



KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

Tomas Ziutelis

La_2O_3 turinčių CO_2 adsorbentų savybės ir taikymas

Baigiamasis magistro darbas

Vadovas:

lekt. dr. Andrius Jaskūnas

Kaunas, 2015

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS
FIZIKINĖS IR NEORGANINĖS CHEMIJOS KATEDRA

TVIRTINU

Katedros vedėja

Prof. dr. Ingrida Ancutienė

La_2O_3 turinčių CO_2 adsorbentų savybės ir taikymas

Baigiamasis magistro darbas

Studijų programa Chemijos inžinerija (kodas 621H81004)

Darbą atliko

Tomas Ziutelis

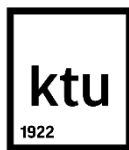
Vadovas

lekt. dr. Andrius Jaskūnas

Recenzentas

Prof. Saulius Kitrys

Kaunas, 2015



KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

Tomas Ziutelis

Studijų programa Cheminė technologija ir inžinerija (kodas 612H81001)

Baigiamojo darbo „La₂O₃ turinčių CO₂ adsorbentų savybės ir taikymas“

AKADEMINIO SĄŽININGUMO DEKLARACIJA

2015 m. gegužės mėn. 19 d.

Kaunas

Patvirtinu, kad mano, Tomo Ziutelio, baigiamasis darbas tema „La₂O₃ turinčių CO₂ adsorbentų savybės ir taikymas“ yra parašytas visiškai savarankiškai, o visi pateikti duomenys ar tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti sąžiningai. Šiame darbe nei viena darbo dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar internetinių šaltinių, visos kitų šaltinių tiesioginės ir netiesioginės citatos nurodytos literatūros nuorodose. Įstatymu nenumatytų piniginių sumų už šį darbą niekam nesu mokėjęs.

Aš suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo faktui, man bus taikomos nuobaudos, remiantis Kauno technologijos universitete galiojančia tvarka.

(studento vardas ir pavardė, įrašyti ranka)

(parašas)

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

Tvirtinu:
Cheminės technologijos fakulteto dekanas
Prof. E.Valatka

Suderinta:
Fizikinės ir neorganinės chemijos katedros vedėja
prof. dr. I. Ancutienė

Dekano įsakymas Nr. ST17-F-02-3
2015 m. balandžio mėn. 16 d.

2015 m. vasario mėn. 12 d.

MAGISTRO BAIGIAMOJO DARBO UŽDUOTIS

Išduota studentui (-ei) **Tomui Ziuteliui**

1. Darbo tema: „ La_2O_3 turinčių CO_2 adsorbentų savybės ir taikymas“
2. Darbo tikslas – pagaminti La_2O_3 priedą turinčius adsorbentus ir ištirti jų adsorbcines savybes anglies dioksido atskyrimo ir koncentravimo technologijose. Darbo uždaviniai:
 - 1.1. Įvertinti adsorbuojamo CO_2 ir lantano oksido sąveiką bei susidarančius junginius.
 - 1.2. Nustatyti La_2O_3 priedą turinčių adsorbentų adsorbcijos gebas ir parinkti geriausiai tinkantį nešiklį CO_2 adsorbcijai.
 - 1.3. Nustatyti CO_2 adsorbentų adsorbcijos gebų priklausomybę nuo La_2O_3 kiekio ir parinkti geriausią adsorbento sudėtį.
 - 1.4. Apskaičiuoti anglies dioksido adsorbcijos La_2O_3 turinčiais adsorbentais pusiausvirosius ir kinetinius parametrus, pateikti procesą aprašančias matematines lygtis.
 - 1.5. Pateikti CO_2 koncentravimo lantano oksido turinčiais adsorbentais technologines rekomendacijas.
3. Darbo sudėtinės dalys:
 - 3.1. Įvadas
 - 3.2. Literatūros apžvalga
 - 3.3. Metodinė dalis
 - 3.4. Tyrimų rezultatai ir jų analizė
 - 3.5. Išvados
 - 3.6. Bibliografinių nuorodų sąrašas
 - 3.7. Santrauka
 - 3.8. Autoriaus CV

Užduoties išdavimo data 2015 m. vasario mėn. 10 d.

Užbaigto darbo pateikimo terminas 2015 m. gegužės 20 d.

Vadovas: lekt. dr. Andrius Jaskūnas
(vardas, pavardė)

2015-02-10
(parašas, data)

Užduotį gavau: Tomas Ziutelis
(studento vardas, pavardė)

2015-02-10
(parašas, data)

TURINYS

SANTRAUKA.....	6
PAVEIKSLŲ SĄRAŠAS	8
LENTELIŲ SĄRAŠAS	9
ĮVADAS	10
1.1. Adsorbcija ir jos rūšys.....	12
1.2. Adsorbcijos pusiausvyra ir izotermės	13
1.3. Adsorbentai, jų rūšys ir savybės.....	16
1.4. Anglies dioksido adsorbentai	21
1.4.1. Fizikiniai anglies dioksido adsorbentai	21
1.4.3. Lantano oksido panaudojimas CO ₂ adsorbcijai.....	28
2. METODINĖ DALIS	29
2.1. Naudotos medžiagos	29
2.2. Adsorbentų paruošimo metodika	29
2.3. Anglies dioksido adsorbcijos tyrimų aparatūra.....	30
2.4. Anglies dioksido koncentracijos matavimo aparatūra.....	30
2.5. Adsorbentų savybių nustatymas.....	31
2.5.1. Rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė.....	31
2.5.2. Atominė absorbcinė spektrometrija	31
3. TYRIMŲ REZULTATAI IR JŲ ANALIZĖ	33
3.1. Lantano oksido ir CO ₂ sąveikos tyrimas	33
3.2. CO ₂ adsorbcijos La ₂ O ₃ turinčiais adsorbentais tyrimas	34
3.2.1. CO ₂ adsorbcijos proceso kinetikos tyrimas.....	34
3.2.2. Kinetinių modelių taikymas CO ₂ adsorbcijos procesui.....	38
3.2.3. CO ₂ adsorbcijos proceso pusiausvyros tyrimas.....	43
3.2.4. Adsorbcijos pusiausvyros modelių taikymas CO ₂ adsorbcijos procesui.....	45
4. TECHNOLOGINĖS REKOMENDACIJOS	49
IŠVADOS	56
BIBLIOGRAFINIŲ NUORODŲ SĄRAŠAS	57
CV	59

Ziutelis T. La_2O_3 turinčių CO_2 adsorbentų savybės ir taikymas. Chemijos inžinerijos magistro baigiamasis darbas / darbo vadovas lekt. dr. Andrius Jaskūnas; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas, Fizikinės ir neorganinės chemijos katedra.

Kaunas, 2015. 59 psl.

SANTRAUKA

Magistro baigiamajame darbe atliktas La_2O_3 turinčių anglies dioksido adsorbentų savybių ir taikymo tyrimas. Literatūros apžvalgoje apibendrinti adsorbcijos proceso teoriniai pagrindai, šio proceso taikymo CO_2 atskyrimui privalumai ir trūkumai. Apžvelgti pramonėje naudojami adsorbentai, įvertintos jų savybės, privalumai ir trūkumai juos taikant anglies dioksido atskyrimui ir koncentravimui.

Tyrimų rezultatų ir analizės skyriuje įvertinti duomenys, gauti tiriant lantano oksido ir anglies dioksido sąveiką. Atliekant kinetinių CO_2 adsorbcijos duomenų analizę, nustatyta nešiklio, lantano oksido kiekio ir proceso temperatūros įtaka adsorbentų adsorbcinėms savybėms. Didžiausia adsorbcine geba pasižymi Al_2O_3 adsorbentai. Didėjant lantano oksido kiekiui, pemzos ir aliuminio oksido adsorbentų adsorbcinė geba didėja, o didėjanti proceso temperatūra neigiamai veikia adsorbentų adsorbcines savybes.

Kinetinių duomenų analizei panaudoti pseudo pirmojo laipsnio, pseudo antrojo laipsnio, Elovich ir dalelių difuzijos matematiniai modeliai. CO_2 adsorbcijos pusiausvyros tyrimo rezultatai buvo analizuojami naudojant Langmuir, Freundlich, Temkin ir Dubinin-Radushkevich adsorbcijos izotermių lygtis. Apskaičiuotos tiriamojo adsorbcijos proceso pusiausvyros parametrų vertės – artimos fizikinės adsorbcijos proceso parametrų vertėms.

Remiantis tiriamojo proceso kinetiniais ir pusiausvyros tyrimo duomenimis, pateiktos CO_2 koncentravimo iš suslėgto oro technologinės rekomendacijos ir technologinė schema. Apskaičiuota, dviejų slėgimo pakopų su tarpiniu aušinimu, oro kompresoriaus galia, orą aušinančio vandens debitas ir suslėgto oro aušintuvų šilumokaitos plotas.

Ziutelis T. Properties and application of La_2O_3 -containing CO_2 adsorbents. Master's Final Work / Supervisor lekt. dr. Andrius Jaskūnas; Kaunas University of Technology, Faculty of Chemical Technology, Department of Physical and Inorganic Chemistry.
Kaunas, 2015. 59 p.

SUMMARY

Properties and applications of lanthanum oxide containing carbon dioxide adsorbents were studied in this work. In first chapter generalized fundamentals of adsorption, advantages and disadvantages of adsorption process for carbon dioxide separation were reviewed. Furthermore industrial adsorbents for separation of carbon dioxide, their properties and uses in CO_2 separation and concentration were discussed.

Interaction between carbon dioxide and lanthanum oxide was evaluated. By analyzing data of adsorption kinetics the effects of support, adsorption temperature and concentration of La_2O_3 in adsorbents for adsorption capacity was assessed. Al_2O_3 adsorbents have higher adsorption capacity than pumice adsorbents. Decreasing process temperature and increasing concentration of lanthanum oxide in adsorbents increased adsorption capacities of both types of adsorbents.

For analysis of adsorption kinetic data pseudo-first-order rate, pseudo-second-order rate, Elovich and intraparticle diffusion kinetic models were used. Experimental data of adsorption equilibrium was analyzed by using of Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich adsorption isotherm equations. Calculated parameters of experimental adsorption process are common to parameters of physical adsorption process.

Based on experimental data technological recommendations and technological scheme for carbon dioxide separation and concentration from compressed air were suggested. Finally power of two stage air compressor, amount of cooling water for air cooling and area of heat exchange were calculated.

PAVEIKSLŲ SĄRAŠAS

1 pav. Principinė adsorbcijos proceso schema.....	12
2 pav. Fizikinės adsorbcijos izotermių tipai	14
3 pav. Porų dydžio pasiskirstymas kai kuriuose adsorbentuose	17
4 pav. Ceolitų struktūra.....	18
5 pav. Metalų organinių struktūros	20
6 pav. CO ₂ adsorbcijos izotermės 298 K temperatūroje	24
7 pav. Anglies dioksido adsorbcijos tyrimo aparatūra.....	30
8 pav. Tipinės adsorbcijos proceso tyrimo metu gautos kreivės	31
9 pav. Atominės adsorbcinės spektrometrijos gradavimo grafikas La koncentracijos nustatymui	32
10 pav. Difraktograma	33
11 pav. CO ₂ adsorbcijos kinetinės kreivės, gautos naudojant Al ₂ O ₃ adsorbentą be La ₂ O ₃	34
12 pav. CO ₂ adsorbcijos kinetinės kreivės, gautos naudojant Al ₂ O ₃ adsorbentą su 1,61 % La ₂ O ₃	35
13 pav. CO ₂ adsorbcijos kinetinės kreivės, gautos naudojant Al ₂ O ₃ adsorbentą su 3,07 % La ₂ O ₃	36
14 pav. CO ₂ adsorbcijos kinetinės kreivės, gautos naudojant pemzos adsorbentą su 1,39 % La ₂ O ₃	36
15 pav. CO ₂ adsorbcijos kinetinės kreivės, gautos naudojant pemzos adsorbentą su 2,14 % La ₂ O ₃	37
16 pav. CO ₂ adsorbcijos kinetinės kreivės, gautos naudojant pemzos adsorbentą su 3,31 % La ₂ O ₃	38
17 pav. CO ₂ adsorbcijos kinetiniai duomenys pseudo pirmojo laipsnio lygties koordinatėse	40
18 pav. CO ₂ adsorbcijos kinetiniai duomenys pseudo antrojo laipsnio lygties koordinatėse.....	41
19 pav. CO ₂ adsorbcijos kinetiniai duomenys Elovich lygties koordinatėse:	41
20 pav. CO ₂ adsorbcijos kinetiniai duomenys dalelių difuzijos Weber-Morris lygties koordinatėse ...	42
21 pav. Adsorbcijos kinetinės kreivės esant 150 °C temperatūrai naudojant Al ₂ O ₃ adsorbentą su 3,07 % La ₂ O ₃	43
22 pav. Adsorbcijos kinetinės kreivės esant 150 °C temperatūrai naudojant pemzos adsorbentą su 3,31 % La ₂ O ₃	44
23 pav. CO ₂ adsorbcijos izotermės esant 150 °C temperatūrai	45
24 pav. Adsorbcijos pusiausvyros tyrimų rezultata	47
25 pav. Adsorbcijos pusiausvyros tyrimų rezultatai	48
26 pav. Al ₂ O ₃ adsorbento adsorbcinės gebos priklausomybė nuo La ₂ O ₃ kiekio	49
27 pav. Al ₂ O ₃ II adsorbento adsorbcinės gebos priklausomybė nuo parcialinio CO ₂ slėgio	50
28 pav. CO ₂ koncentravimo iš suslėgto oro technologinė schema	51

LENTELIŲ SĄRAŠAS

1 lentelė. Adsorbcijos izotermių matematiniai modeliai	16
2 lentelė. Pramonėje naudojamų ceolitų savybės	19
3 lentelė. Aktyvintų anglių adsorbcinės savybės	22
4 lentelė. Ceolitų adsorbcinės savybės	23
5 lentelė. Metalų organinių struktūrų adsorbcinės savybės	25
6 lentelė. Anglies dioksido adsorbentų savybės	27
7 lentelė. Lantano oksido koncentracija paruoštuose adsorbentuose	29
8 lentelė. Perkin Elmer AANALYST 400 spektrometro parametrai La koncentracijos matavimui	31
9 lentelė. Pseudo pirmojo laipsnio adsorbcijos kinetinio modelio skaičiavimo rezultatai	40
10 lentelė. Dalelių difuzijos kinetinio modelio skaičiavimo rezultatai	43
11 lentelė. Anglies dioksido adsorbcijos proceso pusiausvyros tyrimo rezultatai	44
12 lentelė. Adsorbcijos izotermių parametrų skaičiavimo rezultatai	48
13 lentelė. Adsorbcijos masės balanso skaičiavimo rezultatai ir srautų sudėtys	52
14 lentelė. Desorbuojamo srauto sudėtis	52
15 lentelė. Oro parametrai naudojami skaičiavimams	52

IVADAS

Temos aktualumas

Anglies dioksido surinkimas ar pašalinimas iš įvairių dujų mišinių yra plačiai taikomas pramoninis procesas. Dideli šių dujų kiekiai susidaro deginant iškastinį kurą, plieno, naftos, cemento pramonėse ir gamtinių dujų gavyboje. Be to, anglies dioksidas svarbi pramoninė žaliava, kuri naudojamas naftos gavyboje, karbamido trąšų gamyboje, maisto pramonėje, farmacijoje ir daugelyje kitų sričių. Todėl anglies dioksido atskyrimas, surinkimas ir saugojimas yra svarbus mokslinių tyrimų objektas.

Anglies dioksido atskyrimui gali būti panaudoti įvairūs adsorbcijos, absorbcijos procesai ir kitos dujų mišinių atskyrimo technologijos. Pramonėje labiausiai paplitęs CO₂ atskyrimo būdas – absorbcija vandeniniais metildietanolamino ar monoetanolamino tirpalais. Tačiau šios absorbcijos technologijos pasižymi didelėmis energijos sąnaudomis absorbentų regeneravimui. Be to, metildietanolamino ir monoetanolamino tirpalai negali būti pritaikomi CO₂ atskyrimui iš deguoninių terpių, nes deguonis neigiamai veikia šiuos absorbentus, vyksta jų dervėjimas ir ženkliai blogėja absorbcinės savybės. Todėl ieškoma efektyvesnių ir ekonomiškesnių anglies dioksido atskyrimo būdų. Viena iš alternatyvų absorbcijos procesui – adsorbcija kietais adsorbentais.

Adsorbentai – tai gamtiniai ar sintetiniai junginiai pramonėje naudojami įvairių dydžių ir formų pavidalu, pasižymintys dideliu paviršiaus plotu, porėtumu, terminiu stabilumu ir atsparumu dilimui. Plačiausiai pramonėje naudojami adsorbentai – silikagelis, aktyvuotas aliuminio oksidas, ceolitai ir aktyvintos anglys. Šių adsorbentų sorbcinės savybės gali būti pagerintos įvairių aktyviųjų komponentų pagalba. Tokie, modifikuoti adsorbentai, gali būti naudojami efektyviam ir ekonomiškam anglies dioksido atskyrimui iš įvairių dujų mišinių.

Mokslinis naujumas ir praktinė reikšmė

Tiriamajame darbe panaudotas La₂O₃, kuris naudojamas chemijos pramonėje, kaip katalizatorių veikimą pagerinanti medžiaga, tačiau mažai ištirtos lantano oksido adsorbcinės savybės. Darbe įvertinta lantano oksido įtaka anglies dioksido adsorbcijos procesui. Eksperimentiškai nustatyti CO₂ adsorbcijos, La₂O₃ turinčiais adsorbentais, kinetiniai ir pusiausvirieji parametrai. Tyrimo metu gauti eksperimentiniai duomenys aprašyti matematinėmis lygtimis.

Darbo tikslas

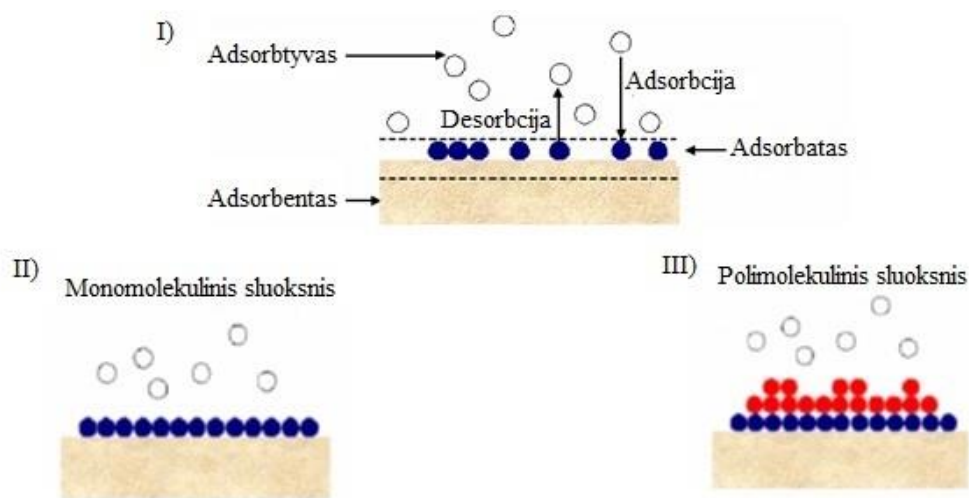
Darbo tikslas – pagaminti La₂O₃ priedą turinčius adsorbentus ir ištirti jų adsorbcines savybes anglies dioksido atskyrimo ir koncentravimo technologijose. Darbo tikslui pasiekti reikėjo įvykdyti šias užduotis:

2. Įvertinti adsorbuojamo CO₂ ir lantano oksido sąveiką bei susidarančius junginius.
3. Nustatyti La₂O₃ priedą turinčių adsorbentų adsorbcijos gebas ir parinkti geriausiai tinkantį nešiklį CO₂ adsorbcijai.
4. Nustatyti CO₂ adsorbentų adsorbcijos gebų priklausomybę nuo La₂O₃ kiekio ir parinkti geriausią adsorbento sudėtį.
5. Apskaičiuoti anglies dioksido adsorbcijos La₂O₃ turinčiais adsorbentais pusiausvuruosius ir kinetinius parametrus, pateikti procesą aprašančias matematines lygtis.
6. Pateikti CO₂ koncentravimo lantano oksido turinčiais adsorbentais technologines rekomendacijas.

LITERATŪROS APŽVALGA

1.1. Adsorbcija ir jos rūšys

Adsorbcija – tai atomų, jonų, molekulių ar ištirpusių kietųjų dalelių sugėrimas kietojo ar skystojo kūno paviršiumi. Adsorbcijos metu vyksta savaiminis adsorbuojamos medžiagos koncentracijos padidėjimas fazių sąlyčio paviršiuje. Priešingas adsorbcijai procesas – desorbcija. Adsorbcijoje dalyvaujančios medžiagos – sugeriančioji ir sugeriamoji – yra atitinkamai vadinamos adsorbentu ir adsorbtyvu, jau adsorbuota medžiaga vadinama adsorbatu [1, 2, 3].



1 pav. Principinė adsorbcijos proceso schema: I – Molekulių adsorbcija kieto kūno paviršiuje, II – monomolekulinio sluoksnio susidarymas (Langmuir modelis), III – polimolekulinio sluoksnio susidarymas (BET modelis) [8]

Pagal ryšių, susidariusių tarp adsorbento ir adsorbato, prigimtį adsorbcija skirstoma į du tipus: fizikinę ir cheminę adsorbciją arba chemisorbciją. Fizikinę adsorbciją lemia Van der Valso jėgos tarp adsorbento ir adsorbtyvo. Susidariusio ryšio energija nedidelė, nesusidaro cheminis junginys, todėl adsorbuotos molekulės yra judrios ir gali judėti adsorbento paviršiumi. Chemosorbcijos atveju susidaro cheminis ryšys. Sąveikos tarp adsorbento ir adsorbato metu susiformuoja cheminis junginys, todėl šiam procesui būdinga didesnė ryšio energija nei fizikinei adsorbcijai [1, 2, 3]. Chemosorbcija ir fizikinė adsorbcija yra gana skirtingi procesai, todėl labai svarbu šiuos procesus atskirti. Tai galima padaryti pagal keletą požymių:

1. Šiluminis efektas. Fizikinė adsorbcija pasižymi mažu šiluminiu efektu 10 – 40 kJ/mol, kuris savo dydžiu yra artimas adsorbtyvo kondensacijos šilumai. Paprastai didesni šiluminiai efektai būdingi smulkiaporiams adsorbentams (aktyvinta anglis, ceolitai), kurių porų skersmuo nedaug didesnis nei adsorbtyvo molekulių skersmuo. Tuo tarpu chemisorbcijos šiluminis efektas žymiai didesnis 80 – 200 kJ/mol ir yra artimas cheminės reakcijos šilumai [2].

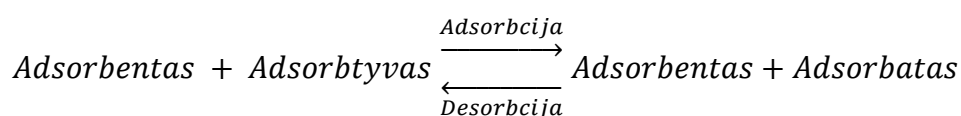
2. Priklausomybė nuo temperatūros. Fizikinė adsorbcija geriau vyksta žemesnėse temperatūrose. Temperatūrai didėjant, didėja šiluminis molekulių judrumas, dėl padidėjusio šiluminio judėjimo greitėja desorbcija ir mažėja adsorbuotas medžiagos kiekis. Cheminė adsorbcija pagrįsta chemine sąveika ir gali vykti aukštesiose temperatūrose, kuriose fizikinė adsorbcija praktiškai nevyksta. Priešingai nei fizikinės adsorbcijos atveju, chemisorbcijos greitis dažniausiai didėja kylant temperatūrai [1, 2, 3].

3. Selektyvumas. Fizikinė adsorbcija yra neselektyvi, dujos gali būti adsorbuotos įvairiais adsorbentais, o adsorbcinė geba priklauso nuo adsorbento ir adsorbtyvo prigimties. Chemosorbcija gali vykti tik susidarant cheminiam ryšiui tarp adsorbento ir adsorbtyvo, todėl yra selektyvi.

4. Proceso pusiausvyra. Fizikinei adsorbcijai būdingas grįžtamumas. Proceso pradžioje adsorbcijos greitis didesnis negu desorbcijos, bet pamažu adsorbcija lėtėja, o desorbcija greitėja. Tam tikru momentu abiejų procesų greičiai susilygina ir nusistovi adsorbcijos pusiausvyra. Fizikinei adsorbcijai būdingas gana didelis greitis. Cheminė adsorbcija gali būti grįžtamoji ir negrįžtamoji. Dažnai chemisorbcijos metu susidariusiam cheminiam ryšiui suardyti reikalinga didelė energija (aukšta temperatūra) [1, 3].

1.2. Adsorbcijos pusiausvyra ir izotermės

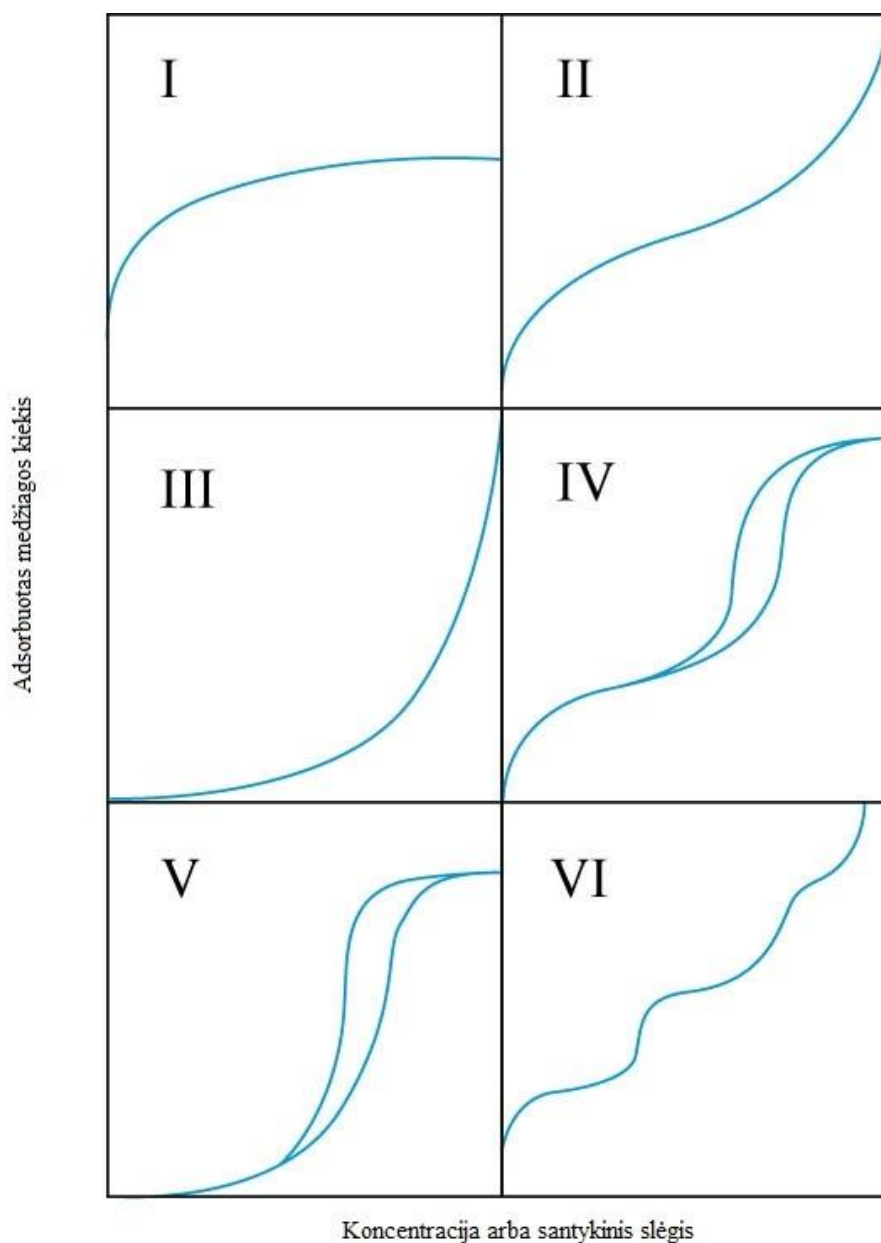
Bendru atveju adsorbcijos-desorbcijos proceso lygtį galima užrašyti taip:



Kai adsorbentas ir adsorbtyvas sąveikauja pakankamai ilgai, pasiekama pusiausvyra tarp adsorbuotos medžiagos kiekio ir adsorbtyvo koncentracijos dujose, garuose ar skystyje, t.y. adsorbcijos ir desorbcijos greičiai tampa lygūs. Šios pusiausvyros priklausomybę nuo adsorbtyvo koncentracijos (C) ar dalinio slėgio (p) aprašo adsorbcijos izotermės lygtys [1, 4].

Adsorbcijos izotermė išreiškia adsorbuotos medžiagos kiekio priklausomybę nuo tirpale ar dujose esančios medžiagos pusiausvirosios koncentracijos, esant pastoviai temperatūrai. Adsorbuotos medžiagos kiekis priklauso nuo adsorbento paviršiaus, adsorbento ir adsorbtyvo prigimties, koncentracijos ir temperatūros. Fizikinės adsorbcijos izotermės gali būti įvairių formų priklausomai nuo proceso sąlygų ir jame dalyvaujančių medžiagų, tačiau išskiriami šeši pagrindiniai adsorbcijos izotermių tipai (2. pav.).

– *I rūšies izotermės*. Šio tipo izotermės būdingos mikroporiams adsorbentams, kurių porų diametras artimas adsorbtyvo molekulių dydžiui. Šios izotermės vadinamos Langmuir izotermėmis ir būdingos adsorbcijos procesams, kurių metu adsorbento paviršiuje susidaro monomolekulinis adsorbato sluoksnis, užpildantis siauras mikroporio adsorbento poras [1, 4].



2 pav. Fizikinės adsorbcijos izotermių tipai [4]

– *II rūšies izotermės.* Jos vadinamos S tipo izotermėmis. Šioms izotermėms būdingas įlinkio taškas, kuris pagal Brunauerio, Emmeto ir Tellerio (BET) teoriją atitinka monomolekulinio sluoksnio užpildymą. Priešingai nei Langmuir izotermės atveju, adsorbcija nesibaigia monomolekulinio sluoksnio užpildymu, o tęsiasi adsorbento paviršiuje formuojantis polimolekuliniam adsorbato sluoksniui. Tokių izotermės pobūdį visada lemia bent du priešingi mechanizmai. Nepolinių organinių junginių adsorbcija ant aliumosilikatų yra būdingas pavyzdys – šios medžiagos yra mažai giminingos. Bet kai tik aliumosilikato paviršius padengiamas šiais junginiais, kitos organinės molekulės adsorbuojamos daug

lengviau. Šis fenomenas vadinamas indukuotąja adsorbcija, kuri būdinga aktyviosioms paviršiaus medžiagoms ir kompleksiniams junginiams [1, 2, 4, 8].

– *III rūšies izotermės*. Šio tipo izotermės būdingos adsorbcijos procesams vykstantiems ant mažai porėtų adsorbentų, kai susidaręs ryšis tarp adsorbento ir adsorbato yra silpnas [1, 2, 4, 8].

– *IV rūšies izotermės*. Šio tipo izotermės būdingos adsorbcijos procesams vykstantiems ant porėtų, didelio paviršiaus ploto adsorbentų, daugiausiai pasižyminčių mezoporomis. Esant mažoms santykinio slėgio reikšmėms IV ir II rūšies izotermės yra panašios, tačiau didėjant santykiniam slėgiui IV rūšies izotermėms būdingas staigus adsorbuotos medžiagos kiekio didėjimas. Šį didėjimą sąlygoja adsorbento mezoporose vykstanti kapiliarinė kondensacija. Tokie adsorbcijos procesai taip pat pasižymi ir histerezės efektu [1, 2, 4, 8].

– *V rūšies izotermės*. Šios izotermės analogiškos III rūšies izotermėms, tačiau būdingos adsorbcijai mezoporose, kai vyksta kapiliarinė kondensacija. Kaip ir V rūšies izotermių atveju, taip ir šiuo atveju kapiliarinė kondensacija vyksta, kai pasiekiamas atitinkamas santykinis slėgis [4, 8].

– *VI rūšies izotermės*. Šios Adsorbcijos izotermės dar vadinamos laiptuotomis izotermėmis ir yra atskiras II rūšies izotermių atvejis. Tokio tipo izotermės būdingos adsorbcijos procesams, kurie vyksta ant mažai porėtų adsorbentų, kurių paviršius nėra homogeniškas.

Cheminės adsorbcijos atveju izotermės gali būti labai sudėtingos. Chemosorbcijos metu gali susidaryti tarpiniai junginiai, vykti keletas skirtingų reakcijų, o suminis jų greitis gali būti mažas. Dėl šių priežasčių sunku nustatyti ar pasiekta proceso pusiausvyra.

Dažniausiai cheminė adsorbcija yra monomolekulinė ir vyksta ant aktyviųjų centrų esančių adsorbento paviršiuje, tokiu būdu susiformuojant monomolekuliniam adsorbato sluoksniui. Kai šis sluoksnis visiškai užpildytas, chemisorbcija nebevyksta. Tai reiškia, kad šiam adsorbcijos tipui būdinga ribota adsorbcinė geba.

Praktikoje eksperimentiniams duomenims aprašyti dažniausiai taikomos I –III tipų adsorbcijos izotermės. Siekiant praktiškai optimizuoti adsorbcijos sistemos darbą, reikia rasti tinkamiausią matematinę išraišką, kuri tiksliausiai aprašytų gautąją adsorbcijos pusiausvyros kreivę. Eksperimentinių duomenų atitikimas vienam iš matematiniams modelių suteikia žinių apie procesą [1, 2, 4, 8].

Apskaičiavus adsorbcijos izotermių fizikocheminius parametrus ir remiantis teorinėmis prielaidomis, galima gauti žinių apie adsorbcijos mechanizmą ir adsorbento paviršiaus savybes. Pasiūlyta nemažai adsorbcijos izotermių modelių (1 lentelė). Dažniausiai naudojami dviejų parametru matematiniai modeliai, rečiau tris ar daugiau parametru turinčios lygtys [2, 5].

1 lentelė. Adsorbcijos izotermių matematiniai modeliai [2]

Izotermė	Lygtis	Tiesinė forma
Langmuir	$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e}$	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m k_L} + \frac{C_e}{q_e}$
Freundlich	$q_e = q_m C_e^{\frac{1}{n}}$	$\ln(q_e) = \ln(q_m) + \frac{1}{n} \ln(C_e)$
Temkin	$q_e = \frac{RT}{b} \ln(k_T C_e)$	$q_e = \frac{RT}{b} \ln(k_T) + \frac{RT}{b} \ln(C_e)$
Dubinin-Radushkevich	$q_e = q_m e^{-K_{dr} \varepsilon^2}$	$\ln(q_e) = \ln(q_m) - K_{dr} \varepsilon^2$
Elovich	$\frac{q_e}{q_m} = k_E C_e e^{-\frac{q_e}{q_m}}$	$\ln\left(\frac{q_e}{q_m}\right) = \ln(k_E q_m) - \frac{q_e}{q_m}$
Hill-de Boer	$k_{HB1} C_e = \frac{\theta}{1 - \theta} e^{\frac{\theta}{1 - \theta} - \frac{k_{HB2}}{RT}}$	$\ln\left(\frac{C_e(1 - \theta)}{\theta}\right) - \frac{\theta}{1 - \theta} = \ln(k_{HB1}) - \frac{k_{HB2} \theta}{RT}$

Lygčių simboliai: q_e – adsorbuotas medžiagos kiekis esant pusiausvyrai, C_e – adsorbato pusiausvirosi koncentracija, q_m – adsorbcinė geba, k_L – Langmuir pusiausvyros konstanta, n – Freundlich pusiausvyros konstanta, R – universalioji dujų konstanta, T – temperatūra, k_T – Temkin pusiausvyros konstanta, b – Temkin izotermės konstanta, K_{dr} – Dubinin-Radushkevich lygties konstanta, k_E – Elovich pusiausvyros konstanta, k_{HB1} – Hill-de Boer pusiausvyros konstanta, k_{HB2} – Hill-de Boer lygties konstanta, $\varepsilon = RT \ln(1 + \frac{1}{C_e})$

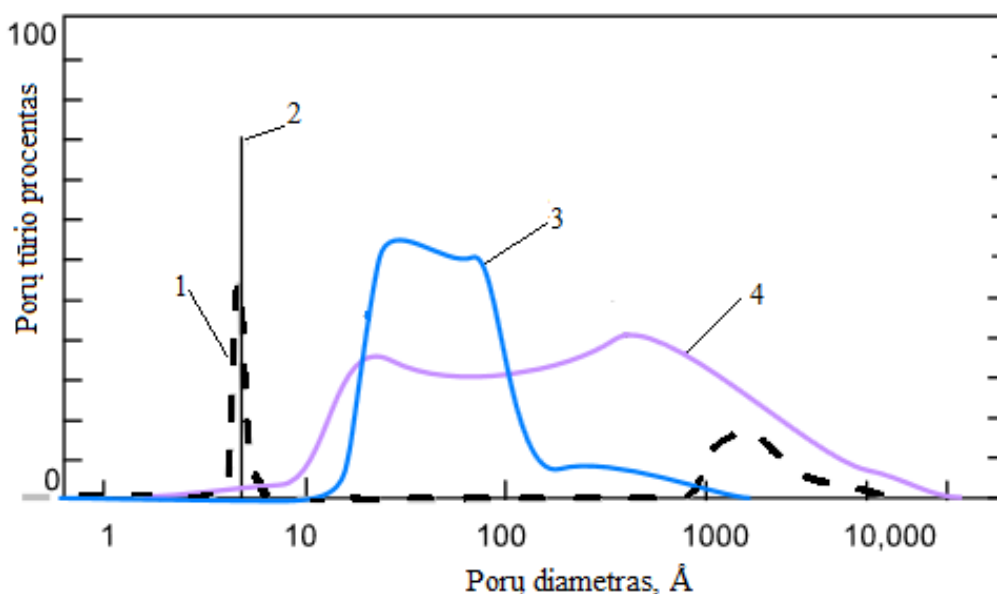
1.3. Adsorbentai, jų rūšys ir savybės

Adsorbentai – tai gamtiniai ar sintetiniai junginiai pramonėje naudojami įvairių dydžių ir formų (dažniausiai sferinių granulių) pavidalu, pasižymintys dideliu paviršiaus plotu ir porėtumu, terminiu stabilumu, atsparumu dilimui. Norint pritaikyti adsorbentą tam tikram procesui reikia žinoti jo savybes. Svarbiausios adsorbento savybės yra:

– *Adsorbcinė geba.* Tai svarbiausia adsorbento charakteristika. Adsorbcinė geba yra maksimalus adsorbuotas adsorbato kiekis adsorbento masės (mg/g, mmol/g) arba tūrio (mg/cm³, mmol/cm³) vienetu. Ši adsorbento savybė priklauso nuo temperatūros, slėgio, adsorbtyvo koncentracijos ir kitų proceso sąlygų. Adsorbcinės gebos priklausomybę nuo proceso sąlygų grafiškai atvaizduoja adsorbcijos izotermės, izobarės ar izosterės [2, 4, 8].

– *Paviršiaus plotas ir porų dydžio pasiskirstymas.* Šios adsorbento savybės glaudžiai susijusios su adsorbcine geba. Dažniausiai adsorbentai turintys didesnę paviršiaus plotą pasižymi didesne adsorbcine geba. Paprastai įvairių adsorbentų paviršiaus plotas svyruoja nuo 5 m²/g iki 3000 m²/g. Tačiau tai nevienintelė charakteristika nulemti adsorbento paviršiaus savybes. Taip pat labai svarbus adsorbento porų dydžio pasiskirstymas. Ši savybė nusako kokia dalis adsorbente esančių porų yra mikroporos ($d < 20 \text{ Å}$), mezoporos ($20 \text{ Å} \leq d_p < 500 \text{ Å}$) ir makroporos ($d_p \geq 500 \text{ Å}$). Nuo porų dydžio priklauso ne tik adsorbento paviršiaus plotas, bet ir adsorbcinė geba, selektyvumas ir adsorbcijos proceso kinetika.

Paprastai adsorbentai turi kelių rūšių poras, o vienos rūšies poromis pasižymi tik taisyklingos struktūros, dažniausiai sintetiniai adsorbentai (3 pav.) [4].



3 pav. Porų dydžio pasiskirstymas kai kuriuose adsorbentuose: 1 – Ceolito 5A granulės, 2 – Ceolito 5A kristalai, 3 – Silikagelis, 4 – Aktyvinta anglis [4]

– *Selektyvumas*. Dažnai adsorbentai pasižymi tuo, kad tam tikras molekules adsorbuoja geriau nei kitas, ši savybė vadinama selektyvumu arba atrankumu. Atrankumas priklauso nuo adsorbento ir adsorbtyvo prigimties, adsorbento porų ir adsorbtyvo molekulių dydžio [4].

– *Terminis atsparumas*. Pramonėje naudojamas ciklinis adsorbcijos-regeneracijos procesas. Adsorbento regeneracija dažnai vykdoma gana aukštose temperatūrose, todėl terminis atsparumas labai svarbi adsorbento savybė. Svarbu, kad regeneracijos metu aukšta temperatūra paveiktas adsorbentas grįžtų į pradinę būseną ir daugkartinės regeneracijos metu nepraprastu savo adsorbcinių savybių (adsorbcinės gebos, selektyvumo ir t.t.) [4].

Priklausomai nuo vykdomo adsorbcijos proceso parametrų bei jame dalyvaujančių medžiagų prigimties, parenkamas geriausiai tinkantis adsorbentas, kuris užtikrintų sklandų sistemos darbą. Renkantis adsorbentą taip pat atsižvelgiama į jo kainą ir eksploatacijos ypatumus.

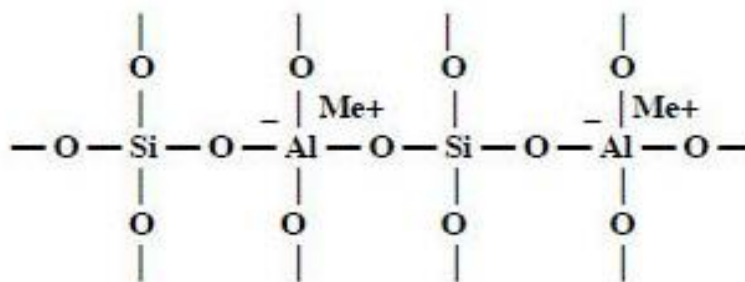
Pagal adsorbentų prigimtį juos galima suskirstyti į dvi pagrindines grupes – neorganinius ir organinius adsorbentus. Kaip neorganiniai adsorbentai gali būti panaudoti dalis gamtinių mineralų, taip pat sintetiniai junginiai. Paprastai šie adsorbentai yra oksidinės formos sudaryti iš SiO_2 , Al_2O_3 , taip pat Mg, Ca, Zn, Ti ir kitų metalų oksidų ir hidroksidų. Šie adsorbentai dažniausiai selektyvūs polinių molekulių atžvilgiu, nes oksidinių adsorbentų paviršius polinis. Taip pat pasižymi hidrofiliskumu ir gerai adsorbuoja vandens molekules. Nors yra daugybė įvairių neorganinių junginių, kuriuos būtų galima pritaikyti adsorbcijos procesams, tačiau plačiausiai pramonėje naudojami šie neorganiniai adsorbentai:

– *Silikagelis*. Silikagelis – tai nepilnai dehidratuota polimerinė struktūra, gauta džiovinant koloidinį silicio rūgšties ($n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$) tirpalą. Tokiu būdu gaunama amorfinė medžiaga sudaryta iš sulipusių 2 – 20 nm dydžio dalelių ir 20 – 150 Å diametro porų. Silikagelis pasižymi dideliu paviršiaus plotu – 300 – 900 m²/g. Jo paviršius stipriai polinis, sudarytas iš SiOH ir SiOSi grupių, todėl gerai adsorbuoja polines molekules. Silikagelis taip pat pasižymi hidrofiliskumu ir gali adsorbuoti didelį kiekį vandens – 35 – 40 % sauso adsorbento masės. Dėl polinkio adsorbuoti drėgmę silikagelis pramonėje naudojamas oro ir gamtinių dujų bei įvairių skysčių sausinimui. Be to, silikagelis gali būti regeneruojamas palyginti neaukštoje 200 °C temperatūroje. Dėl didelio paviršiaus ploto silikagelis pramonėje naudojamas kaip katalizatorių nešiklis [4, 6].

– *Aktyvuotas aliuminio oksidas*. Aktyvuotas aliuminio oksidas gaunamas iš $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 1 - 3$), jį dehidratuojant (iškaitinant) aukštoje temperatūroje. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ pasižymi dideliu paviršiaus plotu 200 – 400 m²/g, dideliu terminiu ir mechaniniu atsparumu, cheminiu inertiškumu. Aktyvuotas aliuminio oksidas pramonėje naudojamas kaip sausiklis, katalizatorių nešiklis. Taip pat naudojamas deguoninių junginių ir merkaptanų pašalinimui iš hidrokarbonatų, fluorida jonų pašalinimui iš vandens. Panašiai kaip ir silikagelis, aktyvuotas aliuminio oksidas regeneruojamas neaukštoje 250 °C temperatūroje [4, 6].

– *Diatomitas*. Diatomitas – baltos spalvos, panaši į kreidą nuosėdinė uoliena. Pagrindinę uolienos masę sudaro titnagdumblių skeletai. Diatomitą sudaro: 86 % silicis, 5 % natris, 3 % magnis ir 2 % geležis. Jis pasižymi mažu tankiu 2000 kg/m³, o jo paviršiaus plotas siekia 40 – 90 m²/g. NaOH apdorotas diatomitas pasižymi gera sunkiųjų metalų (99 mg Pb²⁺/g, 28 mg Cd²⁺/g, 55 mg Cu²⁺/g) adsorbcine geba, todėl gali būti panaudotas nuotekų valymui. Pramonėje diatomitas dažniausiai naudojamas filtravimui [4, 6].

– *Ceolitai*. Tai – kristalinių hidroaliumosilikatų struktūros, kurių bendra formulė yra $\text{M}_x[(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_n] \cdot m\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Na}, \text{Mg}, \text{Ca}$). Šiuo metu yra žinoma apie 40 gamtinių ir apie 150 sintetinių ceolitų. Hidroaliumosilikatai sudaro trimates kristalines struktūras turinčias molekulių dydžio poras. Ceolitai sudaryti iš SiO₄ ir AlO₄ tetraedrinių grupių, kurios tarpusavyje susijungusios bendrais deguonies atomais, o neigiamą tokios kristalinės struktūros krūvį kompensuoja porose esantys katijonai ir vandens molekulės (4 pav.).



4 pav. Ceolitų struktūra

Kiekvienas ceolito tipas pasižymi tik tam tikro dydžio kanalais ir poromis, todėl adsorbuoja tik tokias medžiagas, kurių molekulės gali tilpti ceolito porose, todėl jie dar yra vadinami molekuliniais sietais. Ceolituose svarbus $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ santykis, kuris lemia paviršiaus poliškumą ir hidrofilumą, o kartu ir selektyvumą. Kai ceolito struktūroje dominuoja Al_2O_3 , tada jis atrankiai adsorbuoja polines molekules, taip pat ir vandenį. Didėjant $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ moliniam santykiui ceolituose pasireiškia hidrofobinės savybės. Ceolitams būdinga ne tik adsorbcija bet ir jonų mainai, kuriuose dalyvauja ceolito struktūroje esantys katijonai. Jie nesunkiai gali migruoti ir gali būti pakeičiami tirpale esančiais katijonais [4, 6].

Ceolitai yra gana stabilūs ir atsparūs aplinkos poveikiui. Jų lydymosi temperatūra priklausomai nuo ceolito struktūros svyruoja nuo 500 °C iki 1000 °C. Be to, jie atsparūs aukštam slėgiui, netirpsta vandenyje ir kituose neorganiniuose tirpikliuose. Tačiau ceolitai pasižymi mažu atsparumu rūgštims. Rūgštys tirpdo aliuminį ir taip suardo ceolito struktūrą. Siekiant padidinti atsparumą rūgštims, didinamas $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ molinis santykis [4, 6].

Pramonėje ceolitai naudojami kaip adsorbentai, cheminių procesų katalizatoriai, dujų arba skysčių mišinių perskirimui, kaip naftos produktų molekuliniai sietai ir t.t. Dujų, skysčių ir naftos produktų perskirimui naudojami tik tie ceolitai, kuriems hidratuojantis ir dehidratuojantis nekinta jų struktūra, porų ir kanalų dydžiai.

2 lentelė. Pramonėje naudojamų ceolitų savybės [4]

Ceolito pavadinimas	Katijoninė forma	Porų diametras, Å	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ Santykis
3A	K	3	1
4A	Na	3,9	1
5A	Ca	4,3	1
10X	Ca	7,8	1,2
13X	Na	8	1,2
Y	K	8	2,4
Mordenitas	Na	7	5
ZSM-5	Na	6	31

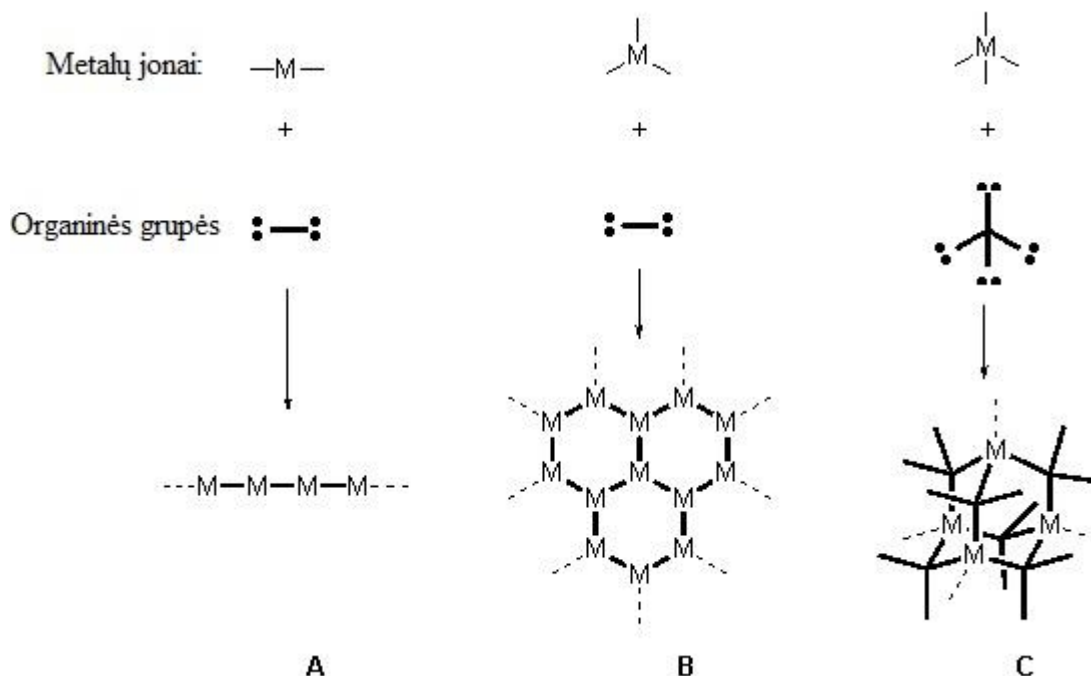
Kita adsorbentų grupė – organiniai adsorbentai, kuriems galima priskirti aktyvintas anglis, įvairius biopolimerus (celiuliozė, chitinas) ir kitus gamtinius bei sintetinius organinius junginius. Dažnai organiniai junginiai pasižymi sudėtingomis struktūromis ir labai specifinėmis savybėmis, tačiau nėra labai atsparūs temperatūros, slėgio, rūgščių ir šarmų poveikiui, todėl tik nedidelė dalis organinių junginių pritaikomi pramoniniuose adsorbcijos procesuose. Plačiausiai naudojami šie organiniai adsorbentai:

– *Aktyvintosios anglis*. Aktyvintosios anglis pasižymi didele įvairove ir gali būti pagamintos iš labai įvairių medžiagų, tokių kaip: medienos, riešutų lukštų, naftos perdirbimo atliekų, durpių, anglies,

kokoso ir kitų. Priklausomai nuo pradinių medžiagų ir aktyvacijos sąlygų gaunamos skirtingomis savybėmis pasižymintys adsorbentai. Aktyvintosios anglies adsorbcinė geba, selektyvumas ir kitos svarbios savybės priklauso nuo porų dydžio ir jų pasiskirstymo, neorganinių priemaišų kiekio (jų gali būti 2 – 25 %). Didžiąją dalį aktyvintųjų anglių sudaro neutralūs anglies atomai, todėl tokio adsorbento paviršius nėra polinis, pasižymi mažu selektyvumu ir adsorbuoja tiek polines, tiek nepolines molekules. Aktyvintosios anglies paviršiaus plotas svyruoja nuo 300 m²/g iki 1500 m²/g, o aktyvintosios anglies pagamintos iš kokso paviršiaus plotas gali siekti 3000 m²/g. Vidutinis porų diametras 3 – 15 Å, nors paprastai aktyvintosios anglis pasižymi tiek mezoporomis, tiek makroporomis.

Aktyvintosios anglis labai plačiai pritaikomos įvairiuose srityse: popieriaus, odos ir kitose chemijos pramonės šakose, farmacijoje. Aktyvintos anglis dažniausiai naudojamos kaip adsorbentai medžiagų atskyrimui ir valymui, filtravimui, taip pat kaip katalizatoriaus nešikliai [4, 6, 7].

– *Metallų organinės struktūros*. Per pastaruosius 20 metų padarytas žymus progresas kuriant, sintetinant ir tiriant metallų organines struktūras (angl. Metallic-organic frameworks, MOFs). MOFs turi milžinišką cheminę ir struktūrinę įvairovę, todėl gali būti plačiai taikomi dujų adsorbcijoje ir atskyrimo, heterogeninėje katalizėje. MOFs – tai kietos kristalinės medžiagos turinčios mikroporas, kurių dydis 3 – 20 Å. Šios medžiagos – tai organiniais tilteliais į didelį trimatį tinklą sujungti mazgai, kurie sudaryti iš metallų jonų (5 pav.).



5 pav. Metallų organinių struktūros: A – linijinis polimeras, B – plokštuminis polimeras, C – erdvinis polimeras [12]

Mazgai dažniausiai sudaryti iš vieno ar daugiau katijonų (Al^{3+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} , Zn^{2+}), prie kurių organiniai tilteliai prisijungia specialiomis funkcinėmis grupėmis (korkoksilato, piridilo ir kt.). Šie

junginiai pasižymi dideliu tvirtumu ir terminiu atsparumu, milžinišku paviršiaus plotu (iki 5000 m²/g), dideliu porėtumu (55 – 90 %) ir mažu tankiu (0,21 – 1 g/cm³) [13,14,15].

Metallų organinės struktūros pasižymi dideliu selektyvumu bei geromis adsorbcinėmis savybėmis esant aukštam slėgiui. Dėl didelės MFOs įvairovės, priklausomai nuo proceso sąlygų galima pasirinkti optimaliausiai veikiančią adsorbentą.

1.4. Anglies dioksido adsorbentai

Anglies dioksido surinkimas ar pašalinimas iš įvairių dujų mišinių yra svarbi pramoninė operacija. Dideli šių dujų kiekiai gaunami deginant iškastinį kurą, plieno, naftos, cemento pramonėse ir gamtinių dujų gavyboje. Taip pat, CO₂ emisija yra vienas svarbiausių veiksnių lemiančių globalius klimato pokyčius. Todėl anglies dioksido atskyrimas, surinkimas ir saugojimas yra svarbus pramoninis procesas.

Pramonėje labiausiai paplitęs CO₂ atskyrimas naudojant chemosorbentus, tačiau ieškoma naujų, geriau CO₂ sorbuojančių ir mažiau energijos sąnaudų reikalaujančių sorbentų. Anglies dioksido surinkimo-atskyrimo būdus galima suskirstyti į dvi grupes: absorbcija ir adsorbcija. Paprastai adsorbcijos procesai pasižymi gerokai mažesnėmis energijos sąnaudomis, todėl chemijos pramonėje, CO₂ surinkimo ir pašalinimo procesuose, labai svarbūs anglies dioksido adsorbentai. Pagal adsorbcijos proceso prigimtį CO₂ adsorbentus galima suskirstyti į fizikinius ir cheminius.

1.4.1. Fizikiniai anglies dioksido adsorbentai

Fizikinė adsorbcija skiriasi nuo cheminės adsorbcijos tuo, kad fizikinės adsorbcijos metu ant kieto paviršiaus dujų molekulės adsorbuojamos veikiant Van der Valso jėgoms, nevykstant cheminei reakcijai. Pagrindinis fizikinių adsorbentų privalumas yra mažos energijos sąnaudos adsorbento regeneracijai, didelė adsorbcinė talpa, didelis patvarumas.

Anglies dioksido adsorbcijai galima panaudoti daug įvairių fizikinių adsorbentų tokių kaip, angliniai adsorbentai (aktyvintoji anglis), silikageliai, aktyvuotas aliuminio oksidas, ceolitai, metalo organiniai adsorbentai ir kt.

Aktyvintosios anglis. Angliniai adsorbentai tokie, kaip aktyvintoji anglis dėl savo didelės įvairovės yra labai plačiai naudojami ne tik CO₂, bet ir kituose adsorbcijos procesuose. Aktyvintoji anglis yra vienas pigiausių adsorbentų, kuris gali būti pagamintas iš pačių įvairiausių pradinių žaliavų. Aktyvintosios anglies adsorbcinės savybės labiausiai lemia naudojamos žaliavos ir gamybos proceso sąlygos (3lentelė).

3 lentelė. Aktyvintų anglių adsorbcinės savybės [9]

Adsorbentas	Proceso temperatūra, K	Dalinis CO ₂ slėgis, bar	Adsorbcinė geba, mmol CO ₂ / g adsorbento
C	298	1	1,59
C	348	1	0,45
CN 800	298	1	1,91
CN 800	348	1	0,61
R	298	1	2,07
R	348	1	0,61
RN 800	298	1	2,07
RN 800	348	1	0,73

C – aktyvinta anglis gauta iš medžio ir aktyvuota fosforo rūgštimi;

R – aktyvinta anglis gauta iš durpių ir aktyvuota vandens garais;

CN 800 – aktyvinta anglis gauta iš medžio ir modifikuota N₂ atmosferoje 800 °C temperatūroje;

RN 800 – aktyvinta anglis gauta iš durpių ir modifikuota N₂ atmosferoje 800 °C temperatūroje;

Aktyvintosios anglis pasižymi dideliu terminiu stabilumu, didele adsorbcine geba ir mažu jautrumu drėgmei. Mažą jautrumą drėgmei lemia neutralus adsorbento paviršius. Skirtingai nei daugelio kitų adsorbentų, aktyvintos anglies paviršius nėra polinis. Tačiau dėl mažo poliškumo tokie adsorbentai pasižymi mažu atrankumu, o tai riboja aktyvintųjų anglių pritaikymą aukštesnių slėgių dujų valymui nuo CO₂ [6, 9, 11, 12].

Anglinių adsorbentų selektyvumas ir kitos adsorbcinės savybės gali būti pagerintos padidinant jų bazingumą, paviršiaus plotą ir pagerinant porų struktūrą. Porų struktūra pagerinama naudojant skirtingus prekursorius, specialius adsorbento paruošimo būdus, o adsorbentų bazingumas padidinamas įvairiais cheminiais priedais.

Ceolitai. Ceolitų karkasas, kuris sudarytas iš SiO₄ ir AlO₄ tetraedrinių grupių, kurios tarpusavyje susijungusios bendrais deguonies atomais, pasižymi neigiamu krūviu. Tačiau šį krūvį kompensuoja ceolito porose esantys šarminių ir šarminių žemių metalų katijonai, kurie lemia ceolito atrankumą ir leidžia adsorbuoti įvairias medžiagas, taip pat ir rūgštines CO₂ dujas.

Viena iš svarbiausių bet kurio anglies dioksido adsorbento savybių yra adsorbcinė geba. Ceolitai pasižymi didele CO₂ adsorbcine geba palyginti žemose (100 – 150 °C) temperatūrose (4 lentelė) [9, 10, 11, 12].

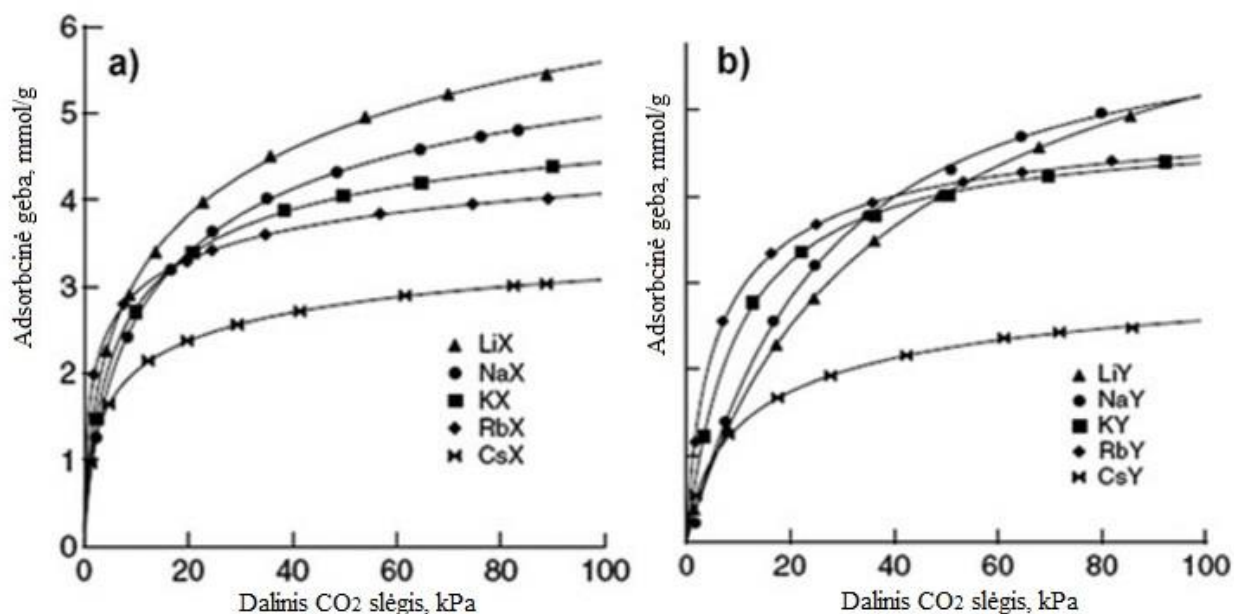
Daugelio fizikinių adsorbentų, taip pat ir ceolitų, adsorbcinė geba smarkiai priklauso nuo proceso sąlygų (temperatūros, slėgio). Nors žemose (100 – 150 °C) temperatūrose ceolitai gerai adsorbuoja CO₂, tačiau didėjant temperatūrai adsorbcinė geba ženkliai mažėja, o aukštesiose temperatūrose adsorbcija praktiškai nevyksta. Slėgis turi teigiama įtaką adsorbcijos procesui. Didėjant tiek proceso slėgiui, tiek daliniam CO₂ slėgiui, ceolitais adsorbuotas anglies dioksido kiekis didėja.

4 lentelė. Ceolitų adsorbcinės savybės [9, 10]

Ceolito tipas	Proceso temperatūra, K	Dalinis CO ₂ slėgis, bar	Adsorbcinė geba, mmol CO ₂ / g adsorbento
13 X	393	0,15	0,7
5 A	393	0,15	0,38
4 A	393	0,15	0,5
WEG-592	393	0,15	0,6
APG-II	393	0,15	0,38
Na-Y	273	0,1	4,9
Na-X	373	1	1,24
NaX-h	323	1	2,52
NaX-h	373	1	1,37
Na-X-c	323	1	2,14
Na-X-c	373	1	1,41
Cs-X-h	323	1	2,42
Cs-X-h	373	1	1,48

Pramonėje dažnai siekiama atskirti anglies dioksidą iš drėgnų dujų mišinių, t.y. dujų mišinių, kuriuose yra vandens garų. H₂O molekulės, kaip ir CO₂ yra polinės, todėl gali būti adsorbuotos ant tų pačių aktyviųjų centrų, esančių adsorbento paviršiuje. Vandens garai, anglies dioksido adsorbcijos ceolituose procesams, gali turėti tiek teigiamą, tiek neigiamą efektą. Kai adsorbuojamame dujų mišinyje CO₂ koncentracija yra maža (< 300 m.d.), tai vandens garai pagreitina adsorbcijos procesą, greičiau pasiekama pusiausvyra, o adsorbuotas anglies dioksido kiekis didesnis, nei vykdant adsorbciją iš sausų dujų. Šiuo atveju, adsorbcijos greičio padidėjimą lemia spartesnė difuzija, taip pat spartesnis bikarbonatinių junginių susidarymas adsorbento paviršiuje, kurį katalizuoja H₂O. Kuomet CO₂ koncentracija mišinyje yra didesnė nei 1000 m.d. (0,1 %), tuomet vandens garai neigiamai veikia adsorbcijos procesą, adsorbuojamas mažesnis anglies dioksido kiekis. Šiuo atveju sumažėjusį adsorbuoto CO₂ kiekį lemia tai, kad H₂O molekulės geriau adsorbuojamos ceolito paviršiuje nei anglies dioksido molekulės. Adsorbuotos vandens molekulės sumažina ceolito paviršiaus poliškumą ir pablogina anglies dioksido adsorbciją [9, 11, 12, 13].

Dar vienas svarbus faktorius lemiantis ceolitų adsorbcinę gebą yra jų struktūra. CO₂ molekulės adsorbuojamos dėl ceolito paviršiuje susidariusio krūvio, kurį nulemia ceolito struktūroje esantys katijonai. Atlikti tyrimai [9] su X ir Y tipo ceolituose parodė, kad ceolite esantys katijonai lemia jo adsorbcines savybes. Adsorbuotas anglies dioksido kiekis priklauso nuo ceolite esančio katijono skersmens ir jam mažėjant, adsorbcinė geba didėja tokia seka: Cs⁺ < Rb⁺ < K⁺ < Na⁺ < Li⁺ (6 pav.).



6 pav. CO₂ adsorbcijos izotermės 298 K temperatūroje: a) X tipo ceolito su skirtingais katijonais; b) Y tipo ceolito su skirtingais katijonais [9]

Didžiausi ceolitų, kaip CO₂ adsorbentų, privalumai yra didelė adsorbcinė geba, žema regeneracijos temperatūra. Be to, ceolitai pasižymi dideliu terminiu atsparumu ir po daugelio adsorbcijos-regeneracijos ciklų nepraranda savo adsorbcinių savybių. Tačiau ceolitų kaip anglies dioksido adsorbentų pritaikymą pramonėje riboja jų polinkis adsorbuoti vandens garus. Norint panaudoti ceolitus CO₂ adsorbcija reiktų papildomai sausinti dujas prieš adsorbcijos procesą. Ceolitai nepasižymi didele adsorbcinė geba aukštesnėse temperatūrose, todėl nėra tinkami CO₂ adsorbcijai iš karštų dujų srautų.

Metallų organinės struktūros. Šie sintetiniai junginiai pasižymi didžiule įvairove, todėl tam tikram adsorbcijos procesui galima parinkti geriausiai tinkantį adsorbentą. Didžiausias metallų organinių struktūrų privalumas – selektyvumas. Ši adsorbento savybė suteikia galimybę adsorbuoti CO₂ iš įvairios sudėties dujų mišinių. Skirtingos sudėties dujų mišiniams gali būti panaudoti skirtingi junginiai, taip pasiekiant maksimalų atrankumą ir adsorbuotą anglies dioksido kiekį (5 lentelė). Be to, metallų organinėms struktūroms, skirtingai nei ceolitams, vandens garai CO₂ adsorbcijai įtakos praktiškai neturi [10, 12, 14].

Didžiausia adsorbcinė geba anglies dioksidui pasižymi metallų organinės struktūros, turinčios didelį savitąjį paviršiaus plotą ir poras, kurių skersmuo didesnis nei 15 Å. Tokie adsorbentai mažiau atrankūs nei mažesnes poras turintys adsorbentai, nes kinetinis CO₂ molekulės skersmuo – 3,3 Å. Tačiau mažas porų diametras sulėtina molekulių difuziją, kartu nulemia ir visą adsorbcijos proceso greitį [10, 12, 14].

Nors metallų organinės struktūros yra termiškai patvarios, pasižymi atrankumu ir didele CO₂ adsorbcijos geba, tačiau jų pritaikymą anglies dioksido atskyrimui riboja šių adsorbentų kaina. Be to, labai selektyvūs CO₂ atžvilgiu ir mažas poras turintys adsorbentai prastai adsorbuoja anglies dioksidą iš

dujų mišinių su mažu daliniu CO₂ slėgiu. Taip pat tokių adsorbentų regeneracijai reikalingos didesnės energijos sąnaudos.

5 lentelė. Metalų organinių struktūrų adsorbcinės savybės [14]

Adsorbentas	Prisotinimo laipsnis ir adsorbcijos sąlygos	-ΔH _{ads} , kJ/mol	Selektyvumas
[Sc ₂ (bdc) ₃]	0,9 mmol/g (235 K, 1 bar), 4,5 mmol/g (50 bar)	20 – 25	CO ₂ /CH ₄ ; CO ₂ /H ₂
[Cu ₃ (btc) ₂]	10,9 mmol/g (298 K, 6 bar), 12,7 mmol/g (15 bar)	30 – 35	CO ₂ /CH ₄ ; CO ₂ /N ₂
[Cr ₃ F(H ₂ O) ₂ O(btc)] ₃	18 mmol/g (303 K, 48 bar)	CO ₂ 62 / CH ₄ 19	CO ₂ /CH ₄
[Ni ₂ (pbmp)]	2,5 mmol/g (304 K, 1 bar), 6 mmol/g (15 bar)	CO ₂ 35 / CH ₄ 15	CO ₂ /CH ₄
[Mg ₂ (dobdc)]	35,2 % (1 bar 298 K), 63 % (50 bar 298 K)	CO ₂ 38 – 42 / CH ₄ 20 – 22	CO ₂ /CH ₄
[Co ₄ (m-OH ₂) ₄ (mtb) ₂]	1,59 mmol/g, (273 K, 1 bar)	–	CO ₂ /CH ₄ ; CO ₂ /N ₂
[Zn(bdc)(bpy)0.5]	6 mmol/g	CO ₂ 14,9 / N ₂ 5,6 / CH ₄ 5,1	CO ₂ /CH ₄ ; CO ₂ /N ₂

bdc – 1,4-benzendikarboksilatas; btc – 1,3,5-benzentrikarboksilatas; pbmp – N,N'-piperazinbismetilenfosfonatas; dobdc – 2,5-dihidroksilteraftalatinė rūgštis; mtb – metantetrabenzenoatas; bpy – 4,4'-bipiridin, 5-fluorpirimidinoatas

1.4.2. Cheminiai anglies dioksido adsorbentai

Cheminė adsorbcija vyksta dėl cheminės reakcijos kieto adsorbento paviršiuje. Anglies dioksidas pasižymi rūgštinėmis savybėmis, todėl geromis CO₂ adsorbcijos savybėmis pasižymi metalo oksidai ypač tų metalų, kurių mažas krūvio ir atomo spindulio santykis. Paprastai tai šarminių ir šaminių žemių metalų oksidai.

Atlikta daugybė tyrimų su įvairiais metalų junginiais galinčiais adsorbuoti CO₂. Kaip cheminiai anglies dioksido adsorbentai gali būti panaudoti kalio, natrio, kalcio, magnio, ličio, rubidžio, cezio, bario, chromo ir kitų metalų oksidai šarminių ir žemės šarminių metalų druskos, hidrotalkitai ir dvigubosios druskos. Paprastai anglies dioksido adsorbcijos metu ant adsorbentų paviršiaus vyksta karbonizacijos reakcijos, kurių metu susidaro metalo karbonatai. Bendru atveju karbonizacijos reakciją galima užrašyti taip:



Kalcio oksidas. CaO chemijos pramonėje gaunamas iš gausiai paplitusių gamtinių mineralų – dolomito ar kalkakmenio. Šių mineralų sudėtyje esantis CaCO₃ termiškai suskaidomas ir gaunamas kalcio oksidas.

Pagal reakcijos stochiometriją, kalcio oksido maksimali teorinė anglies dioksido adsorbcinė geba yra 17,8 mmol/g, tačiau realaus adsorbcijos proceso metu adsorbuotas CO₂ kiekis būna mažesnis. Vienas

iš CaO adsorbcinę gebą lemiančių veiksnių yra adsorbento dalelių smulkumas. Kalcio oksidas susmulkintas iki 10 µm dalelių gal adsorbuoti 13 – 14 mmol CO₂ /g, o susmulkintas iki 10 nm dydžio dalelių adsorbuoja iki 16 – 17 mmol CO₂/g. Smulkesnės dalelės lemia didesnį paviršiaus plotą, o kartu ir didesni adsorbuoto anglies dioksido kiekį. Adsorbento paviršiaus plotas gali būti padidintas naudojant įvairius nešiklius [11, 12, 13, 15].

Kalcio oksidas adsorbuoja anglies dioksidą vykstant cheminei reakcijai. Šios reakcijos greitis ir sureagavimo laipsnis didėja kylant temperatūrai. Esant 400 °C CaO sureagavimo laipsnis siekia vos 30 %, todėl CO₂ adsorbcija kalcio oksidu vykdoma aukštoje 650 – 750 °C temperatūroje.

Dėl gamybos žaliavų pigumo ir didelės adsorbcinės gebos, kalcio oksidas, kaip CO₂ adsorbentas gali būti labai patrauklus ekonomine prasme. Tačiau anglies dioksido adsorbcijos metu, ant adsorbentų paviršiaus vykstančioms karbonizacijos reakcijoms reikalinga žymiai aukštesnė temperatūra nei fizikinėje CO₂ adsorbcijoje. Tačiau net ir aukštos temperatūrose cheminės CO₂ adsorbcijos ant CaO greitis žymiai mažesnis nei naudojant fizikinius adsorbentus.

Karbonizacijos metu susidariusiems karbonatiniams junginiams suardyti reikalinga didelė energija, todėl CaO regeneracija vyksta aukštoje 900 – 1000 °C temperatūroje. Be to, vykdant regeneraciją aukštoje temperatūroje smulkios kalcio oksido dalelės sukepa, o porėtą struktūrą turinčiuose CaO adsorbentuose suardomos mikroporos. Abiem atvejais adsorbento paviršiaus plotas sumažėja – pablogėja adsorbcinės savybės. Todėl po daugelio adsorbcijos regeneracijos ciklų CO₂ adsorbcijoje naudojamo CaO adsorbentų adsorbcinė geba smarkiai sumažėja [11, 13].

Magnio oksidas. Magnio oksidas pramonėje gaunamas skaidant gamtinius mineralus (dolomitą, magnezitą ir kt.). Kaip ir kalcio oksidas taip ir magnio oksidas dėl šarminių savo savybių reaguoja su CO₂ sudarydamas karbonatą. Magnio karbonatas skyla žemesnėje temperatūroje nei CaCO₃ (CaCO₃ t_{skilimo} = 840 °C, MgCO₃ t_{skilimo} = 350 °C), todėl MgO adsorbentų regeneracijai reikalinga žemesnė temperatūra. Tačiau magnio oksido adsorbcinė geba ir CO₂ adsorbcijos greitis žymiai mažesni nei CaO, o tai riboja jo pritaikymą CO₂ adsorbcijos procesuose [11, 12, 13, 15].

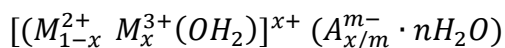
Ličio cirkonatas ir silikatas. LiZrO₃ ir LiSiO₄, kaip ir anksčiau minėti metalų oksidai, reaguoja su anglies dioksidu sudarydami karbonatus. Šias reakcijas galima užrašyti taip:



Šie ličio junginiai pasižymi terminiu stabilumu, selektyvumu ir didele adsorbcine geba. Ličio cirkonato ir silikato adsorbcinė geba siekia 5 – 7 mmol CO₂ /g. LiZrO₃ ir LiSiO₄ adsorbcinė geba būti padidinta naudojant įvairius kalio, natrio priedus, smulkesnes adsorbento daleles ir specialius nešiklius. Ličio cirkonato ir silikato regeneracijai reikalingos energijos sąnaudos mažesnės nei CaO ar MgO. Be to, LiZrO₃ ir LiSiO₄ nepraranda savo aktyvumo ir adsorbcinių savybių net ir po daugelio adsorbcijos-regeneracijos ciklų.

Didžiausias LiZrO_3 ir LiSiO_4 trūkumas – mažas anglies dioksido adsorbcijos greitis. Nors temperatūrai didėjant reakcijos greitis didėja, tačiau net ir aukštoje temperatūroje adsorbcijos greitis nėra pakankamai didelis.

Hidrotalkitai. Hidrotalkitai (HT) – dar viena cheminių adsorbentų rūšis, kuri gali būti pritaikyta CO_2 adsorbcijos procesuose. Jie turi sluoksninę struktūrą, kurioje pasiskirstę teigiamą krūvį turintys katijonai ir neigiamą krūvį turintys anijonai. Hidrotalkitai priskiriami anijoniniams moliams ir turi bendra formulę, kurią galima užrašyti taip:



HT struktūroje divalenčiai metalų jonai dažniausiai būna Mg^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , trivalenčiai – Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , anijonai – CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , OH^- . Hidrotalkitų struktūros pasižymi stabilumu ir dideliu paviršiaus plotu (iki $300 \text{ m}^2/\text{g}$). HT adsorbcinė geba mažesnė nei daugelio kitų cheminių anglies dioksido adsorbentų ir siekia 1 – 2 mmol CO_2/g adsorbento. Hidrotalkitų adsorbcinė geba priklauso nuo jų sudėtyje esančių anijonų, divalenčių ir trivalenčių katijonų kiekio bei santykio. Didžiausia adsorbcinė geba pasižymi hidrotalkitai, kurių struktūroje dominuoja magnio ir aliuminio jonai, o santykis $\text{Mg}^{+2}/\text{Al}^{3+}$ artimas vienetui [13, 16].

Anglies dioksido adsorbcijai hidrotalkitais teigiamą poveikį turi vandens garai. HT adsorbuojamas CO_2 kiekis iš drėgnų dujų didesnis nei adsorbcijos iš sausų dujų atveju. Be to, adsorbento struktūroje esančios vandens molekulės taip pat teigiamai veikia adsorbcijos procesą. Optimali anglies dioksido adsorbcijos proceso hidrotalkitais temperatūra yra 200 – 300 °C. Aukštesnėse temperatūrose keičiasi jų struktūra, o pasiekus 600 °C temperatūra prasideda skilimas [16].

Lyginant su kitais anglies dioksido adsorbentais, hidrotalkitų adsorbcinė geba mažesnė, tačiau ji praktiškai nekinta net ir po daugelio adsorbcijos-regeneracijos ciklų.

6 lentelė. Anglies dioksido adsorbentų savybės

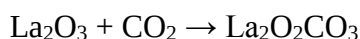
Adsorbentas	Adsorbcijos temperatūra, °C	Adsorbcijos slėgis, kPa	Prisotinimo laipsnis CO_2 mmol /g adsorbento	Regeneracijos ciklai, n	Absorbcijos talpos likutis po regeneracijos ciklų, %
MgO (mezoporos)	125	101	1,8	3	100
Nano CaO	600	101	17,5	50	61,1
CaO iš nano CaCO_3	650	101	16,7	100	22,2
CaO-Mg Al_2O_4 (špinelio nano dalelės)	650	101	9,1	65	84,6
Nano $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$	650	101	6	15	61,7
Nano Li_4SiO_4	610	101	5,77	–	–
Nanokristalinis Li_2ZrO_3	575	101	6,1	8	100
$\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$	650	101	5	–	–
HTI-HNa	300	134	1,11	50	93,3

Cheminiai CO₂ adsorbentai, nors ir pasižymi geromis sorbcinėmis savybėmis, turi nemažai trūkumų. Didžiausias šių adsorbentų trūkumas sudėtingas jų regeneracijos procesas, kuris sumažina adsorbentų aktyvumą (6 lentelė) ir reikalauja didelių energijos sąnaudų.

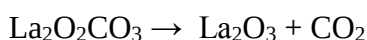
1.4.3. Lantano oksido panaudojimas CO₂ adsorbicijai

Anglies dioksido surinkimas ar pašalinimas iš įvairių dujų mišinių yra svarbi pramoninė operacija. Todėl šiam procesui bandoma pritaikyti daugybę įvairių gamtinių ir sintetinių junginių. Atlikti tyrimai su retųjų žemių metalais parodė, kad tokių metalų kaip bismuto ar lantano oksidai pasižymi neblogomis CO₂ adsorbcinėmis savybėmis.

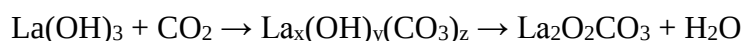
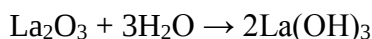
Lantano oksidas plačiai naudojamas chemijos pramonėje, kaip katalizatorių veikimą pagerinanti medžiaga. La₂O₃ pasižymi stipriomis bazinėmis savybėmis, todėl reaguoja su rūgštiniu anglies dioksidu pagal tokią reakciją:



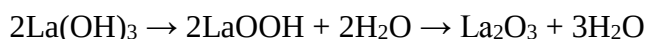
Reakcijos su anglies dioksidu susidaręs lantano dioksikarbonatas skyla 725 °C išskirdamas CO₂.



Lantano oksidas yra higroskopiškas, adsorbuoja drėgmę iš aplinkos, hidratuojasi ir sudaro hidroksidą [18, 19, 20, 21]. La(OH)₃ reaguoja su anglies dioksidu sudarydamas termiškai nepatvarų hidroksikarbonatą, kuris skyla į lantano dioksikarbonatą. Šias reakcijas galiam užrašyti taip:



Lantano hidroksidas nėra termiškai patvarus ir skyla keliomis pakopomis, sudarant tarpiniams junginiams, kurie taip pat, kaip ir La(OH)₃ reaguoja su CO₂ sudarydami hidroksikarbonatus, skylančius į La₂O₂CO₃ [18, 19, 20, 21]. Lantano hidroksido skilimo reakciją galima užrašyti taip:



Lantano oksidas labai termiškai patvarus, gali adsorbuoti CO₂ tiek iš sausų, tiek iš drėgnų dujų. Reaguoja su anglies dioksidu sudarydamas nepatvarius jungius, todėl gali būti regeneruojamas. Visos šios savybės suteikia galimybę La₂O₃ panaudoti anglies dioksido adsorbicijos procesuose.

2. METODINĖ DALIS

2.1. Naudotos medžiagos

Tyrimams buvo panaudotos šios medžiagos

Al₂O₃ (4 – 6 mm granulės);

Pemza (2 – 3 mm granulės);

La(NO₃)₃, (Novosibirskas, Rusija);

Azotas (99,99%, Ekranas, Lietuva);

Anglies dioksidas (CO₂, Achema, Lietuva).

2.2. Adsorbentų paruošimo metodika

Dviejų rūšių – Al₂O₃ ir pemzos adsorbentai, turintys skirtingus kiekius La₂O₃, buvo paruošti taikant įmirkymo metodą. Aliuminio oksido adsorbentai buvo paruošti taip:

Susmulkintos iki 4 – 6 mm Al₂O₃ granulės buvo dvi valandas kaitinamos 300 °C temperatūroje, atvėsintos ir 1 valandą impregnuojamos (20 g/l La³⁺) La(NO₃)₃ tirpalais. Po impregnavimo, tirpalo perteklius buvo nufiltruojamas, adsorbentas 1,5 h džiovinamas 150 °C temperatūroje, tuomet tris valandas kaitinamas 600 °C temperatūroje. Po to, atliekamas pakartotinis įmirkimas, džiovinimas ir kaitinimas.

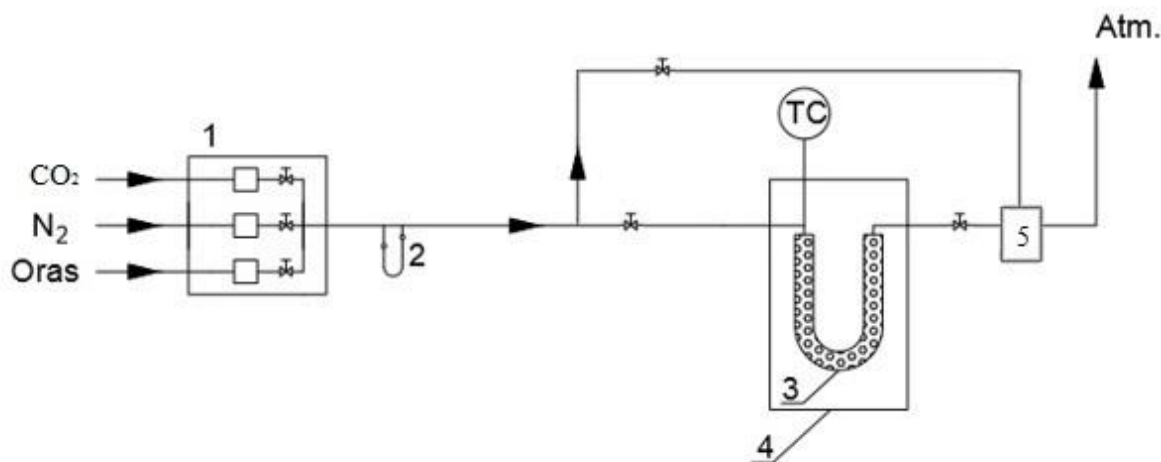
Pemzos adsorbentai buvo paruošti taikant analogišką metodiką, tik vietoje pakartotinio įmirkimo, siekiant gauti skirtingą La₂O₃ kiekį turinčius adsorbentus, impregnavimui buvo panaudoti skirtingos koncentracijos La(NO₃)₃ tirpalai. Pagamintuose adsorbentuose esantis lantano oksido kiekis buvo nustatytas naudojant atominį absorbcinį spektrometrą Perkin Elmer AANALYST 400.

7 lentelė. Lantano oksido koncentracija paruoštuose adsorbentuose

Adsorbentas	Įmirkymų skaičius	La ₂ O ₃ koncentracija adsorbente, %
Al ₂ O ₃ 0	0	0
Al ₂ O ₃ I	1	1,61
Al ₂ O ₃ II	2	3,07
	Adsorbento įmirkymui naudoto tirpalo koncentracija, g/l La ³⁺	
Pemza I	20	1,39
Pemza II	30	2,14
Pemza III	50	3,31

2.3. Anglies dioksido adsorbcijos tyrimų aparatūra

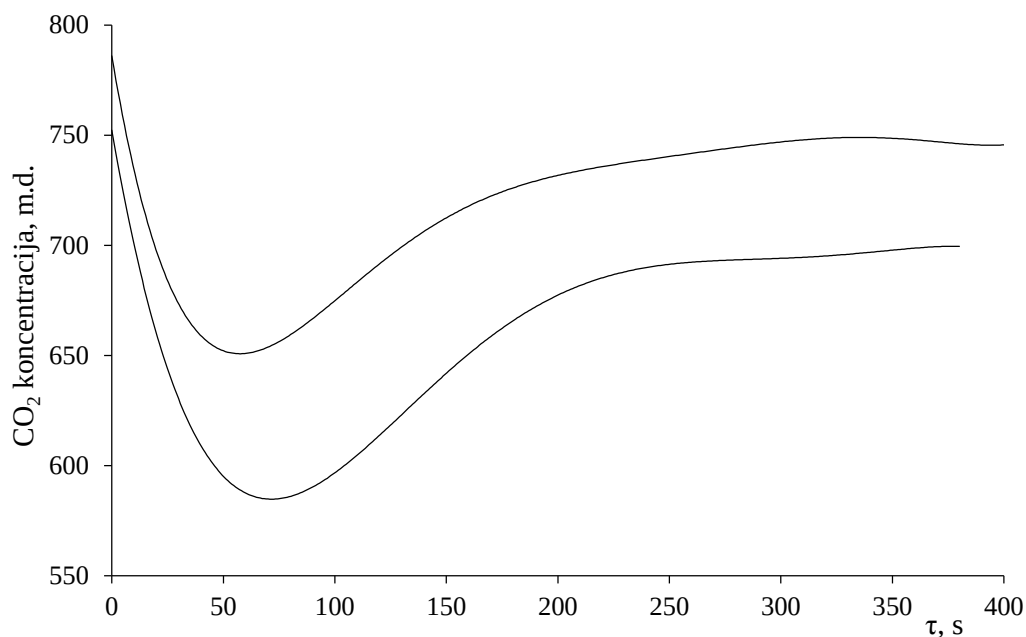
Anglies dioksido adsorbcijos tyrimams buvo naudojamas kvarcinio stiklo reaktorius užpildytas adsorbentu ir patalpintas į krosnį. Į reaktorių buvo teikiamas oras, taip pat skirtingos koncentracijos N_2 ir CO_2 mišiniai, kurių srautai buvo reguliuojami reometru. CO_2 koncentracija, iš reaktoriaus išeinančių dujų sraute, buvo matuojama dujų analizatoriumi TESTO 445. Krosnies pagalba reaktoriuje buvo palaikoma eksperimento temperatūra, kuri matuojama naudojant termoporą (7 pav.).



7 pav. Anglies dioksido adsorbcijos tyrimo aparatūra: 1 – dujų paruošimo blokas, 2 – reometras, 3 – kvarcinis reaktorius, 4 – krosnis, 5 – dujų analizatorius TESTO 445, TC – termopora

2.4. Anglies dioksido koncentracijos matavimo aparatūra

CO_2 koncentracija dujų sraute, išeinančiame iš reaktoriaus, buvo matuojama dujinių terpių analizatoriumi TESTO 445. Prie šio analizatoriaus buvo prijungtas analizinis zondas 0632.1240, kuris skirtas anglies dioksido koncentracijos dujinėje terpėje nustatymui. CO_2 analizinio zondo veikimo principas pagrįstas infraraudonųjų spindulių absorbcija. Šio prietaiso matavimo ribos yra 0 – 10000 m.d., matavimo rezultatų tikslumas – ± 50 m.d. (0 – 5000 m.d.) ir ± 100 m.d. (5001 – 10000 m.d.). Atliekant adsorbcijos proceso tyrimą, matuojant CO_2 koncentraciją TESTO 445 dujinių terpių analizatoriumi, buvo gautos kreivės, vaizduojančios anglies dioksido koncentracijos priklausomybę nuo proceso trukmės (8 pav.). Šias kreives suintegravus, gaunamos kinetinės adsorbcijos proceso kreivės.



8 pav. Tipinės adsorbcijos proceso tyrimo metu gautos kreivės, vaizduojančios CO₂ koncentracijos priklausomybę nuo proceso trukmės

2.5. Adsorbentų savybių nustatymas

2.5.1. Rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė

Rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė (RSDA) buvo atlikta D8 Advance (Bruker AXS, Vokietija) difraktometru. Analizės metu naudota CuK_α spinduliuotė, 0,02 mm Ni filtras, o detektoriaus judėjimo žingsnis – 0,02 °. Analizė atlikta intervale $2\theta = 3 - 70^\circ$, matuojant intensyvumą 6 °/min greičiu. Anodinė įtampa $U_a = 40$ kV, o srovės stipris $I = 40$ mA.

2.5.2. Atominė absorbcinė spektrometrija

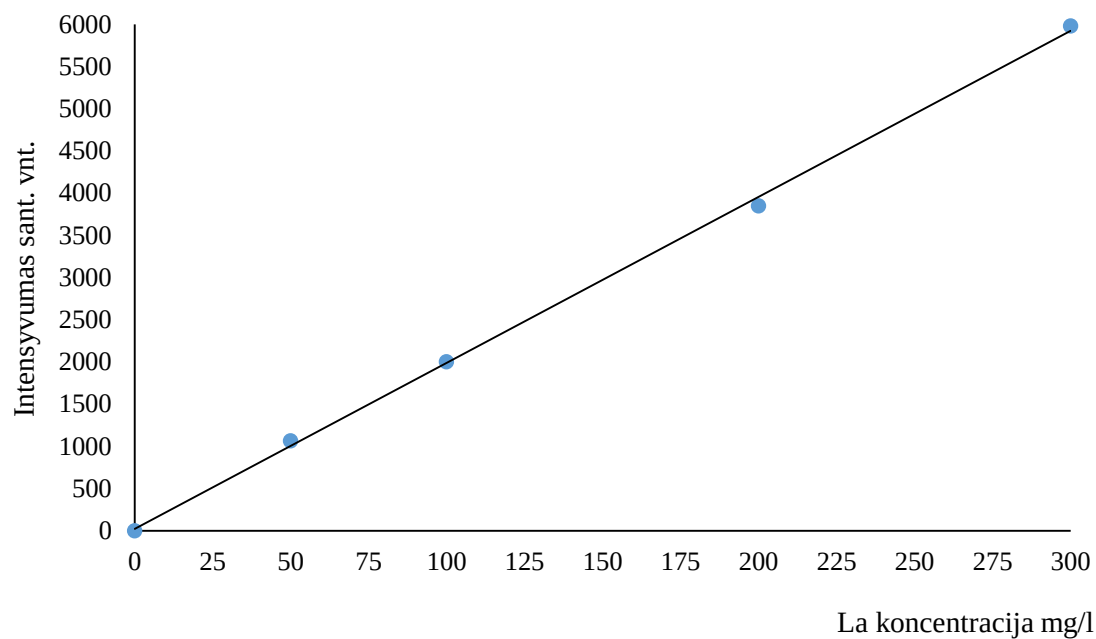
Atominė absorbcinė spektrometrija buvo atlikta Perkin Elmer AANALYST 400 prietaisu. Matuojant La koncentraciją, jonizacijos liepsnai buvo naudojamas acetileno ir azoto suboksido mišinys.

8 lentelė. Perkin Elmer AANALYST 400 spektrometro parametrai La koncentracijos matavimui

Bangos ilgis, nm	Degiklio plyšys, mm	Minimali aptikimo riba (optinis tankis $A = 0,0044$), mg/l	Maksimali aptikimo riba, mg/l
550,13	1,8/0,6	48	1000
418,73	1,8/0,6	63	3000
494,98	1,8/0,6	72	2000
403,72	1,8/0,6	170	-

Liepsnos parametrai: liepsnos bangos ilgis – 579,13 nm, N₂O srautas 6 – l/min, acetileno srautas – 7,5 l/min.

La koncentracijos nustatymui atominiu absorbciniu spektrometru, buvo sudarytas gradavimo grafikas. Gradavimo grafikas gautas išmatavus 4 žinomos koncentracijos etaloninius tirpalus.

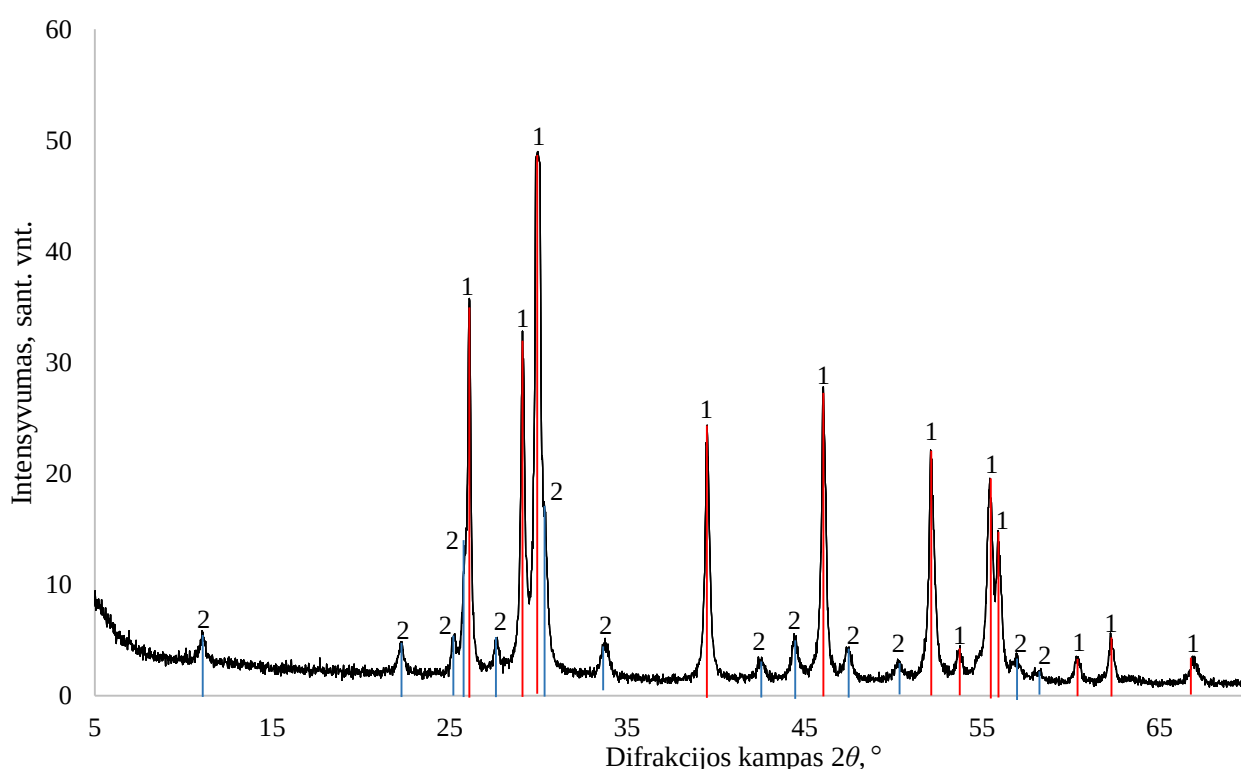


9 pav. Atominės adsorbcinės spektrometrijos gradavimo grafikas La koncentracijos nustatymui

3. TYRIMŲ REZULTATAI IR JŲ ANALIZĖ

3.1. Lantano oksido ir CO₂ sąveikos tyrimas

Atliktas tyrimas siekiant nustatyti kokie junginiai susidaro lantano oksidą veikiant CO₂. La₂O₃ milteliai, gauti kaitinant lantano nitratą 600 °C temperatūroje, buvo patalpinti į kvarcinio stiklo reaktorių. Naudojant CO₂ adsorbcijos tyrimo aparatūrą (7 pav.), lantano oksido milteliai apipūsti anglies dioksidu, palaikant 200 °C temperatūrą. Po šio proceso, atlikta lantano oksido miltelių rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė.



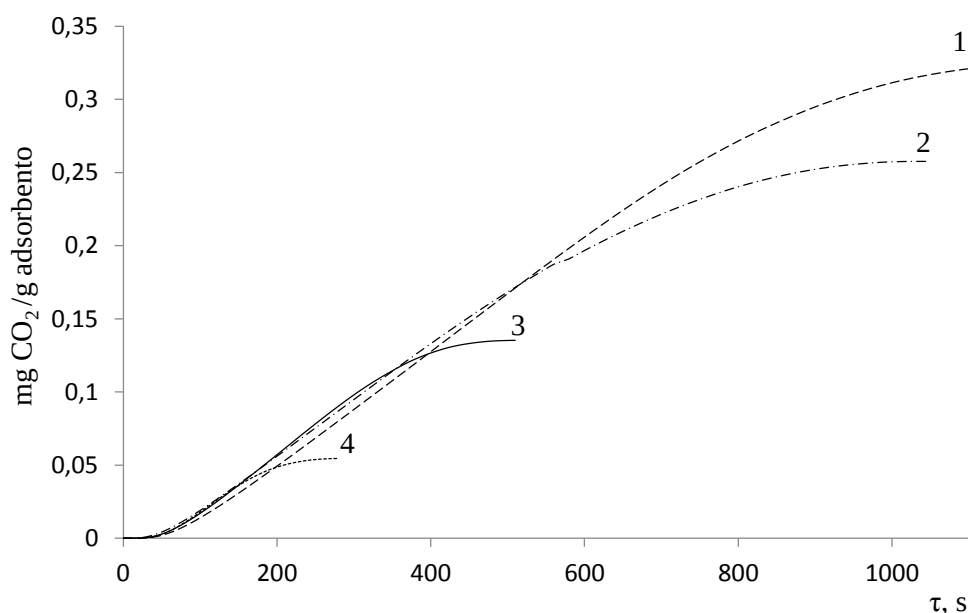
10 pav. Difraktograma: 1 – smailės atitinkančios La₂O₃, 2 – smailės atitinkančios La₂O₂CO₃

Pagal RSDA metu gautoje difraktogramoje (10 pav.) esančias smailės ir jų išsidėstymą, identifikuojami bandymo metu gauti junginiai. Kaip matyti iš difraktogramos, identifikuoti du skirtingi junginiai – lantano oksidas ir lantano dioksikarbonatas. RESDA metu aptikpas lantano dioksikarbonatas yra CO₂ ir La₂O₃ sąveikos rezultatas. Šiam junginiui priskirtos smailės gerokai mažesnės nei La₂O₃. Tai parodo, kad lantano oksidas nebuvo pilnai karbonizuotas ir jo kiekis bandinyje yra didesnis nei La₂O₂CO₃.

3.2. CO₂ adsorbcijos La₂O₃ turinčiais adsorbentais tyrimas

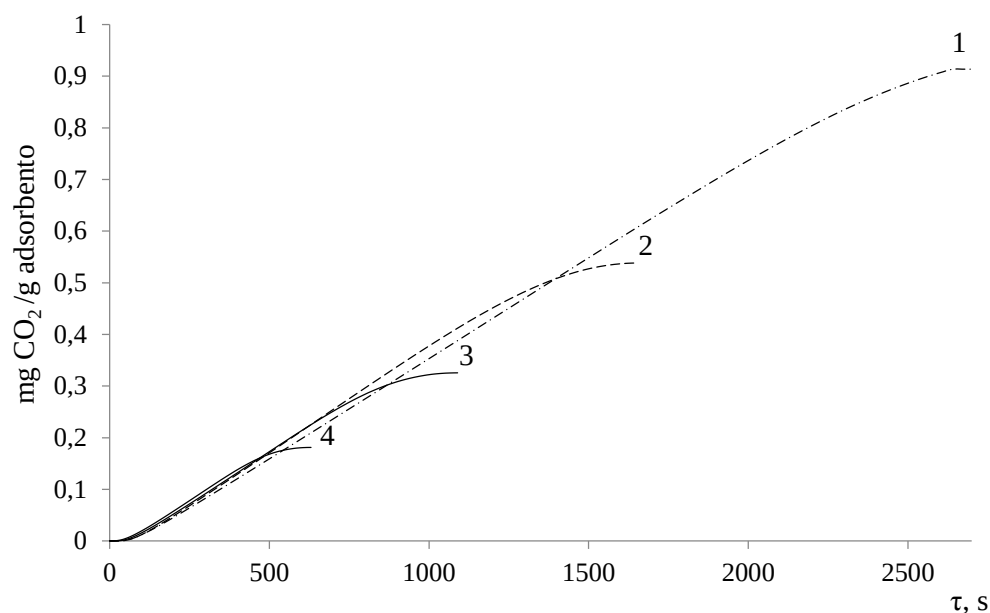
3.2.1. CO₂ adsorbcijos proceso kinetikos tyrimas

Anglies dioksido adsorbcijos proceso kinetikos tyrimas buvo atliekamas naudojant 7 paveiksle pavaizduotą aparatūrą. Adsorbcijos proceso tyrimas atliktas su šešiais skirtingais adsorbentais. Prieš kiekvieną bandymą adsorbentai buvo pakaitinami iki 400 °C temperatūros, tokiu būdu juos regeneruojant. Vėliau, adsorbentas aušinamas iki eksperimento temperatūros. Pasiekus bandymo temperatūrą, į reaktorių su adsorbentu 100 cm³/min srautu pradedamas tiekti oras ir matuojama CO₂ koncentracija. Eksperimentas vykdomas kol pasiekama pusiausvyra – anglies dioksido koncentracija oro sraute, išeinančiame iš reaktoriaus, nebekinta. Bandymai atlikti esant 100 °C, 150 °C, 200 °C ir 250 °C temperatūroms. Tyrimo metu gauti rezultatai pateikti kaip kinetinės CO₂ adsorbcijos kreivės (11 – 16 pav.).



11 pav. CO₂ adsorbcijos kinetinės kreivės, gautos naudojant Al₂O₃ adsorbentą be La₂O₃: 1 – adsorbcijos temperatūra 100 °C, 2 – adsorbcijos temperatūra 150 °C, 3 – adsorbcijos temperatūra 200 °C, 4 – adsorbcijos temperatūra 250 °C

Iš duomenų, gautų atlikus CO₂ adsorbcijos tyrimą su Al₂O₃ adsorbentu be La₂O₃, matyti, kad anglies dioksido adsorbcija šiuo adsorbentu blogėja didėjant temperatūrai. Adsorbuotas pusiausvyras CO₂ kiekis esant 100 °C ir 250 °C temperatūros, atitinkamai yra 0,324 mg/g ir 0,055 mg/g. Be to, didėjant temperatūrai adsorbcijos pusiausvyra pasiekama greičiau. Adsorbcinės gebos mažėjimas, didėjant temperatūrai, dažniausiai būdingas fizikinės adsorbcijos procesams [1, 2, 3].

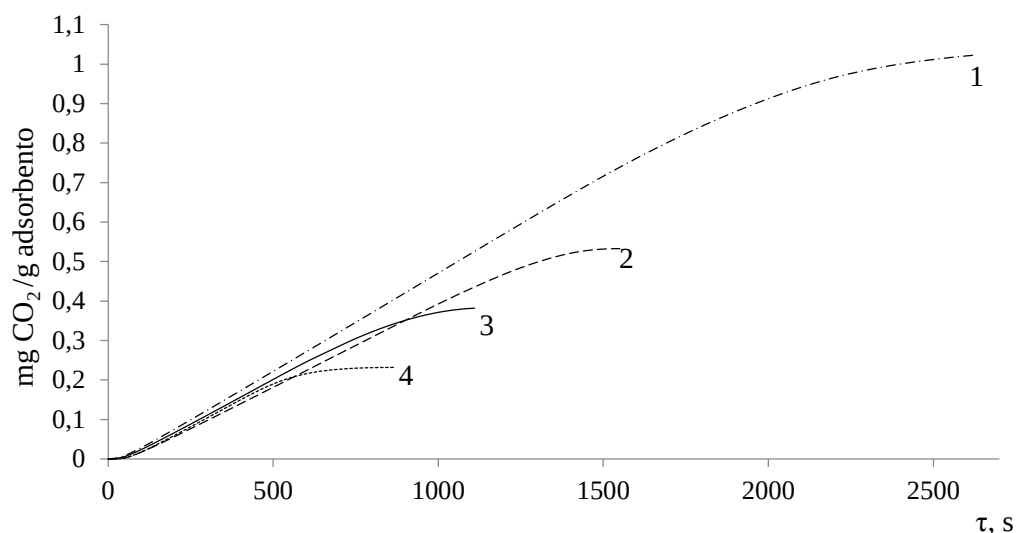


12 pav. CO₂ adsorbcijos kinetinės kreivės, gautos naudojant Al₂O₃ adsorbentą su 1,61 % La₂O₃: 1 – adsorbcijos temperatūra 100 °C, 2 – adsorbcijos temperatūra 150 °C, 3 – adsorbcijos temperatūra 200 °C, 4 – adsorbcijos temperatūra 250 °C

Kinetinės kreivės, gautos CO₂ adsorbcijos tyrimo metu naudojant Al₂O₃ adsorbentą su 1,61 % La₂O₃, yra analogiškos gautosioms adsorbcijai naudojant aliuminio oksidą be lantano oksido priedo (12 pav.). Šiuo adsorbentu adsorbuotas anglies dioksido kiekis taip pat mažėja didėjant temperatūrai. Tačiau net ir nedidelis La₂O₃ kiekis aliuminio oksido adsorbente, adsorbuotą CO₂ kiekį padidino net keletą kartų.

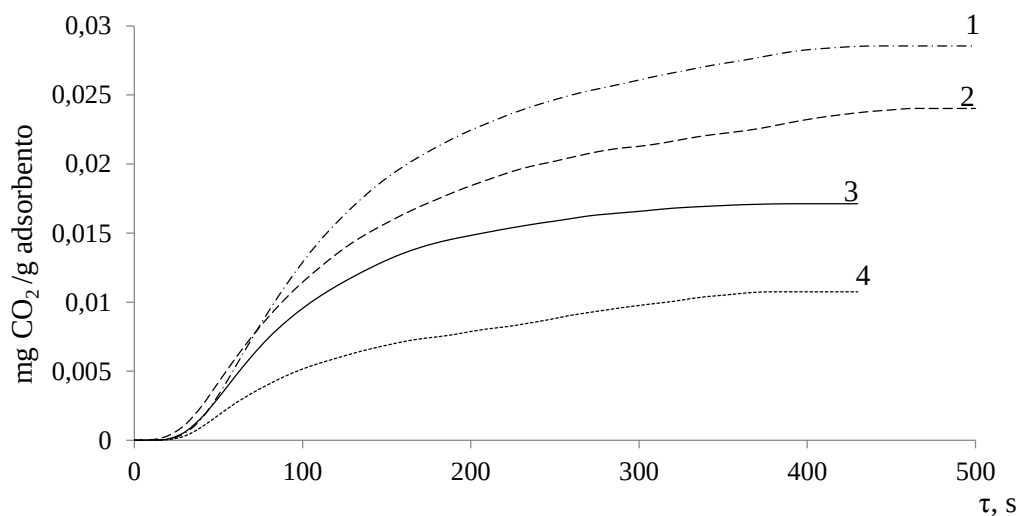
Pusiausvirasis adsorbuoto anglies dioksido kiekis, 100 °C temperatūroje, naudojant pirmąjį adsorbentą atitinkamai yra 0,324 mg/g, tuo tarpu toje pačioje temperatūroje Al₂O₃ I adsorbento adsorbuotas CO₂ kiekis – 0,914 mg/g. 150 °C temperatūroje Al₂O₃ 0 adsorbento adsorbuotas anglies dioksido kiekis yra – 0,258 mg/g, o Al₂O₃ I adsorbento – 0,538 mg/g, 200 °C temperatūroje Al₂O₃ 0 – 0,135 mg/g, Al₂O₃ I – 0,325 mg/g. 250 °C temperatūroje Al₂O₃ 0 adsorbento adsorbuotas anglies dioksido kiekis yra – 0,055 mg/g, Al₂O₃ I adsorbento – 0,181 mg/g. Taip pat iš tyrimo rezultatų matyti, kad padidėjus La₂O₃ kiekiui adsorbente, adsorbcijos proceso pusiausvyra pasiekama per ilgesnį laiką. Tuo tarpu didėjanti proceso temperatūra veikia priešingai – didėjant temperatūrai proceso trukmė mažėja.

Atlikus anglies dioksido adsorbcijos tyrimą, su Al₂O₃ adsorbentu turinčiu 3,07 % La₂O₃, gautos kinetinės kreivės pavaizduotos 13 paveiksle. Iš šių kreivių matyti, kad padidinus lantano oksido kiekį adsorbente, adsorbuotas anglies dioksido kiekis taip pat padidėjo. Al₂O₃ II adsorbuotas CO₂ kiekis esant 100 °C temperatūrai – 1,03 mg/g, 150 °C – 0,57 mg/g, 200 °C – 0,39 mg/g, 250 °C – 0,23 mg/g.



13 pav. CO₂ adsorbcijos kinetinės kreivės, gautos naudojant Al₂O₃ adsorbentą su 3,07 % La₂O₃: 1 – adsorbcijos temperatūra 100 °C, 2 – adsorbcijos temperatūra 150 °C, 3 – adsorbcijos temperatūra 200 °C, 4 – adsorbcijos temperatūra 250 °C

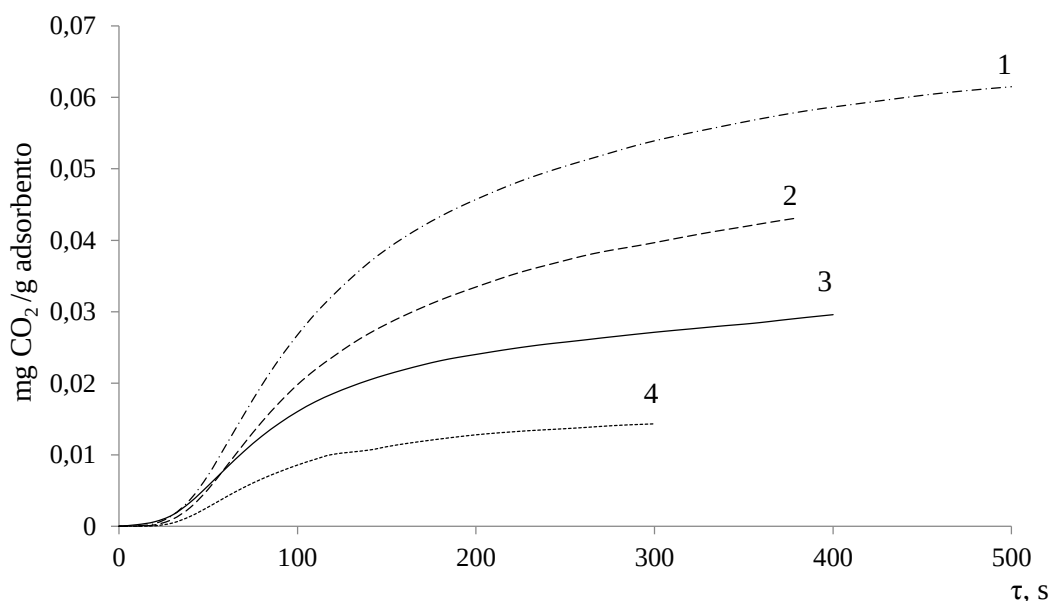
Duomenys gauti tiriant anglies dioksido adsorbcijos ant pemzos adsorbentų turinčių La₂O₃ procesą, pateikti kinetinėse kreivėse (14 – 16 pav.).



14 pav. CO₂ adsorbcijos kinetinės kreivės, gautos naudojant pemzos adsorbentą su 1,39 % La₂O₃: 1 – adsorbcijos temperatūra 100 °C, 2 – adsorbcijos temperatūra 150 °C, 3 – adsorbcijos temperatūra 200 °C, 4 – adsorbcijos temperatūra 250 °C

Iš gautų duomenų matyti, kad adsorbuotas CO₂ kiekis, naudojant pemzos adsorbentus, mažėja didėjant temperatūrai. Be to, adsorbuotas anglies dioksido kiekis taip pat priklauso nuo adsorbente esančio lantano oksido kiekio ir didėjant La₂O₃ koncentracijai adsorbente – didėja.

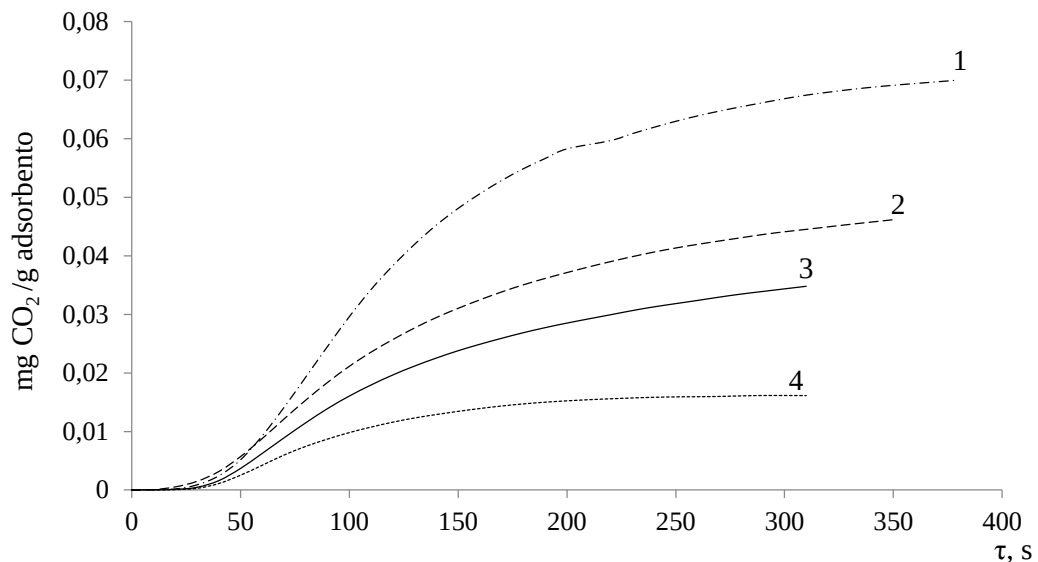
Pemzos adsorbento turinčio 1,39 % La₂O₃, adsorbcinė geba 100 °C yra 0,029 mg/g, pemza II adsorbento su 2,14 % La₂O₃ – 0,062 mg/g, pemza III adsorbento su 3,31 % La₂O₃ adsorbcinė geba – 0,07 mg/g.



15 pav. CO₂ adsorbcijos kinetinės kreivės, gautos naudojant pėmos adsorbentą su 2,14 % La₂O₃: 1 – adsorbcijos temperatūra 100 °C, 2 – adsorbcijos temperatūra 150 °C, 3 – adsorbcijos temperatūra 200 °C, 4 – adsorbcijos temperatūra 250 °C

Tiriamąjo adsorbcijos proceso trukmė naudojant pėmos adsorbentus, skirtingai nei naudojant Al₂O₃ adsorbentus, mažai kito keičiantis proceso temperatūrai. Didėjantis lantano oksido kiekis pėmos adsorbentuose įtakos proceso trukmei taip pat neturėjo. Lyginant adsorbcijos proceso trukmę naudojant aliuminio oksido ir pėmos adsorbentus matyti, kad anglies dioksido adsorbcijai naudojant Al₂O₃ adsorbentus proceso pusiausvyrą pasiekama per gerokai ilgesnį laiką. Tokį proceso trukmės skirtumą lemia skirtingos adsorbentų paviršiaus savybė – porų dydžiai. Al₂O₃ adsorbentas pasižymi mezoporomis, tuo tarpų pėmos paviršių sudaro makroporos. Esant mažesnėms adsorbento poroms, stipriau pasireiškia difuzijos įtaka adsorbcijos procesui.

CO₂ adsorbcijos tyrimo metu nustatyta, kad pėmos adsorbentais adsorbuotas anglies dioksido kiekis keliomis dešimtimis kartų mažesnis, nei adsorbcijai naudojant Al₂O₃ adsorbentus. Didžiausią iš pėmos adsorbentų adsorbcinę CO₂ gebą turėjo pėmos III adsorbentas su 3,31 % LA₂O₃. Šis adsorbentas 100 °C temperatūroje adsorbavo 0,07 mg CO₂/g adsorbento.



16 pav. CO₂ adsorbcijos kinetinės kreivės, gautos naudojant pemzos adsorbentą su 3,31 % La₂O₃: 1 – adsorbcijos temperatūra 100 °C, 2 – adsorbcijos temperatūra 150 °C, 3 – adsorbcijos temperatūra 200 °C, 4 – adsorbcijos temperatūra 250 °C

Tuo tarpu panašų lantano oksido kiekį – 3,07 % turintis Al₂O₃ II adsorbentas 100 °C temperatūroje adsorbavo 1,03 mg CO₂/g adsorbento. Tokį adsorbcinės gebos skirtumą tarp pemzos ir aliuminio oksido adsorbentų, turinčių panašų kiekį lantano oksido, galima paaiškinti skirtingais šių adsorbentų paviršiaus plotais. Pemzos paviršiaus plotas paprastai nesiekia nei 10 m²/g, tuo tarpu aktyvuoto Al₂O₃ paviršiaus plotas gali siekti 200 – 400 m²/g.

3.2.2. Kinetinių modelių taikymas CO₂ adsorbcijos procesui

Kinetiniams adsorbcijos duomenims interpretuoti taikomi įvairūs kinetiniai modeliai. Šių modelių taikymas suteikia daugiau informacijos apie adsorbcijos proceso mechanizmą ir greitį. Anglies dioksido adsorbcijos proceso pemzos ir aliuminio oksido adsorbentais, kurių sudėtyje yra La₂O₃, tyrimo kinetiniams duomenims aprašyti buvo pritaikyti šie matematiniai modeliai:

– *Pseudo pirmojo laipsnio*. Šis modelis paremtas Lagergreno pasiūlyta lygtimi, kuria buvo aprašyti fizikinės adsorbcijos procesų, vykstančių tarp kietos-skystos fazių kinetika. Nors modelis sudarytas adsorbcijos procesų tarp kietos-skystos fazių kinetikai aprašyti, jis taip pat dažnai naudojamas ir dujų adsorbcijai [2, 22]. Lagergreno lygtis susieja adsorbcijos greitį ir adsorbcinę gebą. Ši lygtis gali būti užrašoma taip:

$$\frac{dq_{\tau}}{d\tau} = k_1(q_e - q_{\tau}) \quad (1)$$

Šioje lygtyje: q_e ir q_{τ} – adsorbuotas adsorbato kiekis (mg/g) esant pusiausvyrai ir laikui τ (s), k_1 – pseudo pirmojo laipsnio adsorbcijos greičio konstanta (s⁻¹). Suintegravus 1 lygtį gauname:

$$\ln\left(\frac{q_e}{q_e - q_{\tau}}\right) = k_1 \tau \quad (2)$$

Siekiant apskaičiuoti lygties parametrus, 2 lygtis pertvarkoma į tiesinę formą:

$$\ln(q_e - q_\tau) = \ln(q_e) - k_1 \tau \quad (3)$$

Adsorbcijos kinetiniai duomenys, naudojant pseudo pirmojo laipsnio modelį, grafiškai atvaizduojami sudarant priklausomybę $\ln(q_e - q_\tau) = f(\tau)$.

– *Pseudo antrojo laipsnio*. Pseudo antrojo laipsnio (Ho) lygtis tinkama aprašyti cheminės adsorbcijos procesus ir susieja adsorbcijos greitį su proceso varos jėga ($q_e - q_\tau$) [2, 22]. Ši lygtis gali būti užrašoma taip:

$$\frac{dq_\tau}{d\tau} = k_2 (q_e - q_\tau)^2 \quad (4)$$

Šioje lygtyje k_2 – pseudo antrojo laipsnio adsorbcijos greičio konstanta ($g/(mg \cdot s)$). Suintegravus 4 lygtį gauname:

$$\frac{1}{q_e - q_\tau} = \frac{1}{q_e} + k_2 \tau \quad (5)$$

Siekiant apskaičiuoti lygties parametrus, 5 lygtis pertvarkoma į tiesinę formą:

$$\frac{\tau}{q_\tau} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{\tau}{q_e} \quad (6)$$

Konstantai k_2 apskaičiuoti sudaroma priklausomybė $\frac{\tau}{q_\tau} = f(\tau)$.

– *Elovich modelis*. Šis modelis tinka dujų chemisorbcijos kinetiniams duomenims aprašyti. Pirmą kartą Elovich lygtis panaudota apibūdinti anglies monoksido adsorbcijos greičiui ant mangano dioksido (greitis mažėja eksponentiškai didėjant adsorbuotų dujų kiekiui) [2, 22, 24]. Elovich lygtis išreiškiama taip:

$$\frac{dq_\tau}{d\tau} = a e^{-b q_\tau} \quad (7)$$

čia a – desorbcijos konstanta, b – pradinio adsorbcijos greičio konstanta. Siekiant apskaičiuoti parametrus, 7 lygtis pertvarkoma į tiesinę formą:

$$q_\tau = \frac{1}{b} \ln(ab) + \frac{1}{b} \ln(\tau) \quad (8)$$

Elovich modelio lygties parametrai apskaičiuojami sudarius grafinę priklausomybę $q_\tau = f(\ln \tau)$. Elovich lygtis plačiai taikoma aprašant dujų chemisorbciją ant kietų paviršių. Pastaraisiais metais šis modelis taip pat taikomas aprašant adsorbcijos procesus iš vandeninių tirpalų [2, 22, 24].

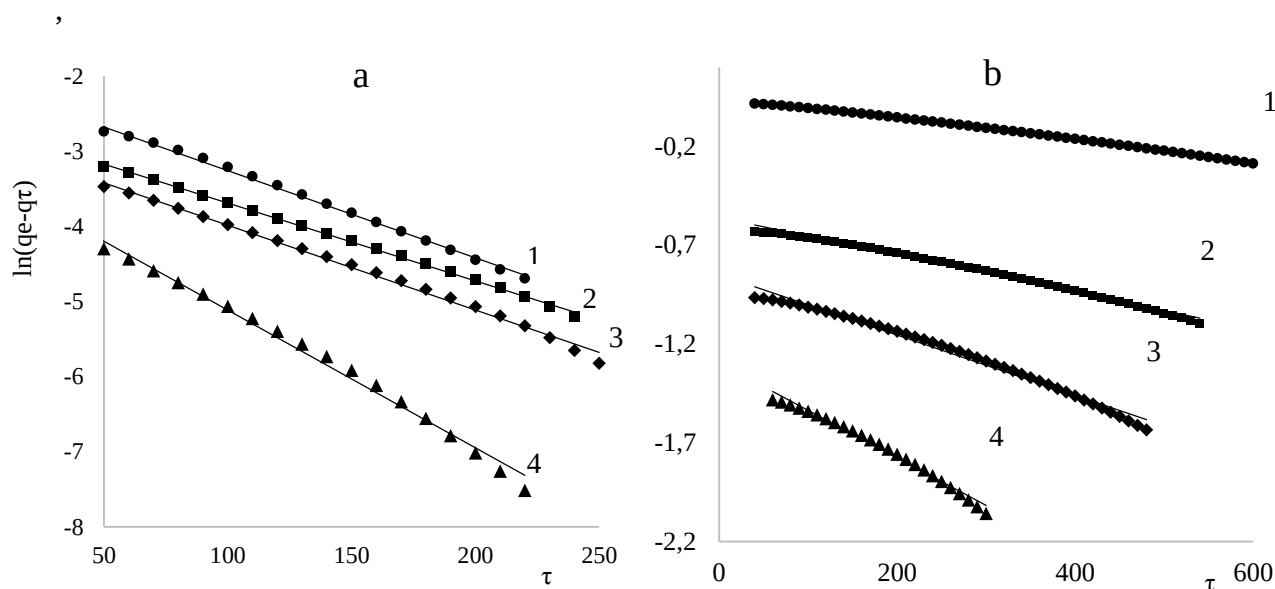
– *Dalelių difuzijos modelis*.

Realūs adsorbcijos procesas dažnai būna sudėtingas ir susideda iš keleto stadijų, pagrindiniai adsorbcijos etapai tai – adsorbtivo difuzija ir adsorbcija. Kuomet adsorbcija vyksta greitai, ypač fizikinės adsorbcijos atveju, dažnai adsorbcijos proceso greitį riboja lėčiau vykstanti difuzija. Tokiu atveju kinetiniams duomenims aprašyti taikomi dalelių difuzijos modeliai [2, 22]. Plačiai taikomas dalelių difuzijos modelis aprašomas Weber-Morris lygtimi:

$$q_\tau = k_d \tau^{\frac{1}{2}} \quad (9)$$

Šioje lygtyje k_d – dalelių difuzijos greičio konstanta. Ši konstanta apskaičiuojama sudarant priklausomybę $q_\tau = f(\tau^{1/2})$.

Kinetiniai anglies dioksido adsorbcijos duomenys, panaudojus pseudo pirmojo laipsnio modelį ir lygtį 3, grafiškai atvaizduoti sudarius priklausomybę $\ln(q_e - q_\tau) = f(\tau)$ (17 pav.).



17 pav. CO₂ adsorbcijos kinetiniai duomenys pseudo pirmojo laipsnio lygties koordinatėse: a – pemzos III adsorbentas, b – Al₂O₃ II adsorbentas, 1 – adsorbcijos temperatūra 100 °C, 2 – 150 °C, 3 – 200 °C, 4 – 250 °C

Iš 17 paveikslo matyti, kad kinetinių duomenų aprašymui panaudojus pseudo pirmojo laipsnio lygtį, gaunamos tiesės, kurių patikimumo koeficiento R^2 reikšmės artimos vienetui. Tai reiškia, kad šis modelis tinkamai aprašo tiriamąjį adsorbcijos procesą, o šis procesas yra artimas fizikinei adsorbcijai. Proceso giminingumą fizikinei adsorbcijai taip pat parodo nedidelės aktyvacijos energijos reikšmės, kurios neviršija 30 kJ/mol vertės [2, 22].

Adsorbcijos proceso aktyvacijos energija ir greičio konstantos, apskaičiuotos naudojant pseudo pirmojo laipsnio modelį, pateiktos 9 lentelėje.

9 lentelė. Pseudo pirmojo laipsnio adsorbcijos kinetinio modelio skaičiavimo rezultatai

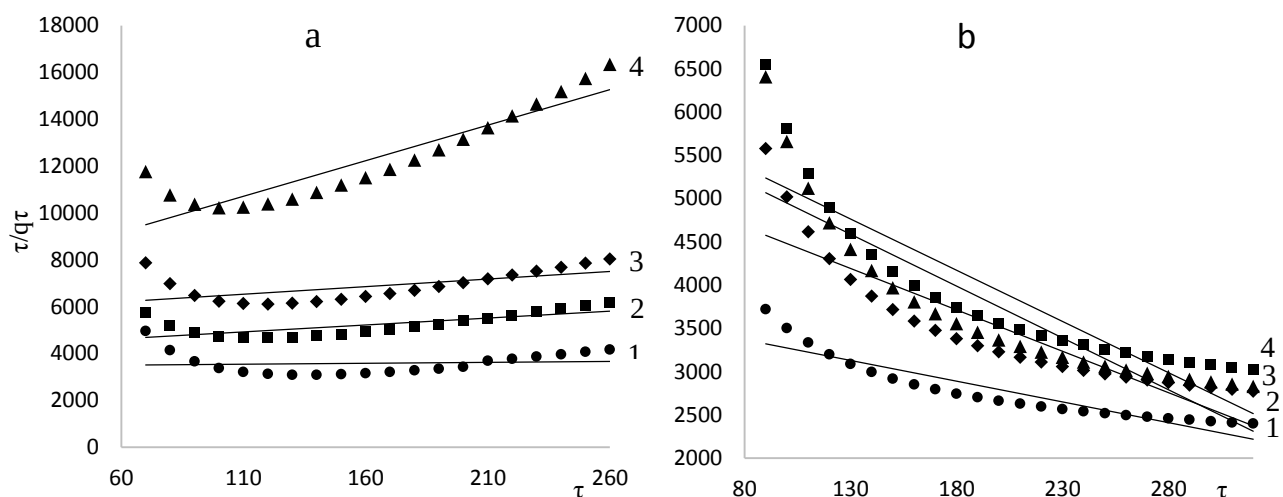
Adsorbentas	R^2	Pseudo pirmojo laipsnio adsorbcijos greičio konstanta k_1, s^{-1}	Aktyvacijos energija $E_a, J/mol$
Al ₂ O ₃ 0	0,988 – 0,997	0,0004 – 0,0023	26044
Al ₂ O ₃ I	0,989 – 0,995	0,0004 – 0,0023	18565
Al ₂ O ₃ II	0,989 – 0,997	0,0005 – 0,0024	16879
Pemza I	0,992 – 0,998	0,0055 – 0,0124	4540
Pemza II	0,994 – 0,999	0,0078 – 0,0146	4862
Pemza III	0,991 – 0,999	0,0096 – 0,0183	3582

Aktyvacijos energija apskaičiuota naudojant Arenijaus lygtį:

$$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (10)$$

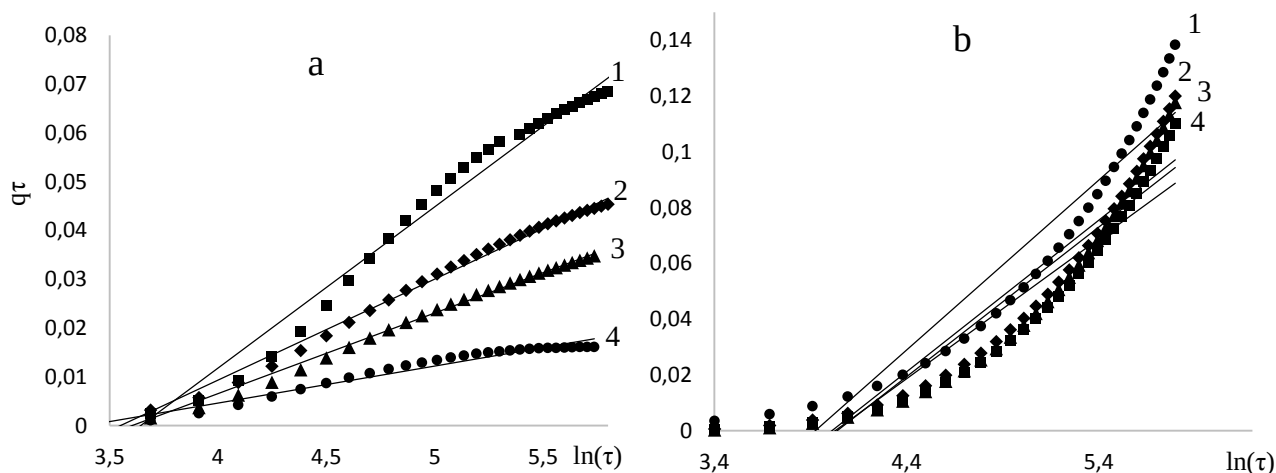
Šioje lygtyje k – proceso greičio konstanta, A – Arenijaus lygties konstanta, E_a – aktyvacijos energija J/mol, R – universalioji dujų konstanta 8,314 J/(mol K), T – proceso temperatūra K.

Kinetiniai anglies dioksido adsorbcijos duomenys, panaudojus pseudo antrojo laipsnio modelį ir lygtį 6, grafiškai atvaizduoti sudarius priklausomybę $\frac{\tau}{q_\tau} = f(\tau)$ (18 pav.).



18 pav. CO₂ adsorbcijos kinetiniai duomenys pseudo antrojo laipsnio lygties koordinatėse: a – pėmos III adsorbentas, b – Al₂O₃ II adsorbentas, 1 – adsorbcijos temperatūra 100 °C, 2 – 150 °C, 3 – 200 °C, 4 – 250 °C

Iš 18 paveikslo matyti, kad grafiškai atvaizduoti adsorbcijos kinetiniai duomenys, naudojant pseudo antrojo laipsnio lygtį, nėra tiesės. Todėl šis modelis nėra tinkamas aprašyti CO₂ adsorbcijai La₂O₃ turinčiais pėmos ir aliuminio oksido adsorbentais.

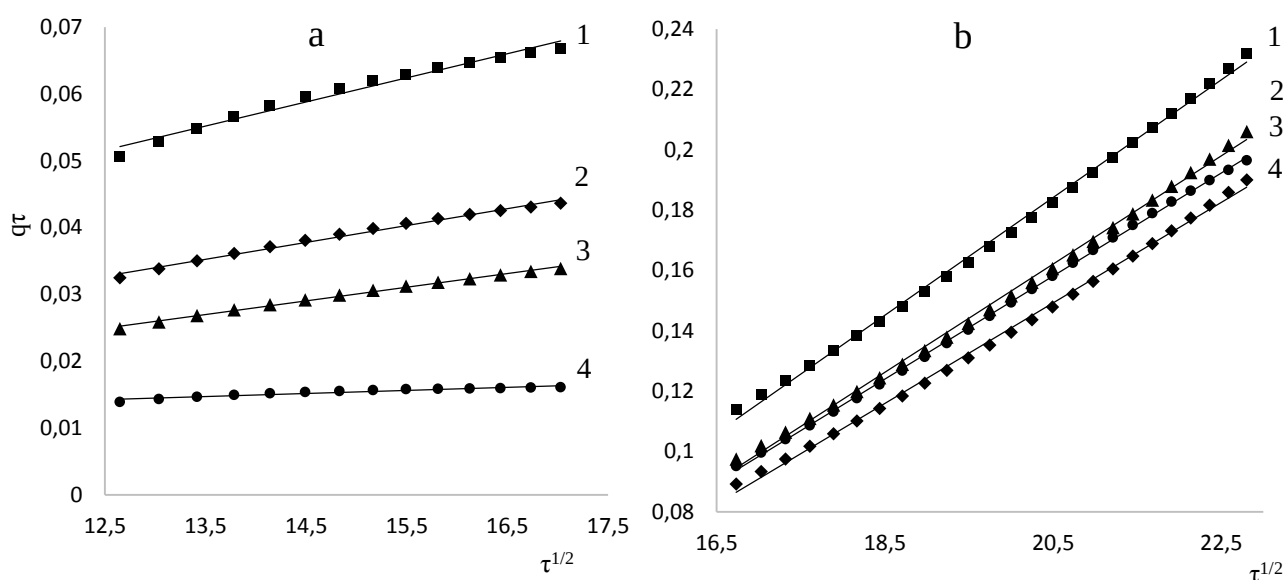


19 pav. CO₂ adsorbcijos kinetiniai duomenys Elovich lygties koordinatėse: a – pėmos III adsorbentas, b – Al₂O₃ II adsorbentas, 1 – adsorbcijos temperatūra 100 °C, 2 – 150 °C, 3 – 200 °C, 4 – 250 °C

Kinetiniai anglies dioksido adsorbcijos duomenys, panaudojus Elovich modelį ir lygtį 8, grafiškai atvaizduoti sudarius priklausomybę $q_t = f(\ln \tau)$ (19 pav.).

Gauta grafinė priklausomybė, kaip matyti iš 19 paveikslo, nėra tiesinė, todėl galima teigti, kad Elovich modelis nėra tinkamas aprašyti tiriamąjį adsorbcijos procesą.

Tiek pseudo antrojo laipsnio modelis, tiek Elovich modelis yra sudaryti tiriant cheminės adsorbcijos atvejus ir tiksliau aprašo chemisorbcijos procesus. Tiriamojo CO₂ adsorbcijos proceso kinetinius duomenis šie modeliai aprašo prastai. Tuo tarpu, pseudo pirmojo laipsnio modelis, kuris tiksliau aprašo fizikinės adsorbcijos procesus, tinkamai aprašo kinetinius tiriamojo proceso duomenis. Todėl galima daryti išvadą, kad anglies dioksido adsorbcija, La₂O₃ turinčiais pemzos ir aliuminio oksido adsorbentais, yra gimininga fizikinei adsorbcijai [2, 22].



20 pav. CO₂ adsorbcijos kinetiniai duomenys dalelių difuzijos Weber-Morris lygties koordinatėse: a – pemzos III adsorbentas, b – Al₂O₃ II adsorbentas, 1 – adsorbcijos temperatūra 100 °C, 2 – 150 °C, 3 – 200 °C, 4 – 250 °C

Fizikinės adsorbcijos procesai paprastai pasižymi dideliu greičiu. Tačiau realaus adsorbcijos proceso greičiui įtakos gali turėti lėčiau vykstantys procesai – pavyzdžiui dalelių difuzija [2, 22]. Todėl kinetiniai anglies dioksido adsorbcijos duomenys buvo aprašyti naudojant dalelių difuzijos modelį. Kinetiniai duomenys, panaudojus Weber-Morris lygtį, grafiškai atvaizduoti sudarius priklausomybę $q_t = f(\tau^{1/2})$ (20 pav.).

Iš 20 paveikslo matyti, kad kinetinių duomenų aprašymui panaudojus dalelių difuzijos modelį, gaunamos tiesės, kurių patikimumo koeficiento R^2 reikšmės artimos vienetui. Galima teigti, kad Weber-Morris lygtis tinkamai aprašo tiriamojo proceso kinetinius duomenis (10 lentelė). Tai reiškia, kad anglies dioksido adsorbcijos procesą, ant lantano oksido turinčių pemzos ir aliuminio oksido adsorbentų, riboja dalelių difuzija.

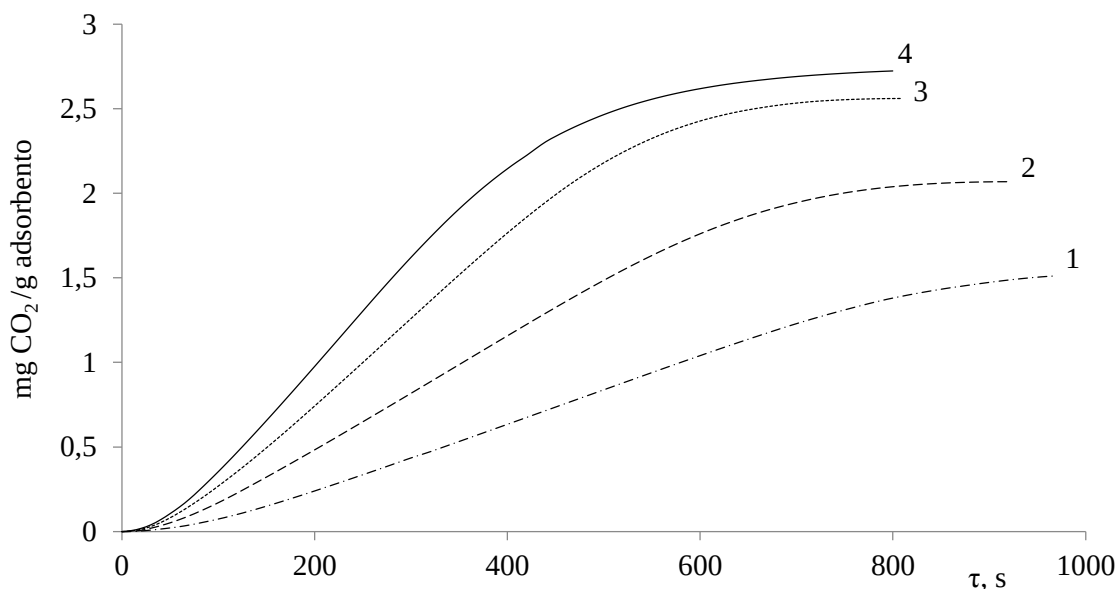
10 lentelė. Dalelių difuzijos kinetinio modelio skaičiavimo rezultatai

Adsorbentas	R ²	Dalelių difuzijos greičio konstanta k_d , mg/(g · s ^{1/2})
Al ₂ O ₃ 0	0,991 – 0,999	0,0071 – 0,0138
Al ₂ O ₃ I	0,995 – 0,998	0,0134 – 0,0179
Al ₂ O ₃ II	0,997 – 0,998	0,0148 – 0,0195
Pemza I	0,991 – 0,999	0,0006 – 0,0021
Pemza II	0,992 – 0,999	0,0005 – 0,0029
Pemza III	0,991 – 0,994	0,0014 – 0,0038

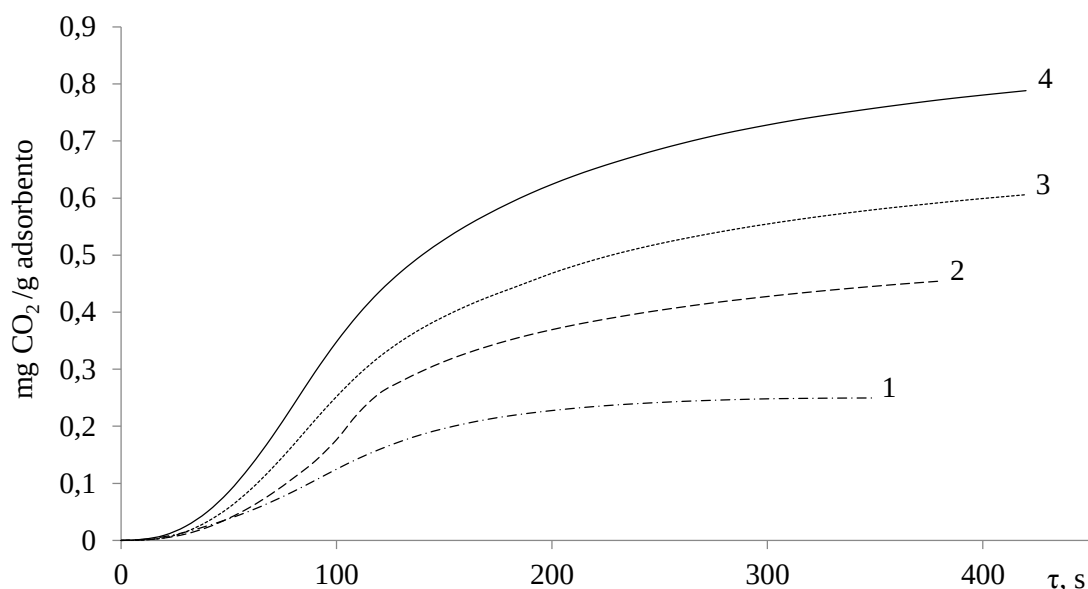
3.2.3. CO₂ adsorbcijos proceso pusiausvyros tyrimas

Adsorbcijos pusiausvyros tyrimai buvo atlikti su pemzos III adsorbentu, turinčiu 3,31 % La₂O₃ ir Al₂O₃ II adsorbentu, turinčiu 3,07 % La₂O₃. Šiam tyrimui panaudota 7 paveiksle pavaizduota aparatinė.

Prieš kiekvieną bandymą adsorbentai buvo pakaitinami iki 400 °C temperatūros, tokiu būdu juos regeneruojant. Vėliau, adsorbentas aušinamas iki eksperimento temperatūros – 150 °C. Pasiekus bandymo temperatūrą, į reaktorių su adsorbentu 100 cm³/min srautu pradedamas tiekti anglies dioksido ir azoto mišinys. Eksperimentas atliktas naudojant keturis skirtingus CO₂ ir N₂ mišinius: 0,2 % CO₂/99,8 % N₂, 2 – 0,4 % CO₂/99,6 % N₂, 3 – 0,6 % CO₂/99,4 % N₂, 4 – 0,8 % CO₂/99,2 % N₂. Tyrimo metu gauti rezultatai pateikti kinetinėse CO₂ adsorbcijos kreivėse (21 – 22 pav.).



21 pav. Adsorbcijos kinetinės kreivės esant 150 °C temperatūrai naudojant Al₂O₃ adsorbentą su 3,07 % La₂O₃, kai CO₂ koncentracija sraute: 1 – 0,2 %, 2 – 0,4 %, 3 – 0,6 %, 4 – 0,8 %



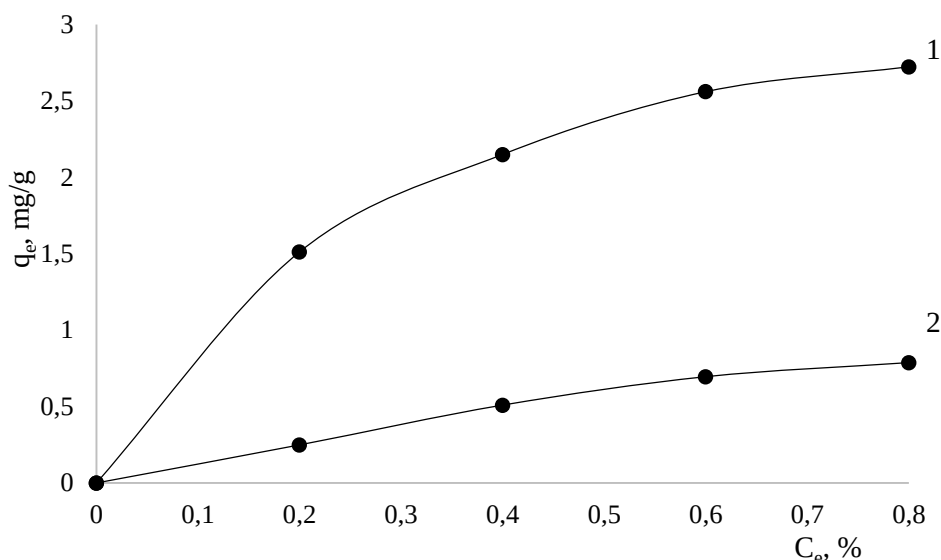
22 pav. Adsorbcijos kinetinės kreivės esant 150 °C temperatūrai naudojant pempzos adsorbentą su 3,31% La_2O_3 , kai CO_2 koncentracija sraute: 1 – 0,2 %, 2 – 0,4 %, 3 – 0,6 %, 4 – 0,8 %

CO_2 adsorbcijos lantano oksido turinčiais adsorbentais tyrimo rezultatai parodė, kad didėjant anglies dioksido pusiausvirajai koncentracijai, didėja adsorbuotas CO_2 kiekis (11 lentelė). Vienodomis sąlygomis aliuminio oksido ir pempzos adsorbentų adsorbuotas pusiausvirasis anglies dioksido kiekis skiriasi net keletą kartų. Be to, didėjant pusiausvirajai koncentracijai anglies dioksido koncentracijai, skirtumas tarp aliuminio oksido ir pempzos adsorbentų adsorbuoto CO_2 kiekio taip pat didėja.

11 lentelė. Anglies dioksido adsorbcijos proceso pusiausvyros tyrimo rezultatai

Adsorbentas			
Al_2O_3 II		pemza III	
CO_2 pusiausviroji koncentracija C_e , tūrio %	Adsorbuotas CO_2 kiekis esant pusiausvyrai q_e , mg/g	CO_2 pusiausviroji koncentracija C_e , tūrio %	Adsorbuoto CO_2 kiekis esant pusiausvyrai q_e , mg/g
0,20	1,51	0,20	0,25
0,40	2,07	0,40	0,45
0,60	2,56	0,60	0,61
0,80	2,72	0,80	0,79

Iš gautų, anglies dioksido adsorbcijos pusiausvyros tyrimo rezultatų, sudarytos tiriamojo adsorbcijos proceso izotermės Al_2O_3 II ir pemza III adsorbentams (23 pav.). Sudarytos adsorbcijos izotermės be įlinkio taškų, kurios atitinka I – os rūšies izotermes, dar vadinamas Langmuir izotermėmis [2, 5, 23].



23 pav. CO₂ adsorbcijos izotermės esant 150 °C temperatūrai: 1 – Al₂O₃ II adsorbentas, 2 – pemza III adsorbentas

3.2.4. Adsorbcijos pusiausvyros modelių taikymas CO₂ adsorbcijos procesui

Apskaičiavus adsorbcijos izotermių fizikocheminius parametrus ir remiantis teorinėmis prielaidomis galima gauti žinių apie adsorbcijos mechanizmą ir adsorbento paviršiaus savybes. Tam tikslui eksperimento duomenims aprašyti buvo panaudotos Langmuir, Freundlich, Temkin ir Dubinin-Radushkevich adsorbcijos izotermių lygtis.

Langmuir adsorbcijos izotermė. Ši adsorbcijos izotermė kiekybiškai apibūdina adsorbato monomolekulinio sluoksnio susidarymą adsorbento paviršiuje. Langmuir izotermė naudojama darant prielaidas, kad adsorbcija vyksta ant adsorbento paviršiuje esančių energetiškai vienodų aktyviųjų centrų, susidarant monomolekuliniam adsorbato sluoksniui ir šiam sluoksniui užsipildžius adsorbcija nebevyksta. Taip pat priimama, kad adsorbento paviršius homogeniškas ir proceso eigoje nekinta, adsorbuotos molekulės tarpusavyje nesąveikauja ir diferencinė adsorbcijos šiluma nepriklauso nuo adsorbento paviršiaus užpildymo [2, 5, 23]. Remiantis minėtomis prielaidomis išvesta Langmuir izotermės lygtis:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (11)$$

čia: q_m – Langmuir sorbcinė geba (maksimalus adsorbato kiekis, kuriam esant adsorbento paviršius visiškai padengiamas monomolekuliniu sluoksniu) mg/g, C_e – pusiausvyroji adsorbcijos koncentracija mg/l, K_L – Langmuir pusiausvyros konstanta l/mg.

Tiesinę šios lygties formą galima užrašyti taip:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (12)$$

Siekiant apskaičiuoti Langmuir adsorbcijos izotermės parametrus sudaroma grafinė priklausomybė

$$\frac{C_e}{q_e} = f(C_e).$$

– *Freundlich adsorbcijos izotermė*. Ši izotermė dažniausiai naudojama charakterizuoti neidealią ir grįžtamą adsorbciją, neapribotą monosluoksniu formavimusi. Freundlich izotermės lygtis gali būti taikoma polimolekulinei adsorbcijai ir esant netolygiam adsorbcijos šilumos pasiskirstymui adsorbento paviršiuje. Remiamasi prielaida, kad stipresniu ryšiu pasižymintys adsorbcijos centrai yra užimami pirmiausia [2, 5, 23]. Šios izotermės empirinė lygtis yra:

$$q_e = q_m C_e^{\frac{1}{n}} \quad (13)$$

čia: q_m – Freundlich adsorbcinė geba, mg/g, n – Freundlich adsorbcijos izotermės konstanta.

Freundlich izotermės lygtyje koeficientas n apibūdina adsorbcijos intensyvumą ir proceso prigimtį. Kuomet n reikšmė lygi vienetui, tarp adsorbuoto adsorbato kiekio ir adsorbtuvo koncentracijos yra teisinė priklausomybė. Kai $n < 1$, adsorbcijos procesą lemia cheminė sąveika, kuomet n reikšmė didesnė už 1, adsorbcijos procesą lemia fizikinės jėgos. [23]

Tiesinė 13 lygties forma yra:

$$\ln(q_e) = \ln(q_m) + \frac{1}{n} \ln(C_e) \quad (14)$$

Šios lygties parametrams apskaičiuoti sudaroma grafinė priklausomybė $\ln(q_e) = f(\ln C_e)$.

– *Temkin adsorbcijos izotermė*. Ši adsorbcijos izotermė charakterizuoja adsorbcijos procesus įvertinant sąveikos jėgas tarp adsorbato ir adsorbento, darant prielaidą, kad visų sluoksniu molekulių adsorbcijos šiluma, skirtingai nuo Freundlich izotermės, proceso metu mažėja tiesiškai, o ne eksponentiškai [2, 5, 23]. Temkin izotermės lygtis netaikoma labai mažų ir labai didelių koncentracijų sritims ir gali būti užrašyta taip:

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(K_T C_e) \quad (15)$$

čia: K_T – Temkin izotermės pusiausvyros konstanta l/mg, b – Temkin izotermės konstanta.

Tiesinė 15 lygties forma gali būti užrašoma taip:

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(K_T) + \frac{RT}{b} \ln(C_e) \quad (16)$$

Temkin adsorbcijos izotermės lygtyje esantis koeficientas $\frac{RT}{b}$ išreiškia adsorbcijos šiluminį efektą. Pagal šio koeficiento reikšmę galima spręsti kokio tipo adsorbcijos procesas vyksta – fizikinis ar cheminis. 16 lygties parametrams apskaičiuoti sudaroma priklausomybė $q_e = f(\ln C_e)$.

– *Dubinin-Rudushkevich izotermė*. Šis izotermės modelis yra sukurtas vandens garų adsorbcijai ant mikroporėtųjų adsorbentų įvertinti, bet šiuo metu naudojama įvairiems adsorbcijos modeliui. Pagal jį, adsorbcijos ryšio energijos adsorbento paviršiuje pasiskirsto pagal Gauso pasiskirstymo dėsnį [2, 5, 23]. Dubinin-Radushkevich izotermės lygtį galima užrašyti taip:

$$q_e = q_m e^{-K_{DR} \varepsilon^2} \quad (17)$$

čia: K_{DR} – Dubinin-Radushkevich lygties konstanta, ε – Dubinin-Radushkevich lygties parametras ε (Polanyi adsorbcijos potencialas) apskaičiuojamas taip: $\varepsilon = RT \ln(1 + \frac{1}{C_e})$.

17 lygties tiesinę formą galima užrašyti taip:

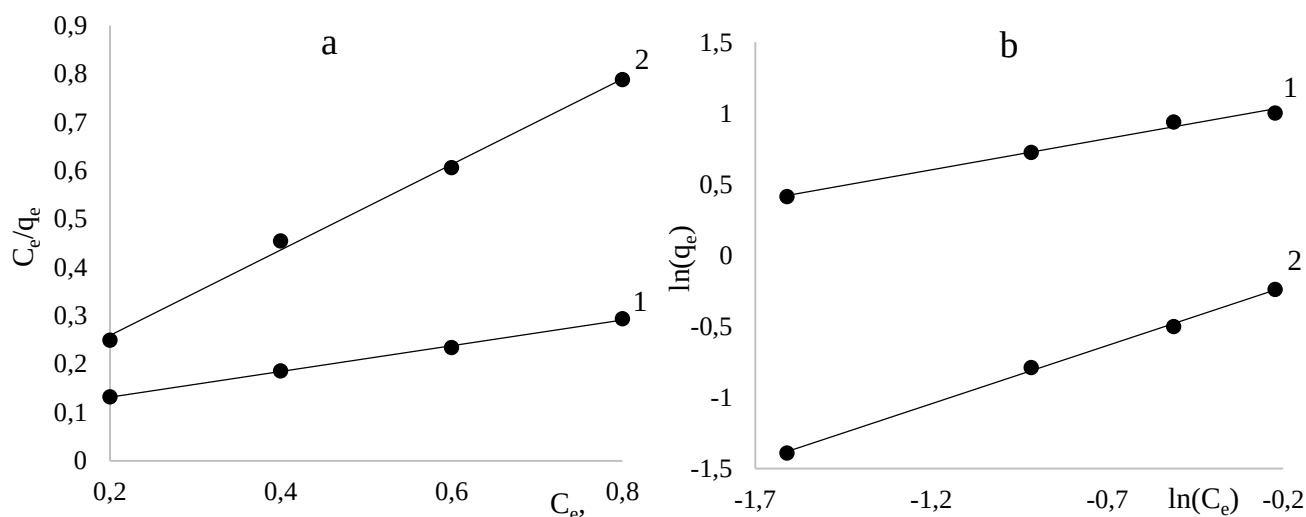
$$\ln(q_e) = \ln(q_m) - K_{dr}\varepsilon^2 \quad (18)$$

Šios lygties parametrai apskaičiuojami sudarius grafinę priklausomybę $\ln(q_e) = f(\varepsilon^2)$. Siekiant nustatyti adsorbcijos pobūdį, pagal 19 lygtį, apskaičiuojama vidutinė adsorbcijos energija E_{DR} .

$$E_{DR} = \frac{1}{\sqrt{2K_{DR}}} \quad (19)$$

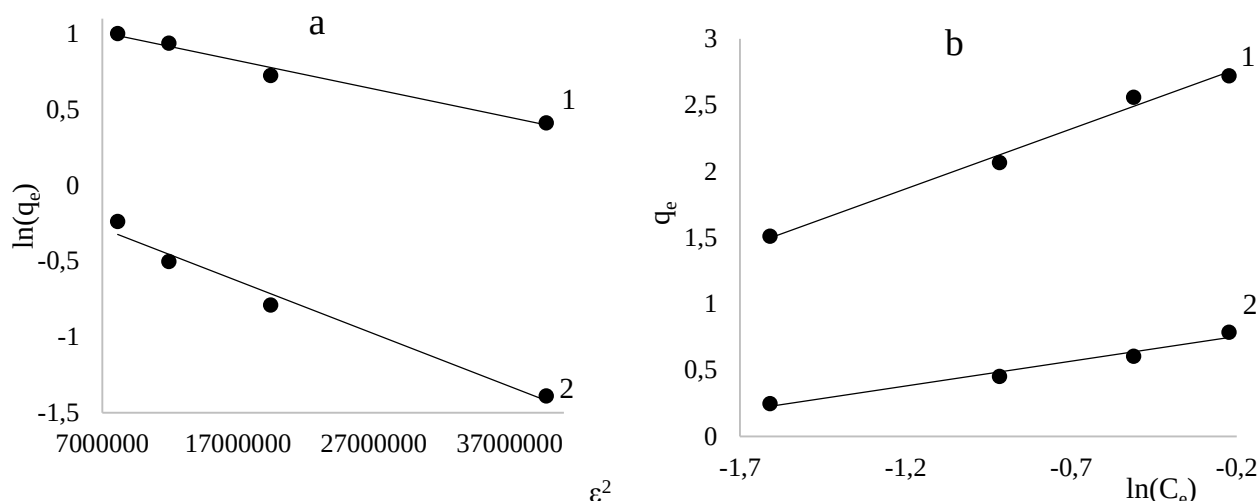
Pagal apskaičiuotas E_{dr} reikšmes galima spręsti apie adsorbcijos proceso prigimtį. Jei $E_{dr} < 8$ kJ/mol, tai adsorbcijos procesą lemia fizikinės jėgos, jei $8 \text{ kJ/mol} < E_{dr} < 16 \text{ kJ/mol}$, tai adsorbciją gimininga chemisorbcijai [2].

Adsorbcijos pusiausvyros tyrimo rezultatai pateikti Langmuir, Reundlich, Temkin ir Dubinin-Radushkevich lygčių koordinatėse (24 – 25 pav.).



24 pav. Adsorbcijos pusiausvyros tyrimų rezultatai: a) – Langmuir lygties koordinatėse, b) – Freundlich lygties koordinatėse, 1 – Al₂O₃ II adsorbentas, 2 – pemza III adsorbentas

Iš šių rezultatų matyti, kad anglies dioksido adsorbcijos pusiausvyros tyrimo duomenis patikimai aprašo visi keturi skaičiavimams naudoti matematiniai modeliai, nes gautųjų tiesių patikimumo koeficientų reikšmės artimos vienetui. Eksperimento rezultatus aprašant Langmuir ir Freundlich lygtimis, apskaičiuotos maksimalios adsorbcinės adsorbentų gebos q_m ir proceso pusiausvyros konstantos (12 lentelė). Taip pat apskaičiuotas Freundlich lygties parametras n , kurio reikšmės Al₂O₃ II ir pemzos III adsorbentams didesnės už vienetą. Tai reiškia, kad adsorbcijos procesą lemia fizikinės jėgos [2, 5, 23].



25 pav. Adsorbcijos pusiausvyros tyrimų rezultatai: a) – Temkis lygties koordinatėse, b) – Dubinin-Radushkevich lygties koordinatėse, 1 – Al₂O₃ II adsorbentas, 2 – pemza III adsorbentas

Tiriamąjo adsorbcijos proceso šiluminiai efektai apskaičiuoti naudojant Temkin izotermės lygtį atitinkamai yra: Al₂O₃ II adsorbentui – 3,9 kJ/mol, Pemza III adsorbentui – 9,4 kJ/mol. Taip pat apskaičiuoti Dubinin-Radushkevich lygties parametrai ir įvertintos vidutinės adsorbcijos energijos E_{DR} , kurios yra: Al₂O₃ II adsorbentui – 5 kJ/mol, Pemza III adsorbentui – 4,1 kJ/mol. Šios vidutinės adsorbcijos energijos reikšmės neviršija 8 kJ/mol, o Temkin lygties pagalba apskaičiuotos adsorbcijos šilumos reikšmės yra mažesnės nei 40 kJ/mol, todėl galima teigti, kad tiriamasis adsorbcijos procesas yra fizikinės adsorbcijos atvejis [2, 5, 23].

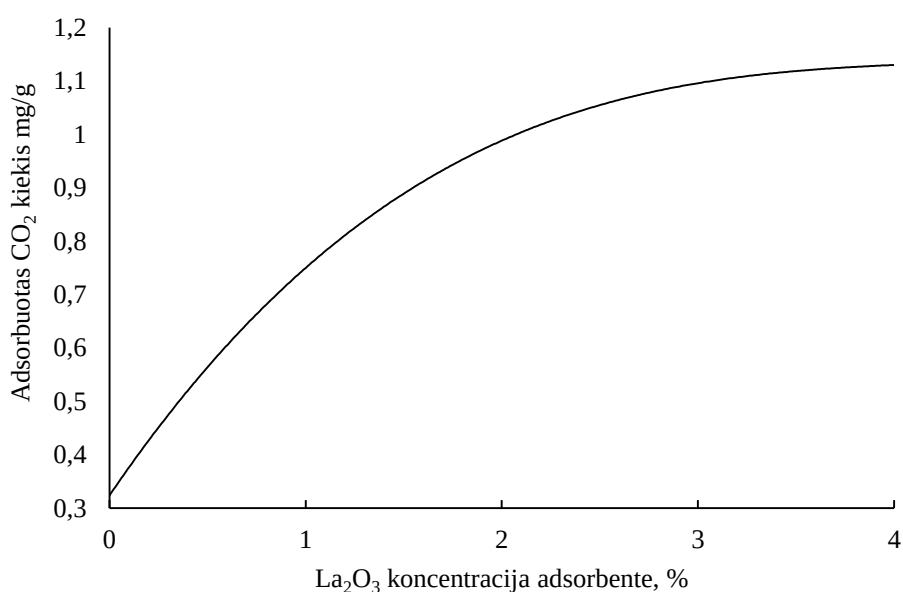
12 lentelė. Adsorbcijos izotermių parametų skaičiavimo rezultatai

Adsorbentas	Langmuir izotermės lygtis			Freundlich izotermės lygtis			
	K_L , l/mg	q_m , mg/g	R^2	$1/n$	q_m , mg/g	n	R^2
Al ₂ O ₃ II	3,247	3,76	0,999	0,44	3,64	2,278	0,991
Pemza III	1,26	1,13	0,997	0,82	0,94	1,22	0,999
Adsorbentas	Temkin izotermės lygtis			Dubinin-Radushkevich izotermės lygtis			
	K_T , l/mg	RT/b , J/mol	R^2	K_{DR}	q_m , mg/g	E_{DR} , J/mol	R^2
Al ₂ O ₃ II	3,25	3891,2	0,990	$2 \cdot 10^{-8}$	3,13	5000	0,989
Pemza III	1,15	9375,7	0,989	$3 \cdot 10^{-8}$	0,96	4082,5	0,988

4. TECHNOLOGINĖS REKOMENDACIJOS

Ištyrus pempas ir aliuminio oksido adsorbentus, turinčius lantano oksido, nustatyta, kad didžiausia adsorbcinė geba pasižymi Al_2O_3 II adsorbentas, kuriame yra 3,07 % La_2O_3 . Tačiau šio adsorbento adsorbcinė geba nėra didelė ir siekia 1 mg/g adsorbento. Ši adsorbento savybė priklauso nuo proceso temperatūros, La_2O_3 kiekio adsorbente bei parcialinio CO_2 slėgio adsorbuojamame dujų mišinyje.

Aliuminio oksido pagrindu pagaminto adsorbento CO_2 adsorbcinės gebos priklausomybė nuo lantano oksido kiekio jame, grafiškai pavaizduota 26 paveiksle. Ši priklausomybė nėra tiesinė ir matyti, kad tolesnis La_2O_3 kiekio didinimas adsorbente ženkliai CO_2 adsorbcinės gebos padidėjimo neduos.



26 pav. Al_2O_3 adsorbento adsorbcinės gebos priklausomybė nuo La_2O_3 kiekio 100 °C temperatūroje

Ištyrus anglies dioksido adsorbcijos proceso pusiausvyrą, nustatyta, kad adsorbcinė Al_2O_3 II adsorbento geba didėja, didėjant parcialiniam CO_2 slėgiui. Ši priklausomybė grafiškai pavaizduota 27 paveiksle. Anglies dioksido parcialinis slėgis (p_{CO_2}) ore gali būti išreikštas tokia lygtimi:

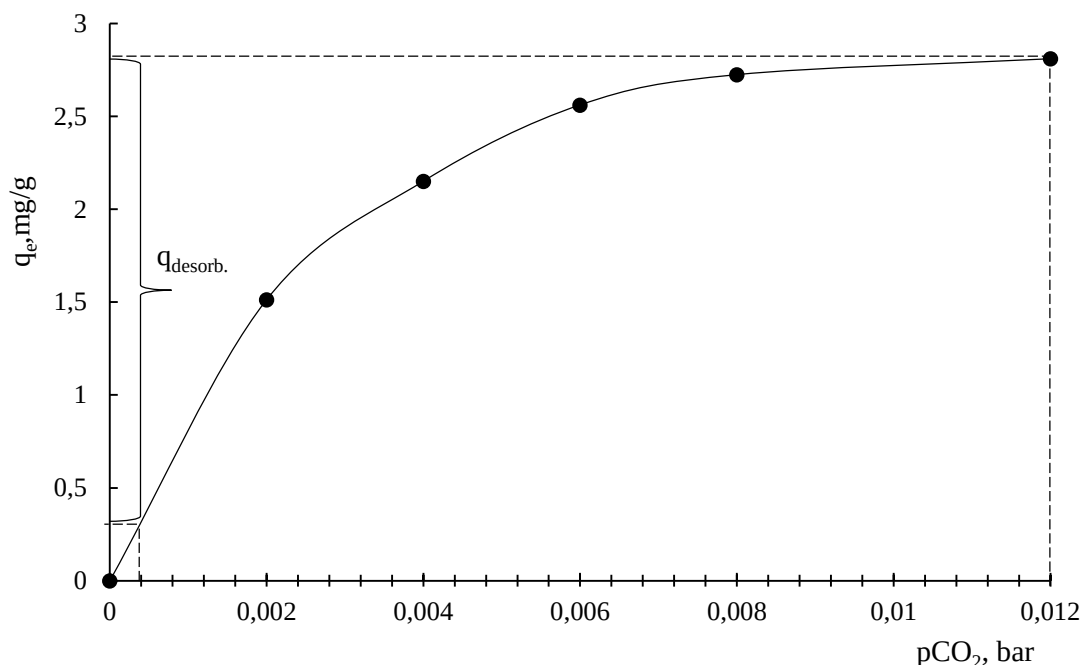
$$p_{\text{CO}_2} = n \cdot P;$$

čia: n – molinė dalis CO_2 ore, P – oro slėgis.

Ore anglies dioksido koncentracija paprastai siekia 400 m.d. (0,04 %) [25]. Tai reiškia, kad esant 1 bar slėgiui p_{CO_2} bus lygus 0,0004 bar. Esant tokioms sąlygoms Al_2O_3 II adsorbento adsorbcinė geba gali būti apskaičiuojama naudojant Langmuir izotermės lygtį:

$$q_e = \frac{C_e}{\frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m}};$$

Pagal šią lygtį apskaičiuota adsorbcinė geba $q_e = 0,34$ mg/g. Tačiau suslėgus orą iki 30 barų, parcialinis anglies dioksido slėgis – 0,012 bar. Tokiu atveju pagal Langmuir izotermės lygtį apskaičiuota anglies dioksido adsorbcinė geba – 2,81 mg/g.



27 pav. Al_2O_3 II adsorbento adsorbcinės gebos priklausomybė nuo parcialinio CO_2 slėgio esant 150 °C temperatūrai

Tai reiškia, kad iki 30 barų suslėgtą orą leidžiant per Al_2O_3 II adsorbentą, šis prisorbuos 2,81 mg CO_2 /g adsorbento. Sumažinus slėgį iki 1 baro, desorbuotas anglies dioksido kiekis gali būti apskaičiuojamas taip:

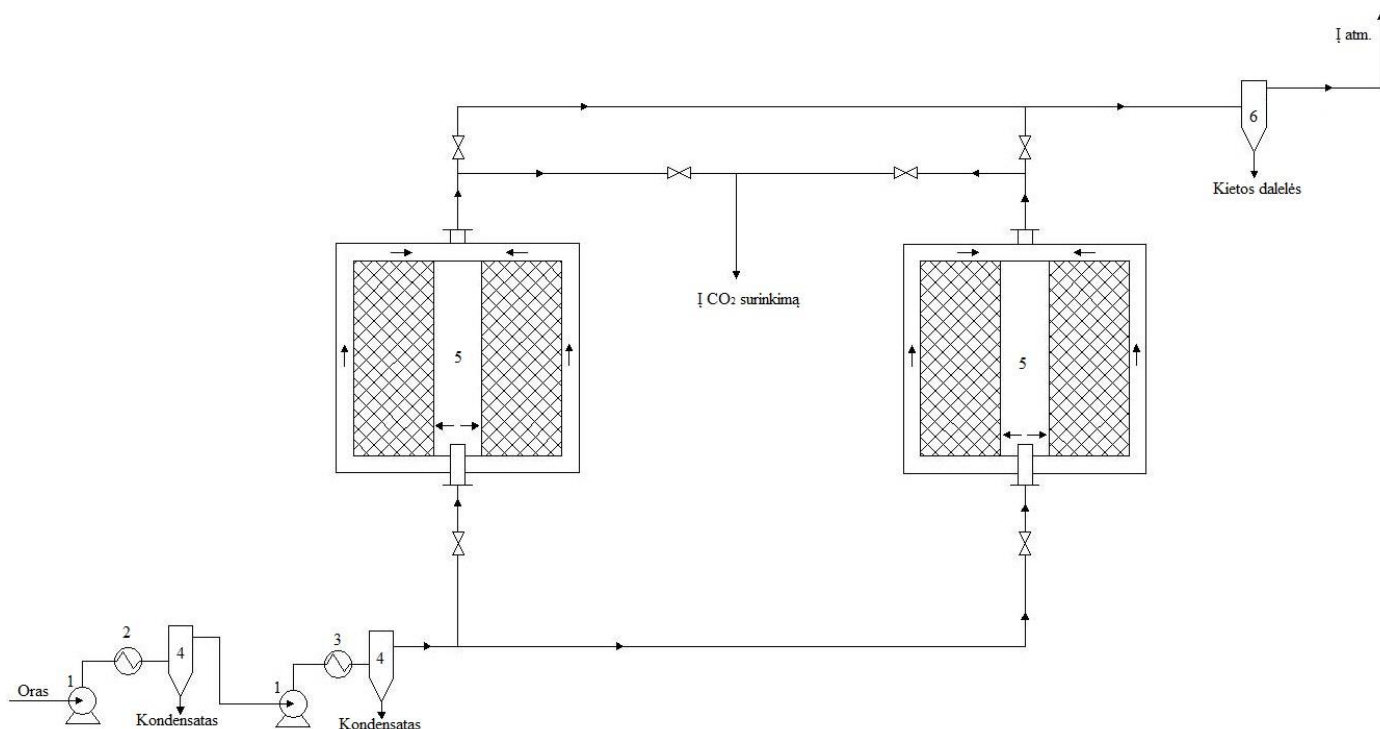
$$q_{\text{desorb.}} = q_{e \text{ 30 bar.}} - q_{e \text{ 1bar}} = 2,81 - 0,34 = 2,47 \text{ mg/g;}$$

Tokiu būdu galima gauti koncentruotą anglies dioksidą iš suslėgto oro, o pagrindinis šios technologijos privalumas – greitas adsorbcijos-desorbcijos procesas.

Anglies dioksido koncentravimo technologijai naudojant 2,2 m³ lantano oksido turinčio adsorbento įkrovos, kurios piltinis tankis 650 kg/m³, maksimalus adsorbento adsorbuotas CO_2 kiekis ~ 4kg, toks anglies dioksido kiekis yra ~ 5300 m³ oro. Remiantis eksperimento rezultatais, adsorbcijos trukmė siekia ~ 10 min. Tuo tarpu desorbcijos stadijos trukmė trumpesnė ir panaudojus dviejų adsorberių sistemą, galima įvykdyti 6 adsorbcijos ciklus per valandą, o adsorbcijai reikalingas oro debitas turėtų būti ~ 31800 m³/h

Anglies dioksido atskyrimui ir koncentravimui iš oro, naudojant aliuminio oksido adsorbentą su La_2O_3 , gali būti panaudota technologinė schema pavaizduota 27 paveiksle. 25 °C temperatūros oras suslegiamas iki 30 bar dviejų pakopų kompresoriumi su tarpiniais aušintuvais. Suslėgto oro aušinimo metu susikondensavusi drėgmė atskiriama separatoriais. Iki 30 barų suslėgtas oras, ataušinamas iki

150 °C temperatūros ir tiekiamas į vieną iš adsorberiu. Į radialinius adsorberius patalpinta adsorbento įkrova, kurios tūris – 2,2 m³.



28 pav. CO₂ koncentravimo iš suslėgto oro technologinė schema: 1 – dviejų pakopų oro kompresorius, 2,3 – suslėgto oro aušintuvai, 4,6 – separatoriai, 5 – adsorberiai

Po adsorberio dujos išmetamos į atmosferą, prieš tai separatoriuje atskiriant kietąsias daleles. Prisotinus įkrovą anglies dioksidu, oro srautas nukreipiamas į kitą adsorberį, o prisotintas adsorbentas regeneruojamas sumažinant slėgį iki 1 bar. Adsorbento regeneracijos metu desorbuojamos CO₂ dujos nukreipiamos dujų surinkimui. Vieno adsorbcijos ciklo trukmė τ_{ads} – 10 min, tuo tarpu regeneracijos trukmė trumpesnė ir $\frac{\tau_{ads}}{\tau_{des}} > 1$, todėl nuolatinio veikimo technologijai mažiausias reikalingas adsorberių-regeneratorių skaičius – 2.

Naudojant 27 paveiksle pavaizduotą technologinę schemą, vieno regeneracijos ciklo metu sumažinus slėgį iki 1 baro, 2,2 m³ prisotintos įkrovos desorbuoja 3,74 m³/h gryno anglies dioksido. Tačiau kai adsorberio užpildymo laipsnis yra 0,5, tai laisvame aparato tūryje (~1,1 m³) užima oras. Regeneracijos metu mažinantis slėgį nuo 30 bar iki 1 bar šis tūris padidėja iki 23,24 m³. Todėl desorbuojamame dujų sraute CO₂ koncentracija – 7,41 %, nes kartu į desorbuojamą srautą patenka laisvame aparato tūryje esantis oras. Tokios sudėties dujos gali būti naudojamos Fischer-Tropsch sintezėje ir kituose cheminiuose procesuose arba CO₂ toliau koncentruojamas naudojant chemosorbentus. Šios technologijos masės balansas pateiktas 13 ir 14 lentelėse.

13 lentelė. Adsorbcijos masės balanso skaičiavimo rezultatai ir srautų sudėtys

Į adsorberį				Iš adsorberio		
	tūrio %	kg/h	m ³ /h	tūrio %	kg/h	m ³ /h
CO ₂	0,04	23,80	12,72	–	–	–
N ₂	78,9	29726,87	25090,20	78,93	29726,87	25090,20
O ₂	21,06	9067,85	6697,08	21,07	9067,85	6697,08
oro	100	38818,52	31800	100	38794,72	31787,28

14 lentelė. Desorbuojamo srauto sudėtis

	tūrio %	kg/h	m ³ /h
CO ₂	7,41	20,89	11,16
N ₂	73,29	130,77	110,37
O ₂	19,3	39,36	29,07
Viso	100,00	191,01	150,60

Oro kompresoriaus galios skaičiavimas

15 lentelė. Oro parametrai naudojami skaičiavimams [25]

Izobarinė šiluminė tapla C_p , J/(mol K)	Izochorinė šiluminė tapla C_v , J/(mol K)	γ	Izobarinė šiluminė tapla C_p , J/(kg K)
29,1	20,8	1,4	1004,83

Anglies dioksido koncentravimo technologijoje oras adiatiškai suslegiamas dviejų pakopų kompresoriumi su tarpiniu aušinimu. Pirmos slėgimo pakopos metu oras suslegiamas iki 20 bar. Antros slėgimo pakopos metu oro slėgis padidinamas iki 30 bar. Šio kompresoriaus adiabatinis darbas ir galia, reikalinga oro suslėgimui apskaičiuojama naudojant adiabatinio proceso lygtis.

Adiabatiniams procesams galioja tokia lygybė:

$$T_1 P_1^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = T_2 P_2^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}.$$

čia: p_1 ir p_2 – dujų slėgis prieš ir po suslėgimo, T_1 ir T_2 – dujų temperatūra prieš ir po suslėgimo, γ – adiabatinis indeksas, $\gamma = C_p/C_v$.

Dujų temperatūra po pirmo suslėgimo laipsnio apskaičiuojama taip:

$$T_2 = T_1 \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = 298 \cdot \left(\frac{1}{20} \right)^{\frac{1-1,4}{1,4}} = 701 \text{ K}.$$

Oro tūris po pirmo suslėgimo laipsnio apskaičiuojama pagal idealiųjų dujų lygtį:

$$pV = nRT;$$

čia: p – dujų slėgis [Pa], V – dujų tūris [m³], n – dujų kiekis moliais, R – universalioji dujų konstanta 8,314 J/(mol K), T – temperatūra [K].

$$n = \frac{p_1 V_1}{RT_1} = \frac{1 \cdot 10^5 \cdot 31800}{8,314 \cdot 298} = 1283515 \text{ mol/h};$$

$$V_2 = \frac{nRT_2}{p_2} = \frac{2421726 \cdot 8,314 \cdot 701}{20 \cdot 10^5} = 3740,235 \text{ m}^3/\text{h}.$$

Adiabatinis kompresoriaus darbas pirmajam suslėgimo laipsniui apskaičiuojamas taip:

$$W_1 = \frac{pV^\gamma \cdot (V_2^{1-\gamma} - V_1^{1-\gamma})}{1-\gamma};$$

čia: V_1 ir V_2 – dujų tūris prieš ir po suslėgimo.

$$W_1 = 10764,51 \text{ MJ/h}.$$

Oras po pirmojo suspaudimo laipsnio atvėsinamas nuo 428 °C iki 200 °C temperatūros. Tuomet oro tūris prieš antrąjį suslėgimo laipsnį bus lygus:

$$V'_2 = \frac{T'_2 \cdot n \cdot R}{p_2} = \frac{473 \cdot 2421726 \cdot 8,314}{20 \cdot 10^5} = 2523,73 \text{ m}^3/\text{h}.$$

Dujų temperatūra po antrojo suslėgimo laipsnio apskaičiuojama taip:

$$T_3 = 473 \cdot \left(\frac{20}{30}\right)^{\frac{1-1,4}{1,4}} = 531 \text{ K}.$$

Oro tūris po antrojo suslėgimo laipsnio:

$$V_3 = \frac{2421726 \cdot 8,314 \cdot 531}{30 \cdot 10^5} = 1888,79 \text{ m}^3/\text{h}.$$

Adiabatinis kompresoriaus darbas atliekamas suslegiant orą nuo 20 bar iki 30 bar bus lygus:

$$W_2 = \frac{1 \cdot 10^5 \cdot 31800^{1,4} \cdot (1888,79^{1-1,4} - 2523,73^{1-1,4})}{1-1,4 \cdot 10^6} = 2692,1 \text{ MJ/h}.$$

Suminis kompresoriaus adiabatinis darbas atliekamas slegiant orą apskaičiuojamas taip:

$$\Sigma W = W_1 + W_2 = 13456,61 \text{ MJ/h}.$$

Priimama, kad kompresoriaus darbo naudingumo koeficientas $\eta = 0,95$. Tuomet kompresoriaus galia apskaičiuojama taip:

$$N = \frac{W}{3600 \cdot \eta} = \frac{25389,84 \cdot 10^6}{3600 \cdot 0,95} = 3934681 \text{ W} = 3934,7 \text{ kW}.$$

Suslėgto oro aušinimui reikalingas vandens debito ir šilumos mainų ploto skaičiavimas

Oras po pirmosios slėgimo pakopos, prieš antrąją slėgimo pakopą, ataušinamos nuo 428 °C iki 200 °C. Oro aušinimui naudojamas vandeninis aušintuvas-šilumokaitis, kuriame vanduo pašyla nuo 25 °C iki 100 °C. Oro aušinimui reikalingas vandens debitas apskaičiuojamas sudarius šilumų balansą.

I šilumokaitį su srautais įnešami ir išnešami šilumos kiekiai turi būti lygus:

$$Q_1 + Q_2 = Q_3 + Q_4.$$

Šilumos srautas apskaičiuojamas taip:

$$Q = C_p \cdot G \cdot T.$$

čia: C_p – tirpalo šiluminė talpa, J/ kg K, G – šildančiojo ar šaldančiojo agento debitas, kg/h, T – temperatūra, K.

Suslėgto oro įnešamas šilumos srautas:

$$Q_1 = 1004,83 \cdot 38818,52 \cdot 701 = 27343,22 \text{ MJ/h.}$$

Šilumos srautas išnešamas su sulėgtomis dujomis:

$$Q_3 = 1004,83 \cdot 38818,52 \cdot 473 = 18449,84 \text{ MJ/h.}$$

Vandens debitas, reikalingas suslėgtoms dujoms ataušinti iki 200 °C, apskaičiuojamas taip:

$$G_{H_2O} = \frac{C_{p(oro)} \cdot G_{oro} \cdot (701 - 473)}{C_{p(H_2O)} \cdot (373 - 298)} = 28233 \text{ kg/h.}$$

Vandens įnešamas šilumos srautas bus lygus:

$$Q_2 = 4200 \cdot 28233 \cdot 298 = 35336,33 \text{ MJ/h.}$$

Šilumos srautas išnešamas su vandeniu:

$$Q_4 = 4200 \cdot 28233 \cdot 373 = 44229,71 \text{ MJ/h.}$$

Šilumokaičio plotas apskaičiuojamas pagal formulę:

$$F = \frac{Q}{K \cdot \Delta T_{vid}};$$

čia: F – šilumokaičio plotas, m², K – šilumos perdavimo koeficientas, W/m² K, Q – šilumos srautas gaunamas iš šildančiojo agento, W, skaičiuojamas pagal formulę:

$$Q = G \cdot C_p \cdot \Delta T.$$

čia: G – srauto debitas, kg/h, C_p – srauto šiluminė talpa, J/ kg K, ΔT – srauto temperatūros pokytis, K.

ΔT_{vid} – Vidutinis temperatūrų skirtumas [K], apskaičiuojamas pagal formules:

$$\text{jei, } \frac{\Delta T_{max}}{\Delta T_{min}} \leq 2, \text{ tai } \Delta T_{vid} = \frac{\Delta T_{max} + \Delta T_{min}}{2};$$

$$\text{jei, } \frac{\Delta T_{max}}{\Delta T_{min}} > 2, \text{ tai } \Delta T_{vid} = \frac{\Delta T_{max} - \Delta T_{min}}{\ln(\frac{\Delta T_{max}}{\Delta T_{min}})};$$

čia: ΔT_{max} – maksimalus temperatūrų skirtumas tarp šildančio agento ir šildomos terpės;

$$T_{max} = 428 - 100 = 328 \text{ °C};$$

ΔT_{min} – minimalus temperatūrų skirtumas tarp šildančio agento ir šildomos terpės;

$$\Delta T_{min} = 200 - 25 = 175 \text{ °C};$$

$$\Delta T_{vid} = \frac{328+175}{2} = 251,5 \text{ °C};$$

$$Q = 73500 \cdot 1004,83 (428 - 200) = 16839 \text{ MJ/h} = 4,68 \text{ MW.}$$

Šilumos perdavimo koeficientas K , skystis-dujos aušintuvams, kai aušinamos dujos, yra 200 – 400 W/m² K [26]. Priimama, kad $K = 200 \text{ W/m}^2 \text{ K}$. Tuomet reikalingas šilumokaičio plotas bus lygus:

$$F = \frac{2,22 \cdot 10^6}{200 \cdot 251,5} = 44 \text{ m}^2.$$

Po antrojo slėgimo laipsnio oro temperatūra padidėja nuo 200 °C iki 258 °C. Suslėgtam orui ataušinti iki adsorbcijos temperatūros – 150 °C, naudojamas vandeninis aušintuvas-šilumokaitis, kuriame vanduo pašyla nuo 25 °C iki 100 °C. Oro aušinimui reikalingas vandens debitas apskaičiuojamas sudarius šilumų balansą:

Suslėgto oro įnešamas šilumos srautas:

$$Q_1 = 1004,83 \cdot 38818,52 \cdot 531 = 20712,19 \text{ MJ/h.}$$

Šilumos srautas išnešamas su suslėgtomis dujomis:

$$Q_3 = 1004,83 \cdot 38818,52 \cdot 423 = 16499,54 \text{ MJ/h.}$$

Vandens debitas, reikalingas suslėgtoms dujoms ataušinti iki 200 °C, apskaičiuojamas taip:

$$G_{H_2O} = \frac{C_{p(oro)} \cdot G_{oro} \cdot (531 - 423)}{C_{p(H_2O)} \cdot (373 - 298)} = 13373,5 \text{ kg/h.}$$

Vandens įnešamas šilumos srautas bus lygus:

$$Q_2 = 4200 \cdot 13373,5 \cdot 298 = 16738,26 \text{ MJ/h.}$$

Šilumos srautas išnešamas su vandeniu:

$$Q_4 = 4200 \cdot 13373,5 \cdot 373 = 20950,91 \text{ MJ/h.}$$

Antrojo šilumokaičio plotas bus lygus:

$$F = \frac{1,17 \cdot 10^6}{200 \cdot 141,5} = 23 \text{ m}^2.$$

IŠVADOS

1. Rentgeno spindulių difrakcinės analizės pagalba įvertinta adsorbuojamo CO₂ ir lantano oksido sąveiką, nustatyta, kad šios sąveikos metu susidaro lantano dioksikarbonatas.

2. Atlikus anglies dioksido adsorbcijos tyrimą su La₂O₃ priedą turinčiais aliuminio oksido ir pemzos adsorbentais nustatyta, kad šių adsorbentų adsorbcinės gebos ir adsorbcijos proceso trukmė skiriasi keletą kartų. Didesne adsorbcine geba pasižymi aliuminio oksido adsorbentai. Panašų lantano oksido kiekį (3,31 % ir 3,07 %) turinčių pemzos ir aliuminio oksido adsorbentų adsorbcinės gebos atitinkamai yra 0,07 mg/g ir 1 mg/g.

3. Ištyrus La₂O₃ priedą turinčius aliuminio oksido adsorbentus nustatyta, kad didžiausia adsorbcine geba pasižymi Al₂O₃ adsorbentas su 3,07 % lantano oksido priedu. Šio adsorbento adsorbcinė geba – 1 mg CO₂/g adsorbento. Tuo tarpu didžiausią lantano oksido kiekį (3,31 %) turinčio pemzos adsorbento adsorbcinė geba siekia – 0,07 mg/g.

4. Anglies dioksido adsorbcijos ant La₂O₃ turinčių adsorbentų kinetiniai tyrimo duomenys rodo, kad adsorbuotas CO₂ kiekis mažėja didėjant proceso temperatūrai. Adsorbcijos pusiausvyros tyrimo duomenys parodė, kad adsorbuotas CO₂ kiekis didėja didėjant jo koncentracijai adsorbtyve. Taikant adsorbcijos kinetikos ir pusiausvyros matematinius modelius apskaičiuoti proceso parametrai atitinka fizikinės adsorbcijos proceso parametrus.

5. Pateikta CO₂ koncentravimo lantano oksido turinčiais adsorbentais technologinė schema, anglies dioksido koncentravimui iš suslėgto oro. Apskaičiuota dviejų slėgimo pakopų kompresoriaus galia reikalinga oro suslėgimui (3935 kW), reikiamas vandens debitas suslėgto oro aušinimui (42 m³/h) ir suslėgto oro aušinimui naudojamų šilumokaičių šilumokaitos plotai (44 m² ir 23 m²).

BIBLIOGRAFINIŲ NUORODŲ SĄRAŠAS

1. R. I. Masel, *Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces*, 1996.
2. Eugenijus Valatka, *CHEMINIŲ REAKCIJŲ INŽINERIJA*, KTU Cheminės technologijos fakultetas, 2012.
3. S.G. Gregg, K. S. Sing, *Adsorption, Surface area and Porosity*, 1999.
4. Kent S., Knaebel, *ADSORBENT SELECTION*, Adsorption Research Inc. Dublin.
5. Dada, A.O, Olalekan, A.P, Olatunya, A.M., DADA, O, *Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn²⁺ Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk*, 2012.
6. Seul-Yi Lee, Soo-Jin Park, *A review on solid adsorbents for carbon dioxide capture*, 2014.
7. Nor Adilla Rashidia, Suzana Yusupa, Lam Hon Loong, *Kinetic Studies on Carbon Dioxide Capture using Activated Carbon*, 2013.
8. Klaus Christmann, *Modern Methods in Heterogeneous Catalysis Research*, 2010.
9. Sunho Choi, Jeffrey H. Drese, and Christopher W. Jones, *Adsorbent Materials for Carbon Dioxide Capture from Large Anthropogenic Point Sources*, 2010.
10. Mohammad Songolzadeh, Maryam Takht Ravanchi, Mansooreh Soleimani, *Carbon Dioxide Capture and Storage: A General Review on Adsorbents*, 2012.
11. Ki Bong Lee, Michael G. Beaver, Hugo S. Caram, and Shivaji Sircar, *Reversible Chemisorbents for Carbon Dioxide and Their Potential Applications*, 2008.
12. Deanna M. D'Alessandro, Berend Smit, Jeffrey R. Long, *Carbon Dioxide Capture: Prospects for New Materials*, 2010.
13. Sholeh Ma'mun, *Selection and Characterization of New Absorbents for Carbon Dioxide Capture*, 2005
14. Li, J.-R., Y. Ma, M.C. McCarthy, J. Sculley, J. Yu, H.-K. Jeong, P.B. Balbuena, H.-C. Zhou, *Carbon dioxide capture-related gas adsorption and separation in metal-organic frameworks*, 2011.
15. Chaffee, A.L., G.P. Knowles, Z. Liang, J. Zhang, P. Xiao, P.A. Webley, *CO₂ capture by adsorption: Materials and process development*, 2007.
16. Martunus, Z. Helwani, A.D. Wiheeb, J. Kim, M.R. Othman, *Improved carbon dioxide capture using metal reinforced hydrotalcite under wet conditions*, 2012.
17. S. Loganathan, M. Tikmani, S. Edubilli, A. Mishra, A.K. Ghoshal, *CO₂ adsorption kinetics on mesoporous silica under wide range of pressure and temperature*, 2014.
18. A.Orera, G.Larraz, M.L. Sanjuan, *Spectroscopic study of the competition between dehydration and carbonation effects in La₂O₃ based materials*, 2013.

19. S. Bernal, J.A. Diaz, R. Garcia, J.M. Rodriguez-Izquierdo, *STUDY OF SOME ASPECTS OF THE REACTIVITY OF La_2O_3 WITH CO_2 AND H_2O* , 1985.
20. Takao Esaka, Kohichi Moto-ike, *CO_2 absorption and desorption of Bi_2O_3 – La_2O_3 powders prepared by mechanical synthesis*, 2004.
21. Bahcine Bakiz, Frederic Guinneton, Madjid Arab, Abdeljalil Benlhachemi, Sylvie Villain, Pierre Satre, Jean-Raymond Gavarri, *Carbonatation and Decarbonation Kinetics in the La_2O_3 – $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ System under CO_2 Gas Flows*, 2010.
22. Hui QIU, Lu LV, Bing-cai PAN, Qing-jian ZHANG, Wei-ming ZHANG, Quan-xing ZHANG, *Critical review in adsorption kinetic models*, 2009.
23. Mulu Berhe Desta, *Batch Sorption Experiments: Langmuir and Freundlich Isotherm Studies for the Adsorption of Textile Metal Ions onto Teff Straw*, 2013.
24. Feng-Ching Wu, Ru-Ling Tseng, Ruey-Shin Juang, *Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-ghitosan system*, 2009.
25. AIR LIQUIDE Gas Encyclopedia [žiūrėta 2015-04-01] prieiga per internetą: <http://encyclopedia.airliquide.com/encyclopedia.asp>.
26. The Engineering ToolBox [žiūrėta 2015-04-01] prieiga per internetą: <http://www.engineeringtoolbox.com/>.

CV

Vardas	Tomas
Pavardė	Ziutelis
Gimimo data	1990 – 12 – 05
Gimimo vieta	Kaunas
Mokykla	1997 – 2001 m. Kauno Petro Vileišio vidurinė mokykla, 2001 – 2009 m. Kauno šv. Pranciškaus vidurinė mokykla.
Studijos	2009 – 2013 Kauno technologijos universitetas, cheminės technologijos fakultetas, bakalauro studijos. 2013–2015 m. Kauno technologijos universitetas, cheminės technologijos fakultetas, magistro studijos.