωματώνει αυτόματα τα αποτελέσματα που επιτεύχθηκαν, και τηρεί αρχεία για κάθε μέτρηση. Ο αναλυτής πίσσας μπορεί να παρέχει μια έκθεση της περιεκτικότητας σε πίσσα κάθε 1 λεπτό.

### 3.1.7. Ανιχνευτής ιονισμού φλόγας (FID)

Ένα σύστημα απόκτησης δεδομένων συνδέεται με τον αναλυτή πίσσας και επιτρέπει την αυτόματη λειτουργία του αναλυτή, την απόκτηση του σήματος FID [57] καθώς επίσης και την άμεση συσχέτιση με την ποσότητα πίσσας σύμφωνα με τα πρότυπα βαθμονόμησης. Ιδιαίτερης σημασίας είναι η χρήση του ανιχνευτή ως μια υψηλής ευαισθησίας ποσοτική

οθόνη, οργανικών ενώσεων στην αέρια χρωματογραφία και στην παρακολούθηση μείγματος υδρογονανθράκων. Έτσι καθίσταται εφικτή η δυνατότητα μέτρησης των ικανοτήτων προσρόφησης άνθρακα, για παράδειγμα, μη καιόμενων υδρογονανθράκων που προέρχονται από μια πηγή. Ο μηχανισμός του έχει σημαντικές επιδόσεις και υποδηλώνει ότι υπάρχει μια υποκείμενη απλότητα στην καύση των υδρογονανθράκων. Ουσιαστικά παρακολουθεί και ενσωματώνει άτομα άνθρακα σε μείγματα αέριων υδρογονανθράκων με αρκετά αποτελεσματικό τρόπο ανεξάρτητα της μοριακής τους γένεσης. Το είδος του άνθρακα σε ένα καύσιμο υδρογονανθράκων είναι μάλλον αδιάφορο σε σχέση με την ποσότητα αυτού. Η αρχή λειτουργίας του FID, πιο συγκεκριμένα βασίζεται στην καύση, στον περιβάλλοντα αέρα υδρογόνου με αποτέλεσμα τη δημιουργία φλόγας, η οποία αραιώνεται με  $N_2$ . Μια τυπική διάταξη περιέχεται στην Εικόνα 3.1.9.



**Εικόνα 3.1.9.** Σχεδιασμός ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (FID)[57]

Ο FID δεν είναι μόνο ένας υψηλής ευαισθησίας ανιχνευτής οργανικών υλών, γραμμικώς ανάλογος με μία συγκέντρωση πάνω από μια σημαντική περιοχή, αλλά συνδέεται κατά κάποιο τρόπο με το περιεχόμενο συγκεκριμένων ανθράκων. Το γεγονός αυτό, έγινε γνωστό από ένα μετρητή άνθρακα (ιδίως υδρογονανθράκων). Έγινε αντιληπτό ότι τα ηλεκτρόνια, που ιονίζονται με μία ουσιαστικά σταθερή απόδοση ανά άτομο άνθρακα, εγχέονται ανεξάρτητα από τους υδρογονάνθρακες στη φλόγα διάχυσης υδρογόνου του FID [57].





## 4. Βαθμονόμηση συστήματος αναλυτή πισσών

### 4.1. Σχεδιασμός βαθμονόμησης

Στο κεφάλαιο αυτό περιγράφεται η διαδικασία σχεδιασμού ενός μοντέλου βαθμονόμησης για το σύστημα αναλυτή πισσών. Το μοντέλο αυτό θα χρησιμοποιείται για να συγκεντρώσει πειραματικά δεδομένα που οδηγούν σε καλή πρόβλεψη των ικανοτήτων προσρόφησης των ενεργών ανθράκων. Δεδομένου ότι η συγκέντρωση των υδρογονανθράκων είναι πολύ μικρή απαιτείται ένα υψηλής ακρίβειας σύστημα ώστε να ληφθούν αξιόπιστα αποτελέσματα. Για το λόγο αυτό επιλέχθηκε ένας ανιχνευτής ιονισμού φλόγας (FID).

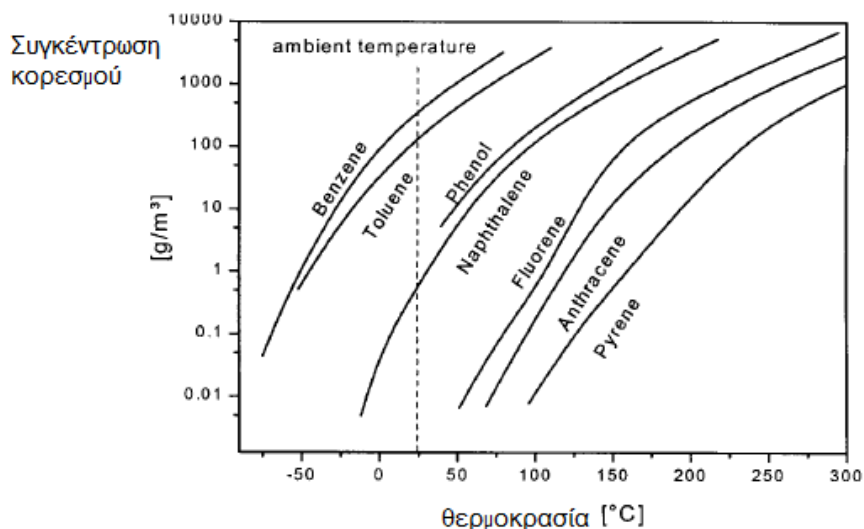
Οι ανιχνευτές ιονισμού φλόγας παρουσιάζουν μεγάλη ευαισθησία στις μεταβολές του ρυθμού ροής και θερμοκρασίας όπως θα αποδειχτεί παρακάτω. Ως εκ τούτου, αυτές οι παράμετροι πρέπει να διατηρηθούν απολύτως σταθερές κατά τη διάρκεια της ανάλυσης. Επιπλέον, για να εξασφαλιστεί η απόδοση του οργάνου, πρέπει να διεξαχθούν περιοδικά πειράματα βαθμονόμησης. Εκμεταλλευόμενοι το γεγονός ότι το σήμα τα του FID είναι σχεδόν ευθέως ανάλογο με το ποσό των ατόμων άνθρακα που δεσμεύονται από τα πιο τυπικά συστατικά πίσσας, για τη βαθμονόμηση επιλέχθηκε ένα μίγμα Τολουολίου - Αζώτου δεδομένου ότι είναι εύκολο στο χειρισμό και μπορεί να αποθηκευτεί χωρίς αλλαγές στη συγκέντρωση. Στον Πίνακα 4.1 απεικονίζονται μερικοί συντελεστές απόκρισης για διάφορα είδη πισσών. Ο συντελεστής απόκρισης ( $R_f$ ) για έναν συγκεκριμένο τύπο υδρογονάνθρακα είναι ο λόγος της ένδειξης των αριθμών ατόμων άνθρακα C του ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (FID) προς τη συγκέντρωση των αερίων τροφοδοσίας, εκφρασμένη σε ppm του C. Όπως φαίνεται, ο μέσος συντελεστής απόκρισης συμπίπτει με αυτόν του τολουολίου ( $R_f=1$ ) κάτι που καθιστά το επιλαχόν μίγμα ακόμα πιο κατάλληλο για τη βαθμονόμηση.

Διαλύτες	Συντελεστής απόκρισης ( $R_f$ )
Methane	1,00
Benzene	0,99
Toluene	1,00
Ethylbenzene	0,92
o-Xylene	0,97
Trimethylbenzene	0,96
Phenol	1,00
Indene	0,92
Naphthalene	1,00

**Πίνακας 4.1.** Συντελεστές απόκρισης διαφόρων ουσιών για τη λειτουργία του ανιχνευτή ιονισμού φλόγας[56].

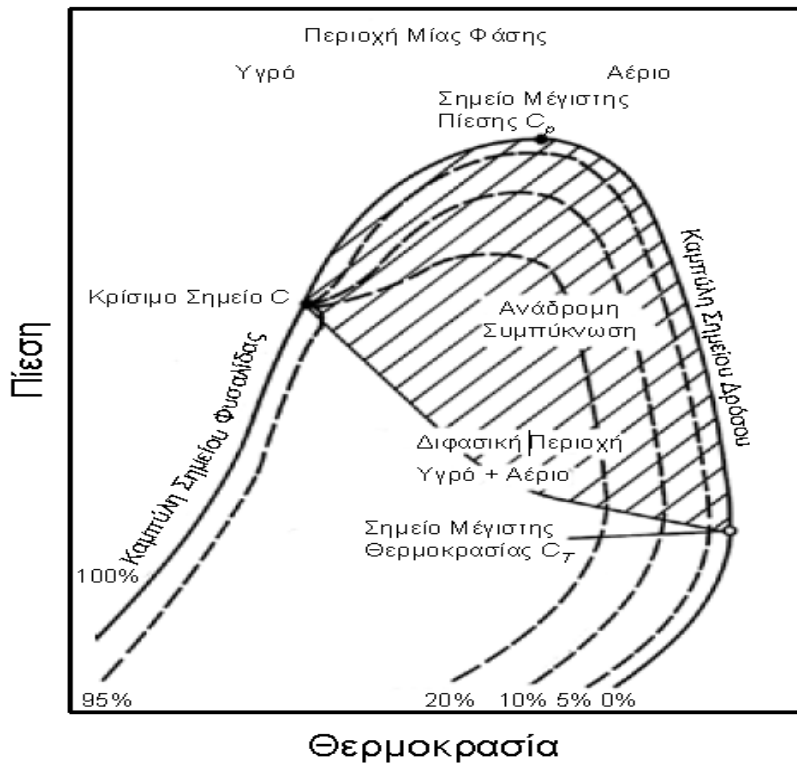
#### 4.1.1. Προσδιορισμός τάσης ατμών του Τολουολίου.

Στην Εικόνα 4.1 παρουσιάζεται η συγκέντρωση ορισμένων αρωματικών υδρογονανθράκων συναρτήσει της θερμοκρασίας στο σημείο κορεσμού για ένα διμερές μείγμα με Άζωτο. Το Τολουόλιο εμφανίζει συγκέντρωση κορεσμού στην περιοχή των 100  $\text{gr/m}^3$  στους 258 °C.



**Εικόνα 4.1.** Διάγραμμα συγκέντρωσης διαφόρων πυσών συναρτήσει της θερμοκρασίας[31]

Στην Εικόνα 4.1.1 παρουσιάζεται το διάγραμμα φάσης ενός συστήματος φυσικού αερίου. Αναπαριστά τις αλλαγές φάσης με την πίεση και τη θερμοκρασία για μία δεδομένη σταθερή σύσταση και αναπαριστά τις περιοχές στις οποίες μπορεί να υπάρξει μόνο υγρό ή μόνο αέριο και τις περιοχές στις οποίες μπορούν να συνυπάρχουν εν ισορροπία. Η διφασική περιοχή περιβάλλεται από την καμπύλη των σημείων φυσαλίδας από την αριστερή πλευρά, ως το κρίσιμο σημείο C και από εκεί, μέσω των σημείων μέγιστης θερμοκρασίας  $C_T$ , από την καμπύλη σημείων δρόσου. "Η πίεση του σημείου που θα σχηματισθεί μια απειροελάχιστη ποσότητα αερίου (φυσαλίδα) ονομάζεται πίεση σημείου φυσαλίδας (*bubble point*) ή πίεση κορεσμού για τη συγκεκριμένη θερμοκρασία"[31,28]. Η καμπύλη των σημείων φυσαλίδας καθορίζει τα σημεία στα οποία στα οποία σχηματίζονται οι πρώτες απειροελάχιστες φυσαλίδες αερίου από την υγρή φάση και η καμπύλη των σημείων δρόσου τα σημεία στα οποία συμπυκνώνονται οι πρώτες απειροελάχιστες σταγόνες από την αέρια φάση. Το κρίσιμο σημείο είναι το σημείο στο οποίο οι ιδιότητες της υγρής και της αέριας φάσης είναι ακριβώς ίδιες.[32] Τάση ατμών ενός υγρού (ή στερεού), σώματος σε μία ορισμένη θερμοκρασία, ονομάζεται η πίεση των ατμών του υγρού όταν ατμοί και υγρό (ή ατμοί και στερεό) βρίσκονται σε ισορροπία στη θερμοκρασία αυτή. Με άλλα λόγια τάση ατμών είναι η πίεση που ασκούν τα μόρια ενός υγρού υπεράνω ενός ατμού που βρίσκεται σε κλειστό δοχείο όταν έχει αποκατασταθεί ισορροπία. Κατάσταση ισορροπίας, εν προκειμένω χαρακτηρίζεται η κατάσταση εκείνη κατά την οποία η ταχύτητα εξάτμισης (ή εξάχνωσης) εξισώνεται με την ταχύτητα υγροποίησης (ή στερεοποίησης) στον ίδιο περιβάλλοντα χώρο. Η τάση ατμών φανερώνει για μια ορισμένη θερμοκρασία, την ευκολία ή δυσκολία με την οποία εξατμίζεται ένα υγρό ή εξαχνώνεται ένα στερεό. Έτσι μία "μεγάλη τάση ατμών" φανερώνει την ευκολία της εξάτμισης ή εξάχνωσης μίας χημικής ουσίας και αντιστρόφως. Η πίεση  $P_c$  και η θερμοκρασία  $C_T$  στο κρίσιμο σημείο είναι η μέγιστη πίεση και θερμοκρασία στις οποίες οι δύο φάσεις συνυπάρχουν εν ισορροπία. Όταν επέλθει ισορροπία οι ατμοί λέγονται κορεσμένοι και η πίεση που ασκούν λέγεται τάση ατμών.



Εικόνα 4.1.1. Διάγραμμα φάσεων [32]

Οι πιέσεις κορεσμένου ατμού (κατάσταση 2) υπολογίστηκαν χρησιμοποιώντας την εξίσωση Antoine. Είναι μια εξίσωση πίεσης ατμών που περιγράφει τη σχέση μεταξύ της τάσης ατμών και της θερμοκρασίας για τα κατασκευαστικά στοιχεία. Η εξίσωση Antoine [32] προέρχεται από τη σχέση Clausius-Clapeyron [32], όπως περιγράφεται στην εξίσωση 4.1

$$\log_{10}P_{tar} = A - \frac{B}{C+T} \quad \text{εξίσωση 4.1}$$

Όπου,

- ✓ P (Torr) είναι η πίεση κορεσμένου ατμού,
- ✓ T (°C) είναι η θερμοκρασία και τα
- ✓ A, B και C είναι ειδικές σταθερές κάθε συστατικού.

Η εξίσωση Antoine μπορεί επίσης να επιλυθεί ως προς την θερμοκρασία όπως φαίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$T = \frac{B}{A - \log_{10}P_{tar}} - C \quad \text{εξίσωση 4.2}$$

Όπου,

A, B, C, λαμβάνονται ως γνωστές σταθερές από την βιβλιογραφία. Στον Πίνακα 4.1.1 παρουσιάζονται οι σταθερές του Antoine για διάφορα είδη πιεσών .

	Τολουόλιο	Φαινόλη	Ναφθαλένιο	Ανθρακένιο	Φαινανθρένιο
A	6.95464	7.1345	7.01065	4.11949	4.37081
B	1344.8	1516.07	1733.71	2147.37	2329.536
C	219.482	174.57	201.859	93.19	77.87

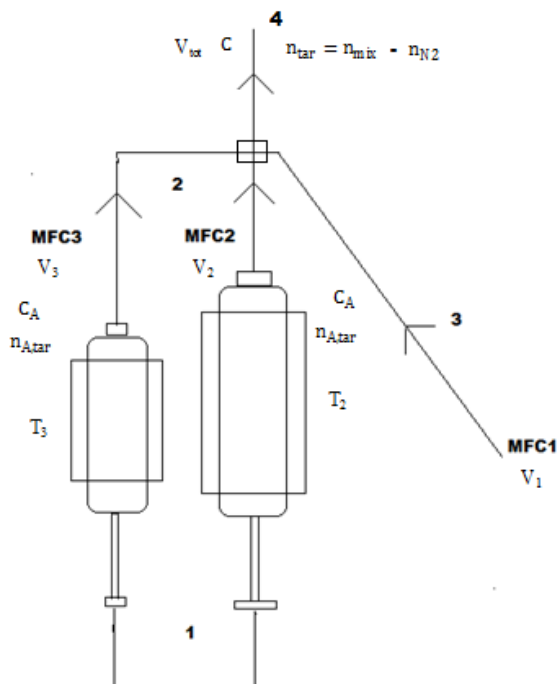
Πίνακας 4.1.1. Τιμές σταθερών εξίσωσης Antoine [32]

Όπως προκύπτει από την παραπάνω εξίσωση, η τάση ατμών δεν επηρεάζεται από την περιβάλλουσα πίεση και είναι ανεξάρτητη από την μάζα που καταλαμβάνει ο ατμός και το

υγρό. Ο μόνος παράγοντας που μεταβάλλει την παραπάνω σχέση είναι η θερμοκρασία  $T$  όπως θα αποδειχτεί παρακάτω.

#### 4.1.2. Προσδιορισμός της συγκέντρωσης $C$ ( $\text{gr}/\text{Nm}^3$ ) του Τολουολίου

Η ροή αερίου Τολουολίου παράγεται από φυσαλίδες αέρα διαμέσου ενός δοχείου (bubbler) που περιείχε το τολουόλιο. Το αέριο που επιλέχθηκε ήταν Άζωτο και η ροή του στο σύστημα ελεγχόταν από τους τρεις ελεγκτές ροής μάζας (MFC) όπως φαίνεται στην Εικόνα 4.1.



**Εικόνα 4.1.2.** Σκαρίφημα δοχείου που περιείχε το δείγμα.

Για την εξάτμιση των πιεσών, ο MFC<sub>3</sub> με εύρος ροής  $V_3 = 5-53 \text{ mL} / \text{min}$  παρείχε την ροή προς το μικρό δοχείο, ένα μεσαίας ροής MFC<sub>2</sub> με εύρος ροής  $V_2 = 70-700 \text{ ml}/\text{min}$ , την ροή προς το μεγαλύτερο δοχείο ενώ ένας τρίτος MFC<sub>1</sub> με εύρος ροής  $V_1 = 0,7-7 \text{ L}/\text{min}$  χρησιμοποιούνταν για τη αραιώση του μίγματος στην έξοδο των δοχείων. Οι έξοδοι των ροών συνδέονται και αναμιγνύονται σε έναν, τεσσάρων θυρών, αναμίκτη που θερμαίνεται με μία ηλεκτρική αντίσταση. Οι τιμές του αθροίσματος αυτού παρουσιάζονται στην στήλη  $V_{\text{tot}}$  ( $\text{ml}/\text{min}$ ). Σε παλαιότερη μελέτη, πραγματοποιήθηκε βαθμονόμηση των εν λόγω παροχόμετρων και αποδείχτηκε ότι οι πραγματικές τιμές των παραπάνω μεγεθών, δίνονται από τις εξισώσεις:

$$V_{2,\text{real}} = 0,564 * V_2 + 21,403 \quad (\text{ml}/\text{min}) \quad (1)$$

$$V_{3,\text{real}} = 0,5584 * V_3 - 1,6571 \quad (\text{ml}/\text{min}) \quad (2)$$

$$V_{1,\text{real}} = 0,825 * V_1 - 0,0062 \quad (\text{L}/\text{min}) \quad (3)$$

Για το σύστημα παροχής πίεσης, στα πειράματα βαθμονόμησης, χρησιμοποιήθηκε το μεσαίο δοχείο, καθώς ενδείκνυται για την εξάτμιση υγρών υδρογονανθράκων ενώ και τα τρία παροχόμετρα βρίσκονταν εν λειτουργία. Για τον υπολογισμό της παρεχόμενης συγκέντρωσης  $C$ , του τολουολίου στον αναλυτή πίεσης (κατάσταση 4) αρχικά υποτέθηκε

ότι η συνολική γραμμομοριακή μάζα του μίγματος ήταν ίση με την γραμμομοριακή μάζα του παρεχόμενου Αζώτου. Αυτή η μέθοδος οδηγεί σε σφάλμα στην περίπτωση μεγάλων ποσοτήτων δείγματος, καθώς αναιρεί τον νόμο του Henry σύμφωνα με τον οποίο, όταν ένα αέριο έρχεται σε επαφή με ένα υγρό μία ποσότητα του αερίου θα διαλυθεί μέσα σε αυτό. Η ποσότητα που θα διαλυθεί είναι ανάλογη με την μερική πίεση αυτού. Με λίγα λόγια η ποσότητα (mol) του αερίου που θα διαλυθεί μέσα στο υγρό είναι ανάλογη με την μερική πίεσή του μέσα σε αυτό. Στο παράρτημα Π.2 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της εφαρμογής της μεθόδου στους παρακάτω υπολογισμούς αλλά και στα πειράματα βαθμονόμησης ώστε να διαπιστωθεί η τάξη του σφάλματος αυξανόμενης της συνολικής ποσότητας (mol) τολουολίου στη θέση 2. Σύμφωνα με το παραπάνω διάγραμμα, στην κατάσταση 1, οι ατμοί και το υγρό τολουόλιο βρίσκονται σε ισορροπία. Η συγκέντρωση δίνεται από τις παρακάτω σχέσεις χρησιμοποιώντας την εξίσωση Antoine για τον υπολογισμό της πίεσης  $P_{tar}$  :

$$P_{mix} = P_{N_2} - P_{tar} \quad (N/m^2) \quad (4)$$

$$n_{A,tar} = \frac{P_{tar} \cdot V_{2,real} \text{ (ή } V_{3,real})}{RT_{2,3} \cdot N_a} \quad (mol/s) \quad (5)$$

$$C_A = \frac{n_{A,tar} \cdot N_a}{V_{2,real} \text{ (ή } V_{3,real})} \quad (mol/mol) \quad (6)$$

Από τη σχέση (6) συμπεραίνεται ότι τόσο η αύξηση της θερμοκρασίας  $T_{1,2}$  όσο και η αύξηση της παροχής  $V_2$  (m<sup>3</sup>/s) προκαλεί αύξηση της  $C_A$  λόγω της αύξησης του ρυθμού παροχής των γραμμομορίων  $n_{A,tar}$  (mol/sec) Στην κατάσταση 4, όπου η συγκέντρωση αραιώνεται από τον MFC1, με παροχή  $V_1$  και υπάρχει αναλογία των γραμμομοριακών μορίων με τις μερικές πιέσεις. Χρησιμοποιήθηκαν οι εξής εξισώσεις:

*Νόμος του Henry:*

$$X_{N_2} = \frac{P_{N_2}}{P_{mix}} = \frac{n_{N_2}}{n_{mix}} \quad (7)$$

$$P_{N_2} = P_{mix} - P_{tar} \quad (N/m^2) \quad (8)$$

$$n_{N_2} = \frac{V_{2,real}}{N_a} \quad (mol/s) \quad (9)$$

$$n_{mix} = \frac{n_{N_2}}{X_{N_2}} \quad (mol/s) \quad (10)$$

$$n_{tar} = n_{mix} - n_{N_2} \quad (mol/s) \quad (11)$$

Προκειμένου να ρυθμιστεί η συγκέντρωση της προσρόφησης σε κάθε πείραμα, λαμβάνονται υπόψη τόσο η θερμοκρασία στο εσωτερικό του δοχείου όσο και η συνολική ογκομετρική ροή μάζας του αδρανούς αερίου. Για τον υπολογισμό της χρησιμοποιήθηκε η αρχή του Avogadro όπως περιγράφεται από την εξίσωση 12 ή 13:

$$C = \frac{n_{tar}}{V_{tot,real}} \quad (mol/Nm^3) \quad (12)$$

ή

$$C = \frac{n_{\text{tar}} * M_{\text{r,toluene}}}{V_{\text{tot,real}}} \text{ (gr/Nm}^3\text{)} \quad (13)$$

Όπου,

- ✓  $N_a = 22,414 * 10^{-3} \text{ (m}^3\text{/mol)}$ , ο αριθμός Avogadro
- ✓  $V_{\text{tot,real}} = V_{1,\text{real}} + V_{2,\text{real}} \text{ (m}^3\text{/s)}$ , η συνολική πραγματική παροχή στο σύστημα αναλυτή πρισών
- ✓  $P_{\text{mix}} = P_{\text{N}_2} + P_{\text{tar}} = P_{\text{atm}} = 1,01315 * 10^5 \text{ (N/m}^2\text{)}$ , η πίεση του μίγματος Τολουολίου-Αζώτου
- ✓  $T_{1,2} \text{ (K)}$ , η θερμοκρασία στο δοχείο που περιέχεται το Τολουόλιο
- ✓  $R = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} * \text{K}}$ , η παγκόσμια σταθερά των αερίων στο S.I
- ✓  $M_{\text{r,toluene}} = 92,414 \text{ gr/mol}$ , το μοριακό βάρος του Τολουολίου.

#### 4.1.3. Συσχέτιση συγκέντρωσης με θερμοκρασία και ογκομετρική παροχή

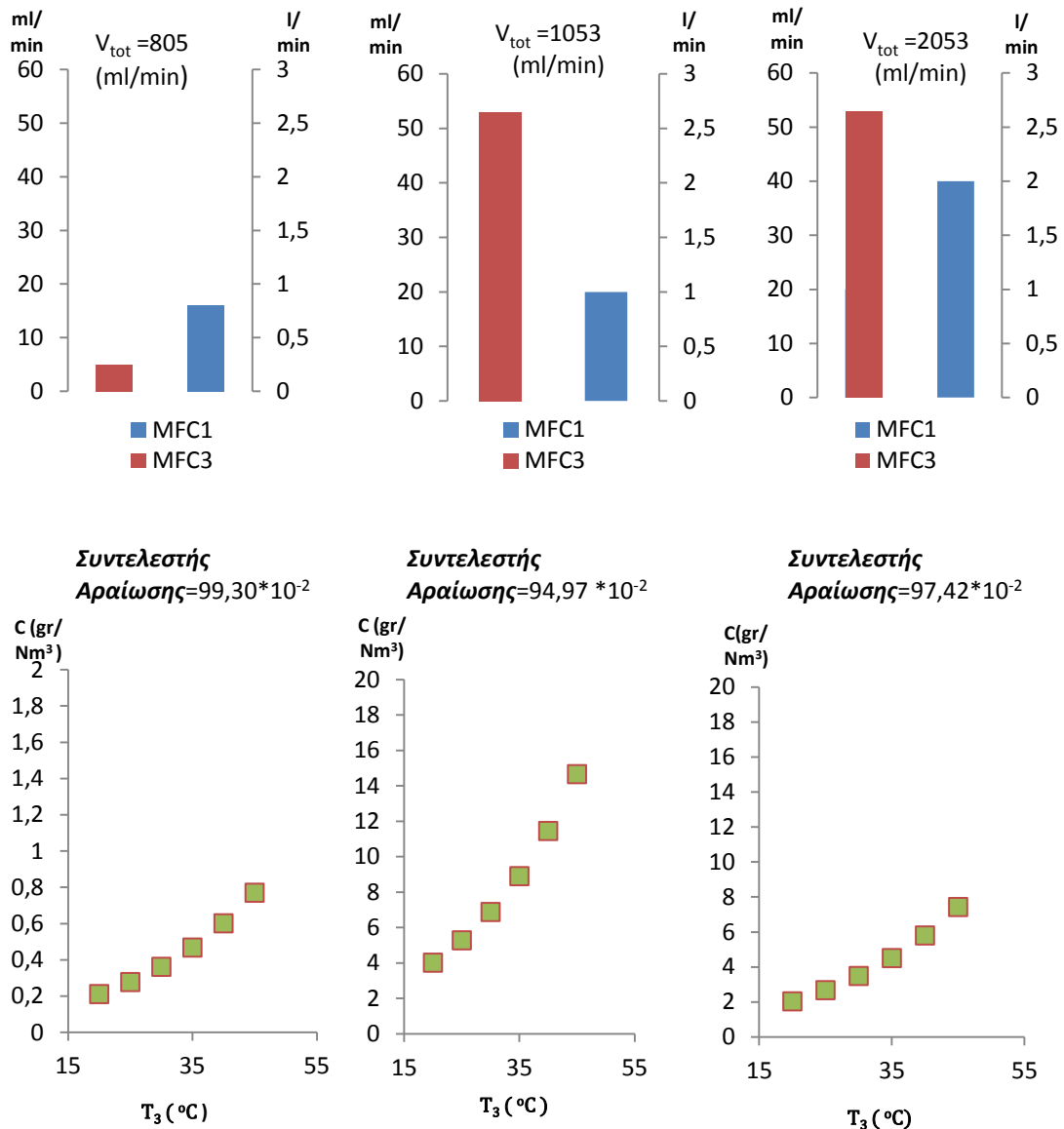
Η θερμοκρασία σε κάθε αναμόχλευση ρυθμίζεται και ελέγχεται μέσω ενός κυλινδρικού σωλήνα που θερμαίνεται ηλεκτρικά. Κάθε δοχείο έχει ένα ελεγκτή θερμοκρασίας που συνδέεται με την ηλεκτρική αντίσταση και το θερμοστοιχείο στο εσωτερικό του δοχείου και έτσι επιτυγχάνεται έλεγχος της θερμοκρασίας όπως περιγράφηκε στο Κεφάλαιο 3. Στον πίνακα 4.1.3 καταρτίζονται οι τιμές της συγκέντρωσης στην κατάσταση 4 σε κάθε θερμοκρασία όπως υπολογίστηκαν από τη σχέση (12) αλλά και των ρυθμών παροχής γραμμομορίων του τολουολίου από τις σχέσεις (5), (11), για διαφορετικές παροχές των ελεγκτών ροής MFC1, MFC2 και MFC3. Αντίστοιχα στο παράρτημα Π.1.2 απεικονίζονται οι υπολογισθείσες τιμές των παραπάνω μεγεθών κατά την λανθάνουσα υπόθεση. Η αντίστοιχη τιμή της θερμοκρασίας βρίσκεται στην πρώτη στήλη.

$V_{tot}$ (ml/min)	805	1053	2053	900	1700	2700
$V_1$ (l/min)	0,8	1	2,0	0,8	1	2,0
$V_3$ (ml/min)	5	53	53	-	-	-
$V_2$ (ml/min)	-	-	-	100	700	700
$T_{2,3}$ ( $^{\circ}C$ )	C(gr/Nm <sup>3</sup> )					
20	0,21	4,01	2,03	12,92	40,96	24,56
25	0,28	5,27	2,67	16,99	53,84	32,28
30	0,36	6,87	3,48	22,15	70,19	42,08
35	0,47	8,89	4,50	28,67	90,85	54,46
40	0,60	11,44	5,80	36,88	116,88	70,07
45	0,77	14,65	7,42	47,22	149,65	89,72
$T_{2,3}$ ( $^{\circ}C$ )	$n_{A,tar} * 10^{-8}$ (mol/s)					
20	2,26	55,62	55,62	154,90	828,60	828,60
25	2,89	71,24	71,24	198,40	1061,30	1061,30
30	3,67	90,31	90,31	251,51	1345,40	1345,40
35	4,61	113,39	113,39	315,67	1689,10	1689,10
40	5,73	141,06	141,06	392,82	2101,40	2101,40
45	7,07	174,00	174,00	484,50	2591,80	2591,80
$T_{2,3}$ ( $^{\circ}C$ )	$n_{tar} * 10^{-8}$ (mol/s)					
20	2,50	61,5	61,5	171,16	915,62	915,62
25	3,28	80,80	80,80	224,99	1203,5	1203,5
30	4,28	105,32	105,32	293,30	1569,0	1569,0
35	5,54	136,31	136,31	379,61	2030,7	2030,7
40	7,12	175,37	175,37	488,38	2612,6	2612,6
45	9,12	224,55	224,55	625,34	3345,20	3345,20

**Πίνακας 4.1.3.** Τιμές της συγκέντρωσης C (gr/Nm<sup>3</sup>) και του ρυθμού παροχής γραμμομορίων του Τολουολίου  $n_{A,tar}$  (mol/s), συναρτήσει της θερμοκρασίας και της παροχής Αζώτου.

Για συνολική παροχή  $V_{tot}=805$  ml/min, ( $V_{tot,real}=654,93$  ml/min) προέκυψαν οι τιμές της συγκέντρωσης αυξανόμενης της θερμοκρασίας στο δοχείο που περιείχονταν το Τολουόλιο, με σταθερή την παροχή των MFC3 και MFC2. Η μικρότερη συγκέντρωση σε αυτές τις συνθήκες είναι ίση με  $C=0,21$  gr/Nm<sup>3</sup> και παρουσιάζεται στην ελάχιστη θερμοκρασία των τιμών που δόθηκαν, δηλαδή για  $T_3=20$  °C. Αντίστοιχα, η μέγιστη συγκέντρωση είναι ίση με  $C=0,77$  gr/Nm<sup>3</sup> και προέκυψε στην μέγιστη δοθείσα τιμή θερμοκρασίας  $T_3=45$  °C. Παρόμοια αποτελέσματα σε σχέση με την συγκέντρωση και την θερμοκρασία στο δοχείο προέκυψαν και στο παράρτημα Π.1.2. Για συνολική παροχή  $V_{tot}=1053$  ml/min ( $V_{tot,real}=846,74$  ml/min) προέκυψαν οι τιμές της συγκέντρωσης για μέγιστη τιμή του MFC3 και ελάχιστη αύξηση του MFC1. Οι τιμές αυτές είναι σχεδόν 20πλάσιες από τις προηγούμενες. Για συνολική παροχή  $V_{tot}=2053$  ml/min ( $V_{tot,real}=1671,74$  ml/min) η τιμή του MFC1 είναι 2 l/min δηλαδή διπλάσια της προηγούμενης ενώ του MFC3 παρέμεινε σταθερή στην μέγιστη. Οι τιμές της συγκέντρωσης σχεδόν υποδιπλασιάστηκαν σε σχέση με αυτές για  $V_{tot}=1053$  ml/min ( $V_{tot,real}=846,74$  ml/min). Αντίστοιχα αποτελέσματα προέκυψαν για ελάχιστη παροχή του MFC2 και MFC1, μέγιστη παροχή του MFC2 και αύξηση της παροχής του MFC1 στα 1l/min και τέλος διπλασιασμό

της παροχής του MFC1 με μέγιστη αυτή του MFC2 αντίστοιχα. Από τις τιμές του πίνακα 4.1.2. προέκυψαν τα αντίστοιχα διαγράμματα 4.1.1 και 4.1.2, της συγκέντρωσης συναρτήσει της θερμοκρασίας, για λειτουργία του MC1 και MFC3.



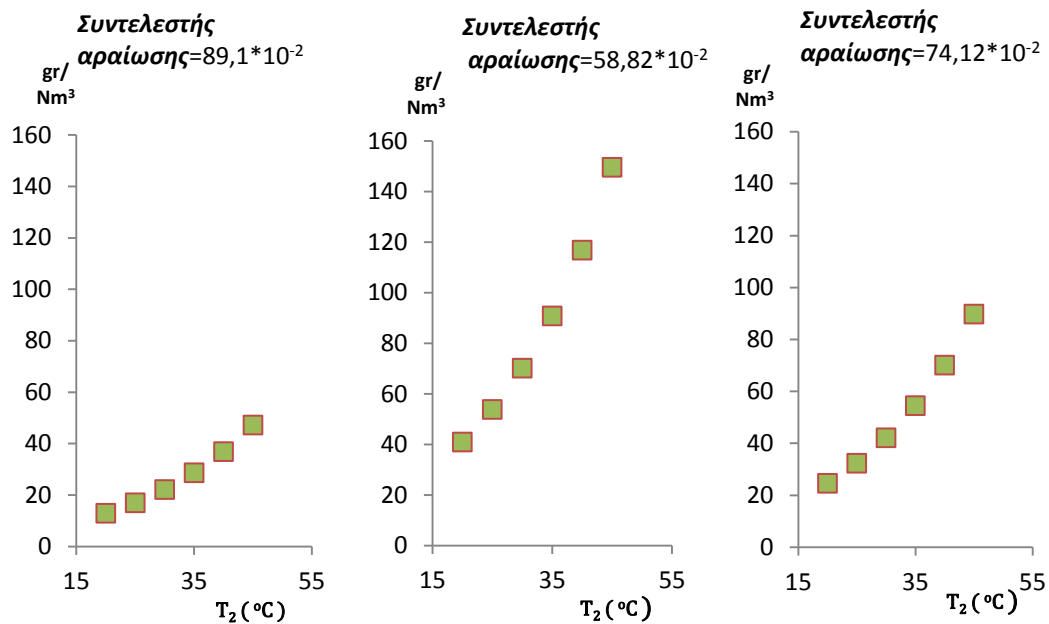
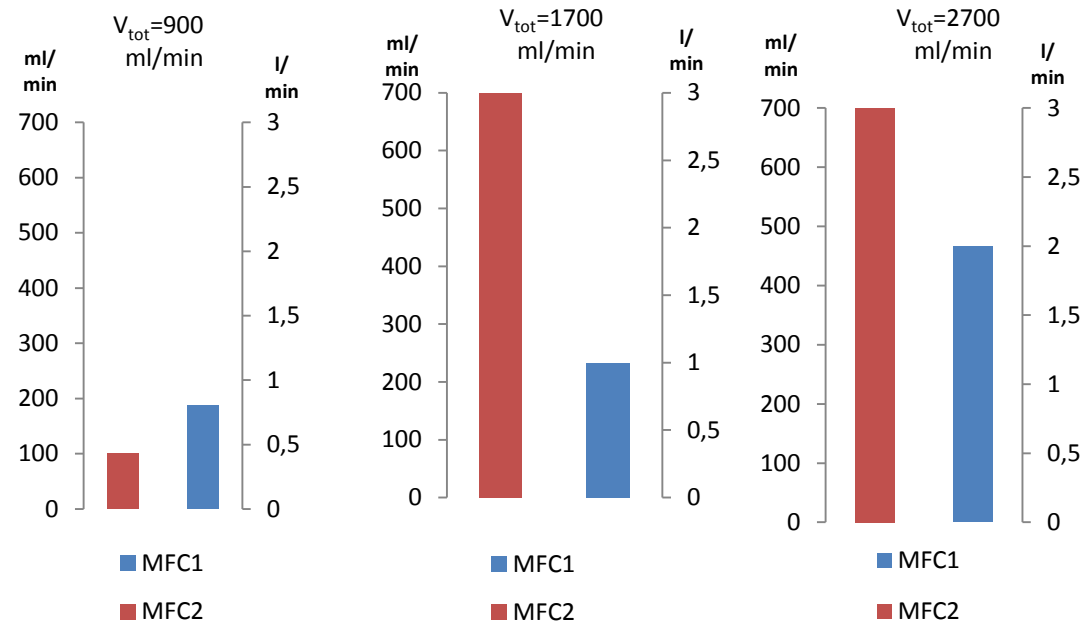
**Διάγραμμα 4.1.1.** Περιοχές συγκέντρωσης συναρτήσει της θερμοκρασίας και παροχής των MFC3 και MFC1.

Όπως προκύπτει από τα παραπάνω διαγράμματα η παροχή του MFC1, συμβάλλει στην αραίωση της συγκέντρωσης  $C$  (gr/Nm<sup>3</sup>) του μίγματος πριν την είσοδο αυτού στον ανιχνευτή. Ο συντελεστής αραίωσης υπολογίστηκε από τη σχέση (14) εξαρτάται από άθροισμα των παροχών ενώ διατηρώντας σταθερό αυτό το άθροισμα αυξάνεται με την αύξηση της παροχής του MFC1.

$$\text{Συντελεστής αραίωσης} = \frac{V_1}{V_{tot}} \quad (14)$$

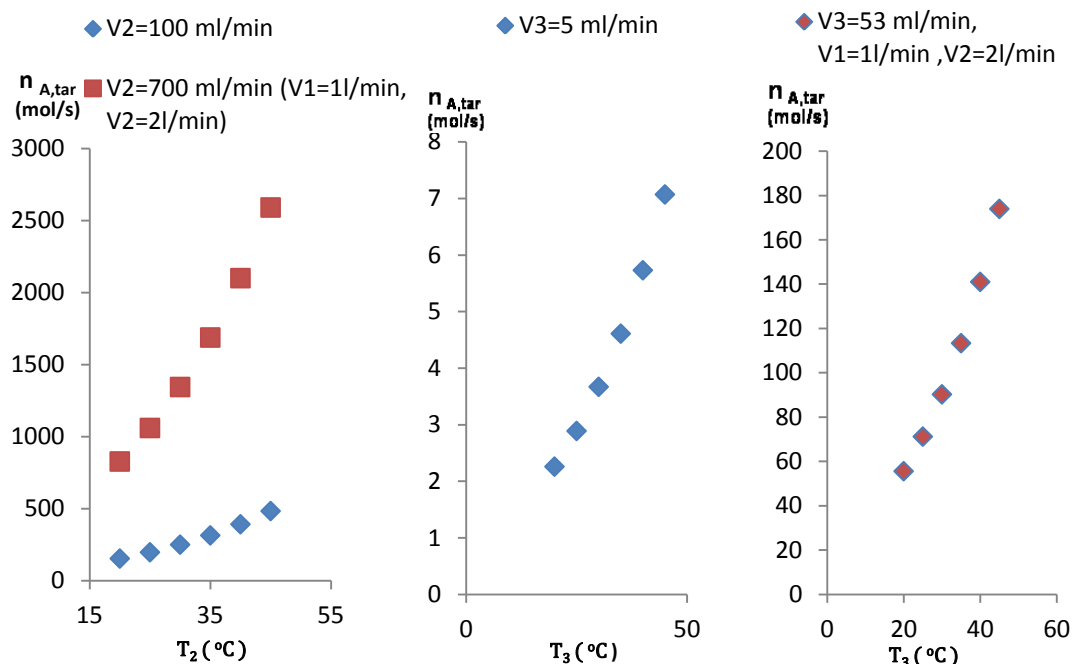


Ο μεγαλύτερος συντελεστής αραίωσης προέκυψε για την μικρότερη συνολική παροχή ( $V_{tot}=805$  ml/min). Στις περιπτώσεις, όπου διατηρήθηκε σταθερή η παροχή του MFC3, και μεταβάλλονταν αυτή του MFC1, ο μεγαλύτερος συντελεστής αραίωσης αντιστοιχούσε σε αυτόν με την μεγαλύτερη συνολική παροχής  $V_{tot}$  (ml/min). Συνεπώς στη διαδικασία αραίωσης του μίγματος θα πρέπει να ληφθεί υπόψη ο ρυθμός παροχής των γραμμομορίων του τολουολίου μέσω του παροχόμετρου που διέρχεται από αυτό (MFC2, MFC3). Όπως επίσης είναι φανερό από τα διαγράμματα η επίδραση της θερμοκρασίας  $T_3$  (°C) στο δοχείο που περιέχεται το Τολουόλιο αποτελεί μία ακόμα σημαντική παράμετρος, λειτουργώντας σε αντιδιαστολή με την παροχή του MFC1. Με την αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνονται οι ρυθμοί εξάτμισης στο δοχείο, όπως προκύπτει από τα διαγράμματα 4.1.2 και 4.1.3. Ομοίως και για την λειτουργία του MFC2 προέκυψαν τα διαγράμματα 4.1.4 και 4.1.5 από τις τιμές πίνακα 4.1.3.



**Διάγραμμα 4.1.2.** Περιοχές συγκέντρωσης, συναρτήσε της θερμοκρασίας και παροχής των MFC<sub>2</sub> και MFC<sub>1</sub>.

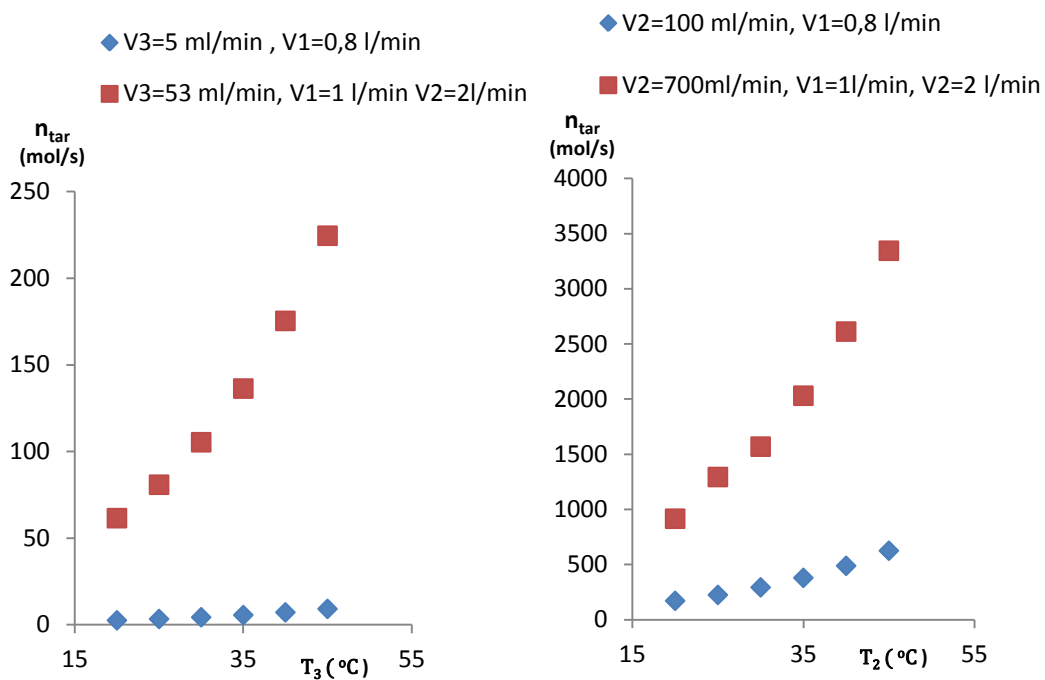
Το εύρος λειτουργίας του MFC<sub>2</sub> είναι μεγαλύτερο από αυτό του MFC<sub>3</sub> συνεπώς το μέγεθος  $n_{A,tar}$  ( $\text{mol}/\text{s}$ ) στην κατάσταση 2. Άρα οι συγκεντρώσεις  $C$  ( $\text{gr}/\text{Nm}^3$ ) σε αυτή την περίπτωση προκύπτουν πολύ μεγαλύτερες από πριν. Ο MFC<sub>2</sub> πολλές φορές συνδέεται με την μικρότερο δοχείο (bubbler) που ενδείκνυται για την εξάτμιση υδρογονανθράκων σε στερεά φάση όπως για παράδειγμα, το Ναφθαλένιο. Στο διάγραμμα 4.1.3 παρουσιάζεται η σχέση του ρυθμού παροχής πίσσας ( $n_{A,tar}$  ( $\text{mol}/\text{s}$ )), στη θέση 2 συναρτήσε της θερμοκρασίας  $T$  ( $^{\circ}\text{C}$ ), και των παροχών  $V_{1,2,3}$  ( $\text{ml}/\text{min}$ ) για τις διάφορες λειτουργίες των ελεγκτών ροής.



**Διάγραμμα 4.1.3.** Εύρεση τιμών του  $n_{A,tar}$  (mol/sec), σε διάφορες θερμοκρασίες  $T_{3,2}$  (°C) και παροχές των MFC<sub>3</sub>, MFC<sub>2</sub> και MFC<sub>1</sub>.

Οι καμπύλες από τη συσχέτιση των μεγεθών γραμμομοριακής παροχής  $n_{A,tar}$  (mol/s) και θερμοκρασίας  $T_{3,2}$  (°C) για κάθε παροχή του MFC<sub>2</sub> ή MFC<sub>3</sub> προκύπτουν λογαριθμικές λόγω της εξίσωσης Antoine. Όπως προκύπτει το μέγεθος  $n_{A,tar}$  (mol/s), επηρεάζεται από την θερμοκρασία, για σταθερή παροχή Αζώτου, αλλά και από τις παροχές  $V_2$  (ml/min) ή  $V_3$  (ml/min) του αντίστοιχου ελεγκτή. Τέλος, δεν εξαρτάται από την παροχή  $V_1$  (ml/min).

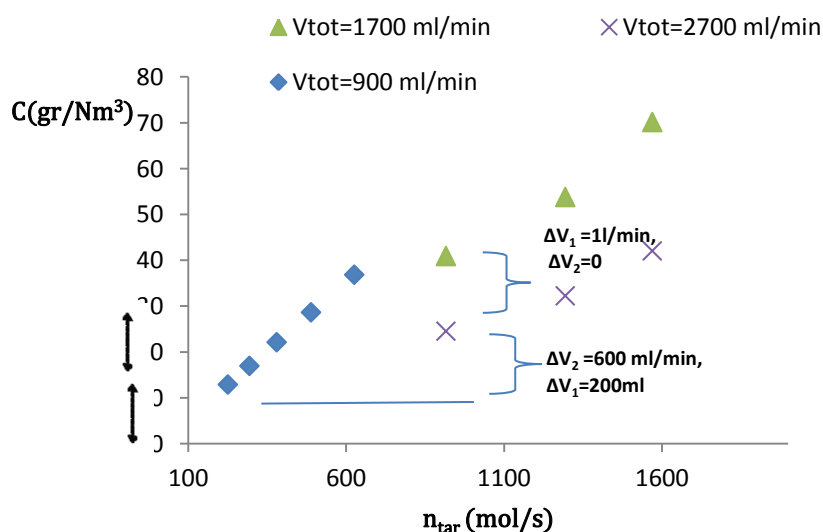
Στο διάγραμμα 4.1.4 παρουσιάζεται η συσχέτιση της συνολικής παροχής γραμμομορίων Τολουολίου, στη θέση 4, συναρτήσει της θερμοκρασίας για τις διάφορες παροχές Αζώτου  $V_1$  (l/min).



**Διάγραμμα 4.1.4.** Περιοχές συγκέντρωσης του  $n_{tar}$  (mol/s) συναρτήσει της θερμοκρασίας για κάθε  $V_1$  (l/min) και λειτουργία των ροόμετρων.

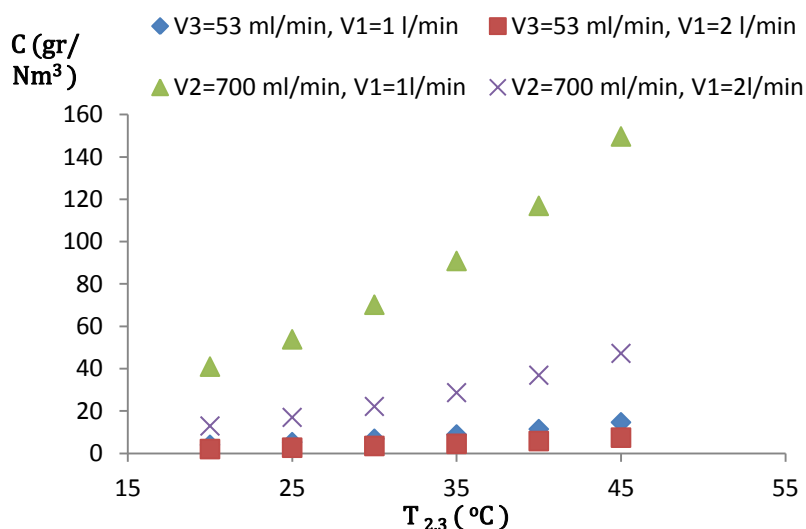
Ο ρυθμός παροχής μορίων πίσσας  $n_{tar}$  (mol/s) στην θέση 4, που προκύπτει από την αναλογία μερικών πιέσεων και γραμμομορίων ( $\frac{n_{tar}}{n_{mix}} = \frac{P_{tar}}{P_{mix}}$ ) επηρεάζεται τόσο από την θερμοκρασία  $T_{3,2}$  (°C) όσο και από την παροχή  $V_{2,3}$  (ml/min). Ωστόσο δεν μεταβάλλεται από τις αυξομειώσεις των παροχών  $V_1$ , για την όποιο συνδυασμό λειτουργίας των παροχόμετρων. Τέλος οι καμπύλες από τη συσχέτιση των παραπάνω μεγεθών είναι λογαριθμικές εφόσον η συσχέτιση της  $T_{3,2}$  (°C) και της  $P_{tar}$  προκύπτει από την εξίσωση 4.1.

Τα διαγράμματα 4.1.5, 4.1.6 αναφέρεται στην επίδραση της συγκέντρωσης  $C$  (gr/Nm<sup>3</sup>) κατάστασης 4 από τα παραπάνω μεγέθη.



**Διάγραμμα 4.1.5.** Περιοχές συγκέντρωσης  $C$  (gr/Nm<sup>3</sup>) συναρτήσει του  $n_{tar}$  (mol/s) και της συνολικής παροχής  $V_{tot}$  για κάθε λειτουργία των MFC<sub>2</sub> και MFC<sub>3</sub>.

Η γραμμική συσχέτιση των δύο μεγεθών, οφείλεται στην σχέση (12) ορισμού της συγκέντρωσης,  $C = \frac{n_{tar} \cdot Na}{V_{tot}}$  για σταθερή συνολική παροχή. Οι τιμές του μεγέθους  $n_{tar}$  (mol/s), κατά τον άξονα  $\chi$  αντιστοιχούν σε κάθε ζεύγος  $V_2$  (ml/min),  $T_2$  (°C). Παρατηρείται ότι ο ρυθμός αύξησης της  $C$  (gr/Nm<sup>3</sup>) λόγω του μεγέθους  $V_2$  (ml/min), (και συνεπώς κατά μήκος του άξονα  $\chi$ ) είναι μεγαλύτερος από αυτόν λόγω της μείωσης του  $V_1$ (l/min). Τέλος επισημαίνεται ότι το μέγεθος της συνολικής παροχής  $V_{tot}$  (ml/min), δεν μπορεί να προβλέψει την περιοχή της συγκέντρωσης καθώς όπως παρουσιάζεται ορισμένες περιοχές της συγκέντρωσης συμπίπτουν σε διαφορετικά  $V_{tot}$  και για διαφορετικές θερμοκρασίες.



**Διάγραμμα 4.1.6.** Περιοχές συγκέντρωσης  $C$  (gr/Nm<sup>3</sup>) συναρτήσει της θερμοκρασίας  $T_{2,3}$  (°C) και της συνολικής παροχής για κάθε παροχή και λειτουργία των MFC<sub>2</sub>, MFC<sub>3</sub> και MFC<sub>1</sub>.

Είναι φανερό ότι για σταθερές τις παροχές των  $V_2, V_3$  και με αύξηση αυτή της  $V_1$ , η συγκέντρωση μειώνεται. Ως φαίνεται, η αύξηση του μεγέθους  $n_{tar}$  (mol/s) λόγω αύξησης της θερμοκρασίας  $T_3$  (°C) συνεπάγεται πυκνότερο διάλυμα στην είσοδο του ανιχνευτή. Επιπλέον η αύξηση της παροχής  $V_3$  (ml/min) με σταθερή την παροχή  $V_1$  (ml/min) προκαλεί αύξηση των συγκεντρώσεων αφού όπως διαπιστώθηκε πιο πάνω αυξάνεται το μέγεθος  $n_{tar}$  (mol/s) και ισχύει  $C = \frac{n_{tar}}{V_{tot}}$  ενώ η αύξηση του  $V_1$  (ml/min) όπως φαίνεται και στο διάγραμμα για σταθερή την  $V_3$  (ml/min) καθιστά το διάλυμα πιο αραιό. Για μεταβολή και των δύο μεγεθών θα πρέπει να είναι γνωστός ο συντελεστής αραίωσης ώστε να προκύψει συμπέρασμα ως προς την τελική συγκέντρωση. Σημειώνεται και σε αυτό το σημείο ότι δεν παρουσιάζεται καμία αναλογία μεταξύ του μεγέθους  $V_{tot}$  (ml/min) και  $C$  (gr/Nm<sup>3</sup>), καθώς σύμφωνα με το διάγραμμα οι περιοχές της συγκέντρωσης για  $V_{tot}=1700$  ml/min είναι υψηλότερες από αυτές για  $V_{tot}=1053$  ml/min.

#### 4.1.4. Προσδιορισμός χρόνου αναδόμωσης του μείγματος στη φιάλη

Στη παράγραφο αυτή υπολογίζεται ο ρυθμός με τον οποίο εξατμίζεται το μείγμα τολουολίου-αζώτου, στη φιάλη που χρησιμοποιήθηκε για τις παροχές και συγκεντρώσεις που παρουσιάστηκαν στα παραρτήματα Π.1.1., Π.1.2. Έτσι για μάζα Τολουολίου  $m_{tol}=10$ gr η ο χρόνος αναδόμωσης της φιάλης υπολογίζεται από τη σχέση 15.

$$\text{Χρόνος αναδόμωσης} = \frac{m_{tol} \cdot 60}{\frac{C \cdot V_{tot}}{1000}} \quad (\text{hours}) \quad (15)$$

Όπου,

- ✓  $C$  (gr/Nm<sup>3</sup>) η συγκέντρωση του Τολουολίου
- ✓  $V_{tot}$  (l/min) η συνολική πραγματική παροχή
- ✓  $m_{tol}$  (gr) η ποσότητα Τολουολίου

Η παραπάνω σχέση επιλυόμενη ως προς το  $m_{tol}$ , αντιστοιχεί στη συνολική ποσότητα Τολουολίου στο χρόνο του πειράματος (hours) ;όπως θα διαπιστωθεί στο κεφάλαιο 5.

Στους πίνακες 4.1.4, 4.1.5 παρατίθενται τα αποτελέσματα από την εφαρμογή της παραπάνω εξίσωσης στα δεδομένα συνολικής παροχής και συγκέντρωσης του πίνακα 4.1.2.

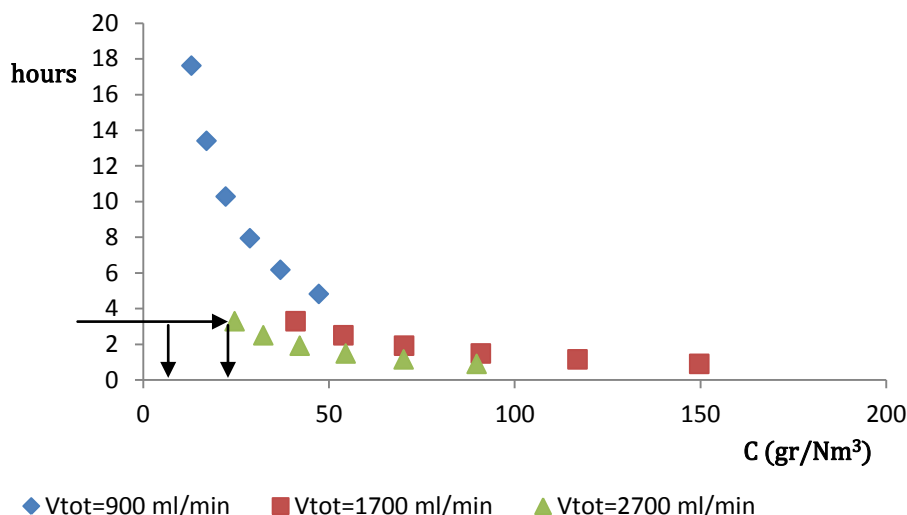
Χρόνος αναγόμεως,		MFC3				
$V_1=0.8$ l/min	$V_3=5$ ml/min	$V_{tot}=805$ ml/min				
$C$ (gr/Nm <sup>3</sup> )	0,21	0,28	0,36	0,47	0,60	0,77
hours	1208,25	919,2	705,1	544,8	423,5	330,7
$V_1=1$ l/min	$V_3=53$ ml/min	$V_{tot}=1053$ ml/min				
$C$ (gr/N m <sup>3</sup> )	4,01	5,27	6,87	8,89	11,44	14,65
hours	49,08	37,33	28,64	22,13	17,20	13,43
$V_1=2$ l/min	$V_3=53$ ml/min	$V_{tot}=2053$ ml/min				
$C$ (gr/N m <sup>3</sup> )	2,03	2,67	3,48	4,51	5,80	7,42
hours	49,08	37,33	28,64	22,13	17,20	13,43

**Πίνακας 4.1.4.** Χρόνος αναγόμεως για παροχή Αζώτου από τον MFC<sub>3</sub>

Χρόνος αναγόμεως,		MFC2				
$V_1=0.8$ l/min	$V_2=0.1$ l/min	$V_{tot}=805$ ml/min				
$C$ (gr/Nm <sup>3</sup> )	12,93	16,99	22,15	28,67	36,88	47,22
hours	17,62	13,41	10,29	7,95	6,18	4,82
$V_1=1$ l/min	$V_2=0.7$ l/min	$V_{tot}=1700$ ml/min				
$C$ (gr/Nm <sup>3</sup> )	40,96	53,84	70,19	90,85	116,88	149,65
hours	3,30	2,51	1,92	1,47	1,15	0,90
$V_1=2$ l/min	$V_2=0.7$ l/min	$V_{tot}=2700$ ml/min				
$C$ (gr/Nm <sup>3</sup> )	24,56	32,28	42,08	54,47	70,07	89,72
hours	3,30	2,51	1,92	1,49	1,15	0,90

**Πίνακας 4.1.5.** Χρόνος αναγόμεως για παροχή Αζώτου από τον MFC<sub>2</sub>.

Σύμφωνα με τους παραπάνω υπολογισμούς ο χρόνος αναγόμεως εξαρτάται εξίσου και από τους δύο παράγοντες συνολικής παροχής ( $V_{tot}$  (ml/min)) και συγκέντρωσης για σταθερή ποσότητα τολουολίου στο δοχείο. Συνεπώς με σταθερό το μέγεθος του γινομένου  $C \cdot V_{tot}$  και σταθερή την ποσότητα μάζας τολουολίου οι χρόνοι αναγόμεως είναι ίσοι. Πιο συγκεκριμένα για σταθερή τη παροχή των MFC2 και MFC3 η ποσότητα  $n_{A,tar}$  (mol/s) παρέμεινε σταθερή. Επομένως για διπλάσια παροχή  $V_1$  (l/min), το γινόμενο  $C \cdot V_{tot}$  είναι ίσο για τις δύο περιπτώσεις. Τέλος για χαμηλές συγκεντρώσεις οι χρόνοι αναγόμεως είναι μεγαλύτεροι σε σύγκριση με αυτούς για μεγαλύτερες συγκεντρώσεις όπως φαίνεται στην πρώτη στήλη του πίνακα 4.1.4. για σταθερή τη λειτουργία του MFC1. Η παρατήρηση αυτή απεικονίζεται και στο διάγραμμα 4.1.6, σύμφωνα με τις τιμές που προέκυψαν από τον πίνακα 4.1.5

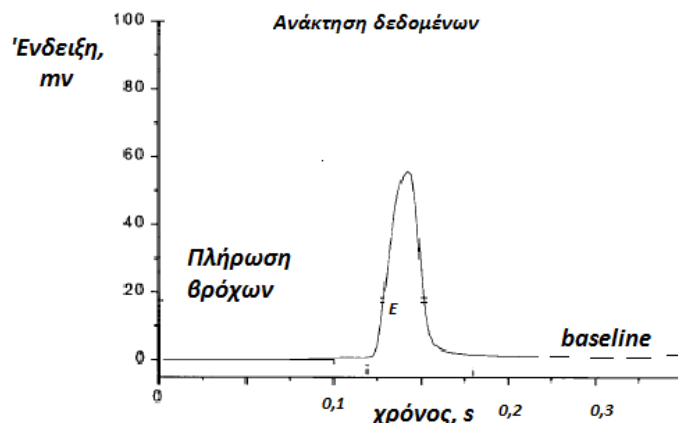


**Διάγραμμα 4.1.6.** Συσχέτιση του χρόνου αναδόμωσης με την συγκέντρωση C (gr/Nm<sup>3</sup>)

## 4.2. Περιγραφή διεξαγωγής πειραμάτων στον αναλυτή πισσών

Η συγκέντρωση του τολουολίου στην είσοδο του συστήματος και στην έξοδο συνεχώς παρακολουθούνταν από έναν ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (FID). Οι βρόχοι περιείχαν αέριο πανομοιότυπης σύνθεσης και διασφάλιζαν ότι ο όγκος αναφοράς για τις δύο ροές ήταν πανομοιότυπος. Στην αρχή της ανάλυσης οι βρόχοι ευθυγραμμίζονταν με την θερμαινόμενη τροφοδοτική γραμμή και γέμιζαν με το αέριο δείγμα ταυτόχρονα. Όταν οι βρόχοι ήταν γεμάτοι, οι βαλβίδες μετέβαιναν στον αναλυτή και μετέφεραν τους βρόχους μέσω του φέροντος αερίου στον ανιχνευτή. Το αέριο που δεσμευόταν στους βρόχους έρεε προς τον αναλυτή ώστε να προσδιοριστεί το σύνολο της περιεκτικότητας σε υδρογονάνθρακες. Η έξοδος καταχωρούνταν και αξιολογούνταν άμεσα. Ο χρόνος ανάλυσης ήταν ένα λεπτό. Η διαδικασία επαναλαμβάνονταν και το σύστημα λειτουργούσε συνεχώς, ώστε να παρέχονται στιγμιαίες τιμές για την περιεκτικότητα της πίσσας και των αέριων υδρογονανθράκων κάθε ένα λεπτό.

Το λογισμικό ανάκτησης δεδομένων στη συνέχεια ανέφερε τα σήματα του FID και μέσω μαθηματικών συσχετισμών, ενσωμάτωνε αυτόματα τα αποτελέσματα, και τηρούσε αρχεία για κάθε μέτρηση. Το λογισμικό, παρουσίαζε τα αποτελέσματα κάθε σήματος υπό μορφή καμπυλών, σε άξονες βαθμονομημένους με μονάδες ηλεκτρικής τάσης (mV) και χρόνου (s) όπως εμφανίζεται στην Εικόνα 4.2.



**Εικόνα 4.2.** Ενδείξεις, λογισμικού ανάκτησης δεδομένων στην οθόνη .

Το φέρον αέριο, παρείχε την αναγκαία πίεση και ρυθμό ροής του αερίου στον ανιχνευτή. Στα πειράματα αυτά το φέρον αέριο ήταν Άζωτο. Η baseline των καμπυλών αυτών επηρεάζονταν από την πίεση του φέροντος αερίου (Άζωτο) όπως αποδείχτηκε με αυξομείωση του δείκτη cryo flow. Για το λόγο αυτό αλλά και για την διερεύνηση της επίδρασης της θερμοκρασίας στον ανιχνευτή ιονισμού, αυτή η παράμετρος διατηρήθηκε σταθερή στα παρακάτω πειράματα. Σκοπός των παρακάτω πειραμάτων είναι να υπολογιστεί η σχέση της συγκέντρωσης του δείγματος πίσσας με τις μονάδες ηλεκτρικής τάσης που παίρνουμε σαν αποτέλεσμα από τα ολοκληρώματα των καμπυλών. Έτσι συντάχτηκε ένας κώδικας σε γλώσσα C ο οποίος επεξεργάζονταν τα αρχεία αυτά και έδινε σαν αποτέλεσμα τα ολοκληρώματα των προαναφερθέντων καμπυλών σε μονάδες  $mv \cdot s$ . Η ολοκλήρωση γίνονταν με την μέθοδο Simpson.  $1/3$ . Οι μετρήσεις λαμβάνονταν κάθε ένα λεπτό. Επιπλέον ο παραπάνω κώδικας προγραμματίστηκε ώστε να συγκεντρώνει τα αρχεία των παραπάνω μετρήσεων σε ένα αρχείο με τα συνολικά αποτελέσματα που αντιστοιχούσαν σε κάθε πείραμα. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των πειραμάτων αυτών ο αναλυτής πίσσας παρασκευάζεται και βαθμονομείται για τα πειράματα ενεργού άνθρακα με πίσσες πρότυπο ενώ όλες οι παράμετροι τίθενται στις βέλτιστες τιμές τους, όπως επίσης και το λογισμικό απόκτησης δεδομένων για να μετρηθεί η συγκέντρωση της πίσσας που λαμβάνεται πριν και μετά το σύστημα καθαρισμού αερίου με ενεργό άνθρακα.

#### 4.2.1. Πειραματικές συνθήκες στο σύστημα αναλυτή πίσσών για την βαθμονόμηση

Στην παράγραφο αυτή περιγράφονται οι συνθήκες στις οποίες εκπονήθηκε η βαθμονόμηση του συστήματος αναλυτή πίσσών. Για τη λειτουργία του αναλυτή πίσσας, η πίεση του φέροντος αερίου, η πίεση υδρογόνου και οξυγόνου στο φούρνο καθώς και η θερμοκρασία της γραμμής μεταφοράς, του φούρνου, της κλίνης και των αντιστάσεων ρυθμίστηκαν σύμφωνα με τον πίνακα 4.2.1.

Συνθήκες βαθμονόμησης		Ρυθμίσεις αναλυτή πίσσας		
T (°C)		Φιάλες αερίων	Direct flow	Cryo flow
Φούρνος	120	$P_{N_2, tar}$ 2,5 bar	0	19
Γραμμή μεταφοράς	120	$P_{air}$ 3,0 bar		
Αντίσταση στον FB	120	$P_{H_2}$ 2,0 bar		
Αντίσταση φούρνου tar	120	$P_{N_2, FB}$ 3,0 bar		

**Πίνακας 4.2.1** Συνθήκες βαθμονόμησης αναλυτή πίσσών.



## Πειραματικές συνθήκες στο σύστημα αναλυτή πιεσών για την βαθμονόμηση 4.17

Οι συνθήκες αυτές παρέμειναν σταθερές σε όλα τα πειράματα.

- **Πειράματα βαθμονόμησης**

Για την βαθμονόμηση διεξήχθησαν έξι σειρές πειραμάτων σε τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις για θερμοκρασίες κλίνης  $T_{bed}=100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  και  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Οι συνθήκες για κάθε συγκέντρωση C ( $\text{gr}/\text{Nm}^3$ ) καταρτίζονται στον πίνακα 4.2.2.

$n_{A,tar}$	$n_{tar}$	$n_{N_2}$	$P_{tar}^*$ $10^5$	$P_{N_2}^*$ $10^5$	$V_1$	$V_2$	$V_3$	$V_{tot}$	$T_2$	C
gr/ min	gr/ min	gr/ min	N/ $m^2$	N/ $m^2$	l/ min	ml/ min	ml/ min	ml/ min	$^{\circ}\text{C}$	gr/ $\text{Nm}^3$
0,02	0,03	0,34	0,06	0,95	1	125	50	1175	35	26,44
0,01	0,01	0,14	0,06	0,95	0,8	40	20	860	35	16,76
0,01	0,01	0,18	0,06	0,95	2,4	40	40	2480	35	5,81
mol/s * $10^{-5}$	mol/s * $10^{-5}$	mol/s * $10^{-5}$	N/ $m^2$	N/ $m^2$	mol/s * $10^{-5}$	mol/s * $10^{-5}$	mol/s * $10^{-5}$	mol/s * $10^{-5}$	$^{\circ}\text{C}$	mol/mol *
0,37	0,44	6,83	0,06	0,95	60,89	6,83	1,95	69,67	35	644,4
0,18	0,214	2,43	0,06	0,95	48,6	3,27	0,71	52,51	35	407,9
0,18	0,214	3,30	0,06	0,95	146,77	3,27	1,54	151,58	35	141,4

**Πίνακας 4.2.2.** Μεγέθη υπολογισμού συγκέντρωσης C ( $\text{gr}/\text{Nm}^3$ ).

Για κάθε θερμοκρασία υπολογίστηκε ο μέσος όρος των εμβαδών από τα ολοκληρώματα των καμπυλών όπως παρουσιάζονται στον πίνακα 4.2.3 για κάθε συγκέντρωση. Οι τιμές αυτές αντιστοιχούν σε θερμοκρασία κλίνης  $T_{bed}=150\text{ }^{\circ}\text{C}$  και η απόκλιση από τις τιμές που προέκυψαν για τις άλλες θερμοκρασίες είναι ίση με 6 - 7%.

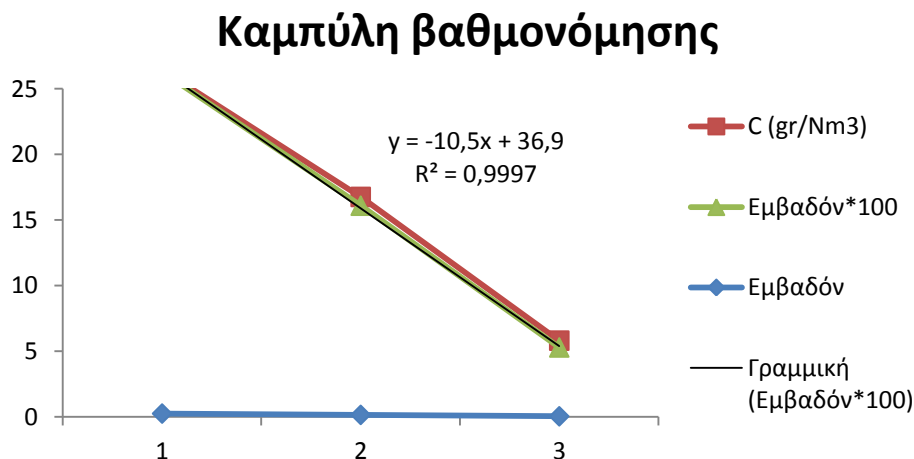
Η ολοκλήρωση γίνεται στο χώρο που περικλείεται από την καμπύλη και τη γραμμή βάσης. Το σήμα του ανιχνευτή όπως φαίνεται στην Εικόνα 4.2, λαμβάνεται πριν το διάστημα  $dt=0,2\text{ sec}$ , στις συνθήκες που ρυθμίστηκαν οι παροχές και οι θερμοκρασίες στον αναλυτή. Με το κώδικα που συντάχτηκε για αυτό το σκοπό αφαιρείται ο χώρος που βρίσκεται κάτω από την γραμμή βάσης στο διάστημα  $dt=0,2-0,3\text{ sec}$ .

C ( $\text{gr}/\text{Nm}^3$ )	26,44	16,76	5,81
E ( $\text{mv}\cdot\text{s}$ )	0,263	0,161	0,053

**Πίνακας 4.2.2.** Αποτελέσματα βαθμονόμησης

### 4.2.2. Τελική καμπύλη βαθμονόμησης

Σκοπός της βαθμονόμησης είναι η εύρεση του συντελεστή με τον οποίο οι τιμές των εμβαδών προσεγγίζουν καλύτερα τις τιμές των συγκεντρώσεων που υπολογίστηκαν από τις δύο μεθόδους. Βάσει των παραπάνω τιμών ο συντελεστής αυτός υπολογίστηκε με δοκιμές ίσως με  $A=100$ . Στο διάγραμμα 4.2.1 απεικονίζονται οι σχέσεις της συγκέντρωσης με τα αντίστοιχα εμβαδά καθώς και η εξίσωση της καμπύλης βαθμονόμησης.



**Διάγραμμα 4.2.1.** Τελική καμπύλη βαθμονόμησης

Η εξίσωση που αντιστοιχεί στις τιμές των εμβαδών πολλαπλασιασμένη με τον εκτιμώμενο συντελεστή,  $A=100$ , και με επίπεδο εμπιστοσύνης  $R^2=0,9997$  απεικονίζεται στο παραπάνω διάγραμμα.

## 4.3. Συμπεράσματα

### 4.3.1. Συμπεράσματα από τη λειτουργία των, ελεγκτών ροής MFC

Η συγκέντρωση  $C$  ( $\text{gr}/\text{Nm}^3$ ) του δείγματος στη θέση 4 προκύπτει μικρότερη από αυτή της θέσης 2 σε βαθμό που εξαρτάται από τον συντελεστή αραιώσης όπως υπολογίστηκε από τη σχέση (14). Αυτή η παρατήρηση αποτελεί σημαντική παράμετρος στο σχεδιασμό των παραμέτρων προσρόφησης όπως αυτή της ωριαίας χωρικής ταχύτητας που θα περιγραφεί στο κεφάλαιο 5. Πιο συγκεκριμένα, με σταθερή την τιμή της παροχής  $V_{2,3}$  ( $\text{ml}/\text{min}$ ) που διέρχεται από το μίγμα, η συγκέντρωση μειώνεται με την αύξηση της  $V_{\text{tot}}$  ( $\text{ml}/\text{min}$ ). Ωστόσο η αύξηση του τελευταίου δεν οδηγεί πάντα στο ίδιο συμπέρασμα. Η αύξηση των παροχών  $V_{2,3}$  συνεπάγεται αύξηση των  $n_{A,\text{tar}}$ ,  $n_{\text{tar}}$  καθώς και της συνολικής παροχής  $V_{\text{tot}}$  όπως αποδείχτηκε στα διαγράμματα 4.1.3, 4.1.4. επιπλέον η αύξηση του  $n_{\text{tar}}$ , προκαλεί αύξηση της συγκέντρωσης  $C$  ( $\text{gr}/\text{Nm}^3$ ) σύμφωνα με το διάγραμμα 4.1.5. Συνεπώς Θα πρέπει να ελέγχονται ξεχωριστά οι τιμές των εν λειτουργία παροχόμετρων προκειμένου να υπολογιστεί η τελική τιμή της συγκέντρωσης. Τέλος η συγκέντρωση  $C_A$  στη θέση 2 επηρεάζεται αποκλειστικά από τις παροχές Αζώτου,  $V_{2,3}$  ( $\text{ml}/\text{min}$ ) και αυξάνεται με την θερμοκρασία  $T_{2,3}$  ( $^{\circ}\text{C}$ ) στο δοχείο που περιέχεται το μείγμα καθώς αυξάνεται η γραμμομοριακή παροχή  $n_{A,\text{tar}}$  ( $\text{mol}/\text{s}$ ). Το μέγεθος  $n_{\text{tar}}$  ( $\text{mol}/\text{s}$ ) στη θέση 4 επηρεάζεται από τις θερμοκρασίες  $T_{2,3}$  και προκύπτει αριθμητικά μεγαλύτερο από το  $n_{A,\text{tar}}$  ( $\text{mol}/\text{s}$ ) καθώς στη θέση 2 επικρατεί θερμοδυναμική ισορροπία και το αέριο θεωρείται ιδανικό. Οι παράγοντες του συστήματος στη θέση 4 επηρεάζονται από αυτούς της κατάστασης 2 συνεπώς τα μόρια του αερίου Τολουολίου αλληλεπιδρούν με τα μόρια του Αζώτου καταλαμβάνουν όγκο ανάλογο με την μερική πίεση του,  $P_{\text{tar}}$ .

**4.3.2. Αποτελέσματα επίδρασης θερμοκρασίας στον ανιχνευτή ιονισμού φλόγας**

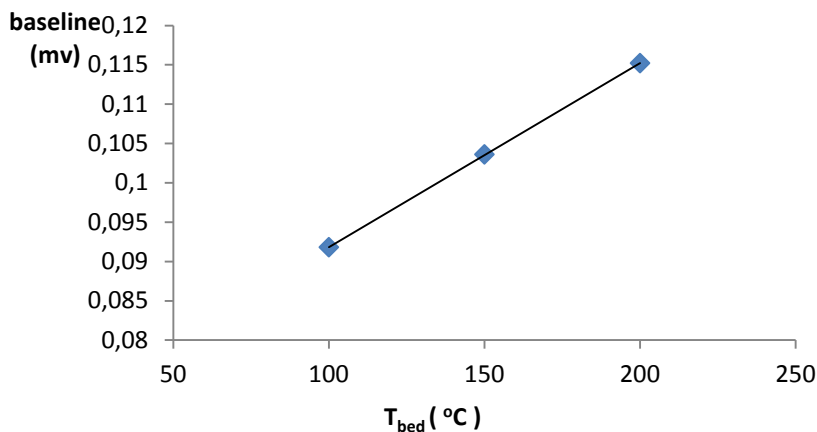
Από τον υπολογισμό της γραμμής βάσης για συγκέντρωση τολουολίου  $C=28,58 \text{ gr/Nm}^3$  προέκυψε ο πίνακας 4.2.3.

Θερμοκρασία κλίνης $T_{bed}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	100	150	200
BASELINE (mv)	0,092	0,115	0,104

**Πίνακας 4.2.3.** Τιμές εμβαδού γραμμής βάσης για κάθε Θερμοκρασία και συγκέντρωση Τολουολίου  $C=28,58 \text{ gr/Nm}^3$

Από τις τιμές του παραπάνω πίνακα προέκυψε το διάγραμμα 4.2.2. Είναι φανερό πως οι τιμές της γραμμής βάσης (baseline) αυξάνονται γραμμικά με σχεδόν σταθερό ρυθμό με την αύξηση της θερμοκρασίας κλίνης. Το γεγονός αυτό οδηγεί στην σταδιακή αύξηση των συγκεντρώσεων των υδρογονανθράκων με την θερμοκρασία και είναι σύμφωνη με την παρατήρηση της παραγράφου 4.1.2, κατά την οποία όσο αυξάνεται η θερμοκρασία εισόδου του Τολουολίου στον αναλυτή αυξάνεται η συγκέντρωση στις ενδείξεις του ανιχνευτή. Συνεπώς η βαθμονόμηση θα μπορούσε να επιτευχθεί και με κριτήριο την αύξηση των εν λόγω συγκεντρώσεων για κάθε ένδειξη (peak) που λαμβάνονταν σε κάθε μέτρηση σε mV, δεδομένου ότι ο ανιχνευτής είναι ευθέως ανάλογος με τις τιμές της συγκέντρωσης.

**Επίδραση της θερμοκρασίας κλίνης στη baseline**



**Διάγραμμα 4.2.2.** Γραμμική σχέση θερμοκρασίας  $T_{bed}$  ( $^{\circ}\text{C}$ ) με την γραμμή βάσης (baseline).


## 5. Πειράματα προσρόφησης Τολουολίου με ενεργό άνθρακα

### 5.1. Περιγραφή κεφαλαίου

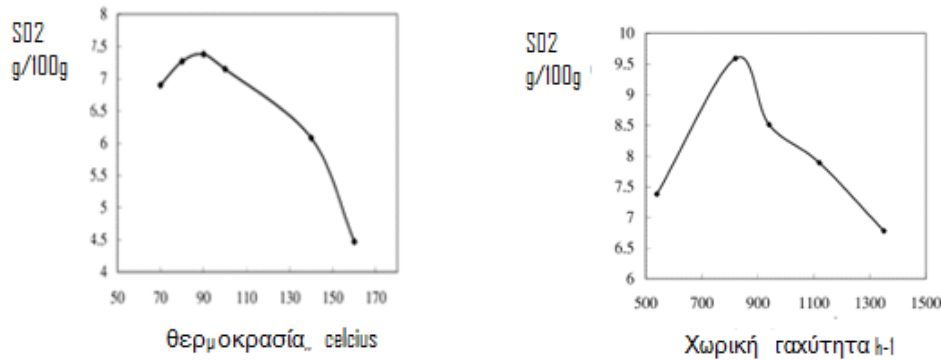
Στο κεφάλαιο αυτό περιγράφονται πειράματα προσρόφησης Τολουολίου σε δύο είδη ενεργού άνθρακα και διαφορετικού πορώδους και κατανομής πόρων, που διεξήχθησαν στην διάταξη αναλυτή πρισών. Για κάθε είδος άνθρακα που χρησιμοποιήθηκε, πραγματοποιήθηκαν έξι σειρές πειραμάτων σε δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις τολουολίου,  $C$  ( $\text{gr}/\text{Nm}^3$ ), για τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες κλίνης,  $T_{\text{bed}}$  ( $^{\circ}\text{C}$ ). Επιπλέον διεξήχθησαν δύο πειράματα σε διαφορετικές χωρικές ταχύτητες,  $\text{GSHV}$  ( $\text{h}^{-1}$ ), προκειμένου να εξεταστεί η επίδραση της συνολικής παροχής Αζώτου,  $V_{\text{tot}}$  ( $\text{ml}/\text{min}$ ), στην ικανότητα προσρόφησης  $q$  ( $\text{gr}/100\text{gr}$ ) του άνθρακα που χρησιμοποιήθηκε.

Σκοπός των πειραμάτων αυτών ήταν να εξετασθεί η απόκριση του συστήματος για διάφορες τιμές θερμοκρασίας, παροχών και συγκέντρωσης του Τολουολίου, στην ικανότητα προσρόφησης κάθε είδους άνθρακα. Επίσης πραγματοποιήθηκε σύγκριση των πειραματικών αποτελεσμάτων όσον αφορά τη ποσότητα εξάτμισης Τολουολίου αλλά και την προσροφημένη ποσότητα αυτού στα διάφορα είδη ενεργού άνθρακα με τα αντίστοιχα μεγέθη που υπολογίστηκαν σύμφωνα με τις εξισώσεις Antoine .

Ακολουθώντας από τις καμπύλες κορεσμού που προέκυψαν, αλλά και από τις βιβλιογραφικές ιδιότητες των ανθράκων που χρησιμοποιήθηκαν τέθηκαν σε σύγκριση οι παραπάνω παράμετροι με σκοπό την εκλογή του καταλληλότερου στις συνθήκες που αναφέρονται παρακάτω. Από την βιβλιογραφία της παραγράφου 2.3 αποδείχτηκε όσο πιο απότομη είναι η κλίση της καμπύλης κορεσμού, τόσο μεγαλύτερος είναι ο ρυθμός προσρόφησης [46,47] και εξαρτάται από την παροχή των γραμμομορίων και την μερική πίεση αυτών.

Σταθερός ρυθμός προσρόφησης  Σταθερή κλίση

Επίσης καθώς ο όγκος των στενών μικροπόρων  $V_{\text{DR-CO}_2}$  ( $\text{cm}^3$ ) αυξάνεται, το ίδιο κάνει η ικανότητα προσρόφησης, [42,46,48] Συνεπώς, η ικανότητα προσρόφησης, σε έναν ενεργό άνθρακα μπορεί να προβλεφθεί από τον όγκο των στενών μικροπόρων του  $V_{\text{DR-CO}_2}$  ( $\text{cm}^3$ ). Επιπλέον η συσχέτιση του όγκου αυτού  $V_{\text{DR-CO}_2}$  ( $\text{cm}^3$ ), με τους κρίσιμους χρόνους  $t_b$  ( $\text{min}$ ) προέκυψε γραμμική αναλογία μεταξύ των δύο μεγεθών για τις ίδιες συνθήκες, ρυθμού ροής, βάρους του δείγματος, καθώς και άλλων παραμέτρων, όπως η διάμετρος των σωματιδίων [40,42] Ωστόσο, αν και το μέγεθος αυτό παρέχει κάποιες πληροφορίες σχετικά με τις δυνατότητες προσρόφησης των ενεργών ανθράκων, δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να προβλέψουν με ακρίβεια τους κρίσιμους χρόνους και τους χρόνους κορεσμού και συνεπώς, τα σχήματα των καμπυλών κορεσμού. Άλλες μελέτες [57] που επικεντρώθηκαν στην προσρόφηση  $\text{SO}_2$  από καυσαέρια με οπτάνθρακα, έδειξαν σημαντική επίδραση τόσο της θερμοκρασίας όσο και της χωρικής ταχύτητας στην διάρκεια των πειραμάτων. Στην εικόνα 5.1. παρουσιάζεται η συσχέτιση της θερμοκρασίας και της χωρικής ταχύτητας με την ικανότητα προσρόφησης του οπτάνθρακα.



**Εικόνα 5.1.** Ικανότητα προσρόφησης SO<sub>2</sub> σε οπτάνθρακα συναρτήσει της θερμοκρασίας και της χωρικής ταχύτητας.[57]

Όπως φαίνεται η αύξηση της θερμοκρασίας προσρόφησης οδηγεί σε μείωση της ικανότητας προσρόφησης ενώ η επίδραση της χωρικής ταχύτητας είναι διμερής. Σε εύρος ταχύτητας  $GSHV = 540 \div 830 \text{ h}^{-1}$ , η ικανότητα προσρόφησης εμφανίζει αυξητική τάση έως 9,6g/100g ενώ στη συνέχεια φθίνει. Κατά τη διαδικασία της προσρόφησης μπορούν να εμφανιστούν τρία φαινόμενα:

- i. Διάχυση
- ii. Προσρόφηση
- iii. Οξείδωση
- iv. Εκρόφηση

Στην περίπτωση των δύο πρώτων αυξάνοντας την χωρική ταχύτητα αυξάνεται και η προσρόφηση. Ωστόσο μετά από κάποια οριακή τιμή αυτής παρατηρούνται τα δυο άλλα φαινόμενα με αποτέλεσμα η ικανότητα προσρόφησης να φθίνει.

Συνεπώς όμοια με την θερμοκρασία, η αύξηση της χωρικής ταχύτητας οδήγησε στη αύξηση της ικανότητας του οπτάνθρακα κατά τη διάρκεια της προσρόφησης. Τέλος από τη βιβλιογραφία της παραγράφου 2.3.5 η ειδική επιφάνεια BET [12,54] ( $\text{m}^2/\text{gr}$ ) δεν αποτελεί κριτήριο της ικανότητας προσρόφησης.

### 5.1.1. Υπολογισμός ωριαίας χωρικής ταχύτητας αερίου ( GSHV)

Ως χωρική ταχύτητα αερίου (GSHV: gas space hourly velocity) [57], αναφέρεται το πηλίκο της ογκομετρικής ροής αερίων που εισέρχεται στην κλίνη, με τον όγκο άνθρακα και δείχνει πόσους "ισοδύναμους όγκους" μπορεί να χειριστεί ανά μονάδα χρόνου. Για παράδειγμα, μία κλίνη με μια χωρική ταχύτητα  $7 \text{ hr}^{-1}$  είναι σε θέση να επεξεργάζεται ισοδύναμης τροφοδοσίας αέρα, ροής ίσης με επτά φορές τον όγκο της, ανά ώρα. Θεωρείται ως το αντίστροφο του χωροχρόνου της κλίνης. Ωστόσο, ο χρόνος μετράται στις συνθήκες εισόδου της κλίνης, ενώ η χωρική ταχύτητα μετράται σε κανονικές συνθήκες, έτσι ώστε αρκετά συχνά η αναφερθείσα χωρική ταχύτητα να προκύπτει διαφορετική από το αντίστροφο του χωροχρόνου. στους παρακάτω πίνακες δίνονται οι τιμές του εν λόγω μεγέθους όπως υπολογίστηκε και για τα δύο είδη άνθρακα. Έτσι στα παραρτήματα Π.2.1, Π.2.2, δίνονται οι τιμές της ταχύτητας για τα δύο είδη άνθρακα με λειτουργία του MFC3 στη μέγιστη και στην ελάχιστη τιμή του και του MFC2, αντίστοιχα Για τον υπολογισμό της χρησιμοποιήθηκε η εξής διαδικασία:

$$\rightarrow V_{\text{tot}} (\text{ml}/\text{min}) = (V_1 + V_3) (\text{L}/\text{min}) * 1000 \quad (1)$$

ή

$$\rightarrow V_{\text{tot}} (\text{ml}/\text{min}) = (V_1 + V_2) (\text{L}/\text{min}) * 1000 \quad (2)$$

$$\rightarrow q_{ac} \text{ (ml)} = m_{ac} \text{ (gr)} / \text{density (gr/ml)} \quad (3)$$

$$\rightarrow \text{GSMV}(\text{min}^{-1}) = V_{\text{tot}}(\text{ml/min})/q_{ac}(\text{ml}) \quad (4)$$

$$\rightarrow \text{GSHV}(\text{h}^{-1}) = \text{GSV}(\text{min}^{-1}) * 60(\text{min/h}) \quad (5)$$

Όπου,

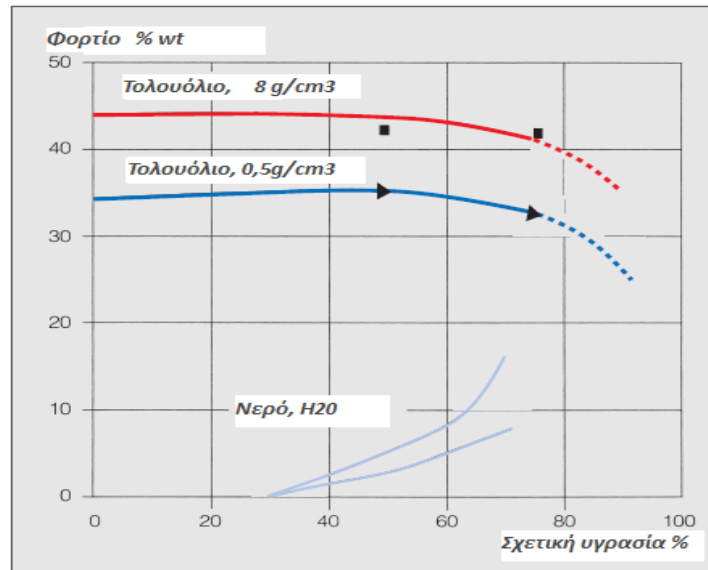
- $V_1$  (L/min): η παροχή του MFC1
- $V_3$  (L/min): η παροχή του MFC3
- $V_2$  (L/min): η παροχή του MFC2
- $M_{ac}$  (gr): η ποσότητα του άνθρακα που τοποθετείται στην κλίνη
- density (gr/ml): η πυκνότητα του άνθρακα
- $V_{\text{tot}}$  (ml/min): η συνολική παροχή αερίου ως άθροισμα των παροχών
- $q_{ac}$  (ml): το πηλίκο της συνολικής ποσότητας άνθρακα που τοποθετείται στην κλίνη με την πυκνότητα αυτού

### 5.1.2. Υπολογισμός ικανότητας προσρόφησης τολουολίου σε ενεργό άνθρακα

- Διαδικασία προσρόφησης

Η ταχύτητα προσρόφησης εξαρτάται, μεταξύ άλλων, από το είδος του ενεργού άνθρακα, το μήκος της ακτίνας πόρων του ( $\mu\text{m}$ ), τη διανομή των πόρων του, τα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά του, και έναν αριθμό παραμέτρων που σχετίζονται με την διαδικασία προσρόφησης ενώ μειώνεται με το σταδιακό κορεσμό, ανά στρώμα ενεργού άνθρακα. Στη διαδικασία της σταθερής κλίσης, το μέσο ρέει προς τον ενεργό άνθρακα. Καθώς η συγκέντρωση του μέσου μειώνεται, η συγκέντρωση αυτού στον ενεργό άνθρακα αυξάνεται, σχηματίζοντας ένα προφίλ συγκέντρωσης, στη ζώνη προσρόφησης και ένα αντίστοιχο προφίλ, εσωτερικά του όγκου των σωματιδίων, στη κλίση του ενεργού άνθρακα. Στο προφίλ αυτό η συγκέντρωση μειώνεται από την αρχική συγκέντρωση (στο στόμιο εισόδου) σε μία χαμηλότερη.. Παρατηρείται δηλαδή μια δυναμική ισορροπία μεταξύ της συγκέντρωσης της διαλυμένης ουσίας και της συγκέντρωσής της στην επιφάνεια του προσροφητή.

Η ζώνη προσρόφησης είναι η κλίση της συγκέντρωσης που σχηματίζεται κατά μήκος ενός στρώματος ενεργού άνθρακα κατά τη διάρκεια της προσρόφησης, στην οποία μειώνεται η συγκέντρωση του μέσου σε μία ορισμένη τιμή. Το μήκος της ζώνης προσρόφησης μπορεί να επηρεαστεί από διάφορους παράγοντες όπως υγρασία, προσμείξεις (επιδράσεις υποστρώματος) και επιπτώσεις μετάπτωσης κατά τη χρήση των διαφόρων προσροφητών. Στην Εικόνα 5.1.1 παρουσιάζεται η σχέση της ικανότητας προσρόφησης με την σχετική υγρασία σε δύο συγκεντρώσεις Τολουολίου.



**Εικόνα 5.1.1.** Επίδραση της σχετικής υγρασίας στην ικανότητα προσρόφησης [29]

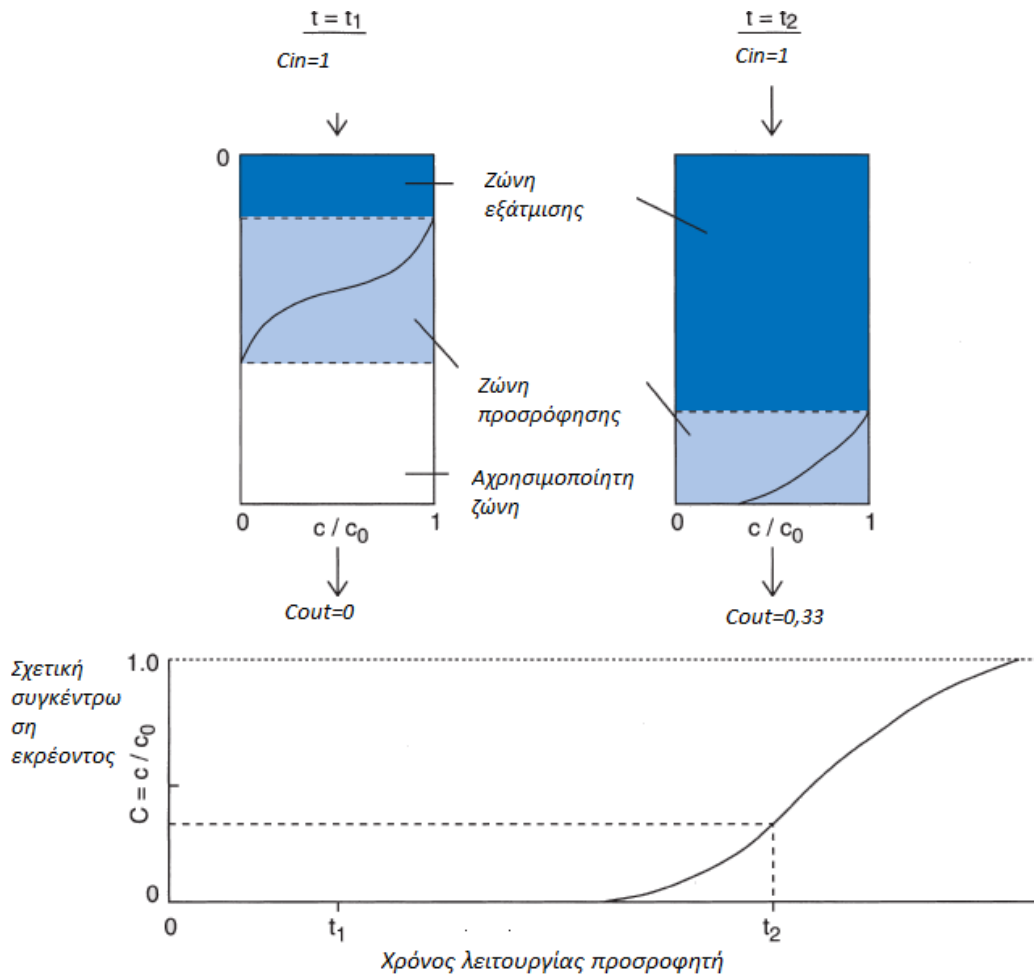
Ο ενεργός άνθρακας πληρείται από την πλευρά της εισροής και αρχικά δίνεται μηδενική συγκέντρωση εκρέοντος. Η συγκέντρωση και το προφίλ αλλάζει προς την κατεύθυνση της ροής. Μόλις φτάσει στη ζώνη της κλίνης του ενεργού άνθρακα, η συγκέντρωση του προσροφητή στο φίλτρο εξόδου αυξάνεται μέχρις ότου η συγκέντρωση εκρέοντος τεθεί εν ισορροπία με τη συγκέντρωση του στομίου εισόδου. Η σχεδίαση του προφίλ συγκέντρωσης κατά μήκος της κλίνης αποτελεί μια καμπύλη κορεσμού και απεικονίζεται στην Εικόνα 5.1.2.

Ο ενεργός άνθρακας βελτιώνει την απόδοση του ανάλογα με το πάχος της κλίνης και με το μήκος της ζώνης προσρόφησης. Με άλλα λόγια, η ρύθμιση παραμέτρων της ζώνης προσρόφησης αποτελεί ζωτικής σημασίας παράγοντας για την αποτελεσματικότητα και οικονομία της διαδικασίας εισόδου. Όσο μεγαλύτερη η ζώνη προσρόφησης, τόσο πιο λεπτή πρέπει να είναι η κλίνη του άνθρακα.

*"Η αντιστοιχία μεταξύ της συγκέντρωσης του εκρέοντος και του χρόνου λειτουργίας αναφέρεται ως καμπύλη κορεσμού."*

Το σημείο καμπής στη διαδικασία σταθερής κλίνης είναι το σημείο στο οποίο εμφανίζονται τα πρώτα ίχνη του μέσου που προορίζεται για προσρόφηση εμφανίζονται αφού αυτό περάσει μέσα από την κλίνη του ενεργού άνθρακα. Η συγκέντρωση που έχει συσσωρευτεί στον ενεργό άνθρακα πριν από αυτό το σημείο είναι γνωστή ως συγκέντρωση κορεσμού.

Η συμπεριφορά κατακράτησης [57] αναφέρεται στην ικανότητα του ενεργού άνθρακα να δεσμεύει μια προσροφημένη ουσία. Η καλή συμπεριφορά κατακράτησης αποτελεί τροχοπέδη στην διαδικασία της εκρόφησης, και προτείνεται σε διαδικασίες όπου δεν επιθυμείται αναγέννηση.



**Εικόνα 5.1.2.** Προφίλ προσρόφησης ενεργού άνθρακα σε κλίνη και αντίστοιχη καμπύλη κορεσμού [29]

- **Ποσοτικοποίηση της ικανότητας προσρόφησης**

Η ικανότητα προσρόφησης τολουολίου (gr Τολουολίου/100 g άνθρακα) για κάθε άνθρακα ελήφθη με υπολογισμό της περιοχής (a%) που ορίζονταν από τη διαφορά του χώρου που περικλείονταν από τις καμπύλες κορεσμού με τον συνολικό, και το ρυθμό ροής των γραμμομορίων  $\eta_{tar}$  (gr/min) Τολουολίου ανά λεπτό<sup>6</sup>.

“Η ποσότητα τολουολίου που προσροφήθηκε (gr) είναι ίση με το γινόμενο του ρυθμού ροής τολουολίου (gr/min) επί τη διάρκεια της ροής στην κλίνη (min) και του ποσοστού περιοχής που ορίζονταν από τις καμπύλες κορεσμού (a%).”

→ Προσροφημένο τολουόλιο (gr) = παροχή τολουολίου (gr/min) \* χρόνος προσρόφησης (min) \* (a/100)

“Η Ικανότητα προσρόφησης ενεργού άνθρακα (q) είναι ίση με το πηλίκο της ποσότητας τολουολίου που προσροφήθηκε και της ποσότητας άνθρακα ( $M_{ac}$ ) που χρησιμοποιήθηκε”

→  $q$  (gr τολουολίου/gr άνθρακα) = τολουόλιο (gr) / Μάζα άνθρακα (gr)

<sup>6</sup> Ο τρόπος υπολογισμού του ρυθμού ροής Τολουολίου περιγράφεται στο κεφάλαιο 4.



ή

→  $q(\text{gr τολουολίου}/100\text{gr άνθρακα}) = \text{Προσροφημένο τολουόλιο (gr)} / \text{Μάζα άνθρακα(gr)} \cdot 100$

• **Κρίσιμος χρόνος ( $t_s$ ) και χρόνος κορεσμού ( $t\beta$ )**

Ως χρόνος κορεσμού επιλέχθηκε ο χρόνος για τον οποίο η συγκέντρωση εξόδου του τολουολίου είναι περίπου ίση με το 95% της αρχικής συγκέντρωσης και αντίστοιχα ως κρίσιμος χρόνος,  $t_s$  (min), αυτός στον οποίο η συγκέντρωση εξόδου του τολουολίου είναι περίπου ίση με το 5% της αρχικής συγκέντρωσης C (gr/Nm<sup>3</sup>).

**5.1.3. Πειραματικές συνθήκες στο σύστημα αναλυτή πισσών**

Για τη λειτουργία του αναλυτή πισσας, η πίεση του φέροντος αερίου, η πίεση υδρογόνου και αέρα στο φούρνο καθώς και η θερμοκρασία της γραμμής μεταφοράς, του φούρνου, της κλίνης και των αντιστάσεων ρυθμίστηκαν όπως φαίνεται στον πίνακα 5.1.3:

Συνθήκες		Ρυθμίσεις αναλυτή πισσας			
T (°C)		Φιάλες αερίων		Direct flow	Cryo flow
Γραμμή μεταφοράς	120	P <sub>N<sub>2</sub>,TAR</sub>	3 bar	0	13
Αντίσταση στον αναλυτή	120	P <sub>H<sub>2</sub></sub>	1,5 bar		
Αντίσταση στον φούρνο	180	P <sub>AIR</sub>	2,5 bar		

**Πίνακας 5.1.3.** Συνθήκες στο σύστημα αναλυτή πισσών

**5.1.4. Ιδιότητες ενεργών ανθράκων που χρησιμοποιήθηκαν**

Για τα πειράματα αυτά επιλέχθησαν 2 είδη ανθράκων. Το πρώτο σε μορφή σφαιριδίων είναι ο ACM40-4WA και το δεύτερο σε κονιοποιημένη μορφή είναι ο NCL 48 [58]. Κατασκευάστηκαν από την CECA Arkema group [59,60]

Για την προσρόφηση του Τολουολίου χρησιμοποιήθηκαν μικρές ποσότητες άνθρακα της τάξης των 5 gr και μία σταθερή κλίνη, της οποίας τα χαρακτηριστικά έχουν περιγραφεί στο κεφάλαιο 3. Στον πίνακα 5.1.4. αναγράφονται οι βιβλιογραφικές ιδιότητες των ανθράκων που χρησιμοποιήθηκαν.

Φυσικές ιδιότητες	Granular	Pellets
Πρώτη ύλη	Κέλυφος καρύδας	Ορυκτά
Μέθοδος ενεργοποίησης[46,59]	Ατμός	Ατμός
Φαινόμενη πυκνότητα <sup>7</sup> (Kg/ m <sup>3</sup> )	480	420
Πυκνότητα επιφανείας BET (m <sup>2</sup> /gr)	1200	1250
Όγκος στενών πόρων $V_{DR, CO_2}(Cm^3/gr)$	0,3181	0,2827
Όγκος συνολικών πόρων ( m <sup>3</sup> /gr )	0,5254	0,4239

**Πίνακας 5.1.4.** Φυσικές ιδιότητες ανθράκων που χρησιμοποιήθηκαν

Οι συνθήκες αυτές παρέμειναν σταθερές σε όλα τα πειράματα. Τέλος και οι τρεις ελεγκτές ροής βρίσκονταν εν συνεχή λειτουργία και αποτέλεσαν σταθερές παράμετροι κατά τη διάρκεια κάθε πειράματος.

## 5.2. Σχεδιασμός πειραμάτων προσρόφησης τολουολίου σε ενεργό άνθρακα

Στα πειράματα αυτά χρησιμοποιήθηκαν περίπου ίσες ποσότητες ενεργού άνθρακα σε μορφή σφαιριδίων και κόκκων. Στο στόμιο της κλίνης τοποθετήθηκε quartz wool καθώς σε υψηλές θερμοκρασίες συχνά το σήμα στον αναλυτή εκτοπίζεται σε υψηλές τιμές λόγω καύσης του άνθρακα. Η ποσότητα του Τολουολίου περιέχονταν στο μεγάλο δοχείο (bubbler) μέσω του οποίου διέρχονταν ροή Αζώτου  $V_2$  (ml/min), από τον MFC2.

### 5.2.1. Προσρόφηση τολουολίου συγκέντρωσης $C = 28,58 \text{ gr/ Nm}^3$ σε σφαιρίδια ενεργού άνθρακα

Διεξήχθησαν δύο πειράματα με σκοπό την επίδραση της χωρικής ταχύτητας και της θερμοκρασίας στη σταθερή κλίνη όπου βρίσκονταν ο ενεργός άνθρακας, στην ικανότητα προσρόφησης αυτού ( $q$ ). Στο πρώτο πείραμα η συνολική παροχή υπολογίστηκε με  $V_{tot} = 898 \text{ ml/min}$  και η θερμοκρασία στη φιάλη που περιείχε το τολουόλιο ήταν ίση με  $T_2 = 45 \text{ }^\circ\text{C}$ . Στο δεύτερο πείραμα σχεδόν διπλασιάστηκαν οι παροχές  $V_1$ ,  $V_3$  ενώ η  $V_3$  παρέμεινε περίπου σταθερή ώστε η συνολική παροχή να προκύψει ίση με  $V_{tot} = 1668 \text{ ml/min}$  και η συγκέντρωση του Τολουολίου να παραμείνει σταθερή. Η θερμοκρασία στη φιάλη που περιείχε το τολουόλιο ήταν ίση με  $T_2 = 45 \text{ }^\circ\text{C}$ . Σε αυτές τις συνθήκες και με σταθερή την ποσότητα του άνθρακα στην κλίνη η χωρική ταχύτητα προέκυψε ίση με  $GSHV = 33852 \text{ h}^{-1}$ . Οι αρχικές ποσότητες του ενεργού άνθρακα ( $M_{o,ac}$ ) και του τολουολίου ( $M_{o,tol}$ ) καθώς και ο ρυθμός ροής του τελευταίου ( $n_{tar}$ ) καταρτίζονται στον πίνακα 5.2.1. Η αύξηση του ρυθμού παροχής Τολουολίου  $n_{tar}$  (gr/min) αποτελεί συνεπαγωγή της αύξησης παροχής

<sup>7</sup> Υπολογίστηκε με χρήση ογκομετρικού κυλίνδρου εντός του εργαστηρίου

**Προσρόφηση τολουολίου συγκέντρωσης  $C=16,76 \text{ gr/ Nm}^3$  σε σφαιρίδια ενεργού άνθρακα** **4.27**

Αζώτου από τον MFC2,  $V_2=98\text{ml/min}$ , πού διέρχονταν από το δοχείο που περιείχε το Τολουόλιο.

$C=28,58 \text{ gr/Nm}^3$			$T_{bed}=100 \text{ }^\circ\text{C}$					
$V_{tot}$			$T_2$	$M_{o,ac}$	$M_{o,tol}$	$n_{tar}$	$q_{ac}$	GSHV
(ml/min)			( $^\circ\text{C}$ )	(gr)	(gr)	(gr/min)	(ml)	( $\text{h}^{-1}$ )
$V_1$ (l/min)	$V_2$ (ml/min)	$V_3$ (ml/min)	45	5,2	15,93	0,021	10,9	4001,3
0,8	45	53						
1,5	898	53	45	5,01	12,05	0,038	10,5	7670,2
	115							

**Πίνακας 5.2.1.** Συνθήκες προσρόφησης τολουολίου σε σφαιρίδια ενεργού άνθρακα για θερμοκρασία κλίνης  $T_{bed}=100 \text{ }^\circ\text{C}$  και συνολική παροχή  $V_{tot}=898 \text{ ml/min}$  και  $V_{tot}=1668 \text{ ml/min}$ .

Ο άνθρακας του που χρησιμοποιήθηκε στο πείραμα στη συνολικής παροχής  $V_{tot}=1668 \text{ ml/min}$ , είχε προηγουμένως αναγεννηθεί. Σύμφωνα με την ανάλυση του κεφαλαίου 2, η ικανότητα προσρόφησης δεν επηρεάζεται από την διαδικασία της εκρόφησης [31]  
Για τα επόμενα πειράματα επιλέχθηκαν τρεις τιμές θερμοκρασίας κλίνης  $T_{bed}=100 \div 200 \text{ }^\circ\text{C}$ . Στα επόμενα πειράματα η συνολική παροχή υπολογίστηκε ίση με  $V_{tot}=1175 \text{ ml/min}$  και η θερμοκρασία στη φιάλη που περιείχε το τολουόλιο ήταν ίση με  $T_2=35 \text{ }^\circ\text{C}$  ώστε η συγκέντρωση  $C \text{ (gr/Nm}^3\text{)}$  να παραμείνει σταθερή.

$C$	$V_{tot}$			$T_2$	$M_{o,ac}$	$M_{o,tol}$	$n_{tar}$	$q_{ac}$	GSHV
gr/ $\text{Nm}^3$	(ml/min)			( $^\circ\text{C}$ )	(gr)	(gr)	(gr/ min)	(ml)	( $\text{h}^{-1}$ )
26,44	$V_1$ (l/min)	$V_2$ (ml/min)	$V_3$ (ml/min)	35			0,025		
	$T_{bed}$ ( $^\circ\text{C}$ )	1,0	125						
150	1175				5,22	15,86		11,2	5039,5
200					5,31	15,5		10,6	5099,0

**Πίνακας 5.2.2.** Συνθήκες προσρόφησης τολουολίου σε σφαιρίδια ενεργού άνθρακα για θερμοκρασία κλίνης  $T_{bed}=150 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_{bed}=200 \text{ }^\circ\text{C}$  και συνολική παροχή  $V_{tot}=1175 \text{ ml/min}$ .

Ο άνθρακας του που χρησιμοποιήθηκε στο πείραμα με θερμοκρασία κλίνης  $T_{bed}=150 \text{ }^\circ\text{C}$ , είχε επίσης αναγεννηθεί σε προηγούμενα πειράματα. Ανά διαστήματα, η ροή Αζώτου,  $V_{tot} \text{ (ml/min)}$ , διέρχονταν μέσω της γραμμής παράκαμψης ώστε να διαπιστώνεται ότι η ποσότητα Τολουολίου στο δοχείο δεν έχει εξατμιστεί. Επιπλέον η ένδειξη της πτώση πίεσης στον πίνακα ελέγχου, έδειχνε  $\Delta p_{bp}=2,0 \text{ mbar}$  και  $\Delta p_{fb}=1,3 \text{ mbar}$  όταν η ροή διέρχονταν από τη γραμμή παράκαμψης και την σταθερή κλίση αντίστοιχα.

**5.2.2. Προσρόφηση τολουολίου συγκέντρωσης  $C=16,76 \text{ gr/ Nm}^3$  σε σφαιρίδια ενεργού άνθρακα**

Στα τρία επόμενα πειράματα προσρόφησης, Τολουολίου, συγκέντρωσης  $C=16,76 \text{ gr/Nm}^3$  σε σφαιρίδια ενεργού άνθρακα, διατηρήθηκε σταθερή η συνολική παροχή και ίση με  $V_{tot}=860 \text{ ml/min}$ . Το δοχείο που περιείχε το τολουόλιο θερμαινόταν στους  $T_2$

=35 °C. Επίσης η ποσότητα του άνθρακα σε κάθε πείραμα ήταν περίπου ίση με  $M_{o,ac}=5,00$  gr ώστε να προκύπτει σταθερή η τιμή της ωριαίας χωρικής ταχύτητας (σχέση 5). Σκοπός αυτών των πειραμάτων είναι η συσχέτιση τους, με τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τα προηγούμενα πειράματα, συγκέντρωσης τολουολίου  $C = 28,58$  gr/Nm<sup>3</sup>, στις τρεις επιλεγμένες θερμοκρασίες κλίνης. Έτσι θα εξαχθούν συμπεράσματα ως προς την επίδραση της συγκέντρωσης  $C$  (gr/Nm<sup>3</sup>) στην ικανότητα προσρόφησης  $q$  (gr/100gr). Τέλος Στο πίνακα 5.2.3 καταρτίζονται οι τιμές των παραπάνω μεγεθών καθώς και οι αρχικές ποσότητες Τολουολίου για κάθε πείραμα στην αντίστοιχη θερμοκρασία κλίνης,  $T_{bed}$  (°C).

C	$V_{tot}$			$T_2$	$M_{o,ac}$	$M_{o,tot}$	$n_{tar}$	$q_{ac}$	GSHV
gr/ Nm <sup>3</sup>	(ml/min)			(°C)	(gr)	(gr)	(gr/ min)	(ml)	(h <sup>-1</sup> )
	$V_1$	$V_2$	$V_3$						
	(l/min)	(ml/min)	(ml/min)						
16,76									
$T_{bed}$ (°C)	0,8	40	20	35			0,012		
100		860			5,20	16,7		10,92	3884,6
150					5,13	11,2		10,78	3937,6
200					5,31	15,5		11,16	3804,1

**Πίνακας 5.2.3** Συνθήκες προσρόφησης τολουολίου σε ενεργό άνθρακα μορφής σφαιριδίων , για θερμοκρασία κλίνης  $T_{bed} = 100$  °C,  $T_{bed} = 150$  °C,  $T_{bed} = 200$  °C και συνολική παροχή  $V_{tot} = 860$  ml/min.

Όπως προκύπτει από τον πίνακα 5.2.3. η ροή αζώτου  $V_1$  (l/min) που παρέχονταν από τον MFC1, είναι μικρότερη από αυτήν των προηγούμενων πειραμάτων, για  $C = 28,58$  gr/Nm<sup>3</sup>. Επιπροσθέτως, παρατηρείται ότι η πτώση της παροχής του MFC1, ίση με  $\Delta V_1 = 200$  ml/min, είναι μεγαλύτερη από αυτή του MFC2, ίση με  $\Delta V_2 = 85$  ml/min. Ωστόσο, η συγκέντρωση  $C$  (gr/min), μειώθηκε κατά  $\Delta C = 11,78$  gr/Nm<sup>3</sup>. Αυτή η παρατήρηση επιβεβαιώνει το συμπέρασμα της παραγράφου 4.1. εκ του διαγράμματος 4.1.5. Σε αυτές τις συνθήκες η μείωση της συγκέντρωσης  $C$  (gr/Nm<sup>3</sup>) οφείλεται στην παροχή τολουολίου, ίση με  $n_{tar} = 0,012$  gr/min που σχεδόν υποδιπλασιάστηκε λόγω της αντίστοιχης μεταβολής των παροχών  $V_{2,3}$  (ml/min) εφόσον η θερμοκρασία  $T_2$  (°C) παρέμεινε σταθερή. Η μεταβολή, όπως θα αποδειχτεί παρακάτω συνεπώς στις ικανότητες προσρόφησης των δύο ειδών ενεργού άνθρακα οφείλεται στην μεταβολή του μεγέθους  $n_{tar}$  (gr/min). Επομένως η χωρική ταχύτητα δείχνει να επηρεάζεται κυρίως από την μεταβολή της παροχής  $V_2$  (ml/min), του διαγράμματος 4.1.2. Στο τέλος του πειράματος η κλίνη καθαρίστηκε με ισοπροπανόλη, στις ίδιες παροχές  $V_1, V_2, V_3$  που καταρτίζονται στον πίνακα 5.2.3. Τέλος η ένδειξη της πτώση πίεσης στον πίνακα ελέγχου, έδειχνε  $\Delta p_{bp} = 2,0$  mbar και  $\Delta p_{fb} = 1,3$  mbar όταν η ροή διέρχονταν από τη γραμμή παράκαμψης και την σταθερή κλίνη αντίστοιχα.

### 5.2.3. Προσρόφηση τολουολίου συγκέντρωσης $C = 26,44$ gr/Nm<sup>3</sup> σε άνθρακα κονιοποιημένης μορφής

Στα τρία επόμενα πειράματα συγκέντρωσης Τολουολίου  $C = 26,44$  gr/Nm<sup>3</sup> σε άνθρακα κονιοποιημένης μορφής , διατηρήθηκε σταθερή η συνολική παροχή και ίση με  $V_{tot} = 1175$  ml/min. Το δοχείο περιείχε το Τολουόλιο θερμαίνονταν στους  $T_2 = 35$  °C. Επιπλέον η ποσότητα του άνθρακα σε κάθε πείραμα ήταν περίπου ίση με  $M_{o,ac} = 5,00$  gr ώστε να προκύπτει σταθερή η τιμή της ωριαίας χωρικής ταχύτητας. Σε αυτές τις συνθήκες η

## Προσρόφηση τολουολίου συγκέντρωσης C=16,76 gr/Nm<sup>3</sup> σε άνθρακα

### κονιοποιημένης μορφής

### 4.29

παροχή τολουολίου προκύπτει ίση με  $n_{tar}=0,025$  gr/min. Σκοπός αυτών των πειραμάτων είναι η συσχέτιση τους, με τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τα προηγούμενα πειράματα προσρόφησης τολουολίου, συγκέντρωσης  $C=26,44$  gr/Nm<sup>3</sup>, σε σφαιρίδια ενεργού άνθρακα, στις τρεις επιλεγμένες θερμοκρασίες κλίνης. Ακολούθως θα επιτευχθεί σύγκριση των δύο ανθράκων ως προς την ικανότητα προσρόφησης, (q) στις δεδομένες συνθήκες. Στον πίνακα 5.2.4 καταρτίζονται οι τιμές των παραπάνω μεγεθών καθώς και οι αρχικές ποσότητες τολουολίου για κάθε πείραμα στην αντίστοιχη θερμοκρασία κλίνης  $T_{bed}$  (°C).

C	$V_{tot}$			$T_2$	$M_{o,ac}$	$M_{o,tot}$	$n_{tar}$	$q_{ac}$	GSHV
gr/ Nm <sup>3</sup>	(ml/min)			(°C)	(gr)	(gr)	(gr/ min)	(ml)	(h <sup>-1</sup> )
26,44	$V_1$ (l/min)	$V_2$ (ml/min)	$V_3$ (ml/min)						
$T_{bed}$ (°C)	1,0	125	50	35			0,025		
100					4,99	13,10		13,10	5464,1
150		1175			5,05	12,40		12,41	5399,2
200					5,20	14,20		13,40	5243,4

**Πίνακας 5.2.4** Συνθήκες προσρόφησης τολουολίου σε ενεργό άνθρακα κονιοποιημένης μορφής για θερμοκρασία κλίνης  $T_{bed}=100$  °C,  $T_{bed}=150$  °C,  $T_{bed}=200$  °C και συνολική παροχή  $V_{tot}=1175$  ml/min.

Σε αυτές τις συνθήκες η παροχή τολουολίου προκύπτει ίση με  $n_{tar}=0,025$  gr/min. Για την σύγκριση των ικανοτήτων προσρόφησης μεταξύ των δύο ειδών άνθρακα, στους  $T_{bed}=100$  °C, επιλέγεται η καμπύλη κορεσμού που προέκυψε για συνολική  $V_{tot}=898$  (ml/min) και  $n_{tar}=0,021$  gr/min. Ωστόσο η χωρική ταχύτητα παρουσιάζει πολύ μικρές αποκλίσεις. Συνεπώς στο σφάλμα που ενδεχομένως θα προκύψει από την σύγκριση των ανθράκων στις αντίστοιχες θερμοκρασίες δικαιολογείται από την παραπάνω παρατήρηση.

### **5.2.4. Προσρόφηση τολουολίου συγκέντρωσης C=16,76 gr/Nm<sup>3</sup> σε άνθρακα κονιοποιημένης μορφής**

Στα τρία επόμενα πειράματα προσρόφησης τολουολίου, αρχικής συγκέντρωσης  $C=16,76$  gr/Nm<sup>3</sup> διατηρήθηκε σταθερή η συνολική παροχή και ίση με  $V_{tot}=860$  ml/min. Το δοχείο που περιείχε το τολουόλιο θερμαίνονταν στους  $T_2=35$  °C. Επιπλέον η ποσότητα του άνθρακα σε κάθε πείραμα ήταν περίπου ίση με  $M_{o,ac}=5,00$  gr ώστε να προκύπτει σταθερή η τιμή της ωριαίας χωρικής ταχύτητας. Σε αυτές τις συνθήκες η παροχή τολουολίου προκύπτει ίση με  $n_{tar}=0,012$  gr/min. Σκοπός αυτών των πειραμάτων είναι η συσχέτιση τους, με τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τα προηγούμενα πειράματα προσρόφησης Τολουολίου, αρχικής συγκέντρωσης  $C=16,76$  gr/Nm<sup>3</sup>, σε σφαιρίδια ενεργού άνθρακα, στις τρεις επιλεγμένες θερμοκρασίες κλίνης  $T_{bed}$  (°C).

C	V <sub>tot</sub>			T <sub>2</sub>	M <sub>o,ac</sub>	M <sub>o,tol</sub>	n <sub>tar</sub>	q <sub>ac</sub>	GSHV
gr/ Nm <sup>3</sup>	(ml/min)			(°C)	(gr)	(gr)	(gr/ min)	(ml)	(h <sup>-1</sup> )
	V <sub>1</sub> (l/min)	V <sub>2</sub> (ml/min)	V <sub>3</sub> (ml/min)						
16,76	0,8	40	20						
T <sub>bed</sub> (°C)				35			0,012		
100		860			5,05	11,42		10,41	4075,6
150					5,02	12,14		10,35	4099,9
200					5,01	14,20		10,33	4108,1

**Πίνακας 5.2.5.** Συνθήκες προσρόφησης τολουολίου σε ενεργό άνθρακα κονιοποιημένης μορφής, για θερμοκρασία κλίνης T<sub>bed</sub> =100 °C, T<sub>bed</sub> =200 °C, T<sub>bed</sub> =150 °C και συνολική παροχή V<sub>tot</sub>=860 ml/min.

Για τον λόγο αυτό όπως φαίνεται και στον πίνακα 5.2.5 οι παροχές των MFC διατηρήθηκαν σταθερές και ίσες με αυτές του πειράματος με σφαιρίδια ενεργού άνθρακα στην αντίστοιχη συγκέντρωση Τολουολίου, C=16,76 gr/Nm<sup>3</sup>.

### 5.2.5. Αποτελέσματα

- **Επαλήθευση πειραματικών –θεωρητικών αποτελεσμάτων**

Στον πίνακα 5.2.6 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα ζύγισης του Τολουολίου στο πέρας κάθε πειράματος, M<sub>tol</sub> (gr). Επιπλέον υπολογίστηκε η ποσότητα (M<sub>o,tol</sub>-M<sub>tol</sub>), που ισοδυναμεί με την ποσότητα που εξατμίστηκε κατά τη διάρκεια των πειραμάτων αθώς και η αναμενόμενη αντίστοιχη ποσότητα M<sub>A,tol</sub> (gr) σύμφωνα με τις σχέσεις Antoine:

$$M_{A,tol}=n_{A,tar}*t \text{ (gr)}$$

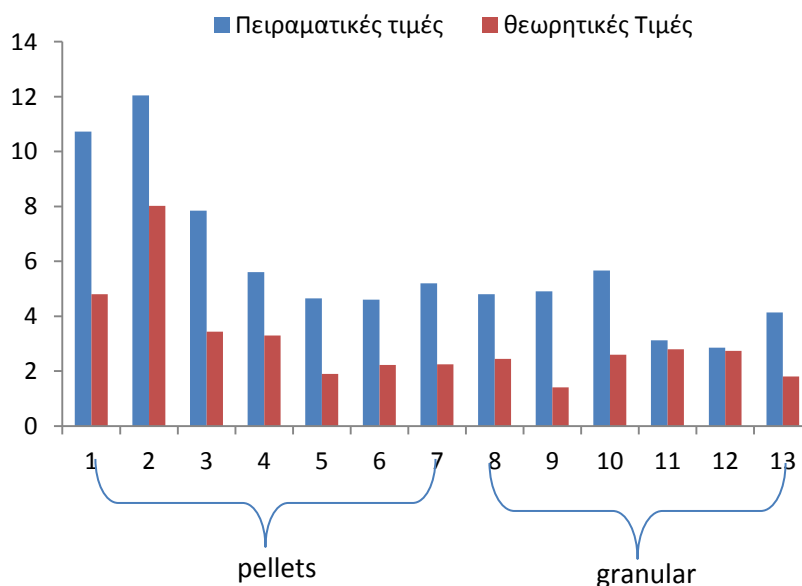
Όπου

- ✓ t (min), η συνολική διάρκεια του πειράματος
- ✓ n<sub>A,tar</sub>(gr/min), ο ρυθμός παροχής του Τολουολίου στη θέση 2 όπως απεικονίζεται στο διάγραμμα 4.1.2.

T <sub>2</sub> °C	V <sub>2</sub> ml/min	V <sub>2</sub> m <sup>3</sup> / min*10 <sup>-5</sup>	n <sub>A,tar</sub> gr/min	C <sub>A,tar</sub> gr/ Nm <sup>3</sup>	t min	M <sub>tol</sub> gr	M <sub>o,tol</sub> -M <sub>tol</sub> gr	M <sub>A,tol</sub> gr
PELLETS C =28,58 gr/Nm <sup>3</sup>								
45	53	4,68	0,02	344,3	400	5,20	10,73	4,80
45	115	8,63	0,03	344,3	363	0	12,05	8,02
PELLETS C =26,44 gr/Nm <sup>3</sup>								
35	45	4,68	0,01	224,5	440	8,01	7,85	3,43
35	45	4,68	0,01	224,5	320	9,90	5,60	3,30
PELLETS C =16,76 gr/Nm <sup>3</sup>								
35	40	4,40	0,01	224,4	256	12,05	4,65	1,90
35	40	4,40	0,01	224,4	303	6,60	4,60	2,22
35	40	4,40	0,01	224,4	306	10,30	5,20	2,24
GRANULAR C =16,76 gr/Nm <sup>3</sup>								
35	40	4,40	0,01	224,4	333	8,30	4,80	2,44
35	40	4,40	0,01	224,4	189	7,50	4,90	1,4
35	40	4,40	0,01	224,4	348	7,74	5,66	2,6
GRANULAR C =26,44 gr/Nm <sup>3</sup>								
35	125	9,19	0,02	224,4	182	8,30	3,12	2,79
35	125	9,19	0,02	224,4	179	7,50	2,85	2,74
35	125	9,19	0,02	224,4	118	6,20	4,13	1,80

**Πίνακας 5.2.6.** Υπολογισθείσες και θεωρητικές τιμές εξατμίσης Τολουολίου, στο πέρας των πειραμάτων

Σύμφωνα με τις τιμές του παραπάνω διαγράμματος προέκυψε το σχήμα 5.2.1 στο οποίο τίθενται σε σύγκριση οι θεωρητικές με τις πειραματικές τιμές των ποσοτήτων που εξατμίστηκαν όπως υπολογίστηκαν.



**Σχήμα 5.2.1.** Ποιοτική απεικόνιση της ποσότητας εξατμίσης στα πειραματικά και θεωρητικά αποτελέσματα.

Είναι φανερό ότι οι αποκλίσεις ανέρχονται έως και άνω του 40%. Επίσης όπως αποδεικνύεται οι ποσότητες που εξατμίζονται κατά τη διάρκεια των πειραμάτων. Ως εκ τούτου, πιθανή εξήγηση των παραπάνω, πέρα από έναν ενδεχόμενο συντελεστή σφάλματος της μεθοδολογίας του Antoine, καθίσταται η ανεπαρκής στεγανότητα του δοχείου (bubbler) στο οποίο περιέχεται το Τολουόλιο. Επιπλέον η αστάθεια των τιμών της θερμοκρασίας  $T_2$ , αλλά και των MFC κατά τη διάρκεια των πειραμάτων αποτελεί ένας ακόμα σημαντικός παράγοντας. Ενδεχομένως η αύξηση της θερμοκρασίας λόγω αγωγής στα τοιχώματα από τις εξωτερικές αντιστάσεις κατά τη διάρκεια των πειραμάτων να προκαλεί σημαντική αύξηση των συγκεντρώσεων  $C_A$ , με αποτέλεσμα την μεταβολή της τελικής συγκέντρωσης στον ανιχνευτή.

Στον πίνακα 5.2.7 απεικονίζονται οι τιμές της ποσότητας του ενεργού άνθρακα τόσο από τα αποτελέσματα ζυγίσματος αυτού στο πέρας των πειραμάτων όσο και από τον υπολογισμό του σύμφωνα με τη παράγραφο 5.1.2.

$T_{bed}$ °C	$V_{tot}$ ml/ min*	$V_{tot}$ m <sup>3</sup> / min*10 <sup>-5</sup>	$n_{tar}$ gr/min	C gr/ Nm <sup>3</sup>	$t_{fb}$ min	$M_{ac}$ gr	Προσροφημένη ποσότητα gr
PELLETS							
100	898	72,9	0,02	28,58	240	6,80	3,16
100	1668	134,6	0,04	28,58	227	7,55	5,17
150	889	72,9	0,02	26,44	117	6,30	2,00
200	889	72,9	0,02	26,44	72	5,80	0,97
100	860	70,7	0,01	16,76	254	6,0	2,55
150	860	70,7	0,01	16,76	191	6,1	1,63
200	860	70,7	0,01	16,76	113	5,90	1,00
GRANULAR							
100	860	70,7	0,01	16,76	298	6,3	2,54
150	860	70,7	0,01	16,76	185	6,2	1,55
200	860	70,7	0,01	16,76	113	6,1	0,86
100	1175	93,7	0,04	26,44	179	6,8	3,60
150	1175	93,7	0,04	26,44	140	6,6	2,58
200	1175	93,7	0,04	26,44	115	6,5	2,21

**Πίνακας 5.2.7.** Υπολογισθείσες τιμές προσροφημένης ποσότητας και αποτελέσματα ζύγισης ενεργού άνθρακα.

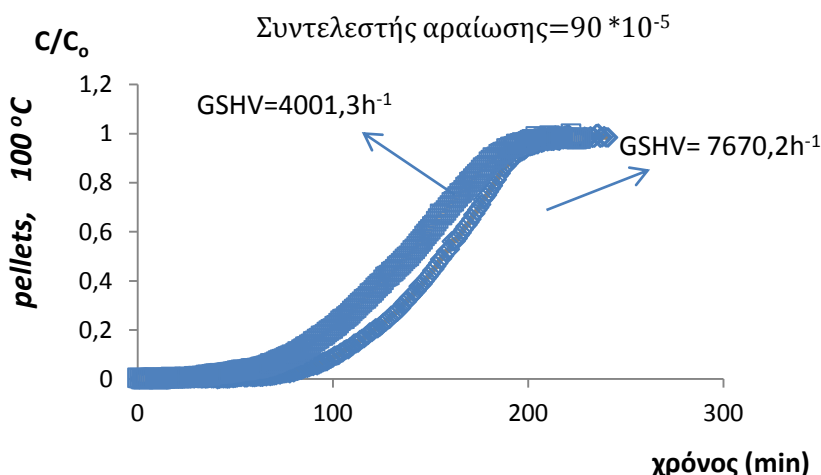
Όπως προέκυψε από τον πίνακα 5.2.7. υπάρχει μεγάλη απόκλιση και στον υπολογισμό των προσροφημένων γραμμαρίων με το ζύγισμα του ενεργού άνθρακα στο πέρας των πειραμάτων. Στην επεξεργασία των πειραμάτων αυτών χρησιμοποιήθηκε κώδικας ο οποίος αμελούσε τα εμβαδά των ολοκληρωμάτων που προέκυπταν από τη γραμμή βάσης (baseline) εφόσον στη συγκεκριμένες συνθήκες θεωρήθηκε σταθερή. Λόγω της υψηλής μεταβλητότητας του οργάνου που χρησιμοποιούνταν για την πίεση του φέροντος αερίου οι πιθανότητες αυξομείωσης αυτού στον αναλυτή (cryo-flow) συνεπάγονται αύξηση της γραμμής βάσης (baseline) κατά τη διάρκεια της διαδικασίας προσρόφησης με αποτέλεσμα πιθανόν υπολογιστικό λάθος στον υπολογισμό των προσροφημένων γραμμαρίων.

- **Επίδραση της χωρικής ταχύτητας**



Στον πίνακα 5.2.8 συγκεντρώνονται οι τιμές της ικανότητας προσρόφησης  $q$  ( $\text{gr}/\text{Nm}^3$ ), του χρόνου κορεσμού  $t_B$  (min), και του κρίσιμου χρόνου, που προέκυψαν σύμφωνα με τα αποτελέσματα των πειραμάτων προσρόφησης Τολουολίου στις δύο συγκεντρώσεις, σε σφαιρίδια και κόκκους ενεργού άνθρακα για τις επιλεγμένες θερμοκρασίες κλίνης  $T_{bed}$  ( $^{\circ}\text{C}$ ). Οι καμπύλες κορεσμού για τις επιλεγμένες θερμοκρασίες κλίνης και χωρικής ταχύτητα απεικονίζονται στο διάγραμμα 5.2.1.

**Καμπύλες κορεσμού στους  $T_{bed}=100^{\circ}\text{C}$ ,  
σε δύο διαφορετικές χωρικές ταχύτητες**



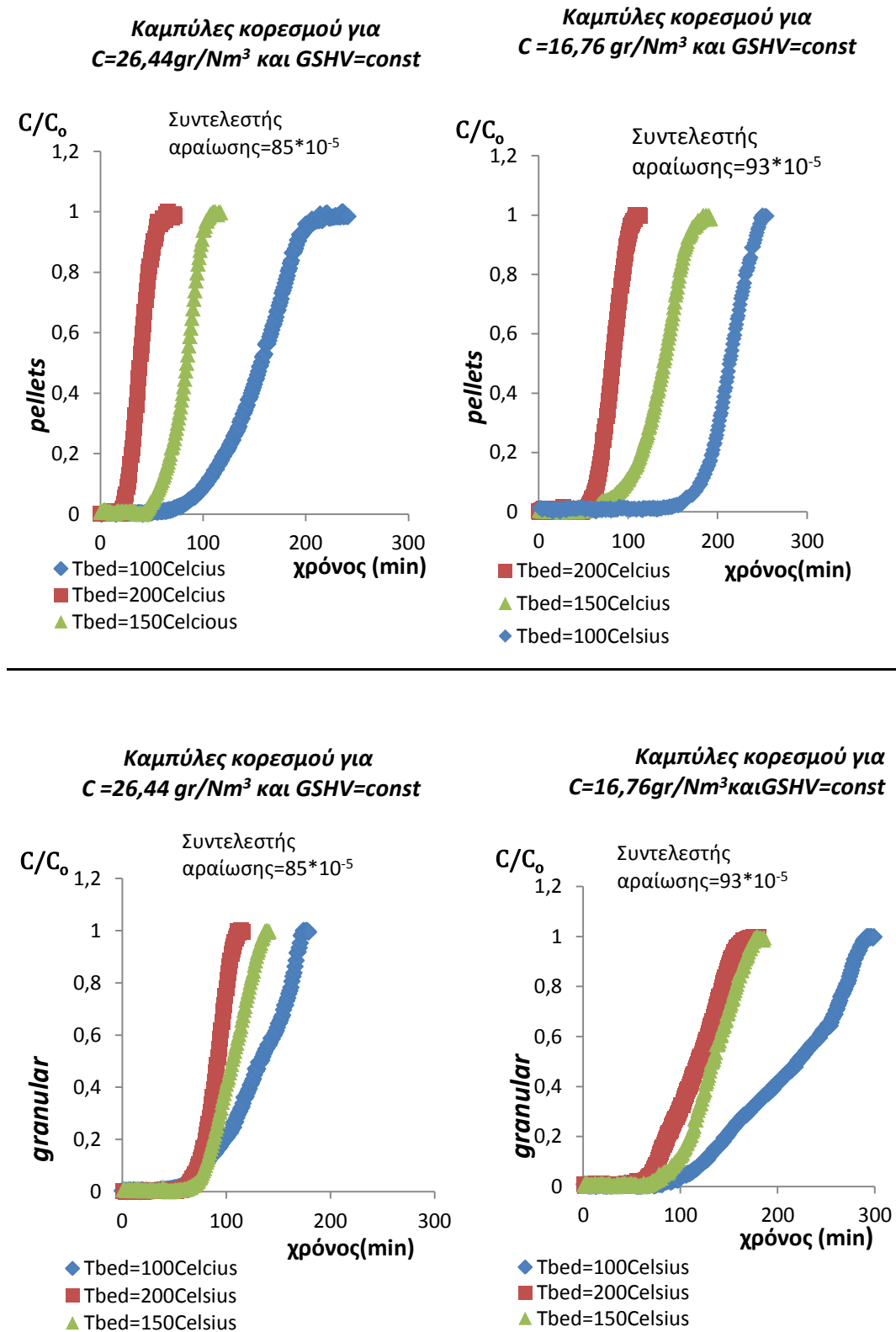
**Διάγραμμα 5.2.1.** Καμπύλες κορεσμού ενεργού άνθρακα σε  $T_{bed} = 100^{\circ}\text{C}$  για δύο χωρικές ταχύτητες GSHV.

Από τη σύγκριση των καμπυλών όπως απεικονίζονται στο διάγραμμα 5.2.1 είναι προφανές ότι ο κρίσιμος χρόνος ( $t_s=87$  min) για χωρική ταχύτητα  $GSHV=7670,2$   $\text{h}^{-1}$  είναι μεγαλύτερος από αυτόν ( $t_s=64$  min) για χωρική ταχύτητα  $GSHV=4001,3$   $\text{h}^{-1}$  και η ικανότητα προσρόφησης του πρώτου ( $q=103,31$   $\text{gr}/100$   $\text{gr}$ ) είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτή του δεύτερου ( $q=60,83$   $\text{gr}/100$   $\text{gr}$ ) για την ίδια συγκέντρωση τολουολίου  $C$  ( $\text{gr}/\text{Nm}^3$ ) και την ίδια ποσότητα ενεργού άνθρακα  $M_{o,ac}$  (gr). Ωστόσο, ο χρόνος κορεσμού παρέμεινε περίπου σταθερός ( $t_B \approx 196$  min). Αυτό συνεπάγεται την αναγκαιότητα ίδιων συνθηκών θερμοκρασίας και συνολικής παροχής  $V_{tot}$  (ml/min), προκειμένου να αποφανθούμε ως προς το χρόνο κορεσμού ( $t_B$ ) του εκάστοτε άνθρακα τόσο ως προς την πρόβλεψη όσο και ως προς την σύγκριση αυτού.

Σημειώνεται επίσης ότι στις συνθήκες των δύο παραπάνω η μεταβολή των παροχών του MFC1 είναι ίση με  $\Delta V_1 = 0,7$  l/min ενώ αυτή του MFC2 είναι ίση με  $\Delta V_2 = 62$  ml/min. Επιπλέον η θερμοκρασία,  $T_2 = 45$  ( $^{\circ}\text{C}$ ) παρέμεινε σταθερή και στις δύο περιπτώσεις. Σκοπός των παραπάνω επιλογών ήταν να παραμείνει σταθερή η συγκέντρωση  $C = 28,58$  ( $\text{gr}/\text{Nm}^3$ ). Σύμφωνα με τα παραπάνω δεδομένα προέκυψαν οι υπολογισμοί της χωρικής ταχύτητας (GSHV) σε κάθε περίπτωση και παρουσιάζονται στον πίνακα 5.2.6. Όπως παρατηρείται, η μεταβολή της συγκέντρωσης  $C$  ( $\text{gr}/\text{Nm}^3$ ), εξαρτάται περισσότερο από την  $\Delta V_2$  εφόσον για μικρή μεταβολή αυτής θα πρέπει να αυξηθεί πολύ  $V_1$ . Κατά συνέπεια η χωρική ταχύτητα η οποία εξαρτάται από την συνολική παροχή  $V_{tot}$  (ml/min), για να διατηρείται σταθερή θα πρέπει η παροχή  $V_2$  να μην μεταβάλλεται. Ως εκ τούτου, προκειμένου να εξεταστεί η επίδραση της θερμοκρασίας  $T_{bed}$  ( $^{\circ}\text{C}$ ) στην ικανότητα προσρόφησης των δύο ειδών ενεργού άνθρακα που μελετάμε, η χωρική ταχύτητα αποτέλεσε σταθερή παράμετρος.

- **Μελέτες καμπυλών κορεσμού**

Στο διάγραμμα 5.2.2, απεικονίζονται οι καμπύλες κορεσμού για κάθε είδος άνθρακα στις συνθήκες που περιγράφηκαν στην παράγραφο 5.1.



**Διάγραμμα 5.2.2.** Καμπύλες κορεσμού ενεργού άνθρακα κονιοποιημένης μορφής για θερμοκρασίες κλίνης  $T_{bed} = 100\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_{bed} = 150\text{ }^\circ\text{C}$  και  $T_{bed} = 200\text{ }^\circ\text{C}$  για κάθε συγκέντρωση Τολουολίου.

Από τη σύγκριση των καμπυλών που προέκυψαν από όλα τα πειράματα προκύπτει ότι όσο αυξάνεται η θερμοκρασία κλίνης,  $T_{bed}$  (°C) όπου τοποθετήθηκε ο ενεργός άνθρακας μειώνεται και η ικανότητα προσρόφησης ( $q$ ) αυτού καθώς και ο χρόνος κορεσμού ( $t_b$ ). Στο διάγραμμα 5.2.2 για συγκέντρωση  $C=28,58$  gr/Nm<sup>3</sup> στη θερμοκρασία,  $T_{bed}=100$  °C απεικονίζεται η καμπύλη κορεσμού του πειράματος με  $GSHV=4001,3$  h<sup>-1</sup>. Η μεγάλη διαφορά στην κλίση αυτής με τις άλλες δύο οφείλεται στην διαφορά της χωρικής ταχύτητας με αυτές των άλλων δύο για  $T_{bed}=150$  °C και  $T_{bed}=200$  °C ( $GSHV=5039,5$  h<sup>-1</sup>,  $GSHV=5299,5$  h<sup>-1</sup>, αντίστοιχα).

Η μετατόπιση της καμπύλης κορεσμού δεξιά οφείλεται στην πτώση της θερμοκρασίας και συνεπώς στην αύξηση της ικανότητας προσρόφησης και ακολούθως των κρίσιμων χρόνων όταν πρόκειται για σταθερή παροχή Τολουολίου.

Είναι φανερό ότι η μείωση της συγκέντρωσης  $C$  (gr/Nm<sup>3</sup>) επέφερε και μειωμένες τιμές της ικανότητας προσρόφησης  $q$  και οφείλεται στην μεταβολή του ρυθμού προσρόφησης ενώ οι κρίσιμοι χρόνοι αυξήθηκαν. Αντίθετα στις ίδιες συνθήκες παροχής Αζώτου  $V_{tot}$  (ml/min), με την μείωση της ικανότητας προσρόφησης μειώνονται και οι κρίσιμοι χρόνοι ( $t_s$ ). Συνεπώς η ικανότητα προσρόφησης δεν μπορεί να προβλεφθεί από την τιμή του κρίσιμου χρόνου ( $t_s$ ) για διαφορετικές συνθήκες προσρόφησης.

Από τις τιμές των ικανοτήτων προσρόφησης των παραπάνω πειραμάτων στην υψηλότερη συγκέντρωση Τολουολίου προκύπτει ότι ο άνθρακας κονιοποιημένης μορφής έχει καλύτερη απόδοση για τις δεδομένες συνθήκες προσρόφησης. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι κρίσιμοι χρόνοι του εν λόγω άνθρακα στις θερμοκρασίες κλίνης  $T_{bed}=150$  °C και  $T_{bed}=150$  °C δεν είχαν ιδιαίτερη απόκλιση κάτι που πιθανόν να σημαίνει ότι η θερμοκρασία στην κλίνη ήταν ασταθής.

Στη χαμηλότερη συγκέντρωση υπολογίστηκαν παρόμοιες ικανότητες προσρόφησης στα δύο είδη άνθρακα. Ωστόσο, παρουσιάστηκαν υψηλότεροι χρόνοι κορεσμού στον άνθρακα κονιοποιημένης μορφής. Επιπλέον τα εμβαδά των καμπυλών που περικλείονταν από τις καμπύλες κορεσμού προέκυψαν μικρότερα για τους άνθρακες κονιοποιημένης μορφής, στα δεδομένου ότι τα πειράματα αυτά γίνανε σε ίδιες συνθήκες οι κλίσεις των καμπυλών θα έπρεπε είναι ίδιες. Ωστόσο παρατηρείται μεγάλη διαφορά. Πιθανή εξήγηση της παραπάνω παρατήρησης είναι ενδεχόμενη μείωση του ρυθμού προσρόφησης λόγω διαρροής της παροχής  $V_2$  (l/min), κατά τη διάρκεια του πειράματος με τον άνθρακα κονιοποιημένης μορφής, στη θερμοκρασία  $T_{bed}=150$  °C που οδήγησε στη πτώση της χωρικής ταχύτητας,  $GSHV$  και κατά συνέπεια στη μείωση των τιμών της αντίστοιχης ικανότητας προσρόφησης. Θα ακολουθήσει προσέγγιση των πειραματικών δεδομένων στη θερμοκρασία κλίνης  $T_{bed}=150$  °C με τις ισόθερμες Freundlich και Langmuir, προκειμένου να διαπιστωθεί τυχόν πειραματικό σφάλμα στις εν λόγω συνθήκες.

Τέλος, παρατηρώντας την κλίση των καμπυλών, τόσο όσων αντιστοιχούν στην ίδια συγκέντρωση Τολουολίου  $C$  (gr/Nm<sup>3</sup>) στα αντίστοιχα είδη ενεργού άνθρακα όσο και όσων αφορούν διαφορετικές θερμοκρασίες κλίνης,  $T_{bed}$  (°C) είναι πιο απότομη στις χαμηλότερες ικανότητες προσρόφησης που καταρτίζονται στον πίνακα 5.2.8. όπου συγκεντρώνονται όλα τα αποτελέσματα των πειραμάτων προσρόφησης τολουολίου στις δύο συγκεντρώσεις, σε ενεργό άνθρακα κονιοποιημένης μορφής.

$T_{bed}$	$V_{tot}$			GSHV	$n_{tar}$	q	$t_s$	$t_\beta$	Προσροφημένο Τολουόλιο	%a
°C	ml/min			$h^{-1}$	gr/ min	gr/ 100gr	min	min	gr	
<b>GRANULAR C=26,44 gr/Nm<sup>3</sup></b>										
	$V_1$	$V_2$	$V_3$							
	l/ min	ml/ min	ml/ min							
	1,0	125	50		0,025					
100				5464,1		72,07	77	171	3,60	81
150		1175		5399,2		51,12	70	132	2,58	75
200				5243,4		42,55	66	108	2,21	74
<b>GRANULAR C =16,76 gr/Nm<sup>3</sup></b>										
	$V_1$	$V_2$	$V_3$							
	l/ min	ml/ min	ml/ min							
	0,8	40	20		0,012					
100				4075,6		50,41	104	284	2,54	73
150		860		4099,9		30,82	77	171	1,55	70
200				4108,2		17,22	70	157	0,86	65
<b>PELLETS C =28,58 gr/Nm<sup>3</sup></b>										
	$V_1$	$V_2$	$V_3$							
	l/ min	ml/ min	ml/ min							
	1,0	115	53		0,038					
100		1668		7670,2		103,32	64	193	5,17	63,4
100	0,8	53	45		0,021					
100		898		4001,3		60,83	87	199	3,16	60
<b>PELLETS C =26,44 gr/Nm<sup>3</sup></b>										
	0,8	45	53							
150				5039,5	0,020	37,77	52	102	2,00	70
200		898		5099,0		19,21	24	55	0,97	55
<b>PELLETS C =16,76 gr/Nm<sup>3</sup></b>										
	0,8	40	20							
100				3884,6	0,012	49,2	167	244	2,55	83
150		860		3937,6		31,7	83	139	1,63	70
200				3804,1		18,9	61	102	1,00	73

**Πίνακας 5.2.8.** Αποτελέσματα προσρόφησης τολουολίου στα δύο είδη ενεργού άνθρακα.

### 5.3. Μαθηματική προσομοίωση του φαινομένου της εισρόφησης

Κατά την προσρόφηση διαλυμένων ουσιών σε μια επιφάνεια, η συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας πάνω στην επιφάνεια αυξάνει μέχρι μιας τιμής. Περαιτέρω προσρόφηση μορίων συνεπάγεται αποδέσμευση ήδη προσροφημένων. Παρατηρείται δηλαδή μια δυναμική ισορροπία μεταξύ της συγκέντρωσης της διαλυμένης ουσίας και της συγκέντρωσής της στην επιφάνεια του προσροφητή. Η φυσική προσρόφηση (physical adsorption) οφείλεται σε ασθενείς ελκτικές δυνάμεις μεταξύ μορίων και παρατηρείται σε ευρύ φάσμα ρύπων. Τα μόρια που προσροφώνται δεν προσαρτώνται σε ένα συγκεκριμένο σημείο της επιφάνειας αλλά κινούνται ελεύθερα πάνω σε αυτή. Το υλικό που προσροφάται μπορεί να εμφανίσει συμπυκνωμένη διάταξη έτσι ώστε να σχηματισθούν μοριακές στρώσεις που επικάθονται η μια πάνω στην άλλη. Η φυσική προσρόφηση είναι αντιστρέψιμη: Μόλις μειωθεί η συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας, στο προσροφητή τα προσροφημένα

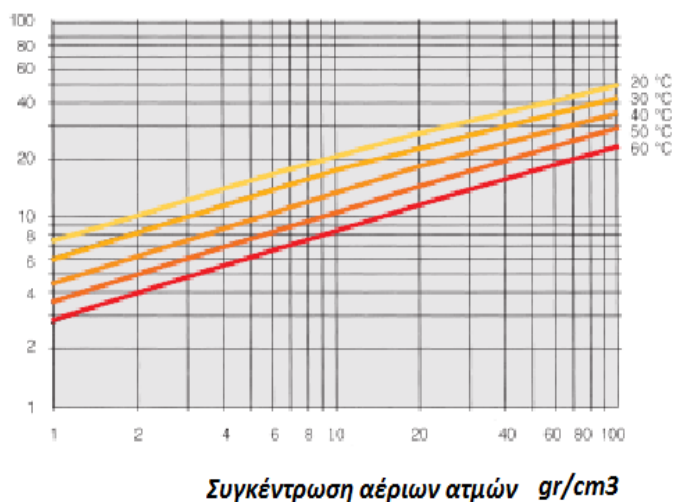
## Προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων στα μοντέλα Freundlich και

### Langmuir

### 4.37

μόρια εγκαταλείπουν την επιφάνεια πάνω στην οποία έχουν συγκεντρωθεί και επιστρέφουν στο υδατικό διάλυμα. Καθίσταται, δύσκολο να ποσοτικοποιήσουμε την αλληλεπίδραση μεταξύ στερεάς και αέριας φάσης ξεκινώντας από τη γνώση των μηχανισμών της εισρόφησης. Για το λόγο αυτό, τις περισσότερες φορές η αλληλεπίδραση αυτή περιγράφεται με πειραματικές καμπύλες οι οποίες συνδέουν τη συγκέντρωση ουσίας που προσροφάται με τη συγκέντρωση της στη στερεά φάση. Για συνθήκες ισορροπίας με σταθερή θερμοκρασία, η σχέση μεταξύ της ποσότητας της προσροφηθείσας ουσίας ανά μονάδα μάζας προσροφητή,  $q_e$ , και της συγκέντρωσης της απομένουσας διαλυμένης ουσίας στο διάλυμα,  $C_e$ , ονομάζεται ισόθερμη προσρόφησης. Η ισόθερμη προσρόφησης συνεπώς αντιπροσωπεύει την σχέση ισορροπίας ανάμεσα στην συγκέντρωση στην προσροφημένη φάση και στην υγρή. Στην Εικόνα 5.3.1 παρουσιάζονται οι ισόθερμες καμπύλες για διάφορους διαλύτες σε επιλεγμένες θερμοκρασίες.

*En ισορροπία προσρόφηση,  
 $x$  (%wt)*



**Εικόνα 5.3.1.** Ισόθερμες καμπύλες διαλυτών σε εν ισορροπία προσρόφησης.

Η πιο απλή μορφή ισόθερμης είναι η γραμμική, η οποία χρησιμοποιείται πιο συχνά σε προβλήματα ρύπανσης και αποκατάστασης του υπεδάφους. Δύο άλλα συνηθισμένα μαθηματικά μοντέλα εισρόφησης είναι η ισόθερμη του Langmuir (που έχει αναπτυχθεί βάσει θεωρητικών συλλογισμών και η οποία προσεγγίζεται πολύ καλά από τη γραμμική ισόθερμη για μικρές τιμές υδατικών συγκεντρώσεων), και η ισόθερμη του Freundlich (που έχει αναπτυχθεί εμπειρικά). Τα προαναφερθέντα μοντέλα έχουν αναλυθεί επίσης στο κεφάλαιο 1.

### **5.3.1. Προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων στα μοντέλα Freundlich και Langmuir**

Σκοπός της εφαρμογής της εν λόγω ισόθερμης είναι να εκτιμηθεί η ικανότητα προσρόφησης του άνθρακα κονιοποιημένης μορφής στην αρχική συγκέντρωση Τολουολίου  $C=16,76 \text{ gr/Nm}^3$ . Για το λόγο αυτό πραγματοποιήθηκαν δύο ακόμα πειράματα για τα δύο είδη άνθρακα σε συγκέντρωση Τολουολίου  $C=5,81 \text{ gr./Nm}^3$  στους  $T_{\text{bed}}=150 \text{ }^\circ\text{C}$ .

- **Προσρόφηση Τολουολίου συγκέντρωσης  $C=5,81 \text{ gr/Nm}^3$  στα δύο είδη άνθρακα**

Οι συνθήκες των πειραμάτων παρουσιάζονται στον πίνακα 5.3.1.

C=5,81 gr/Nm <sup>3</sup>			T <sub>bed</sub> =150 °C					
V <sub>tot</sub>			T <sub>2</sub>	M <sub>o,ac</sub>	M <sub>o,tot</sub>	n <sub>tar</sub>	q <sub>ac</sub>	GSHV
(ml/min)			(°C)	(gr)	(gr)	(gr/min)	(ml)	(h <sup>-1</sup> )
V <sub>1</sub>	V <sub>2</sub>	V <sub>3</sub>	35			0,012		
(l/min)	(ml/min)	(ml/min)						
2,4	40	40						
	2480							
Pellets				5,10	8,40		10,71	11415
granular				5,00	12,44		10,30	11860

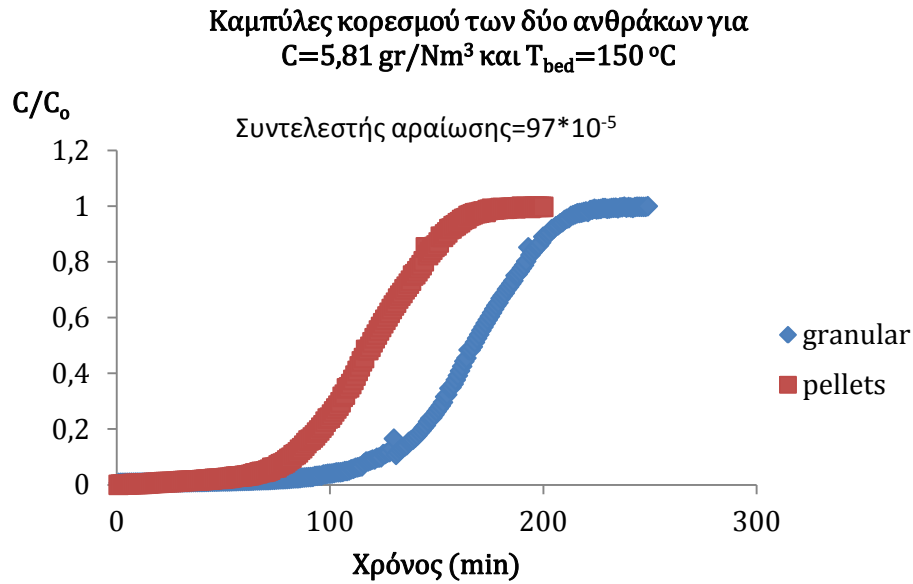
**Πίνακας 5.3.1** Συνθήκες προσρόφησης τολουολίου στα δύο είδη ενεργού άνθρακα για θερμοκρασία κλίνης T<sub>bed</sub> =150 °C και συνολική παροχή V<sub>tot</sub>=2480 ml/min.

Η χωρική ταχύτητα διατηρήθηκε σταθερή προκειμένου να συγκριθούν οι ικανότητες των ανθράκων και σε αυτή τη συγκέντρωση. Τα αποτελέσματα του πειράματος καταγράφονται στον πίνακα 5.3.2.

Είδος άνθρακα	C=5,81 gr/Nm <sup>3</sup>		T <sub>bed</sub> =150 °C			
	M <sub>tot</sub>	q	M <sub>ac</sub>	t <sub>β</sub>	t <sub>s</sub>	Προσροφημένο Τολουόλιο
	gr	gr/100 gr	gr	min	min	gr
pellets	5,80	27,36	6,20	119	162	1,35
granular	10,43	38,87	5,87	167	210	1,94

**Πίνακας 5.3.2.** Υπολογισθείσες τιμές ικανότητας προσρόφησης και χρόνου κορεσμού των ενεργών ανθράκων στους T<sub>bed</sub>=150 °C και αποτελέσματα ζύγισης Τολουολίου και άνθρακα μετά το πέρας του πειράματος.

Όπως προκύπτει από τις τιμές των χρόνων κορεσμού και ικανοτήτων προσρόφησης ο ενεργός άνθρακας σε κονιοποιημένη μορφή είναι καταλληλότερος σε αυτές τις συνθήκες προσρόφησης. Επιπλέον από τη μορφή των αντίστοιχων καμπυλών στο διάγραμμα 5.3.1 ο κρίσιμος χρόνος είναι μεγαλύτερος για τον άνθρακα κονιοποιημένης μορφής, γεγονός που αποδεικνύει την καλύτερη ικανότητα προσρόφησης που αντιστοιχεί και σε αυτή τη συγκέντρωση τροφοδοσίας. Τέλος η ορθότητα των πειραμάτων πιστοποιείται από την σταθερή κλίση των καμπυλών όπως υπαγορεύεται από τις συνθήκες των πειραμάτων.



**Διάγραμμα 5.3.1.** Καμπύλες κορεσμού για θερμοκρασία κλίνης  $T_{\text{bed}}=150 \text{ }^\circ\text{C}$ , και αρχική συγκέντρωση τολουολίου  $C = 5,81 \text{ gr/Nm}^3$ .

### 5.3.2. Εφαρμογή του μοντέλου Freundlich

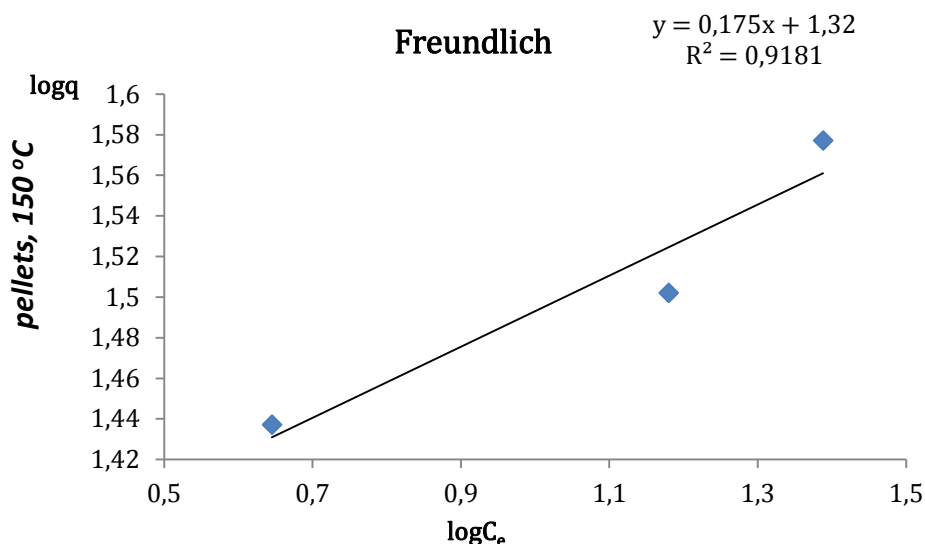
Στην παράγραφο αυτή εξετάζεται η συμφωνία των πειραματικών δεδομένων με το μοντέλο ισόθερμης Freundlich. Στον πίνακα 5.3.3. καταρτίζονται οι παράμετροι υπολογισμού της ισόθερμης.

Freundlich		PELLETS, $T_{\text{bed}} = 150 \text{ }^\circ\text{C}$				
C	$C_e$	x	m	q	Log q	Log $C_e$
gr/Nm <sup>3</sup>	gr/Nm <sup>3</sup>	gr/ Nm <sup>3</sup>	gr	gr/100gr		
26,44	24,44	2,00	0,0531	37,77	1,58	1,39
16,76	15,13	1,63	0,0513	31,77	1,50	1,18
5,81	4,42	1,40	0,0510	27,36	1,44	0,65

**Πίνακας 5.3.3.** Παράμετροι υπολογισμού της ισόθερμης Freundlich για άνθρακα σε μορφή σφαιριδίων.

Όπου,

- ✓ C (gr/Nm<sup>3</sup>), είναι η αρχική συγκέντρωση,
- ✓  $C_e$  (gr/Nm<sup>3</sup>), είναι η συγκέντρωση ισορροπίας,
- ✓ x, είναι η μάζα της προσροφημένης ουσίας,
- ✓ m, είναι η συγκέντρωση του ενεργού άνθρακα
- ✓ q, είναι το πηλίκο  $x/m$
- ✓ log q και log  $C_e$  είναι οι δεκαδικοί λογάριθμοι της ικανότητας προσρόφησης q και της συγκέντρωσης  $C_e$  αντίστοιχα.



**Διάγραμμα 5.3.2.** Ισόθερμη Freundlich για τα πειραματικά δεδομένα του άνθρακα σε μορφή σφαιριδίων.

Όπως προκύπτει από το διάγραμμα 5.3.2 τα δεδομένα ευρίσκονται σε ευθεία γραμμή. Τα αποτελέσματα της ευθείας ελάχιστων τετραγώνων δείχνουν ότι υπάρχει εξαιρετική συμφωνία των δεδομένων με το προτεινόμενο μοντέλο ισόθερμης, αφού τα λογαριθμικά δεδομένα δίνουν  $R^2 = 91,81\%$ . Η εξίσωση της ευθείας ελάχιστων τετραγώνων που προέκυψε στο διάγραμμα δίνεται ως εξής:

$$\text{Log} \left( \frac{x}{m} \right) = 0,175 * \log C_e + 1,32$$

Η ισόθερμη Freundlich που ταιριάζει στα πειραματικά δεδομένα του παρόντος πειράματος έχει ως κατωτέρω:

$$q = \frac{x}{m} = k * C_e^{1/n}$$

όπου,

$$\checkmark \alpha_0 = 1,3179 = \frac{1}{n} \rightarrow n = 0,7575$$

$$\checkmark \alpha_1 = 0,1702 = \log k \rightarrow k = 1,47979$$

Επομένως

$$q = 1,48 * C_e^{1,32}$$

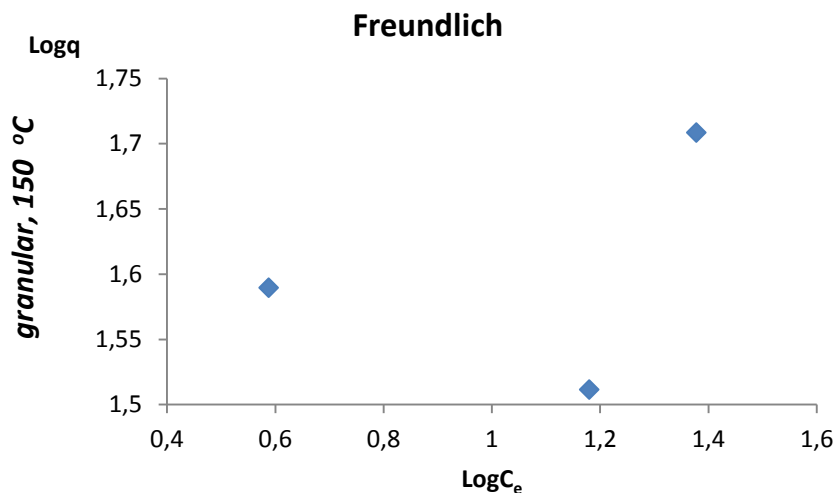
Αντίστοιχα στον πίνακα 5.3.4 παρουσιάζονται οι παράμετροι και για τον άνθρακα κονιοποιημένης μορφής.

Freundlich			GRANULAR, T <sub>bed</sub> = 150 °C			
C	C <sub>e</sub>	x	m	q	Logq	LogC <sub>e</sub>
gr/Nm <sup>3</sup>	gr/Nm <sup>3</sup>	gr/ Nm <sup>3</sup>	gr	gr/100gr		
26,44	23,86	2,58	0,0505	51,11	1,71	1,38
16,76	15,21	1,55	0,0502	30,82	1,49	1,18
5,81	3,87	1,94	0,0500	38,87	1,59	0,59

**Πίνακας 5.3.4** Παράμετροι υπολογισμού της ισόθερμης Freundlich για άνθρακα κονιοποιημένης μορφής .



Στο διάγραμμα 5.3.3. απεικονίζεται η Ισόθερμη Freundlich για τα πειραματικά δεδομένα του άνθρακα κονιοποιημένης μορφής.



**Διάγραμμα 5.3.3.** Ισόθερμη Freundlich για τα πειραματικά δεδομένα του άνθρακα κονιοποιημένης μορφής

Σε αυτή τη περίπτωση η μέθοδος δεν συγκλίνει. Παρατηρώ ότι η τιμή που προέκυψε για  $C=16,76 \text{ gr/Nm}^3$  προκαλεί την εν λόγω απόκλιση. Το γεγονός αυτό επαληθεύει το συμπέρασμα της προηγούμενης παραγράφου για πιθανή διαρροή της παροχής  $V_2$ , στο συγκεκριμένο πείραμα με αποτέλεσμα την εμφάνιση μειωμένης ικανότητας προσρόφησης.

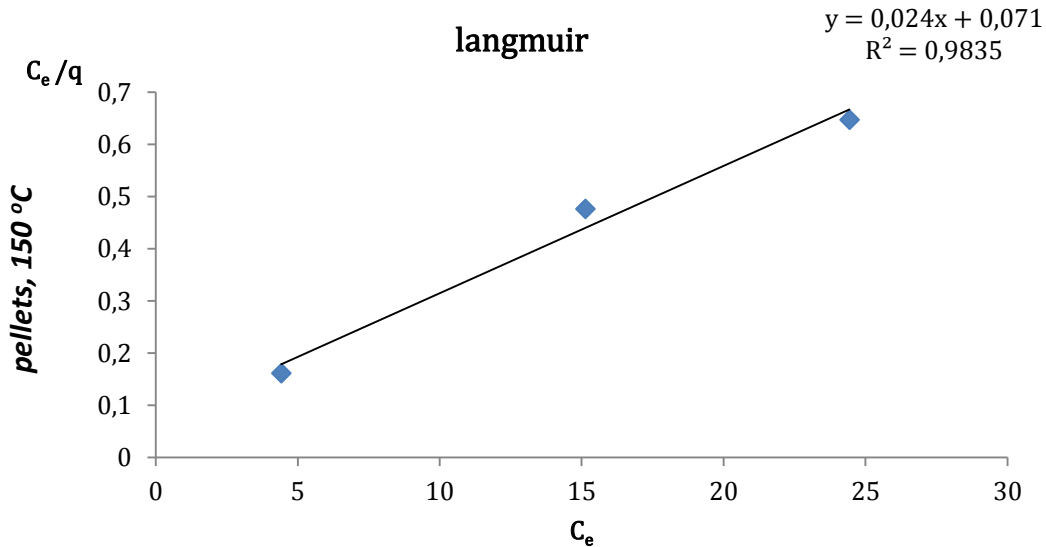
### 5.3.3. Εφαρμογή του μοντέλου Langmuir

Πραγματοποιήθηκε επίσης προσέγγιση των πειραματικών δεδομένων με την ισόθερμη Langmuir, σύμφωνα με τα δεδομένα του πίνακα 5.3.5

Langmuir			PELLETS, $T_{bed} = 150 \text{ }^\circ\text{C}$		
C	C <sub>e</sub>	x	m	q	C <sub>e</sub> /q
gr/Nm <sup>3</sup>	gr/Nm <sup>3</sup>	gr/ Nm <sup>3</sup>	gr	gr/100gr	gr/(Nm <sup>3</sup> *10 <sup>-3</sup> )
26,44	24,43	2,00	0,0531	37,77	0,65
16,76	15,13	1,63	0,0513	31,77	0,48
5,81	4,412	1,40	0,0510	27,36	0,16

**Πίνακας 5.3.5.** Παράμετροι υπολογισμού των ισόθερμών Langmuir για τον άνθρακα σε μορφή σφαιριδίων

Στο διάγραμμα 5.3.4, κατά το μοντέλο Langmuir οι ποσότητες παρουσιάζουν ευθύγραμμη συσχέτιση.



**Διάγραμμα 5.3.4** Ισόθερμη Langmuir για τα πειραματικά δεδομένα του άνθρακα σε μορφή σφαιριδίων.

Πριν τον υπολογισμό των συντελεστών της ισόθερμης, απαιτείται ο έλεγχος της στατιστικής αξιοπιστίας του υπολογισμού της γραμμής ελαχίστων τετραγώνων. Η σταθερά (0,017) και η κλίση (0,0244) της εξίσωσης ελαχίστων τετραγώνων, είναι στατιστικά σημαντική σε επίπεδο εμπιστοσύνης 98,35% . Βάσει της ανωτέρω στατιστικής ανάλυσης, οι συντελεστές της εξίσωσης παλινδρόμησης είναι:

$$\alpha_1 = \frac{1}{q_m} = 0,024 \rightarrow q_m = \frac{1}{0,0244} \rightarrow q_m = 40,98$$

$$\alpha_0 = \frac{1}{\beta \cdot q_m} = 0,071 \rightarrow \beta = \frac{1}{0,071 \cdot q_m} \rightarrow \beta = 0,34$$

και επομένως η ισόθερμη Langmuir που ταιριάζει στα πειραματικά δεδομένα του παρόντος παραδείγματος έχει ως κατωτέρω.

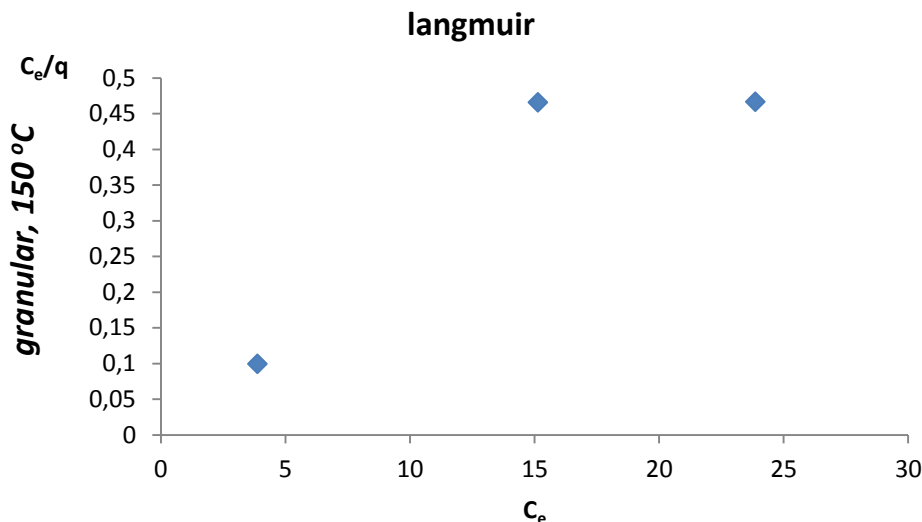
$$q = \frac{X}{m} = \frac{q_m \cdot \beta \cdot C_e}{1 + \beta \cdot C_e} \rightarrow$$

$$q = \frac{13,95 \cdot C_e}{1 + 0,34 \cdot C_e}$$

Αντίστοιχα στον πίνακα 5.3.6. απεικονίζονται οι παράμετροι της ισόθερμης Langmuir για τον άνθρακα κονιοποιημένης μορφής.

Langmuir		GRANULAR, $T_{bed} = 150 \text{ }^\circ\text{C}$			
C	$C_e$	x	m	q	$C_e/q$
gr/Nm <sup>3</sup>	gr/Nm <sup>3</sup>	gr/ Nm <sup>3</sup>	gr	gr/100gr	gr/(Nm <sup>3</sup> *10 <sup>-3</sup> )
26,44	23,86	2,58	0,0505	51,11	0,47
16,76	15,21	1,55	0,0502	30,82	0,49
5,81	3,87	1,94	0,0500	38,87	0,1

**Πίνακας 5.3.6** Παράμετροι υπολογισμού της ισόθερμης Langmuir για άνθρακα κονιοποιημένης μορφής .



**Διάγραμμα 5.3.5.** Ισόθερμη Freundlich για τα πειραματικά δεδομένα του άνθρακα κονιοποιημένης μορφής.

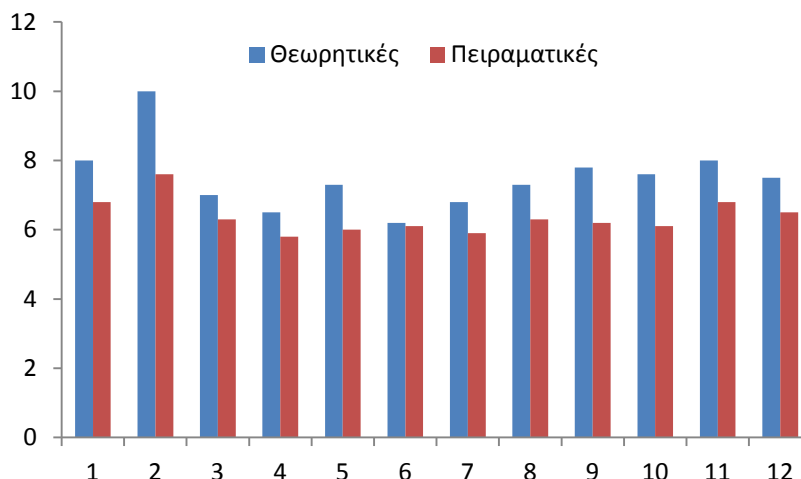
Αντίστοιχα και με την ισόθερμη Langmuir επαληθεύεται η παραπάνω παρατήρηση σύμφωνα με το διάγραμμα 5.3.5.

## 5.4. Συμπεράσματα - Προτάσεις

### 5.4.1. Συμπεράσματα ως προς τη σύγκριση με θεωρητικά αποτελέσματα

Σύμφωνα με όσα υπολογίστηκαν στην παράγραφο 5.3, παρατηρούνται μεγάλες αποκλίσεις στον υπολογισμό της ποσότητας Τολουολίου που εξατμίστηκε κατά τη διαδικασία κατά τη διάρκεια των πειραμάτων, σύμφωνα με τα αποτελέσματα ζυγίσματος πριν και μετά το δοχείο που περιείχε το Τολουόλιο, με αυτή που υπολογίστηκε από τους υπολογισμούς του Antoine. Αυτό ενδεχομένως να οφείλεται σε διαρροές των παροχών λόγω ανεπαρκούς στεγανότητας στο δοχείο όπου περιέχεται το μίγμα. Μια ακόμα πιθανότητα είναι η απόκλιση της μεθόδου Antoine κατά την οποία οι ατμοί στην έξοδο του δοχείου είναι κορεσμένοι. Επιπλέον οι αστάθειες της θερμοκρασίας συνιστούν βασικό παράγοντα στην μεγάλη απόκλιση των πειραματικών δεδομένων. Τέλος, το μεγάλο μήκος της γραμμής μεταφοράς του αερίου πιθανόν να ευθύνεται εξίσου.

Οι αποκλίσεις των ποσοτήτων ενεργού άνθρακα που προέκυψαν από την υπολογιστική διαδικασία και παρουσιάζονται στο σχήμα 5.4.1, πιθανόν να οφείλεται στην εξάτμιση των πτητικών.



**Σχήμα 5.4.1.** Υπολογισθείσες τιμές τελικής μάζας άνθρακα και προκύπτουσες από το πέρας των πειραμάτων με ζύγιση.

#### 5.4.2. Συμπεράσματα ως προς τη μελέτη του άνθρακα σε μορφή σφαιριδίων για διαφορετικές χωρικές ταχύτητες προσρόφησης.

Από τα παραπάνω δεδομένα εξάγονται σημαντικά συμπεράσματα τα οποία έρχονται σε συμφωνία με προηγούμενες μελέτες [43] που αναφέρθηκαν στην παράγραφο 5.1:

- Η αύξηση της χωρικής ταχύτητας προκάλεσε αύξηση των κρίσιμων χρόνων ( $t_s$ ), και της ικανότητας προσρόφησης ( $q$ ).
- Η συνολική παροχή αποτελεί μείζονος σημασίας παράμετρος, στην ικανότητα προσρόφησης του ενεργού άνθρακα. Συνεπώς για σταθερή ποσότητα άνθρακα θα πρέπει να διατηρείται σταθερή ώστε να προκύπτει σταθερή η τιμή της χωρικής ταχύτητας και να λαμβάνονται σωστά συμπεράσματα ως προς την σύγκριση της ικανότητας προσρόφησης ενεργών ανθράκων ακόμα και του ίδιου είδους. Δεν ισχύει το ίδιο και με τον χρόνο κορεσμού.

#### 5.4.3. Συμπεράσματα ως προς την σύγκριση των δύο ανθράκων στις ίδιες συνθήκες προσρόφησης

- Μελέτες καμπυλών κορεσμού

Τα παρακάτω συμπεράσματα συμπίπτουν επίσης με τα συμπεράσματα προηγούμενων μελετών [32,33].

- Ο χρόνος κορεσμού επηρεάζεται περισσότερο από την θερμοκρασία κλίνης παρά από τη χωρική ταχύτητα.
- Όσο αυξάνεται ο κρίσιμος χρόνος αυξάνεται και η ικανότητα προσρόφησης του ενεργού άνθρακα για σταθερές συνθήκες ροής και θερμοκρασία κλίνης.
- Η ικανότητα προσρόφησης του ενεργού άνθρακα είναι καλύτερη για χαμηλές θερμοκρασίες κλίνης.
- Η κλίση των καμπυλών που αντιστοιχούν στα πειράματα με τον ενεργό άνθρακα σε κονιοποιημένη μορφή για συγκέντρωση Τολουολίου  $C=16,76 \text{ gr/Nm}^3$  είναι πιο απότομη κάτι που αύξησε τον ρυθμό προσρόφησης. Το μέγεθος της παροχής των γραμμομορίων καθορίζει το ρυθμό προσρόφησης και κατά συνέπεια την κλίση των καμπυλών η οποία θα πρέπει να διατηρείται σταθερή εφόσον το εν λόγω μέγεθος δεν μεταβάλλεται, ανεξαρτήτως ενεργού άνθρακα. Αυτό αποτελεί

πιθανή εξήγηση της απόκλισης από τις ικανότητες προσρόφησης που αναμένονταν αλλά και την αστοχία προσέγγισης των ισόθερμων Freundlich και Langmuir.

- Η μετατόπιση των καμπυλών κατά μήκος του άξονα του χρόνου οφείλεται στην μεταβολή της θερμοκρασίας.
- Η μεταβολή του ποσοστού % που αντιστοιχεί στο χώρο που υπολογίζεται εξωτερικά των καμπυλών οφείλεται στην μεταβολή του ρυθμού προσρόφησης και της χωρικής ταχύτητας.

- Μελέτες βιβλιογραφικών ιδιοτήτων των ανθράκων

Σύμφωνα και με τις παρατηρήσεις [28,32,34] που συσχετίζουν τις ιδιότητες των ενεργών ανθράκων με τις ικανότητες προσρόφησης τους είναι και τα παρακάτω.

- Η ικανότητα προσρόφησης του ενεργού άνθρακα σε κονιοποιημένη μορφή, που αποτελείται από μεγαλύτερο όγκο των στενών μικροπόρων ( $V_{-DR,CO_2}=0,3181 \text{ gr/Cm}^3$ ) είναι μεγαλύτερη στη συγκέντρωση  $C=26,44 \text{ gr/Nm}^3$ , σε σύγκριση με αυτή του άνθρακα κονιοποιημένης μορφής ( $V_{-DR,CO_2} =0,2827 \text{ gr/Cm}^3$ ). Το ίδιο αποδείχτηκε, μέσω των ισόθερμων Freundlich και Langmuir, για την συγκέντρωση  $C=16,76 \text{ gr/Nm}^3$ .
- Όσο μεγαλύτερος είναι ο όγκος των στενών μικροπόρων τόσο μεγαλύτερος είναι ο κρίσιμος χρόνος.
- Ο κρίσιμος χρόνος καθώς και ο χρόνος κορεσμού δεν μπορεί να προβλεφθεί από τους όγκους των στενών μικροπόρων καθώς απαιτούνται ίδιες συνθήκες προσρόφησης. Αυτός είναι ο λόγος που για το ίδιο είδος άνθρακα παρουσιάστηκαν διαφορετικές τιμές στα εν λόγω μεγέθη.
- Η φαινόμενη επιφάνεια BET( $\text{m}^2/\text{gr}$ ) δεν καθορίζει το μέγεθος της ικανότητας προσρόφησης καθώς όπως αποδείχτηκε το μέγεθος αυτό είναι μικρότερο, για τον άνθρακα κονιοποιημένης μορφής που αποδείχτηκε ικανότερος από τον άνθρακα σε μορφή σφαιριδίων.

#### 5.4.4. Εκλογή καταλληλότερου άνθρακα.

Όπως αποδείχτηκε τόσο από τα πειράματα όσο και από την εφαρμογή των ισόθερμων καμπυλών, ο άνθρακας κονιοποιημένης μορφής έχει μεγαλύτερη ικανότητα προσρόφησης σε σχέση με τα σφαιρίδια άνθρακα στις δεδομένες συνθήκες.

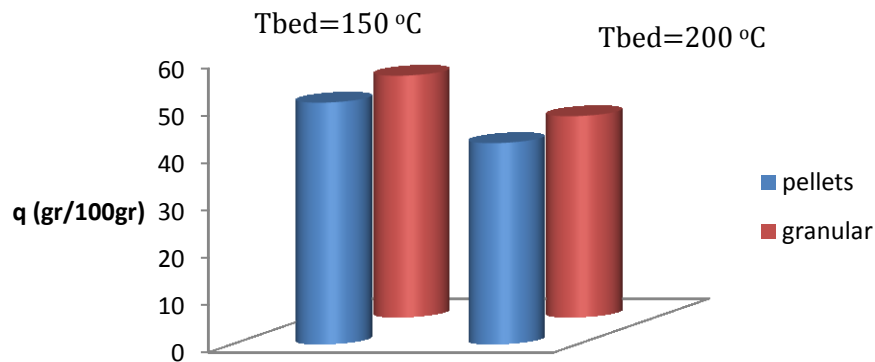
#### 5.4.5. Επίδραση θερμοκρασίας κλίνης και της χωρικής ταχύτητας στην ικανότητα προσρόφησης

Από τα παραπάνω συμπεράσματα αποδείχτηκε ότι οι καμπύλες κορεσμού για το κάθε είδος άνθρακα επηρεάζονται από δύο βασικές παραμέτρους. Αυτές είναι οι εξής:

1. Η ωριαία χωρική ταχύτητα και συνεπώς η συνολική παροχή Αζώτου, αν υποθέσουμε σταθερή την ποσότητα άνθρακα στην κλίνη.
2. Η θερμοκρασία στην κλίνη, που περιέχεται ο ενεργός άνθρακας

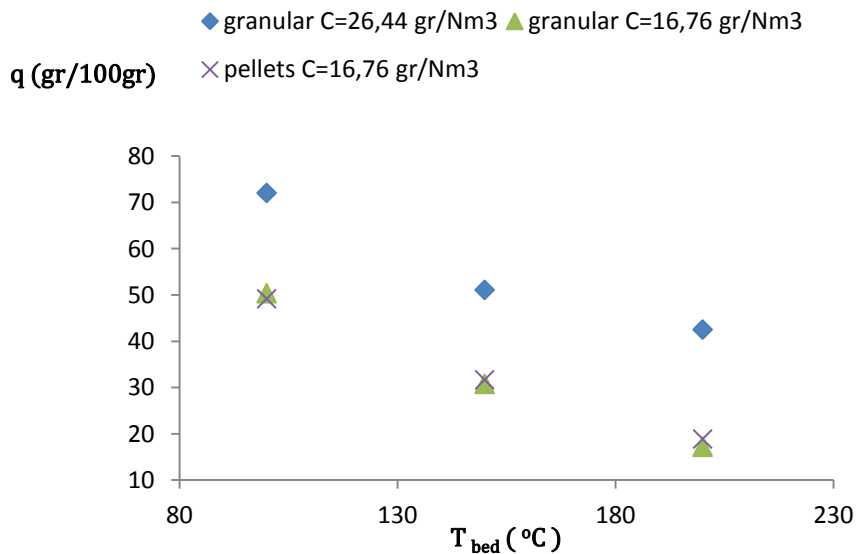
Στο σχήμα 5.4.2 απεικονίζεται η σχέση της ικανότητας προσρόφησης μεταξύ των δύο ανθράκων για συνολική παροχή  $V_{tot}=1175 \text{ ml/min}$  σε δύο θερμοκρασίες κλίνης

**Σύγκριση των δύο ειδών ανθράκων σε δύο θερμοκρασίες κλίνης για  $V_{tot}=1175$  ml/min**



**Σχήμα 5.4.2.** Απεικόνιση ικανότητας προσρόφησης για κάθε είδος άνθρακα στις αντίστοιχες θερμοκρασίες κλίνης

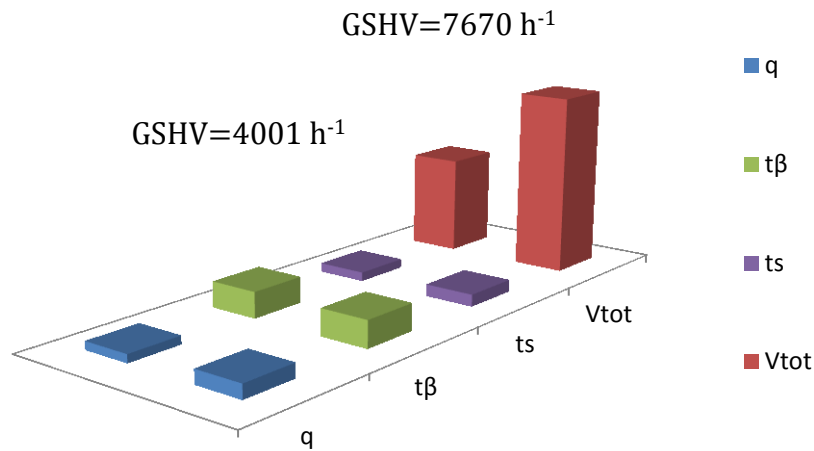
Όσον αφορά τις θερμοκρασίες στην κλίνη που περιείχε τα δείγματα των ανθράκων αποδείχτηκε ότι παρουσιάζουν γραμμική συσχέτιση με τις ικανότητες προσρόφησης αυτών όπως απεικονίζεται στο διάγραμμα 5.4.1.



**Διάγραμμα 5.4.1.** Σχέση θερμοκρασίας κλίνης με την ικανότητα προσρόφησης.

Στο σχήμα 5.4.3 τίθενται σε σύγκριση οι παράμετροι προσρόφησης στις δύο χωρικές ταχύτητες για τα πειράματα σε θερμοκρασία κλίνης  $T_{bed}=100$  °C.

**Σύγκριση μεγεθών προσρόφησης για διαφορετική χωρική ταχύτητα**



**Σχήμα 5.4.3.** Ποιοτική σύγκριση των παραμέτρων προσρόφησης στις δύο χωρικές ταχύτητες για σταθερή θερμοκρασία κλίνης

• **ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ**

Όπως αναφέρθηκε στο κεφάλαιο 4, οι ενδείξεις της συγκέντρωσης του εκρέοντος στον αναλυτή πισσών εμφανίζονταν με καμπύλες σε άξονες βαθμονομημένους σε  $\text{mV}\cdot\text{t}$ . Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων, προκειμένου να διεξαχθεί η βαθμονόμηση του συστήματος, παρατηρήθηκε θερμοκρασιακή εξάρτηση της γραμμής βάσης (baseline) των καμπυλών αυτών με γραμμικό ρυθμό. Πιο συγκεκριμένα, σε κάθε συγκέντρωση Τολουολίου  $C$  ( $\text{gr}/\text{Nm}^3$ ), παρατηρήθηκε απόκλιση του εμβαδού των καμπυλών  $E$  ( $\text{mV}\cdot\text{s}$ ) που αντιστοιχούσε στην θερμοκρασία  $T_{\text{bed}}=150 \text{ }^\circ\text{C}$ , με αυτό που προέκυψε από τις άλλες θερμοκρασίες κλίνης, ( $T_{\text{bed}}=100 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{bed}}=200 \text{ }^\circ\text{C}$ ) εύρους  $6\div 7 \%$ . Ως εκ τούτου προτείνεται η βαθμονόμηση να γίνει σε κάθε θερμοκρασία κλίνης,  $T_{\text{bed}}$ .

Επιπλέον, για την διεξαγωγή πειραμάτων με στερεάς φάσης υδρογονάνθρακες προτείνονται οι εξής αλλαγές:

1. Αλλαγή της αντίστασης στο δοχείο (bubbler).

Η αντίσταση εξωτερικά του δοχείου, που περιείχε το Τολουόλιο δε λειτουργούσε και η την θέρμανση του, επιτυγχάνονταν μέσω αγωγής στα τοιχώματα αυτής από τις εξωτερικές αντιστάσεις στον φούρνο. Κατά συνέπεια θα έπρεπε να ελέγχονται συνεχώς τυχόν αυξομειώσεις του  $T_{2,3}$  ( $^\circ\text{C}$ ), που θα οδηγούσαν σε αύξηση του  $n_{\text{tar}}$  ( $\text{gr}/\text{min}$ ). Επιπλέον η λειτουργία των εξωτερικών αντιστάσεων θα έπρεπε να λειτουργούν σε ένα περιορισμένο εύρος θερμοκρασιών προκειμένου να διατηρείται σταθερό το  $T_{2,3}$  ( $^\circ\text{C}$ ) Αυτό στα πειράματα με στερεάς φάσης υδρογονάνθρακες αποτελεί μείζονος σημασίας μειονέκτημα και για το λόγο αυτό προτείνεται η άμεση αντικατάσταση της αντίστασης με αντίστοιχη τύπου MICA E.H 0300.934 .240 V .100 W 496 GNR, διαμέτρου 6 mm και μήκους 40 mm.

2. Αλλαγή συνδεσμολογίας ελεγκτή ροής - δοχείου (bubbler)

Για την εξάτμιση, τέτοιας μορφής υδρογονανθράκων απαιτούνται υψηλότερες παροχές Αζώτου. Συνεπώς θα πρέπει να χρησιμοποιείται το μικρό δοχείο (bubbler) συνδεδεμένο με τον MFC2.

3. Θέρμανση στο κουτί που περιέχει το σύστημα τροφοδοσίας.



**Εικόνα 5.4.3.**Κεραμικός εκπομπός υπέρυθρης ακτινοβολίας.

Προκειμένου να διασφαλίζεται η συνεχής θέρμανση των γραμμών μεταφοράς του μίγματος, προτείνεται η εισαγωγή φούρνου στο κουτί που περιέχεται το σύστημα τροφοδοσίας. Εναλλακτικά, προτείνεται ενσωμάτωση εκπομπών υπέρυθρης ακτινοβολίας στο μεταλλικό κουτί όπου περιέχεται το δοχείο (bubbler). Με την χρήση κατάλληλων κραμάτων μετάλλων, (βολφράμιο, χρώμιο, νικέλιο, σίδηρο κ.α), ένα μεταλλικό σπирάλ βυθισμένο σε ένα ισχυρό κεραμικό με διαδοχικές στρώσεις από σμάλτο, όπως αυτό που παρουσιάζεται στην Εικόνα 5.4.3. μπορεί να πραγματοποιήσει υψηλού βαθμού απόδοσης, υπέρυθρη ακτινοβολία (99%) χωρίς μεγάλες ενεργειακές απώλειες. Επιπλέον η υπέρυθρη τεχνολογία βοηθά στην μείωση εκπομπών ρύπων στο περιβάλλον και αποτελεί ένας οικονομικός τρόπος θέρμανσης.

Επίσης ανεξαρτήτως της μορφής υδρογονάνθρακα προτείνεται.

- Αλλαγή γραμμής μεταφοράς

Το μήκος της γραμμής μεταφοράς είναι αρκετά μεγάλο με αποτέλεσμα πολλές φορές το μίγμα να στερεοποιείται κατά τη μεταφορά του στο ανιχνευτή. Η αλλαγή θέσης του ανιχνευτή θα εξυπηρετούσε την εισαγωγή μίας μικρότερης γραμμής ώστε να αποφεύγεται το ενδεχόμενο “μπουκώματος” του συστήματος.

Επιπροσθέτως, προτείνεται η σύνδεση του οργάνου που χρησιμοποιείται για την μέτρηση της πίεσης εισόδου με χαλύβδινο σωληνάκι και η συγκόλληση αυτού στο πίσω μέρος του κουτιού καθότι το υπάρχον πλαστικό στις μεγάλες ροές απομονώνονταν.

Τέλος, εφόσον πραγματοποιηθεί αντικατάσταση της αντίστασης προτείνεται σειρά πειραμάτων χωρίς ενεργό άνθρακα, σε διάφορες θερμοκρασίες,  $T_{2,3}$  ( °C ), προκειμένου να υπολογιστούν οι ρυθμοί εξάτμισης του εκάστοτε δείγματος που θα χρησιμοποιηθεί προς ανάλυση και να ελέγχεται η κατάσταση στο δοχείο στα πειράματα με ενεργό άνθρακα, χωρίς να γίνεται διακοπή της διαδικασίας. Επιπροσθέτως με τα πειράματα αυτά μπορεί να εκτιμηθεί ο χρόνος αναγόμωσης για ποσότητα 10 gr διαλύτη και να συγκριθεί με τους πίνακες του κεφαλαίου 4 ώστε να πιστοποιηθεί η ορθή διαδικασία του πειράματος. Τέλος με τον τρόπο αυτό θα είναι δυνατή η ανάκτηση δεδομένων των οποίων η σύγκριση με τα πειραματικά αποτελέσματα, θα συμπεραίνει τυχόν αυξομείωση της ροής ή της θερμοκρασίας αλλά και ενδεχόμενων απωλειών Η παραπάνω διαδικασία θα αποτελέσει σημαντικό εγχειρίδιο στη διεξαγωγή πειραμάτων για υψηλής ακρίβειας αποτελέσματα.



## 6. Βιβλιογραφία

- [ 1 ] Juntgen. H. New applications for carbonaceous adsorbents, In: Carbon 15, 1977, pp 273–283.
- [ 2 ] Sing K. S. W., et a. I Physical and biophysical chemistry division commission on colloid and surface. Chemistry including catalysis. In I.U.P.AC., 1985:57(4):603-619.
- [ 3 ] Ostrejko R. von, Pat Fr. Activated carbon, Decoloration of pharmaceutical products, 1900, pp 304-867.
- [ 4 ] Osterr Verband fur chem. und metall. Produkte, AT 68 169, 1913. In: Mark Geller & Klaus Geus, editors. Seminar for the history of ancient science., 2012.
- [ 5 ] [http://www.co2crc.com.au/aboutccs/cap\\_adsorption.html](http://www.co2crc.com.au/aboutccs/cap_adsorption.html)
- [ 6 ] W. Hassler, Activated Carbon, In: Chemical Publishing Co, New York, 1963.
- [ 7 ] Frederick S. Baker, Charles E. Miller, Albert J. Repik, Kirk-Othmer A comprehensive account of the development and use of activated carbon products 1960, 4. 343-354.
- [ 8 ] I R. V. Carrubba, J. E. Urbanic, N. J. Wagner, and R. H. Zanitsch, AIChE Symp. Ser. . B. Mc Enaney and T. J. Mays. Production and characterization of avyivated carbon 1984:80 (6):76–83 In H. Marsh, editors. Introduction to Carbon Science, London, 1989, p 153–19.
- [ 9 ] A. Yehaskel, Activated Carbon, Manufacture and Regeneration. In :Noyes DATA Corp., Park Ridge, NJ 1978.
- [ 10 ] Christoph Baumhakl, Sotirios Karellas, Tar analysis from biomass gasification by means of online fluorescence spectroscopy, Optics and Lasers in Engineering, July 2011, 49(7):885-891
- [ 11 ] Π . Σαμαράς και Γ.Π. Σακελλαρόπουλος, Αριστοτέλειο πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης και Ερευνητικό Ινστιτούτο Τεχνικής Χημικών Διεργασιών. Παραγωγή ανθρακούχων μοριακών κοσκίνων από ενεργό άνθρακα.,<sup>5<sup>0</sup></sup> πανελλήνιο συνέδριο χημική μηχανικής, Πάτρα, Μαΐου 1997: 29-31
- [ 12 ] J.Rouquerol, Danvir, C.W. Fairbridge, J.H.Haynes, N.Pernicone, J.D.F Ramsay, K.K.UNGER, Recommendations for the characterizations of porous solids. In: IUPAC, 1994, 66 (8):1739-1758.
- [ 13 ] S. J. Gregg and K. S. W. Sing, Adsorption, Surface Area, and Porosity. In Academic Press, London, 1982, pp.303.
- [ 14 ] M. M. Dubinin, J. Colloid Interface, 1974, 66:351–356.
- [ 15 ] J. Zawadzki, P. A. Throwered. Production Of Activated Carbon And Its catalytic application for Oxidation of Hydrogen Sulphide, 21:147–380. In Marcel Dekker, editor. Chemistry and Physics of Carbon , New York, 1989.

[ 16 ] Seungman Sohn, Dongsu Kim. Modification of Langmuir isotherm in solution systems definition and utilization of concentration dependent factor. In: Chemosphere 2005, 58: 115-123.

[ 17 ] Γ. Σκόδρας, Ειρ. Διαμαντοπούλου, Γ.Π. Σακελλαρόπουλος, τμήμα, Χημικών Μηχανικών Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 54006 Θεσσαλονίκης, Ινστιτούτο Τεχνικής Χημικών διεργασιών. Εθνικό Κέντρο Έρευνας & Τεχνολογικής Ανάπτυξης, Ινστιτούτο Τεχνολογίας Και Εφαρμογών Στερεών Καυσίμων, Πτολεμαΐδα, Ελλάδα. Ρόφηση, Υδραργύρου, σε ενεργούς άνθρακες προερχόμενους από λιγνίτη Πτολεμαΐδας.

[ 18 ] Atkinson D., McLeod A. I., W. Sing K. S., and Capon A. Adsorption methods, for surface area determination. In: Extended. Carbon .1982, 20 33927

[ 19 ] Μ. Καββαδάς, Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΜΠ, Περιβαλλοντική Γεωτεχνική μηχανική, εκδόσεις Ε.Μ. Πολυτεχνείο, Σεπτέμβριος 2007. Κεφάλαιο 4<sup>ο</sup> Αλληλεπίδραση ρύπων με έδαφος.

[ 20 ] Klaus-Dirk Henning, Carbotech aktivkohlen gmbH, Essen, Germany In: activated carbon 5, 15 Jan 2010 ,(4-5): 1-27.

[ 21 ] <http://www.filtretechnologies.com/acproperties.htm>.

[ 22 ] D.H. Everett. Manual, of Definitions, terminology and symbols in colloid and surface chemistry, part 1. (1960-1972). In: IUPAC council at Washington DC, USA on 23 july 1971.

[ 23 ] [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)

[ 24 ] Σαγιά Αθηνά, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π, Συσκευές και εγκαταστάσεις θερμικών διεργασιών, Εκδόσεις Ε.Μ.Π, 2007.

[ 25 ] Paasen, S.V.B. van και Kiel, J.H.A. Tar formation in a fluidized - bed gasification: Impact of gasifier operating conditions.. Rome, ECN, 2004. The 2nd World Conference and Technology Exhibition on Biomass for Energy, Industry and Climate Protection

[ 26 ] VDI 3674, Waste gas cleaning by adsorption. Process and waste gas cleaning, 1998.

[ 27 ] F. Zannikos, E. Lois, S. Stournas, C. Teas, D. Karonis: "Investigation of the Effectiveness of Absorbent Materials for the Confrontation of Oil Spills", Mining and Metallurgical Annals, In: Hellenic Society of Mining and Metallurgical Engineers, 1999. 9(1 – 2):327 – 340.

[ 28 ] Εμμαν. Κ. Κακαράς, Καθηγητής Ε.Μ.Π, Δ. Γιαννακόπουλος Δρ Μηχ.-Μηχ. , Σ. Καρέλλας, Επίκουρος Καθηγητής Ε.Μ.Π., Π. Βουρλιώτης Δρ., Μηχ. Μηχ. Αντιρρυπαντική τεχνολογία θερμικών σταθμών σημειώσεις., Εκδόσεις Ε.Μ.Π, Οκτώβριος 2009.

[ 29 ] <http://www.aquachem.hr/aquachem/wp-content/uploads/2010/05/Activated-Carbon-and-its-application.pdf>

[ 30 ] Μαρία Α. Γούλα-Επίκουρος καθηγήτρια, Τεχνολογίες αξιοποίησης βιοαερίου. Περιφερειακός πόλος καινοτομίας Δυτικής Μακεδονίας-συνενέργεια (Γ.Γ.Ε.Τ. Γ' ΚΠΣ επιχειρησιακό πρόγραμμα ανταγωνιστικότητα)-Άξονας 4, Μέτρο 4.6., Δράση 4.6.1.

## Επίδραση θερμοκρασίας κλίνης και της χωρικής ταχύτητας στην ικανότητα προσρόφησης

### 4.3

- [31] Εμμαν. Κ. Κακαράς, Καθηγητής Ε.Μ.Π, Θερμοηλεκτρικοί σταθμοί, Β έκδοση Φούντας.
- [32] Ε. Ρογδάκης Καθηγητής Ε.Μ.Π, θερμοδυναμική 1. Εκδόσεις Ε.Μ.Π,2006.
- [ 33 ] R. A. Hutchins, Chem. Eng A particularly useful paper on liquid-phase adsorption. 1980,87 (2):101–110.
- [ 34 ] <http://www.mineral.gr/?cat=5>
- [ 35 ] G. Culp, G. Wesner, R. Williams, and M. V. Hughes, Waste water Reuse and Recycling Technology. In Noyes Data Corp., Park Ridge, A useful review of waste water treatment with activated carbon N.J., 1980, pp. 343–432.
- [ 36 ] Γεώργιος Μπεργελές, Καθηγητής Ε.Μ.Π, Πηγές, διασπορά και έλεγχος ατμοσφαιρικής ρύπανσης. Εκδόσεις Ε.Μ.Π.
- [37] <http://kireas.org/smf/index.php?topic=683.0>
- [ 38 ] Στυλιανή Αγατζίνη-Λεονάρδου, Καθηγήτρια ΕΜΠ, Υδρομεταλλουργεία. Εκδόσεις Ε.Μ.Π 2008.
- [ 39 ]Κ.Δ. Ρακόπουλος, Καθηγητής Ε.Μ.Π, Αρχές βιομηχανικών αεριοστρόβιλων. Εκδόσεις Φούντας 2001
- [ 40 ] Lillo-Rodenas et al. Carbon 44 2006 pp1455–1463 abstracts, Carbon 01. In: An international conference on carbon, University of Kentucky Center for Applied Energy Research Library, 2001. pp. 1371-368.
- [ 41 ] Lillo-Ro'denas MA, Carratala'-Abril J, Cazorla-Amoro' s D, Linares- Solano A. Usefulness of chemically activated anthracite for the abatement of VOC at low concentrations. In: Fuel Process Technology 2002, 77–78:331–6.
- [ 42 ] Dubinin MM, Stoeckli HF. Homogeneous and heterogeneous micropore structures in carbonaceous adsorbents. In: J Colloid Interface, Technology science. 2002, 254: 242-249.
- [ 43 ] Cazorla-Amoros D, Alcaniz-Monge J, Linares-Solano A. Characterization of activated carbon fibers by CO<sub>2</sub> adsorption. Langmuir 1996,12(11):2820–4. M.A.
- [ 44 ] Lillo-Ro'denas MA, Carratala'-Abril J, Cazorla-Amoro' s D, Linares-Solano A. Optimisation of the properties of activated carbons for the adsorption of VOC's at low concentrations. In: Extended. Carbon 44 2006, 1455-1463.
- [ 45 ]Popescu M. et al. Dynamical adsorption and temperature programmed desorption on activated carbons . In: Extended. Carbon 41 2003, 739–748.
- [ 46 ] Jonas LA, Rehrmann JA. The rate of gas adsorption by activated carbon, 2005, pp 481-490
- [ 47 ] Jonas LA, Tewari YB, Sansone EB. Prediction of adsorption rate constants for activated carbon 17: 345-349 -338.
- [ 48 ] Chem J., Adsorption of toluene and gasoline on activated carbon 2002, 47:1222-1225.

[ 49 ] Ryu, Y. Chang K, Jung, J.WS. Y, Lee C. H. Adsorption Isotherms of Toluene and Gasoline Vapors (J. Chem. Eng. Data 2002, 47:363-366).

[ 50 ] Ind. Res, Eng. Chem. kinetic statics of carbon 2009,48(4)

[ 51 ]Juhola A. J, Wiig E. O. Pore Structure in Activated Charcoal. In: Research of the National Bureau of standards 54 (2):2567 (J. Am. Chem. Assoc. 1949,71:2078.)

[ 52 ] Yoon, Y. H., Nelson, J. H. Application of Gas Adsorption Kinetics, 1984.

[ 53 ]Huang, C.-C.; Lin, Y. C.; Lu, F. C. Dynamic Adsorption of Organic Solvent Vapors onto a Packed Bed of Activated Carbon Cloth. In. Science Technology. September. 1999, 34:555.

[ 54 ] A.J. Romero-Anaya, M.A. Lillo-Ro'denas, A. Linares-Solano. Characterization and mechanism of low costs adsorbents. In: Extended. Carbon 41 2010, 267: 1380.

[ 55 ] Keith Schofield The enigmatic mechanism of the flame ionization detector: Its overlooked implications for fossil fuel combustion modeling, progress, 2007 In Energy and combustion system science 2008, 34:330-350.

[ 56 ] Moersch O, Spliethoff H., Hein K.R.G. Tar quantification with a new online analyzing method. Stuttgart, Germany, 4 May 1999. In Biomass and Bioenergy, 2000, 18:79-86.

[ 57 ] <http://www.srigc.com/FID.pdf>

[ 58 ] <http://www.scmchem.com/eWebEditor/UploadFile/2011128164452174.pdf>

[ 59 ] [http://www.siliporite.com/sites/ceca/en/business/activated\\_carbons/home.page](http://www.siliporite.com/sites/ceca/en/business/activated_carbons/home.page)

[60] [http://www.siliporite.com/sites/ceca/en/business/activated\\_carbons/activation\\_methods/activation\\_method.page](http://www.siliporite.com/sites/ceca/en/business/activated_carbons/activation_methods/activation_method.page)

## 7. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ

### Π.1. Αποκλίνων τρόπος

#### Π.1.1. Περιγραφή

Σε αυτή τη μέθοδο (old method) υπολογίστηκαν μέσω των καταστατικών εξισώσεων 4 και 5, για λειτουργία του MFC<sub>2</sub>, οι ρυθμοί παροχής των γραμμομορίων του μίγματος και του αζώτου (N<sub>2</sub>) και μέσω της σχέσης 6 ο συνολικός ρυθμός παροχής γραμμομορίων του τολουολίου.

$$n_{\text{mix}} = \frac{P_{\text{atm}} * V_{2,\text{real}}}{R * T_2} \quad (\text{mol/s}) \quad (4)$$

$$n_{\text{N}_2} = \frac{P_{\text{N}_2} * V_{2,\text{real}}}{R * T_2} \quad (\text{mol/s}) \quad (5)$$

$$n_{\text{tar}} = \frac{P_{\text{tar}} * V_{2,\text{real}}}{R * T_2} \quad (\text{mol/s}) \quad (6)$$

ή

$$n_{\text{tar}} = \frac{P_{\text{tar}} * V_{2,\text{real}}}{R * T_2} * Mr_{\text{toluene}} * 60 \quad (\text{gr/min}) \quad (7)$$

Όπου,

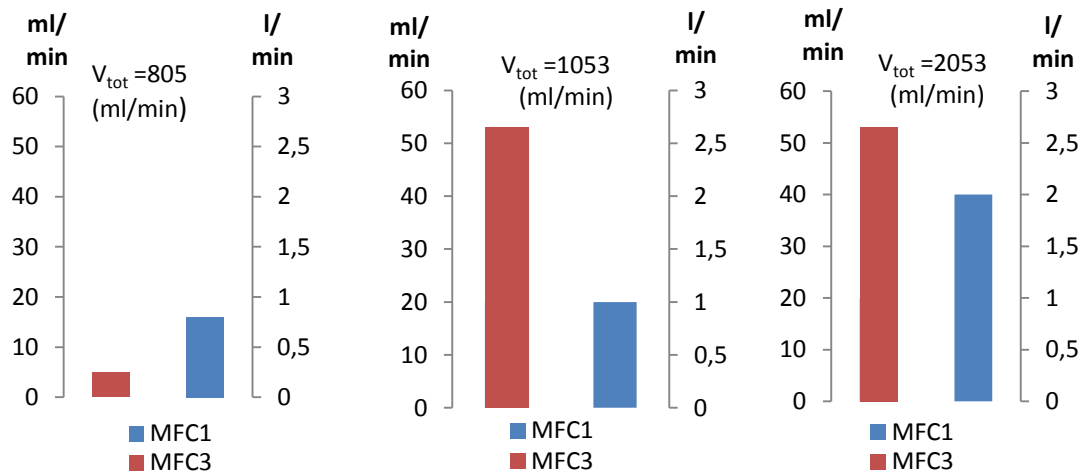
- $n_{\text{mix}}$  (mol/s), ο ρυθμός παροχής γραμμομορίων του μίγματος τολουολίου-αζώτου (υποθέτουμε ότι  $V_{2,\text{real}} = V_{\text{N}_2}$ )
- $n_{\text{N}_2}$  (mol/s), ο ρυθμός παροχής γραμμομορίων του αζώτου
- $n_{\text{tar}}$  (mol/s), ο ρυθμός παροχής γραμμομορίων του τολουολίου
- $P_{\text{atm}} = 1,01315 * 10^5$  (N/m<sup>2</sup>) η ατμοσφαιρική πίεση
- $P_{\text{tar}}$  (N/m<sup>2</sup>), η πίεση κορεσμένων ατμών του τολουολίου όπως υπολογίστηκε από την εξίσωση 4.1
- $P_{\text{N}_2} = P_{\text{atm}} - P_{\text{tar}}$  (N/m<sup>2</sup>)
- $V_{2,\text{real}}$  (m<sup>3</sup>/sec) η πραγματική παροχή του μίγματος στο σύστημα
- $T_2$  (k), η θερμοκρασία του μείγματος αζώτου-τολουολίου στη φιάλη όπως ρυθμίζονταν στον μανδύα του πίνακα ελέγχου
- $R = 8,314$  (N\*m/mol\*k), η παγκόσμια σταθερά αερίων στο διεθνές σύστημα S.I
- $Mr_{\text{toluene}} = 92,14$  (gr/mol), η σχετική μοριακή μάζα του Τολουολίου.

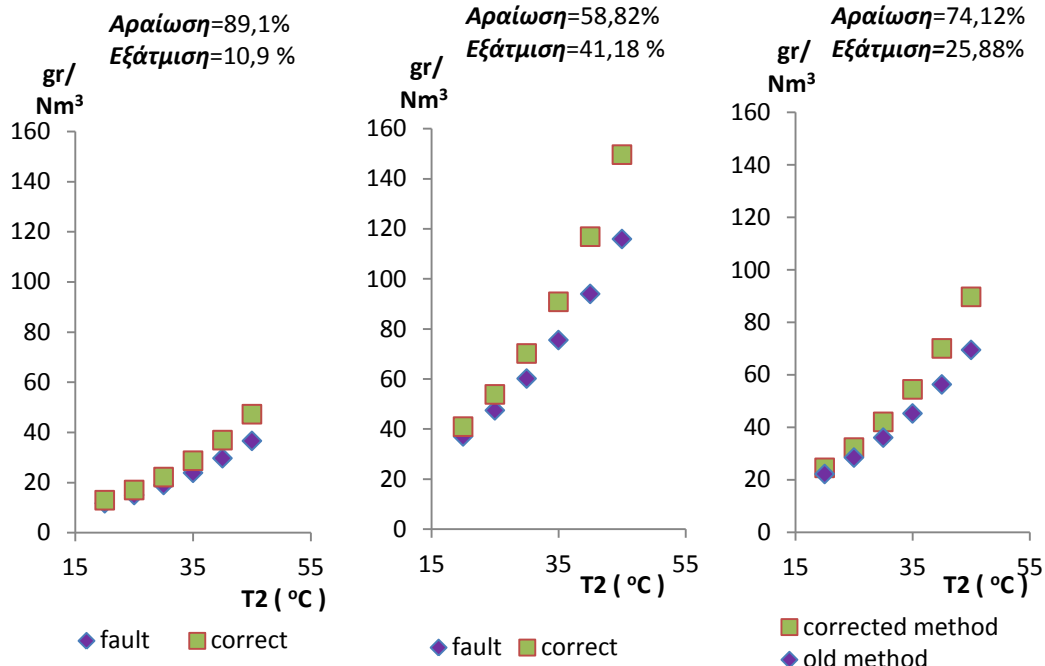


**Π.1.2. Υπολογισθείσες τιμές συγκέντρωσης από εξίσωση Antoine για παροχή του MFC2.**

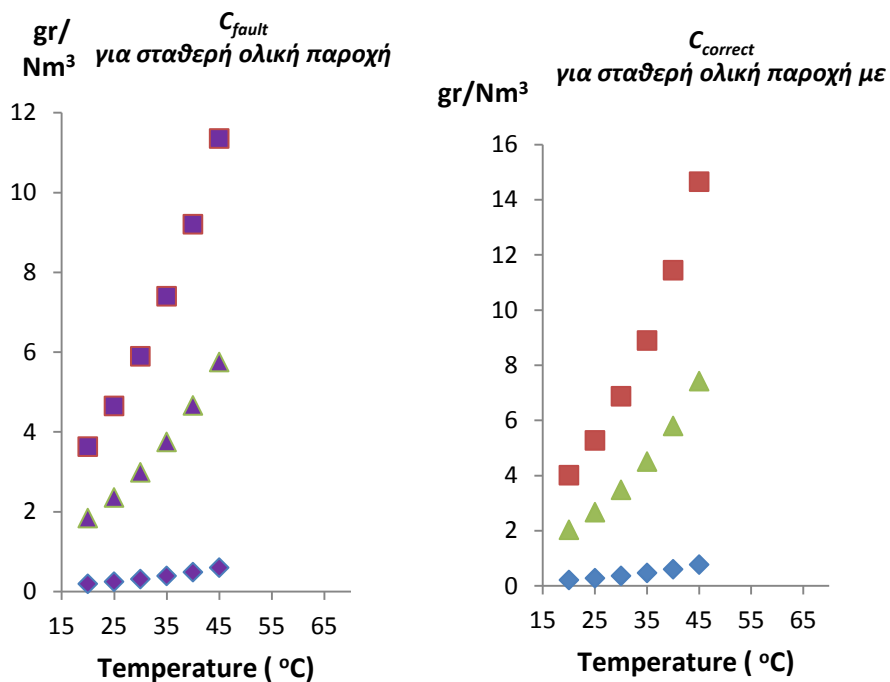
$V_{tot}$ (ml/min)	805	1053	2053	900	1700	2700
$V_1$ (l/min)	,8	1	2,0	0,8	1	2,0
$V_3$ (ml/min)	5	53	53	-	-	-
$V_2$ (ml/min)	-	-	-	100	700	700
T (°C)	$C_{correct}$ (gr/Nm <sup>3</sup> )					
20	0,210618	4,010362	2,031255	12,92578	40,96123	24,55688
25	0,276851	5,271501	2,670024	16,99055	53,84232	32,27988
30	0,360906	6,871997	3,480677	22,1491	70,18954	42,07969
35	0,467118	8,894367	4,505012	28,66739	90,84572	54,46339
40	0,600966	11,44295	5,795873	36,88171	116,8766	70,06926
45	0,769494	14,6519	7,421209	47,22445	149,6522	89,71879
	$C_{fault}$ (gr/Nm <sup>3</sup> )					
20	0,190601	3,629229	1,83821	11,69735	37,0684	22,22307
25	0,244132	4,648506	2,354476	14,98257	47,47913	28,48225
30	0,309487	5,892929	2,984788	18,99347	60,18949	36,08451
35	0,38855	7,398357	3,74728	23,84561	75,5657	45,30278
40	0,483375	9,203905	4,661793	29,66506	94,00729	56,3588
45	0,596185	11,35193	5,749771	36,58834	115,9469	69,51191

**Π.1.3 Προσέγγιση σφάλματος**



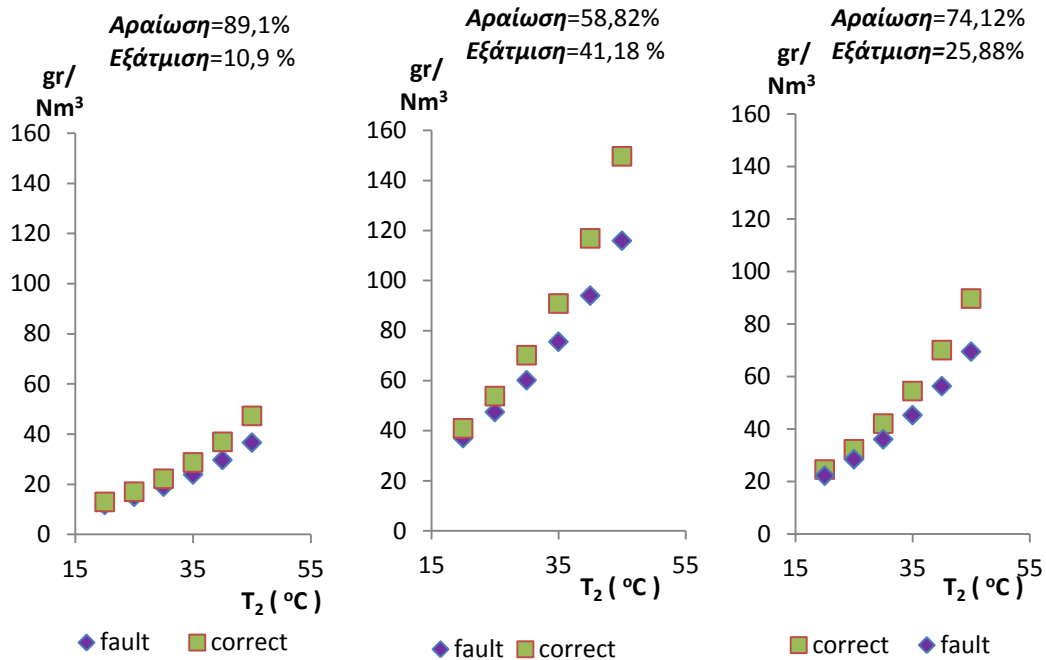
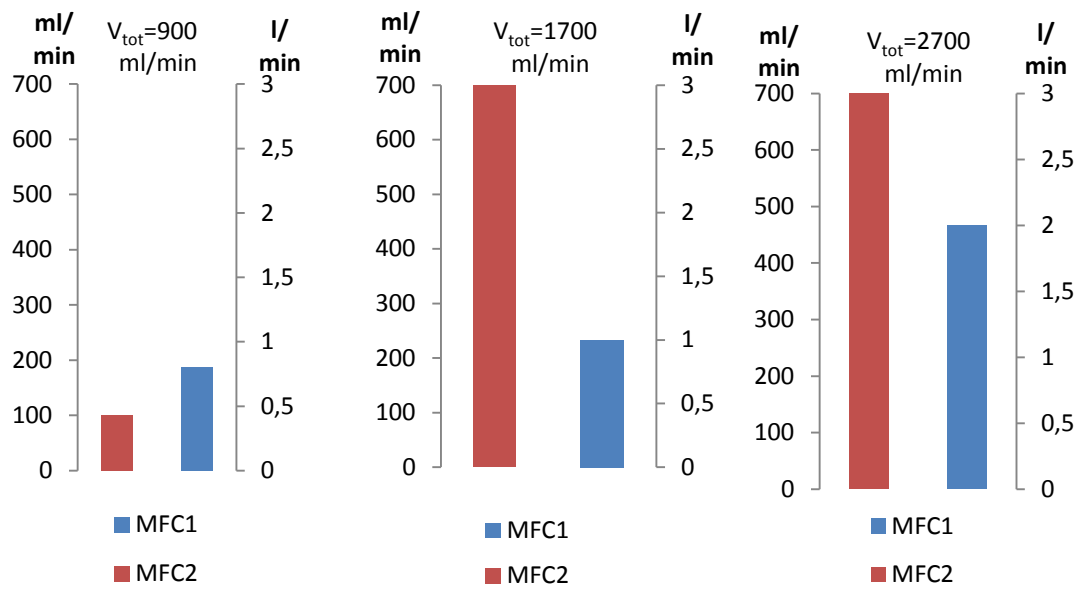


**Διάγραμμα 1.1.1.** Περιοχές συγκέντρωσης συναρτήσει της θερμοκρασίας και της συνολικής παροχής για λειτουργία του MFC3.

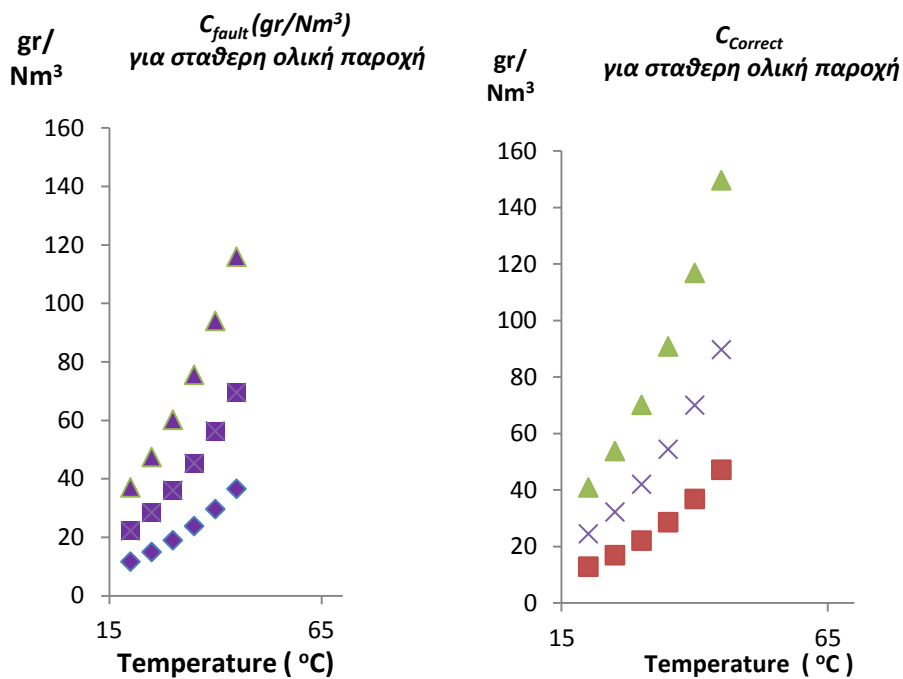


**Διάγραμμα 1.1.2.** Περιοχές συγκέντρωσης συναρτήσει της θερμοκρασίας και της συνολικής παροχής για λειτουργία του MFC<sub>3</sub>.





**Διάγραμμα 1.1.3.** Περιοχές συγκέντρωσης συναρτήσε της θερμοκρασίας για κάθε παροχή λειτουργία του MFC<sub>2</sub>.



**Διάγραμμα 1.1.4.** Περιοχές συγκέντρωσης συναρτήσει της θερμοκρασίας και της συνολικής παροχής για κάθε παροχή και λειτουργία του MFC<sub>2</sub>.

### Π.1.4. Χρόνοι αναγόμωσης για λειτουργία του MFC3

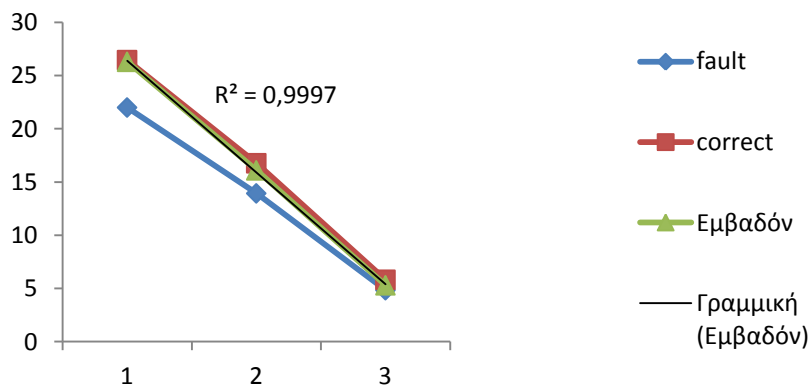
<b>V<sub>1</sub> = 0.8 l/min</b>	<b>V<sub>3</sub> = 0.005 l/min</b>			<b>V<sub>tot,real</sub> = 0,65l/min</b>		
C (gr/Nm <sup>3</sup> ) correct	0,21	0,28	0,36	0,47	0,60	0,77
hours	1208,25	919,2	705,1	544,8	423,5	330,7
C (gr/N m <sup>3</sup> ) fault	0,19	0,24	0,36	0,39	0,48	0,6
hours	1335,1	1042,4	705,0	654,9	526,5	426,8
<b>V<sub>1</sub> = 1l/min</b>	<b>V<sub>3</sub> = 0.053 l/min</b>			<b>V<sub>tot,real</sub> = 0,85l/min</b>		
C (gr/N m <sup>3</sup> ) correct	4,01	5,27	6,87	8,89	11,44	14,65
hours	49,08	37,33	28,64	22,13	17,20	13,43
C (gr/N m <sup>3</sup> ) fault	3,63	4,65	5,89	7,39	9,20	11,35
hours	54,23	42,34	33,40	26,61	21,39	17,34
<b>V<sub>1</sub> = 2l/min</b>	<b>V<sub>3</sub> = 0.05 l/min</b>			<b>V<sub>tot,real</sub> = 1,67 l/min</b>		
C (gr/N m <sup>3</sup> ) correct	2,03	2,67	3,48	4,51	5,80	7,42
hours	49,08	37,33	28,64	22,13	17,20	13,43
C (gr/N m <sup>3</sup> ) fault	1,84	2,35	2,98	3,75	4,66	5,75
hours	54,23	42,34	33,40	26,61	21,39	17,34

Π.1.5. Χρόνοι αναγόμεως για λειτουργία του MFC2

<b>V<sub>1</sub>=0.8 l/min</b>		<b>V<sub>2</sub>=0.1 l/min</b>			<b>V<sub>tot,real</sub> =0,73 l/min</b>	
C (gr/Nm <sup>3</sup> ) correct	12,93	16,99	22,15	28,67	36,88	47,22
hours	17,62	13,41	10,29	7,95	6,18	4,82
C (gr/Nm <sup>3</sup> ) fault	11,69	14,98	18,99	23,85	29,67	36,59
hours	19,48	15,21	11,99	9,55	7,68	6,23
<b>V<sub>1</sub> =1l/min</b>		<b>V<sub>2</sub>=0.7 l/min</b>			<b>V<sub>tot,real</sub> =1,24 l/min</b>	
C (gr/Nm <sup>3</sup> ) correct	40,96	53,84	70,19	90,85	116,88	149,65
hours	3,30	2,51	1,92	1,47	1,15	0,90
C (gr/Nm <sup>3</sup> ) fault	37,07	47,48	60,19	75,57	94,01	115,94
hours	3,64	2,84	2,24	1,79	1,44	1,16
<b>V<sub>1</sub>=2 l/min</b>		<b>V<sub>2</sub>=0.7 l/min</b>			<b>V<sub>tot,real</sub> =2,06l/min</b>	
C (gr/Nm <sup>3</sup> ) correct	24,56	32,28	42,08	54,47	70,07	89,72
hours	3,30	2,51	1,92	1,49	1,15	0,90
C (gr/Nm <sup>3</sup> ) fault	22,22	28,48	36,08	45,30	56,36	69,51
hours	3,64	2,84	2,24	1,79	1,44	1,16

Π.1.6. Καμπύλη βαθμονόμησης

<b>E (mv*sec)</b>	
C <sub>correct</sub> =28,58 gr/Nm <sup>3</sup>	C <sub>fault</sub> =22,09 gr/Nm <sup>3</sup>
26,3	
C <sub>correct</sub> =16,76 gr/Nm <sup>3</sup>	C <sub>fault</sub> =13,94 gr/Nm <sup>3</sup>
16,1	
C <sub>correct</sub> =5,82 gr/Nm <sup>3</sup>	C <sub>fault</sub> =4,84 gr/Nm <sup>3</sup>
5,3	



## Π.2.1. Τιμές χωρικής ταχύτητας για λειτουργία του MFC3

Πυκνότητα άνθρακα (gr/ml)=0,476 GSHV (pellets)						
$V_{tot}$ (ml/min)=805	$V_1$ (L/min)=0,8			$V_3$ (L/min)=0,005		
$M_{ac}$ (gr)	5	10	15	20	25	30
$Q_{ac}$ (ml)	10,50	21,00	31,51	42,02	52,52	63,03
GSV ( $min^{-1}$ )	76,64	38,32	25,55	19,16	15,38	12,77
GSHSV ( $h^{-1}$ )	4598,2	2299,08	1532,7	1149,5	919,63	766,36
Πυκνότητα άνθρακα (gr/ml)=0,485 GSHV (granular)						
$M_{ac}$ (gr)	5	10	15	20	25	30
$Q_{ac}$ (ml)	10,31	20,62	30,93	41,24	51,55	61,86
GSV ( $min^{-1}$ )	78,09	39,04	26,03	19,521	15,62	13,01
GSHSV ( $h^{-1}$ )	4685,1	2342,55	1561,7	1171,3	937,02	780,85
Πυκνότητα άνθρακα (gr/ml)=0,476 GSHV (pellets)						
$V_{tot}$ (ml/min)=1053	$V_1$ (L/min)=1			$V_3$ (L/min)=0,053		
$M_{ac}$ (gr)	5	10	15	20	25	30
$Q_{ac}$ (ml)	10,50	21,01	31,51	42,02	52,52	63,03
GSV ( $min^{-1}$ )	100,25	50,12	33,42	25,06	20,05	16,71
GSHSV ( $h^{-1}$ )	6014,7	3007,37	2004,9	1503,7	1202,95	1002,46
Πυκνότητα άνθρακα (gr/ml)=0,485 GSHV (granular)						
$M_{ac}$ (gr)	5	10	15	20	25	30
$Q_{ac}$ (ml)	10,31	20,62	30,93	41,23	51,55	61,86
GSV ( $min^{-1}$ )	102,14	51,07	34,047	25,54	20,43	17,02
GSHSV ( $h^{-1}$ )	6128,4	3064,23	2042,8	1532,1	1225,70	1021,41
Πυκνότητα άνθρακα (gr/ml)=0,476 GSHV (pellets)						
$V_{tot}$ (ml/min)=2053	$V_1$ (L/min)=2			$V_3$ (L/min)=0,053		
$M_{ac}$ (gr)	5	10	15	20	25	30
$Q_{ac}$ (ml)	10,50	21,00	31,51	42,02	52,52	63,03
GSV ( $min^{-1}$ )	195,44	97,72	65,15	48,86	39,09	32,57
GSHSV ( $h^{-1}$ )	11726,7	5863,3	3908,9	2931,7	2345,35	1954,46
Πυκνότητα άνθρακα (gr/ml)=0,485 GSHV (granular)						
$M_{ac}$ (gr)	5	10	15	20	25	30
$Q_{ac}$ (ml)	10,31	20,62	30,93	41,237	51,55	61,86
GSV ( $min^{-1}$ )	199,14	99,57	66,38	49,79	39,83	33,19
GSHSV ( $h^{-1}$ )	11948,5	5974,23	3982,8	2987,1	2389,6	1991,4

Π.2.2. Τιμές χωρικής ταχύτητας για λειτουργία του MFC2

Πυκνότητα άνθρακα( gr/ml)=0,476 GSHV (pellets)						
$V_{tot}$ (ml/min)=900	$V_1$ (L/min)=0,8			$V_2$ (L/min)=0,1		
$M_{ac}$ (gr)	5	10	15	20	25	30
$Q_{ac}$ (ml)	10,50	21,01	31,51	42,02	52,52	63,03
GSV ( $min^{-1}$ )	85,68	42,84	28,56	21,42	17,136	14,28
GSHSV ( $h^{-1}$ )	5140,8	2570,4	1713,6	1285,2	1028,16	856,8
Πυκνότητα άνθρακα (gr/ml)=0,485 GSHV (granular)						
$M_{ac}$ (gr)	5	10	15	20	25	30
$Q_{ac}$ (ml)	10,31	20,62	30,93	41,24	51,55	61,86
GSV ( $min^{-1}$ )	87,3	43,65	29,1	21,825	17,46	14,55
GSHSV ( $h^{-1}$ )	5238	2619	1746	1309,5	1047,6	873
Πυκνότητα άνθρακα (gr/ml)=0,476 GSHV (pellets)						
$V_{tot}$ (ml/min)=1700	$V_1$ (L/min)=1			$V_2$ (L/min)=0,7		
$M_{ac}$ (gr)	5	10	15	20	25	30
$Q_{ac}$ (ml)	10,50	21,00	31,51	42,02	52,52	63,03
GSV ( $min^{-1}$ )	161,84	80,92	53,95	40,46	32,368	26,97
GSHSV ( $h^{-1}$ )	9710,4	4855,2	3236,8	2427,6	1942,08	1618,4
Πυκνότητα άνθρακα (gr/ml)=0,485 GSHV (granular)						
$M_{ac}$ (gr)	5	10	15	20	25	30
$Q_{ac}$ (ml)	10,31	20,62	30,93	41,24	51,559	61,86
GSV ( $min^{-1}$ )	164,9	82,45	54,97	41,225	32,98	27,48
GSHSV ( $h^{-1}$ )	9894	4947	3298	2473,5	1978,8	1649
Πυκνότητα άνθρακα (gr/ml)=0,476 GSHV (pellets)						
$V_{tot}$ (ml/min)=2700	$V_1$ (L/min)=2			$V_2$ (L/min)=0,7		
$M_{ac}$ (gr)	5	10	15	20	25	30
$Q_{ac}$ (ml)	10,5042	21,00	31,511	42,02	52,52	63,03
GSV ( $min^{-1}$ )	257,04	128,52	85,68	64,26	51,41	42,84
GSHSV ( $h^{-1}$ )	15422,4	7711,2	5140,80	3855,60	3084,48	2570,4
Πυκνότητα άνθρακα (gr/ml)=0,485 GSHV (granular)						
$M_{ac}$ (gr)	5	10	15	20	25	30
$Q_{ac}$ (ml)	10,31	20,62	30,93	41,24	51,55	61,86
GSV ( $min^{-1}$ )	261,9	130,95	87,3	65,475	52,38	43,65
GSHSV ( $h^{-1}$ )	15714	7857	5238	3928,5	3142,80	2619,00













