

Stefan Wieczorek

Instytut Budownictwa, Mechanizacji i Elektryfikacji Rolnictwa

Pomorskie Centrum Badań w Gdańsku

BADANIE WPŁYWU STĘŻENIA AMONIAKU NA EFEKTYWNOŚĆ JEGO ADSORPCJI NA ZŁOŻU KORY DRZEWNEJ

Streszczenie

Zaprezentowano wyniki badań laboratoryjnych, obejmujących określenie wpływu stężenia amoniaku w mieszaninie z powietrzem, na jego ilość zaadsorbowaną na korze drzewnej, do momentu przebicia warstwy adsorbentu o zmiennej wysokości 1-10 cm i stałej intensywności przepływu adsorbentu $\vartheta = 1 \text{ dm}^3/600 \text{ s}$. Przedstawiono wyniki badań dla stężeń amoniaku C_0 : $1,4 \div 1,6 \cdot 10^{-3}$, $2,5 \div 2,7 \cdot 10^{-3}$ i $3,4 \div 3,6 \cdot 10^{-3} \text{ g/dm}^3$ w mieszaninie z powietrzem. Uzyskane zależności $C/C_0 = f(t)$ są charakterystyczne dla cytowanych w literaturze teoretycznych krzywych wyjścia, a zwiększenie stężenia amoniaku skutkuje skróceniem czasu przebicia warstwy sorpcyjnej. Stwierdzono, że skrócenie tego czasu jest proporcjonalne do wzrostu stężenia amoniaku. Uzyskano kolejne zależności oddziałujące na efektywność adsorpcji amoniaku na korze drzewnej. Ich analiza pozwoli przedstawić wstępny model matematyczny, umożliwiający właściwe zaprojektowanie instalacji eliminującej lub minimalizującej szczególnie wysoką emisję amoniaku i towarzyszących mu gazowych zanieczyszczeń atmosfery, jako efekt wtórny chowu zwierząt.

Słowa kluczowe: emisja amoniaku, adsorpcja, płynne odchody zwierzęce, kora drzewna

Wstęp

W Pomorskim Centrum Badań (PCB) IBMER w Gdańsku prowadzone są prace, w których, w celu redukcji emisji gazowego amoniaku pochodzenia rolniczego, wykorzystuje się jeden z procesów fizycznych – adsorpcję na wybranym, biodegradowalnym adsorbencie organicznym pochodzenia naturalnego [Wieczorek, Stężala 2004, 2005; Wieczorek 2006, 2007]. Prezentowane w literaturze wyniki badań adsorpcji amoniaku wskazują na wysokie jego wartości liczbowe równowagi adsorpcyjnej, uzyskiwane na adsorbentach nieorganicznych i organicznych (węgiel aktywny, żel krzemionkowy, sorbenty na bazie polimerowej i syntetyczne zeolity), ale dotyczą głównie prób przemysłowego ich zastosowania [Kuo i in. 1985; Helminen i in. 2001]. Pomimo braku w literaturze informacji o dokładnych korelacjach między

zmniejszeniem emisji amoniaku i odorów, wiadomym jest, że redukcja stężenia amoniaku z atmosfery obiektów produkcji zwierzęcej, pociąga za sobą również zmniejszenie uciążliwości wynikających z rozprzestrzenianiem się przykrych zapachów [Ullman 2005].

Wyniki dotychczasowych prac pozwoliły na wskazanie kory drzew iglastych, jako zdecydowanie najbardziej efektywnego adsorbentu wyselekcjonowanego z grupy wstępnie wytypowanych adsorbentów gazowego amoniaku (słoma, siano, plewy, ziarna zbóż, i kora drzew liściastych oraz iglastych). Wykorzystywano go w dalszych badaniach nad osiągnięciem postawionego w pracy celu badawczego. Wyniki badań będzie można wykorzystać do minimalizacji emisji amoniaku np. z budynków inwentarskich oraz do zmniejszenia emisji pozostałych gazów toksycznych towarzyszących gospodarce odchodami zwierzęcymi.

Ponadto w docelowym programie prac badawczych założono, że zastosowany biodegradowalny adsorbent po osiągnięciu punktu przebiccia wraz z zagęszczonym na jego powierzchni N-NH₃ będzie kompostowany i stosowany jako nawóz naturalny w gospodarstwach rolnych.

Celem naukowym pracy realizowanej w PCB IBMER w Gdańsku jest wyznaczenie modelu matematycznego efektywności adsorpcji amoniaku na korze drzew iglastych jako biodegradowalnym złożu adsorpcyjnym, uwzględniającego wpływ podstawowych parametrów statycznych i kinetycznych efektywnej redukcji emisji do atmosfery szkodliwych zanieczyszczeń gazowych pochodzenia rolniczego na przykładzie amoniaku.

W artykule przedstawiono wyniki fragmentu realizowanej pracy, którego celem było wyznaczenie wpływu stężenia amoniaku w zanieczyszczonym powietrzu na efektywność jego adsorpcji na korze drzewnej, jako biodegradowalnym adsorbencie. Określenie „efektywność adsorpcji” należy interpretować jako wartość zaadsorbowanego zanieczyszczenia przypadającą na jednostkę wagową lub objętościową danego adsorbentu uzyskaną do czasu uzyskania efektu jego przebiccia (t_p) [Paderewski 1999, Gérard i in. 2003; Netpradit i in. 2004].

Badania laboratoryjne

Badania przeprowadzono z wykorzystaniem frakcji kory drzewa iglastego (sosny) uzyskanej przez jej rozdrobnienie i oddzielenie na sicie 25 x 1,6 laboratoryjnego sortownika ziarna typ SLA-00. Przez adsorber wypełniony tak przygotowaną korą o różnych wysokościach warstw sorpcyjnych ($h = 1-10$ cm), przepuszczano mieszaninę amoniak-powietrze ze stałą intensywnością przepływu ($Q = 1$ dm³/600 s).

Pomiary wykonywano dla trzech stężeń stosowanego zanieczyszczenia, wyrażonego w gNH₃/1dm³ mieszaniny amoniak-powietrze, oznaczając je ana-

litycznie przed (C_0) i po przejściu przez adsorbent (C). Pomiar prowadzono w warunkach izotermicznych ($T = 293 \pm 1$ K) do momentu uzyskania dwóch charakterystycznych punktów na izotermie $C/C_0 = f(t)$, a mianowicie czasu przebiecia t_p (gdy $C/C_0 = 0,05$) i czasu nasycenia adsorbentu t_n ($C/C_0 = 0,95$). Szczegóły dotyczące stosowanej metodyki badawczej przedstawiono we wcześniejszych publikacjach [Wieczorek, Stężyła 2004].

Wyniki badań i ich omówienie

Zmiany wartości stosunku stężeń amoniaku C/C_0 w funkcji czasu adsorpcji t dla różnych wysokości złoża oczyszczającego h (kory drzewnej) i zastosowanych wartości stężeń wejściowych amoniaku na kolumnę adsorpcyjną C_0 , przedstawiono na rysunku 1. Pozwalają one na wyznaczenie funkcji regresji indywidualnie dla poszczególnych prostoliniowych odcinków „krzywych wyjścia” dla funkcji $C/C_0 = f(t)$, odpowiadających zakresowi stężeń eluatu od 5% (przebiecie) do 95% (nasycenie) wartości wejściowej adsorptywu (C_0).

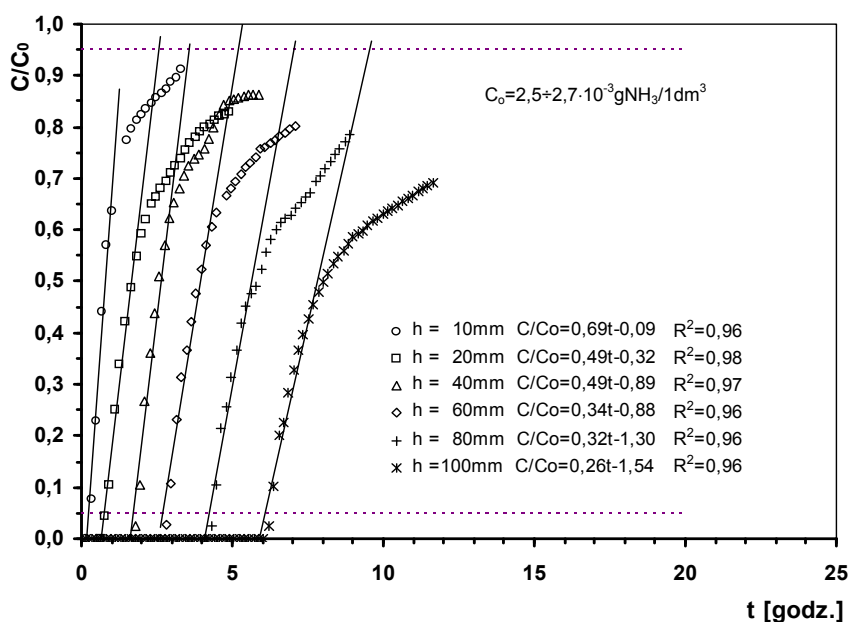
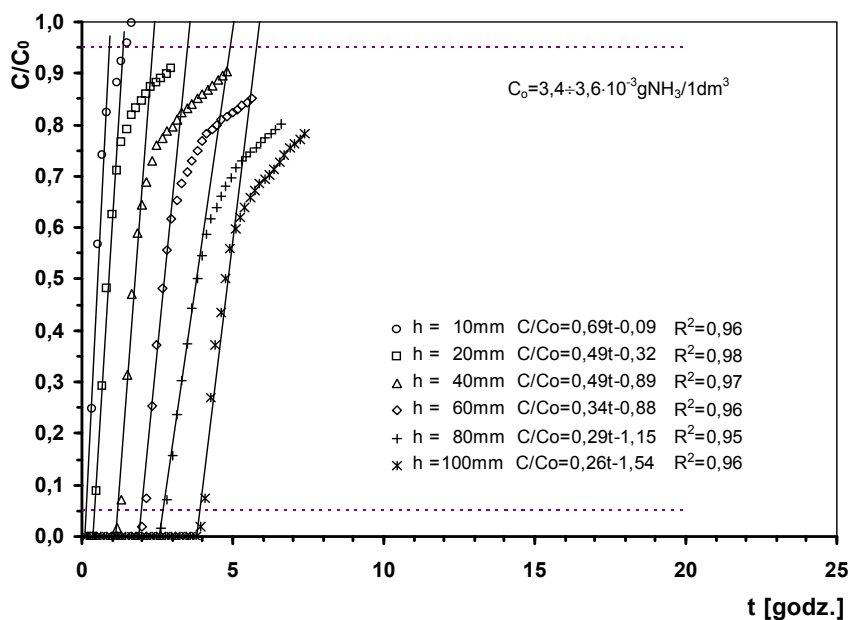
Zmiany zależności $C/C_0 = f(t)$ są charakterystyczne, podobnie jak dla przedstawianych w literaturze krzywych wyjścia dla różnych wysokości złoża adsorbentów. Obserwuje się zależność liniową z przesunięciem równoległym krzywych wyjścia wraz ze wzrostem wysokości (h) złoża adsorbentu.

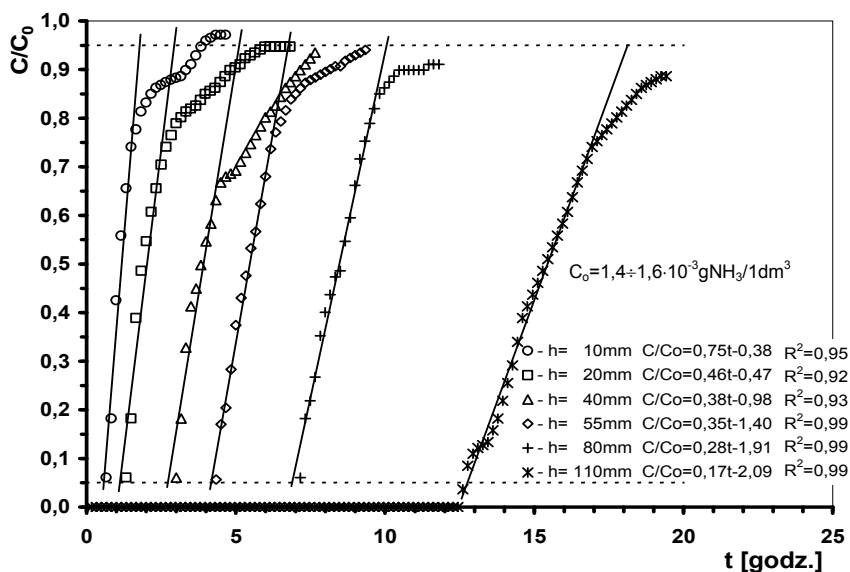
Bez względu na wartość stężenia C_0 przebiegi tych funkcji mają stałe cechy charakterystyczne:

- współczynniki kinetyczne równań aproksymacji liniowej krzywych wyjścia zmniejszają się wraz ze wzrostem wysokości warstwy adsorpcyjnej (zwiększanie czasu kontaktu komponentów procesu adsorpcji sprzyja wzrostowi stopnia wykorzystania mniej aktywnych miejsc na powierzchni adsorbentu),
- zmniejszanie długości odcinków prostoliniowych danych z badań pokrywających się z liniami trendów, czyli wcześniejsze odchylenie się punktów pomiarowych od prostoliniowego przebiegu krzywych wyjścia (w przypadku wzrostu czasu kontaktu adsorbentu z adsorbentem, w procesie adsorpcji wzrasta funkcja oddziaływań kapilarnych związanych z kondensacją wody – składnik mieszaniny amoniak/powietrze uzyskiwanej z nad wodnego roztworu amoniaku).

Nie bez znaczenia, zgodnie z tokiem powyższych rozważań, na taki obraz analizowanych zmian ma również periodyczny sposób zadawania amoniaku. Czas przerwy na przygotowanie i przepuszczenie kolejnej „porcji” (1 dm^3) adsorbentu wynosi $70 \text{ s} \pm 5 \text{ s}$. W liczbach bezwzględnych, przy stosowanej intensywności przepływu $Q = 1 \text{ dm}^3/600 \text{ s}$, suma przerw w dozowaniu mieszaniny amoniak-powietrze dla wysokości złoża sorpcyjnego $h = 1 \text{ cm}$ wynosi około 200 s , a dla $h = 10 \text{ cm}$ ok. 5200 s . Dziesięciokrotnemu wzrostowi wysokości warstwy kory towarzyszy 25-krotny wzrost dodatkowego czasu niedynamicznej adsorpcji.

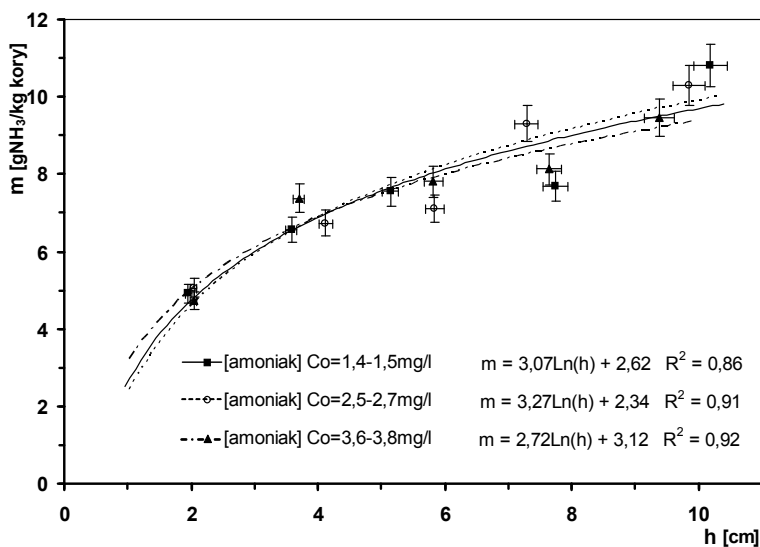
Powyższe rozważania dotyczące wpływu stężenia amoniaku na efektywność adsorpcji potwierdza przedstawienie uzyskanych wyników w postaci zależności masy zaadsorbowanego amoniaku przypadającej na 1 kg kory w funkcji wysokości złoża adsorbentu (rys. 2). Otrzymano zbieżną korelację wyników aproksymacji logarytmicznej danych eksperymentalnych uzyskanych dla badanych stężeń amoniaku, której towarzyszy wysoka wartość współczynników determinacji R^2 w granicach 0,9





Rys. 1. Porównanie zależności C/C_0 w funkcji czasu adsorpcji t dla różnych wysokości (h) warstw adsorpcyjnych kory iglastej z aproksymacją danych od przebiega do nasycenia złoża uzyskanych dla badanych stężeń amoniaku (C_0) w mieszaninie z powietrzem

Fig. 1. Comparison of C/C_0 relationship in function of adsorption time (t) for various depths (h) of coniferous bark layers, with data approximation from bed breaking-through until its saturation, obtained for tested ammonia concentrations (C_0) in mixture with the air



Rys. 2. Masa zaadsorbowanego amoniaku (m) w funkcji wysokości (h) złoża kory dla różnych stężeń amoniaku (C_0)

Fig. 2. Mass of adsorbed ammonia (m) in function of bark bed depth (h) for different ammonia concentrations

Wnioski

1. Badania efektywności adsorpcji amoniaku na korze drzewa iglastego, jako adsorbentu, w funkcji stężenia adsorbentu, w warunkach utrzymywania stałości pozostałych parametrów dynamicznych i statycznych prowadzonych pomiarów, wykazały proporcjonalne obniżanie się czasu przebiecia warstwy sorpcyjnej wraz ze wzrostem stężenia amoniaku w oczyszczanym gazie.
2. O proporcjonalnej zależności pomiędzy stężeniem adsorbentu C_0 , a czasem przebiecia T_p świadczy wysoka zbieżność korelacji wyników aproksymacji logarytmicznej danych eksperymentalnych, uzyskanych dla badanego zakresu stężeń amoniaku, a przedstawionych w postaci masy zaadsorbowanego amoniaku przypadającej na 1kg kory, w funkcji wysokości złoża adsorbentu.
3. Z wyników badań uzyskanych na zastosowanym modelu laboratoryjnym, można postawić tezę o istnieniu krytycznego czasu kontaktu adsorbentu przez złożę sorpcyjne, poniżej którego nastąpi zdecydowany spadek efektywności adsorpcji. Ma to szczególne znaczenie na etapie projektowania instalacji oczyszczania gazów emitowanych w gospodarce hodowlanej z wykorzystaniem kory drzewnej.

Bibliografia

- Gérard M.C., Barthélemy J.P. 2003. An assessment methodology for determining pesticides adsorption on granulated activated carbon. *Biotechnol. Agron. Soc. Environ.* 7(2): 79
- Helminen J., Helenius J., Paatero E. 2001. Adsorption equilibria of ammonia gas on inorganic and organic sorbents at 298.15 K. *J. Chem. Eng. Data.* 46(2): 391-399
- Kuo S.L., Pedram E.O., Hines A.L. 1985. Analysis of ammonia adsorption on silica gel using the modified potential theory. *J.Chem.Eng. Data.* 30, s. 330-332. [W: Helminen J., Helenius J., Paatero E. 2001. Adsorption equilibria of ammonia gas on inorganic and organic sorbents at 298.15 K. *J. Chem. Eng. Data.* 46(2): 391-399]
- Netpradit S, Thiravetyan P, Towprayoon S. 2004. Evaluation of metal hydroxide sludge for reactive dye adsorption in a fixed-bed column system. *Water Res.* 38(1): 71
- Paderewski M.L. 1999. Procesy adsorpcyjne w inżynierii chemicznej. WNT, Warszawa
- Ullman J.L. 2005. Remedial activities to reduce atmospheric pollutants from animal feeding operations. *Agr. Engng. Intl.* VII, Inv. Paper No. 9, 39

Wieczorek S., Stężala S. 2004. Próba wytypowania efektywnego, biodegradowalnego adsorbentu i parametrów adsorpcji amoniaku z fazy gazowej powietrze/amoniak. *Problemy Inżynierii Rolniczej*, 1(43): 77-86

Wieczorek S., Stężala S. 2005. Ocena drewnianej kory jako adsorbentów gazowego amoniaku. *Sbornik naučných trudův. T. 7, Kirow 2005, NIISCh Sewiero-Wostoka*, ss. 202-208

Wieczorek S. 2006. Wyznaczenie efektywności adsorpcji amoniaku emitowanego w produkcji zwierzęcej, na wybranym, biodegradowalnym adsorbencie organicznym. *Problemy Inżynierii Rolniczej*, 4(54): 107-112

Wieczorek S. 2007. Kinetika adsorpcji amoniaku obrazowanowo obiektami żywotnowodstwa. *Sbornik naučných trudův. Kirow: NIISCh Sewiero-Wostoka, T.1*, ss. 139-143

Wyniki badań przedstawione w niniejszym artykule zostały wygłoszone na XIII Międzynarodowej Konferencji Naukowej „Problemy intensyfikacji produkcji zwierzęcej z uwzględnieniem ochrony środowiska i przepisów UE” – 25-26.09.2007 r. w IBMER Warszawa