



Πολυτεχνείο Κρήτης
Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος

Χημικές διεργασίες στην επεξεργασία νερού και υγρών αποβλήτων

Διάλεξη 8



Επικ. Καθηγητής Αλέξανδρος Στεφανάκης

Εργαστήριο Τεχνολογίας και Διαχείρισης Περιβάλλοντος

Σχολή Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης

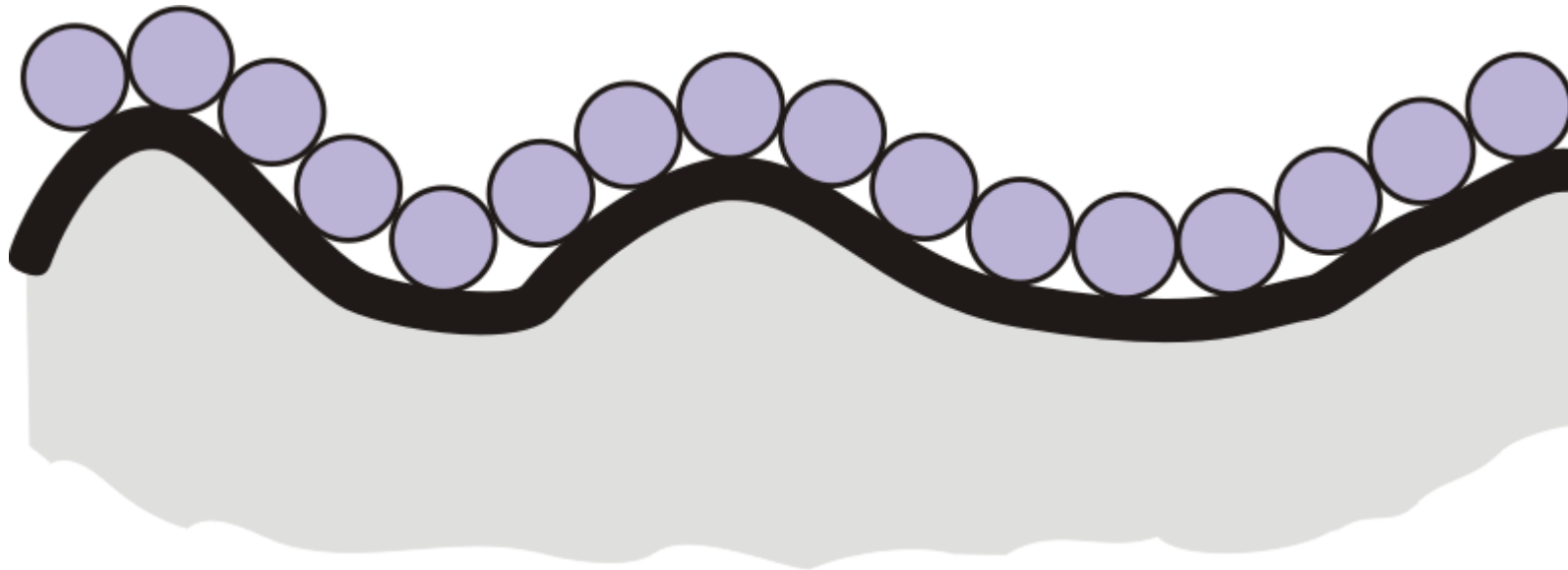
Κτήριο Κ3, Γραφείο Α23, Τηλ: 28210 06121

astefanakis@enveng.tuc.gr

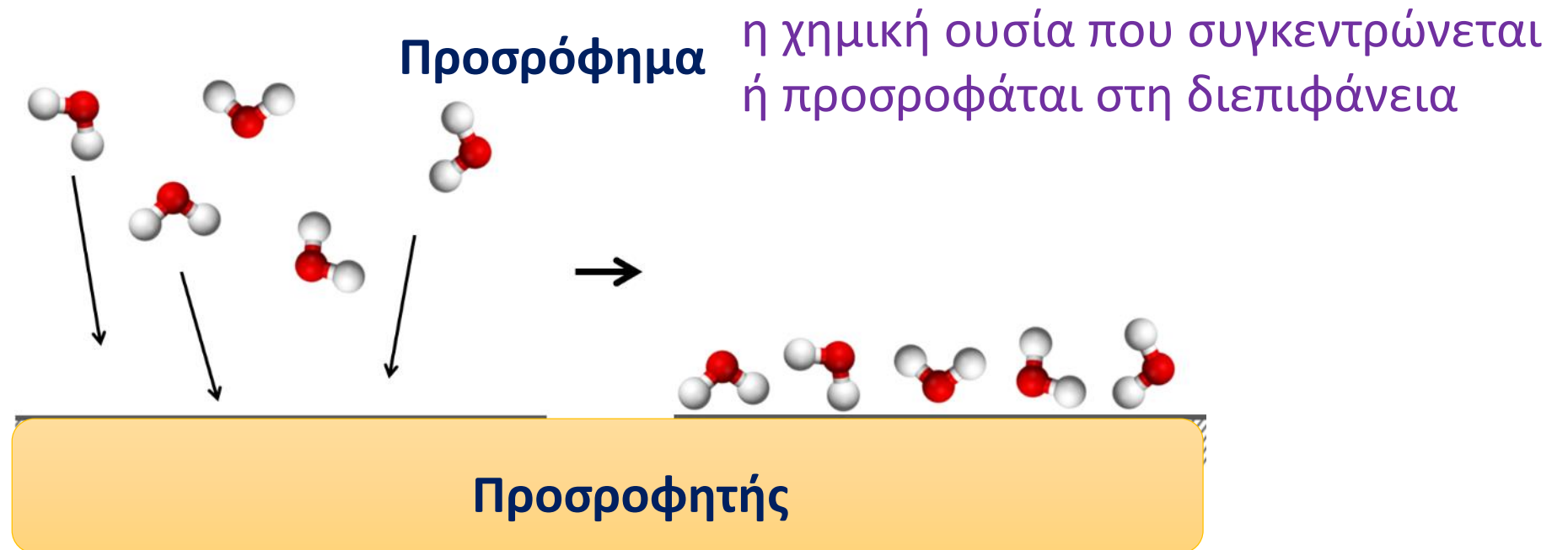
www.leem.tuc.gr

ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ

Adsorption



Η διεργασία μεταφοράς και συσσώρευσης μιας ουσίας από ένα ρευστό (υγρό ή αέριο) στην διεπιφάνεια ενός υγρού-στερεού ή αερίου-στερεού, που έχει ως αποτέλεσμα την απομάκρυνση της ουσίας από το ρευστό μέσο.

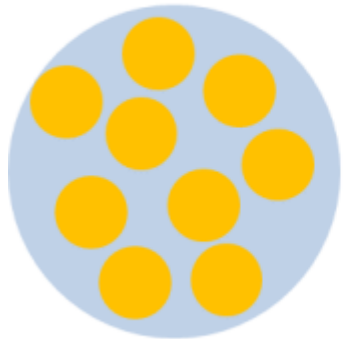


το στερεό στην επιφάνεια του οποίου γίνεται η προσρόφηση (προσροφητικό υλικό)

ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ (adsorption) vs ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ (absorption)

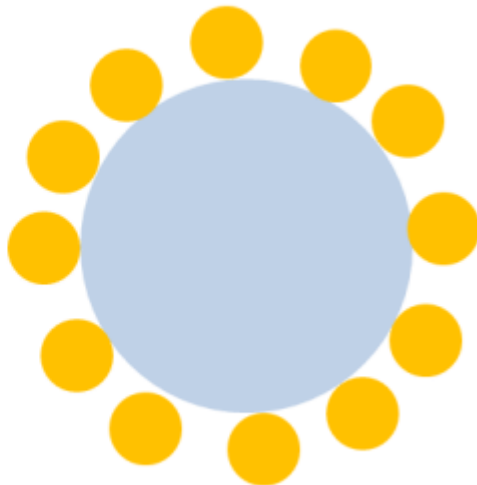
Απορρόφηση: φυσική διεργασία κατά την οποία τα μόρια ή άτομα από μια φάση διεισδύουν σχεδόν ομοιόμορφα (συσσωρεύονται) ανάμεσα στα μόρια μιας άλλης φάσης, για να σχηματίσουν ένα διάλυμα με τη φάση αυτή.

Απορρόφηση

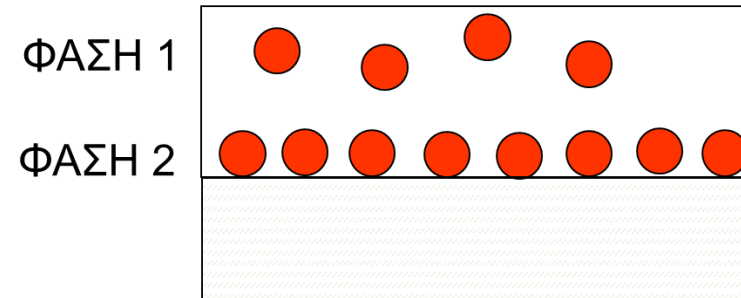


Ουσία
Στερεά φάση

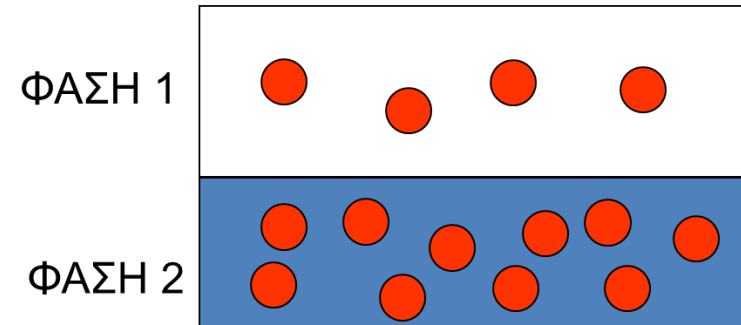
Προσρόφηση



Προσρόφηση



Απορρόφηση



$$P_{gas} = K_H c_{aq}$$

Henry's Law

ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ
(adsorption)

vs

ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ
(absorption)

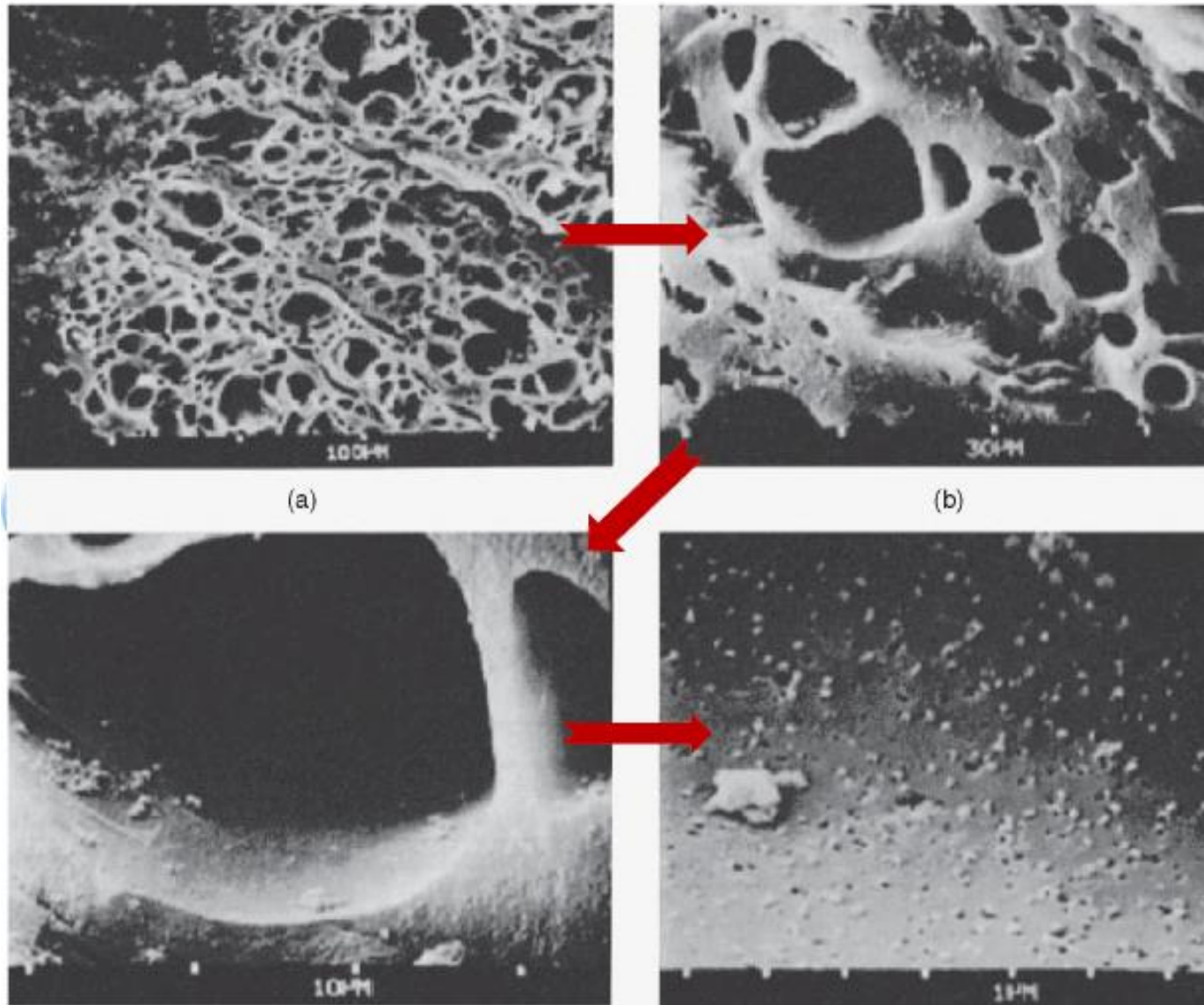


ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ (adsorption) vs ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ (absorption)

ΡΟΦΗΣΗ (sorption)

περιλαμβάνει και τους δύο ορισμούς (προσρόφηση και απορρόφηση), είναι ο γενικός όρος για τη διεργασία κατά την οποία ένα συστατικό κινείται από μια φάση για να συγκεντρωθεί σε μια άλλη.

ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ (adsorption)



ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΣΤΗΝ ΚΑΘΗΜΕΡΙΝΟΤΗΤΑ



Πόσιμο Νερό

- Απομάκρυνση οργανικής ύλης από το πόσιμο νερό (συνθετικές ενώσεις).
- Απομάκρυνση οσμής, γεύσης και/ή χρώματος από το πόσιμο νερό.
- Αποχλωρίωση

Βιομηχανία

- Απομάκρυνση τοξικών ουσιών από υγρά βιομηχανικά απόβλητα.
- Ανάκτηση οργανικών διαλυτών από τα απαέρια (βενζόλιο, αιθανόλη, φρέον, κτλ)

Μάσκες ατομικής προστασίας σε επικίνδυνα βιομηχανικά περιβάλλοντα ή σε περίπτωση χημικού πολέμου.



- Φυσικά Συστήματα (Natural Systems)

Ιζήματα

Εδάφη

- Μηχανικά Συστήματα (Engineered Systems)

Ενεργός άνθρακας

Οξειδία μετάλλων (σίδηρος και αλούμινα ως κροκιδωτικά)

Ρητίνες ιοντοανταλλαγής

Βιοστερεά

- Συνθετικές ρητίνες οργανικών πολυμερών
- Ζεόλιθοι (Μοριακά κόσκινα)
- Ενεργοποιημένη αλουμίνα/αργίλιο (ή και βωξίτης)
- Ενεργός άνθρακας (activated carbon)

Ο ενεργός άνθρακας αποτελεί τον σημαντικότερο προσροφητή με εφαρμογές σε θέματα περιβαλλοντικής μηχανικής.



Ιδιότητες **Ενεργού Άνθρακα**

Πυκνότητα	22-34 lb/ft ³
Θερμοχωρητικότητα	0.27-0.36 BTU/lb°F
Όγκος πορώδους	0.56-1.20 cm ³ /g
Ειδική επιφάνεια	600-1600 m ² /g
Μέση διάμετρος πόρων	15-25 Å
Θερμοκρασία αναγέννησης (με ατμό)	100-140°C
Μέγιστη επιτρεπτή θερμοκρασία	150°C

Ιδιότητες **Ενεργοποιημένης αλουμίνας**

Πυκνότητα	38-42 lb/ft ³
Κόκκοι	
Πελλετ	54-58 lb/ft ³
Θερμοχωρητικότητα	0.21-0.25 BTU/lb°F
Όγκος πορώδους	0.29-0.37 cm ³ /g
Ειδική επιφάνεια	210-360 m ² /g
Μέση διάμετρος πόρων	18-48 Å
Θερμοκρασία αναγέννησης (με ατμό)	200-250°C
Μέγιστη επιτρεπτή θερμοκρασία	500°C

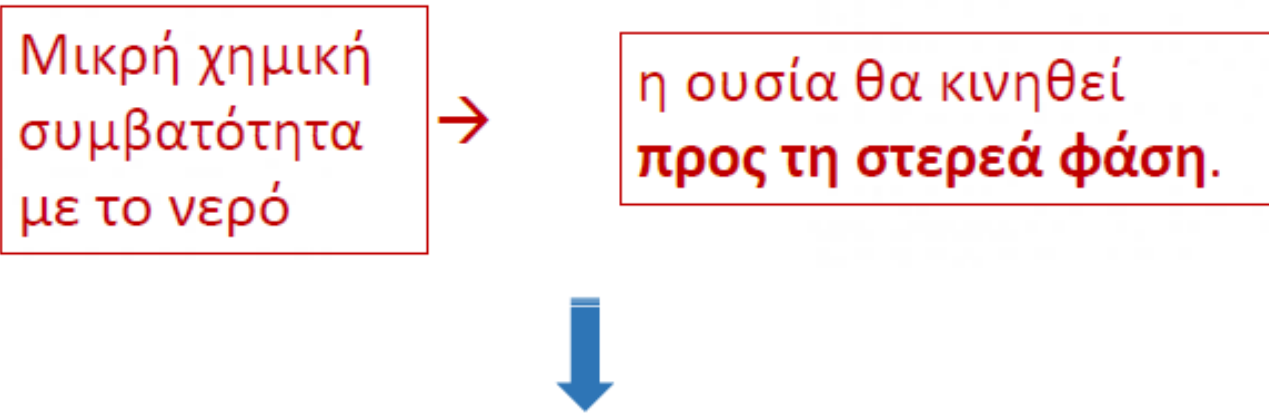
Ιδιότητες **Μοριακών Κόσκινων**

	Άνυδρο αργιλιοπυριτικό νάτριο	Άνυδρο αργιλοπυριτικό ασβέστιο	Άνυδρο αργιλοπυριτικό
Τύπος	4A	5A	13X
Πυκνότητα (lb/ft ³)	44	44	38
Θερμοχωρητικότητα (BTU/lb°F)	0.19	0.19	-
Διάμετρος πόρων (Å)	4	5	13
Θερμοκρασία αναγέννησης(°C)	200-300	200-300	200-300
Μέγιστη επιτρεπτή θερμοκρασία (°C)	600	600	600

ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗΝ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ ΕΝΟΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΗ

- **Ειδική επιφάνεια** (surface area): η εσωτερική επιφάνεια (δηλαδή η επιφάνεια των τοιχωμάτων των πόρων) ανά μονάδα μάζας ή όγκου
- **Μέγεθος και κατανομή των πόρων** του προσροφητή
Τα προσροφητικά που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία και στα εργαστήρια διαθέτουν ειδικές επιφάνειες 300-1000 m²/g, που οφείλονται όχι τόσο στην εξωτερική όσο στην εσωτερική επιφάνεια των πόρων που υπάρχουν σε αυτά.
- **Πολικότητα** (polarity) προσροφημάτων

Η χημική συνάφεια μιας ουσίας με το νερό είναι πολύ σημαντικός παράγοντας για την προσρόφησή της στην διεπιφάνεια υγρού στερεού.

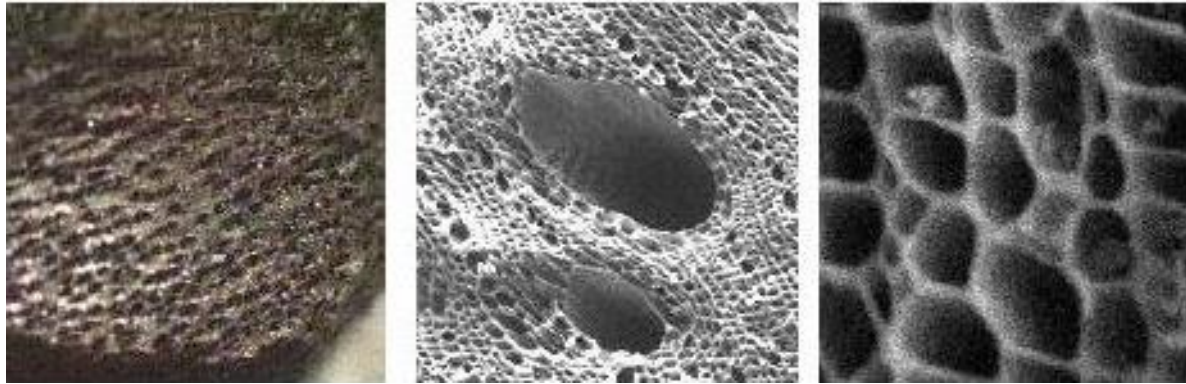


Οι υδρόφοβες ουσίες (μη πολικές) προσροφώνται ευκολότερα, σε αντίθεση με τις υδρόφιλες που προσροφώνται δυσκολότερα.

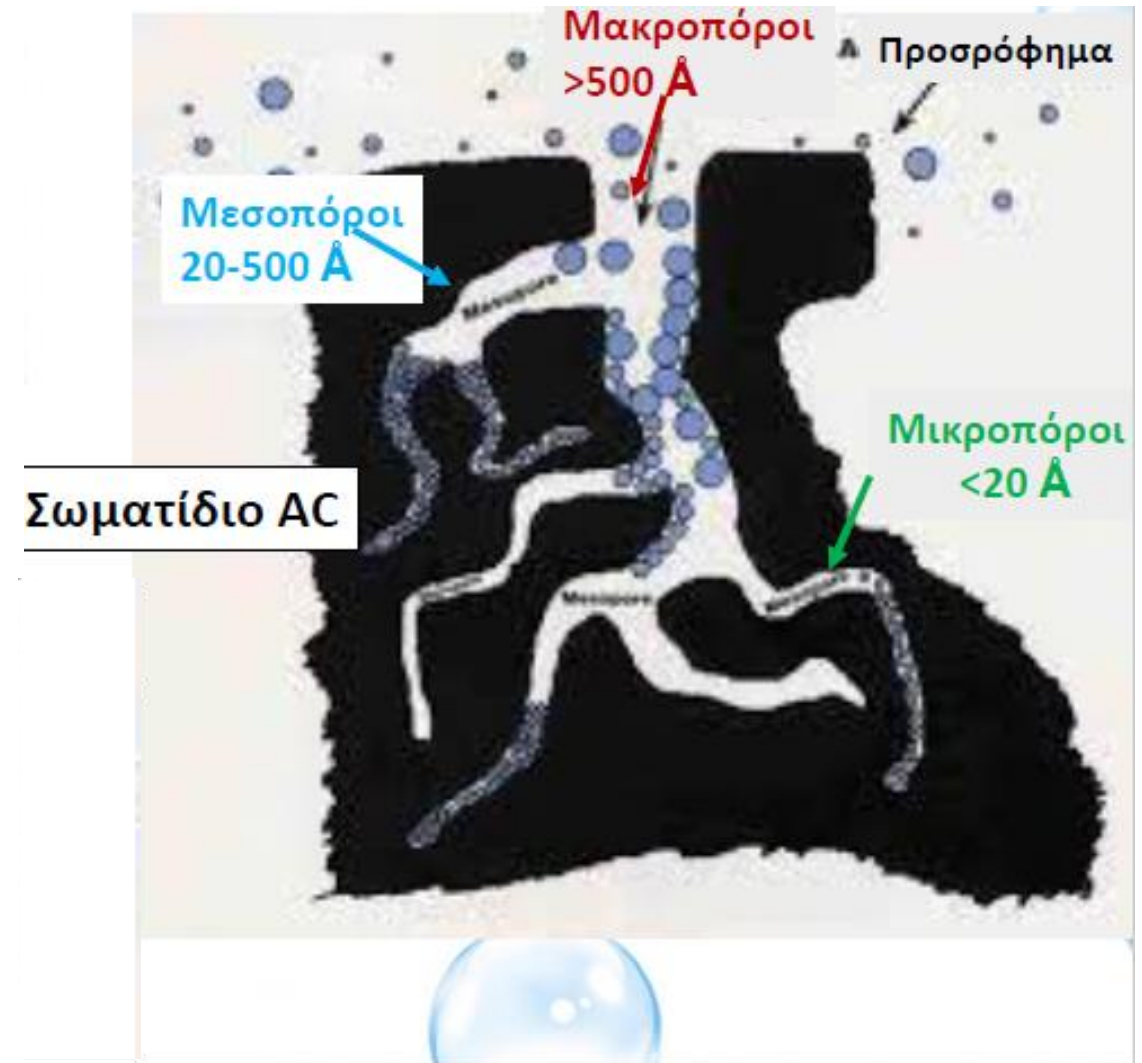
- Το πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο προσροφητικό υλικό
- Παράγεται από πολλά ανθρακούχα υλικά (τσόφλι καρύδας, οστά, ξύλο, κάρβουνο...) λιγνιτικής προέλευσης.
- «**Ενεργοποίηση**»: η διεργασία με την οποία παράγεται η πορώδης δομή αύξηση της επιφάνειας, ουσιαστική για την αποτελεσματική προσρόφηση. Αρχικά: «εξανθράκωση» (πυρόλυση - θέρμανση απουσία οξυγόνου) και εν συνεχεία εκτίθεται σε οξειδωτική ατμόσφαιρα (600- 1200°C) οπότε σχηματίζεται η πορώδης δομή.
- Προσελκύει τα μη-πολικά μόρια (π.χ. υδρογονάνθρακες, διαλύτες, οσμές)
- Τυπικές ειδικές επιφάνειες: 600 - 1600 m²/g [πόροι: 4-30 Å]



ΕΝΕΡΓΟΣ ΑΝΘΡΑΚΑΣ: ΠΟΡΩΔΗΣ ΔΟΜΗ



Τύπος	Εύρος πόρου (w)
Μικρο-πόροι	$w < 2 \text{ nm}$
Μεσο-πόροι	$2 \text{ nm} < w < 50 \text{ nm}$
Μακρο-πόροι	$w > 50 \text{ nm}$

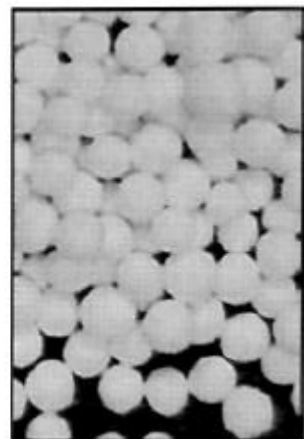


- Οι πόροι κοινών προσροφητικών υλικών όπως της αλουμίνας Al_2O_3 , της σίλικας SiO_2 και του ενεργού άνθρακα C, έχουν τυχαία διευθέτηση στον χώρο και προκύπτουν από μόρια H_2O , ή πτητικά οργανικά συστατικά στην περίπτωση του άνθρακα, τα οποία υπήρχαν στην ένυδρη αρχική δομή και τα οποία απομακρύνθηκαν με θέρμανση.
- Υπάρχουν όμως υλικά με κανονική διευθέτηση των πόρων (κρυσταλλική δομή) στον χώρο, όπως οι μικροπορώδεις ζεόλιθοι

ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΠΟΡΩΔΩΝ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Προσροφητικό	Ειδική επιφάνεια S_p (m ² /g)	Μέση ακτίνα r_p (nm)	Είδος πορώδους
Ενεργός άνθρακας	500-3000	1-2	Τυχαίο μικρο-& μέσο-πορώδες
Σίλικά SiO ₂	200-600	1.5-10	Τυχαίο μικρο-& μέσο-πορώδες
Αλουμίνα Al ₂ O ₃	150-300	4- 5	Τυχαίο μικρο-& μέσο-πορώδες
Ζεόλιθοι	500-1000	0.5-1.5	Κανονικό μικροπορώδες

- Παρασκευάζεται με θερμική ενεργοποίηση αλουμίνας ή βωξίτη (σε αδρανή ατμόσφαιρα)
- Κυρίως για ξήρανση αερίων
- Μέγεθος κόκκων 3-8 mm
- Ειδική επιφάνεια $\sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$
- Αναγέννηση με θέρμανση σε θερμοκρασία 180-320°C
- **Εφαρμογές:** ξήρανση, απομάκρυνση οξέων, προσρόφηση υδρογονανθράκων κλπ



Ιδιότητες Ενεργής Αλουμίνας	
Density in bulk	
Granules	38–42 lb/ft ³
Pellets	54–58 lb/ft ³
Specific heat	0.21–0.25 Btu/lb-°F
Pore volume	0.29–0.37 cm ³ /g
Surface area	210–360 m ² /g
Average pore diameter	18–48 Å
Regeneration temperature	200–250°C
Stable up to	500°C

ΖΕΟΛΙΘΟΙ (ΜΟΡΙΑΚΑ ΚΟΣΚΙΝΑ)

- Σε αντίθεση με τους άλλους προσροφητές, έχουν κρυσταλλική δομή
- Ομοιόμορφοι πόροι για τον επιλεκτικό διαχωρισμό ουσιών ανάλογα με το μέγεθος και το σχήμα.
- Κυρίως για αφαίρεση υγρασίας



Substance to Be Removed	Adsorbent			
	Activated Carbon	Activated Alumna	Silica Gel	Molecular Sieves
Odors	X			
Oil	X	X	X	X
Hydrocarbons	X	X	X	
Fluorocarbons	X		X	
Chlorinated hydrocarbons	X		X	
Organic sulfur Compounds	X	X		X
Solvents	X			
Moisture	X	X	X	

Η προσρόφηση είναι μία διαδικασία τριών διαδοχικών σταδίων:

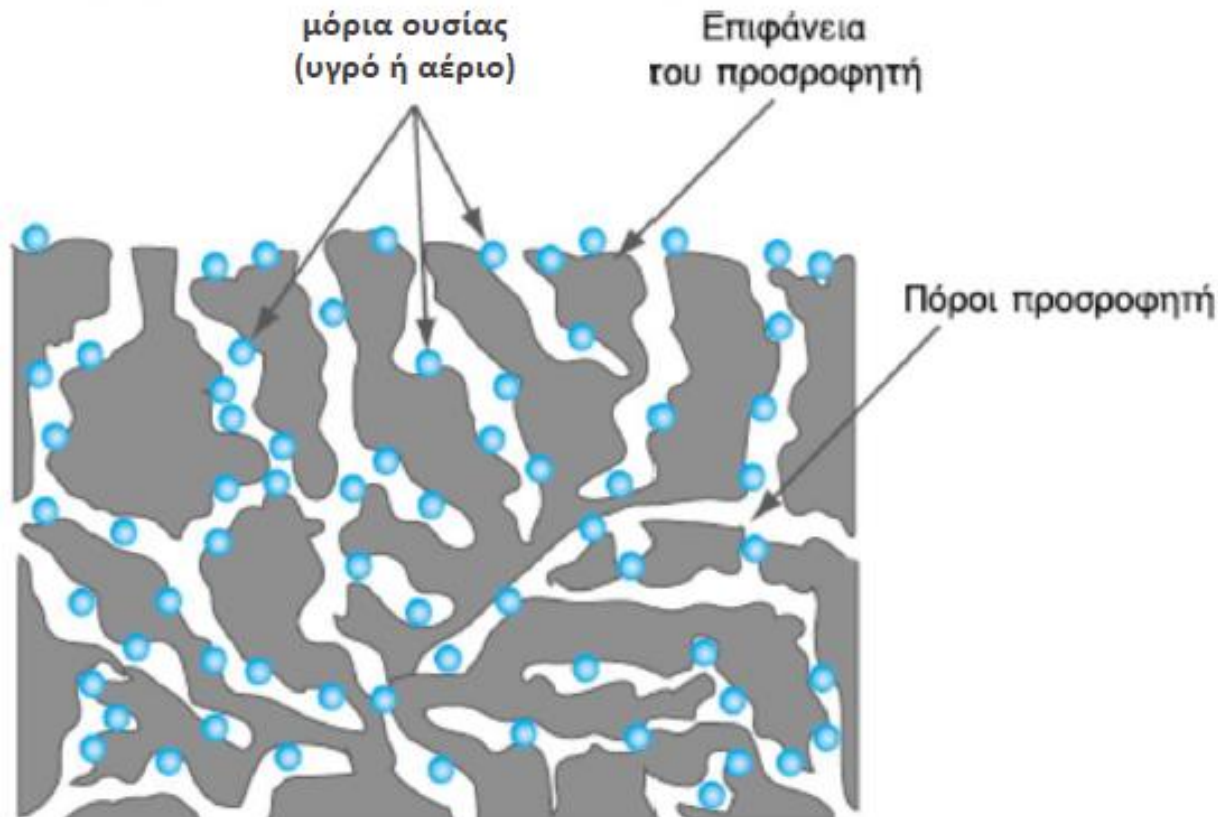
1. **Διάχυση** της διαλυμένης ουσίας από τη μάζα του ρευστού στη διεπιφάνεια ρευστού στερεού.

Ο ρυθμός διάχυσης της ουσίας καθορίζεται τόσο από τις ιδιότητες της ουσίας, όσο και από τη ρευστοδυναμική κατάσταση του ρευστού (π.χ. ανάδευση του ρευστού θα επιταχύνει το ρυθμό μεταφοράς μάζας)

2. **Διάχυση (εσωτερική) της ουσίας** από την επιφάνεια του στερεού στους πόρους του στερεού.

Ο ρυθμός διάχυσης της ουσίας στην εσωτερική πορώδη δομή είναι ανεξάρτητος της ρευστοδυναμικής κατάστασης του ρευστού

3. Προσρόφηση της ουσίας στην επιφάνεια του στερεού.



Το προσρόφημα (ουσία) κατακρατείται στην επιφάνεια του προσροφητή με αλληλεπιδράσεις φυσικές (φυσική προσρόφηση) ή χημικές (χημική προσρόφηση).

Η προσρόφηση μορίων μπορεί να παριστάνεται με μια χημική αντίδραση:



A: προσρόφημα

B: προσροφητής

AB: ένωση προσρόφησης

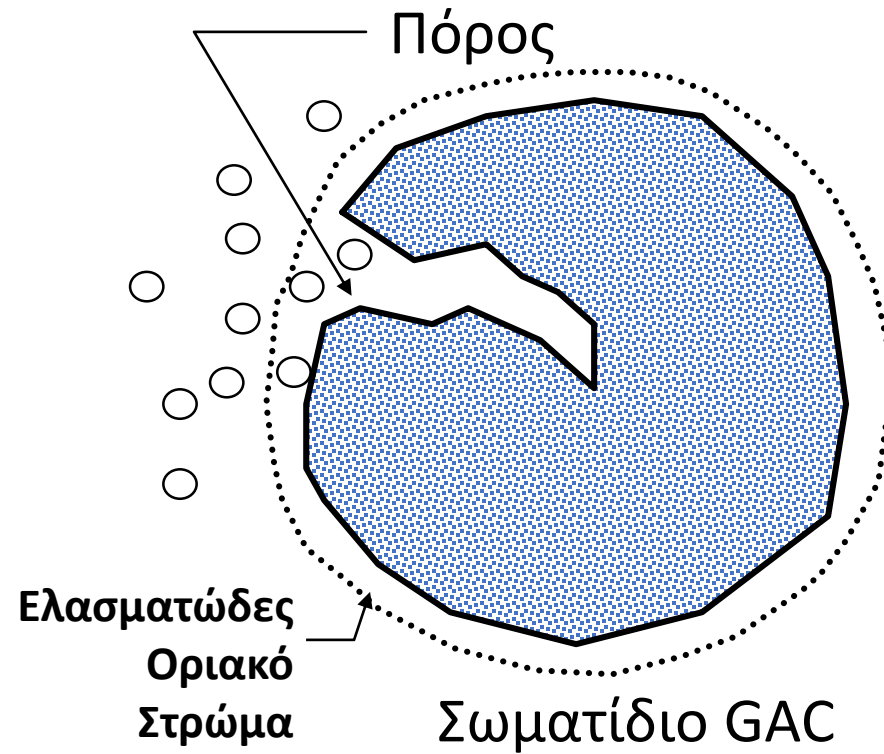
Τα προσροφημένα μόρια συγκρατούνται στην επιφάνεια του προσροφητή με διάφορες χημικές δυνάμεις, πχ δεσμός υδρογόνου, αλληλεπιδράσεις διπόλων και δυνάμεις van der Waals.

ΦΥΣΙΚΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ (προσρόφηση van der Waals)

- ασθενής δεσμός του μορίου του αερίου με το στερεό – οι δυνάμεις ηλεκτροστατικές (δυνάμεις van der Waals)
- τα προσροφούμενα μόρια κινούνται ελεύθερα στην επιφάνεια προσρόφησης και δεν έχουν συγκεκριμένο σημείο συγκράτησης
- αντιστρεπτή διεργασία (με θέρμανση ή μείωση της πίεσης)
- εξώθερμη – απελευθέρωση θερμότητας ($\sim 0,1 \text{ kcal/mol}$)

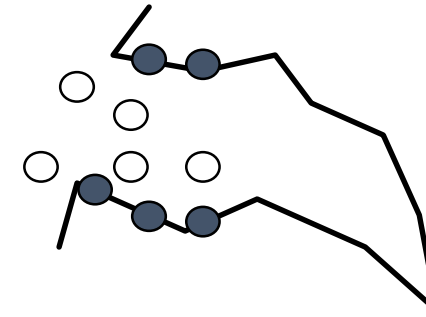
ΧΗΜΙΚΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ (χημειορρόφηση)

- προσρόφημα αντιδρά χημικά με την επιφάνεια προσρόφησης (υπάρχει χημικός δεσμός)
- μη αντιστρεπτή διεργασία
- ισχυρά εξώθερμη διεργασία ($\sim 10 \text{ kcal/mol}$)

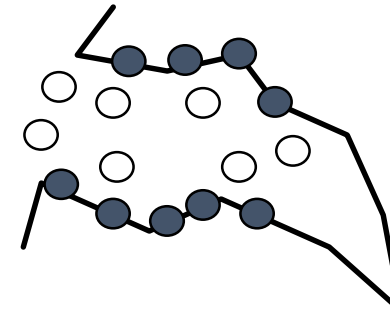


- Προσροφημένο μόριο
- Διαχυμένο μόριο

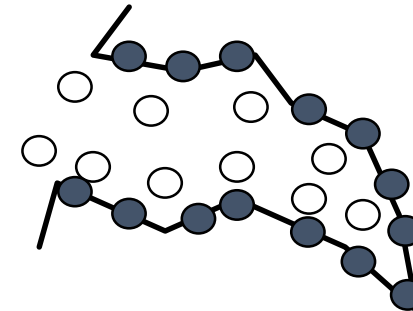
Αρχή



Αργότερα



Ισορροπία



- Κατά την προσρόφηση διαλυμένων ουσιών σε μια επιφάνεια, η συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας πάνω στην επιφάνεια **αυξάνει** μέχρι μια τιμή
- Περαιτέρω προσρόφηση μορίων συνεπάγεται αποδέσμευση ήδη προσροφημένων μορίων.
- Επιτυγχάνεται δηλαδή μια **δυναμική ισορροπία** μεταξύ της συγκέντρωσης της ουσίας στο διάλυμα (ρευστό) και της συγκέντρωσής της στην επιφάνεια του προσροφητή
- Μετά την επίτευξη της ισορροπίας, η προσροφούμενη ουσία κατανέμεται ανάμεσα στην υδατική φάση και την επιφάνεια της στερεής φάσης.
- Η μαθηματική σχέση κατανομής της συγκέντρωσης της προσροφούμενης ουσίας ανάμεσα στην υδατική και στη στερεά φάση σε συνθήκες σταθερής θερμοκρασίας, ονομάζεται **ισόθερμη προσρόφησης** (adsorption isotherm)

Ισορροπία προσρόφησης: αν ο προσροφητής και η ουσία είναι σε επαφή για επαρκές χρονικό διάστημα, θα επέλθει μια ισορροπία μεταξύ της ποσότητας της ουσίας που έχει προσροφηθεί και της ποσότητας της ουσίας στο διάλυμα.

Αυτή η σχέση ισορροπίας εκφράζεται με μια ισόθερμο.

Ισόθερμος προσρόφησης: Η μάζα του προσροφητικού μέσου ανά μονάδα μάζας προσροφώμενης ουσίας σε ισορροπία σε μια δοσμένη θερμοκρασία

1) **Ισόθερμη Langmuir**

2) **Ισόθερμη BET (Brunauer, Emmet, Teller)**

3) **Ισόθερμη Freundlich**

Υπολογισμός προσροφημένης ύλης από ένα ισοζύγιο μάζας

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m}$$

q_e = μάζα προσροφημένης ουσίας (στην ισορροπία) ανά μάζα προσροφητικού μέσου, mg ουσίας/g προσροφητή

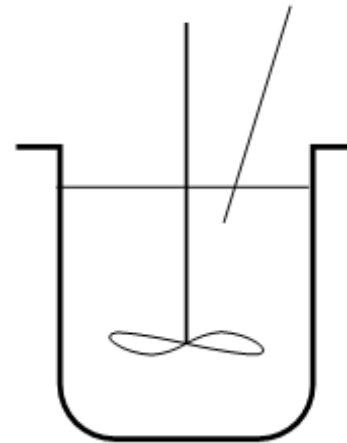
C_o = αρχική συγκέντρωση ουσίας, mg/L

C_e = συγκέντρωση ισορροπίας στο διάλυμα όταν η ποσότητα που έχει προσροφηθεί είναι ίση με q_e , mg/L

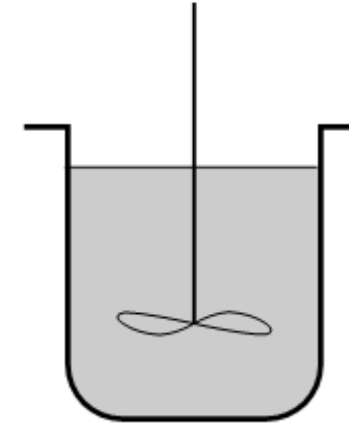
V = όγκος υγρού στον αντιδραστήρα, L

m = μάζα προσροφητή, g

Αρχική συγκέντρωση της προσροφώμενης ουσίας, C_o

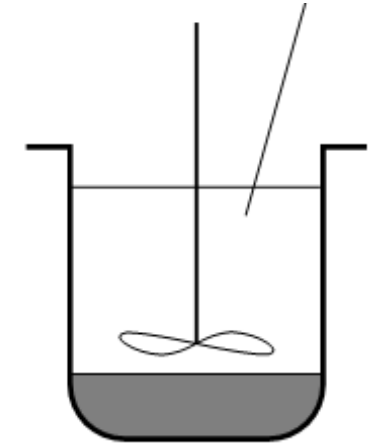


Αρχική συνθήκη πριν την προσθήκη του ενεργού άνθρακα
Όγκος αντιδραστήρα = V



Συνθήκη μετά την προσθήκη του ενεργού άνθρακα.
Μάζα προσροφητικού μέσου που προστέθηκε = m

Συγκέντρωση ισορροπίας της προσροφώμενης ουσίας, C_e



Συνθήκη ισορροπίας μετά την καθίζηση του ενεργού άνθρακα

- Για προσρόφηση από αραιά διαλύματα και για μία μόνο προσροφούμενη ουσία στην κατάσταση ισορροπίας, η ισόθερμη Langmuir δίνεται από τη σχέση:

$$q_e = \frac{QbC_e}{1 + bC_e}$$

q_e : συγκέντρωση του προσροφήματος στην **επιφάνεια του προσροφητή** μετά την επίτευξη της ισορροπίας, mg/g

C_e : συγκέντρωση του προσρορήματος στο **διάλυμα** μετά την επίτευξη της ισορροπίας, mg/L

Q : παράμετρος της ισοθέρμου, mg/g. Αντιστοιχεί στη **μέγιστη** επιφανειακή συγκέντρωση του προσροφήματος ($q_{\max}$).

b : παράμετρος της ισοθέρμου, που σχετίζεται με την ενέργεια της προσρόφησης ή εκφράζει τη συνάφεια μεταξύ της προσροφούμενης ουσίας και του προσροφητικού μέσου, L/mg

ΙΣΟΘΕΡΜΗ LANGMUIR

Για πολύ υψηλές τιμές C_e , ισχύει: $bC_e \gg 1$

Οπότε η εξίσωση της ισόθερμης γίνεται:

$$q_e = \frac{QbC_e}{bC_e} \cong Q$$

Q: η συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας όταν λαμβάνει χώρα πλήρη κάλυψη της επιφάνειας του προσροφητή.

Για πολύ χαμηλές τιμές C_e , ισχύει: $bC_e \ll 1$

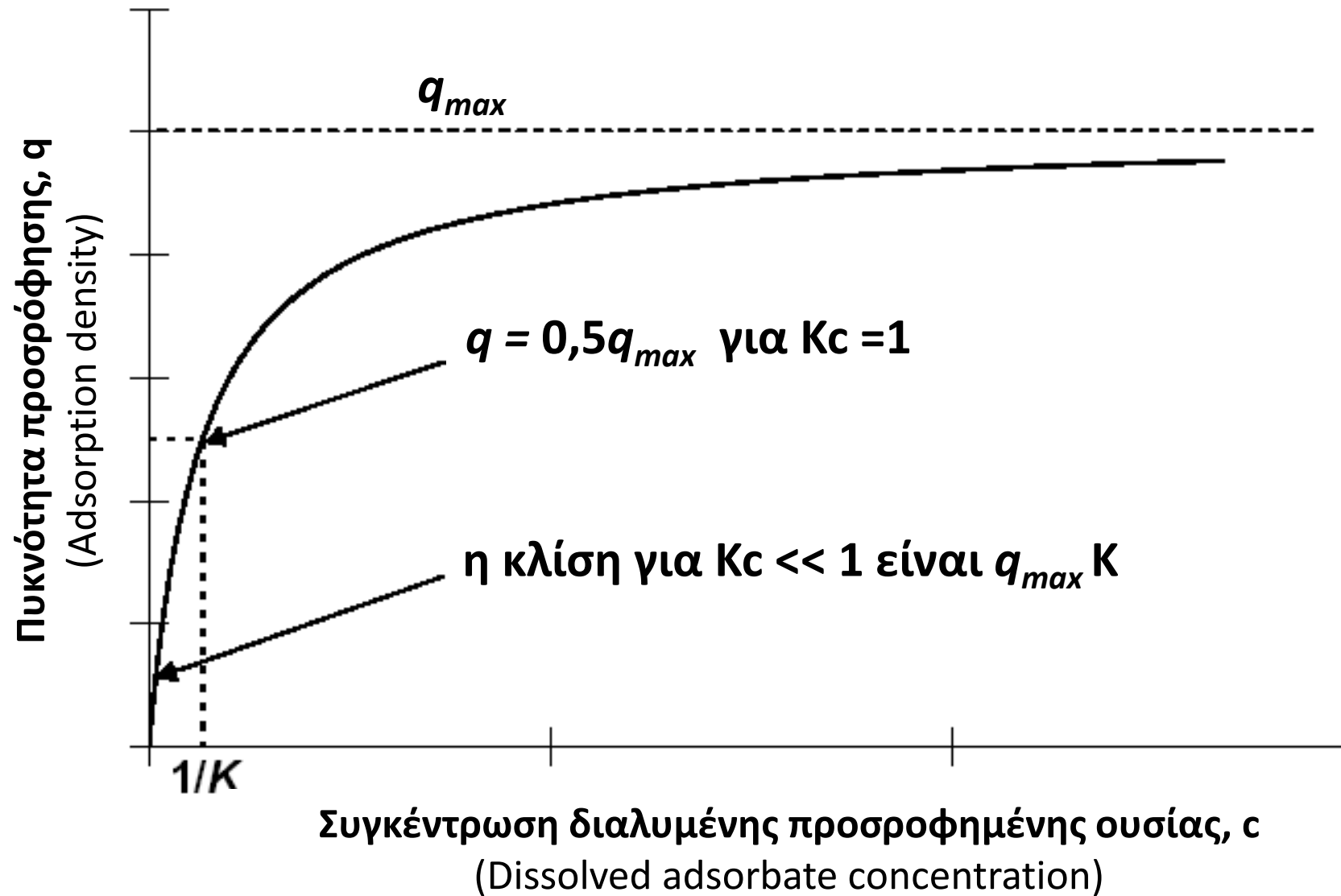
Οπότε η εξίσωση της ισόθερμης γίνεται:

$$q_e \cong \underbrace{Qb}_{K_c} C_e$$

Γραμμική ισόθερμος προσρόφησης

K_c : συντελεστής κατανομής του προσροφήματος
μεταξύ της υδατικής και της στερεής φάσης

ΣΧΗΜΑ ΙΣΟΘΕΡΜΟΥ LANGMUIR

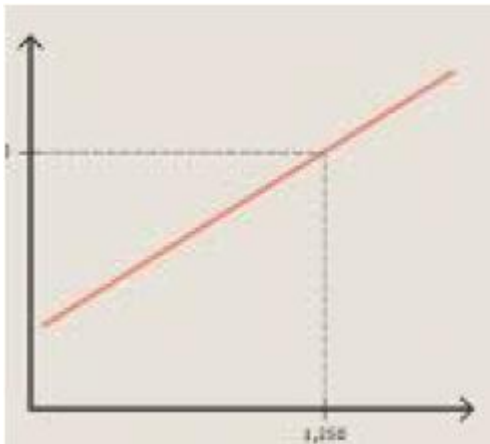


Παραδοχές:

- 1) Υπάρχει **σταθερός αριθμός** θέσεων προσρόφησης στην επιφάνεια του προσροφητή (adsorption sites).
- 2) Σε κατάσταση ισορροπίας σχηματίζεται **μία μόνο στοιβάδα** προσροφήματος στον προσροφητή (ένα μόριο/ión προσροφήματος ανά θέση προσρόφησης).
- 3) Η επιφάνεια του προσροφητή είναι **ομοιογενής** και οι θέσεις προσρόφησης είναι ενεργειακά ισοδύναμες (η θερμότητα προσρόφησης ΔH είναι σταθερή για όλα τα σημεία προσρόφησης).
- 4) Τα προσροφημένα μόρια **δεν** αλληλεπιδρούν

Η εξίσωση της ισόθερμης Langmuir μπορεί να μετασχηματισθεί ως εξής:

$$q_e = \frac{QbC_e}{1 + bC_e} \Leftrightarrow \frac{1}{q_e} = \frac{1 + bC_e}{QbC_e} \Leftrightarrow \frac{1}{q_e} = \frac{1}{QbC_e} + \frac{1}{Q} \Leftrightarrow \boxed{\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Qb} + \frac{1}{Q}C_e}$$



Η γραφική παράσταση της εξίσωσης αυτής είναι ευθεία γραμμή, $y = \alpha x + \beta$, όπου $y = C_e/q_e$, $x = C_e$, $\alpha = 1/Q$ και $\beta = 1/(Qb)$.

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ

Εργαστηριακά πειράματα προσρόφησης φαινόλης με αρχική συγκέντρωση 50 mg/L σε διάφορες ποσότητες ενεργού άνθρακα έδωσαν τα παρακάτω αποτελέσματα.

1. Να προσδιορίσετε την εξίσωση Langmuir
2. Επίσης, αν θέλουμε να επεξεργαστούμε τα υγρά απόβλητα με συγκέντρωση φαινόλης 50 mg/L, πόση ποσότητα (δόση) ενεργού άνθρακα πρέπει να προσθέσουμε, ώστε η τελική συγκέντρωση να είναι 0,5 mg/L

Ποσότητα Ενεργού Άνθρακα, g/L	Συγκέντρωση φαινόλης μετά την ισορροπία, mg/L
0,5	6,0
0,64	1,0
1,0	0,25
2,0	0,08

1. Κατασκευάζουμε το διάγραμμα C_e/q_e ως συνάρτηση του C_e :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Qb} + \frac{1}{Q} C_e$$

Το q_e δίνεται από τη σχέση:

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m}$$

ΙΣΟΖΥΓΙΟ ΜΑΖΑΣ

C_0 : η αρχική συγκέντρωση της ουσίας

m : η ποσότητα του ενεργού άνθρακα.

Ποσότητα Ενεργού Άνθρακα, g/L	Συγκέντρωση φαινόλης μετά την ισορροπία, mg/L
0,5	6,0
0,64	1,0
1,0	0,25
2,0	0,08

Στη συνέχεια προκύπτει ο παρακάτω πίνακας τιμών:

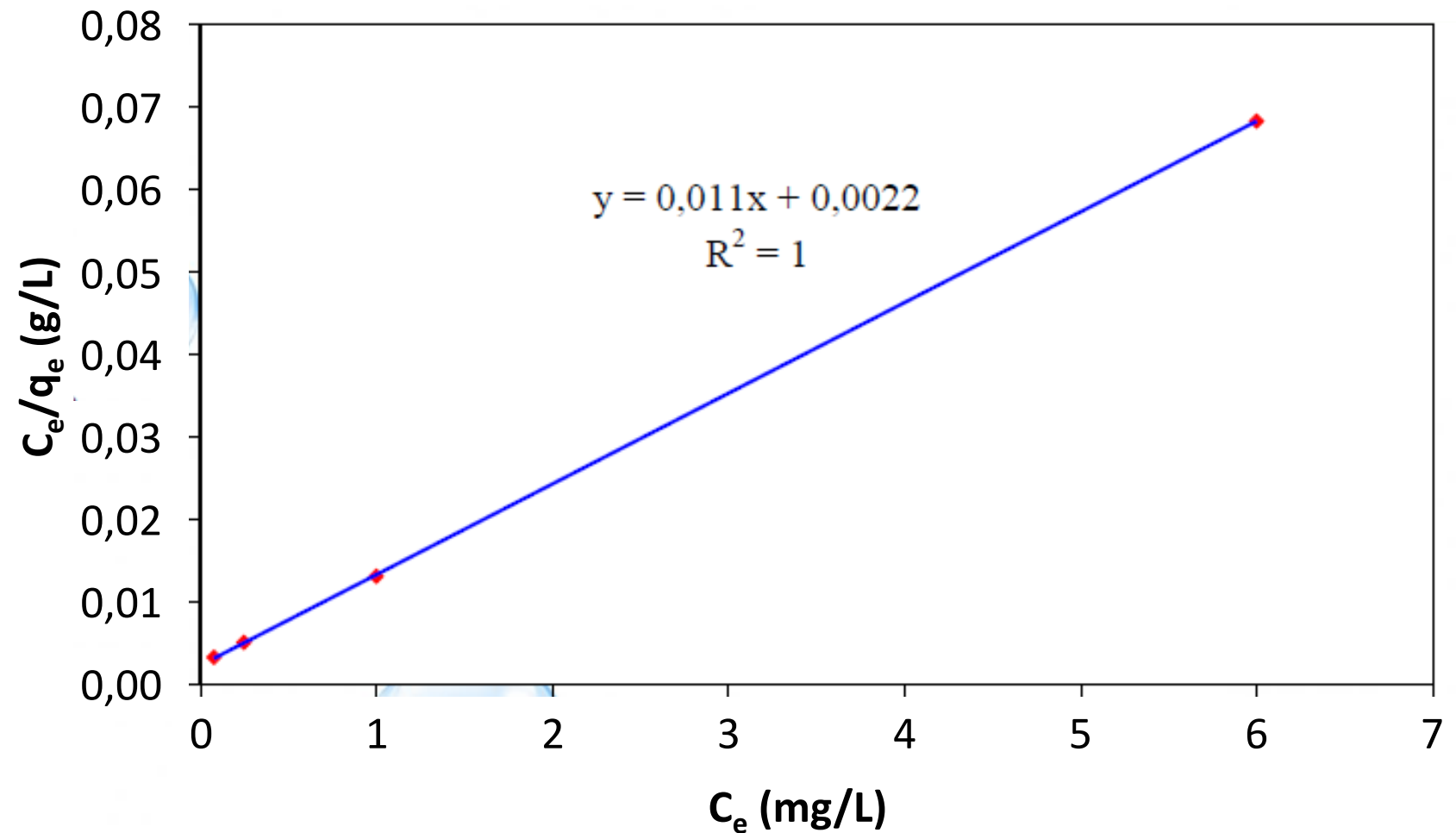
$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Qb} + \frac{1}{Q} C_e$$

C ₀ , mg/L	m, g/L	C _e , mg/L	q _e , mg/g	C _e /q _e , g/L
50	0,5	6	88,00	0,0682
50	0,64	1	76,56	0,0131
50	1	0,25	49,75	0,0050
50	2	0,08	24,96	0,0032

ΙΣΟΘΕΡΜΗ LANGMUIR

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Qb} + \frac{1}{Q} C_e$$

$$\frac{1}{Q} = 0,011 \Leftrightarrow Q = 90,91 \text{ mg/g}$$
$$\frac{1}{bQ} = 0,0022 \Leftrightarrow b = 5,0 \text{ L/mg}$$



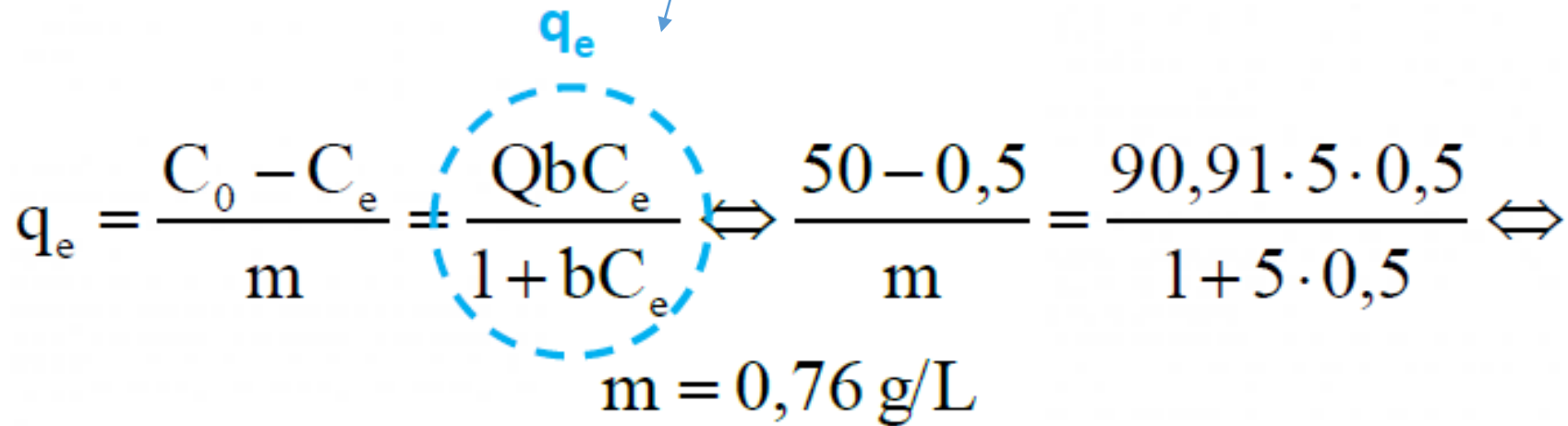
Η γραφική παράσταση της εξίσωσης αυτής είναι ευθεία γραμμή, $y = ax + \beta$, όπου $y = C_e/q_e$, $x = C_e$, $\alpha = 1/Q$ και $\beta = 1/(Qb)$.

2. $C_0 = 50 \text{ mg/L}$

$C_e = 0,5 \text{ mg/L}$

$m = ?$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Qb} + \frac{1}{Q} C_e$$


$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} = \frac{QbC_e}{1 + bC_e} \Leftrightarrow \frac{50 - 0,5}{m} = \frac{90,91 \cdot 5 \cdot 0,5}{1 + 5 \cdot 0,5} \Leftrightarrow$$

$m = 0,76 \text{ g/L}$

- Η εξίσωση Langmuir, όπως περιγράφηκε παραπάνω, ισχύει για την περίπτωση ενός μόνο προσροφήματος
- Σε περίπτωση που υπάρχουν **περισσότερα του ενός** προσροφήματα, τα μόρια του κάθε ενός εξ αυτών ανταγωνίζονται για την κάλυψη των θέσεων προσρόφησης.

$$q_{e,i} = \frac{Q_i b_i C_i}{1 + \sum_{j=1}^n b_j C_j}$$

$q_{e,i}$: η συγκέντρωση της ουσίας i στη στερεά φάση συνθήκες ανταγωνιστικής προσρόφησης, mg/g

Q_i και b_i : οι παράμετροι Langmuir του συστατικού i , όπως προσδιορίζονται από πειράματα προσρόφησης ενός συστατικού

C_i ή C_j : η συγκέντρωση του συστατικού i (ή j αντίστοιχα) στην υγρή φάση σε συνθήκες ανταγωνιστικής προσρόφησης

n : ο αριθμός των συστατικών (προσροφημάτων)

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ

Ο προσδιορισμός των παραμέτρων Langmuir για δύο ουσίες A και B σε συνθήκες μεμονωμένης προσρόφησης έδωσε τα παρακάτω αποτελέσματα.

Ουσία	Q, mol/g	b, L/mol
A	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^6$
B	10^{-3}	10^5

Έστω ότι 25 mg ενεργού άνθρακα αναμιγνύονται με 1 L διαλύματος το οποίο περιέχει τα A και B σε άγνωστες συγκεντρώσεις. Μετά την επίτευξη ισορροπίας, οι συγκεντρώσεις των A και B στο διάλυμα είναι $0,9 \times 10^{-5}$ και $1,4 \times 10^{-5}$ mol/L αντίστοιχα.

Ποιες ήταν οι αρχικές συγκεντρώσεις των A και B στο διάλυμα;

Η εξίσωση Langmuir για ανταγωνιστική προσρόφηση είναι:

$$q_{e,A} = \frac{Q_A b_A C_A}{1 + b_A C_A + b_B C_B}$$

$$q_{e,i} = \frac{Q_i b_i C_i}{1 + \sum_{j=1}^n b_j C_j}$$

$$= \frac{(5 \cdot 10^{-4})(5 \cdot 10^6)(0,9 \cdot 10^{-5})}{1 + (5 \cdot 10^6)(0,9 \cdot 10^{-5}) + (1 \cdot 10^5)(1,4 \cdot 10^{-5})} = 0,475 \cdot 10^{-3} \text{ mol/g} = 0,475 \text{ mmol/g}$$

$$q_{e,A} = \frac{C_{0,A} - C_A}{m} = \frac{C_{0,A} - 0,9 \cdot 10^{-5}}{0,025} \Leftrightarrow C_{0,A} = 0,0208 \text{ mmol/L}$$

Αντίστοιχα για την ουσία Β:

$$q_{e,B} = \frac{Q_B b_B C_B}{1 + b_A C_A + b_B C_B} \Leftrightarrow$$

$$= \frac{(10^{-3})(10^5)(1,4 \cdot 10^{-5})}{1 + (5 \cdot 10^6)(0,9 \cdot 10^{-5}) + (1 \cdot 10^5)(1,4 \cdot 10^{-5})} = 0,0295 \cdot 10^{-3} \text{ mol/g} = 0,0295 \text{ mmol/g}$$

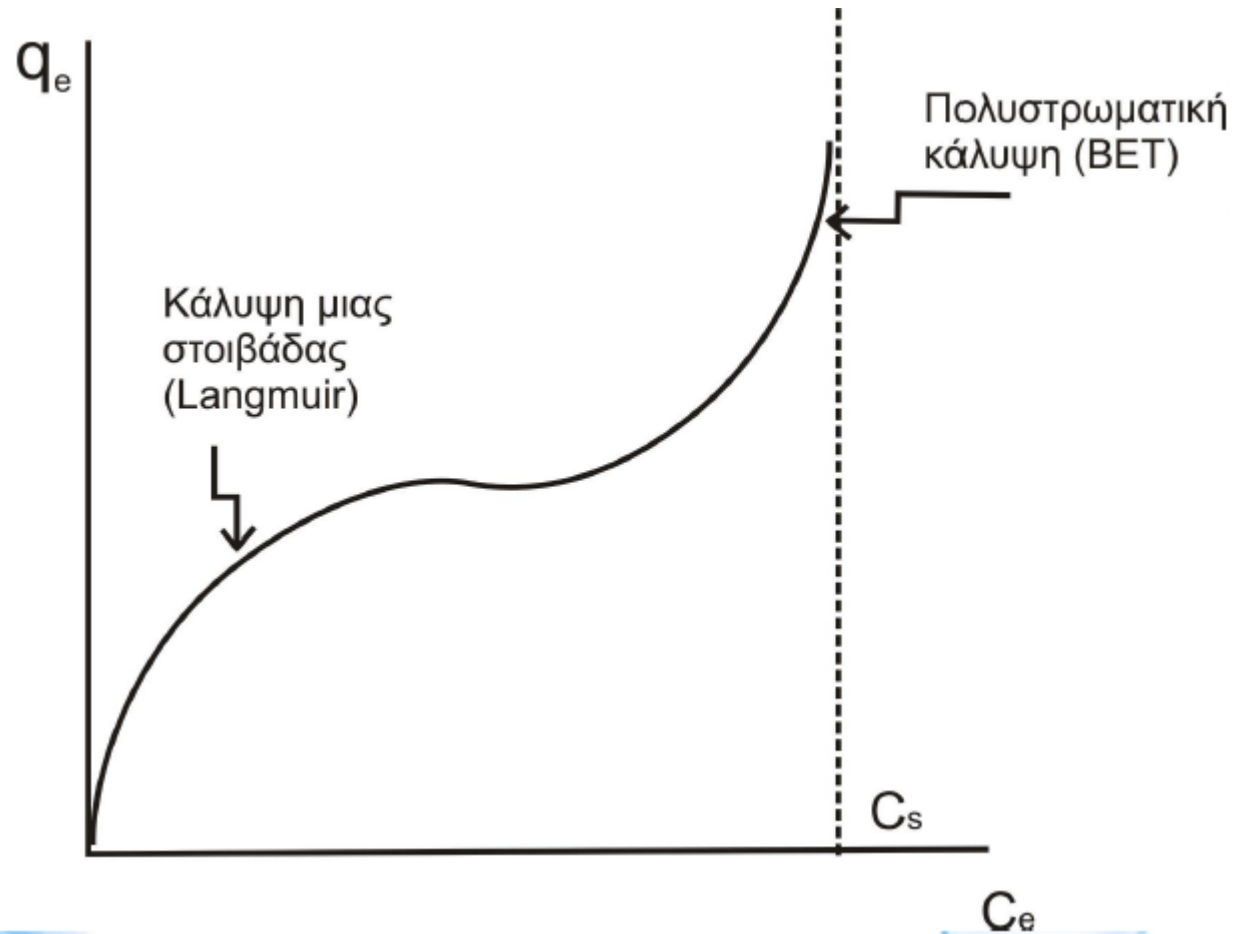
$$q_{e,B} = \frac{C_{0,B} - C_B}{m} = \frac{C_{0,B} - 1,4 \cdot 10^{-3}}{0,025} \Leftrightarrow C_{0,B} = 0,0147 \text{ mol/L}$$

- Η ισόθερμος BET επεκτείνει την κάλυψη της επιφάνειας του προσροφητή από μία μοριακή στοιβάδα (Langmuir) σε **πολλές επικαλυπτόμενες μοριακές στοιβάδες**.
- Στην επιφάνεια του προσροφητή σχηματίζονται περισσότερα του ενός στρώματα προσροφημένων μορίων
- Πάνω από την αρχική στοιβάδα, θεωρούμε ότι κάθε επιπρόσθετη στοιβάδα προσροφημένων μορίων βρίσκεται σε ισορροπία με την ακριβώς προηγούμενη στοιβάδα και στοιβάδες διαφορετικού πάχους μπορούν να συνυπάρχουν.
- Η εξίσωση αυτή υποθέτει ότι τα στρώματα του προσροφήματος συσσωρεύονται πάνω στη επιφάνεια και ότι σε κάθε στρώμα εφαρμόζεται η εξίσωση Langmuir λαμβάνοντας τις αντίστοιχες παραδοχές

Η ισόθερμος ΒΕΤ περιγράφεται από την εξίσωση:

$$\frac{q_e}{Q} = \frac{BC_e}{(C_s - C_e) \left[1 + (B - 1) \left(\frac{C_e}{C_s} \right) \right]}$$

- **Q**: παράμετρος της ισοθέρμου, mg/g. Αντιστοιχεί στη μέγιστη επιφανειακή συγκέντρωση του προσροφήματος.
- **B**: αδιάστατη σταθερά που σχετίζεται με τη διαφορά ελεύθερης ενέργειας του προσροφήματος μεταξύ της πρώτης και των διαδοχικών στοιβάδων
- **C_s**: Συγκέντρωση κορεσμού του προσροφήματος στο ρευστό, mg/L



- Q : παράμετρος της ισοθέρμου, mg/g. Αντιστοιχεί στη μέγιστη επιφανειακή συγκέντρωση του προσροφήματος.
- B : αδιάστατη σταθερά που σχετίζεται με τη διαφορά ελεύθερης ενέργειας του προσροφήματος μεταξύ της πρώτης και των διαδοχικών στοιβάδων
- C_s : Συγκέντρωση κορεσμού του προσροφήματος στο ρευστό, mg/L

q_e : η συγκέντρωση του προσροφήματος στην **επιφάνεια του προσροφητή** μετά την επίτευξη της ισορροπίας, mg/g

Η ισόθερμος ΒΕΤ βρίσκει κυρίως εφαρμογή όταν το ρευστό είναι **αέριο**, ενώ η εφαρμογή της στο νερό είναι περιορισμένη

Η τιμή των παραμέτρων B και Q προσδιορίζεται με πειραματικά δεδομένα και με *γραμμικοποίηση της εξίσωσης ΒΕΤ*



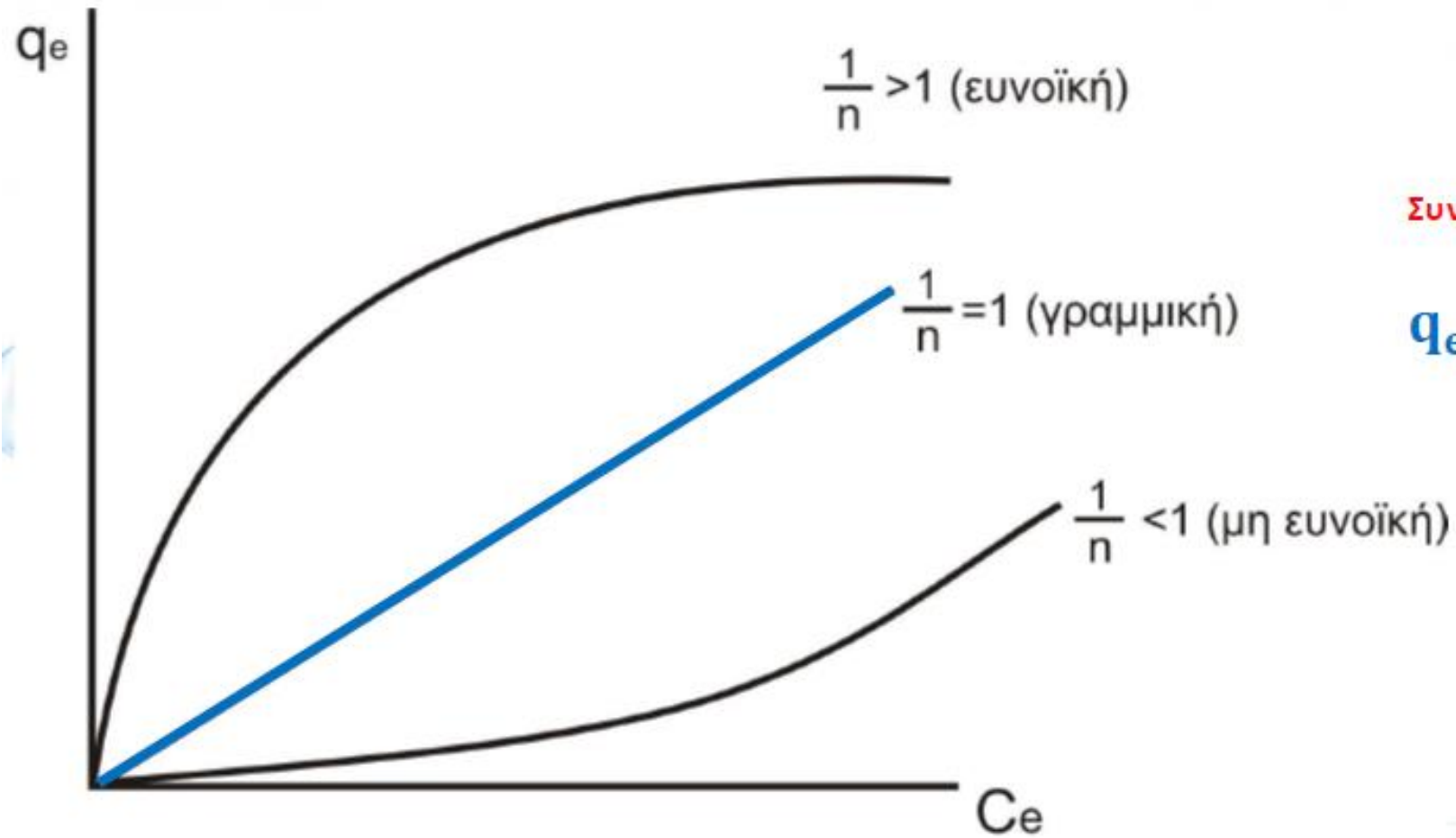
$$\frac{C_e}{(C_s - C_e)q_e} = \frac{1}{BQ} + \frac{(B - 1)}{BQ} \left(\frac{C_e}{C_s} \right)$$

- ❖ Οι υποθέσεις, στις οποίες στηρίζεται η εξίσωση Langmuir, δεν ισχύουν πάντα σε προσροφητές με ετερογενή επιφάνεια, όπως είναι ο ενεργός άνθρακας.
- ❖ Έτσι έχει προταθεί η εμπειρική εξίσωση Freundlich, η οποία είναι η συχνότερα χρησιμοποιούμενη ισόθερμος σε εφαρμογές Μηχανικού Περιβάλλοντος.

$$q_e = KC_e^{1/n}$$

- q_e, C_e : Οι συγκεντρώσεις του προσροφήματος στη στερεή και την υδατική φάση, αντίστοιχα, μετά την επίτευξη της ισορροπίας
- K : παράμετρος της ισόθερμου Freundlich η οποία σχετίζεται με την ισχύ του δεσμού προσρόφησης και την χωρητικότητα του προσροφητικού μέσου (μεγάλη τιμή K συνεπάγεται μεγάλη χωρητικότητα)
- $1/n$: αδιάστατη παράμετρος της ισόθερμου Freundlich η οποία σχετίζεται με την ενέργεια ενεργοποίησης και την ετερογένεια της επιφάνειας του προσροφητικού (παίρνει τιμές από 0 - 1 και όσο πιο ετερογενής είναι η επιφάνεια του προσροφητικού τόσο η τιμή $1/n$ τείνει στο 0)

ΙΣΟΘΕΡΜΟΣ FREUNDLICH



Συντελεστής κατανομής

$$q_e = K C_e^{\frac{1}{n}}$$

- ❖ Στις περισσότερες περιπτώσεις εφαρμογών Μηχανικού Περιβάλλοντος η ισόθερμη είναι ευνοϊκή, γιατί πρόκειται για προσρόφηση υδρόφοβων οργανικών ουσιών χαμηλών συγκεντρώσεων σε ενεργό άνθρακα
- ❖ Οι παράμετροι K και $1/n$ προσδιορίζονται από πειραματικά δεδομένα και ύστερα από γραμμικό μετασχηματισμό της εξίσωσης Freundlich

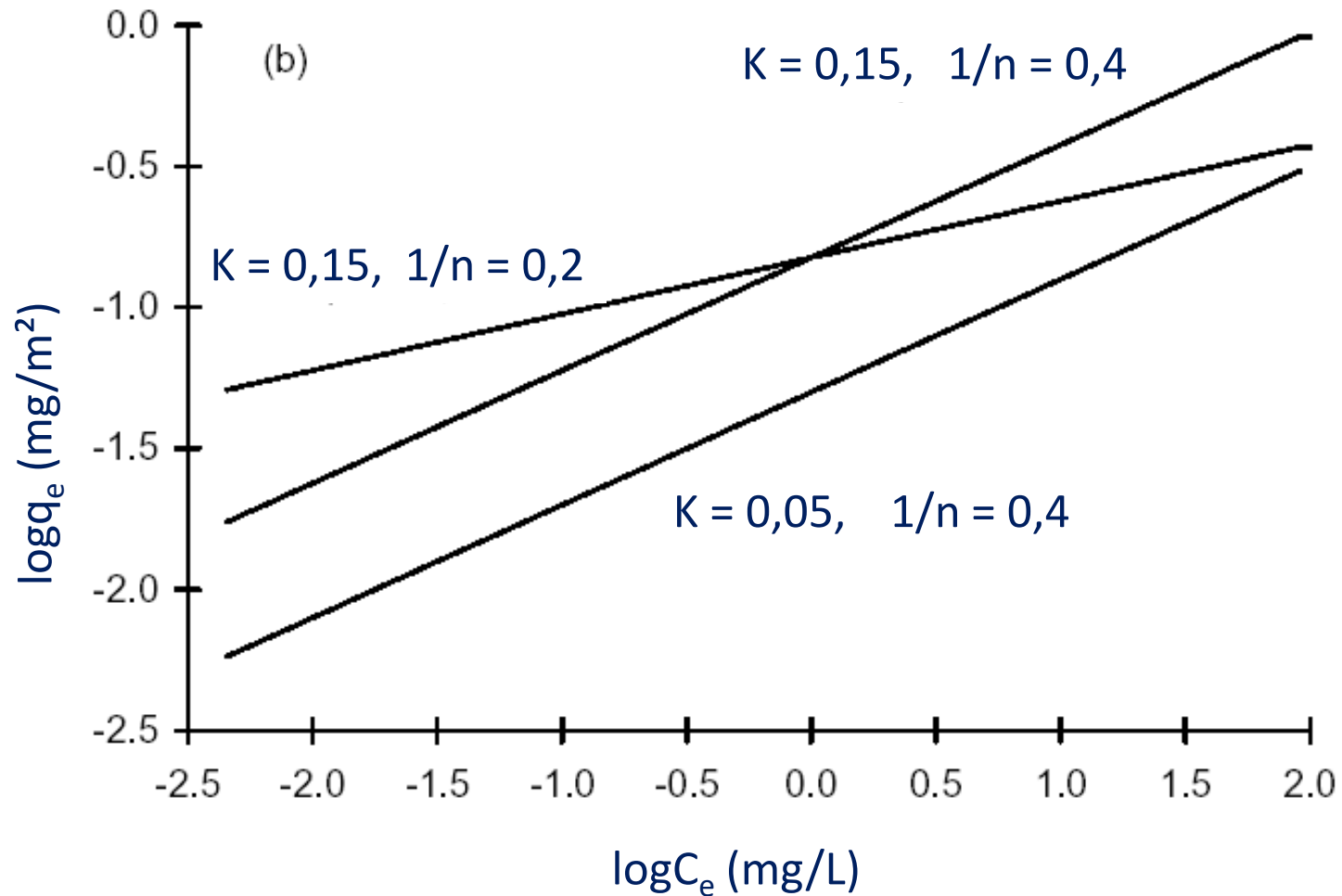
$$q_e = KC_e^{1/n} \Leftrightarrow \boxed{\log q_e = \log K + \frac{1}{n} \log C_e}$$

Όταν το n είναι μεγάλο $\rightarrow$ το $1/n$ γίνεται μικρό $\rightarrow$ το q_e γίνεται ανεξάρτητο της συγκέντρωσης $C_e \rightarrow$ η ισόθερμη καμπύλη γίνεται οριζόντια και η προσρόφηση ονομάζεται μη αντιστρεπτή

Όταν το n είναι μικρό $\rightarrow$ το $1/n$ γίνεται μεγάλο $\rightarrow$ ο δεσμός προσρόφησης είναι ασθενής και το q_e εξαρτάται από την τιμή του C_e

ΙΣΟΘΕΡΜΟΣ FREUNDLICH

$$\log q_e = \log K + \frac{1}{n} \log C_e$$



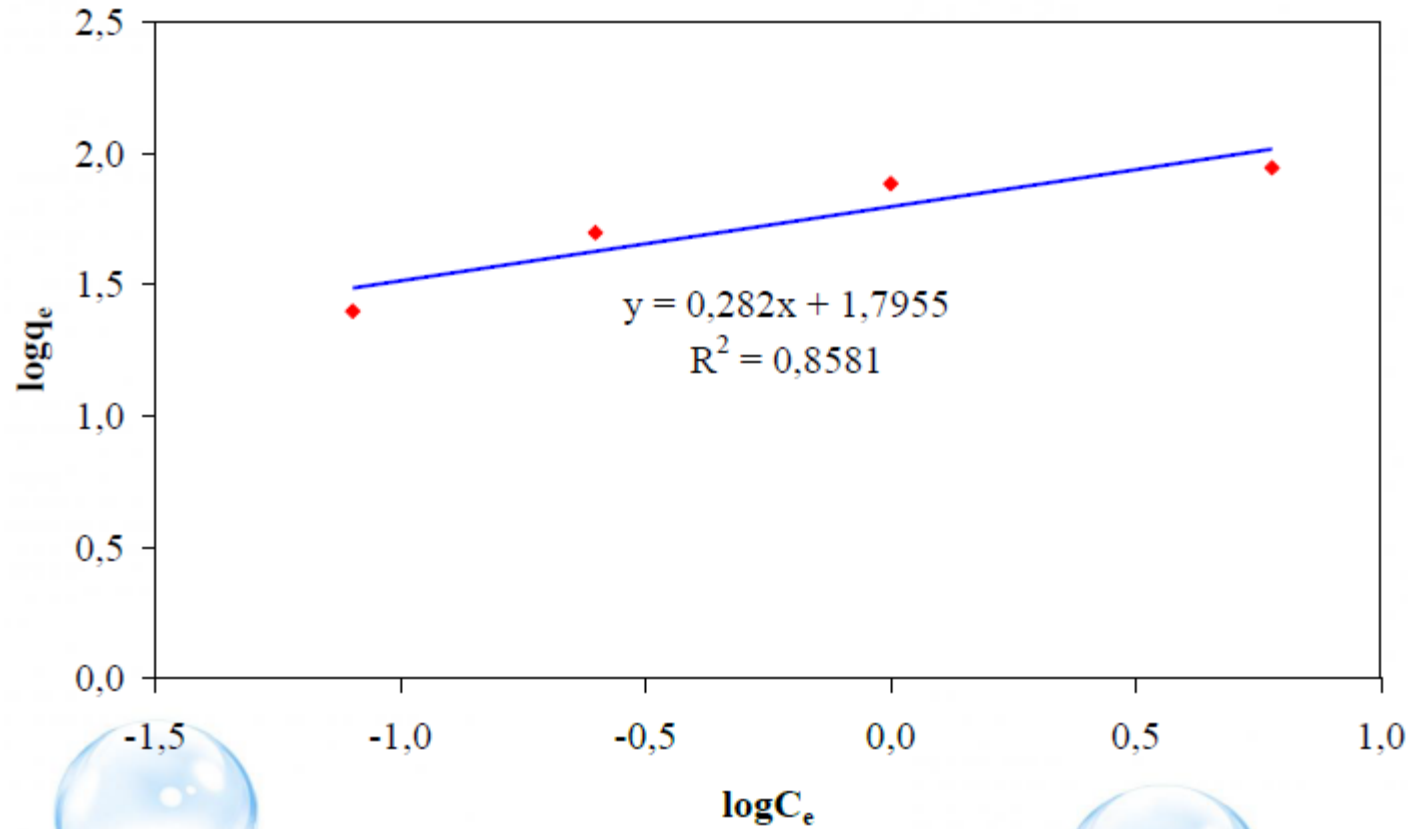
ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ

Με βάση τα δεδομένα του προβλήματος που χρησιμοποιήθηκαν για την ισόθερμη Langmuir, να σχεδιάσετε τη λογαριθμική μορφή της ισόθερμης Freundlich και να εκτιμήσετε τις τιμές των παραμέτρων.

Ποσότητα Ενεργού Άνθρακα, g/L	Συγκέντρωση φαινόλης μετά την ισορροπία, mg/L
0,5	6,0
0,64	1,0
1,0	0,25
2,0	0,08

C_0 , mg/L	m, g	C_e , mg/L	q_e , mg/g	$\log C_e$	$\log q_e$
50	0,5	6	88,00	0,778	1,944
50	0,64	1	76,56	0,000	1,884
50	1	0,25	49,75	-0,602	1,697
50	2	0,08	24,96	-1,097	1,397

$$\log q_e = \log K + \frac{1}{n} \log C_e$$



Από το διάγραμμα διαπιστώνουμε ότι
οι τιμές των παραμέτρων είναι:

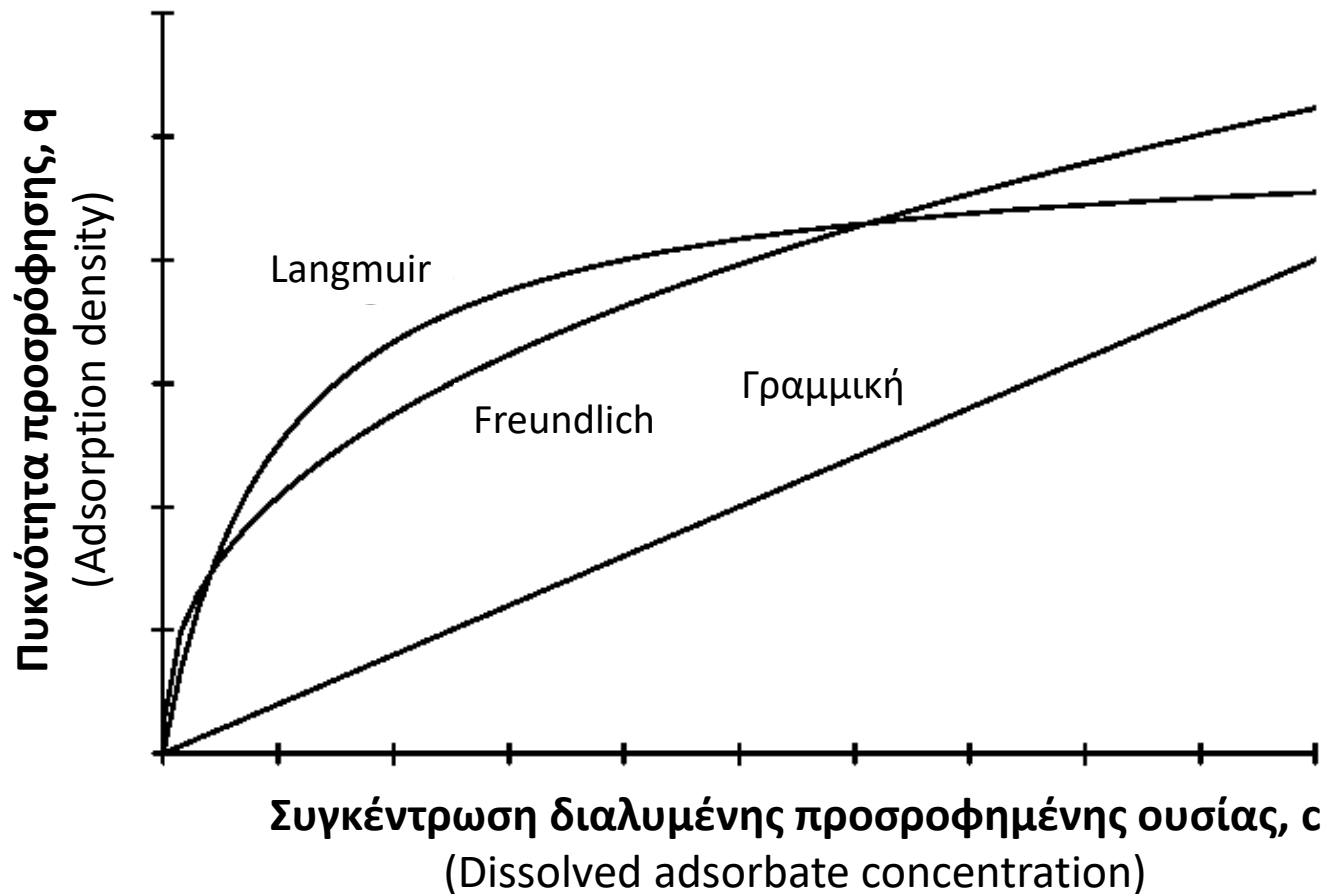
$$\frac{1}{n} = 0,282$$

$$\log K = 1,7955 \Leftrightarrow K = 62,45$$

Γραμμική: $q = k_{\text{lin}} c$

Langmuir: $q = q_{\text{max}} \frac{K_L c}{1 + K_L c}$

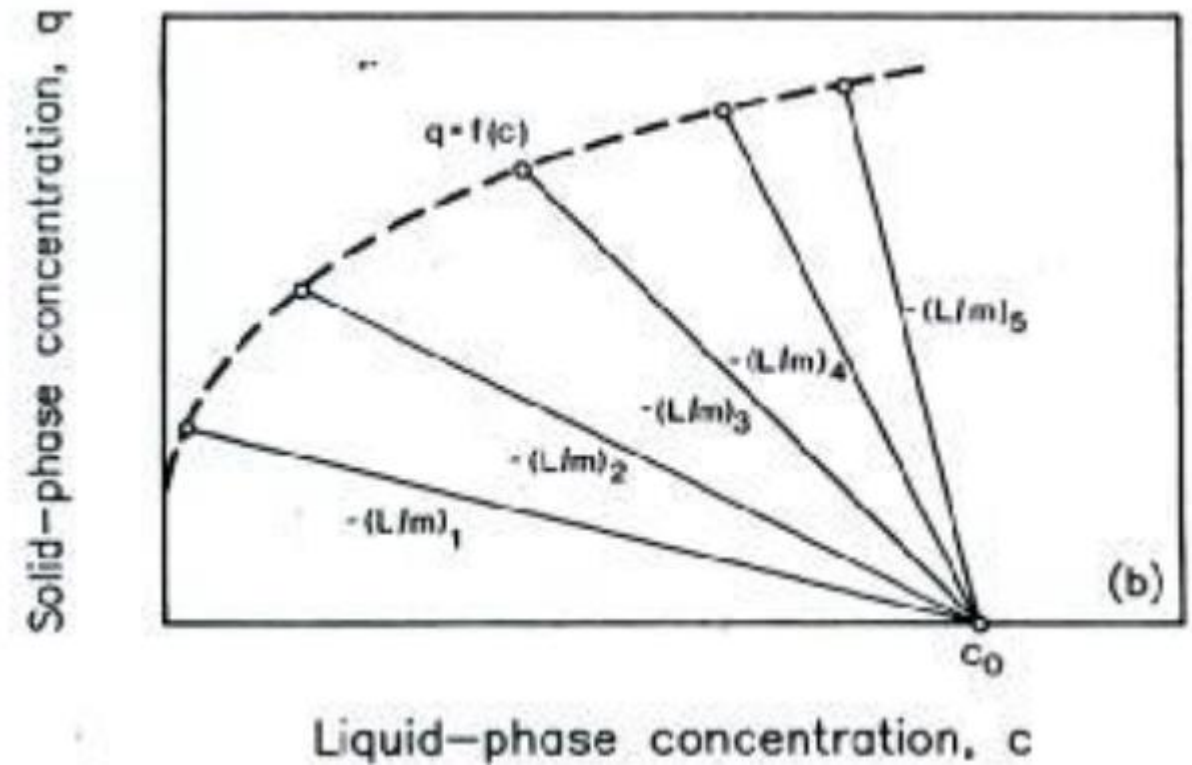
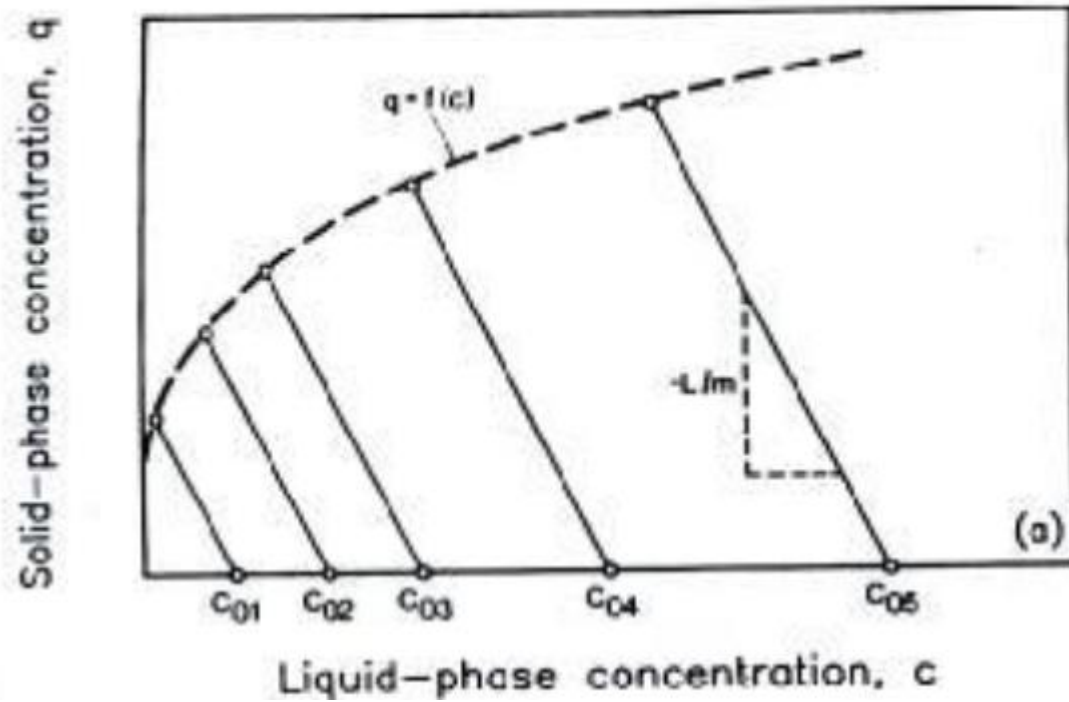
Freundlich: $q = k_f c^n$



- 1) Προσθέτουμε υδατικό διάλυμα με τη συγκεκριμένη ουσία την οποία θέλουμε να προσροφήσουμε σε φιάλες συγκεκριμένου όγκου (π.χ. 200 mL και σε σταθερές συνθήκες θερμοκρασίας, pH, ιοντικής ισχύος)
- 2) Ζυγίζουμε και προσθέτουμε διάφορες ποσότητες προσροφητή (π.χ. ενεργού άνθρακα).
- 3) Οι φιάλες τοποθετούνται σε τράπεζα δονήσεως ή σε περιστροφικό σύστημα ανάδευσης (ο χρόνος κυμαίνεται από μερικές ώρες έως αρκετές ημέρες μέχρι να επέλθει ισορροπία).
- 4) Διαχωρίζονται τα σωματίδια του προσροφητή με φυγοκέντρωση ή διήθηση και μετριέται η παραμένουσα συγκέντρωση της ουσίας C_e
- 5) Τέλος, με βάση τα πειραματικά δεδομένα, κατασκευάζονται τα διαγράμματα Langmuir και Freundlich, όπως στα προηγούμενα παραδείγματα.

Απαιτούνται αρκετά πειραματικά σημεία για τον καθορισμό της ισοθέρμου

ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΤΗΣ ΚΑΤΑΛΛΗΛΗΣ ΙΣΟΘΕΡΜΟΥ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ



Στις συσκευές προσρόφησης δεν επιτυγχάνεται συνήθως η ισορροπία που περιγράφεται με τις ισόθερμες.

- οι ισόθερμες αντιπροσωπεύουν το **μέγιστο βαθμό** προσροφητικής ικανότητας του ενεργού άνθρακα (προσροφητικού)
- Η επίτευξη όμως της ισορροπίας απαιτεί ένα **μεγάλο χρονικό** διάστημα.

➡ Ο πλήρης σχεδιασμός ενός συστήματος προσρόφησης απαιτεί μελέτη της κινητικής της προσρόφησης

Η απομάκρυνση οργανικών ενώσεων με προσρόφηση σε πορώδη προσροφητή ακολουθεί ορισμένα στάδια:

1. μεταφορά των προσροφημένων μορίων από το διάλυμα στην επιφάνεια του προσροφητή
2. μεταφορά των προσροφημένων μορίων διαμέσου του λεπτού στρώματος του υγρού, που περιβάλλει την επιφάνεια του προσροφητή
3. διάχυση διαμέσου των πόρων, όταν το προσροφητικό υλικό είναι πορώδες
4. προσρόφηση των μορίων από την ενεργή επιφάνεια, δημιουργία του δεσμού προσρόφησης

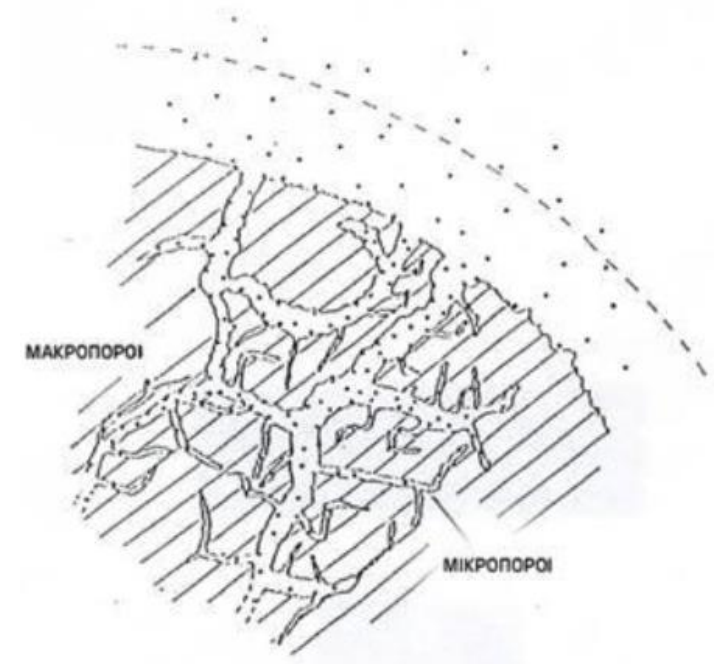
Το 1^ο και το 4^ο στάδιο είναι πολύ γρήγορα.

Το 2^ο και το 3^ο είναι περιοριστικό στάδιο.

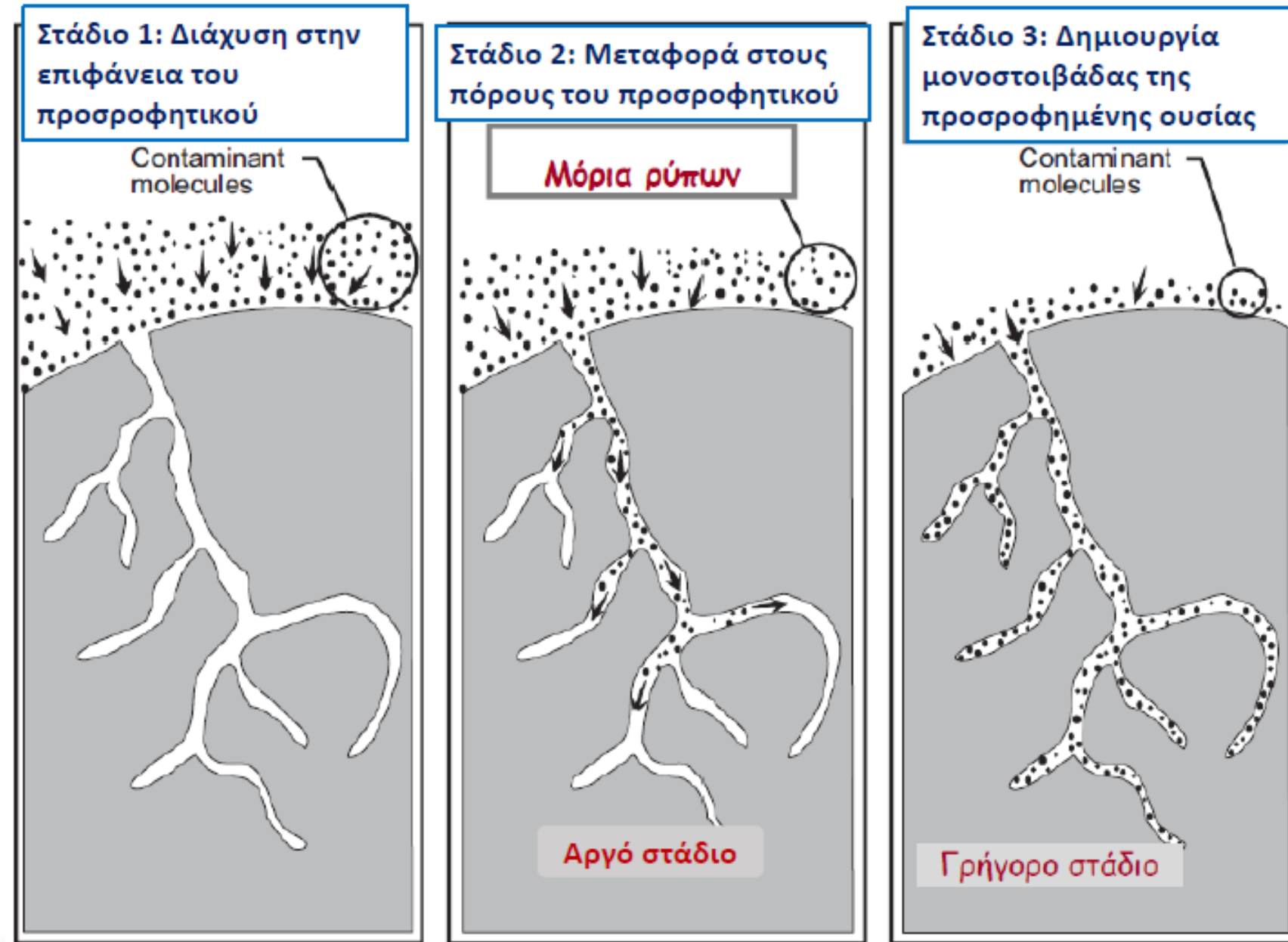
Το μέγεθος του στρώματος του υγρού, που είναι προσκολλημένο στην επιφάνεια, εξαρτάται από το καθεστώς ροής. Η διάχυση διαμέσου των πόρων εξαρτάται τόσο από το μέγεθος των πόρων, όσο και από το μέγεθος των μορίων

Η αργή κινητική είναι αποτέλεσμα των κινητικών μηχανισμών μεταφοράς των μορίων της ουσίας στο στερεό, καθώς και της πορώδους δομής του ενεργού άνθρακα

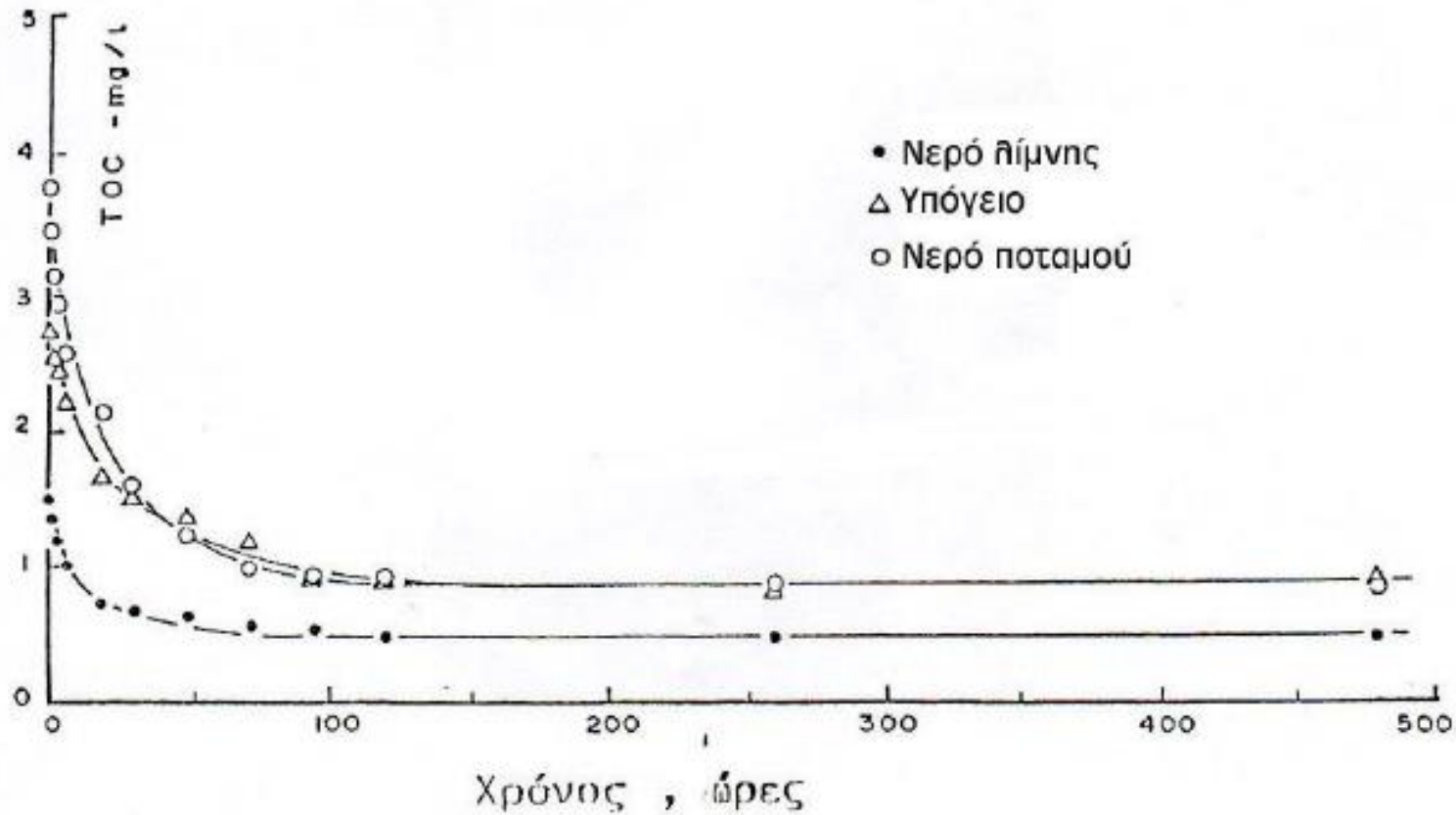
- Η ταχύτητα διάχυσης εξαρτάται από τις ρευστοδυναμικές συνθήκες, το μέγεθος των κόκκων του άνθρακα, το μέγεθος των πόρων του άνθρακα, καθώς και το μέγεθος των μορίων της ουσίας που προσροφάται
- Η προσρόφηση στα αρχικά στάδια προχωρά γρήγορα, ενώ στα τελικά στάδια, λόγω της παρεμποδισμένης διάχυσης στους μικροπόρους, προχωρεί αργά.



ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΤΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ



ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΤΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ (BATCH)

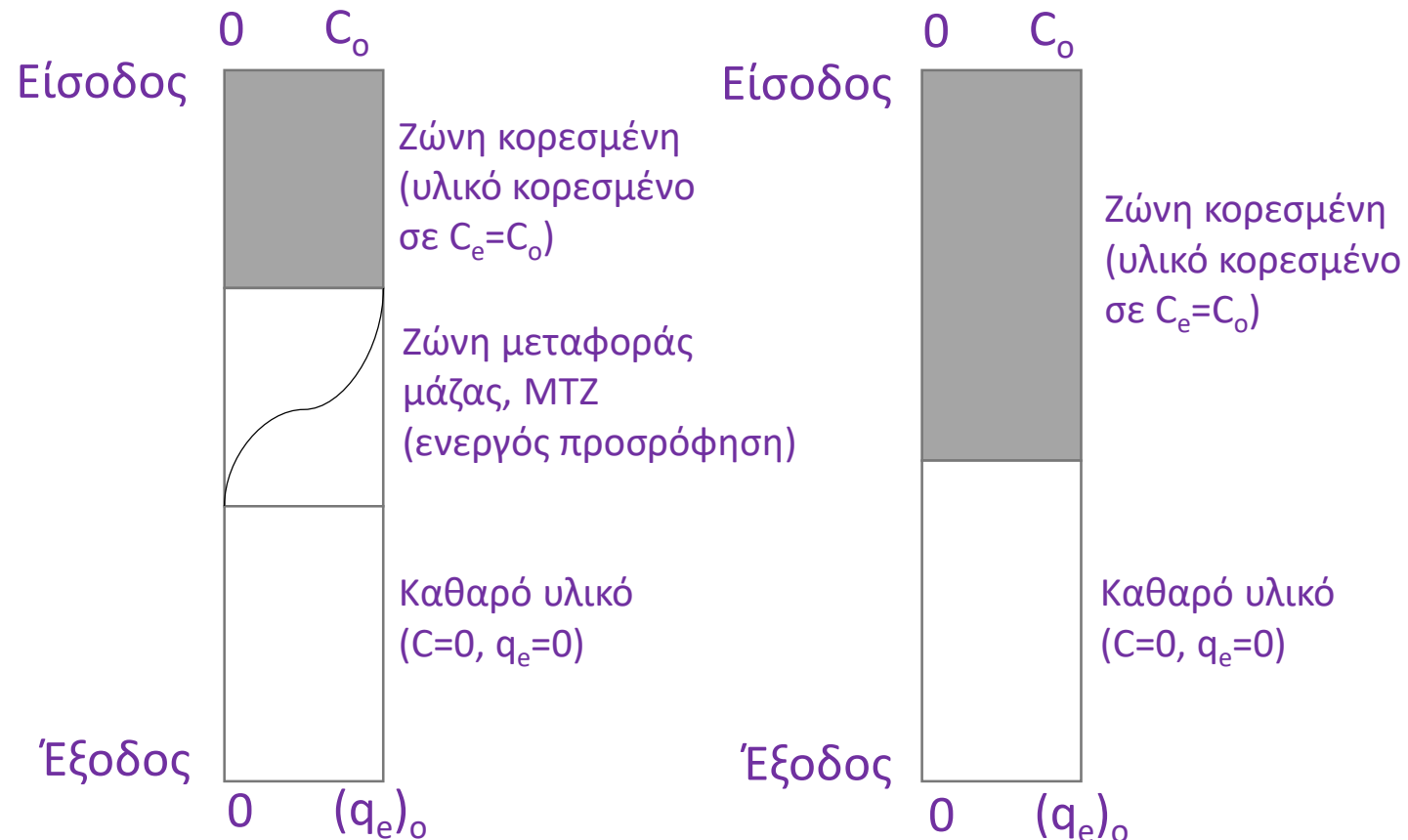


Κινητική της προσρόφησης από πόσιμο νερό σε σύστημα διαλείποντος έργου

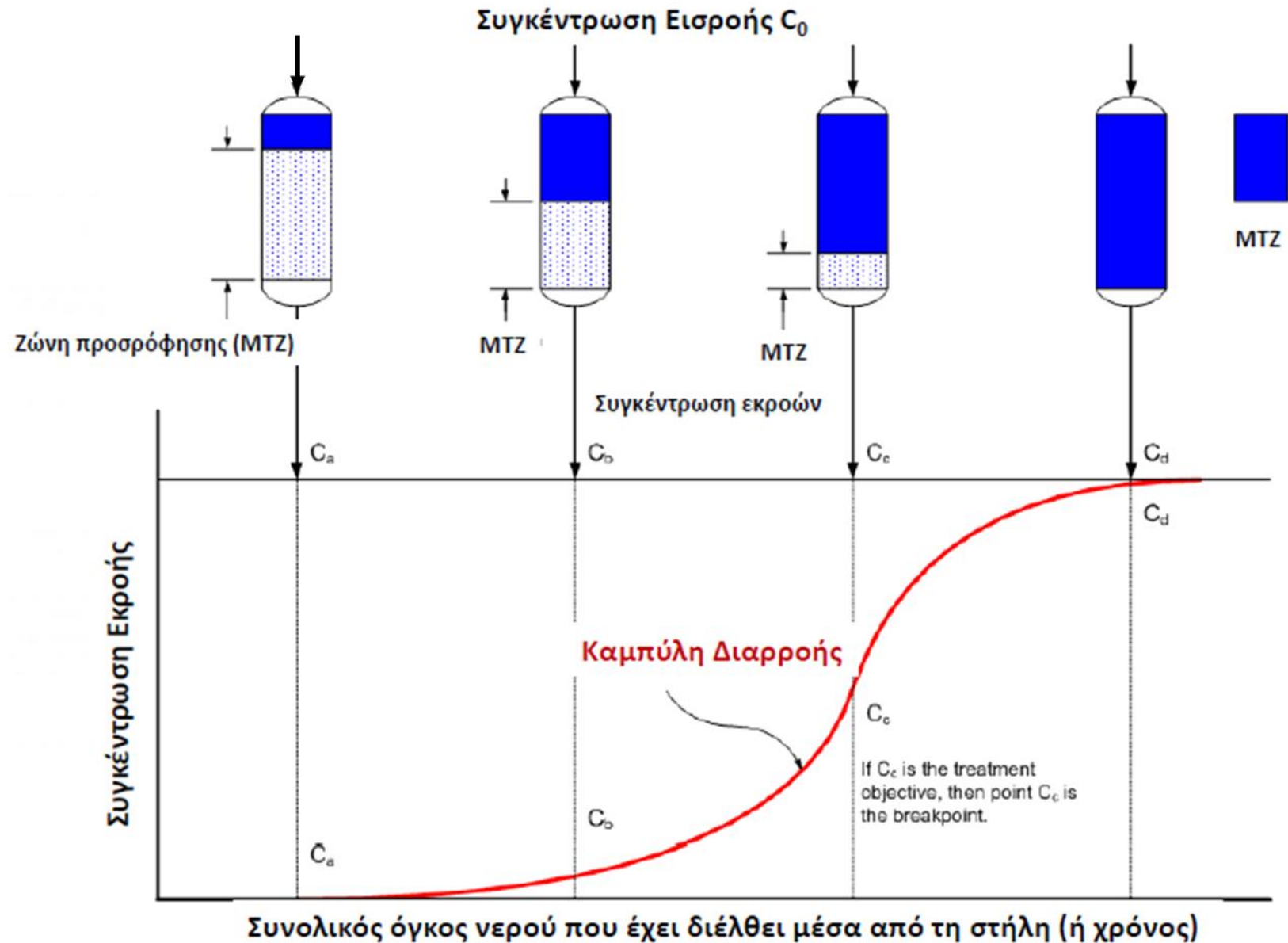
ΚΑΜΠΥΛΗ ΔΙΑΡΡΟΗΣ (BREAKTHROUGH CURVE)

Όταν έχουμε μια στήλη προσροφητικού υλικού σε λειτουργία, η προσρόφηση γίνεται αρχικά στο πάνω μέρος του στρώματος και καθώς αυτό φτάνει στο σημείο ισορροπίας, το μέτωπο της προσρόφησης μεταφέρεται χαμηλότερα → παρατηρείται μια **ζώνη προσρόφησης** (ή **ζώνη μεταφοράς μάζας-ZMM**, Mass Transfer Zone-MTZ)

Στην MTZ έχουμε σταδιακή μείωση της συγκέντρωσης στο διάλυμα από C_e σε μηδέν και της συγκέντρωσης πάνω στον προσροφητή από q_e σε μηδέν. Στο υλικό προσρόφησης πάνω από την MTZ έχουμε συνθήκες ισορροπίας, ενώ χαμηλότερα της MTZ δεν γίνεται προσρόφηση. Το μήκος της MTZ εξαρτάται από όλους τους παράγοντες που επηρεάζουν την προσρόφηση. Οτιδήποτε αυξάνει την ταχύτητα της προσρόφησης, μειώνει το μήκος της MTZ.



Συγκέντρωση διαρροής C_e : η μέγιστη αποδεκτή συγκέντρωση στην εκροή της στήλης. Όταν στην έξοδο εμφανιστεί αυτή η συγκέντρωση, το προσροφητικό υλικό πρέπει να αντικατασταθεί

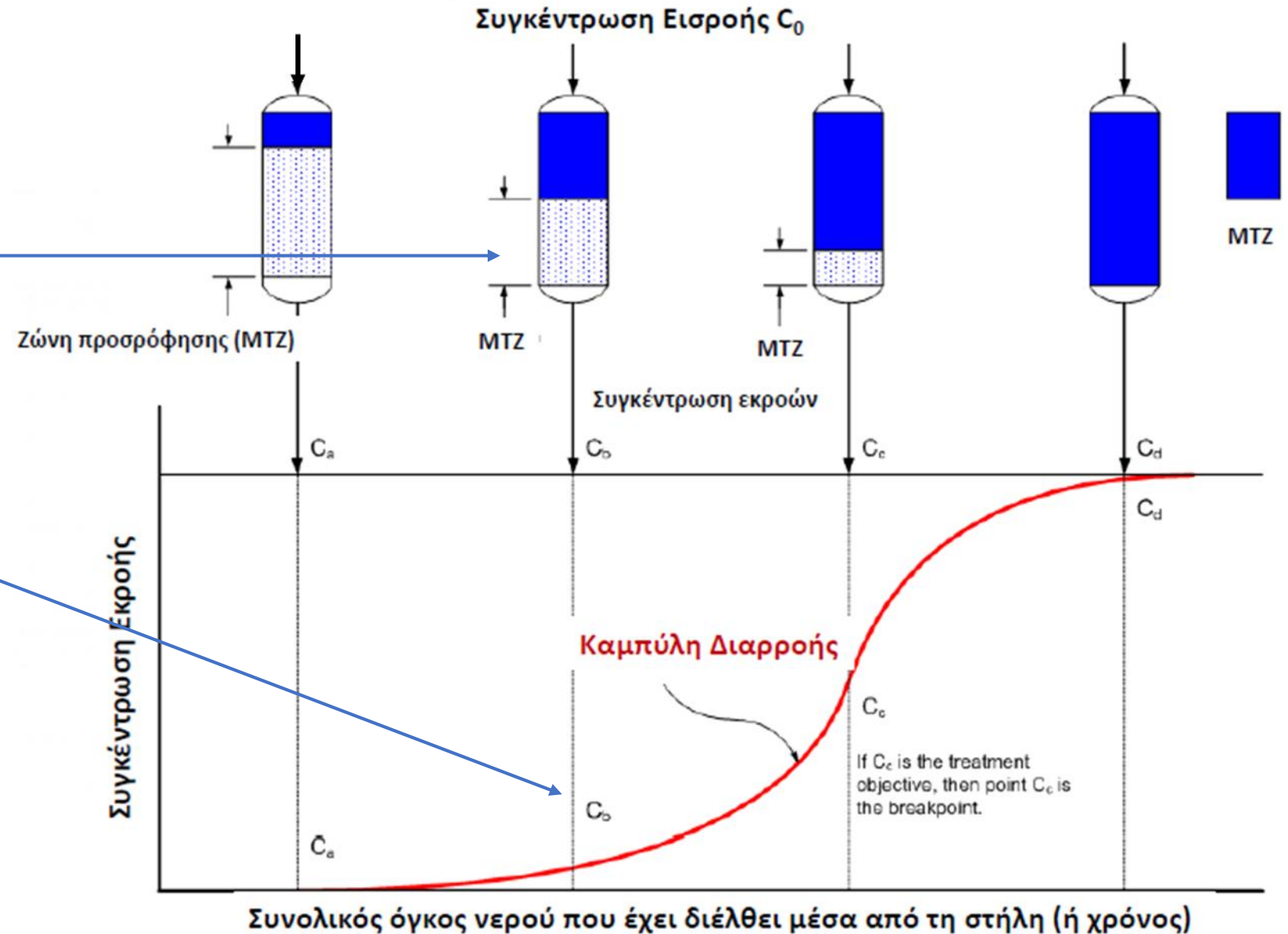


ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΤΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΣΕ ΣΤΗΛΕΣ

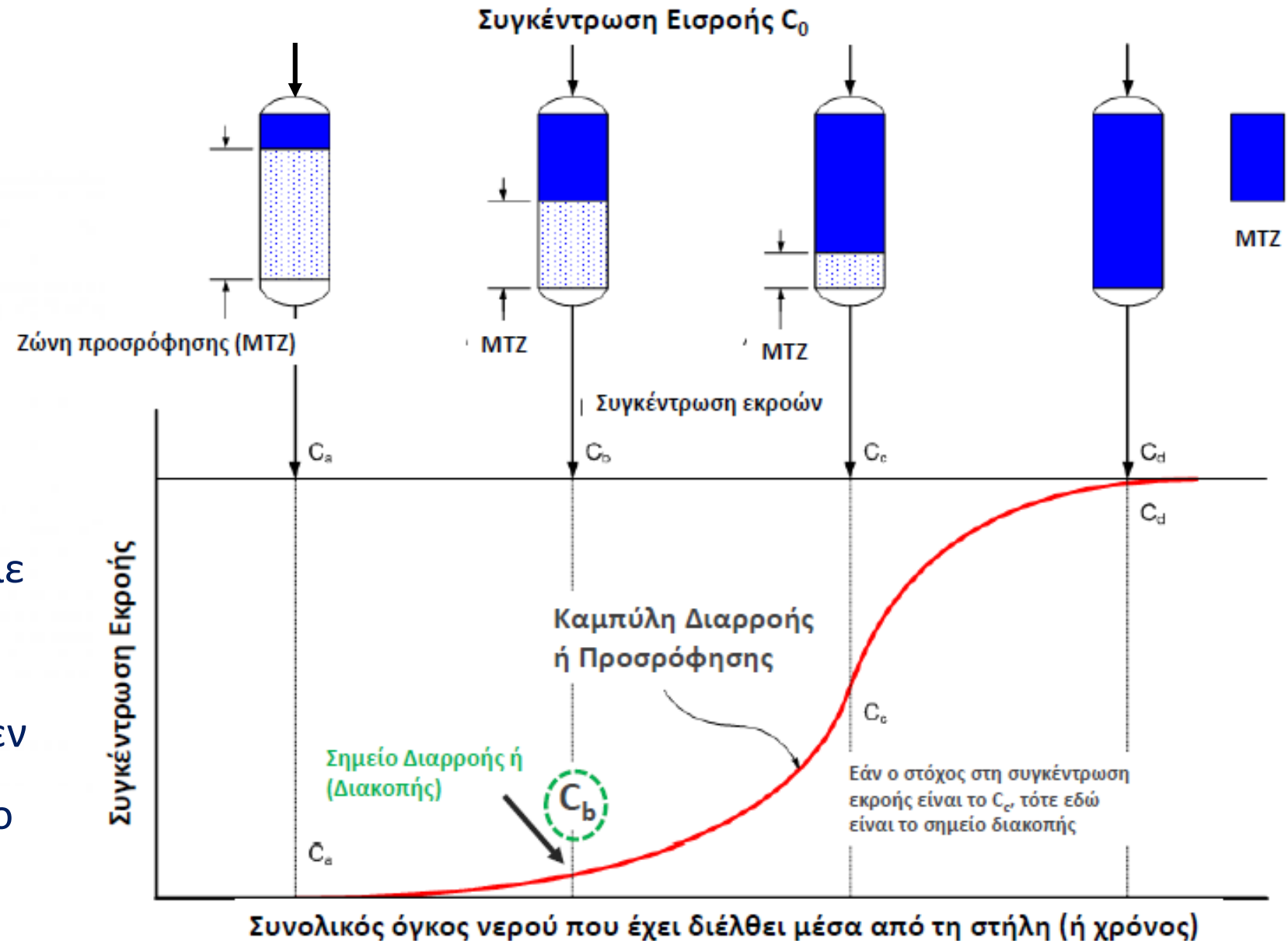
Όταν η MTZ πλησιάζει την έξοδο της κλίνης, τότε αρχίζει η διαρροή της ουσίας.

Στην αρχή η διαρροή είναι σχετικά χαμηλή και στη συνέχεια μεγαλύτερη.

Τελικά, η συγκέντρωση διαρροής γίνεται ίση με την αρχική συγκέντρωση, όταν έχει κορεσθεί όλος ο ενεργός άνθρακας.



Κρίσιμο βάθος στήλης $L_{critical}$: το βάθος που οδηγεί στην άμεση εμφάνιση της συγκέντρωσης C_b στην έξοδό της (κατά την έναρξη λειτουργίας της).
Άρα το κρίσιμο βάθος είναι ίσο με το μήκος της MTZ.
Η C_b είναι η συγκέντρωση που δεν πρέπει να ξεπερασθεί στην έξοδο

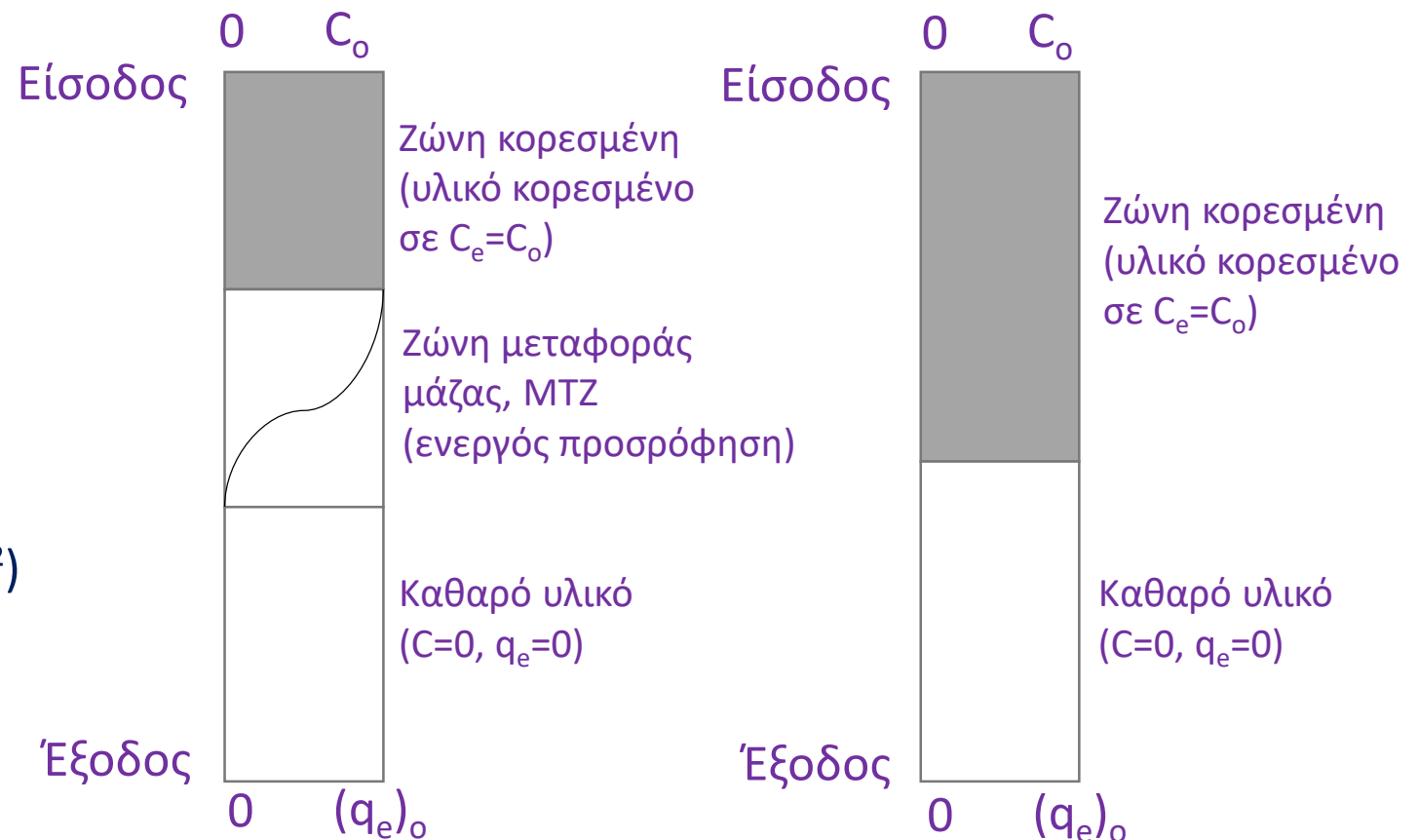


Το κρίσιμο βάθος της στήλης αντιστοιχεί και σε μια άλλη παράμετρο που χρησιμοποιείται συχνά: τον **χρόνο επαφής κενής στήλης** (Empty Bed Contact Time – EBCT). Όταν έχουμε το κρίσιμο βάθος, η παράμετρος αυτή παίρνει την ελάχιστη τιμή της.

$$EBCT_{\min} = \frac{L_{\text{critical}}}{Q/A}$$

Q = παροχή νερού (m^3/s)

A = επιφάνεια της στήλης κάθετη στη ροή (m^2)



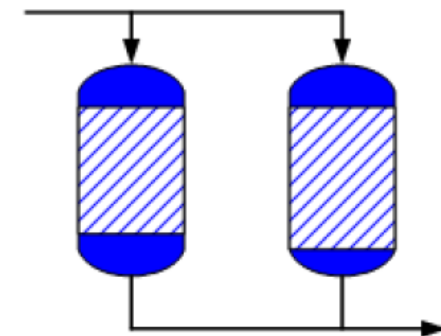
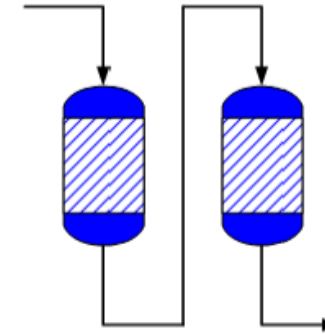
- Το πάχος της ZMM εξαρτάται από την υδραυλική φόρτιση της κλίνης.
- Αν η υδραυλική φόρτιση είναι μεγάλη, αν δηλαδή η παροχή που εφαρμόζεται ανά m^2 επιφάνειας είναι υψηλή, τότε η ZMM είναι μακρύτερη, καθόσον το προσρόφημα δεν προλαβαίνει να προσροφηθεί αρκετά γρήγορα.
- Στην πράξη, η λειτουργία μιας στήλης ενεργού άνθρακα σταματά, όταν η συγκέντρωση εξόδου του προσροφήματος φτάσει σε μια προκαθορισμένη τιμή, C_b (σημείο διακοπής)

ΣΕΙΡΙΑΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ ΚΛΙΝΩΝ AC

Ο μόνος τρόπος να εκμεταλλευτούμε πλήρως την προσροφητική ικανότητα του ενεργού άνθρακα καθ' όλο το ύψος της κλίνης είναι να χρησιμοποιήσουμε δύο κλίνες σε σειρά και να τις εναλλάσσουμε καθώς εξαντλείται η προσροφητική ικανότητα του άνθρακα.

ΠΑΡΑΛΛΗΛΗ ΔΙΑΤΑΞΗ ΚΛΙΝΩΝ AC

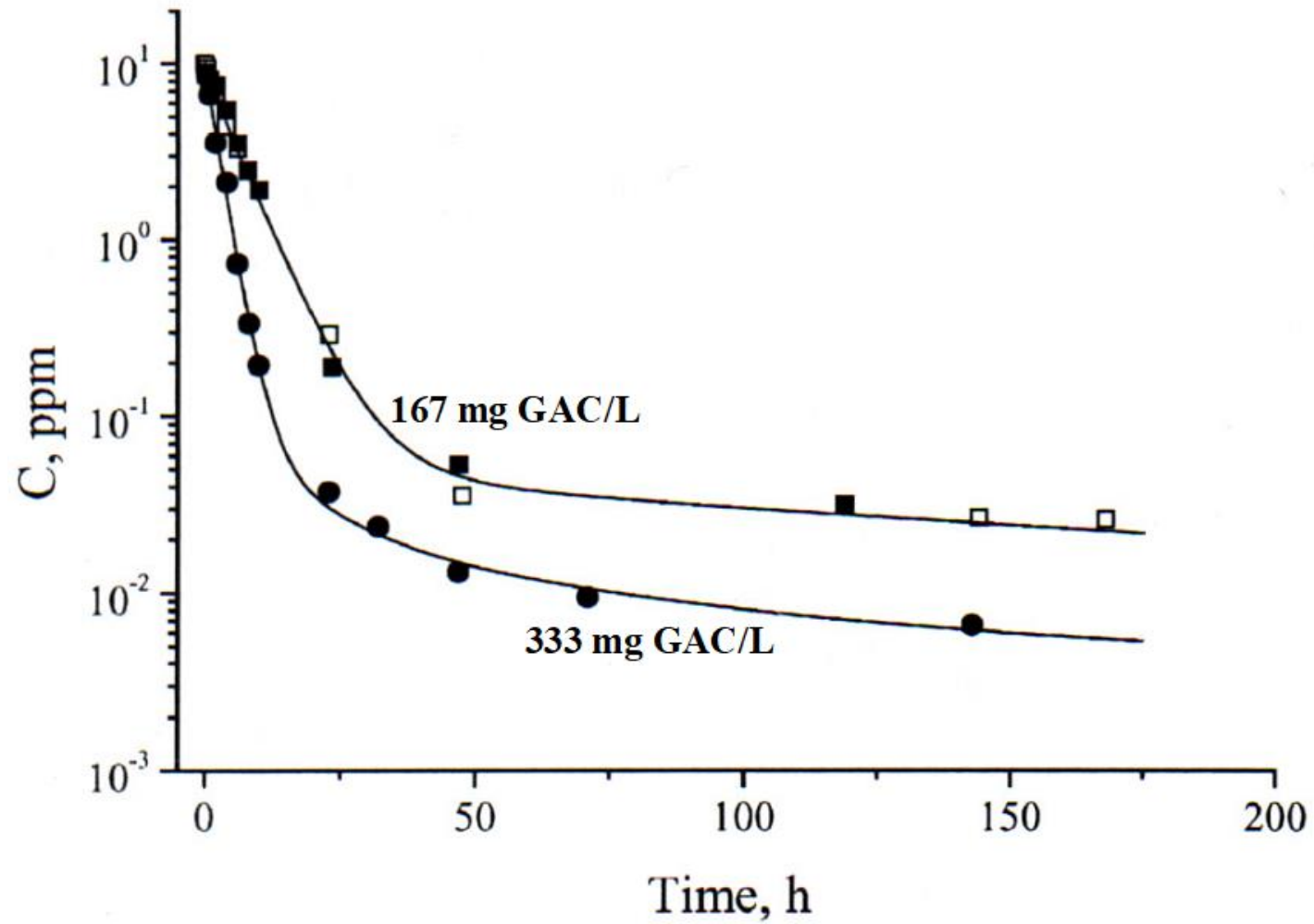
Χρήση πολλαπλών κλινών παράλληλα, έτσι ώστε με την ανάμιξη των εκροών να επιτυγχάνεται ο απαιτούμενος βαθμός απομάκρυνσης του προσροφήματος και ταυτόχρονα να αξιοποιείται η συνολική προσροφητική ικανότητα του AC.

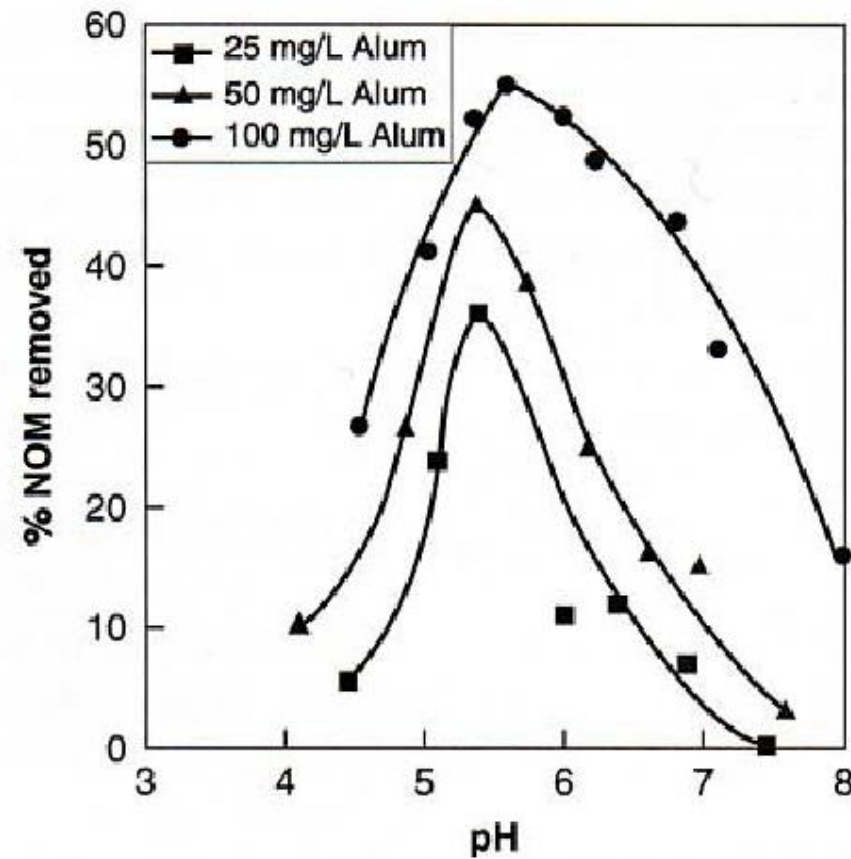


ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗΝ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ ΥΛΙΚΟΥ

- **Ανεπτυγμένη επιφάνεια υλικού (m^2/g):** φυσικά προσροφητικά υλικά (πχ άργιλος, ζεόλιθος) έχουν μικρές ανεπτυγμένες επιφάνειες 50-200 m^2/g και η προσροφητική ικανότητα τους είναι μικρή, παρά το γεγονός ότι παίζουν σημαντικό ρόλο στο φυσικό μας περιβάλλον. Βιομηχανικά προσροφητικά έχουν επιφάνειες τουλάχιστον 300 m^2/g και ο καλής ποιότητας ενεργός άνθρακας μπορεί να έχει 1000-1500 m^2/g
- **Συγκέντρωση οργανικής ουσίας στο διάλυμα**
- **Υδροδυναμικά χαρακτηριστικά** της ανταλλαγής (σχετική ταχύτητα, συχνότητα επαφής)
- **Ενέργεια του δεσμού**, δηλ την προτίμηση (συγγένεια) της επιφάνειας για την οργανική ένωση
- **pH.** Στις περισσότερες περιπτώσεις, το όξινο pH διευκολύνει την προσρόφηση ενεργού άνθρακα.

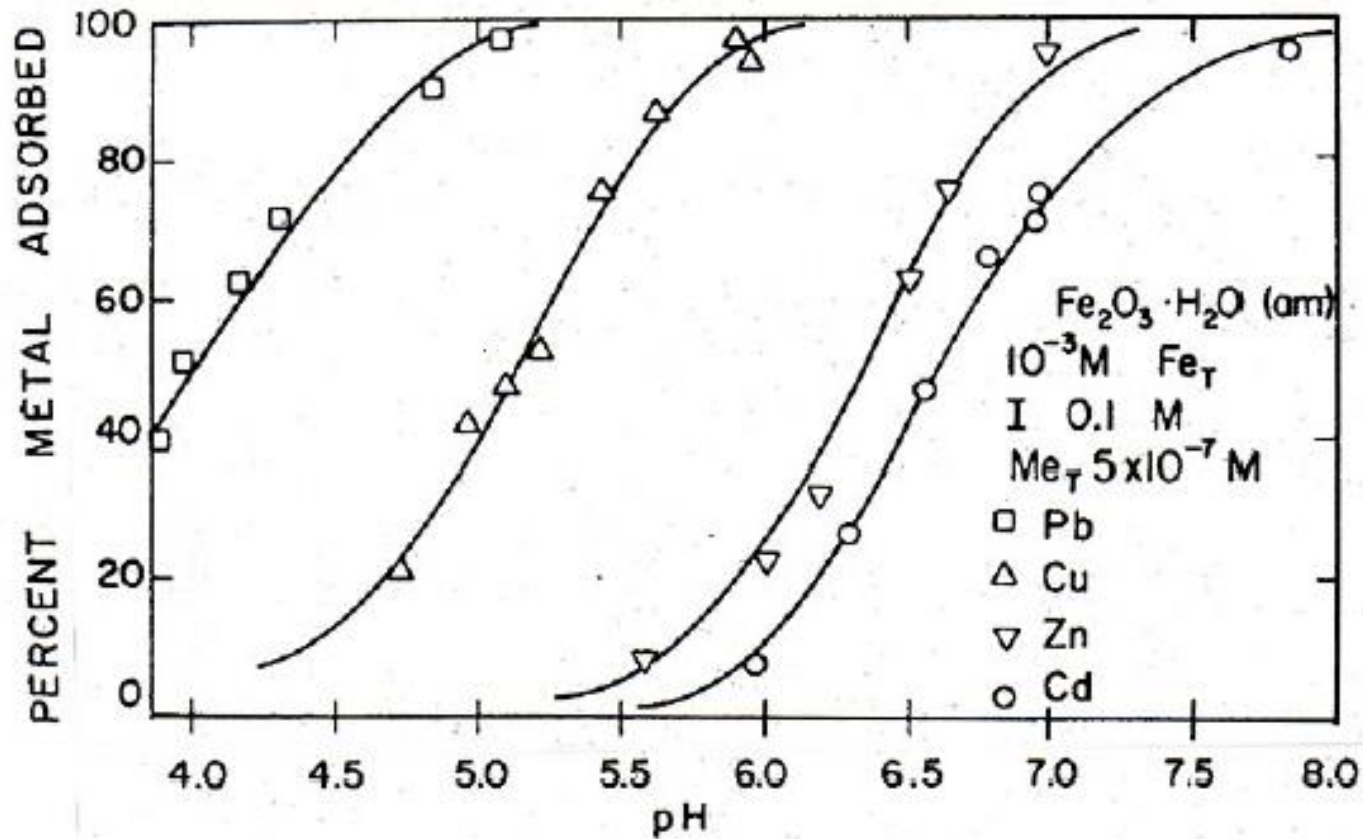
ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΤΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΑΤΡΑΖΙΝΗΣ ΣΕ GAC





Απομάκρυνση φυσικής οργανικής ύλης (ως TOC) με την προσθήκη θεικού αργιλίου ως συνάρτηση του pH

ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΕ ΟΞΕΙΔΙΑ ΜΕΤΑΛΛΩΝ



Προσρόφηση μετάλλων ως συνάρτηση του pH για Pb^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} , Cd^{+2}
σε $10^{-3} \text{ M Fe(OH)}_{3(s)}$.

Ενεργός άνθρακας

- ❑ **κοκκοποιημένος** (Granular Activated Carbon, GAC)
- ❑ **κονιορτοποιημένος** (Powdered Activated Carbon, PAC).

- μεγάλη ειδική επιφάνεια
- υψηλό πορώδες,
- σχετικά χαμηλό κόστος,
- ισχυρή τάση προσρόφησης οργανικών ουσιών

Παρασκευάζεται από:

- διάφορα είδη ορυκτών ανθράκων (ασφαλτούχο σχιστόλιθο, λιγνίτη)
- ξυλάνθρακα
- κλοιός κοκοφοίνικα
- πριονίδι
- γεωργικά παραπροϊόντα
- κλάσματα πετρελαίου
- τύρφη

Λοιπά προσροφητικά

- Συνθετικά πολυμερή
- Προσροφητικά μέσα που βασίζονται στο πυρίτιο
- Ζεόλιθοι

⇒ **Ακριβά υλικά** που σπάνια χρησιμοποιούνται στην επεξεργασία των υγρών αποβλήτων.

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗΝ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ ΤΟΥ ΕΝΕΡΓΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ

Εάν η χρήση του AC είναι οικονομικά συμφέρουσα ή όχι, εξαρτάται κατά πολύ και από την **προσροφητική δυναμικότητα** του AC, που εκφράζεται σε γραμμάρια παρακρατούμενου COD ανά χιλιόγραμμο AC (gr COD/kg AC), που χαρακτηρίζει την κατανάλωση του άνθρακα. Για δεδομένο σύστημα που περιέχει το προς καθαρισμό νερό και τον άνθρακα, αυτή η δυναμικότητα εξαρτάται:

- **Βάθος του στρώματος:** όσο βαθύτερο το στρώμα τόσο καλύτερα χρησιμοποιείται το πάνω μέρος του. Γίνεται κορεσμός χωρίς να περνούν την έξοδο ανεπιθύμητες ουσίες
- **Ταχύτητα ανταλλαγής:** η πείρα έχει δείξει ότι 3 όγκοι νερού ανά όγκο στρώματος την ώρα, είναι μια παροχή που δεν πρέπει να ξεπερνιέται για νερό με υψηλά φορτία. Στην επεξεργασία του πόσιμου νερού, όταν τα φορτία είναι μικρά, η αναλογία αυτή γίνεται 5-10 όγκοι νερού/όγκο AC/h

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗΝ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ ΤΟΥ ΕΝΕΡΓΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ

Θερμοκρασία: η αύξηση της θερμοκρασίας δυσχεραίνει την προσρόφηση ουσιών στο αντίστοιχο μέσο σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier, δεδομένου ότι η διεργασία της προσρόφησης είναι εξώθερμη.

Χαρακτηριστικά προσροφούμενης ουσίας

- Όσο λιγότερο ευδιάλυτη είναι η ουσία στο νερό, τόσο πιο εύκολο είναι να προσροφηθεί.
- Η προσρόφηση επηρεάζεται από το pH, στο βαθμό που ελέγχει την πολικότητα ή τη διαλυτότητα των ουσιών που υπάρχουν στα απόβλητα.

Μια στήλη AC έχει τέσσερις λειτουργίες:

- 1) Διήθηση
- 2) Βιολογικό μέσο
- 3) Καταλυτική δράση
- 4) Προσρόφηση: η κύρια λειτουργία του στρώματος του AC

ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΕΝΕΡΓΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ ΣΤΗΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΝΕΡΟΥ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

Ο ΑC προσροφά τις περισσότερες από τις οργανικές ενώσεις.

Δυσκολότερα συγκρατεί τα μικρότερα μόρια (εκείνα που περιέχουν λιγότερα από 3 άτομα άνθρακα, πχ συνηθισμένες αλκοόλες, πρωτοταγή οξέα). Τα μόρια όμως που δεν συγκρατούνται είναι εκείνα που αποδομούνται ευκολότερα με την βιολογική επεξεργασία. Άρα η χρήση του ΑC είναι συμπληρωματική της βιολογικής επεξεργασίας.

Παραδείγματα ενώσεων που προσροφώνται στον ΑC

Απορρυπαντικά

Φαινόλες και υδροξυλικά παράγωγά τους

Συνθετικά διαλυτά χρώματα

Αρωματικά παράγωγα

Χλωριωμένοι διαλύτες

Ενώσεις που προσδίδουν γεύσεις και οσμές στο νερό

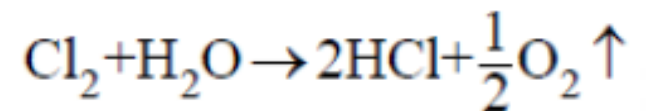
ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΕΝΕΡΓΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ ΣΤΗΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΝΕΡΟΥ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

Στα τελευταία στάδια επεξεργασίας του πόσιμου νερού (**polishing**). Οι ουσίες που προσροφώνται αφορούν κυρίως μικρορυπαντές (micropollutants), βαρέα μέταλλα, τοξικές ουσίες καθώς και διαλυμένες οργανικές ενώσεις που επηρεάζουν τη γεύση και την οσμή του.

Αποχλωρίωση του νερού

Ο ενεργός άνθρακας χρησιμοποιείται καθώς εμφανίζει καταλυτικές ιδιότητες στην οξείδωση του νερού από ελεύθερο χλώριο και στη διάσπαση των χλωραμινών σε άζωτο και υδροχλωρικό οξύ. Συνήθως ορίζεται το απαιτούμενο βάθος, που για μια δεδομενη ταχύτητα, έχουμε μείωση του χλωρίου στο μισό (half dichlorination depth). Το pH έχει σημαντική επίδραση στην αποχλωρίωση.

Η παροχή κατά την αποχλωρίωση είναι -5-15 όγκοι νερού/όγκο AC/h.



Κατά την αποχλωρίωση καταστρέφονται μερικώς και οι χλωραμίνες.

ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΕΝΕΡΓΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ ΣΤΗΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΝΕΡΟΥ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

Στη **τριτοβάθμια επεξεργασία υγρών αποβλήτων** με σκοπό την απομάκρυνση διαλυμένων οργανικών ουσιών οι οποίες δεν απομακρύνθηκαν κατά τη βιολογική επεξεργασία. Επιπλέον απομακρύνεται μεγάλο ποσοστό από το υπολειπόμενο COD.

Στην **επεξεργασία βιομηχανικών υγρών αποβλήτων**: σε μερικές περιπτώσεις τα υγρά απόβλητα που προέρχονται από βιομηχανίες, περιέχουν τοξικές ενώσεις οι οποίες καθιστούν την βιολογική επεξεργασία μη δυνατή. Η προσθήκη του ενεργού άνθρακα έχει ως αποτέλεσμα την επιλεκτική προσρόφηση αυτών των ουσιών ώστε μετά να ακολουθήσει βιολογική επεξεργασία.



ΛΟΙΠΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΕΝΕΡΓΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ



Απορρύπανση αέρα
εσωτερικών χώρων



Βιομηχανία
τροφίμων



Επεξεργασία
πόσιμου νερού



Φαρμακοβιομηχανία



Αυτοκινητοβιομηχανία



Αποθήκευση αερίου και
ηλεκτρικής ενέργειας



Catalyst & Catalyst Carrier



Έλεγχος ατμοσφαιρικής
ρύπανσης



Χημική και μεταλλευτική
βιομηχανία



Επεξεργασία
υγρών αποβλήτων



ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΕΝΕΡΓΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ (ACTIVATED CARBON)

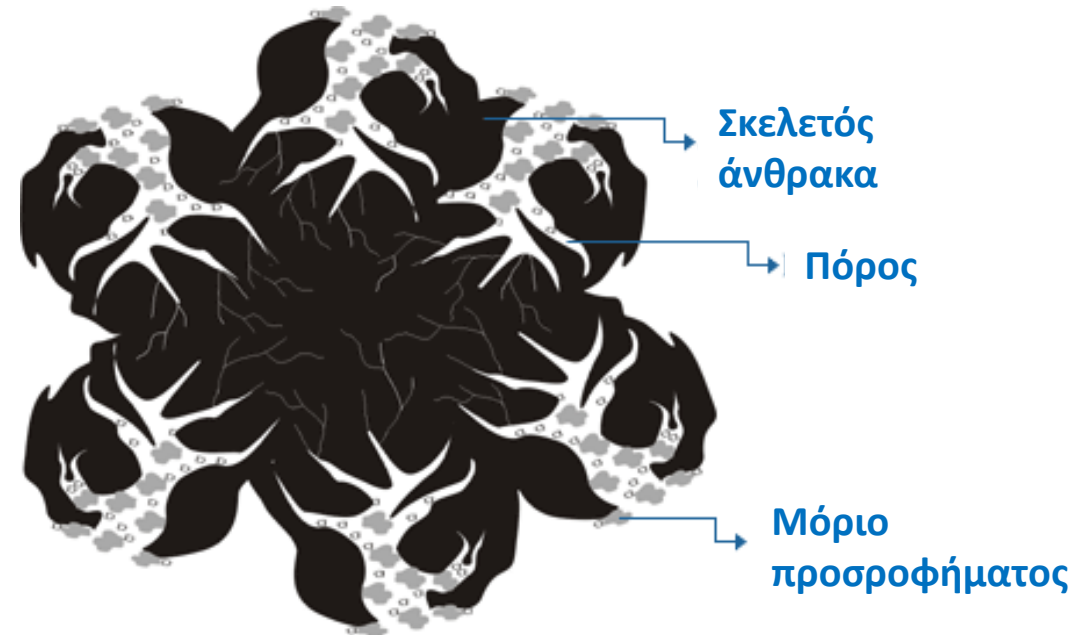
- Η πρώτη ύλη από την οποία παρασκευάζεται ο ενεργός άνθρακας επηρεάζει την επιλογή του για μια δεδομένη διεργασία. Ο λιγνίτης και οι ασφαλτώδεις σχιστόλιθοι χρησιμοποιούνται συνήθως για την παρασκευή ενεργού άνθρακα.
- Ο ασφαλτώδης ενεργός άνθρακας έχει τη μεγαλύτερη σκληρότητα, ανθεκτικότητα σε τριβή και υψηλότερη πυκνότητα (ιδιότητες σημαντικές όταν απαιτείται αναγέννηση ή αντίστροφη πλύση).

✓ θερμικά παρουσία ήπιων οξειδωτικών μέσων (CO_2 ή ατμός)

✓ με την παρουσία καταλυτικών μέσων

ΑC παρασκευάζεται από οποιοδήποτε ανθρακικό υλικό, πχ

- ξύλο
- λιγνίτης
- γαιάνθρακα
- τσόφλι καρυδιού
- οστά



1. Εξανθράκωση (Carbonization ή charring ή pyrolysis)

- το ανθρακούχο υλικό θερμαίνεται σε υψηλές θερμοκρασίες (έως 900°C) απουσία O_2 (σε κλειστό, ανοξικό περιβάλλον)
- το πτητικό οργανικό κλάσμα εξαερώνεται και παραμένει το εξανθράκωμα (char), το οποίο δεν έχει πορώδη δομή

2. Ενεργοποίηση (Activation ή gasification)

- το εξανθράκωμα οξειδώνεται σε υψηλές θερμοκρασίες (έως 900°C) από ήπια οξειδωτικά, όπως το CO_2 ή ο ατμός (συνηθέστερο σε βιομηχανική παραγωγή ενεργού άνθρακα).
- κατά το στάδιο αυτό αναπτύσσεται η πορώδης δομή.

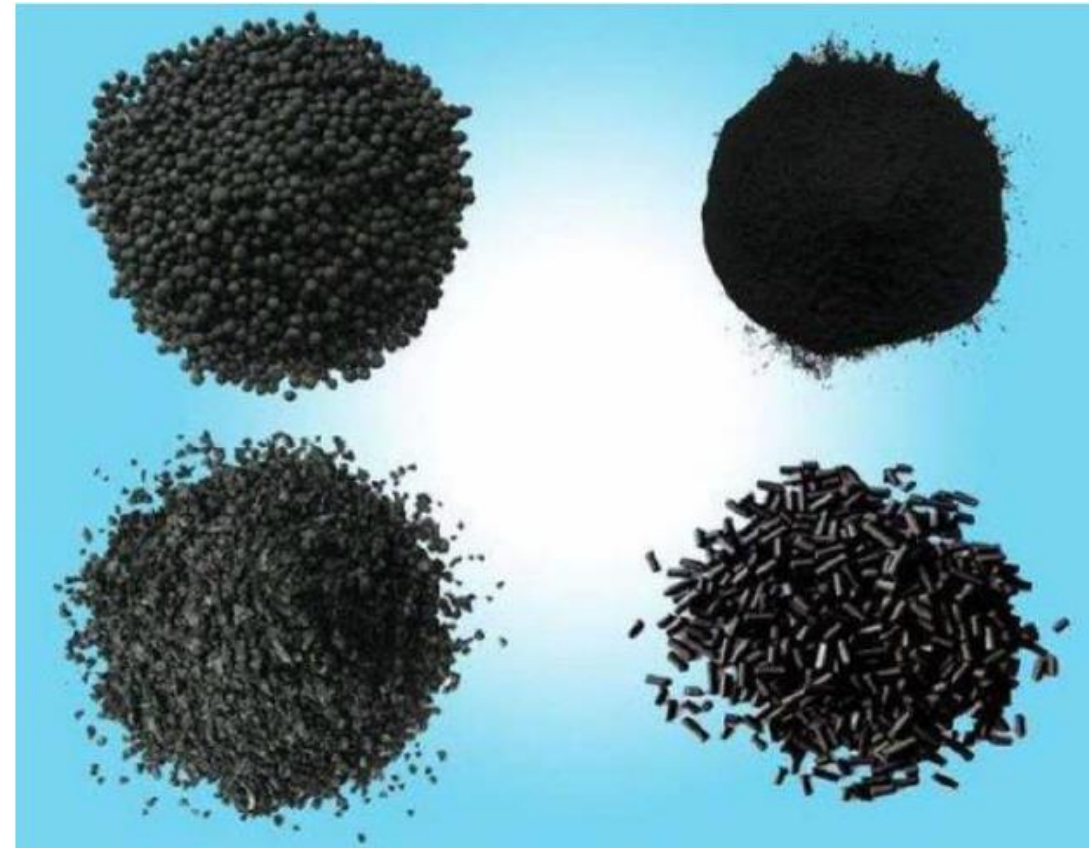
ΕΝΕΡΓΟΣ ΑΝΘΡΑΚΑΣ

$D > 1 \text{ mm}$ χαρακτηρίζονται ως **κοκκώδεις** (granular)

$D < 0.2 \text{ mm}$ χαρακτηρίζονται ως **κονιοποιημένοι** (powdered)

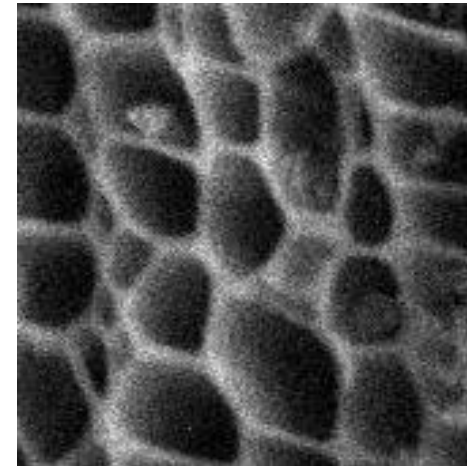
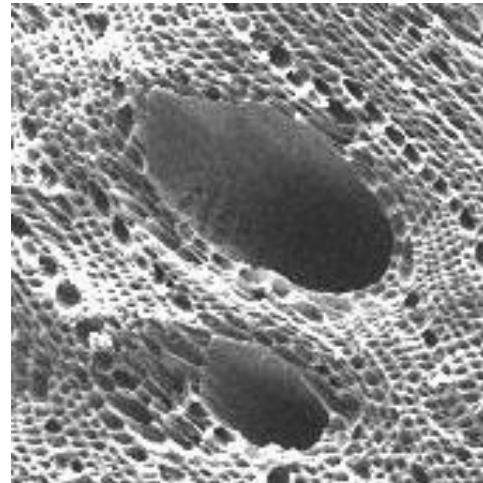
Το μέγεθος των κόκκων του ενεργού άνθρακα συνδέεται με το σχεδιασμό και τη λειτουργία των συσκευών προσρόφησης.

Η επιλογή του είδους άνθρακα (κοκκώδους, σκόνης) που χρησιμοποιείται εξαρτάται κυρίως από το είδος της εφαρμογής καθώς και από τα συγκριτικά πλεονεκτήματα μειονεκτήματα του καθενός.



Έχει ετερογενή δομή πόρων

Αυξανόμενη μεγέθυνση



φωτογραφίες AC [Zhang, 2015]

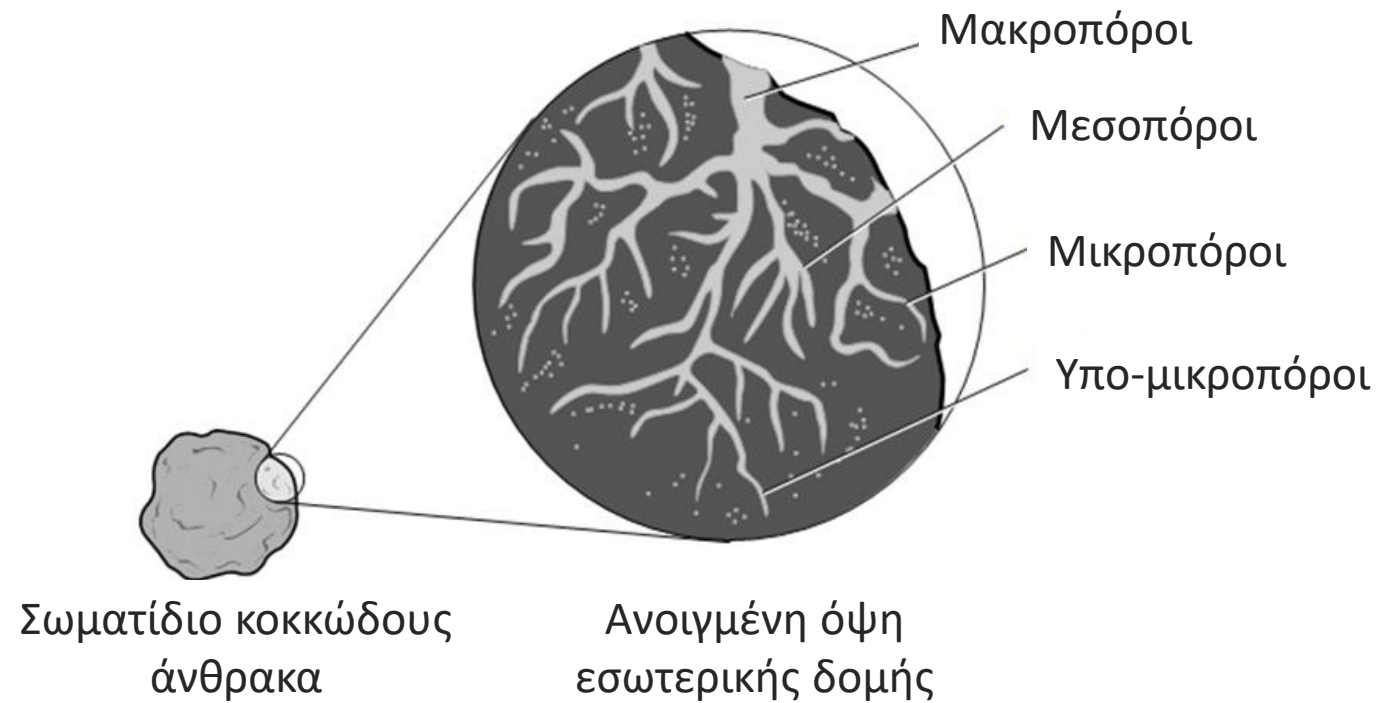
Ορισμός μεγέθους πόρων

Μικροπόροι: $d < 2 \text{ nm}$

Μεσοπόροι: $d = 2\text{-}20 \text{ nm}$

Μακροπόροι: $d > 20 \text{ nm}$

Κατανομή



Μέγεθος πόρων	% όγκος πόρων	% ειδική επιφάνεια
Μικρο	30 - 60	> 95
Μεσο	< 10	< 5
Μακρο	25 - 30	αμελητέα

ΚΟΚΚΩΔΕΙΣ ΕΝΕΡΓΟΙ ΑΝΘΡΑΚΕΣ, GAC

ΙΔΙΟΤΗΤΑ	CALGON FILTRASORB 300	ICI HYDRODARCO 3000	AMOCO GX-31	WITCO 517
Αρχικό υλικό	Βιτουμινούχος άνθρακας	Λιγνίτης	Πετρέλαιο	Κωκ πετρελαίου
Ειδική επιφάνεια m^2/g	950-1050	600-700	2200-2600	1050-1250
Μέσο μέγεθος πόρων, Å	-	28-33	-	-
Υγρασία, %	2	9	-	1
Ποσοστό ανόργανης τέφρας	-	12-18	2 max	1 max
Μέση διάμετρος κόκκων, mm	0,8-0,9	1,5	-	1,34
Πυκνότητα, g/cm^3	1,3-1,4	1,3-1,4	-	-



ΚΟΚΚΩΔΕΙΣ ΕΝΕΡΓΟΙ ΑΝΘΡΑΚΕΣ, GAC

Χαρακτηριστικά Κοκκώδους Ενεργού Άνθρακα (Zimmer, 1988)			
Ενεργός Άνθρακας	F 300	H 71	C25
Αρχικό υλικό	Βιταμινούχος άνθρακας	Λιγνίτης	Κέλυφος καρύδας
Πυκνότητα κλίνης, ρ _F (kg/m ³)	500	380	500
Πυκνότητα σωματιδίου, ρ _p (kg/m ³)	868	685	778
Ακτίνα σωματιδίου (mm)	0.81	0.90	0.79
Επιφάνεια BET (m ² /g)	875	670	930
Όγκος πορώδους (cm ³ /g)			
Μικρο	0.33	0.21	0.35
Μεσο	----	0.38	0.14
Μακρο	----	0.58	0.16
Σύνολο	----	1.17	0.65



ΚΟΝΙΟΠΟΙΗΜΕΝΟΙ ΕΝΕΡΓΟΙ ΑΝΘΡΑΚΕΣ, ΡΑC

ΙΔΙΟΤΗΤΑ	ICI HYDRODARCO C	AMOCO PX-31	WESTVACO AQUA NUCAR
Αρχικό υλικό	Λιγνίτης	Πετρέλαιο	Χαρτοπολτός
Ειδική επιφάνεια m ² /g	500	2800-2600	600
Μέσο μέγεθος πόρων, Α	30	22.3	22.2
Υγρασία, %	5	-	5
Ποσοστό ανόργανης τέφρας	30	2 max	6.5
Μέση διάμετρος κόκκων, mm	0,03	-	-
Πυκνότητα, g/cm ³	1,35		



Parameter	Unit	Type of activated carbon ^a	
		GAC	PAC
Total surface area	m ² /g	700–1300	800–1800
Bulk density	kg/m ³	400–500	360–740
Particle density, wetted in water	kg/L	1.0–1.5	1.3–1.4
Particle size range	mm (μm)	0.1–2.36	(5–50)
Effective size	mm	0.6–0.9	na
Uniformity coefficient	UC	≤1.9	na
Mean pore radius	Å	16–30	20–40
Iodine number		600–1100	800–1200
Abrasion number	minimum	75–85	70–80
Ash	%	≤8	≤6
Moisture as packed	%	2–8	3–10



Αναγέννηση με ατμό

Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται επιλεκτικά σε άνθρακα ο οποίος έχει προσροφήσει συγκεκριμένα πτητικά προϊόντα στην επιφάνεια του (απολύμανση και απόφραξη της επιφάνειάς του)

Θερμική αναγέννηση

Γίνεται με πυρόλυση όπου καταστρέφονται οι προσροφημένες οργανικές ενώσεις.

Πραγματοποιείται στους 800°C σε ελεγχόμενη ατμόσφαιρα για να μη καεί ο άνθρακας.

Χρησιμοποιείται ευρύτατα αλλά έχει δύο βασικά μειονεκτήματα:

- *Υψηλό κόστος* καθώς απαιτεί ποικιλία εξοπλισμού και εγκαταστάσεων (φούρνο, συσκευές ελέγχου θερμοκρασίας και ατμόσφαιρας, αφυγραντήρα στην είσοδο κλπ).
- *Σχετικά μεγάλες απώλειες* σε άνθρακα (7-10%). Η χρήση συσκευών επαγωγικής θέρμανσης ή θέρμανση με υπέρυθρη ακτινοβολία μειώνουν τις απώλειες αλλά λόγω υψηλού κόστους συσκευών, χρησιμοποιούνται μόνο σε συγκεκριμένες εφαρμογές (ακριβά μέταλλα).

Χημική αναγέννηση

Μια μέθοδος που δεν εφαρμόζεται ευρέως σαν τη θερμική αναγέννηση, χρησιμοποιεί έναν διαλύτη σε θερμοκρασία 100°C σε υψηλό pH.

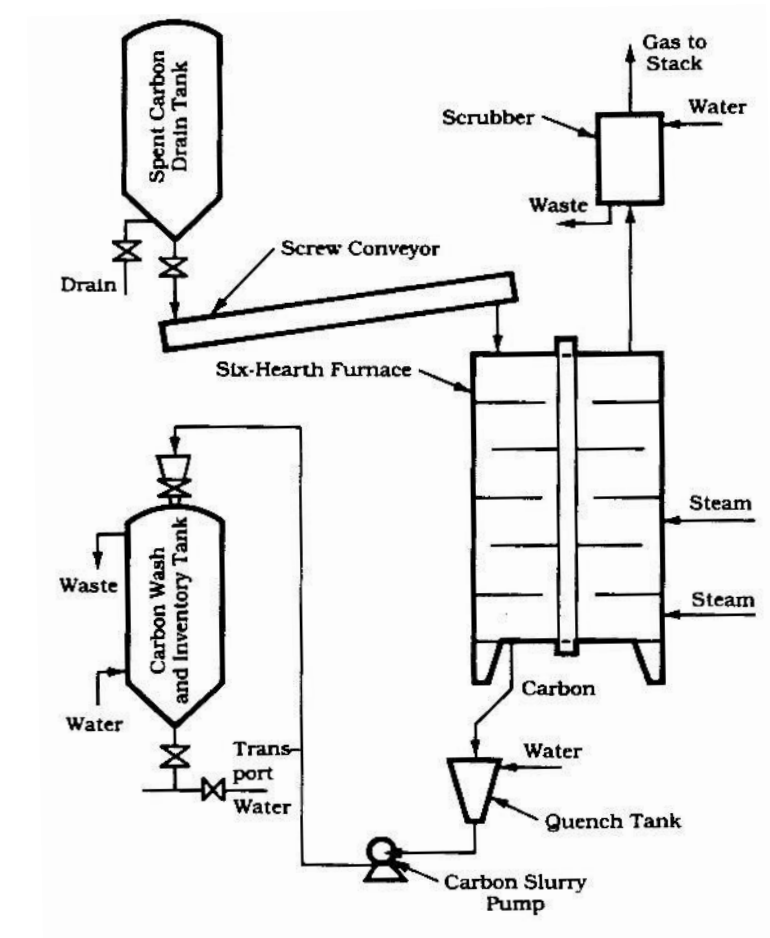
- ✓ μικρές απώλειες σε άνθρακα (1%).
- ✓ αλλά, εξαιτίας της χρήσης χημικών απαιτείται διαχωρισμός των εκπλυμάτων που δημιουργούνται.

Οι μη ανακτήσιμοι ρύποι καταστρέφονται με καύση.



ΑΝΑΓΕΝΝΗΣΗ ΕΝΕΡΓΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ

- Η προσροφητική ικανότητα του αναγεννημένου ενεργού άνθρακα είναι μειωμένη κατά 50% σε σχέση με το αρχικό υλικό (φρέσκο ενεργό άνθρακα).
- Σε κάθε διαδοχικό κύκλο αναγέννησης η προσροφητική δυναμικότητα μειώνεται μέχρι που το υλικό χρήζει αντικατάστασης.
- Ενδεικτικό κόστος : 3-12 €/kg (φρέσκος),
1,7-3 €/kg (αναγεννημένος)

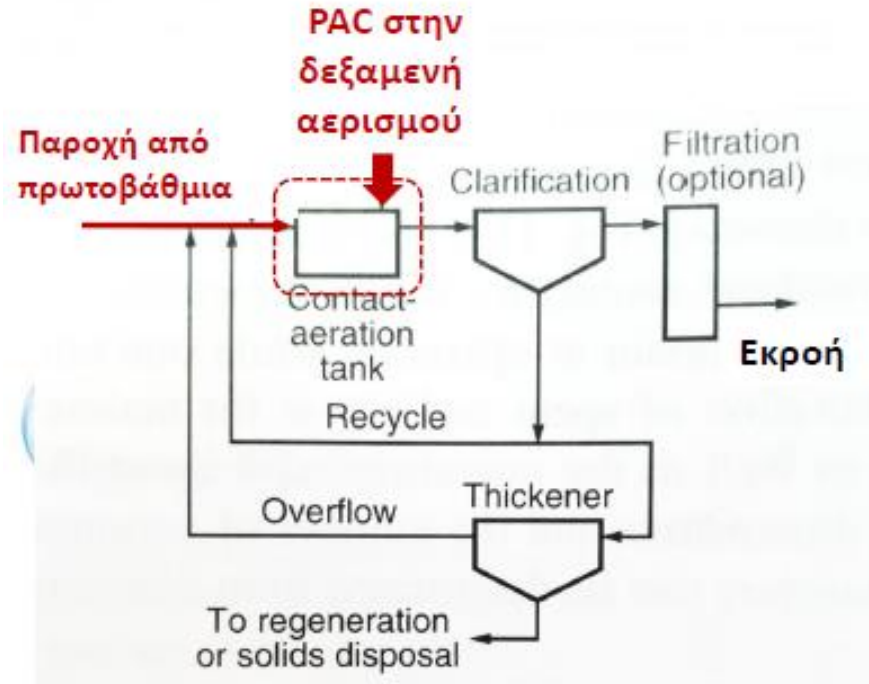


ΑΝΑΓΕΝΝΗΣΗ ΕΝΕΡΓΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ



- Ο PAC είναι τύπος ενεργού άνθρακα σε μορφή σκόνης, θεωρείται αποτελεσματικό προσροφητικό μέσο όσον αφορά την επεξεργασία ανθεκτικών, μη βιοδιασπώμενων οργανικών ουσιών
- Η προσθήκη PAC σε δεξαμενή ενεργού ιλύος ή σε τμήματα της διάταξης επεξεργασίας υγρών αποβλήτων είναι βασική εφαρμογή σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας υγρών αποβλήτων που είναι πλήρως εξοπλισμένες
- Το βέλτιστο σημείο προσθήκης καθορίζεται από το χρόνο παραμονής για μέγιστη προσρόφηση (τουλάχιστον 1-2 min)
- Συνήθεις ποσότητες κονιοποιημένου ενεργού άνθρακα κυμαίνονται από 3-15 mg/L για κατεργασία πόσιμου νερού, ενώ έως και μερικές εκατοντάδες mg/L για κατεργασία βιομηχανικών αποβλήτων
- Περίπου το 90% των μονάδων κατεργασίας πόσιμου νερού που χρησιμοποιεί ενεργό άνθρακα, χρησιμοποιεί **κονιοποιημένο ενεργό άνθρακα**, ενώ τα τελευταία χρόνια υπάρχει η τάση για χρήση κοκκώδη ενεργού άνθρακα.

ΧΡΗΣΗ ΡΑC ΣΕ ΣΥΝΔΥΑΣΜΟ Η ΜΕΤΑ ΤΗΝ ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ

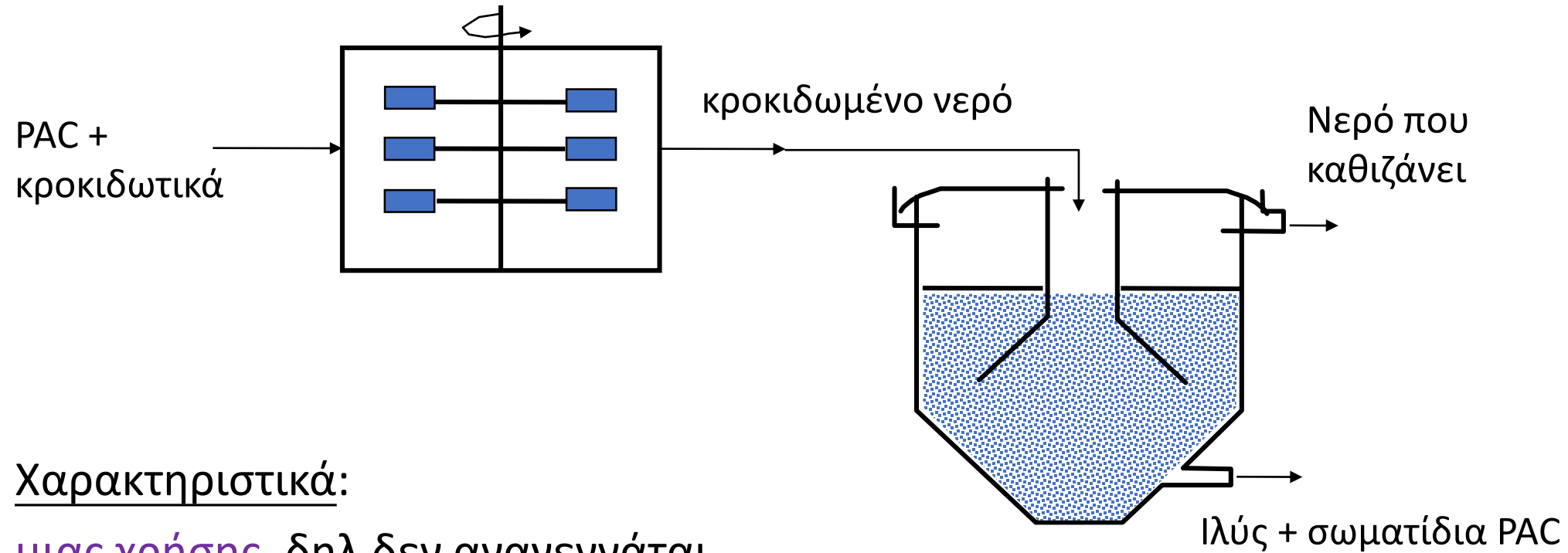


- ✓ Ταυτόχρονη βιολογική οξείδωση και προσρόφηση
- ✓ Ενσωματώνεται εύκολα σε υφιστάμενα συστήματα ενεργούς ιλύος
- ✓ Χαμηλό κόστος
- ✓ Σταθερότητα συστήματος σε ακραίες παροχές
- ✓ Βελτιωμένα χαρακτηριστικά καθίζησης της ιλύος



- ✓ Σε ξεχωριστή δεξαμενή επαφής για συγκεκριμένο χρόνο
- ✓ Ακολουθεί δεξαμενή καθίζησης
- ✓ Ανακύκλωση

- Ανάμιξη με το προς επεξεργασία νερό + απομάκρυνση με καθίζηση ή διήθηση



Χαρακτηριστικά:

μιας χρήσης, δηλ δεν αναγεννάται

Η εφαρμογή του PAC στην απομάκρυνση οργανικών ρύπων βασίζεται σε:

- ✓ δοσολογία
- ✓ χρόνο επαφής
- ✓ δομή των μορίων και
- ✓ συμπεριφορά της ένωσης

Η σύνθεση της μήτρας των αποβλήτων επίσης επηρεάζει την προσρόφηση των ρύπων (π.χ. η ικανότητα ρόφησης του PAC μειώνεται με αύξηση του TOC)

Αύξηση της δόσης PAC και του χρόνου επαφής ενισχύει την απόδοση του συστήματος.

- Κόστος αγοράς υλικού (δύο με τρεις φορές μικρότερο κόστος από τον ενεργό άνθρακα σε κόκκους).
- Μικρό πάγιο κόστος επένδυσης σε μια εγκατάσταση επεξεργασίας υγρών αποβλήτων (χρειάζεται μόνο ένας τροφοδότης άνθρακα στο σημείο που γίνεται η κροκίδωση).
- Ευελιξία στην χρησιμοποιούμενη ποσότητα (εύκολα μπορούν να χρησιμοποιηθούν μεγαλύτερες ποσότητες σε περίπτωση που υπάρχει ανάγκη, πχ όταν υπάρξει πρόβλημα υπερφόρτισης ρυπαντών).
- Βοηθά την καθίζηση κάνοντας τα συσσωματώματα βαρύτερα
- Λόγω της άμεσης πρόσβασης σε μεγάλη επιφάνεια (επειδή είναι σε σκόνη) η προσρόφηση πραγματοποιείται ταχύτατα.

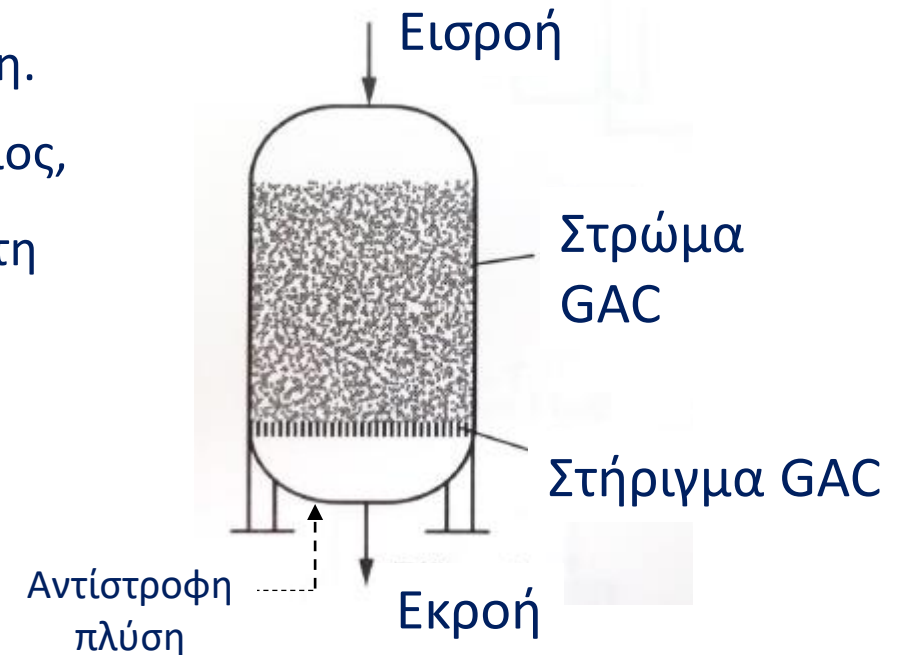
- Αδυναμία αναγέννησης όταν αναμιχθεί με λάσπη που περιέχει υδροξείδια και/ή με υδράσβεστο
- Ακόμη και όταν χρησιμοποιείται PAC μόνος του και μπορεί να γίνει αναγέννηση, αυτή έχει μεγάλες απώλειες
- Διαβρέχεται δύσκολα
- Απαιτούνται μεγάλες ποσότητες για να απομακρυνθούν τα τελευταία ίχνη ρύπων

Λόγω των παραπάνω ο PAC χρησιμοποιείται όταν απαιτούνται σχετικά μικρές ποσότητές του

- Η χρήση του GAC γίνεται αποκλειστικά σε κλίνες όπου έχει το ρόλο του φίλτρου. Έτσι καθώς το νερό περνάει μέσα από τα φίλτρα απομακρύνονται οι ρύποι μέχρι να καταστεί το φίλτρο κορεσμένο.
- Ομοίως με τον άνθρακα σε μορφή σκόνης, ο χρόνος επαφής του GAC με τον προσροφούμενο ρύπο είναι ένας σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει το βαθμό της προσρόφησης. Ο μικρός χρόνος επαφής είναι πιθανόν να οδηγήσει σε πολύ χαμηλή προσρόφηση.
- Θετική επιρροή στην προσρόφηση με GAC: μέγεθος και όγκος των πόρων του ενεργού άνθρακα.
- Παρόλη την αποτελεσματικότητα της εφαρμογής του GAC, η συγκεκριμένη τεχνολογία πρέπει να εφαρμόζεται με προσοχή καθώς η απόδοση μειώνεται με το χρόνο εξαιτίας του κορεσμού του προσροφητικού υλικού.
- Ακριβότερη μέθοδος, οικονομική σκοπιμότητα σε μεγάλες εγκαταστάσεις

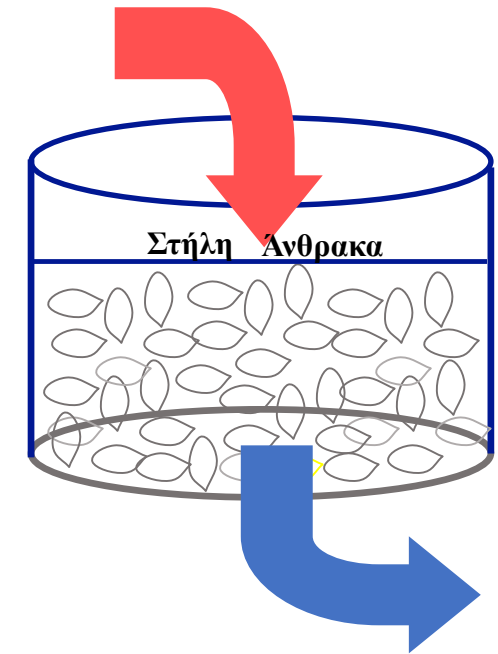
ΣΤΑΘΕΡΕΣ ΚΛΙΝΕΣ (ΚΑΘΟΔΙΚΗΣ ΡΟΗΣ) ΜΕ GAC

- Οι σταθερές κλίνες λειτουργούν ως ατομικές μονάδες ή σε συνδυασμό πολλαπλών κλινών με σειριακή ή παράλληλη διάταξη.
- Πριν τη σταθερή κλίνη συχνά χρησιμοποιούνται φίλτρα (π.χ. άμμος, χαλίκια) για την απομάκρυνση των αιωρούμενων στερεών μετά τη δευτεροβάθμια επεξεργασία, ωστόσο αυτό το βήμα μπορεί να συνδυαστεί και με το στάδιο της προσρόφησης.
- Το επεξεργασμένο νερό συλλέγεται στον πυθμένα της κλίνης
- Απαιτείται περιοδικός έλεγχος της πίεσης και ανάλυση δειγμάτων νερού.
- Η παροχή σταματά τακτικά για αντίστροφη πλύση όπως και στα συμβατικά φίλτρα – ειδικά όταν περιέχει αιωρούμενα στερεά
- Ο κορεσμένος ενεργός άνθρακας μπορεί να ταφεί ή να αποτεφρωθεί σαν στερεό απόβλητο και ενίοτε να αναγεννηθεί.



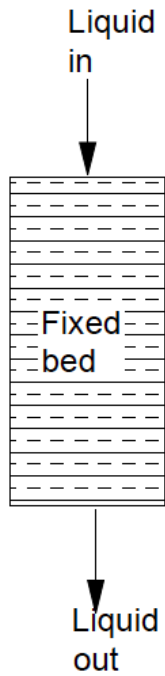
Επεξεργασία υπόγειων υδάτων και νερού ποταμών για την απομάκρυνση γεύσης, οσμών, και μικρορύπων

- Χρήση σε μια σταθερή στήλη
- Καθοδική ροή διαμέσου της στήλης
- Μετά τον κορεσμό της χωρητικότητας άνθρακα, αναγέννηση σε κλίβανο με οξείδωση του προσρωφημένου οργανικού υλικού

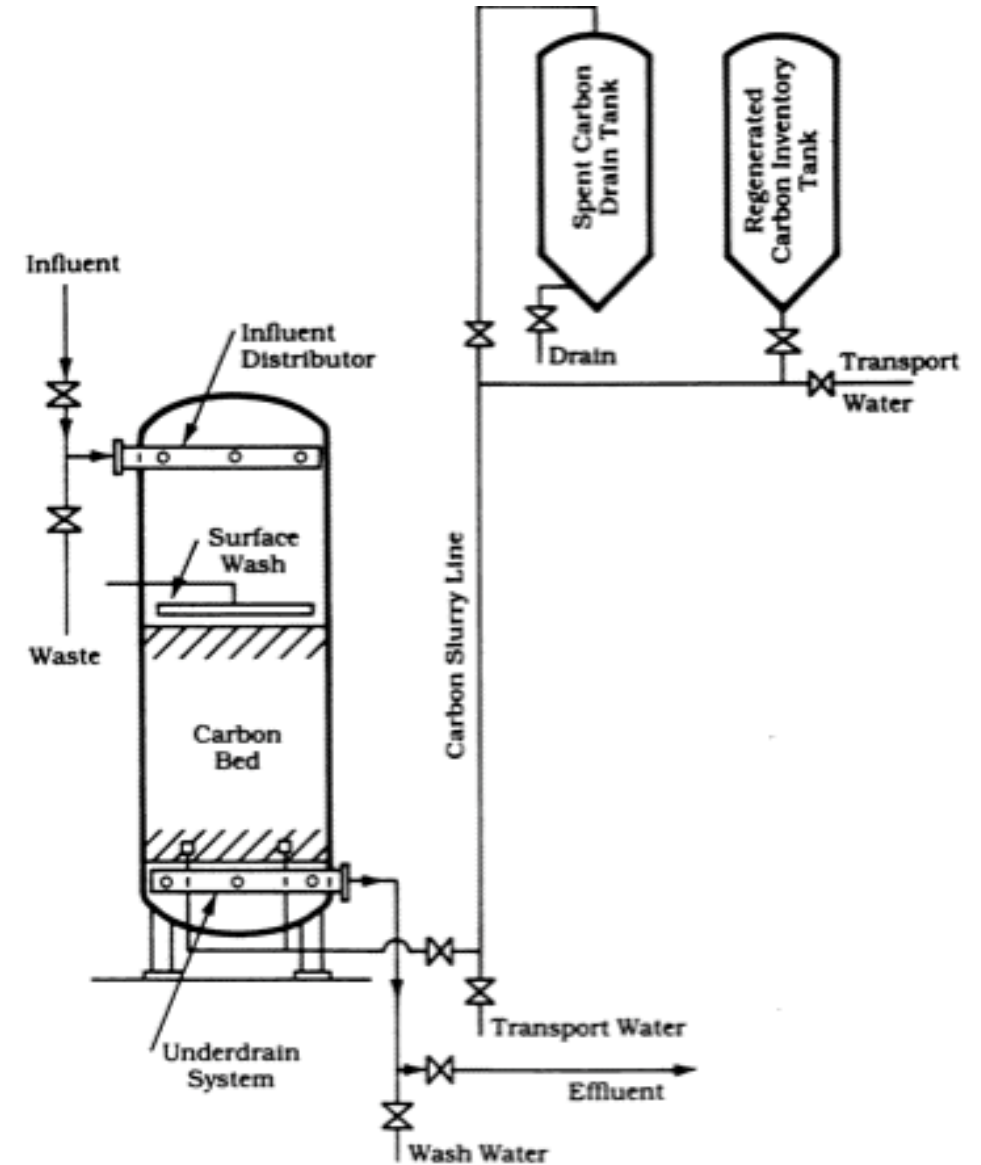


Διαμόρφωση διεργασίας

Αρχή:

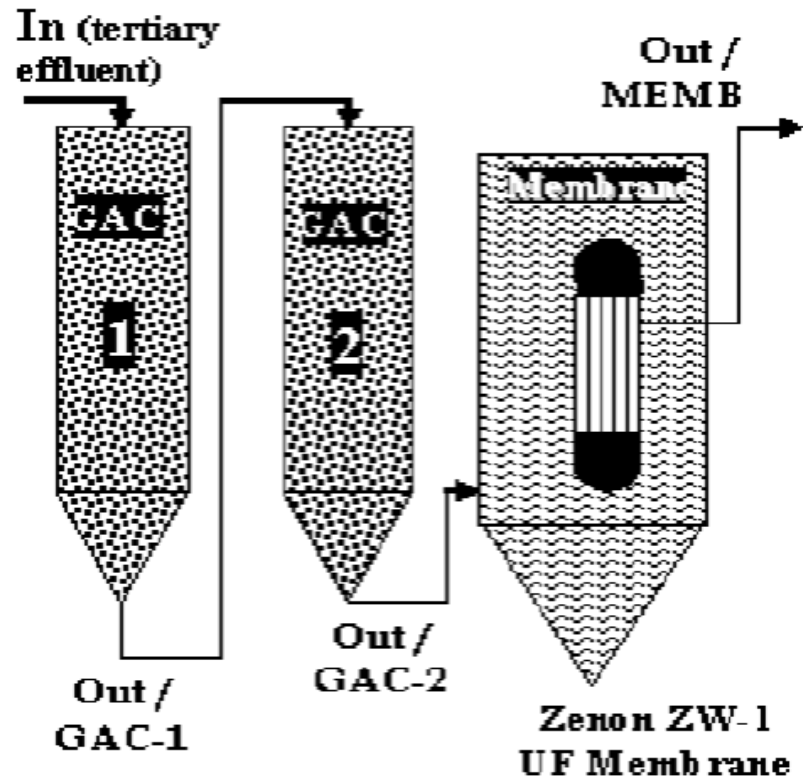


Πρακτικός σχεδιασμός:



[Gao, 2016]

ΧΡΗΣΗ GAC: παράδειγμα ερευνητικής διαμόρφωσης



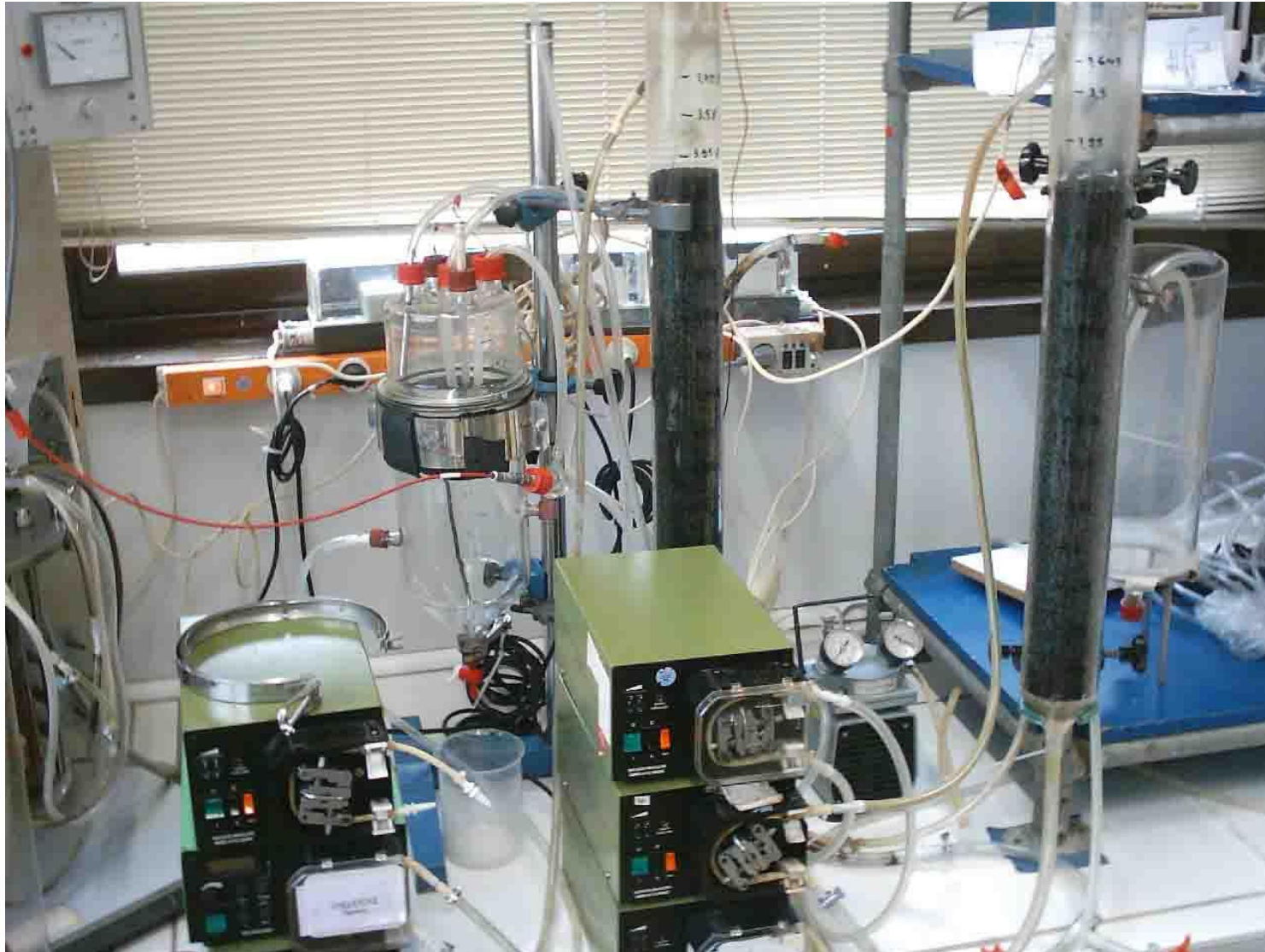
Στήλες GAC + μεμβράνη υπερδιήθησης

Διάμετρος κόκκων	1.25 – 5 mm
Νερό	0.5 %
Στάχτη	9.0 %
Πτητικά	3.0 %
Άνθρακας	87.5 %
Θειικά	0.5 %
Ειδική θερμογόνος αξία	29.9 MJ/kg
Ειδική επιφάνεια	300 m ² /g

- 5 L κάθε στήλη
- 2.7 kg GAC / 3 L φίλτρου
- $L_{RV} = 0.6 - 7.17 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{d}$
- 0.45 πορώδες
- 15 sec / 10 min αερισμός

ΧΡΗΣΗ GAC: παράδειγμα ερευνητικής διαμόρφωσης

Στήλες GAC + μεμβράνη υπερδιήθησης



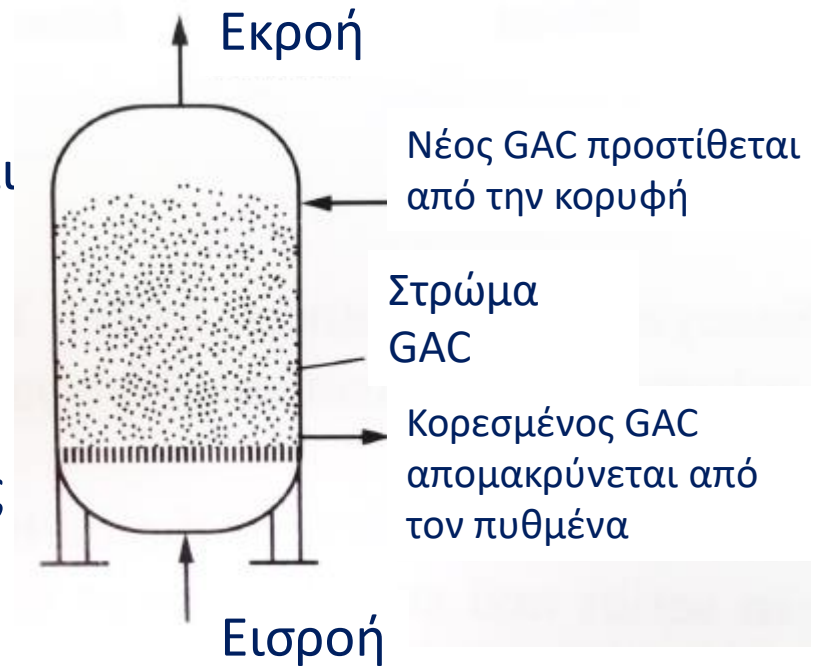
ΧΡΗΣΗ GAC: παράδειγμα ερευνητικής διαμόρφωσης

Στήλες GAC + μεμβράνη υπερδιήθησης



ΡΕΥΣΤΟΣΤΕΡΕΑ ΚΛΙΝΗ

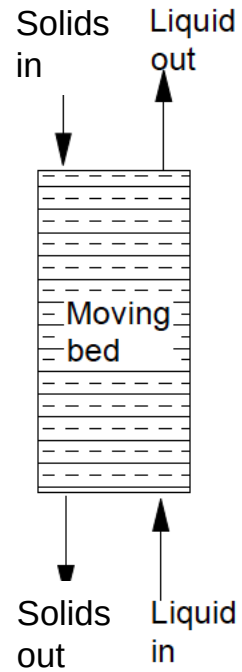
- Το απόβλητο εισάγεται από τον πυθμένα της κλίνης και ρέει προς τα πάνω.
- Πιθανή παρουσία λεπτών στερεών ενεργού άνθρακα στην εκροή.
- Όταν η προσροφητική ικανότητα του άνθρακα αρχίζει να μειώνεται το κάτω μέρος του προσροφητικού υλικού αφαιρείται και ίση ποσότητα καινούριου/αναγεννημένου εισάγεται από πάνω
- Αποφεύγεται το μπλοκάρισμα, ευκολότερη η αφαίρεση ποσότητας για αναγέννηση
- Δεν γίνεται απομάκρυνση αιωρούμενων στερεών
- Εξαιτίας της συνεχούς ανανέωσης του προσροφητικού υλικού, τα συστήματα αυτά λειτουργούν με μεγαλύτερη απόδοση από τα αντίστοιχα σταθερής κλίνης.



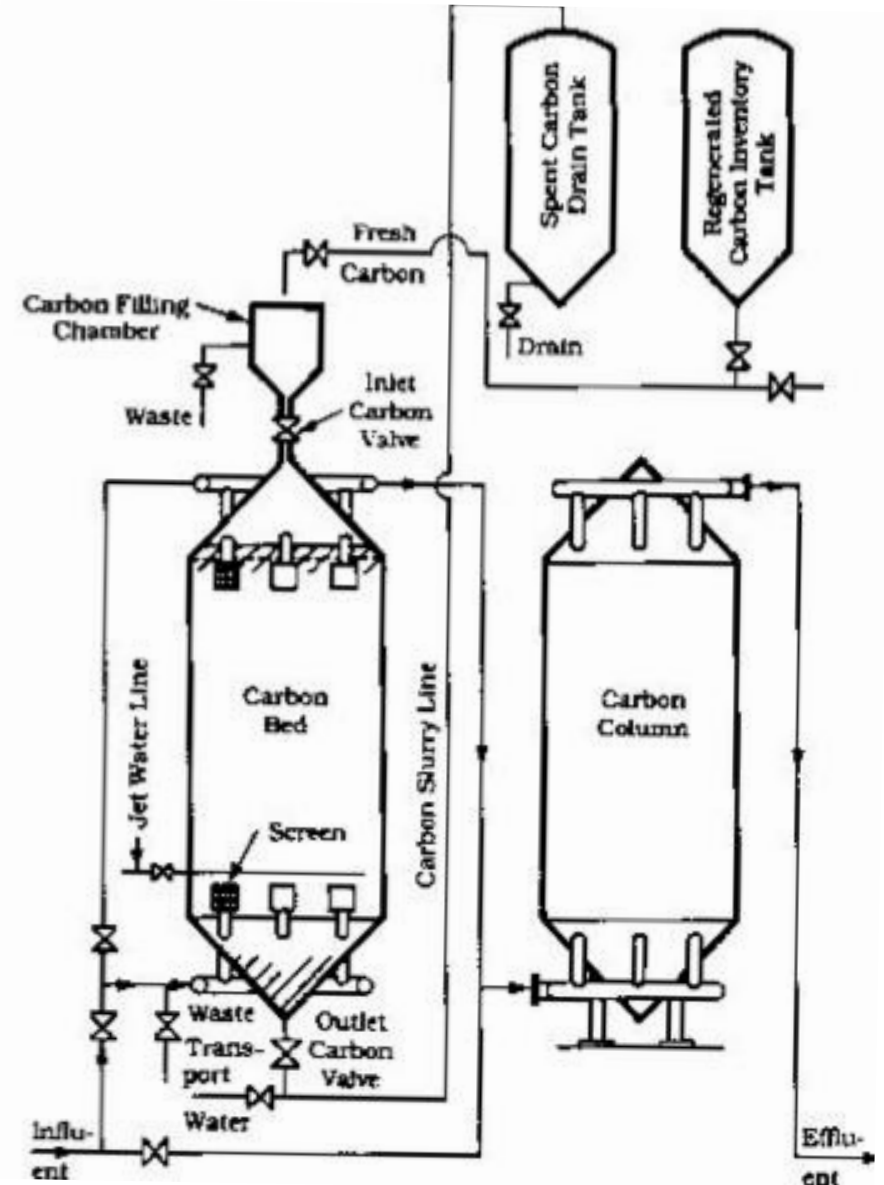
ΡΕΥΣΤΟΣΤΕΡΕΑ ΚΛΙΝΗ

- Συνεχής ροή νερού + απομάκρυνση εξαντλημένου άνθρακα
- Μη αποτελεσματικό ως φίλτρο

Αρχή:



Πρακτικός σχεδιασμός:



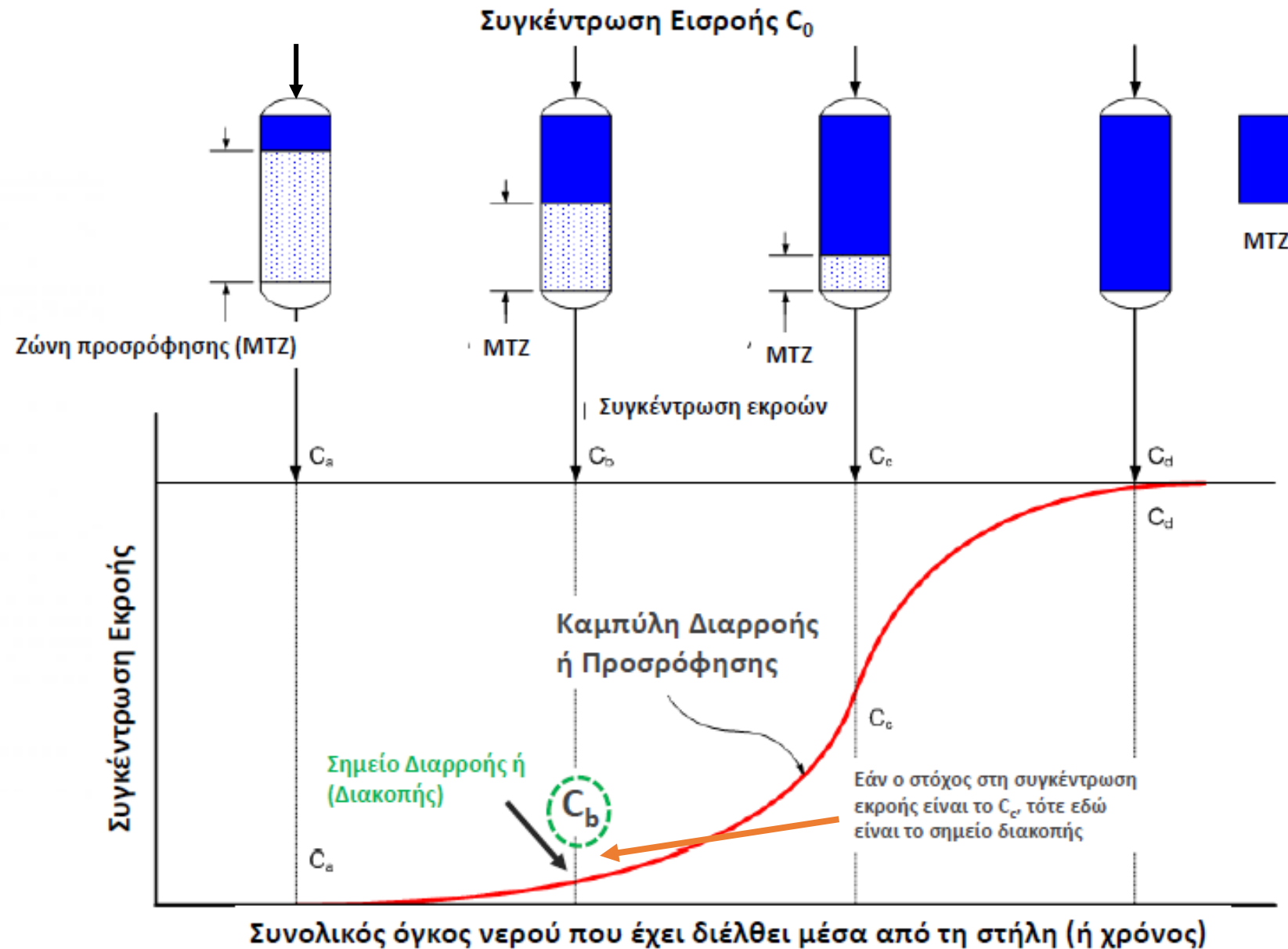
[Gao, 2016]

- Υψηλή απόδοση
- Εύκολη ανάκτηση προσροφημάτων
- Σχετικά μικρό μέγεθος εγκατάστασης βέβαια, δεν υπολογίζουμε τον βοηθητικό εξοπλισμό όπως ψυκτήρες, ανεμιστήρες, μονάδες συμπύκνωσης κ.α. που μπορούν να αυξήσουν κατά πολύ το μέγεθος της συνολικής εγκατάστασης.
- Ο προσροφητής δύναται να αναγεννηθεί αρκετές φορές, μειώνοντας σημαντικά το κόστος λειτουργίας
- Αντικατάσταση προσροφητή
- Μη σταθερή απόδοση του συστήματος.
- Η απαραίτητη κάποιες φορές προεπεξεργασία (αιωρούμενα στερεά) αυξάνει σημαντικά το κόστος.

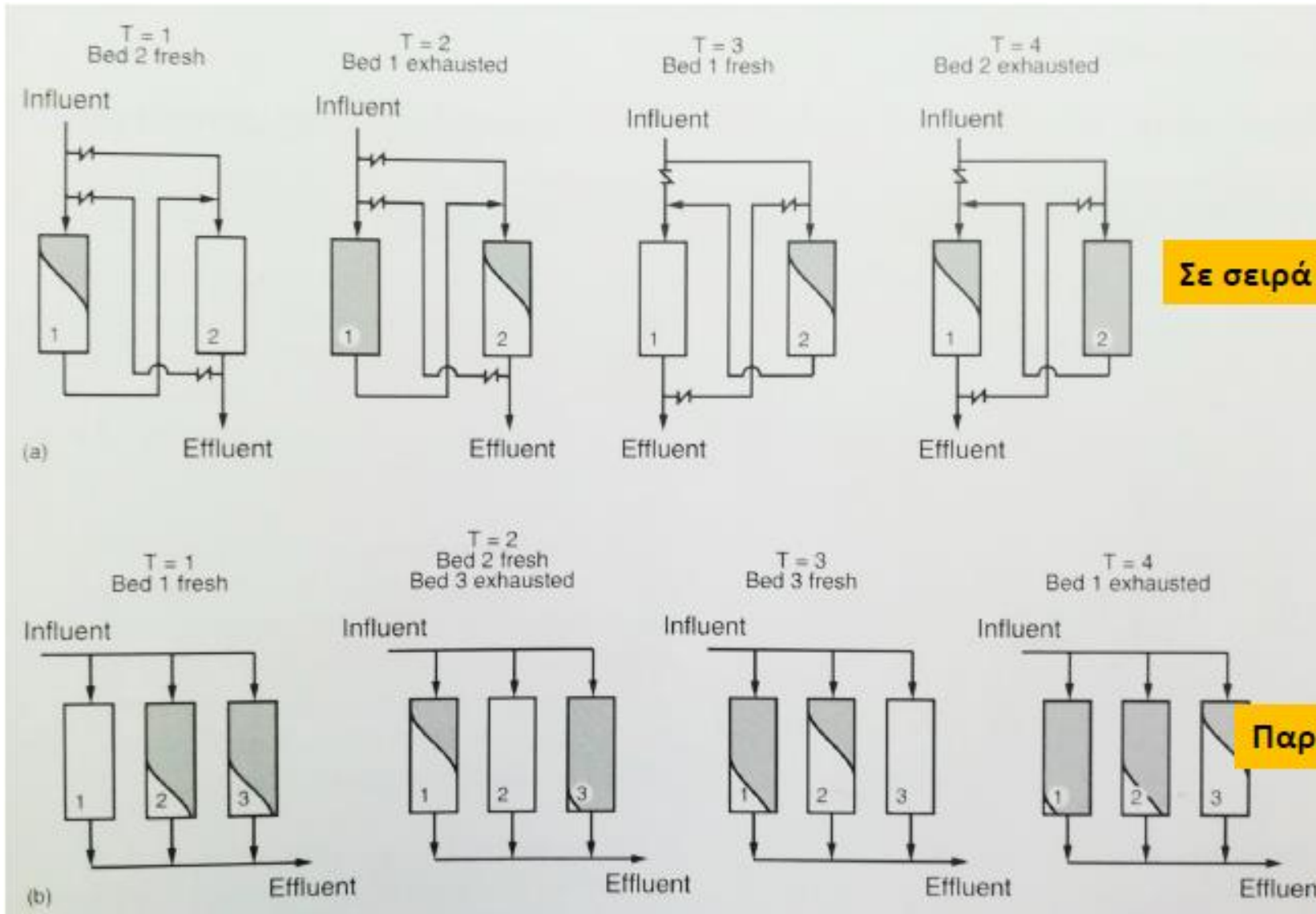
Ο σχεδιασμός ενός συστήματος ρόφησης βασίζεται σε δύο κυρίως αρχές: στην **ισορροπία** και στην **κινητική**.

- Η επιλογή του ροφητικού υλικού είναι πρωταρχικής σημασίας και απαιτείται η γνώση των ιδιοτήτων ισορροπίας, όπως η χωρητικότητα και η εκλεκτικότητα ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, του pH και της σύστασης της ρευστής φάσης
- Επειδή οι διεργασίες ρόφησης πραγματοποιούνται είτε σε αντιδραστήρες πλήρους ανάμιξης είτε σε σταθερές κλίνες είτε σε ρευστοστερεά κλίνη, οι διεργασίες έχουν δυναμικό χαρακτήρα. Τέτοιες διεργασίες δεν πραγματοποιούνται σε μόνιμη κατάσταση, με αποτέλεσμα να είναι σημαντική η γνώση του ρυθμού ρόφησης.

ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΤΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΣΕ ΣΤΗΛΕΣ



ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ ΠΟΛΛΑΠΛΩΝ ΚΛΙΝΩΝ ΕΝΕΡΓΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ



Σε σειρά λειτουργία

Παράλληλη λειτουργία

Το πόσο οικονομική είναι η προσρόφηση με χρήση άνθρακα εξαρτάται από την **χωρητικότητα** του που εκφράζεται μέσω της ποσότητας του άνθρακα που απαιτείται για την επεξεργασία.

Η χωρητικότητα του άνθρακα εξαρτάται κυρίως από το

- βάθος των κλινών ώστε να γίνεται όσο το μεγαλύτερη προσρόφηση και από την
- ποσότητα που θέλουμε να επεξεργαστούμε η οποία εκφράζεται σε όγκους νερού ανά όγκο άνθρακα την ώρα (ν/ν.η).

Για να περιγραφεί μαθηματικά ολόκληρη η καμπύλη διαρροής απαιτείται η χρήση σύνθετων μαθηματικών μοντέλων

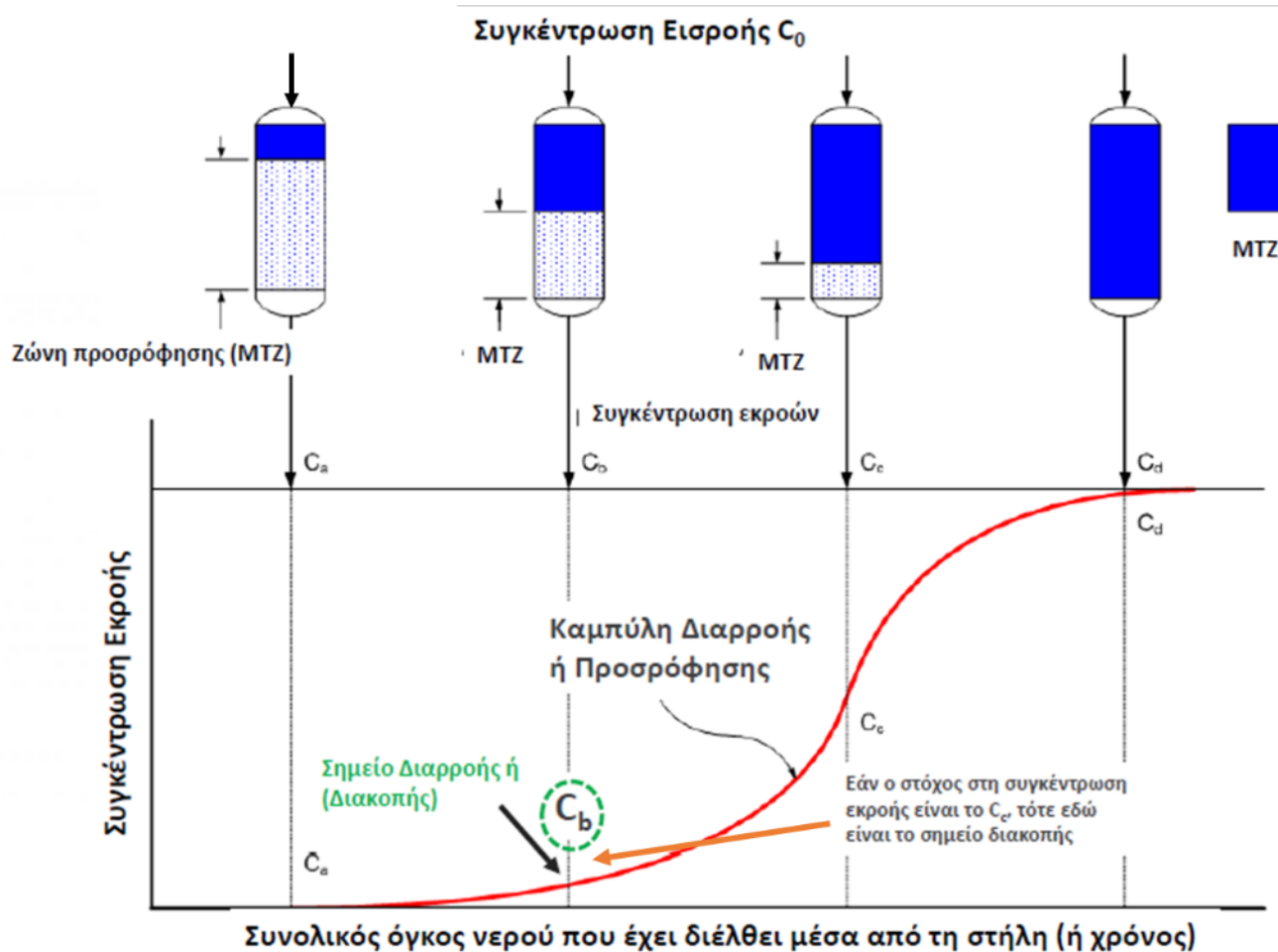


- ρευστομηχανική κατάσταση κλίνης
- φαινόμενα μεταφοράς μάζας προσροφήματος στο προσροφητικό υλικό

Δύσκολη και χρονοβόρα η επίλυση των μαθηματικών μοντέλων, καθώς ταυτόχρονα απαιτούνται και πειραματικές μετρήσεις για να προσδιοριστούν οι παράμετροι μεταφοράς μάζας και ισορροπίας

ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΤΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΣΕ ΣΤΗΛΕΣ

Στην πράξη ενδιαφέρει περισσότερο η εκτίμηση του χρόνου λειτουργίας της κλίνης, όπου η τιμή της συγκέντρωσης εξόδου γίνεται ίση με C_b .



$$t_b = \frac{q_b \cdot M}{Q \left[C_i - \frac{C_b}{2} \right]}$$

$$t_b = \frac{q_b \cdot M}{Q \left[C_i - \frac{C_b}{2} \right]}$$

- t_b : ο χρόνος ο οποίος απαιτείται, ώστε η συγκέντρωση του προσροφήματος στην έξοδο της κλίνης να γίνει C_b (d)
- q_b : Η προσροφητική δυναμικότητα του ενεργού άνθρακα (kg προσροφήματος ανά kg προσροφητή) → Συνήθως το 25-50% της προσροφητικής δυνατότητας που προκύπτει από την ισόθερμη
- M : η ποσότητα του ενεργού άνθρακα στην κλίνη (kg)
- Q : η παροχή του νερού (m^3/d)
- C_i : η συγκέντρωση εισόδου του προσροφήματος (kg/m^3)
- C_b : η μέγιστη επιθυμητή συγκέντρωση διαρροής του προσροφήματος (kg/m^3)

ΧΡΗΣΗ ΙΣΟΘΕΡΜΟΥ ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΥΡΕΣΗ ΤΟΥ q_b

$$t_b = \frac{\overset{25-50\% q_e}{q_b} \cdot M}{Q \left[C_i - \frac{C_b}{2} \right]}$$

$\longrightarrow q_e = KC_e^{1/n}$
 $\downarrow$
όπου $C_e = C_{e,0}$

- Η προσροφητική δυναμικότητα q_b του ενεργού άνθρακα, για συγκεκριμένο προσρόφημα, προκύπτει από την ισόθερμο για συγκέντρωση ισορροπίας στην υδατική φάση ίση με την αρχική συγκέντρωση του διαλύματος.
- Αυτές οι συνθήκες ισορροπίας ισχύουν στο τμήμα της κλίνης που βρίσκεται υψηλότερα από τη ZMM.
- Σε πραγματικές συνθήκες λειτουργίας κλινών πλήρους κλίμακας έχει βρεθεί ότι η πραγματική προσροφητική δυναμικότητα του άνθρακα σε συνθήκες διαρροής κυμαίνεται στο 25-50% της θεωρητικής δυναμικότητας που προκύπτει από την εξίσωση της ισόθερμης.

Για το σχεδιασμό μιας εγκατάστασης επεξεργασίας πόσιμου νερού, πρέπει να σχεδιάσετε μια κλίνη κοκκώδους ενεργού άνθρακα με στόχο τη μείωση του Ολικού Οργανικού Άνθρακα (TOC) από 3,5 mg/L (που είναι η τιμή του νερού του ταμιευτήρα) σε τιμές κάτω του 1 mg/L.

Από εργαστηριακές μετρήσεις, οι σταθερές της ισόθερμης Freundlich προσδιορίστηκαν ως $K = 42$ (mg/g) (L/m)^{1/n} και $1/n = 1,1$.

- Με βάση τις υφιστάμενες στο εμπόριο ανοξειδωτες δεξαμενές που θα χρησιμοποιήσετε ως στήλη ενεργού άνθρακα, σκέφτεστε να επιλέξετε μία με διάμετρο 1 m και ύψος 4 m (εκ των οποίων η πλήρωση του ενεργού άνθρακα θα γίνει σε ύψος 3 m).
- Επίσης, θέλοντας να εκτιμήσετε την φαινόμενη πυκνότητα (apparent ή bulk density) του ενεργού άνθρακα, πληρώνετε έναν ογκομετρικό κύλινδρο όγκου 100 mL με ενεργό άνθρακα και κατόπιν προσδιορίζετε τη μάζα του ενεργού άνθρακα, την οποία και βρίσκετε 64 g.

Θεωρείστε τα εξής δεδομένα:

- Πληθυσμός: 1500 κάτοικοι
- Παροχή πόσιμου νερού ανά κάτοικο: 175 L/d
- Πυκνότητα ενεργού άνθρακα (πραγματική) = $1,35 \text{ g/cm}^3$

Να προσδιορίσετε τα παρακάτω

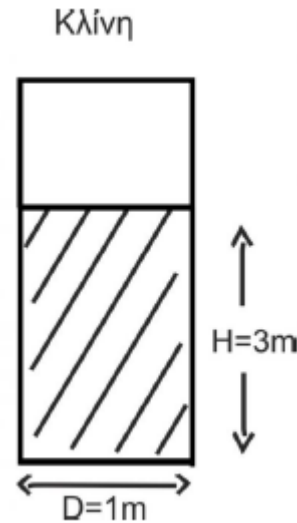
- Το ρυθμό παροχής του νερού στο φίλτρο ενεργού άνθρακα (ως $\text{m}^3/\text{m}^2/\text{h}$)
- Την απαιτούμενη ποσότητα άνθρακα
- Το πορώδες της κλίνης
- Το χρόνο που απαιτείται ώστε η συγκέντρωση διαρροής του TOC να είναι $0,8 \text{ mg/L}$ (οπότε θα πρέπει να αλλάζετε τον ενεργό άνθρακα)
- Αν το κόστος του ενεργού άνθρακα είναι περίπου 2€/kg , ποια είναι η ετήσια δαπάνη για την προμήθεια ενεργού άνθρακα;

α) Παροχή νερού

$$1500 \text{ κάτοικοι} \times 175 \text{ L/(\kappa\alpha\tau.\cdot d)} = 262.500 \text{ L/d} = 262,5 \text{ m}^3/\text{d} = 10,94 \text{ m}^3/\text{h}$$

Επιφάνεια κλίνης:

$$A = \pi \left(\frac{D}{2} \right)^2 = \frac{\pi}{4} = 0,785 \text{ m}^2$$



$$\text{Ρυθμός παροχής} = \frac{\text{Παροχή (m}^3/\text{h)}}{\text{Επιφάνεια Φίλτρου (m}^2\text{)}} = \frac{10,94 \text{ m}^3/\text{h}}{0,785 \text{ m}^2} = 13,93 \frac{\text{m}^3}{\text{m}^2 \cdot \text{h}}$$

b) Ποσότητα Ενεργού Άνθρακα

Όγκος κλίνης: $V = A \times H = 0,785 \times 3 = 2,355 \text{ m}^3$

$$\left. \begin{array}{l} M = V \cdot \rho_A \\ \rho_A = 64 \text{ g/100 mL} = 640 \text{ kg/m}^3 \end{array} \right\} \Leftrightarrow M = 2,355 \times 640 = 1507,2 \text{ kg}$$

c) Πορώδες της κλίνης

- Φαινόμενη πυκνότητα = 640 kg/m^3
- Πραγματική πυκνότητα = $1,35 \text{ g/cm}^3 = 1350 \text{ kg/m}^3$
- $V_{\text{κλίνης}} = V_{\text{AC}} + V_{\text{πορώδους}}$

c) Πορώδες της κλίνης

- Όγκος που καταλαμβάνει ο ενεργός άνθρακας:

$$V_{AC} = \frac{M}{\rho} = \frac{1507,2 \text{ kg}}{1350 \text{ kg/m}^3} = 1,166 \text{ m}^3$$

- Άρα: $V_{\text{πορώδους}} = 2,355 - 1,166 = 1,239 \text{ m}^3$

Πορώδες κλίνης $\frac{V_{\text{πορώδους}}}{V_{\text{κλίνης}}} = \frac{1,239}{2,355} = 0,53 \quad \text{ή} \quad 53\%$

d) Χρόνος Διέλευσης

$$t_b = \frac{q_b \cdot M}{Q \left(C_i - \frac{C_b}{2} \right)}$$

$$q_e = KC_e^{1/n} \Leftrightarrow q_{e,0} = 42 \cdot C_{e,0}^{1,1} = 42(3,5)^{1,1} = 166,6 \text{ mg/g} = 0,1666 \text{ kg/kg}$$

$$q_b = 0,50 \cdot q_{e,0} = 0,50 \cdot 0,1666 = 0,0833 \text{ kg/kg}$$

$$t_b = \frac{0,0833 \text{ kg/kg} \cdot 1507,2 \text{ kg}}{262,5 \text{ m}^3/\text{d} \left(3,5 \cdot 10^{-3} \text{ kg/m}^3 - \frac{1}{2} \cdot 0,8 \cdot 10^{-3} \text{ kg/m}^3 \right)} = 154,3 \text{ d}$$

ε) Μέσο ετήσιο κόστος

Μέσος ετήσιος αριθμός αλλαγών AC: $\frac{365}{154,3} = 2,37$ φορές το χρόνο

Επομένως θα αλλάζουν τουλάχιστον 2 στήλες ανά έτος

Απαιτούμενη ετήσια ποσότητα: $2 \times 1.507,2 = 3.014,4$ kg

Ετήσιο κόστος: $(3.014,4 \text{ kg/έτος}) \times (2 \text{ €/kg}) = 6.028,8 \text{ €/έτος}$.

ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΚΛΙΝΗΣ GAC ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΚΛΙΜΑΚΑΣ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗΣ ΚΛΙΝΗΣ (SCALE UP METHOD, RAPID SMALL-SCALE COLUMN TEST)

- Ο σχεδιασμός στηρίζεται σε πειραματικές καμπύλες διαρροής που προκύπτουν από τη λειτουργία εργαστηριακών ή πιλοτικών κλινών ενεργού άνθρακα (small scale)
- Σύμφωνα με τη μέθοδο scale up, η κλίνη πλήρους κλίμακας και η εργαστηριακή/πιλοτική κλίνη έχουν κοινή τιμή για ορισμένες σχεδιαστικές μεταβλητές.

- Απαραίτητη προϋπόθεση της μεθόδου scale up είναι ότι η ογκομετρική παροχή της πειραματικής κλίνης εκφρασμένη σαν **αριθμός όγκων κλίνης (bed volumes) ανά μονάδα χρόνου (Q_b)** είναι ίδια με την υπό σχεδιασμό κλίνη (τυπικές τιμές 0,2-3 bed volumes/hr)
- Ομοίως, ο **Χρόνος Επαφής Κενής Κλίνης** (Empty Bed Contact Time, EBCT) στις δύο κλίνες είναι κοινός: είναι ο χρόνος παραμονής στην κλίνη, αν ως όγκος της κλίνης θεωρηθεί ο όγκος της κλίνης (δοχείου) αγνοώντας την ύπαρξη του ενεργού άνθρακα (έχει μονάδες χρόνου)
- Ο όγκος του ύδατος που υφίσταται επεξεργασία ανά μονάδα μάζας του προσροφητή είναι ο ίδιος και στις δύο κλίνες ($\tilde{V}, \text{m}^3/\text{kg}$) για την ίδια συγκέντρωση διαρροής C_B .
 - ❖ Όγκος Κλίνης σχεδιασμού BV (Bed Volume, m^3)
 - ❖ Ογκομετρική παροχή σχεδιασμού Q (m^3/h)
 - ❖ Φαινόμενη πυκνότητα ρ_A ή ρ_{app} κλίνης μαζί με τα διάκενα (kg/m^3)

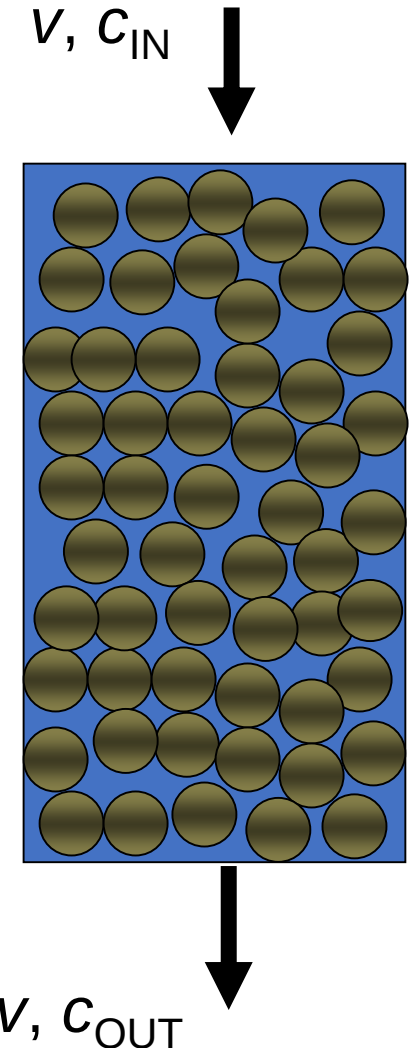
- Από την καμπύλη διαρροής της εργαστηριακής κλίνης προσδιορίζουμε τον όγκο διαρροής V_{be} - ή τον χρόνο διαρροής t_{be} - που αντιστοιχεί στην επιθυμητή συγκέντρωση διαρροής C_b .

$$\tilde{V} = \frac{V_{be}}{M_{be}} = \frac{V}{M}$$

Βιομηχανική κλίνη

$$EBCT = V_{bed}/Q$$

Σημείωση: για ευκολία ο δείκτης e αναφέρεται στην εργαστηριακή ή πιλοτική κλίνη



Στα υγρά απόβλητα μιας φαρμακοβιομηχανίας, ακόμη και μετά τη βιολογική τους επεξεργασία, υπάρχουν ουσίες που εμπεριέχουν σοβαρούς περιβαλλοντικούς κινδύνους (π.χ. ενδοκρινικοί διαταράκτες). Για το λόγο αυτό, σας ζητείται να σχεδιάσετε μια κλίνη κοκκώδους ενεργού άνθρακα, η οποία θα δέχεται την εκροή της εγκατάστασης επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων μιας φαρμακοβιομηχανίας.

- Στόχος της κλίνης προσρόφησης είναι η μείωση του Ολικού Οργανικού Άνθρακα (TOC) από περίπου 30 mg/L σε τιμές κάτω του 5 mg/L
- Για το σκοπό αυτό γίνονται εργαστηριακές μετρήσεις του TOC σε μια εργαστηριακή πιλοτική κλίνη εσωτερικής διαμέτρου 0,10 m και ύψους 1,0 m.
- Η παροχή των υγρών αποβλήτων στην πιλοτική κλίνη ανέρχεται σε 15 L/h

- a) Να υπολογίσετε τον Χρόνο Επαφής Κενής Κλίνης (EBCT) της εργαστηριακής κλίνης.
- b) Με βάση τη σχεδιαστική προσέγγιση scale up, να υπολογίσετε τον απαιτούμενο όγκο της βιομηχανικής κλίνης ενεργού άνθρακα για παροχή $60 \text{ m}^3/\text{ημέρα}$
- c) Εάν η ποσότητα του ενεργού άνθρακα στην εργαστηριακή κλίνη ήταν $4,1 \text{ kg}$, πόση είναι η ποσότητα του ενεργού άνθρακα που χρειάζεται για την πλήρωση της βιομηχανικής κλίνης;
- d) Εάν η συγκέντρωση διαρροής στην πιλοτική κλίνη παρατηρήθηκε μετά τη διέλευση 1820 L , πόσος εκτιμάτε ότι θα είναι ο χρόνος διαρροής για τη βιομηχανική κλίνη;

α) Πιλοτική εργαστηριακή κλίνη.

$$D_1 = 0,10 \text{ m}$$

$$H_1 = 1,0 \text{ m}$$

Άρα ο όγκος της κλίνης είναι:

$$V_{be} = \pi \left(\frac{D_1}{2} \right)^2 H_1 = 3,14 \frac{0,10^2}{4} \cdot 1,0 = 7,85 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = 7,85 \text{ L}$$

Παροχή: $Q_e = 15 \text{ L/h}$

Άρα:

$$EBCT_1 = t_1 = \frac{V_{be}}{Q_e} = \frac{7,85 \text{ L}}{15 \text{ L/h}} = 0,524 \text{ h}$$

b) Όγκος Βιομηχανικής Κλίνης.

EBCT για βιομηχανική κλίνη = EBCT για εργαστηριακή κλίνη ή EBCT = 0,524 h

Παροχή βιομηχανικής κλίνης:

$$Q = \frac{60 \text{ m}^3}{d} = \frac{60 \text{ m}^3}{24 \text{ h}} = 2,5 \text{ m}^3/\text{h}$$

$$\text{EBCT}_2 = \frac{V}{Q} \Leftrightarrow 0,524 \text{ h} = \frac{V}{2,5 \text{ m}^3/\text{h}} \Leftrightarrow V = 1,31 \text{ m}^3$$

c) Ποσότητα ενεργού άνθρακα στη βιομηχανική κλίνη.

Θα υπολογίσουμε πρώτα τη φαινόμενη πυκνότητα του άνθρακα από τα δεδομένα της εργαστηριακής κλίνης:

$$\rho_A = \frac{\text{Μάζα Άνθρακα εργ. κλινής}}{\text{Όγκος εργαστηριακής Κλίνης}} = \frac{M_e}{V_e} = \frac{4,1 \text{ kg}}{7,85 \text{ L}} = 0,522 \text{ kg/L} = 522 \text{ kg/m}^3$$

Ακολουθως, η μάζα άνθρακα στη βιομηχανική κλίνη:

$$M = \rho_A V = (0,522 \text{ kg/L}) \cdot (1,310 \text{ L}) = 683,8 \text{ kg}$$

d) Χρόνος διαρροής για τη βιομηχανική κλίνη.

Υπολογίζουμε τη δυναμικότητα του άνθρακα, στην εργαστηριακή κλίνη (λίτρα που επεξεργάζονται ανά kg ενεργού άνθρακα) έως την επίτευξη διαρροής:

$$\tilde{V}_e = \frac{V_{be} \text{ (Όγκος Διαρροής Εργ. Κλίνης)}}{M_e} = \frac{1820 \text{ L}}{4,1 \text{ kg}} = 443,9 \text{ L/kg}$$

Η ίδια δυναμικότητα θα ισχύει και για τη βιομηχανική κλίμακα, για την ίδια συγκέντρωση διαρροής TOC

$$\tilde{V} = \frac{V_b \text{ (Όγκος Διαρροής Βιομ. Κλίνης)}}{M} \Rightarrow 443,9 \frac{\text{L}}{\text{kg}} = \frac{V_b}{683,8 \text{ kg}} \Leftrightarrow$$
$$V_b = 303.549 \text{ L} = 303,55 \text{ m}^3$$

d) Χρόνος διαρροής για τη βιομηχανική κλίνη.

Ο χρόνος διαρροής για τη βιομηχανική κλίνη θα είναι τότε:

$$t_b = \frac{V_b \text{ (Όγκος Διαρροής Κλίνης)}}{Q \text{ (Παροχή Κλίνης)}} = \frac{303,55 \text{ m}^3}{60 \text{ m}^3/\text{d}} = 5,06 \text{ d}$$