

Antoni KOZIOL, Michał ARASZKIEWICZ

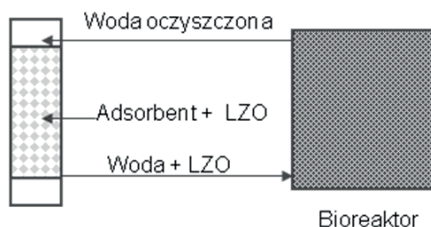
e-mail: antoni.kozioł@pwr.wroc.pl

Zakład Procesów Chemicznych i Biochemicznych, Wydział Chemiczny, Politechnika Wroclawska, Wrocław

## Mikrofalowa intensyfikacja procesu przenoszenia benzenu z adsorbenta węglowego do fazy wodnej

### Wstęp

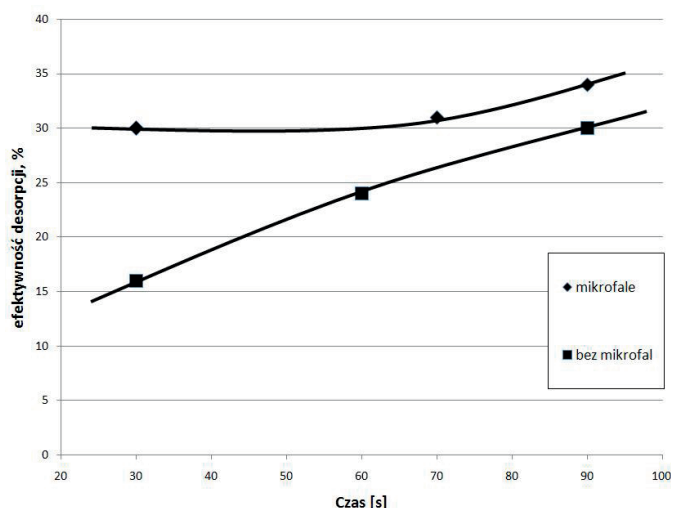
Jednym z ważniejszych problemów współczesnych czasów jest narastająca emisja do atmosfery tzw. lotnych związków organicznych (LZO) będących ważnym składnikiem gazów cieplarnianych. Aby zmniejszyć globalną emisję tych związków należy w miejscach lokalnej emisji instalować urządzenia wychwytyjące te związki i następnie je utylizować aby zapobiec ich powtórnej emisji. Spośród wielu metod utylizacji LZO najbardziej obiecująca i najbardziej ekologiczna jest metoda biodegradacji tych związków za pomocą odpowiednich bakterii. Z drugiej strony, lokalne emisje LZO cechuje przede wszystkim niestabilność oraz raczej niskie stężenia. Cechy te bardzo utrudniają zastosowanie metod biodegradacyjnych bezpośrednio w strumieniu zanieczyszczonego gazu. Należy więc LZO przenieść z fazy gazowej do fazy wodnej, gdzie w odpowiednich bioreaktorach można przeprowadzić biodegradację. Sposób tego przeniesienia zależy istotnie od rozpuszczalności danej substancji w wodzie. Dla substancji dobrze rozpuszczalnych (hydrofilowych) odpowiednią metodą będzie zwykła absorpcja w wodzie. W przypadku natomiast substancji średnio i słabo rozpuszczalnych w wodzie znacznie bardziej odpowiednią metodą wydzielenia LZO z gazów jest adsorpcja. W tym przypadku konieczny jest dodatkowy etap procesu, w którym następuje przeniesienie LZO z porów adsorbenta do fazy wodnej (desorpcja) z jednoczesną regeneracją adsorbenta. Proces ten wymaga dostarczenia do powierzchni adsorbenta pewnej ilości energii niezbędnej do pokonania sił powierzchniowych utrzymujących adsorbat. W klasycznych metodach desorpcji jest to najczęściej energia cieplna dostarczana za pomocą gorącej pary wodnej [1, 2]. Następuje zerwanie wiązań adsorpcyjnych między adsorbentem i adsorbentem a następnie odparowanie adsorbentu (LZO) do strumienia pary. W dalszym ciągu należy skroplić otrzymaną mieszaninę parową. W przypadku, gdy LZO jest słabo rozpuszczalny w wodzie, w rozdzielaczu otrzymujemy dwie fazy: prawie czysty LZO zawierający pewną ilość wody oraz fazę wodną, która zawiera pewną ilość LZO. Proces taki jest dosyć złożony i kosztowny, a ponadto w przypadku bioregeneracji wymaga ponownego rozpuszczania w wodzie otrzymanego czystego LZO. Gdyby udało się przenieść zaadsorbowany LZO z adsorbenta bezpośrednio do fazy wodnej, wtedy można by zrezygnować z zastosowania pary wodnej, a proces regeneracji połączyć z procesem biodegradacji. Schemat odpowiedniej instalacji przedstawiono na rys. 1.



Rys. 1. Schemat zintegrowanego procesu desorpcji i biodegradacji lotnych związków organicznych

Zasadniczą trudnością w realizacji tego pomysłu jest niska sprawność procesu desorpcji LZO za pomocą fazy wodnej związana z koniecznością dostarczenia ciepła desorpcji do wnętrza ziaren adsorbenta. Literaturowe rozważania [3–6] oraz pewne własne doświadczenia sugerują wykorzystanie do tego celu energii mikrofalowej. W ostatnich latach przede wszystkim w procesach suszarniczych rozpowszechniła się nowa technika dostarczania ciepła za pomocą mikrofal. Istotną zaletą

tej metody jest to, że ciepło wydziela się (generuje) w miejscu przeznaczenia, więc opory dla transportu energii są znacznie mniejsze. Podstawowym warunkiem zastosowania ogrzewania mikrofalowego jest, aby ośrodek przejmujący ciepło był dielektrykiem lub przewodnikiem. Takie właściwości ma węgiel aktywny stosowany do adsorpcji LZO. Zastosowanie zatem mikrofal powinno doprowadzić do generacji ciepła wewnątrz masy adsorbenta i ułatwić desorpcję zaadsorbowanych substancji. W pracy [7] stwierdzono, że zastosowanie mikrofal zwiększa szybkość desorpcji butanolu-1 z adsorbenta węglowego do fazy wodnej. Odpowiednie porównanie uzyskanej sprawności w zależności od czasu desorpcji w procesie okresowym przedstawiono na rys. 2.

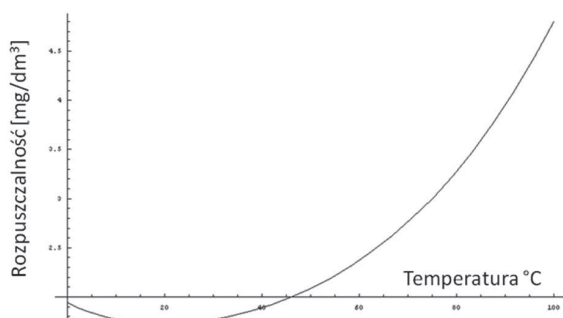


Rys. 2. Wpływ mikrofal na efektywność procesu desorpcji butanolu-1 z adsorbenta węglowego do fazy wodnej

### Desorpcja benzenu z węgla aktywnego do fazy wodnej

Jednym z częściej spotykanych LZO emitowanych do atmosfery jest benzen. Ze względu na słabą rozpuszczalność w wodzie, proces bezpośredniego wymywania benzenu z gazu za pomocą wody nie wchodzi w grę. Adsorpcja w rozpuszczalnikach organicznych jest możliwa ale można ją stosować wtedy gdy stężenie LZO w gazie jest w miarę ustabilizowane. W częstych przypadkach gdy emisja LZO jest nieregularna, najlepszą metodą usuwania jest adsorpcja. Złożo adsorbenta pełni wtedy rolę amortyzatora. W celu degradacji zaadsorbowanego benzenu należy go przenieść do fazy wodnej. Teoretycznie możliwa jest bezpośrednia desorpcja za pomocą przepływającej przez złożo wody.

W związku z tym, że proces desorpcji jest ściśle związany z rozpuszczalnością danego LZO w fazie ciekłej przeanalizowano rozpuszczalność benzenu w wodzie. Podane w literaturze wartości sugerują że rozpuszczalność ta jest raczej słaba. Głębsza analiza tego problemu oparta na równaniu stanu piątego stopnia [8] pozwoliła na uzyskanie zależności rozpuszczalności benzenu od temperatury. Zależność tę przedstawiono na rys. 3. W zakresie temperatur do 50°C rozpuszczalność jest raczej niska i słabo zależna od temperatury. Istotny wzrost rozpuszczalności pojawia się w wyższej temperaturze. W związku z zależnością rozpuszczalności od temperatury można przypuszczać, że desorpcja do fazy ciekłej również będzie uzależniona od temperatury.



Rys. 3. Zależność rozpuszczalności benzenu od temperatury

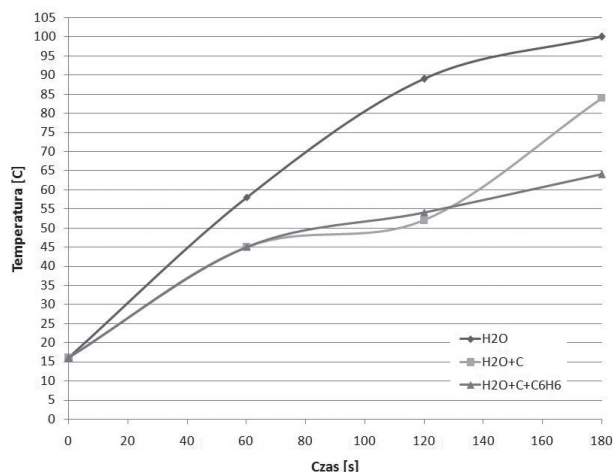
Ze względu na słabą rozpuszczalność benzenu należy się liczyć ze słabą efektywnością procesu. W etapie wstępnym sprawdzono jak reaguje układ desorpcyjny na zastosowanie mikrofal.

### Badania wstępne mikrofalowej generacji ciepła w układzie: woda – węgiel aktywny – benzen

W ramach badań wstępnych porównano uzyskiwane temperatury podczas ogrzewania mikrofalowego układu zawierającego w podobnych warunkach:

- samą wodę w ilości 31 ml
- wodę (20 ml) z czystym węglem aktywnym (5 g) – suma 31 ml
- wodę (20 ml) z węglem aktywnym (5 g) nasyconym benzenem w ilości 2,26 g – suma 31 ml.

Uzyskane wyniki są przedstawione na rys. 4.



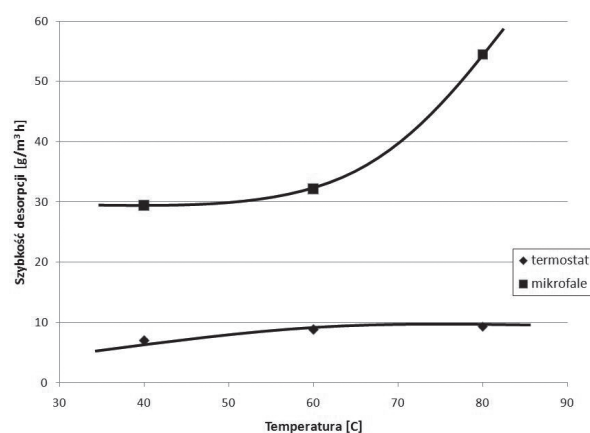
Rys. 4. Wzrost temperatury przy ogrzewaniu mikrofalowym układów: „H<sub>2</sub>O” – sama woda, „H<sub>2</sub>O + C” – woda + węgiel, „H<sub>2</sub>O + C + C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>” – woda + węgiel + benzen, dla mocy 500 W

Wykres przedstawia wartości temperatury wody osiągnięte podczas ogrzewania mikrofalowego o takiej samej mocy (500 W) w zależności od czasu ogrzewania dla trzech układów. Otrzymane wyniki wykazują, że w sytuacjach gdy oprócz wody dodatkowo jest ogrzewany węgiel temperatura wody jest mniejsza, co oznacza że część wydzielonej w postaci ciepła energii mikrofalowej jest „zużywana” przez węgiel powodując obniżenie temperatury wody. Dodatkowe eksperymenty pomiaru temperatury samego węgla za pomocą kamery termowizyjnej wykazały, że ta temperatura była istotnie wyższa niż temperatura otaczającej wody. Zatem można sądzić, że rzeczywiście transport energii cieplnej do wnętrza fazy stałej za pomocą mikrofal jest efektywny. Rezultaty porównania temperatury wody w sytuacjach, gdy w układzie znajduje się czysty (bez LZO) węgiel i węgiel nasycony benzenem są już mniej jednoznaczne. Początkowo nieco silniejsze obniżenie temperatury (w stosunku do układu z samą wodą) zaobserwowano w przypadku, gdy ogrzewano wodę z czystym węglem niż w przypadku gdy ogrzewany był węgiel nasycony benzenem. Wynika to zapewne z faktu, że benzen jest związkiem niepolarnym słabo generującym ciepło mi-

krofalowe. Natomiast po dłuższym czasie sytuacja się zmieniła: teraz znacznie większe obniżenie temperatury zaobserwowano dla układu z węglem nasyconym benzenem. Być może efekt ten związany jest z ciepłem desorpcji (część wydzielonego ciepła została zużyta na desorpcję benzenu).

### Badania wpływu mikrofal na szybkość desorpcji benzenu z adsorbenta węglowego do fazy wodnej

Badania porównawcze określające wpływ mikrofal na desorpcję benzenu, przeprowadzono dla procesu okresowego w zamkniętym naczyniu. Adsorbent węglowy w ilości 1 g nasycono benzenem w ilości ok. 0,3 g i kontaktowano w zamkniętym naczyniu z wodą w ilości 11,5 ml. Czas kontaktu był stały i wynosił 60 s. Określoną temperaturę uzyskiwano za pomocą mikrofal bądź termostatu. Następnie naczynie otwierano i mierzono stężenie benzenu w cieczy. Stężenie to pozwalało na obliczenie szybkości desorpcji. Wybrane wyniki przedstawiono na rys. 5.



Rys. 5. Porównanie szybkości desorpcji benzenu z adsorbenta węglowego do fazy wodnej prowadzonej bez i z udziałem mikrofal.

Szybkość desorpcji odniesiono do objętości fazy wodnej. Uzyskane wyniki wskazują, że szybkość desorpcji z udziałem mikrofal jest znacznie większa od szybkości procesu prowadzonego w termostacie, aczkolwiek w obydwu przypadkach są to wartości bardzo niskie, tzn. że proces desorpcji jest bardzo wolny.

### Wnioski

Badania wstępne wykazały, że mikrofalowy sposób dostarczenia energii cieplnej do nasyconego benzenem węgla aktywnego zanurzonego w wodzie jest efektywny.

Badania szybkości desorpcji benzenu z adsorbenta węglowego do wody wykazały, że zastosowanie ogrzewania mikrofalowego może istotnie przyspieszyć proces w porównaniu do ogrzewania tradycyjnego.

### LITERATURA

- [1] M.L. Paderewski: Procesy adsorpcyjne w inżynierii chemicznej. WNT, Warszawa 1999.
- [2] B. Ambrożek: Modelowanie procesu odzyskiwania lotnych związków organicznych w cyklicznym układzie TSA z zamkniętym obiegiem gazu podczas regeneracji złoża adsorbentu. Wydawnictwo Uczelniane Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego, Szczecin 2010.
- [3] M. Rumian, L. Czepirski: Przem. Chem. **84**, nr 5, 329 (2005).
- [4] R. Cherbański, E. Molga: Chem. Eng. and Proc. **48**, 48 (2009).
- [5] S. I. Kim, T. Aida, H. Niiyama: Separ. and Pur. Tech. **45** 174 (2005).
- [6] J.F. Nastaj, B. Ambrożek, J. Rudnicka: Int. Comm. in Heat and Mass Trans. **30**, 80 (2006).
- [7] A. Kozioł, M. Araszkievicz: Rozdział w książce: Environmental Engineering III, CRC Press Taylor & Francis Gr., s. 45, Londyn 2010.
- [8] A. Kozioł, M. Araszkievicz, R. Wiśniewski: Chem. and Proc. Eng. **30**, 569, (2009).

Pracę wykonano w ramach projektu badawczego PB2-MNiN-3/2/2006.