

Tampereen ammattikorkeakoulu
Kemiantekniikan koulutusohjelma
Kemiantekniikka
Kimmo Hellsten

Opinnäytetyö

Armfield UOP15 -kiintokerrosadsorptiokolonni

Työn ohjaaja
Työn tilaaja
Tampere 2010

Lehtori Anne Ojala
Tampereen Ammattikorkeakoulu

Tampereen ammattikorkeakoulu
Kemiantekniikan koulutusohjelma
Kemiantekniikka

Tekijä
Opinnäytetyön nimi
Sivumäärä
Työn valmistumisaika
Työn ohjaaja
Työn tilaaja

Kimmo Hellsten
Armfield UOP 15-kiintokerrosadsorptiokolonne
70 sivua + 9 liitesivua
Vuosi 2010
Lehtori Anne Ojala
Tampereen ammattikorkeakoulu

TIIVISTELMÄ

Työn tarkoituksena oli tutkia Tampereen ammattikorkeakoululle opetuskäyttöön hankittua Armfield UOP 15A -kiintokerrosadsorptiokolonna sekä sen toimintaa ja käyttösovellutuksia niin opettajien kuin opiskelijoidenkin näkökannalta.

Laite toimii osana prosessitekniikan laboratorioskurssia. Työn tarkoituksena on opastaa opiskelijaa adsorptio- ja desorptioilmiöiden perusteisiin sekä prosessin hallintaan osana kemianteollisuuden työnkuvaa, kontrolloitua työympäristöä käyttäen ja ennalta opittua teoriaa hyödyntäen. Työ sisälsi laitteen käyttö- ja ajo-ohjeen laatimisen opiskelijoille, englanninkielisen käyttöohjeen kääntämisen suomeksi, erillisen teoriaosion sekä koe- ja vertailuajat.

Ajo-ohjeessa painotettiin laitteen käyttöä, käyttöturvavaroituksia ja laitteen turvallista ja oikeaa käyttöä. Erillisessä teoriaosiossa käsitellään adsorption teoriaa, adsorption historiaa sekä laitteen tutkimustieteellisiä menetelmiä ja fysikaalis-kemiallisia perusteita. Työssä on myös mukana tulosten käsittelyä koskeva osio.

Suoritettujen mittausten perustella laitteelta saatujen tulosten havaittiin olevan toistettavia sekä vastaavia kuin käyttöohjeessa on määritelty.

Avainsanat

hiilidioksidi, adsorptio, opetus, laboratorio

TAMK University of Applied Sciences
Chemical Engineering Degree Program
Chemical Engineering

Writer	Kimmo hellsten
Thesis	Armfield UOP15 Fixed Bed Adsorption Unit
Pages	70 pages, 9 pages appendices
Graduation time	Year 2010
Thesis Supervisor	Senior Lecturer Anne Ojala
Made for	Tampere University of Applied Sciences

ABSTRACT

Meaning of this work was to interpret and research Armfield UOP15A Fixed Bed Adsorption Unit that was purchased for Tampere University of Applied Sciences where it will be used during laboratory courses and experiments. Focus was pointed to interpret the device from the point of view of both students and lecturers. Project included translating the official manual from English to Finnish, making user guide for the students, theoretical part, test and reference analysis of the unit and evaluation of experimental data.

Part of the unit operation is to teach the students how to operate the unit safely and appropriately under the laboratory conditions, the principles of adsorption and desorption processes, how to evaluate the outcome data and how the process is related to the specifications in chemical industry.

Based on the analysis of the outcome data, reliability and repeatability was insured and the unit was announced ready for educational purposes.

Keywords

adsorption, carbon dioxide, laboratory

Termien selitys

Adsorptio	Fysikaalinen yksikköprosessi, jossa haluttu aine sitoutuu (adsorboituu) toisen aineen pinnalle
Absorptio	Fysikaalinen yksikköprosessi, jossa haluttu aine sitoutuu (absorboituu) toisen aineen sisään.
Adsorptiorintama	Adsorbentissa etenevä rintama, joka kertoo kuinka pitkälle adsorptio on edennyt ja missä kohtaa adsorbenttipatjaa se on ajan funktiona
Adsorbentti	Kiinteä aine, jonka pinnalle kaasumaiset, nestemäiset tai kiinteät partikkelit sitoutuvat. (Esim. Aktiivihiili)
Adsorbaatti	Aine, joka adsorboituu ja halutaan faasista erotella (esim. hiilidioksidi).
Desorptio	Adsorption vastakohta, jossa aine irtoaa toisen aineen pinnalta.
Eksoterminen	Reaktio, joka vapauttaa lämpöä ympäristöön.
Endoterminen	Reaktio, joka sitoo lämpöä ympäristöstä.
Impregentointi	Lisäaineet, jotka imeytetään aktiivihiileen sen valmistuksen aikana, tarkoituksena parantaa aktiivihiilen ominaisuuksia tietyillä osa-alueilla.
Konsentraatio	Pitoisuus
SLPM	Standard Liters Per Minute, virtausnopeus kaasulle litraa per minuutti vakioaineessa ja lämpötilassa

Sisällysluettelo

1 Johdanto	7
2 Työn tarkoitus ja tavoitteet	10
3 Adsorptio ja desorptio	11
3.1 Adsorption ja desorption teoria.....	11
3.2 Aktiivihiilen valmistus ja käyttötarkoitukset	12
4 UOP 15A -kiintokerrosadsorptiokolonne	14
4.1 Armfield Ltd.	14
4.2 UOP 15A -kiintokerrosadsorptiokolonne	14
4.3 Laitteen turvallinen käyttö	16
5 Käyttöohjeen suomennos	17
5.1 Esipuhe.....	17
6. Laitteen ja sen osien kuvaus.....	20
6.1 Virtauksen kuvaukset.....	20
6.2 Kuumavesikiertojärjestelmä.....	22
6.3 IR-Detektor	23
6.4 Kaasun virtausmäärän säätely	23
6.5 Ohjaukonsoli.....	24
6.6 Kiintokerroskolonne	25
7 Asennus.....	29
7.1 Verkkovirtaliitännät	29
7.2 Elektroniikkakomponenttien liitännät.....	30
7.3 Muut kytkennät	30
7.4 Datankeruu ja ohjelmisto	31
7.5 Kuumavesikierron täyttö ja ilmaus	31
8 Käyttö.....	32
8.1 Laitteen käynnistys	32
8.2 Lämpötilakontrollerin käyttö	33
8.3 Kolonnin operointi	34
8.4 Infrapunasensorin käyttö.....	34

8.5 Maksimi käyttöolosuhteet	34
9 Laitteelliset tiedot	35
9.1 Mekaaniset tiedot	35
9.2 Elektroniikka	36
9.3 Lisälaitteet	36
9.4 Verkkovirtaliitännät	37
9.5 Laitteen kokonaismitat	37
10 Ajoittainen huolto	37
10.1 Yleisesti	38
10.2 PID-säädin	38
10.3 Vikavirtasuojakytkimen testaus	39
10.4 Sensorien kalibrointi	40
10.5 Kiintokerroskolonnin täyttö ja tyhjennys	45
10.6 Pikaliittimien käyttö	47
11 Kokeellinen osio	49
11.1 Määritetyt tavoitteet	49
11.2 Kokeellinen määrittäminen	49
11.3 SMT (Solute Movement Theory)	50
11.4 Esimerkki koetulosten käsittelystä	52
11.5 SMT:n soveltaminen tuloksiin	53
11.6 Laitteen tiedot	60
11.7 Analysointi ja laskenta	61
12 Tulosten käsittely	62
13 Loppusanat	69
Lähteet	70
Liitteet	71
Liite 1	71
Liite 2	74
Liite 3	79

1 Johdanto

Adsorptio on fysikaalis-kemiallinen yksikköprosessi, jossa määritetty aine sitoutuu toisen aineen pinnalle tai pintakerroksissa oleviin huokosiin. Ainetta, joka sitoutuu kutsutaan adsorbaatiksi ja ainetta, johon se sitoutuu kutsutaan adsorbentiksi. Absorptio eroaa adsorptiosta siten, että absorptiossa kontaminaatti sitoutuu adsorbentin sisälle eikä sen ulkopinnalle. Desorptio on käänteinen toimenpide, jossa molekyylit irtoavat adsorbentin pinnalta. (Richard I. Masel 1996, s. 108)

Adsorptioon ja absorptioon perustuvat suodatusmekanismit ovat olleet osana ihmiskunnan historiaa jo tuhansien vuosien ajan erilaisten kirjallisten lähteiden perusteella. Varhaisimmat adsorptioon perustuvat esimerkit ovat olleet käytössä 1500 eKr. Egyptistä, jossa adsorptioon pohjautuvaa menetelmää käytettiin lääketieteellisessä käytössä, kuivatuksessa ja balsamoinnissa.

Vaikka adsorption perusedellytykset oli jo tunnistettu ja adsorption käyttö oli onnistuttu haarukoimaan yritys ja erehdys -menetelmällä, vaikuttavia fysikaalis-kemiallisia voimia adsorption takana ei tunnettu ennen 1700-lukua ja systemaattisen tutkimuksen aloittamista. Varhaisimmat adsorptiomateriaalit olivat puuhiili sekä hiekka ja savi, joita käytettiin mm. suodatuksessa, värjäyksessä, värien poistossa sekä värien lisäaineina. (Susanne Kiefer & E. Robens 2008, s.613–615)

Adsorption systemaattinen tutkimus alkoi vuosina 1771–1773 kun sarja kemistejä, ruotsalainen Carl William Scheele, englantilainen Joseph Priestley, ranskalainen Antoine Lavoisier ja italialainen Felice Fontana, tutkivat lähes yhtäaikaisesti kaasujen ja erityisesti hapen muotoa, sen muodostumista, keinotekoista valmistamista, Flogiston teoriaa ja palokaasujen puhdistusta.

Eräässä Scheelen kokeessa vuonna 1772 Scheele sai selville että puuhiiltä kuumentamalla siihen adsorboituneet kaasut irtosivat ja täyttivät kokeessa käytetyn rakon. Vastaavasti kun hiili jäähtyi, samat kaasut desorptoivat takaisin puuhiilen pintaan. Priestlyn toistaessa samanlaisia kokeita hän huomasi, että adsorboitaessa puhdasta ilmaa, puuhiilestä vapautuvat kaasut olivat erilaisia koostumukseltaan adsorptio ja desorptiovaiheessa. (Richard I. Masel 1996, s. 108)

Seuraavat tieteellisen tutkimuksen alat perustuivat siihen, mikä on tehokas adsorbentti ja kuinka sitä voitaisiin valmistaa. Vuonna 1834 Michael Faraday loi perustan

nykyiselle sähköiselle puhdistukselle, jonka mukaan kaasu tai molekyylit pysyvät eri pinnoissa kiinni sähköisten jännite-erojen perusteella. Seuraava tärkeä edistysakseli tapahtui vuonna 1836, kun Jöns Jacob Berzelius huomasi huokoisten materiaalin olevan parhaita adsorbentteja. Siten Berzelius kehitti teorian, jonka mukaan adsorptio olisi vuorovaikutuksellinen prosessi adsorbaatin ja adsorbentin välillä ja kyseinen prosessi johtuisi aineiden pintajännitysten eroista tai muista vastaavista voimista. (Richard I. Masel 1996, s. 108)

1900-luvulle siirryttäessä adsorptiota alettiin käyttää sokerinjalostusteollisuudessa, ja tämän sovelluksen yhteydessä alkoi ensimmäinen teollinen aktiivihiilen valmistaminen. Kyseinen aktiivihiili valmistettiin niin että kasvisperäisiä hiilipitoisia aineita joko karbonisoitiin kuivatislaamalla metallikloridien kera tai lisäämällä vettä tai hiilidioksidia karbonisoinnin aikana. (Bansal & Goyal 2005, s.1–3)

Adsorptioon pohjautuvat eri käyttötarkoituksille räätälöidyt tuotteet tulivat teolliseen tuotantoon laajamittaisesti vasta ensimmäisen maailmansodan ja kemiallisen sodankäynnin myötä, vaikka erilaisia kaasun ja nesteen puhdistamiseen tarkoitettuja sovelluksia oli suunniteltu ja tehty koeluontoisesti jo aikaisemmin mm. kaivosteollisuuden ja palontorjunnan käyttöön. Kun saksalaiset suorittivat vuonna 1915 Ypresissa nykyhistorian ensimmäisen täysimittaisen hyökkäyksen kloorikaasulla, vaikutukset olivat kauaskantoiset niin erilaisten kemiallisten aseiden kehityksessä kuin näiltä suojautumisessa.

Vuodesta 1915 alkoi nykyaikaisten kaasusuojainten ja hapenkierrättimien kehitystyö ja muutaman erilaisen kokeiluluontoisen erän jälkeen päädyttiin modernintyyllisen kaasumaskin olomuotoihin, jossa adsorbenttina oli aktiivihiili. Vuonna 1917–1918 huomattiin, että erityisesti pähkinöiden, siemenien ja kookospähkinöiden kuoresta valmistettu adsorbenttinen materiaali oli huomattavasti tehokkaampaa kuin aikaisempi puuhiilestä valmistettu adsorbentti. Tähänkin päädyttiin enemmän tai vähemmän vahingossa, sillä sota-aikana pula raaka-aineista oli suuri ja vaihtoehtoiset raaka-aineet löytyivät usein sattumalta. (Popular Science Dec. 1918, s. 80) (Arthur B. Ray 1940, Industrial and engineering chemistry vol 32 no 9, s. 1166)

Aktiivihiili on monipuolinen puhdistaja ja sitä käytetään mm. ei-toivottujen hajujen, makujen, värien sekä orgaanisten ja epäorgaanisten partikkeleiden poistossa niin jäteveden kuin raakavedenkin käsittelyssä, niin kaasunpuhdistuksessa kuin haihtuvien orgaanisten kaasujen talteenotossa kemianteollisuudessa ja yhä kasvavammin

arvometallien talteenotossa hydrometallurgiassa sekä toksisten partikkeleiden poistossa lääketeollisuudessa ja elintarvikkeiden prosessoinnissa. Vuosittainen aktiivihiilen tuotanto oli vuonna 2005 noin 375 000 tonnia vuodessa ja tästä n. 80 % eli 300 000 tonnia käytettiin nestefaasien puhdistukseen ja loput n. 20 % kaasufaasien puhdistukseen. Suurin aktiivihiilen käyttäjä oli Yhdysvallat (0,5 kg henkilö/vuosi) ja Japani (0,4 kg henkilö/vuosi), jotka käyttivät noin kahdesta nelinkertaiseen määrään mitä euroopan tai muut Aasian maat. Yleisin syy on se että muut Aasian maat eivät käytä aktiivihiiltä yhtä paljoa päästöjen kontrolloinnissa. (Bansal & Goyal 2005, s.1–3)

Tälle työlle tärkeintä osa-aluetta eli hiilidioksidin talteenottoa adsorptiolla ja absorptiolla on käytetty erityisesti, kun kyse on ollut suljetussa paikassa olevan ilmanlaadun parantamisesta, erityisesti jos suljetun paikan ilmanvaihto on ollut vähäistä tai olematonta. Esimerkkeinä hiilidioksidin adsorption ja absorption historiasta ja sovellutuksista voidaan mainita niin, että mukaan lasketaan lyhyesti koko sukellusvenehistorian aikakausi, moderni kaivosteollisuus sekä ensimmäiset miehitetyt avaruuslennot.

Kaikissa kyseisissä tilanteissa hiilidioksidin talteenotto on ollut tärkeätä, sillä vaikka hiilidioksidi on sekä luonnollinen että inertti eli reagoimaton kaasu, se on myös suurina pitoisuuksina ihmisille ja eläimille myrkyllistä. Alun perin sukellusveneissä käytettiin absorbenttina erilaisia kalsiumhydroksidin ja natriumhydroksidin seoksia, jotka mahdollistivat korkeintaan vuorokauden sukellukset, kunnes siirryttiin kokonaisvaltaisiin prosesseihin. Ne yhdessä kemiallisten hapenvapauttajien sekä hapenkierrättimien kanssa mahdollistivat sukellukset ilman vaaraa hiilidioksidimyrkytyksistä.

Sama periaate oli myös ensimmäisillä miehitetyillä avaruuslennoilla, joissa absorbenttina käytettiin litiumhydroksidia ja joista nykyisin on siirrytty kokonaisvaltaisiin elossapitojärjestelmiin. Kaikissa suljetun tilan olosuhteissa on tärkeätä muistaa, että jos adsorbenttia tai absorbenttia ei saada reaktivoitua tai vaihdettua uuteen itse käyttökohteessa, ilman hiilidioksidipitoisuutta on tarkkailtava jatkuvasti.

2 Työn tarkoitus ja tavoitteet

Työ suoritettiin Tampereen ammattikorkeakoululle vuoden 2010 keväällä lehtori Anne Ojalan ja laboratoriomestari Marja-Liisa Laaksosen alaisuudessa. Työ vastaanotettiin 18. tammikuuta ja opinnäytetyön aloituspalaveri pidettiin 10. helmikuuta jolloin saatiin tarkentavat ohjeet työhön ja työnkuvaan. Aloituspalaverin pöytäkirja palautettiin ja allekirjoitettiin 22. helmikuuta ja samalla jätettiin myös stipendihakemus Tampereen ammattikorkeakoulun tutkimus- ja kehityspuolelle. Ennen laitteella ajoja asianmukaiset kaasu-, sähkö- ja PC-liitännät olivat tehtyinä asiantuntevien tahojen toimesta, mutta laitetta ei ollut vielä käytetty kertaakaan.

Työn tarkoituksena oli suorittaa seuraavat toimenpiteet: laitteen mukana tulleen ohjekirjan kääntäminen englannista suomeksi, ajo-ohjeen laatiminen opiskelijoiden käytettäväksi, adsorption teoriaosan kirjoittaminen, laitteen koe- ja vertailuajojen suorittaminen, laitteen mahdolliset parannukset ja modifikaatiot vastaamaan Tampereen Ammattikorkeakoulun kemianlaboratorioiden tarpeita, mahdollisten virheiden raportointi ja korjaustoimenpiteiden esittely sekä saatujen ajotulosten käsitteleminen valmiiseen ja haluttuun muotoon.

Työstä voitiin myös poistaa tai siihen voitiin lisätä eri osa-alueita koulun vaatimusten mukaisesti opinnäytetyön edetessä. Työssä tehty ajo-ohje on liitteenä 2 ja laitteen edustajalle ja maahantuoijalle esitetyt kysymykset sekä muut laitteessa havaitut huomiot on esitetty liitteessä 3.

Ensimmäinen onnistunut ajo laitteella suoritettiin 11. helmikuuta, jonka jälkeen ajoja suoritettiin jaksoittain 22. helmikuuta, 4. maaliskuuta ja lopuksi 26. huhtikuuta. Lyhyt ajopäiväkirja 4. maaliskuuta ja 26. huhtikuuta ajoista on liitteenä saatujen tietokoneavusteisesti kerättyjen datojen kanssa. Huomioitavaa on, että vertailu- ja koeajojen sarja jäi keskeneräiseksi laitteen F3-virtausanturin hajottua. Vika havaittiin 19. maaliskuuta jonka jälkeen otin välittömästi yhteyttä Armfieldin tekniseen asiakaspalveluun Englannissa. Vastaus vikakuvaukseen tuli 25. maaliskuuta ja varaosa saapui koululle 1. huhtikuuta. Koska laite oli takuunalainen ja osan vaihto vaati valtuutetun maahantuoijan, F3-virtausanturi vaihdettiin 20. huhtikuuta, ja samalla laitteen kaikki virtausanturit kalibroitiin uudelleen.

3 Adsorptio ja desorptio

3.1 Adsorption ja desorption teoria

Adsorptio on fysikaalinen yksikköprosessi, joka perustuu siihen, että aineessa olevat epäpuhtaudet voidaan sitoa toisen aineen pinnalle. Yleisin adsorbentti eli aine, joka vastaanottaa epäpuhtauksia – adsorbaatteja - pinnalleen on aktiivihiili. Adsorbentin toiminta perustuu siihen, että kontaminaatti voidaan saattaa kosketukseen adsorbentin kanssa ja että adsorbentin ja kontaminaatin välillä on olemassa joko kemiallinen tai fysikaalinen vuorovaikutus. (Richard I. Masel 1996, s. 108)

Adsorbentti sitoo kontaminaatin pintaansa joko fysisorption tai kemisorption avulla. Näiden erona on, että fysisorptio on reversiibeli toimenpide eli adsorbentti ja kontaminaatti voidaan erottaa toisistaan esimerkiksi lämpötilan avulla - tällöin sidos on yleensä fysikaalisiin voimiin (mm. Van Der Waalsin sekä dipoli-dipoli-voimiin) perustuva. Kemisorbtiossa kontaminaatti ja adsorbentti muodostavat voimakkaan eksotermisen reaktion, jolloin sidoksesta tulee vahva ja siten desorption aikaansaaminen esimerkiksi lämmittämällä ei ole mahdollista. Lämpötilan noustessa prosesseissa kemisorptio lisääntyy ja fysisorptio vähenee. (Bansal & Goyal 2005, s.69)

Adsorbentille tärkeätä on pinnan rakenne – mitä suurempi huokoisuus ja siten mitä suurempi pinta-ala on, sitä paremmin kontaminaatti tarttuu sen pintaan. Parhaimmillaan aktiivihiilen pinta-ala on yli $1000\text{m}^2/\text{g}$ mutta pinta-alaan vaikuttaa yleensä raekoko, ja se mitenkä aktiivihiili on käsitelty valmistuksen aikana, ja missä muodossa (jauhmainen, granuloitu vai ekstruudattu) aktiivihiili on. Aktiivihiiltä käytetään adsorbenttina hyvän pinta-alansa, huokoisuutensa, hintansa ja saatavuutensa takia yleisesti mutta myös muita adsorbentteja käytetään. (Bansal & Goyal 2005, s.355)

Adsorbentti valitaan aina niin, että se vastaa haluttuja prosessin määrityksiä ja vaatimuksia, on toiminnaltaan mahdollisimman tehokas ja pitkäikäinen, ja on kustannustehokas. Muita adsorbentteja aktiivihiilen lisäksi ovat mm. piimaa, alumiinioksidi, magnesiumkarbonaatti, kalsiumfosfaatti, selluloosa ja talkki. Adsorbentit jaetaan kolmeen eri luokkaan niiden adsorptiokyvyn mukaan: vahvat, keskivahvat ja heikot adsorbentit. Mainituista adsorbenteista alumiinioksidi ja aktiivihiili ovat vahvoja, magnesiumkarbonaatti ja kalsiumfosfaatti keskivahvoja, sekä selluloosan ja talkin ollessa heikkoja.

Adsorption vastakohtana on desorptio, jossa sitoutunut aine erotetaan adsorbentista. Desorptiota ei pitäisi kuitenkaan sekoittaa permutaatioon, joka tarkoittaa sitä, että adsorbaatti ei alun perinkään tarttunut adsorbenttiin vaan läpäisi tai ohitti sen, joko adsorbentin sitomispisteen täytyessä tai adsorbentin ja adsorbaatin reagoimattomuuden vuoksi. Desorptio on endoterminen eli se sitoo ympäristöstä lämpöä reaktionsa yhteydessä, joten desorptiota voidaan joskus kiihdyttää lämpötilaa nostamalla. Desorptio ei tiettyjen aineiden yhteydessä ole enää mahdollista tai kannattavaa, erityisesti kemisorption yhteydessä.

3.2 Aktiivihiilen valmistus ja käyttötarkoitukset

Periaatteessa mikä tahansa hiilipitoinen materiaali voidaan jalostaa aktiivihiileksi; yleisimpiä raaka-aine esimerkkejä ovat mm. kivihiili, ruskohiili, ligniitti, puu tai kookospähkinän kuoret. Aktiivihiili valmistetaan yleensä kahdella tapaa: käyttäen höyry/lämpöaktivointia tai kemiallista aktivointia. Aktivointilämpötilassa epäpuhdas orgaaninen materiaali palaa ja irtoaa hiilestä. Hiilen käsittely aloitetaan karbonisoimalla se eri tavoin raakahiileksi. (Manufacturing Process, RAJ Carbon India)

Höyryaktivoinnissa alkuperäinen materiaali kuivatetaan, pehmenetään lämpötilaa nostamalla ja lopulta hiillostetaan 900–1100 asteen lämpötilassa samalla kun siihen johdetaan höyryä, hiilidioksidia tai vesihöyryä. Höyry tai kaasu avaa aktiivihiilen huokosia ja lisää siten valmiin aktiivihiilen pinta-alaa. Aktivointi voidaan tehdä myös ilman höyryä käyttämällä vain korkeata lämpötilaa, mutta silloin aktiivihiili ei välttämättä ole yhtä huokoista. Kemiallinen aktivointi eroaa ainoastaan siten, että höyryä tai vettä ei johdeta aktivointivaiheessa kontaktiin hiilen kanssa, vaan aktivointi hoidetaan ennen hiillostusta lisäämällä joko vahvaa happoa, emästä tai erilaisia suoloja, joita ovat esim. fosforihappo, kaliumhydroksidi, natriumhydroksi, sinkkikloridi tai rikkihappo – kyseiset aineet sitovat kosteuden materiaalista. Aktivointi suoritetaan käyttämällä alhaisempaa 500–800 asteen lämpötilaa, joka aktivoi hiilen, prosessina kemiallinen aktivointi on nopeampi suorittaa kuin höyryaktivointi, mutta haittapuolena voi olla pienet mutta havaittavat aktivointiaineiden jäämät aktiivihiilessä. (Manufacturing Process, RAJ Carbon India)

Valmistuksen jälkeen aktiivihiili joko murskataan jauhemaiseen olomuotoon (Powder Activated Carbon – PAC), muokataan granulaateiksi eli rakeistetaan (Granular Activated Carbon – GAC) tai ekstrudoidaan suuttimen läpi haluttuun muotoon

(Extruded Activated Carbon – EAC) käyttötarkoituksensa mukaisesti. Aktiivihiilen eri valmistusprosessit, huokoisuudet, raekoot ja eri olomuodot (PAC, GAC, EAC) mahdollistavat sen, että erilaisille prosesseille saadaan helposti valmistettua kyseisen prosessin tarpeita vastaava aktiivihiili. Tarvittaessa aktiivihiili voidaan myös pinnoittaa polymeereillä tai se voidaan impregmentoida eli siihen voidaan sekoittaa sidosainetta valmistuksen aikana ja täten parantaa tiettyjen aineiden ja adsorbentin tartuntaa. (Bansal & Goyal 2005, s.59)

Aktiivihiilessä olevat huokokset jaetaan kolmeen eri luokkaan kokonsa perusteella: mikrohuokokset ovat alle 1 nm säteeltään, mesohuokokset ovat välillä 1-25 nm ja makrohuokokset ovat yli 25 nm säteeltään. Aktiivihiilellä olevia muita mitattavia ominaisuuksia on suuri joukko, joita sovelletaan joko eri standardien tai tehtaan vaatimusten mukaan. Tärkeimpiä näistä määrytyksistä ovat mm. pinta-ala, huokoisuuksien jakautuminen kokonsa perusteella, jodiluku, hiilitetrakloridiaktiivisuus ja fyysisistä ominaisuuksista kovuus, irtotiheys sekä partikkelikoko ja sen vaihtelut. (Bansal & Goyal 2005, s.5)

Pinta-ala mitataan johdattamalla tyyppä aktiivihiilen läpi BET-N₂ kokeellisin menetelmin ja arvioidaan kuluneen typen määrän avulla partikkelin tilavuus per käytetty gramma tyyppä. Jodiluvulla kuvataan aktiivihiilen huokoisuutta määrittelemällä, paljonko jodia aktiivihiili adsorboi jodipohjaisesta liuksesta. Hiilitetrakloridimääritys on lähes vastaava, mutta jodin sijasta siinä käytetään hiilitetrakloridihöyryä. Kovuuden vaikutus aktiivihiilen loppulaatuun on tärkeä käsiteltävyyden, käyttötarkoituksen ja suunnittelun sekä elinikäodotuksen kannalta. Irtotiheyden määrittäminen on tärkeää erityisesti kaasujen puhdistuksessa sillä jos suodatin pakataan täyteen, läpi virtaavan aineen painehäviö muodostuu suureksi tai aineen virtausnopeus on kova voi suodattimen teho tai elinikä laskea suuresti. Partikkelikokojakauma on tärkeä erityisesti tasaisen puhdistamisen ja partikkelien välisen jakauman varmistamiseksi. (Bansal & Goyal 2005, s.6)

Yleisesti jauhemainen aktiivihiili on paras nestemäisten aineiden puhdistuksessa pinta-alansa takia, kun taas granuloitu ja ekstrudoitu ovat parempia kaasujen puhdistuksessa diffuusioelementtiensä ansiosta, vaikka myös aktiivihiilien käyttö on mahdollista eri tehtävissä kuin suunniteltu. Granuloidun ja ekstrudoidun aktiivihiilen huokoiset ovat yleensä isompia kuin jauhemaisen. Jauhemainen pienikokoinen aktiivihiili on yleensä parempi adsorbentti mutta se ei sovellu hyvin mm. kaasunpuhdistukseen.

Kuten aikaisemmin on mainittu, liian tiheä ja hienojakoinen kerros voi aiheuttaa suuren painehäviön tai jopa tukoksen. Siksi mitoittamalla partikkelijakaumaa oikein voidaan saada huomattavia parannuksia prosessiin ja sen käyttäytymiseen. Vaikka granuloitu aktiivihiili onkin usein kalliimpaa, sen toimivuus kiintokerroskolonneissa, kovuus ja käsiteltävyys, pienemmät virtaushäviöt ja regeneroinnin helppous tekevät siitä paremman vaihtoehdon kaasunpuhdistukseen. (Bansal & Goyal 2005, s.1–3)

4 UOP 15A -kiintokerrosadsorptiokolonne

Tässä luvussa käsitellään lyhyesti laitteen valmistajan Armfield Ltd:n tiedot, laitteen ominaisuudet sekä laitteen turvallinen käyttö.

4.1 Armfield Ltd.

Armfield Ltd on englantilainen yritys, joka valmistaa erilaisia kemiantekniikkaan liittyviä laitteistoja tutkimus- ja opetuskäyttöön. Yritys on perustettu alun perin vuonna 1875, mutta nykyisessä muodossaan se on toiminut vuodesta 1963 alkaen. Silloin yritys jaettiin kahden sektorin kesken – koulutussektoriin sekä teollisen tutkimus- ja kehityssektoriin. Armfield tuottaa mm. insinöörikoulutuksessa sekä luovassa tutkimustyössä käytettäviä laitteistoja, joita ovat mm. lämmönsiirtimet, vedenpuhdistukseen liittyvät laitteistot, pumput, hydraulikkaan ja hydromekaniikkaan liittyvät laitteistot, elintarviketeknologian piiriin kuuluvat laitteistot, prosessikontrollilaitteistot sekä erilaiset valmiit yksikköprosessilaitteistot. Näitä laitteistoja yritys markkinoi UOP-nimikkeellä. Työssä käsiteltävän laitteiston tarkka kaupp nimi on ”*Armfield UOP 15A Fixed Bed Adsorption Unit*”.

4.2 UOP 15A -kiintokerrosadsorptiokolonne

UOP 15 Fixed Bed Adsorption Unit on vaipallinen kiintokerrosadsorptiokolonne, jossa käytetään granuloitua Norit RB2 -aktiivihiiltä erottelemaan yhdistetystä heliumhiilidioksidi-kaasufaasista hiilidioksidi. Helium toimii inerttinä eli reagoimattomana kantokaasuna, jolla aktiivihiili myös reaktivoidaan adsorptioprosessin päätyttyä. Yksikköön itsessään kuuluu muovista tehty alusta jolle on asetettu vaipallinen kolonne.

Lisäksi laitteen osia ovat lämminvesikierron osat (pumppu, paisunta/täyttösäiliö, 250W lämmitin sekä letkut liitännöineen), kaasun syöttöön, paineeseen ja ohjaamiseen tarkoitetut venttiilit, infrapunadetektori jolla havaitaan ulostulevan kaasun hiilidioksidipitoisuus, PID-ohjausyksikkö lämpötilansäätöä varten, kolme virtausmittaria kaasuille, seitsemän termoelementtiä lämpötilatarkkailua varten sekä USB – ulostulo tietokoneavusteista datankeruuta varten.

Opiskelijan määritellyt tehtävät ja tavoitteet työssä ovat: suorittaa onnistunut ajo UOP 15 -kolonnilla käyttäen annettuja ajoparametreja sekä työssä käytettävää ajo-ohjetta, oppia adsorptio- ja desorptioilmiön ja kyseisten yksikköprosessien periaatteellinen käyttö ja sovellukset kemianteollisuudessa, saada tietokoneavusteisesti laitteen lämpötilahistoria sekä ulostulevan kaasun hiilidioksidikonsentraatio ajan funktiona, määrittää adsorptio- ja desorptioprosessien alku- ja päättymispisteet sekä annettujen kaavojen avulla käsitellä ulossaatu data haluttuun muotoon työkohtaisesti.

Ajoparametreinä voidaan määrittellä tapauskohtaisesti:

- hiilidioksidin virtausnopeus
- heliumin virtausnopeus
- kolonnin lämpötila ajon aikana.

Yleisesti suositellut ajoarvot vakio-olosuhteissa ovat seuraavat:

- heliumin virtausnopeus: 3 SLPM
- hiilidioksidin virtausnopeus: 0,15 SLPM (5 % seossuhde suositeltava)
- kolonnin lämpötila: 35 °C
- paine: 1,2 bar (0,2 bar ylipainetta)

Laitteen minimi- ja maksimiarvot ajoille ovat:

- Heliumin virtausnopeus: 0,1 ... 5 SLPM
- Hiilidioksidin virtausnopeus: 0,05 ... 1 SLPM
- Kolonnin lämpötila: maksimissaan 55 °C, minimilämpötilaa ei annettu
- Maksimipaine: 1,37 Bar (0,37 Bar ylipainetta)

Siten voidaan huomata, että opiskelijoille annettavia erilaisia ajovaihtoehtoja on useita. Jos työssä halutaan suorittaa teoreettisen Langmuir – Freundlichin kaavan avulla laskettava aktiivihiihen adsorptiokyky eri hiilidioksidin osapaineissa sekä tämän vertailu teoreettisiin tuloksiin, on koesarja suoritettava isotermisesti kuten myöhemmin kokeiden tulosten käsittelyssä todettiin.

On kuitenkin muistettava, että adsorptioreaktion suurin osavaikuttaja on lämpötila, jossa adsorptio tapahtuu – mitä korkeampi lämpötila, sitä pienempi adsorboituneen hiilidioksidin määrä. Adsorptio itsessään on eksoterminen eli lämpöä vapauttava reaktio joten matalammat lämpötilat sopivat reaktiolle parhaiten. Toinen vaikuttava tekijä on hiilidioksidin osapaine – mitä suurempi osapaine, sitä suurempi adsorboitumiskyky.

4.3 Laitteen turvallinen käyttö

Laitteen käytössä on otettava huomioon hiilidioksidin ja heliumin vaatimat turvallisuusaspektit. Vaikka laitteen kaikki riskit onkin minimoitu, niin käyttäjäkohtaiset virheet ovat aina mahdollisia niin selkeän virheellisen käytön kuin huolimattomuuden johdosta. Sekä hiilidioksidi että helium ovat elimistölle vaarallisia kaasuja suurissa pitoisuuksissa ja aiheuttavat suurina pitoisuuksina hypoksiaa ja anoksiaa eli elimistön happivajasta tai täydellistä hapenpuutetta. Vaikka elimistö osaa luonnostaan poistaa sekä heliumin että hiilidioksidin verenkierrosta hapen avulla, erityisen vaaralliseksi tilanne tulee, jos hengitysilmassa on happea alle 21 tilavuusprosenttia ja muita yhdisteitä huomattavasti enemmän. Siksi on suositeltavaa että ilman hiilidioksidikonsentraatiota seurataan erillisellä hiilidioksidimittarilla tai että koe suoritetaan hyvin ilmastoidussa työtilassa.

Sähköiskun riski on minimoitu 30 mA vikavirtasuojakytkimellä jonka toiminta on testattava vähintään kerran kuukaudessa. Kytkin testataan painamalla TEST-painiketta laitteen takaosassa virransyötössä. Painiketta painettaessa vikavirtasuojan pitäisi lauaeta sekä virtojen katketa pääkonsolissa – jos näin ei kuitenkaan tapahdu, laitteen käyttö on välittömästi keskeytettävä ja laite tulisi asettaa käyttökieltoon, kunnes asiantunteva ja valtuutettu sähköasentaja on korjannut vian.

Vedellä toimivan lämmitysjärjestelmän riskeinä on bakteeriston, mm. Legionella pneumophila -kasvustot pitkään käyttämättöminä seisovissa vesissä. Erityisesti legionellakasvusto kasvaa hyvin ruosteisissa, kalkkipitoisissa tai leväpitoisissa epäpuhtauksissa, kun lämpötila on 20 ja 45 asteen välillä. Tärkeätä on huomioida että lämminvesikierron vesi on vaihdettava viikoittain ja laitteessa tulisi käyttää vain tislattua vettä muiden kertymien ehkäisemiseksi. Myös jos laite on pitkään käyttämättömänä, tulisi viimeisen ryhmän tyhjentää laite käytön päätteeksi. Samoin levä, kalkki, ruoste sekä muista kontaminaateista laitteen vesikierrossa pitäisi

välittömästi ilmoittaa työn valvojalle. Tarvittaessa laitteisto on puhdistettava tai vesi desinfiointava.

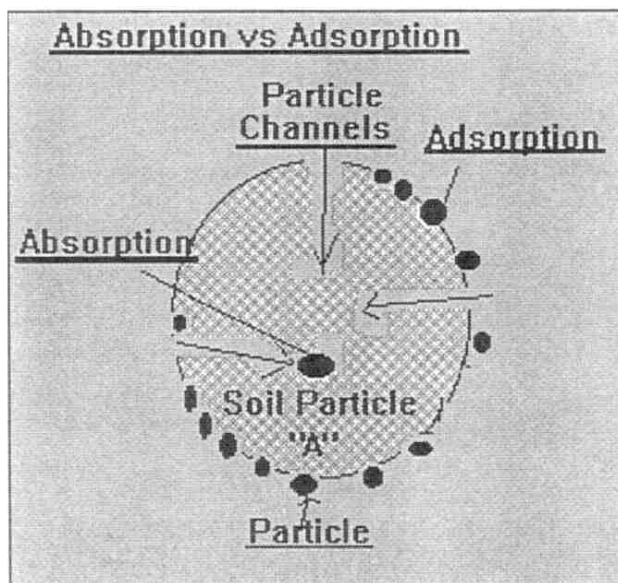
Laitteen käyttö tulee suorittaa nämä olevat turvallisuusaspektit silmällä pitäen sekä opiskelijoille erikseen tehtyä ajo-ohjetta noudattamalla. Opiskelijoiden tulee lukea ennen laitteen käyttöä heliumin ja hiilidioksidin käyttöturvallisuustiedotteet tai niiden lyhennelmät.

5 Käyttöohjeen suomennos

Tässä yhteydessä esitellään laitteen mukana tullut käyttöohje, joka on käännetty englannista suomeksi. Käyttöohje on käännetty niin, että siinä olevien kaavojen, kuvioiden ja taulukoiden numerointi on vastaava kuin alkuperäisessä käyttöohjeessa. Käyttöohjeessa on käytetty myös numeroimattomia kaavoja ja kuvioita, jotka on jätetty alkuperäiseen muotoonsa. Koska käyttöohje on käännetty suoraan ”Armfield Limited – Operation instructions and experiments, UOP15 Fixed bed adsorption unit” -oppaasta, ei yksittäisiä lähdeviittauksia ole mainittu käänöksessä.

5.1 Esipuhe

Laite on suunniteltu esittelemään kaasusorption perusteita käyttäen hyväksi kiintokerrosadsorptiokolonna. Adsorptio on fysikaalinen prosessi, jossa kiinteän aineen ja kontaminaatin välillä on vuorovaikutus. Tämä vuorovaikutus sitoo kontaminaatin kiinteän aineen pintaan, kun lähes vastaavassa absorptiossa kontaminaatti imeytyy itse kiinteän aineen sisälle.



Kuvio 1: Absorptio ja adsorptio

Kiintokerrosadsorptio esiintyy prosessina hyvin usein kemia- ja prosessiteollisuuden käytössä. Sen sovelluksia ovat mm. ilmanpuhdistus, nesteen poisto kaasusta, liuottimien ja hiilivetyjen talteenotto sekä vedenpuhdistus ja erilaiset alakohtaiset sovellukset.

Kiintokerrosadsorptio käyttää kiinteätä massaa kolonnin sisällä, mikä erottelee yhden tai useamman komponentin kolonnin läpi johdettavasta kaasu- tai nestevirtauksesta. Kyseisessä Armfield UOP15 -kolonnissa erotellaan granuloidun aktiivihiilen avulla hiilidioksidi ja heliumkaasu toisistaan. Kolonnin aktiivihiili on granulaatteina eli tiettyyn muotoon puristettuina olevia aktiivihiilirakeita koska siten sen huokoisuus on suurempi ja täten sen kyky erotella hiilidioksidia heliumista on parempi.

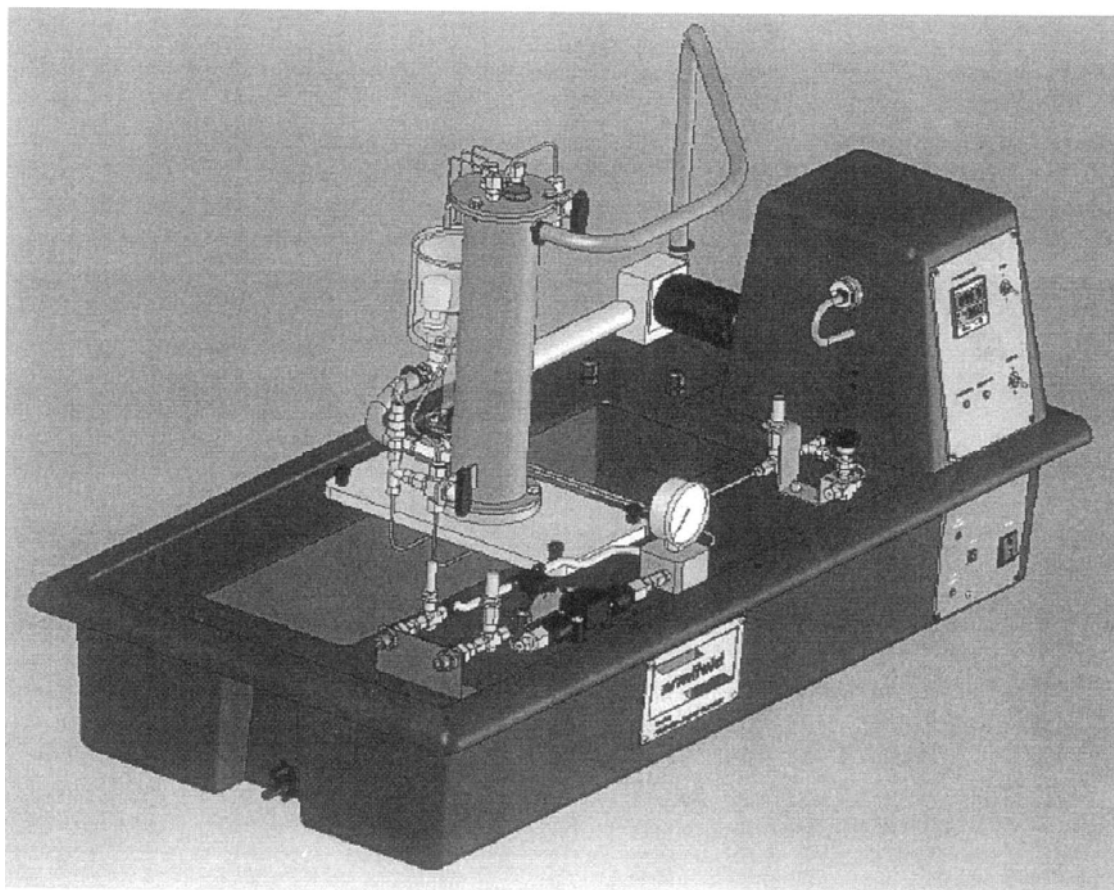
Granuloitu aktiivihiili, joka tunnetaan myös lyhenteellä GAC, toimii parhaiten, kun se on kuiva ja vapaa muista kaasuista ja tarvittaessa reaktivoitu ennen ajoja tai ajojen välissä. Ajossa helium toimii inerttinä, reagoimattomana kantokaasuna, sillä se ei reagoi mitenkään aktiivihiilen kanssa ja täten ainoastaan hiilidioksidi adsorboituu.

Hiilidioksidi/heliumseos ohjataan kolonniin ns. ideaalisessa tulppavirtauksessa – tämä tarkoittaa tilannetta, jossa jokainen atomi viipyy prosessissa yhtä pitkän aikaa eikä pääsuuntaista sekoittumista tapahdu. Hiilidioksidin adsorboitumiskyky riippuu hiilidioksidin konsentraatiosta syötössä, sen osittaispaineesta ja kolonnin lämpötilasta.

Adsorboituneen hiilidioksidin määrä lisääntyy hiilidioksidin osapaineen kasvaessa, mutta vastaavasti vähentyy lämpötilan noustessa. Ideaalitapauksessa aktiivihiili lähimpänä syöttöä on ensimmäisenä kosketuksessa hiilidioksidin kanssa ja kemiallisesti tasapainottuu hiilidioksidin osapaineen kanssa. Täten lähimpänä syöttöä oleva

aktiivihiili adsorboi ensinnä hiilidioksidin syötöstä. Reaalitapauksessa täydellistä isotermistä käyttäytymistä on mahdollista saavuttaa vain, jos syötteen pitoisuus on hyvin pieni eli periaatteessa ppm (parts per million) pitoisuusluokkaa.

Adsorptiokolonni on vaipallinen lämpötilaolosuhteiden säätämiseksi. Vaipassa virtaavan veden lämpötilaa voidaan säädellä myös optimiarvojen tai opiskelijalle työssä annettujen adsorptiolle epäedullisempien arvojen välillä. Lämpötilaa tarkkaillaan seitsemästä eri mittauspisteestä, joista kuusi anturia sijaitsee kolonnin sisällä eri korkeuksilla ja yksi anturi vesikierrossa. UOP15 tunnistaa kolonnin ulostulossa olevan hiilidioksidin infrapunadetektorin avulla kvantitatiivisesti. Kyseinen IR – detektori perustuu hiilidioksidin infrapunasäteilyn absorptioon. Tapahtuma on toiminnaltansa hyvin lähellä spektrofotometrin toimintaa. Datankeruu niin lämpötilaolosuhteista kuin ulostulleen hiilidioksidin pitoisuudesta suoritetaan laitteen mukana tulleella UOP15-ohjelmistolla tietokonepohjaisesti.



Kuvio 2: Kiintokerrosadsorptiokolonni

Päämäärällinen tavoite adsorptiokolonnilla ajettavissa kokeissa on saada käsitys adsorption yleisluontoisista periaatteista ja analysoida adsorption toimintaa sekä adsorption vastakohtaa desorptiota laitteiden antaman datan avulla. Kokeessa hiilidioksidi erotellaan heliumista käyttäen Norit RB2 -granuloitua aktiivihiiltä. Adsorption tasapaino ja kapasiteetti aktiivihiilelle määritellään tässä ohjeessa ja niitä käytetään kokeellisen osuuden tuloksien laskemiseen.

6. Laitteen ja sen osien kuvaus

UOP 15 on pöytätason päälle sijoitettava yksikkö jossa on tyhjiömuovattu muovialusta, (Kuvio 2) jonka päälle kolonni ja lisälaitteet ovat sijoitettu. Kiintokerroskolonni on sijoitettu keskelle alustaa tuettuna vesipohjasäiliön päälle. Laitteen oikeassa reunassa on kuumavesikiertoon liittyvät osat (pumppu, lämmitin, vesisäiliö) ja oikealla edessä lämpötilansäädin yksikkö anturituloineen ja säätökonsoleineen, pääkytkin sekä USB-liitäntä tietokoneeseen kytkettäväksi. Kaasun sisääntuloliitännät on sijoitettu vasemmalle laitteen etureunaan. Kaasukytkenät laitteeseen ovat standardinmukaisia ja sopivat normaaleihin painekaasupulloihin. Laitteessa on vakiona kaikki tarvittavat sensorit, johdot ja liitäntäkappaleet.

Yksikkö koostuu seuraavista osista:

- FBA yksikkö (Fixed Bed Adsorption Column, kiinteäkerroskolonni)
- konsoli lämpötilansäätöyksiköllä
- IR -sensori
- massavirtausmittarit
- kuumavesikierron osat.

6.1 Virtauksen kuvaukset

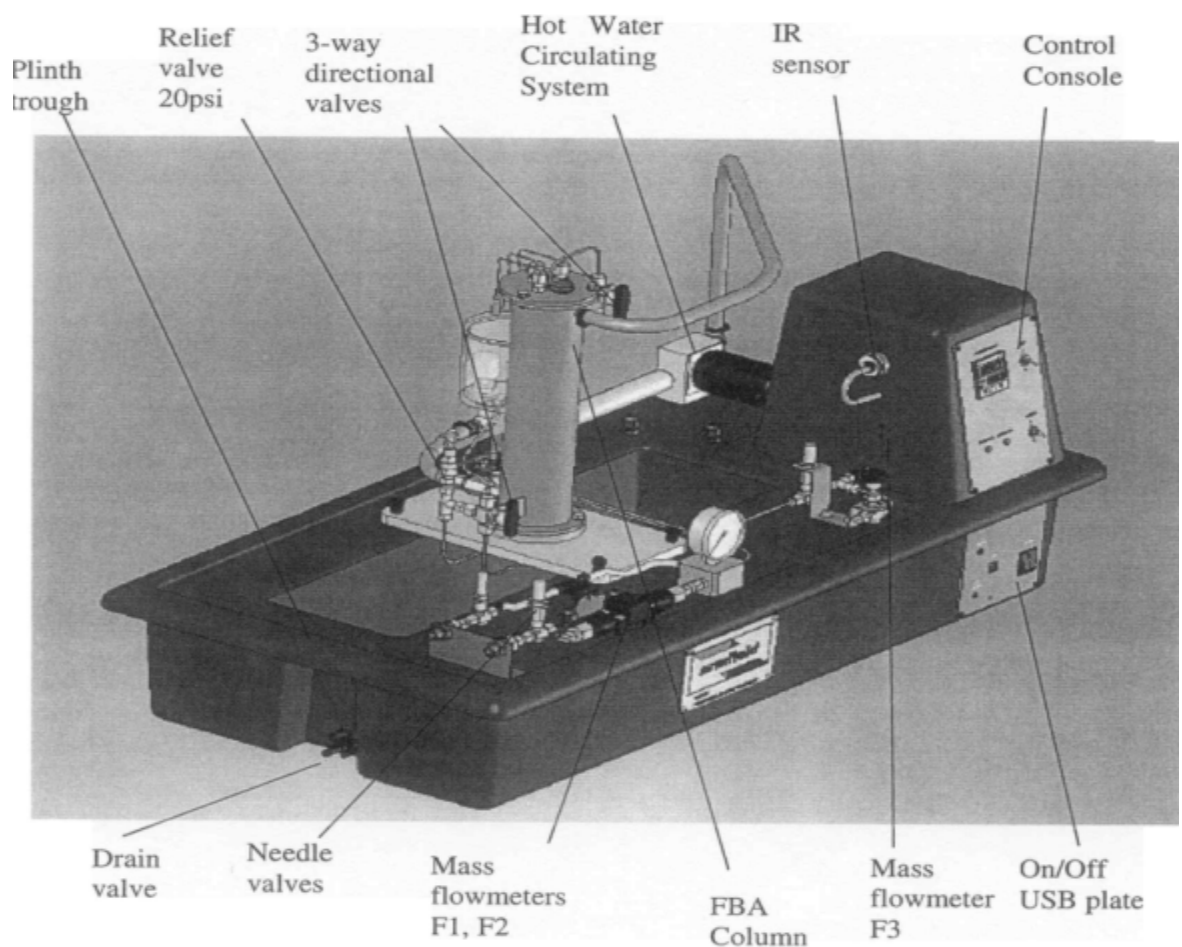
Kaasuseos syötetään painesäiliöistä kolonniin seuraavien vaiheiden kautta. Kaksi massavirtausmittaria on asennettu, yksi heliumille ja yksi hiilidioksidille. Nämä mittarit on kalibroitu mittaamaan tarkat syöttövirtaamat yksikössä SLPM (Standard Litres Per Minute). Virtausmääriä säädellään kahdella erillisellä virtausventtiilillä. Olemassa oleva CO₂-konsentraatio kolonnin ulostulossa mitataan IR-sensorin avulla. Osa

kaasuseoksesta päästetään ympäristöön ennen IR-mittauspistettä (kvantitatiivisessa analyysissä koko kaasua ei tarvita, vain osuus siitä, jossa hiilidioksidin määrä pysyy samana).

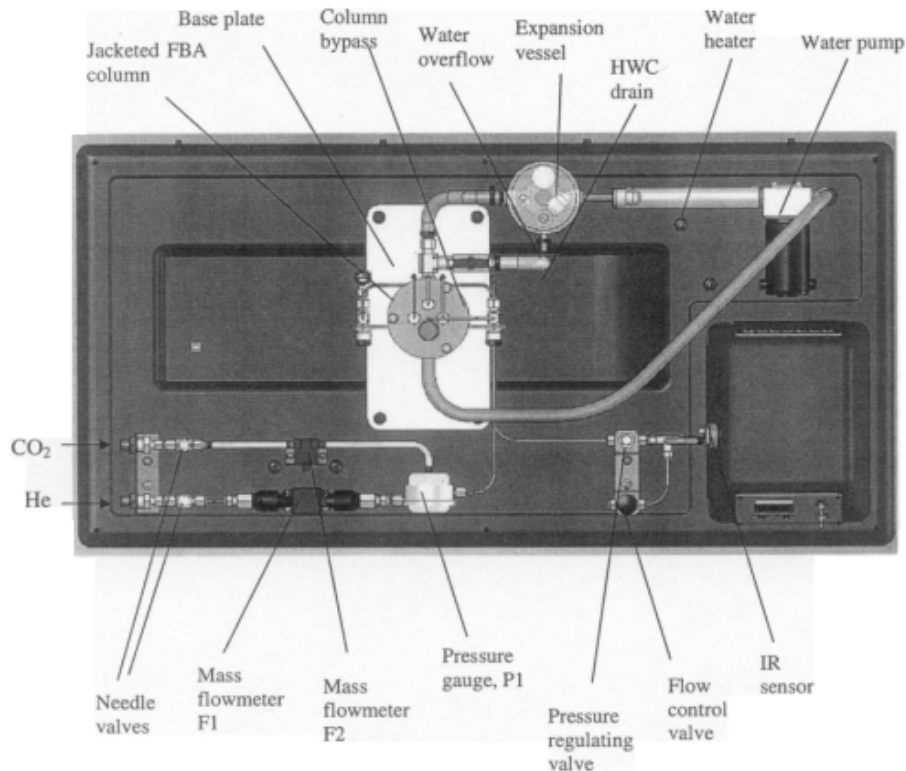
On suositeltavaa että yhdistetty hiilidioksidi/heliumvirtaama on 0...5 SLPM ja niin että 5 % syötöstä on hiilidioksidia parhaan tuloksen saamiseksi.

Kolonnin ohivirtaamaa (eng. by-pass) säädellään kahdella venttiilillä kalibrointitarkoituksia varten. By-pass sisältää kaksi kolmiasentoista venttiiliä jotka on laitteessa numeroitu V3 ja V4. Näillä venttiileillä kaasu ohjataan kolonnin sisäpuolelle tai ohittamaan kolonnin esim. virtausnopeuksien säätöä ja IR-kalibrointia varten. Neulaventtiiliä V5 kolonnin ulostulossa käytetään säätämään laitteen sisäistä painetta. Paine on mitattu ja ilmoitettu analogisesti painemittarissa P1.

Koe voidaan suorittaa tapauskohtaisilla lämpötiloilla, joten säätämistä varten FBA-kolonnissa on lämpötilaohjattu kuumavesikierto. Veden lämpötilaa säädellään komentoyksikön (PID) kautta.



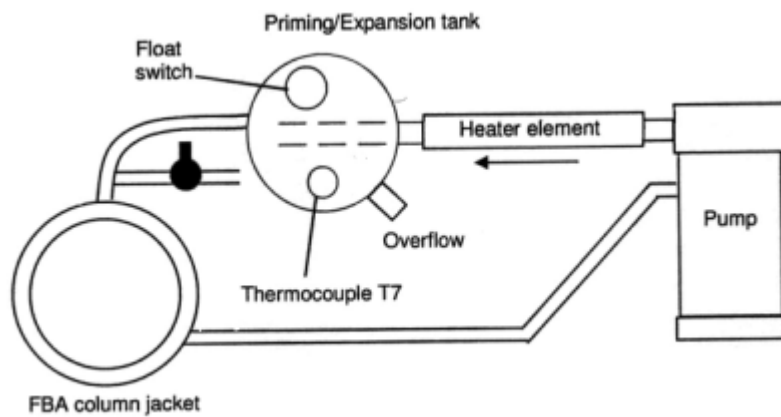
Kuvio 3: Kiintokerrosadsorptiokolonna sivusta



Kuvio 4: Kiintokerrosadsorptiokolonne ylhäältä

6.2 Kuumavesikiertojärjestelmä

Kuumavesikierron osat ovat sijoitettu muovitason oikealle yläreunalle konsoliyksikön taakse. Laitteisto koostuu lämmityselementistä, hammasrataspumpusta ja vesisäiliöstä. Vesi lisätään laitteistoon vesisäiliön kautta ja vesisäiliö toimii myös kuivan laitteiston ilmauksessa sekä laitteiston ylitäyttö- ja ylivuotosuojana. Liitännät kolonniin on tehty taipuisalla silikoniletkulla. Maksimi toimintalämpötila FBA-kolonnille on 55 °C, joka on myös veden maksimi säätöarvo. Vettä lämmitetään ja pumpataan kolonnin läpi, jolloin kolonnin lämpötila nousee hitaasti haluttuun lämpötilaan, samalla kun konsoli ja ohjausyksikkö tarkkailevat lämpötilaa ja pitävät lämpötilan halutussa arvossa.



Kuvio 5: Kuumavesikierto

6.3 IR-Detektor

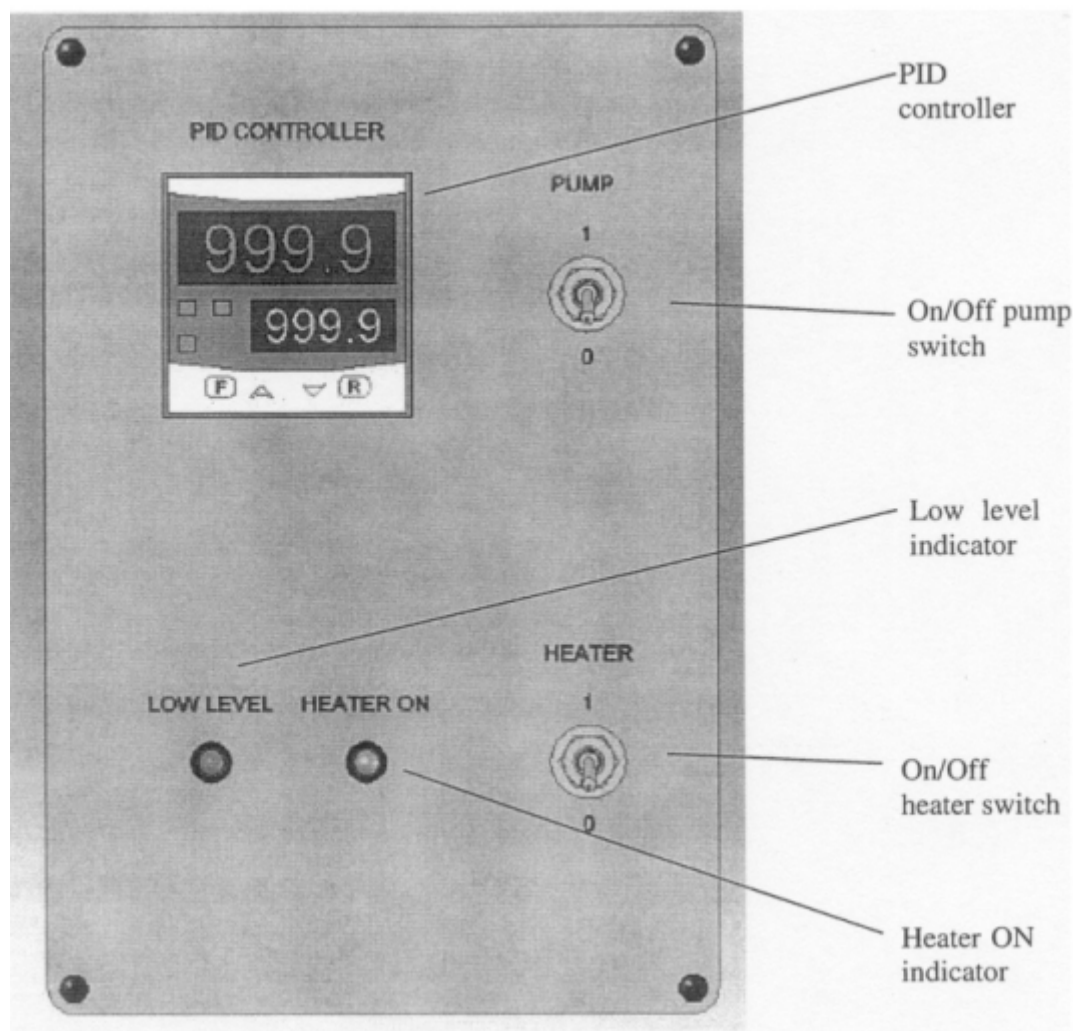
Infrapunadetektor havaitsee kolonnista poistuvan hiilidioksidipitoisuuden. IR-anturi on asennettu ohjauskonsolin vasempaan seinään kiinteästi ja kaasu johdetaan anturille kolonnin ja venttiilien V5 ja V6 läpi PVC-letkun avulla. Anturin data on luettavissa laitteen mukana toimitettavalla ohjelmistolla. Ohjelma ilmoittaa hiilidioksidipitoisuuden prosentteina poistuvasta kaasusta maksimiarvon ollessa 5 tilavuusprosenttia.

6.4 Kaasun virtausmäärän säätely

Kaasuvirtaamien säätämiseksi laitteessa on kaksi neulaventtiiliä, V1 heliumille ja V2 hiilidioksidille, joilla molempien kaasujen virtaama saadaan säädeltyä toisesta kaasusta riippumatta. Kaasujen virtaama mitataan kahdella massavirtausmittarilla, F1 ja F2, joista heliumin F1 mittausraja-arvot ovat 0...5 SLPM (Standard Liters Per Minute) ja hiilidioksidin F2 arvot ovat välillä 0...1 SLPM. Kolmas massavirtausmittari F3 sijaitsee konsolin sisällä. Se osoittaa IR-detektorille menevää kokonaisvirtaa. F3 saa olla välillä 0...1 SLPM. Kaikkia kaasuvirtaamia voidaan tarkkailla ja tallentaa mukana tulevan ohjelmiston avulla.

6.5 Ohjauskonsoli

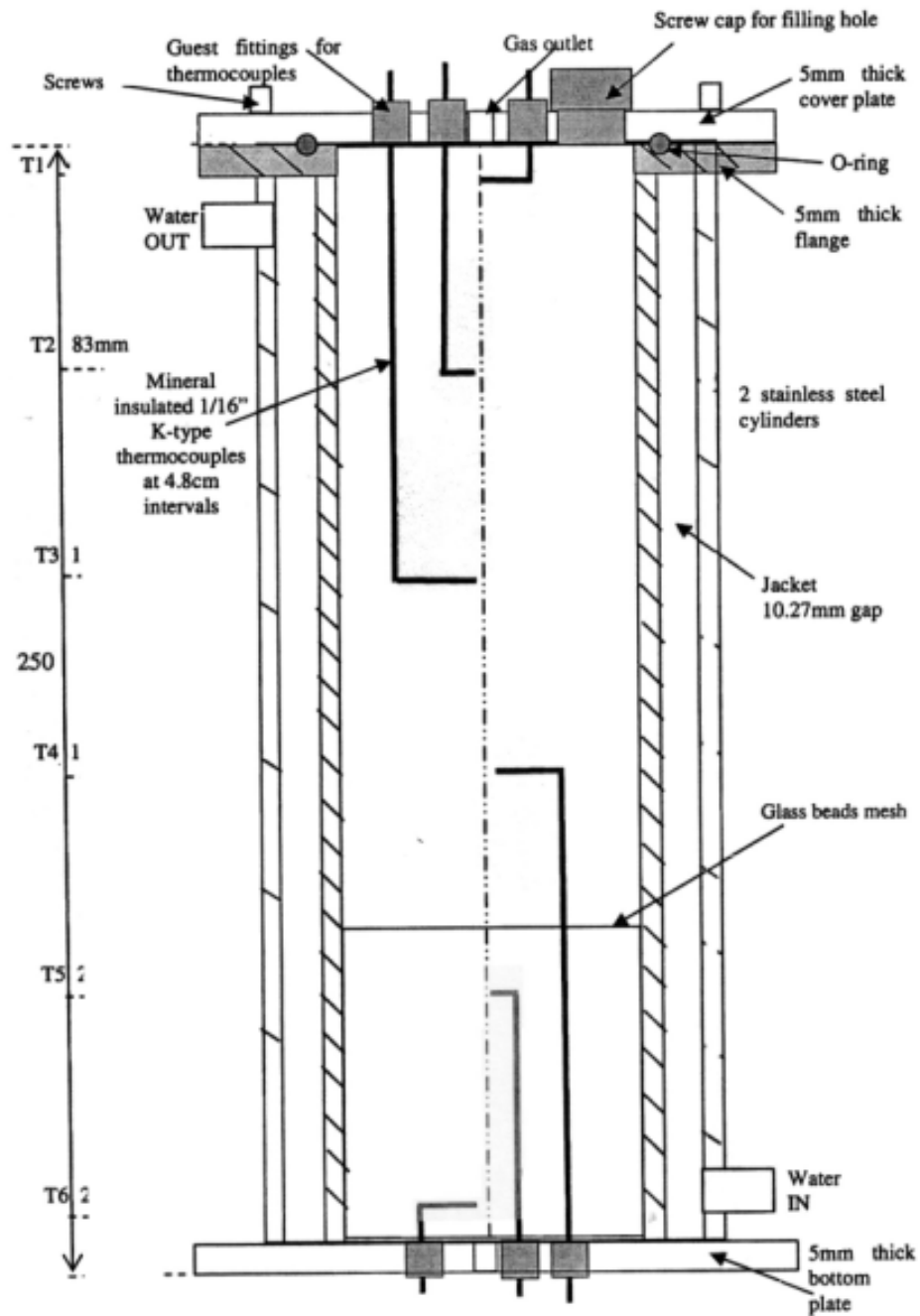
Ohjauskonsoliin on asennettu lämminvesikierron pumpun ja lämmittimen On/Off -kytkimet, PID - säädin (Proportional-integral-derivative, yleisin mittaus- ja säätötekniikassa käytetty säädin), varoitusvalo vedelle, joka ilmoittaa jos liian vähän vettä on kierrossa, sekä lämmittimen merkkivalo, joka syttyy kun lämmitin on toiminnassa. PID – säätimen mukana on myös näyttö, jossa ylempänä arvona näytetään jatkuvasti T7, eli kierrossa olevan veden lämpötila sekä alempana haluttu lämpötila. PID – säätimen kautta voidaan säätää kahta arvoa: Painamalla kerran F-näppäintä näkyy veden haluttu lämpötila-arvo jota voidaan säätää (eng. Set point) sekä toisen kerran painamalla näkyy ”limit set point” -arvo, joka on oletuksena 4.0. Laitteen alareunassa ovat myös USB-liitäntä sekä päävirtakytkin.



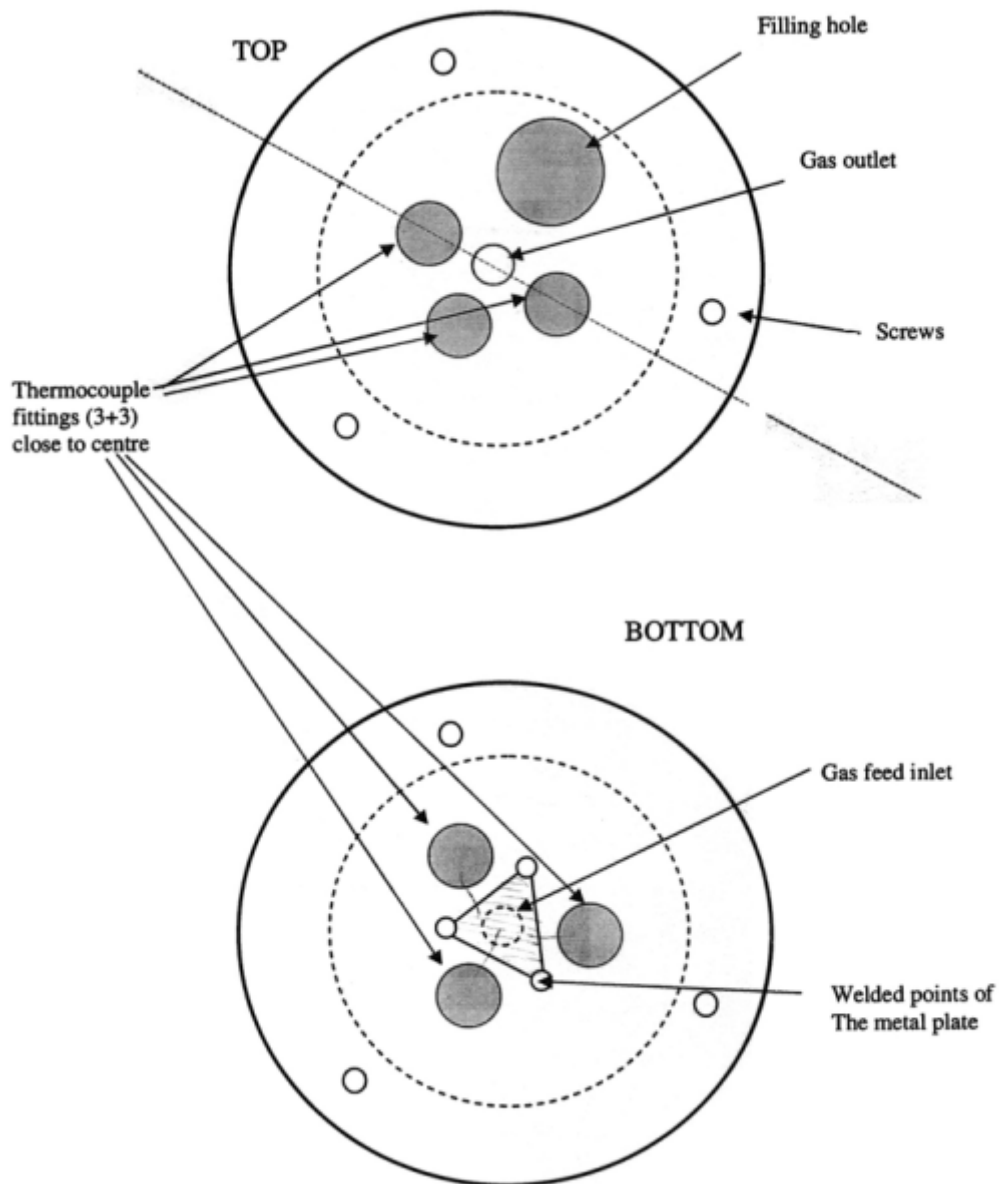
Kuvio 6: Ohjauskonsoli

6.6 Kiintokerroskolonni

Kiintokerroskolonni on 250 mm korkea, ruostumattomasta teräksestä valmistettu vaipallinen kolonni. Kolonnin maksimipaine ajossa on 20 psi eli noin 1.37 bar. Kolonnia suojaa ylipaineelta varoventtiili, joka on sijoitettuna kolonnin syöttöön. Kolonnin yläosassa on laippa, paksuudeltaan n. 5 mm johon erillinen kolonnin kansi on kiinnitetty. Kolonnin päädyssä on kierteillä oleva korkki joka mahdollistaa kolonnin täyttämisen granuloidulla Norit RB2 aktiivihieillä. Kolonnin pohjassa on noin 5mm kerrospaksuudelta lasihelmiä syötettävän kaasun tasaisen jakautumisen varmistamiseksi sekä lämpötilan tasapainottamiseksi. Lasihelmet ovat n. 2mm halkaisijaltaan ja koko kolonnin pohjahalkaisija on 50 mm. Lasihelmien lisäksi pohjalla on myös kolmionmuotoinen metallilevy, joka myös auttaa kaasun tasaisessa jakautumisessa. Kolonnin sisäosat on esitelty kuviossa 7.



Kuvio 7: Kiintokerroskolonnin rakenne

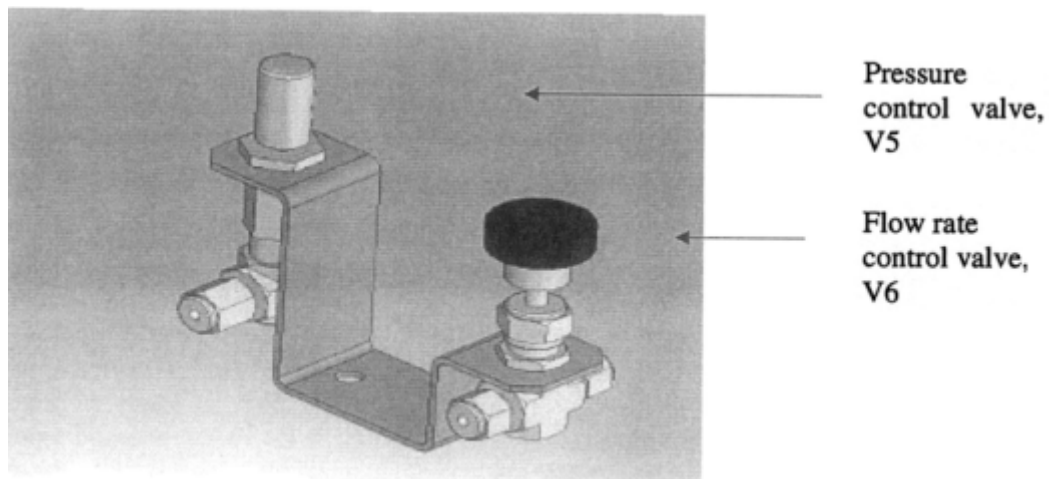


Kuvio 8: Kolonnin ylä- ja alasuojalevyt

Kuusi lämpötilasensoria, T1-T6, on sijoitettu kolonnin sisälle adsorptiolämpötilan mittausta varten. Kyseiset anturit ovat K-tyyppin mukaisia mineraalieristettyjä termoelementtejä. Kolme elementeistä on viety kolonniin yläkannen läpi ja kolme alakannen läpi, kuten kuvassa 8 on esitetty. Lämpötilasensori T7 sijaitsee paisuntasäiliössä kuumavesikierron yhteydessä ja sitä käytetään mittamaan ja säätämään kuumavesikierron veden lämpötilaa PID-säätimen kanssa. Kaikkien lämpöelementtien T1-T7 data on kerättävissä ajon aikana mukana tulleella ohjelmistolla.

Molemmat kaasut, helium ja hiilidioksidi, syötetään kaasupulloista laitteeseen kahden massavirtausmittarin F1 ja F2 sekä T-kappaleen läpi. T-kappaleessa kaasut yhdistyvät josta ne johdetaan kolonniin. Painemittari P1 osoittaa järjestelmän paineen, jota voidaan säätää paineensäätöventtiilillä V5 kolonnin ulostulossa (toiminta esitetty kuvassa 9). Kuten aikaisemmin mainittu, kolonnin suojaa ylipaineelta varoventtiili V7, joka on sijoitettu syötön yhteyteen.

Kolonnin by-pass on tarkoitettu systeemin kalibroimista sekä ajon aikana tapahtuvaa toimenpidettä varten, jossa kaasut yhdistetään ja virtaukset säädetään kohdalleen ennen kuin kaasu johdetaan kolonniin. Tällä toimenpiteellä estetään aktiivihiihen ennenaikainen kontaminoituminen hiilidioksidilla. Käyttämällä molempia kolmeasentoisia venttiilejä V3 ja V4 yhtä aikaa voidaan kaasun virtaus valita kolonnin ja ohivirtausputkiston välillä. Suurin osa kolonnista ulostulevasta kaasusta päästetään huoneilmaan ennen IR – sensoria ja ainoastaan tietty osa (0...1 SLPM) johdetaan IR-sensorin läpi. IR-sensori toimii luotettavasti 5 % hiilidioksidipitoisuuksille asti. Tarkin mittausalue on kaasun virtaaman ollessa 0,5...1 SLPM välillä. Tämä virtaama mitataan kolmannella massavirtausmittarilla F3 ja sitä voidaan säätää neulaventtiilillä V6, joka on sijoitettuna ennen IR – sensoria.



Kuvio 9: Paine- ja virtausventtiilit

7 Asennus

7.1 Verkkovirtaliitännät

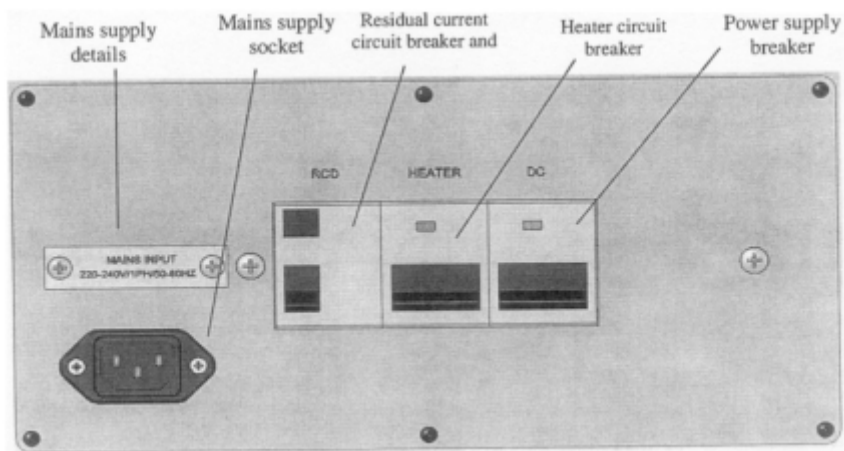
Tarkista että laitteeseen merkityt arvot vastaavat verkkovirran arvoja ennen kytkentöjen tekemistä. Huomioitavaa on, että laitteen tulee olla maadoitettu ja että johdonsuojakatkaisijat (ns. automaattisulakkeet) ovat ala-asennossa eli pois päältä. Verkkovirtaliitäntä sijaitsee laitteen takaosassa. Taulukossa 1 on esitelty eri versioiden tiedot ja kuvassa 10 on verkkovirtaliitännät ja automaattisulakkeet.

Taulukko 1: Verkkovirtaliitännät

	UOP15-A	UOP15-B	UOP15-G
Voltage (V AC)	220-240	120	220
Frequency (Hz)	50	60	60
Fuse Rating (A)	10	15	10

Kaikille eri versioille kytkennät tehdään alla olevien sääntöjen mukaan:

- Vihreä/Keltainen = Maa
- Ruskea = Vaihe
- Sininen = Neutraali

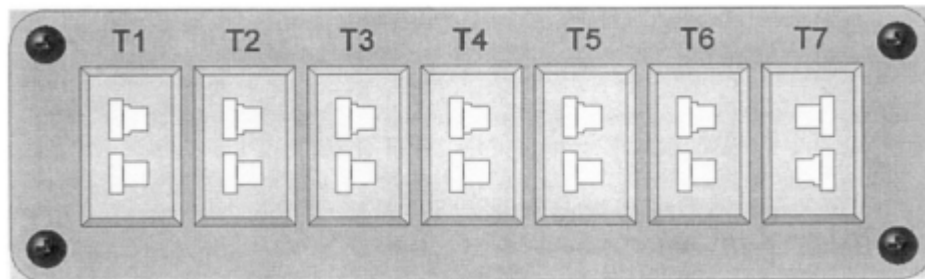


Kuvio 10: Verkkovirtaliitäntä laitteen takaosassa

7.2 Elektroniikkakomponenttien liitännät

Lämpötila-anturit

Laitteessa on seitsemän lämpötilasensoria, joista T1...T6 on asennettuna kolonnin sisälle ja T7 lämminvesikierron paisuntasäiliöön. Sensorit liitetään jokainen omaan kantaansa konsolin takaosaan laitteen mukana toimitetulla kaapeloinnilla. Liitännät on tarkistettava asennusvaiheessa erittäin huolellisesti, jotta estettäisiin väärän anturin kytkeminen väärään porttiin. Kaikki termoelementit, niiden johdotukset ja portit konsolin takana on merkitty selkeästi T1...T7 välillä.



Kuvio 11: Termoelementtien liitännät

7.3 Muut kytkennät

Paineenalaiset kaasusäiliöt

Kaasuliitäntöjen kytkemiseksi kaasupaineastioista laitteeseen on kaasupulloissa käytettävä paineensäätimiä jotka ovat CGA (Compressed Gas Association) hyväksytyjä, seuraavan ohjeen mukaan:

Hiilidioksidi (CO₂), harmaa säiliö, liitäntä RU1

Helium (He), ruskea säiliö, liitäntä RU3

Paineensäätimen on oltava kaksiasteinen säädin, jossa on oltava sekä paineen että virtaaman säätimet. Laitteen ostajan on hankittava itse hiilidioksidi- ja heliumpullot sekä hoidettava kaasujen täyttö ja pullojen vaihto tarpeen mukaan. Kaksiasteinen paineensäädin pitäisi myös varustaa virtauksensäätöventtiilillä, joka erottelee

paineensäätimen ja kaasupullon muusta laitteistosta. Paineensäätimet liitetään metallisiin syöttöletkuihin, joiden toinen pää liitetään asianmukaisille paikoille UOP15 FBA-kolonnin sisääntuloihin.

Veden poistaminen laitteistosta

Laitteistossa on yksi poistoventtiili vedelle, joka on asennettuna muovialustan vasempaan laitaan kaukalon pohjalle. Tätä venttiiliä ei käytetä normaalikäytössä, sillä ainoastaan tyhjennetään kaukalo kuumavesikierron vedestä. Vesi päästetään kaukaloon kahdella tapaa: Laitteen normaalin tyhjennyksen kautta tyhjennysventtiilistä kolonnin takaosasta tai mikäli kuumavesikiertoa ylitätetään, ylivuotoletku ohjaa ylimääräisen veden paisuntasäiliöstä silikoniletkun läpi kaukaloon. Silikoniletkujen pikaliitännät sekä niiden irrottaminen käsitellään erikseen kappaleessa 10.6.

7.4 Datankeruu ja ohjelmisto

USB-kaapelille on liitäntä konsolin oikeassa alakulmassa päävirtakytkimen vieressä. Nämä on esitetty kuviossa 13. USB portin kautta kaikkien antureiden data siirretään tietokoneelle Armfield IFD5 -ohjelmiston käsiteltäväksi. Asiakkaan on hankittava tietokone joka sisältää yhden vapaan USB-portin sekä Windows 98 /XP -käyttöjärjestelmän.

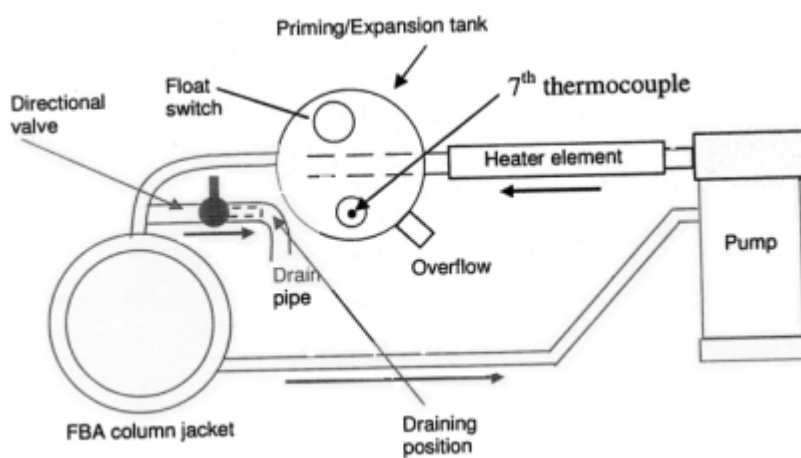
7.5 Kuumavesikierron täyttö ja ilmaus

Tarkista ennen käyttöä, että kaikki liitännät kuumavesikierrossa on tehty, kuten kuvassa 12 on opastettu. Tarkista, että tyhjennysventtiili on kiinni ja että ylivuotosäiliön letku on johdettu tyhjennysastiaan tai tyhjennysaltaaseen hyvin. Avaa vesisäiliön kansi ja täytä ylärajaan eli ylivuotoletkun lähtöön asti vedellä – huomioi, että käytät ainoastaan tislattua tai ionivaihdettua vettä sekä lue varoitukset vesikierron osalta. Käynnistä pumppu (katso kuvio 6) ja tarkkaile vedenpintaa sekä nesteen virtausta putkistossa sekä tarkkaile järjestelmää vuotojen osalta. Vedenpinnan laskiessa täytä säiliöstä vesikiertoon mennyt vesi joko pumpun ollessa päällä tai sammuta pumppu ennen alarajaa, täytä se uudelleen ylärajaan ja uudelleenkäynnistä pumppu. Kun vesikierto on

tasainen ja vettä on lähes ylärajaan asti ja putkistot ovat täynnä vettä, kuumavesikierto on valmis ja ilmattu.

Tyhjennys

Tyhjentääksesi kuumavesikierron vedestä tarkista ensimmäisenä, että pumppu ja lämmitysvastus ovat poissa päältä. Käännä tyhjennysventtiiliä (katso kuvio 4) niin, että nestekierto ohjautuu kolonnin sijasta poistovesiletkuun. Osa vedestä valuu hydrostaattisen paineen avulla pois heti, mutta loput vedestä saadaan pois vasta käynnistämällä pumppu. Jos osa vedestä ei poistu kerralla, kannattaa vesisäiliön kantta avata tarvittaessa paineen tasaamiseksi, silti yleensä vesikiertoon jää hieman vettä.



Kuvio 12: Kuumavesikiertojärjestelmä

8 Käyttö

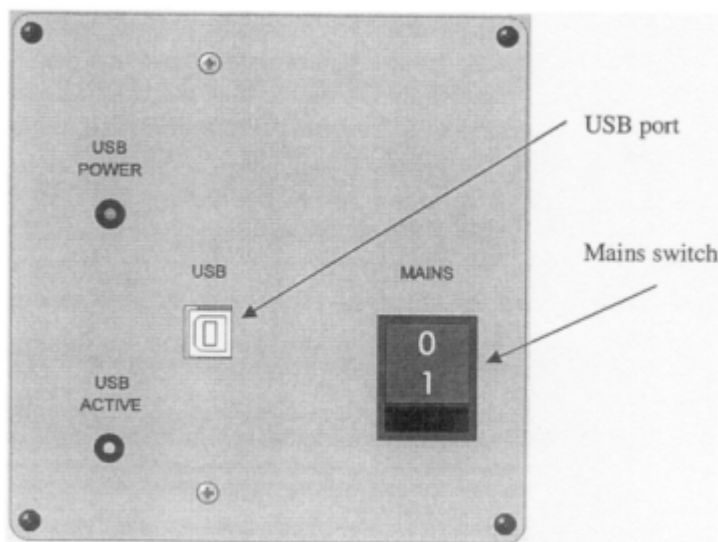
Ennen laitteen käyttöä on laitteen asennus oltava tehty mainittujen ohjeiden mukaisesti sekä turvallisuuslähdekohdat huomioon ottaen. Turvallisuuteen vaikuttavat seikat on ilmoitettu tämän käyttöohjeen ensimmäisillä sivuilla.

Tämä osio käsittelee yksityiskohtaisesti laitteen osat ja käytön vaihe vaiheelta. Täten oikean lopputuloksen aikaansaamiseksi vaiheittainen seuraaminen on välttämätöntä.

8.1 Laitteen käynnistys

Käännä laitteen takana olevat johdonsuojakatkaisijat eli automaattisulakkeet yläasentoon, jolloin ne ovat toiminnassa (katso kuvio 10) ja käännä 0/1-pääkytkin konsolin alaosassa päälle. Kun virrat on kytketty, vedenvaroitustason ja PID – säätimen valot pitäisi syttyä.

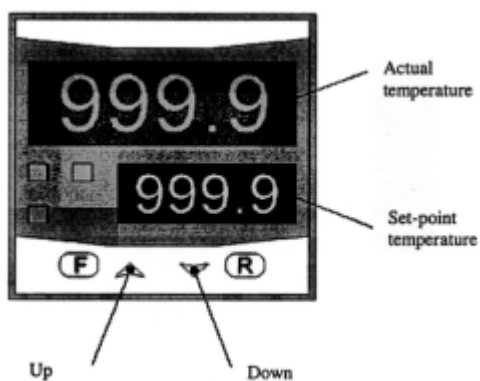
Tarkista että kaasusylinterien venttiilit ovat auki ja säädä paine niin että syöttöpaine paineentasaajissa on 2 bar hiilidioksidille ja 3 bar heliumille.



Kuvio 13: Päävirtakytkin ja USB liitäntä

8.2 Lämpötilakontrollerin käyttö

Lämpötilasäädin ilmoittaa lämpötilan celsiusasteina. Asetusarvo laitteelle säädetään painamalla kerran F-näppäintä ja säätämällä haluttu lämpötila ylös ja alas- nuolilla haluttuun arvoon.



Kuvio 14: PID – säädin ja näyttö

8.3 Kolonnin operointi

Järjestelmä sisältää kuumavesikiertojärjestelmän jossa on 250W lämmitin. Lämmittimellä saavutetaan ja ylläpidetään haluttu kolonnin käyttölämpötila. Lämmitintä ohjataan PID-säätimen kautta ja termoelementti T7 vesisäiliössä tarkkailee nykyistä lämpötilaa. Suojaavina toimenpiteinä on virrankatkaisu lämmittimelle, kun alhainen veden taso on havaittu vesikierrossa ja varoitusvalo palaa. Myös pumppu on oltava kytkettynä toimintaan ennen kuin lämmitin toimii, jolla estetään veden kiehuminen lämmityselementissä.

Kolonnia operoidaan asettamalla haluttu kolonnin lämpötila PID-säätimen kautta. Lämpötilan anturilla T7, joka myös kontrollerissa näkyy, pitäisi kohota ja lopulta saavuttaa asetuservo. Tämän jälkeen on myös tarkistettava että termoelementeistä että kolonnin lämpötila nousee (hitaammin kuin sitä ympäröivä nestekierto) haluttuun lämpötilaan termoelementeissä T1...T6. Yleisenä sääntönä voidaan pitää, että kolonnin lämpötila nousee hitaimmillaankin 15–20 minuutissa 10 °C. Ennen kaasun avaamista on myös muistettava varmistaa että V3 ja V4, molemmat kolmiasentoiset venttiilit, on asetettu by-pass asentoihin jotta kaasuvirtaus virtaa ensin kolonnin ohi kaasuvirtauksen paremman säätämisen mahdollistamiseksi. Tämän jälkeen säädä virtaus käyttämällä heliumin ja hiilidioksidin kaasuvirtauksen venttiiliä sekä paineensäätöventtiiliä V5.

8.4 Infrapunasensorin käyttö

Infrapunasensoria käytetään mittaamaan hiilidioksidipitoisuutta kolonnin ulostulossa. Sensorin lukuarvot tallennetaan tietokoneavusteisesti ja ne ovat myös nähtävissä näytöllä, joka on pienen suojalevyn alla kolonnin oikealla reunalla (Katso kuvio 18).

Ajoa aloittaessa on huomioitava että kaasujen kokonaisvirtaus IR-sensorille pysyttelee välillä 0,5...1,0 SLPM. Tämä hoidetaan virtauksensäätöventtiilillä V6.

8.5 Maksimi käyttöolosuhteet

Järjestelmän maksimipaine on rajoitettu varoventtiilin avulla noin 1,4 barin (20 PSI) kokonaispaineeseen. Optimaalinen käyttöpaine on 0,2 bar ylipainetta P1-painemittarin mukaan. Mitattavat maksimivirtaamat kaasuille on syötössä F1 5 SLPM, suositellun virtaaman ollessa 2...4 SLPM välillä. Syötöille F2 ja F3 maksimi virtaus on 1 SLPM. Suositeltavaa on että hiilidioksidin virtaama on 5 % heliumin virtaamasta. Täten suositeltavat ajoparametrit ovat:

- ylipaine 0,2...0,3 bar
- heliumin tilavuusvirta: 3,0 SLPM
- hiilidioksidin tilavuusvirta: 0,15 SLPM
- kolonnin lämpötila: 35 °C.

Maksimilämpötila kolonnille on rajoitettu 80 °C:een mutta PID-säätimelle ja kuumavesikierrolla maksimilämpötila on 55 °C.

9 Laitteelliset tiedot

9.1 Mekaaniset tiedot

1. Kiintokerrosadsorptiokolonne (250 mm operatiivinen korkeus) joka on valmistettu 316 L ruostumattomasta teräksestä. Kolonne toimii maksimissaan 1,5 barin paineessa. Katso kuva 7 kolonnin toiminnasta
2. Liitännät 6 lämpötilasensoreille, joista kolme kolonnin yläosassa ja kolme kolonnin alaosassa, kaikki eri korkeuksilla.
3. Lämminvesikiertojärjestelmä ja 250 W lämmitin. Lämpötila-anturi T7 on sijoitettu kuumavesikierrossa veden täyttö- ja paisunta-astiaan ja on linkitetty PID – kontrollerin kanssa.
4. Kaksi kolmeasentoista venttiiliä, 1/8 tuuman putkisovituksilla. V3 säätelee kaasun syöttöä kolonnin tai ohivirtausputkiston välillä, V4 säätelee kaasun vastaanottoa kolonnin tai ohivirtausputkiston välillä. Maksimivirtaama 0,15 Cv venttiilille V4.
5. Kaksi neulaventtiiliä molempien kaasujen tilavuusvirtauksien säätelemiseen;
 - a. Hiilidioksidin syöttö 1/8 tuuman letkusovituksilla, maksimivirtaama 0,004 Cv (V1)

- b. Heliumin syöttö 1/8 tuuman letkusovituksilla, maksimivirtaama 0,03 Cv (V2)
- 6. Paineensäätöventtiili kolonnin ulostulossa. Neulaventtiilissä 1/8” putkisovitukset, maksimivirtaus 0,09 Cv (V5)
- 7. Varoventtiili kolonnin syötössä, painevaroventtiili ¼ tuuman putkisovituksella, maksimipaine 20 psi (n. 1,4 bar) (V7)
- 8. Venttiili kaasuvirran säätelyyn IR – detektorille, neulaventtiili 1/8 tuuman putkisovituksella, maksimivirtaama 0,09 Cv (V6)
- 9. Ruostumattomat teräsputket (316SS), noin 2 metriä pituudeltaan
- 10. Tietokonekäyttöliittymä datankeruuseen: 7 lämpötila-arvoa, 3 virtausnopeutta jokainen omalta sensoriltaan. (Helium, hiilidioksidi, IR-detektori) ja IR-konsentraatio.

9.2 Elektroniikka

- 1. Kuusi lämpötilasensoria (T1...T6) adsorptiolämpötilan mittaamiseen kolonnin sisällä. Termoelementit K-tyypin mukaisia mineraalieristettyjä, joista kolme on sijoitettu kolonnin ylälevyyn ja kolme kolonnin alalevyyn.
- 2. Kaikkien lämpötilasensorien data on tallennettavissa tietokoneavusteisesti.
- 3. Viimeinen lämpötilasensori, T7, on asennettu kuumavesikierron täyttö- ja paisuntasäiliöön. Tämä sensori mittaa kolonnin vaipassa kulkevan veden lämpötilaa ja on yhdistetty PID – kontrolleriin lämpötilan säätöä ja tarkkailua varten.
- 4. Kolme elektronista tilavuusvirtausmittaria, F1...F3, joista F1 mittaa virtaamia välillä 0...5 SLPM ja F2 sekä F3 välillä 0...1 SLPM. Tilavuusvirrat on tallennettavissa tietokoneavusteisesti.

9.3 Lisälaitteet

Asiakkaan tulee hankkia:

- Tietokone, johon on asennettu vähintään Windows 98 – käyttöjärjestelmä tai uudempi ja jossa on yksi vapaa USB – portti

- Kaasusäiliöt laitteessa käytettäville kaasuille, 1 kpl Helium ja 1 kpl hiilidioksidisäiliöitä. Molemmat säiliöt pitäisi varustaa kaksiportaisilla paineentasaajilla, joissa on myös virtauksensäätömahdollisuus.

9.4 Verkkovirtaliitännät

	UOP15-A	UOP15-B	UOP15-G
Voltage (V AC)	220-240	120	220
Frequency (Hz)	50	60	60
Fuse Rating (A)	10	15	10

Kaikille eri malleille liitännät pitäisi tehdä kuitenkin alla olevan ohjeen mukaan:

- Vihreä/Keltainen – Maa
- Ruskea – Vaihe
- Sininen – Nolla

9.5 Laitteen kokonaismitat

- Korkeus – 0,6 metriä
- Leveys – 0,5 metriä
- Pituus – 1,0 metriä

10 Ajoittainen huolto

Jotta laitteen käyttöikä olisi mahdollisimman pitkä ja laitteen operointi pysyisi tehokkaana, on tärkeää että laite on huollettu säännöllisesti. Ajoittaiset huoltotoimenpiteet kuuluvat täten omistajan vastuulle ja on tärkeää että laitetta huoltavat vain henkilöt jotka ymmärtävät laitteen ominaisuudet ja toiminnat.

10.1 Yleisesti

Laitteisto tulisi kytkeä irti sähköverkosta, kun laitetta ei käytetä. On suositeltavaa, että käytön päätyttyä vesikierto tyhjennetään kolonnin vaippaa, letkuja ja vesisäiliötä myöten.

10.2 PID-säädin

Lämpötilakontrolleri on kolmivaiheinen PID-ohjausyksikkö, jossa on kaksi näyttöä. Laite on tarkoitettu ja suunniteltu pitämään annettu lämpötilaoptimi FBA-kolonnille. Taulukko alla esittää mitä symboliset arvot merkitsevät.

Taulukko 2: Symboleiden merkitykset

Symbol	Function
M	Main Output
DEV+	Deviation Indicator
°C/°F	Off = °C
F	Function key
R	Reverse key
PV	Process Value
SV	Set Value

PID-asetukset on tehdasohjelmoituja pitämään tarkka lämpötilanhallinta. Jos jostain syystä asetusarvot vaihtelevat tai korruptoituvat, on tarpeellista suorittaa seuraavat toimenpiteet optimiasetusten palauttamiseksi:

Laitteessa on kolme operaatiosilmukkaa, jotka on esitelty alla olevassa taulukossa 3. Jokaiseen kolmesta ohjausmuodosta pääsee painamalla ”F”-näppäintä (Funktionäppäintä) pohjassa tietyn ajanjakson ajan.

Jotta käyttäjä pääsee käsiksi silmukkaan 1, on F-näppäintä painettava pohjassa vähemmän kuin 4 sekunnin ajan.

Jotta käyttäjä pääsee käsiksi silmukkaan 2, on F-näppäintä painettava pohjassa enemmän kuin 4 sekunnin ajan.

Jotta käyttäjä pääsee käsiksi silmukkaan 3, on F-näppäintä painettava pohjassa vähintään 8 sekunnin ajan.

Painamalla ”R” – näppäintä palautetaan kyseinen arvo aikaisempaan arvoonsa.

Poistuaksesi valikosta paina ”F” ja ”R” näppäimiä yhtä aikaa tai odota 8 sekuntia, jotta säädin palaa takaisin perustilaan.

Seuraavat arvot ovat oikeita parametreja:

Taulukko 3: PID-säätimen arvot

Configuration mode	Parameter	Value
Loop 1 (Set point parameters)		
Set point	_SP	*
Limit Set point	_SL	4.0
Loop 2 (Operator parameters) _OP		
Proportional band	_Pb	60
Derivative time	_dt	0.5
Integral time	_It	8
Upper hysteresis	_H-	N/A
Lower hysteresis	_H_	N/A
Cycle time	_Ct	5
C°/ F	_CF	C
Heat/Cool	_HC	H
Alarm type	_L I	8
Min SP	_Lo	15.0
Max SP	_H i	80.0
Loop 3 (Configuration parameters) _Cn		
Offset	_OF	-0.4
Security lock	_hL	0
Input and ranges	_In	4
Min visualisation	_dL	000.0
Max visualisation	_dH	100.0
Decimal point	_dP	1
Anti-reset	_AS	10

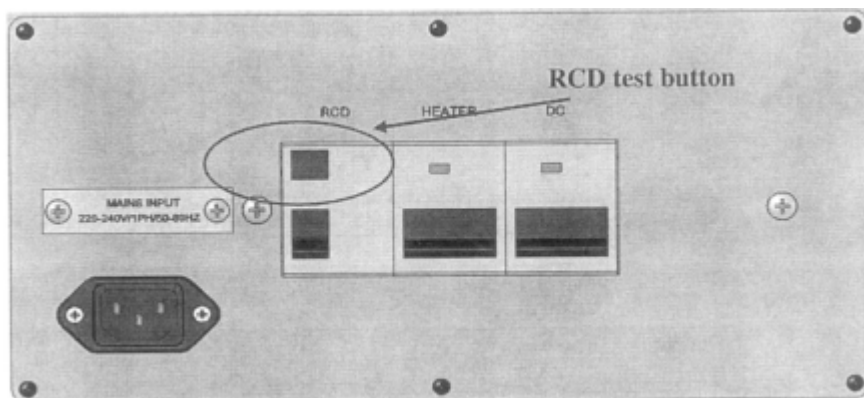
N/A – Parametria ei ole saatavilla, * - käyttäjän antama asetusarvo veden lämpötilalle

10.3 Vikavirtasuojakytkimen testaus

Testaa vikavirtasuojakytkin painamalla TEST-näppäintä vähintään kerran kuukaudessa.

Laitteen vikavirtasuojakytkin sijaitsee laitteen takapaneelissa verkkovirtaliitännän

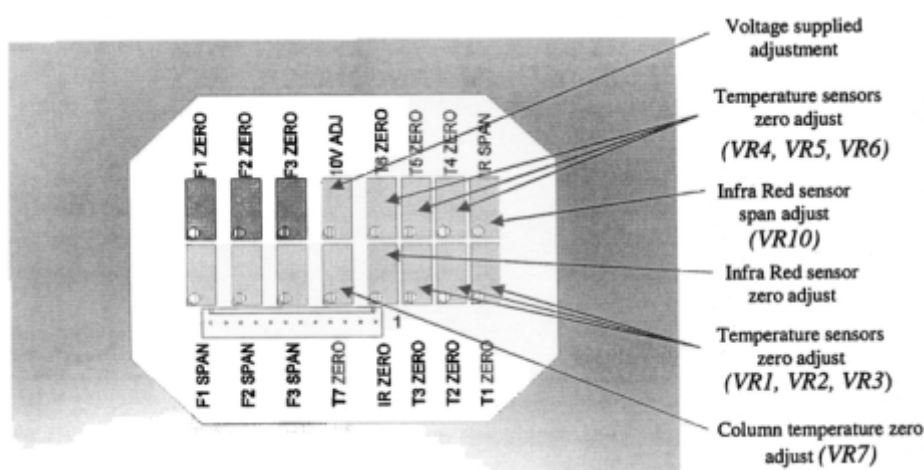
vieressä. Jos vikavirtasuojakytkin ei laukea TEST-näppäintä painettaessa, laitetta ei saa käyttää, ennen kuin vika on korjattu sähköasentajan toimesta.



Kuvio 15: Verkkovirtaliitännä ja vikavirtasuojakytkin

10.4 Sensorien kalibrointi

Kaikki sensorit on kalibroitu ennen laitteen toimittamista asiakkaalle ja täten sensoreiden ei pitäisi vaatia kalibrointia. Kuitenkin jos kalibrointi-arvot menetetään, ne voidaan palauttaa alla olevien ohjeiden mukaan. Kuva 16 alapuolella esittää piirilevyä (PCB). Samassa kuvassa on esitetty myös säätöpotentiometrit ja niiden tarkoitukset. Piirilevyllä pääsee käsiksi poistamalla ensin sen suojalevy oikeanpuoleiselta puolelta ohjauskonsolin seinästä.



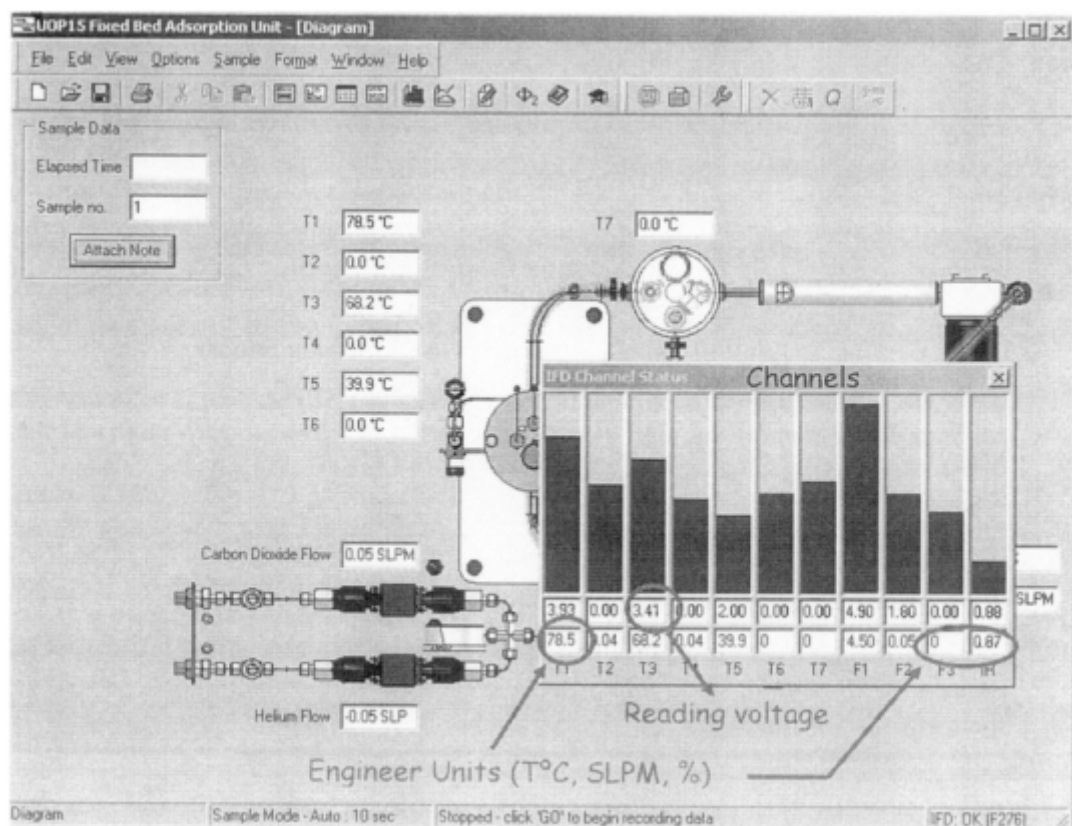
Kuvio 16: Lämpötila- ja virtaussensoreiden säätöpotentiometrit piirilevyllä

Lämpötilasensoreiden kalibrointi

Huomioitavaa on, että lämpötilasensoreiden kalibrointi saadaan suorittaa vasta, kun laite on täysin tasalämpöinen. Lämpötilasensorien kalibrointi on yksivaiheinen ja jokainen lämpötilakanava on kalibroitava erikseen. Lämpötilasensori T7 suositellaan kalibroittavan niin, että sensori upotetaan jäämurskaan ja VR7-potentiometriä säädetään kunnes lämpötila PID-säätimessä ja UOP 15 -ohjelmassa on 0 °C. Tämän jälkeen T1...T6 säädetään samalla lailla käyttäen potentiometrejä VR1...VR6, kuten kuviossa 16 on esitetty.

Toinen mahdollisuus kalibrointiin on lämpötilasimulaattorin käyttö. Simulaattorin kaapeli pitää kytkeä ainoastaan siihen termoelementtiin, mikä halutaan kalibroida. Katso kuva 11 termoelementtien kytkennöistä.

Kun liitäntä on suoritettu, simuloi lämpötilat 0 °C ja 35 °C. Säädi potentiometriä piirilevyllä, kunnes UOP15 -ohjelma ilmoittaa lämpötilan olevan sama mitä simulaattorissa. Toista tämä kaikille termoelementeille alla olevan kuvion 17 mukaisesti.



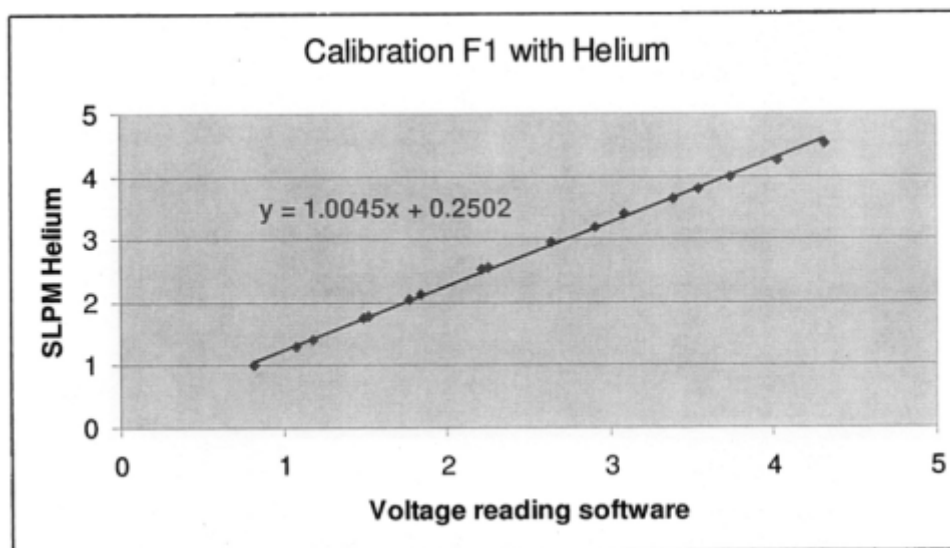
Kuvio 17: IFD – kanavat ohjelmallisesti

Virtausmittareiden kalibrointi

Säätääksesi nollavasteen (ZERO) jokaiselle mittarille katkaise kaasuntulo ja säädä kyseistä potentiometriä piirilevyllä, kunnes jokainen jännite IFD kanavissa on nolla yllä olevan kuvan mukaisesti.

Säätääksesi vahvistuksen (SPAN) heliumille ja virtausmittarille F1 avaa heliumvirta ja säädä se niin, että virtaama on 5 SLPM. Tämän jälkeen säädä vastaavaa potentiometriä kunnes F1 arvo ohjelmallisesti on 5V. Tarkistaaksesi, että kalibrointi on suoritettu oikein, tarkista alla olevan kuvaajan mukaisesti että arvot ovat oikein.

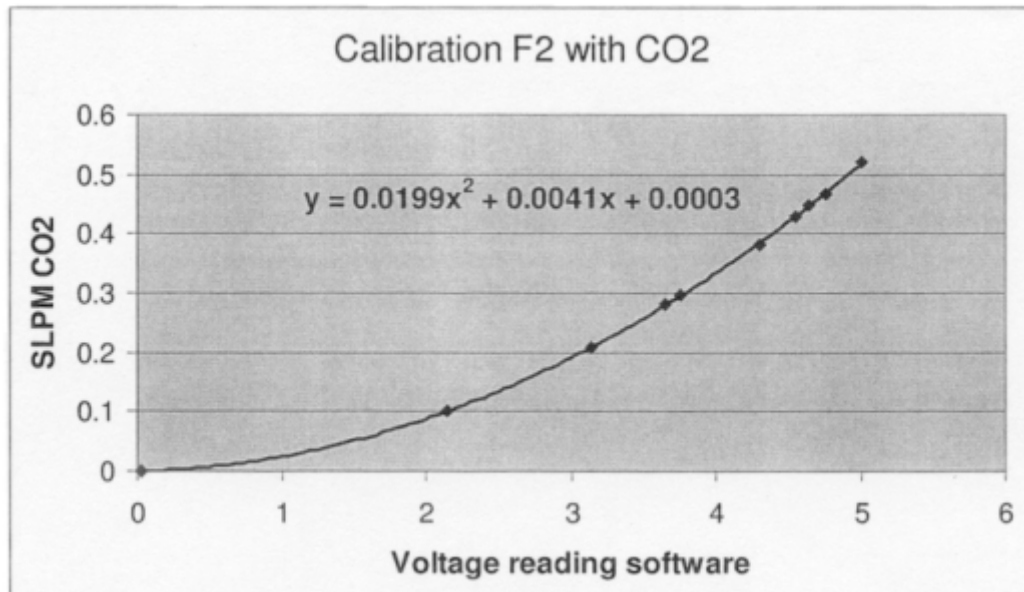
Taulukko 4: F1 kalibrointi heliumilla



Ota huomioon kalibroidessa F3 virtausmittaria, joka menee IR – sensorille, että virtaus kyseiselle mittarille saa olla maksimissaan 1 SLPM. Täten on suositeltavaa, että F1 kalibroidaan ensin ja sitten putkiliitos V6 virtaussäätimen ja F3 virtausmittarin välillä irrotetaan. Toista sama kalibroidessasi F2 vahvistuksen (SPAN). Avaa hiilidioksidivirtaus, säädä se 0,5 SLPM ja säädä vastaavaa vahvistuspottiometriä kunnes F2 arvo on 5V.

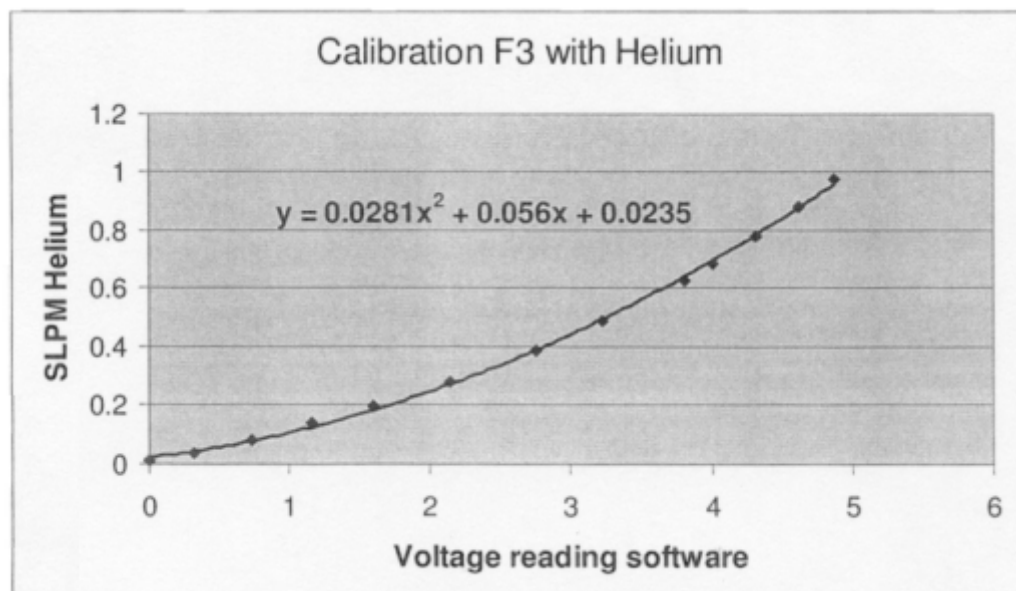
Kalibroidaksesi virtausmittarit oikein on tärkeätä, että laitteiston läpi menee oikea kaasuvirtaama. Täten on suositeltavaa, että kaasuvirran mittaukseen käytetään tarkkaa rotameteria tai muuta vastaavaa virtausmittaria koska oikeat arvot voivat laskea paineen alenemisen myötä. On suositeltavaa, että ulkoinen virtausmittari sijoitetaan heti laitteen virtausmittarin jälkeen sarjaan.

Taulukko 5: F2 kalibrointi hiilidioksidilla



Tämän jälkeen voit säätää F3 virtausmittarin juoksuttamalla heliumia 1 SLPM määrällä F3 virtausmittarin läpi ja säätämällä vahvistusta (SPAN) niin, että ohjelmistokohtainen jännitearvo on 5V.

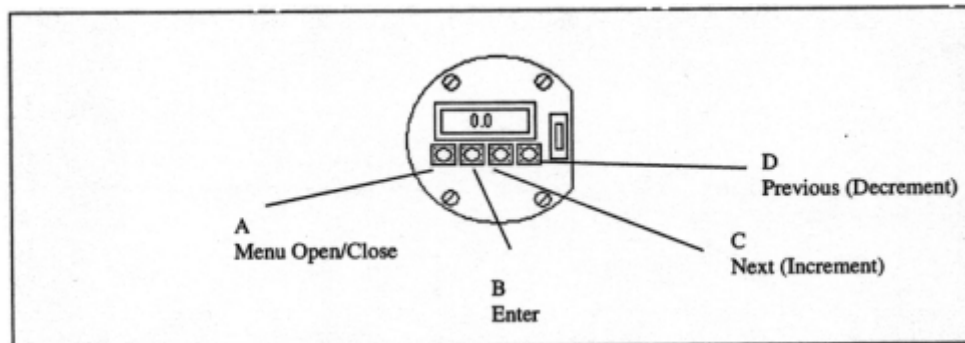
Taulukko 6: F3 kalibrointi heliumilla



Kun kaikki virtausmittarit on kalibroitu, tarkista että ne näyttävät suurin piirtein samoja arvoja mitä kalibrointikäyrät yllä osoittavat.

Infrapunasensorin kalibrointi

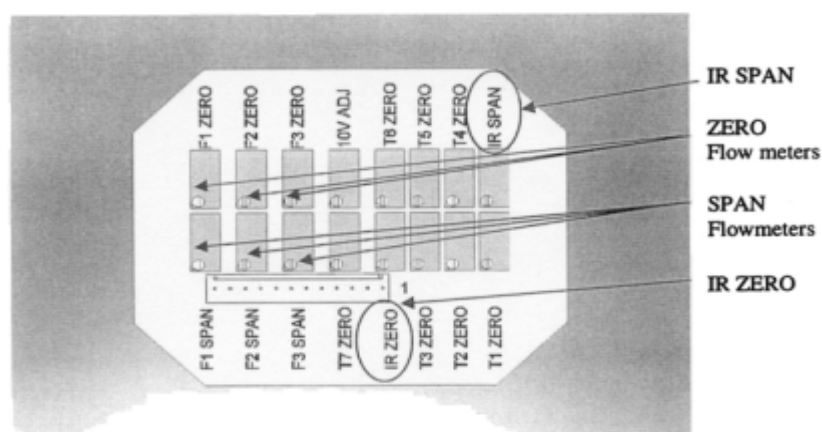
IR-sensori on liitetty ohjausyksikköön ja se löytyy oikeanpuoleisen suojalevyn alta piirilevyn vierestä, alustan oikeasta reunasta. Alla kuva IR – sensorista



Kuvio 18: IR-sensorin näyttö

Tärkeintä ennen sensorin kalibrointia on heliumin virtausmittarin nollavasteen (ZERO) säätäminen. Heliumin virtausnopeus ei ole kriittinen tekijä sensorin säädössä, mutta se on suositeltavaa pitää raja-arvojen 0,5...1,0 SLPM välillä jottei laite vahingoitu. Tämän jälkeen säädä IR nollavastetta (ZERO), kunnes luettava arvo ohjelmallisesti on 0 %. Sama 0 % pitäisi lukea myös itse IR-sensorin näytössä.

Toinen vaihe sensorin säädössä on säätää IR-sensorin vahvistusta (SPAN), joka tarvitsee säätää hiilidioksidin maksimiarvoon 5 % jolla kolonni toimii. Tämä suoritetaan säätämällä heliumin ja hiilidioksidin tilavuusvirta niin, että 5 % seossuhteesta on hiilidioksidia. Säätäminen suoritetaan kääntämällä IR-sensorin vahvistuksen (SPAN) potentiometriä niin kauan, kunnes arvo IR-sensorin näytöllä on 5 %. Tämän jälkeen aja laitteen läpi hiilidioksidia ja heliumia millä tahansa muulla konsentraatiolla ja tarkkaile, että sensorissa näkyvä arvo ja ohjelmallisesti näkyvä arvo on sama.



Kuvio 19: Lämpötila- ja virtaussensoreiden säätöpotentiometrit piirilevyllä

10.5 Kiintokerroskolonnin täyttö ja tyhjennys

Ensimmäisenä tarkista, että laitteen päävirta on katkaistu. Tarkista myös, että termoelementit on irrotettuina konsolin takaosasta ja että kuumavesikierto on tyhjennetty vedestä. Käytä hanskoja aktiivihiihlen kontaminoitumisen estämiseksi.

Tyhjentäminen

Irroita neljä ruuvia pohjalevystä ja irroita se työtasosta. Irroita kuumavesikierron liitännät kolonnista. Irroita molemmat kolmeasentoiset by-pass-venttiilit, V4 kolonnin oikealta puolelta ja V3 kolonnin vasemmalta puolelta. Osat on eriteltyinä kuvassa 20.

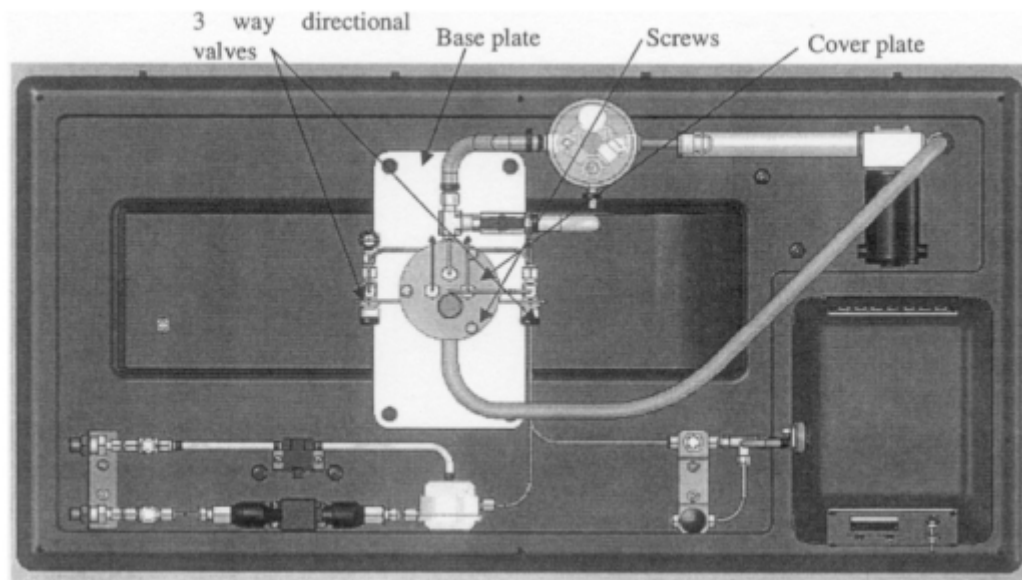
Kun kolonni on irti, irroita kolonnin suojalevyn kolme ruuvia ja avaa kolonni samalla pitäen sitä kokoajan pystysuuntaisesti. Sen jälkeen tyhjennä kolonni samalla huolehtien kolonniin menevistä kaapeleista.

On tärkeää, että irroittaessasi kolonnin suojalevyn kolme ruuvia, jokainen ruuvi irroitetaan vaiheittain muutama kierros kerrallaan ja järjestyksessä, jotta paine tasaantuu eikä levy jää kanttaamaan. Jos kolonnin ruuvit irroitetaan yksitellen niin viimeinen irroitettava ruuvi taipuu.

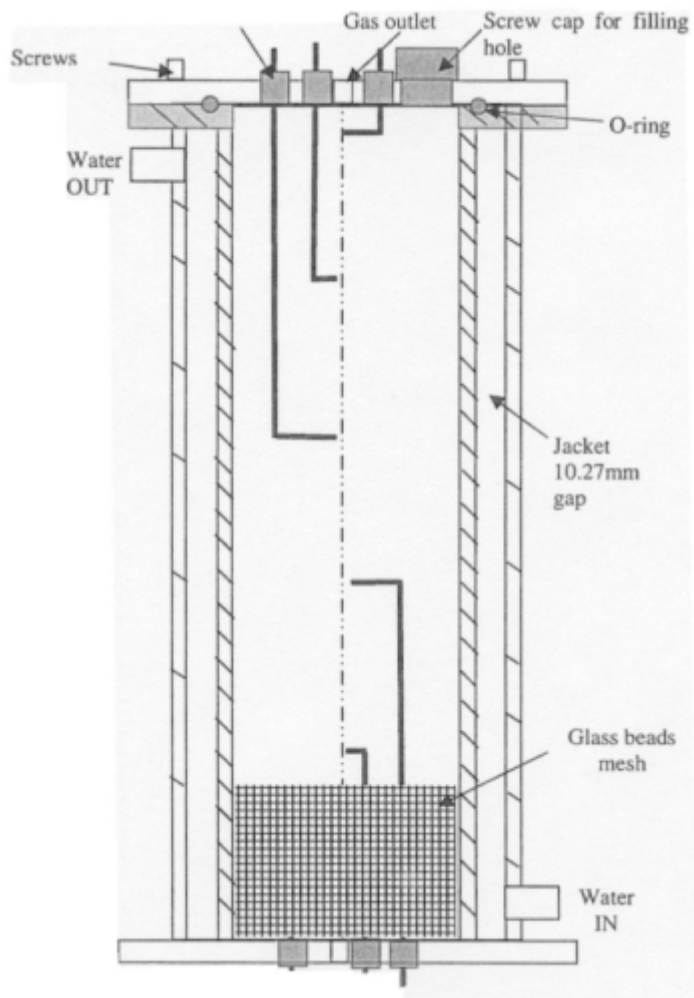
Täyttäminen

Jos kolonni on tyhjennetty, se on jo valmiiksi auki, muuten seuraa ylläolevia ohjeita avaamisesta ja tyhjentämisestä.

Kun kolonni on avattu ja tyhjennetty aktiivihiilestä, kolonnin pohjalle on laitettava ensin lasikuulakerros. Irroita kansi, johon kolme termoelementtiä on kiinnitetty lasikuulien sekaan. Täytä kolonnin pohja lasihelmillä ja peitä se jälleen kannella. Ole varovainen termoelementtien kanssa ja yritä saada ne samoille paikoilleen.



Kuvio 20: UOP15 -kolonni ylhäältäpäin kuvattuna



Kuvio 21: Kiintokerrosadsorptiokolonni

Kun kolonni on täytetty lasihelmillä, on olemassa kaksi tapaa täyttää se aktiivihiiellä. Pidä kolonni pystyasennossa samalla, kun täytät sitä aktiivihiiellä. Täten vältetään aktiivihiielen sekoittuminen lasihelmien kanssa.

Vaihtoehto a.)

1. Täytä kolonni aktiivihiiellä tiiviisti
2. Sulje kolonni varovasti kannella, samalla ollen varovainen termoelementtien kanssa ja varmistaen, että ne sijoittuvat hyvin aktiivihiiikerroksen sisään.
3. Kiristä kannen kolme ruuvia
4. Liitä ja kiristä molemmat kolmeasentoiset by-pass venttiilit

Vaihtoehto b.)

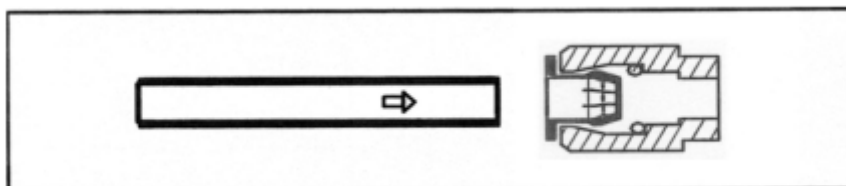
1. Sulje kolonni ja kiristä kannen kolme ruuvia
2. Irroita suojakorkki täyttöreiän päältä, katso kuva 21.
3. Täytä aktiivihiiellä tiiviisti
4. Kiinnitä suojakorkki

Huomio: On tärkeätä, että laitteella tehtävissä kokeissa käytetään ainoastaan Norit RB 2 -aktiivihiieltä. Muita aktiivihiieliä voidaan myös käyttää, jos ne ovat vastaavalaatuisia. Kuitenkin jos aktiivihiielen välillä on laatueroja, niin käyttöolosuhteet ja tulokset voivat vaihdella suuresti.

10.6 Pikaliittimien käyttö

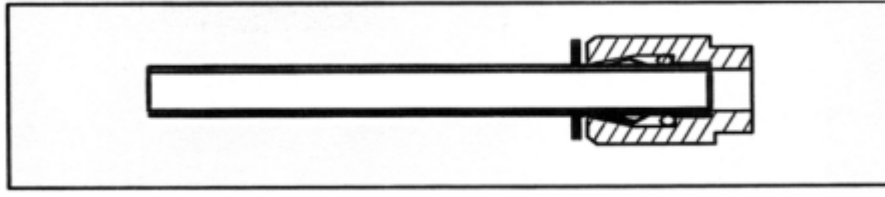
Pikaliittimet ovat käytössä laitteessa, jotta osien irrottaminen, huolto ja puhdistaminen olisi helpompaa. Allaolevat piirrokset esittelevät pikaliittimien käytön:

Pikaliittimien kiinnitys

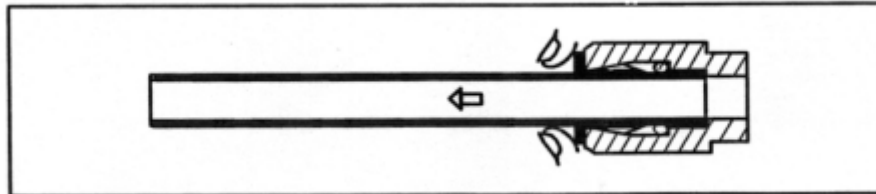


Aseta letku tai putki yhdensuuntaisesti pikaliittimen väljään kaulukseen ja työnnä putkea tukevalla otteella, kunnes letku pysähtyy liittimen takaseinään. O-rengas

liittimen sisällä tiivistää laitteen ja letkun vuotojen estämiseksi. Kaulus pitää kiinni letkusta ja estää sen irtoamisen vetämällä.

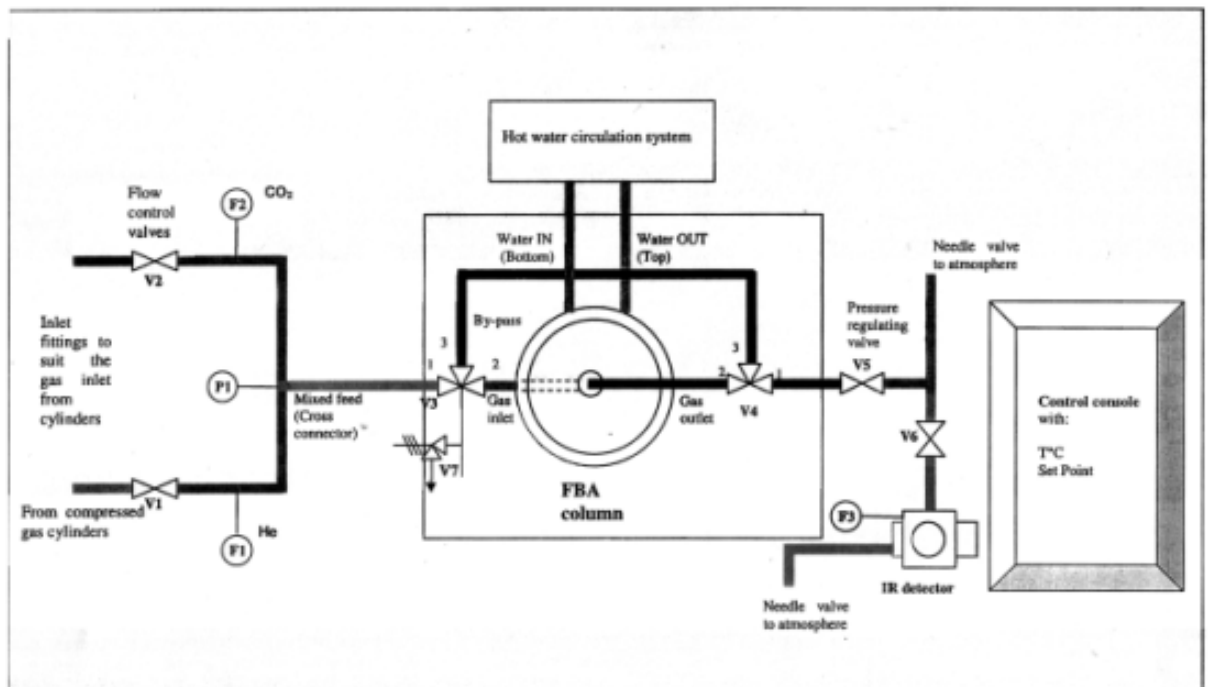


Letkun irrottaminen pikaliittimestä



Kuvio 22: Pikaliittimien kiinnitys ja irroitus

Paina irtonaista kaulusta kasaanpäin kohti pikaliittintä samalla, kun vedät letkua pois päin liittimestä lujalla otteella. Letkun pitäisi liukua pois pikaliittimen sisältä. Pikaliitin voidaan koota ja purkaa useita kertoja ilman laitteiden vaurioitumista.



Kuvio 23: UOP15 -pohjapiirustus

11 Kokeellinen osio

11.1 Määritetyt tavoitteet

Ennaltamääritetty tavoite kokeelliselle työlle on tutustua hiilidioksidin adsorptioon kiintokerroskolonnin aktiivihiileen. Kokeellisten tulosten käsittelemiseen käytetään liuenneen aineen siirtymäteoriaa (eng. Solute Movement Theory).

Kokeellisen työn suoritettuaan opiskelija osaa käyttää yleistä laboratorioympäristössä toimivaa adsorptiokolonnin ja osaa nimetä sekä määrittää kaikki työssä käytettävät komponentit sekä yhdistää laboratorioympäristössä tapahtuvan työskentelyn teollisuudessa tapahtuvaan. Opiskelija osaa myös määrittää fysikaalisen ilmiön adsorptiossa sekä analysoida kvalitatiivisesti ja kvantitatiivisesti adsorptiokäyriä ja lämpötiladataa kiintokerrosadsorptiokolonnissa.

Ensimmäinen vaihe kokeellisessa osiossa on saada adsorptio ja desorptiokuvaajat käyttäen matalaa hiilidioksidikonsentraatiota (5 %) heliumissa, Norit RB2 aktiivihiilen toimiessa adsorbenttina. Toinen vaihe on tulkita kuvaajia ja määrittää niiden avulla: 1) adsorption tasapainovakio joka on riippuvainen hiilidioksidin adsorboituneesta määrästä per aktiivihiilikilo ($\text{mol CO}_2/\text{kg hiiltä}$) sekä hiilidioksidin osapaineesta, 2) lämpötilan ja hiilidioksidikonsentraation kasvunopeudet ja 3) yksinkertainen dynaaminen malli joka kvalitatiivisesti määrittelee adsorptio- ja desorptiokuvaajien käyttäytymisen, perustuen isotermiseen tasapainoteoriaan

11.2 Kokeellinen määrittäminen

Katso kuva 23.

1. Varmista, että laitteen asennus ja osien kytkennät on tehty oikein tätä käyttöohjetta ja sen neuvoja seuraten.
2. Aloittaaksesi kokeellisen osion ohjaa heliumvirta kolonnin ohi käyttäen by-pass venttiileitä. Säädä V3 ja V4 (by-pass syöttö- ja poistoventtiilit) kohti asentoa 3.
3. Säädä heliumin virtausnopeus (F1) n. 3 SLPM käyttäen V1 virtausventtiiliä
4. Ohjaa by-pass-venttiilit V3 ja V4 asentoon 2 jolloin helium virtaa kolonnin läpi

5. Aseta kolonnin lämpötilan asetusarvo käyttäen PID-säädintä ja kytke pumppu ja lämmitin päälle.
6. Odota, kunnes veden ja kolonnin lämpötilat ovat nousseet ja asettuneet lähelle haluttua lämpötilaa.
7. Säädä ylipaine käyttäen venttiiliä V5 noin 0,2 bar:iin jos tarpeellista.
8. Aloita datan talteenotto käyttäen aikaväliä 10 sekuntia.
9. Kun lämpötilat ovat tasaisia, ohjaa heliumvirta kolonnin ohi käyttäen by-pass venttiileitä V3 ja V4.
10. Säädä hiilidioksidin virtausnopeus (F2) käyttäen venttiiliä V2. Suositeltava virtaama vakio-olosuhteissa on 0,15 SLPM / 5 %.
11. Ohjaa hiilidioksidi/heliumvirta kolonnin läpi kääntäen by-pass venttiileitä V3 ja V4. Venttiileitä on käännettävä samanaikaisesti niin, että virtaus menee kolonnin läpi. Ota ylös ajankohta ja aloita adsorptiotapahtuman tarkkaileminen.
12. Tarkista, että molempien kaasujen virtaamat pysyvät niille annetuilla alueilla. Pienet säädöt voivat olla tarpeellisia sen jälkeen, kun kaasuvirtaama on ohjattu ohivirtaamasta kolonnin sisälle.
13. Adsorptio on valmis, kun syötön ja poiston hiilidioksidikonsentraatiot ovat yhtä suuret ja lämpötila kolonnin sisällä on yhtenäinen. Tässä vaiheessa aktiivihiili on täysin kylläinen hiilidioksidista ja adsorptiofaasit ovat tasapainossa.
14. Lopeta hiilidioksidin virtaama käyttäen venttiiliä V2 niin, että vain helium virtaa kolonnin läpi desorptiotapahtumaa varten. Huomioi jälleen ajankohta.
15. IR-sensorin arvon näyttäessä 0 % hiilidioksidia poistossa, desorptioprosessi on valmis.
16. Tarkista lämpötilaprofiilit käyttäen ohjelmaa
17. Pysäytä datan talteenotto
18. Pysäytä heliumvirtaama käyttäen venttiiliä V1. Sammuta myös lämmitin ja pumppu.
19. Tallenna ajon data ja tulosta lämpötilaprofiili (T1...T7) sekä IR – sensorin antama data ajan funktiona.

11.3 SMT (Solute Movement Theory)

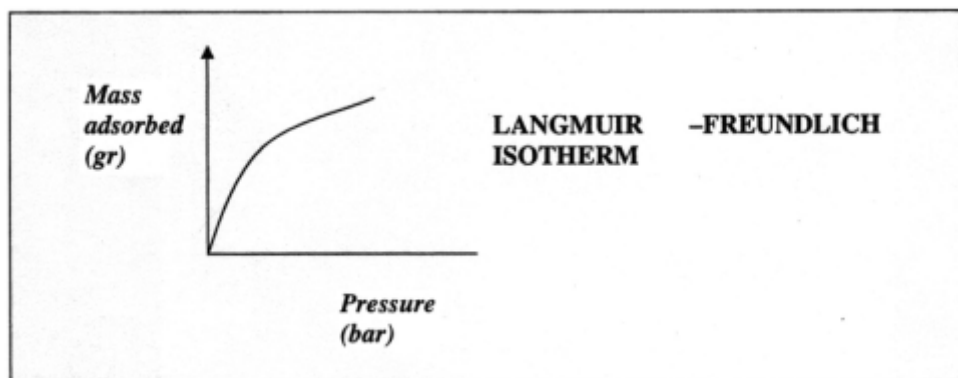
On olemassa useita malleja, joita soveltamalla voidaan päätellä milloin hiilidioksidikonsentraatio nousee kolonnin yläosaan saakka. Tähän työhön voimme

soveltaa SMT – mallia (lyh. Solute Movement Theory). Tämä teoria tekee seuraavat oletukset:

- Paikallinen adsorptiotasapaino vallitsee virtauksen ja kiinteän aineen välillä
- ”Tulppavirtauksen” oletus kaasunsyötössä (syötetty kaasu ei sekoitu eikä palaa taaksepäin vaan etenee laminaarisena kuin kiinteä kappale putkistossa).
- Paineen lasku mitätön kolonnin sisällä ja korkeussuunnassa
- Isoterminen toiminta
- Matala adsorbaatin konsentraatio
- Syötteen nopeudenvaihtelut mitättömiä
- Ulkoiset ja sisäiset vastukset massan siirtymisissä ovat olemattomia

Adsorptioisotermiksi sanotaan riippuvuutta adsorbenttin pinnalle adsorboituneen massan ja paineen/konsentraation välillä.

Paras määritelmä aktiivihiilen suhteen saadaan yhdistelemällä Langmuirin ja Freundlichin isotermejä.



Kuvio 24: Langmuir-Freundlichin isotermi

Yllä olevan kuvaajan mukaiset käyrät tulevat soveltamalla Langmuir-Freundlichin yhtälöä:

$$q = Q \frac{(bp)^{1/n}}{1 + (bp)^{1/n}}$$

Tätä mallia tulisi käyttää vain matalille hiilidioksidipitoisuuksille ja niille osapaineille missä mallin hypoteesit suurin piirtein pätevät.

Yhdiste, joka virtaa kiintoainekerroksen läpi voi olla:

- Liikkuvassa muodossa fluidina $\Delta z A_c \varepsilon_e$
- Staattisessa tilassa fluidina partikkelin sisällä $(1 - \varepsilon_e) \varepsilon_p A_c \Delta z$
- Adsorboituneena partikkelin pinnalle

Oletetaan fluidin liikkuvuuden olevan massan lisääntymistä, Δc , jonka kolonnin läpi virtaava yhdiste lisää kiintokerroksen osioon, Δz . Jos oletetaan että paikallinen tasapaino staattisen ja dynaamisen vaiheen välillä on olemassa ja unohdetaan aksiaalinen diffuusio, virtaavan yhdisteen määrä μ_s sekä vaste tasapainon muutokseen Δc syötteen konsentraatiossa pitäisi olla verrannollinen yhdisteen fraktioon dynaamisessa vaiheessa:

$$\mu_s = \frac{\text{Amount of solute in mobile phase}}{\text{total amount in segment}} \cdot v = \frac{\text{Interparticular solute (mobile phase)}}{\text{Solute (interpart + intrapart + poros + adsorbed)}}$$

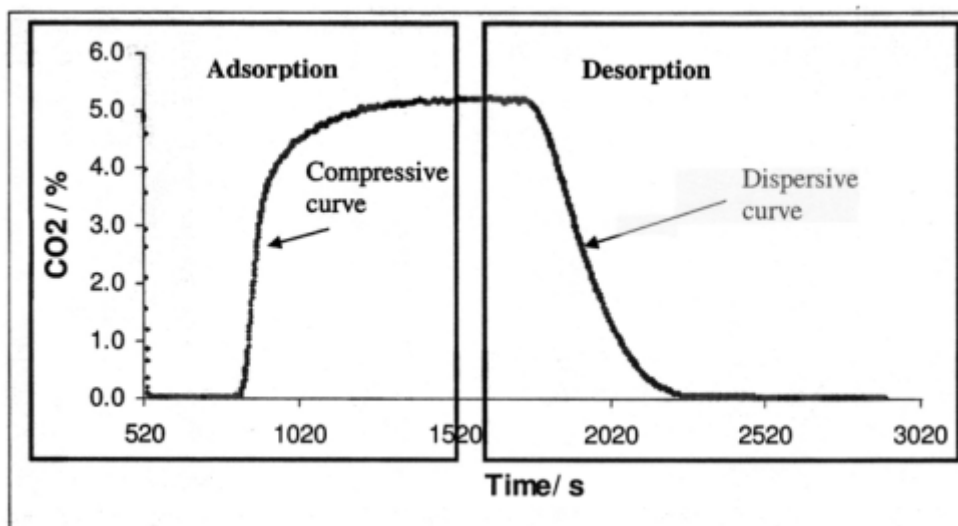
Jos fluidilla on jatkuva välillinen nopeus v , täten keskimääräinen nopeus liuokselle kerroksessa on:

$$u_s(T) = \frac{v}{1 + \left[\frac{(1 - \varepsilon_e)}{\varepsilon_e} \right] \varepsilon_p + \left[\frac{(1 - \varepsilon_e)}{\varepsilon_e} \right] \rho_p \left(\frac{q_2 - q_1}{c_2 - c_1} \right)}$$

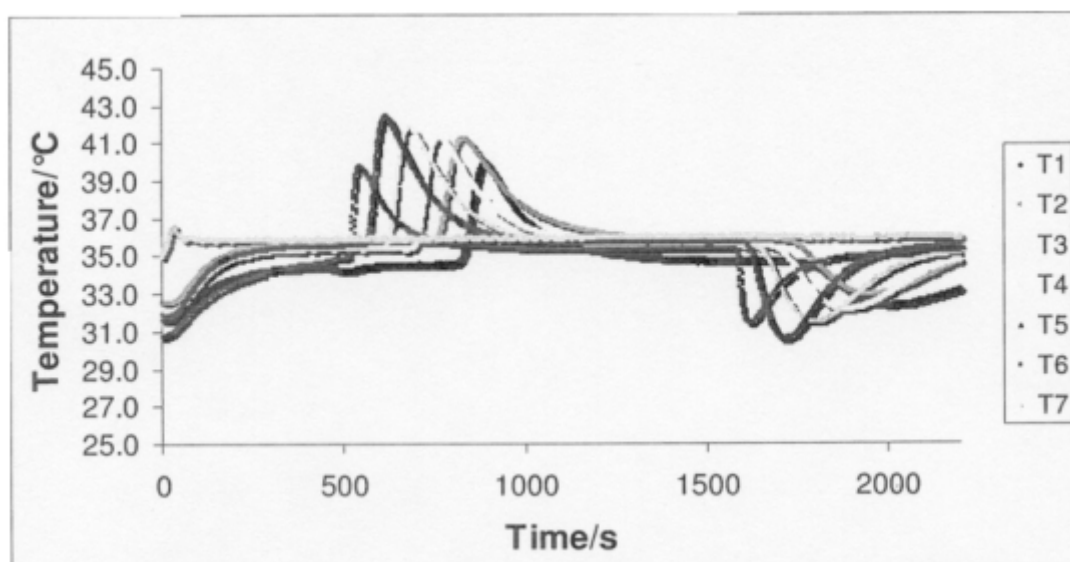
Liuoksen dynaamisuus on esitetty määrittelemällä aksiaalinen liike z , vasteaika ja jos tasapainoyhtälön isotermin ei ole lineaarinen, diffuusi- ja kompressioaallot on otettava huomioon.

11.4 Esimerkki koetulosten käsittelystä

Kun kokeellinen määrittely on toteutettu kohdan 7.2 mukaisesti, alla olevat kuvaajat pitäisi olla saatavilla:



Kuvio 25: Adsorptio ja desorptiokäyrät hiilidioksidipitoisuuksien mukaan



Kuvio 26: Adsorptio ja desorptiotapahtumien lämpötilaprofiilit

11.5 SMT:n soveltaminen tuloksiin

Oletetaan että kolonnin määreet ovat tilavuus V , pituus L , poikittaispinta-ala S ja adsorbentin huokoisuus ε . Kolonniin johdetaan ensin inertti eli reagoimaton kaasu, jota työssä käytetään kantokaasuna (C) ja jonka virtausnopeus on Q . Kun kolonnin syöttöön ohjataan yhtäkkiä positiivinen kaasu, joka on yhdiste A , seoksen ollessa täten CA .

Vaikuttaa ymmärrettävältä, että konsentraation muutos liikkuu kolonnin läpi pitäen muotonsa pystysuorana ”palkkina” ilman hajoamista. Tämä ideaali konsentraatio on nimeltään stoikiometrinen rintama.

Aika, joka kuluu konsentraatorintaman liikkumiseen kolonnin läpi ja pois kolonnista on stoikiometrinen aika (t_{sto}), joka voidaan laskea alla olevalla kaavalla. Tätä tarkoitusta varten materiaalin tasapaino kolonnissa on määriteltävä:

Liuos, joka tulee kolonnin syöttöön stoikiometrisenä aikana t_{sto} = liuos, joka on partikkelien välisessä tilassa + liuos joka on adsorboitunut kiinteään faasiin. Tai kvantitatiivisesti:

$$Q \cdot c_A \cdot t_{sto} = \varepsilon \cdot V \cdot c_A + (1 - \varepsilon)V\rho \cdot q_A$$

q_A on liuoksen konsentraatio (mol/kg adsorbenttia) staattisessa vaiheessa tasapainoyhtälöä C_A :n kanssa ja ρ on adsorbentin irtotiheys.

Jos $V = SL$ ja kiintoainekerroksen välissä virtaavan ei-adsorboituvan kantokaasun nopeus on $v = Q/(S\varepsilon)$ voidaan aikaisempaa yhtälöä käyttäen määrittellä yhdisterintaman etenemisnopeus kolonnissa:

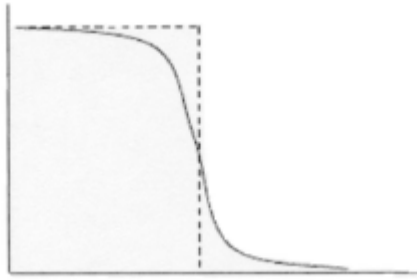
$$u_A = \frac{L}{t_{sto}} = \frac{v}{1 + \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \rho \frac{q_A}{c_A}}$$

Viimeisen yhtälön mukaan kantokaasun nopeus on suurempi, kuin koko kaasurintaman nopeus u_A . Tämä ero kasvaa, kun q_A/c_A kasvaa, mikä tarkoittaa että adsorptiokapasiteetti suurenee.

Täten stoikiometrinen aika voidaan laskea:

$$t_{sto} = \frac{L}{v} \left(1 + \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \rho \frac{q_A}{c_A} \right) = \frac{V}{Q} \left(\varepsilon + (1-\varepsilon) \rho \frac{q_A}{c_A} \right)$$

Todellisessa tilanteessa monet aikaisemmin mainituista hypoteeseista eivät toteudu, toisinaan konsentraatorintaman hajonta lisääntyy ja se suurenee alla olevan sigmoidin käyrän mukaisesti:



Konsentraatorintaman jyrkkyys voi vaihdella riippuen adsorptio isotermissyydestä. Tätä ilmiötä voidaan analysoida katsomalla De Vaultin yhtälöä (Seader & Henley 1998):

$$u_A(c_A) = \frac{v}{1 + \frac{1-\epsilon}{\epsilon} \rho \frac{dq_A}{dc_A}}$$

Jos tilanteessa vallitsee lineaarinen isotermi, dq_A/dc_A on pysyvä ja kaasurintama on yhtenäinen pitäen saman sigmoidin käyrän muodon. Kuitenkin, jos isotermi on konkaavinen eli kovera, dq_A/dc_A (isoterminen kulmakerroin) laskee konsentraation noustessa kaasufaasissa. Vastaavasti konsentraation noustessa kaasun nopeus nousee. Tämä ilmiö luo automaattisen kompressioefektin, joka on peräisin kaasurintaman nopeudenmuutoksesta.

Kyseiseen kompressioefektiin kokonaisuudessaan vaikuttavat monet kaasuvirtaa dispersoivat tekijät (aksiaalinen dispersio, partikkelien sisäinen vastus kaasuvirralle, jne.) aiheuttaen isothermisen kuvaajan stabilisoitumista ja sen tyypillisen kulmakertoimen (pysyvän kuvaajan).

On helppo ymmärtää, että isothermisen tapauksen jolla on kupera kuvaaja (ei toivottava isotermi) ollessa kyseessä, niin edellisen esimerkin pohjalta myös vastakkaiset vaikutukset tapahtuvat. Täten fluidin elementti, jolla on suurempi konsentraatio omaa pienemmän virtausnopeuden. Tämä virtausnopeus lisää kompressiorintamaa, kun se virtaa kolonnin läpi. Tätä tapausta kutsutaan dispersoivaksi rintamaksi.

Tässä kokeessa konsentraation vaihtelevuudet ajan funktiona mitataan kolonnin ulostulossa. Tämä käyrä on läpäisykuvaaja (eng. Breakthrough curve) ja pinta-alan perusteella pystytään laskemaan kvantitatiivinen määrä, mitä kolonni on adsorboinut:

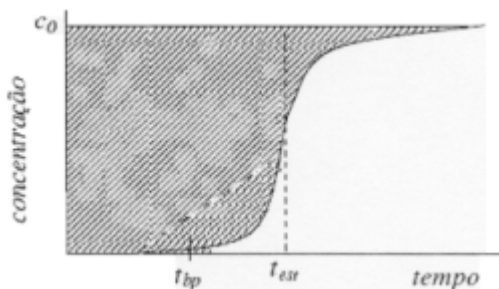
$$Q \int_0^{\bar{t}} (c_0 - c) dt$$

Jos adsorptiokuvaaja oli ideaalinen stoikiometrinen rintama (vertikaalinen linja), niin saman liuenneen aineen määrä pysyisi adsorboituneena stoikiometrisen ajan puitteissa:

$$Qc_0t_{sto} = Q \int_0^{\infty} (c_0 - c) dt$$

Stoikiometrinen rintama voidaan laskea adsorptiokuvaajasta:

$$t_{sto} = \int_0^{\infty} \left(1 - \frac{c}{c_0}\right) dt$$



Sitä aikaa mikä kuluu 5 % maksimikonsentraation saavuttamiseen kutsutaan adsorptioajaksi (t_{bp}). Tämän jälkeen kolonni ei pysty enää adsorboimaan hiilidioksidia vaan kolonni on regeneroitava. Adsorptioaika on aina pienempi mitä stoikiometrinen aika.

Ottaen huomioon adsorptiokuvaajan kolonnin täysi kapasiteetti on laskettavissa – toisin sanoen se liuennan aineen määrä joka on adsorboitunut massaansa kolonnissa (m_{ads}):

$$q_{tot} = \frac{c_0 Q \int_0^{\infty} \left(1 - \frac{c}{c_0}\right) dt}{m_{ads}}$$

Kuitenkin ottaen huomioon konsentraatorintaman, kolonnia pitäisi käyttää vain adsorptioaikaan asti. Täten kolonnin kapasiteetti tähän rajaan asti voidaan laskea seuraavasti:

$$q_{ced} = \frac{c_0 Q \int_0^{t_{ced}} \left(1 - \frac{c}{c_0}\right) dt}{m_{ads}}$$

Tämän jälkeen kolonnin hyötysuhde on laskettavissa, perustuen kolonnin kapasiteettiin tai fraktioon kolonnin täydestä kapasiteetista, jota hyödyllisesti käytetään:

$$\eta = \frac{q_{ced}}{q_{tot}} = \frac{\int_0^{t_{ced}} \left(1 - \frac{c}{c_0}\right) dt}{\int_0^{\infty} \left(1 - \frac{c}{c_0}\right) dt}$$

Adsorptio isotermien määrittäminen:

Kokeellinen data, joka vastaa adsorptio-isotermejä on liitetty avuksi Langmuir-Freundlichin yhtälöön:

$$q = Q \frac{(bp)^{1/n}}{1 + (bp)^{1/n}} \quad (1)$$

Missä Q , b ja n ovat Langmuir-Freundlichin parametreja

p = osapaine

Oletetaan että Van't Hoffin yhtälö on validi:

$$b = b_0 e^{\frac{-\Delta H}{RT}} \quad (2)$$

Ja oletetaan että Q on lineaarisesti riippuvainen lämpötilasta:

$$Q(T) = a + \frac{b}{T} \quad (3)$$

Missä $-\Delta H$ = adsorptiolämpötila

b_0 = esi-eksponentiaalinen tekijä

a , b = vakioita

$$q = \left(a + \frac{b}{T}\right) \frac{(b_0 e^{\frac{-\Delta H}{RT}} p)^{1/n}}{1 + (b_0 e^{\frac{-\Delta H}{RT}} p)^{1/n}} \quad (4)$$

Tämän yhtälön avulla on mahdollista laskea adsorboitunut konsentraatio lämpötilan ja partikkelien välisen osapaineen funktiona, jos lämpötilat ovat välillä 15...45 °C.

Aktiivihiiilen irtotiheys valmistajan mukaan on noin 820 kg/m^3 . Ottaen huomioon huoneen lämpötilan (oletettu $25 \text{ }^\circ\text{C}$) ja adsorbentin painon kolonnissa (n. 220 g), tiheys voidaan määrittää seuraavalla tavalla:

$$\varepsilon_e = 1 - \frac{V_{\text{adsorbent}}}{V_{\text{column}}} \quad (5)$$

Kun hiilidioksidiadsorptio isotermi on otollinen, asteittainen hiilidioksidipitoisuuden nousu kolonnin ulostulossa aiheuttaa shokkiaallon. Hiilidioksidikonsentraatio ennen shokkiaaltoa, partikkelienvälisenä adsorboitumisena on $c_1 = q_1 = 0$ ja partikkelienvälinen konsentraatio itse konsentraatioaallon jälkeen saadaan määritettyä:

$$c_2 = \frac{P_{\text{CO}_2}}{RT} \quad (6)$$

Jossa P_{CO_2} = Hiilidioksidin osapaine

$$P_{\text{CO}_2} = X_{\text{CO}_2} \cdot P_T$$

Välillinen arvo saadaan:

$$v = \frac{Q_N \frac{P_{\text{atm}}}{P_{\text{oper}}}}{A \times \varepsilon} \quad (7)$$

Ja shokkiaalto lasketaan kaavasta:

$$u_s(T) = \frac{v}{1 + \left[\frac{(1 - \varepsilon_e)}{\varepsilon_e} \right] \varepsilon_p + \left[\frac{(1 - \varepsilon_e)}{\varepsilon_e} \right] \rho_p \left(\frac{q_2 - q_1}{c_2 - c_1} \right)} \quad (8)$$

Jossa ε_p = Aktiivihiiilen sisäinen huokoisuus

ρ_p = Adsorbentin irtotiheys

q_2 = Hiilidioksidikonsentraatio joka on adsorboitunut kiinteään väliaineeseen c_2 mukana

Kun tiedetään kolonnin pituus, on myös mahdollista määrittää konsentraatioaallon ulostuloaika:

$$t_{z=L} = \frac{z}{u_s} \quad (9)$$

On myös mahdollista määrittää aika milloin konsentraatioaalto saavuttaa toisen termoelementin:

$$t_{z=i} = \frac{z_i}{u_s} \quad (10)$$

Kun lämpötilan nouseminen on assosioitu adsorptioilmiöön ja – ideaalisesti – adsorptio ainoastaan ilmenee shokkiaaltorintamana, kun termoelementti tallentaa lämpötilapiikin. Tällöin konsentraatorintama on virallisesti ylittämässä kyseistä pistettä ja termoelementtiä.

Desorptiokäyrät

Adsorptioisotermi on määriteltävissä desorptiokäyrästä:

$$q_A = \frac{[\varepsilon + (1-\varepsilon) \cdot \varepsilon_p] / t_0}{(1-\varepsilon) \cdot \rho RT} \int (t_r - t_0) dp_A \quad (11)$$

Missä $t_0 = \frac{[\varepsilon + (1-\varepsilon) \cdot \varepsilon_p] V_{column}}{F}$ ja missä F on tilavuuksinen virtausnopeus, t_r on pidättymisaika (eng. retention time).

Soveltamalla kahta viimeistä yhtälöä kokeellisiin tuloksiin desorptioprosessin suhteen, saadaan seuraavat yhtälöt:

$$q_{A_i} = q_0 \cdot t_{r_i} \cdot (p_{A_i} - p_{A_{i+1}}) + q_{A_{i+1}} \quad (12)$$

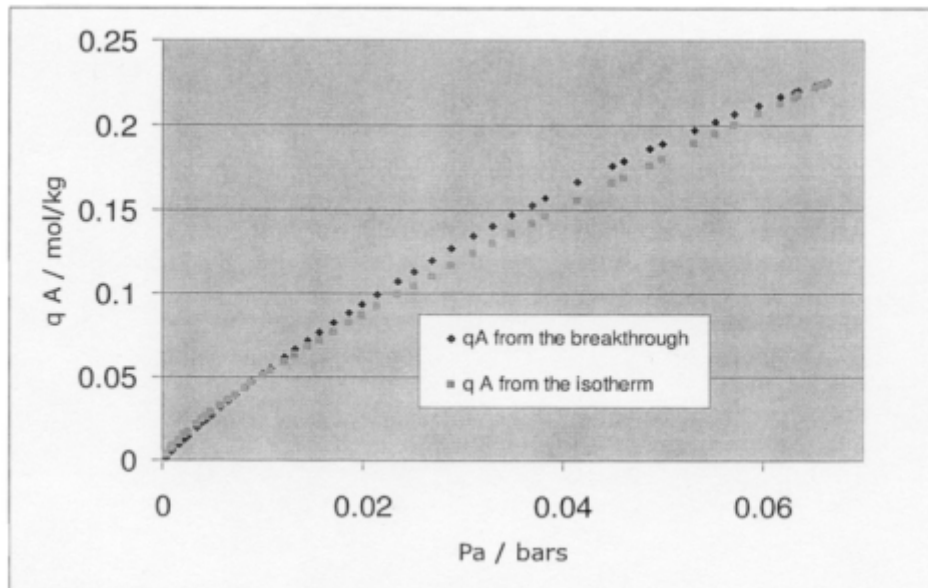
$$q_0 = \frac{[\varepsilon + (1-\varepsilon) \cdot \varepsilon_p] / t_0}{\varepsilon + (1-\varepsilon) \cdot \varepsilon_p + (1-\varepsilon) \cdot \rho RT} \quad t_0 = \frac{[\varepsilon + (1-\varepsilon) \cdot \varepsilon_p] V_{column}}{F} \quad (13)$$

$F = F_{He} \cdot$ Virtausnopeuden virhe.

$$t_{varaamisaika\ i} = t_{ruiskutus} + t_{desorptio\ i}$$

$t_{ruiskutus}$ = aika, joka kuluu kun desorptio alkaa hiilidioksidin syötön sulkemisen jälkeen.

Tämän jälkeen määrittelemällä q_{Ai} kaavasta 12 adsorptiopainetta vastaan, joka saadaan kokeellisista tuloksista ja kaavasta 6, voidaan määrittellä adsorptioisotermin kuvaaja desorptiokäyrän avulla. Tämä on verrannollinen isothermiseen kuvaajaan, joka on saatu Langmuir-Freundlichin kaavasta. $q_{CO_2} = f(p_{CO_2})$, katso kaava 4.



Kuvio 27: Adsorption tasapainokuvaajat kokeellisesti sekä Freundlich-Langmuirin yhtälöstä

Huomattavaa on, että kuvaaja joka on saatu desorptiokäyrän avulla, vastaa suhteellisen hyvin Langmuir-Freundlichin yhtälöstä saatuja isotermejä.

11.6 Laitteen tiedot

Adsorptiokolonnin tiedot

- $D_i = 0,045$ m (sisähalkaisija, todellinen)
- $D_e = 0,058$ m (ulkohalkaisija)
- $L = 0,25$ m (käytännöllinen pituus)
- $\rho_{\text{teräs}} = 749$ kg/m³ (teräksen tiheys)
- $T_{\text{st}} = 273$ K (standardilämpötila)
- $P_{\text{st}} = 1$ atm (standardipaine)

NORIT RB2 -granuloidun aktiivihiilen tiedot

- Lähde: NORIT RB2
- Muoto: Ekstrudoitu
- Yleiset mitat:

Keskimääräinen pituus	3,86 mm
Keskimääräinen halkaisija	1,83 mm
Pinta-ala	27,42 mm ² /g
Tilavuus	10,13 mm ³ /g
Ekvivalentti keskimääräinen halkaisija	2,22 mm
Näennäinen tiheys	0,820 gcm ⁻³
- Aktiivihiilen massa (Riippuu käyttäjästä)
- ϵ_p , partikkelien välinen huokoisuus 0,627

Suosittelut ajoarvot

- Ylipaine mittarista P1 0,2 bar
- Todellinen paine 1,2 bar
- Kiintoainekerroksen lämpötila 35 °C
- Heliumin virtausnopeus 3 SLPM
- CO₂ virtausnopeus (n. 5 % heliumista) 0,15 SLPM
- F3 virtausnopeus 0,5...1 SLPM

11.7 Analysointi ja laskenta

Jotta käyttäjä voi täysin ymmärtää hiilidioksidin adsorptio/desorptioprosessit ja lämpötilan vaikutukset tehokkuuteen, kokeellinen osio on toistettava eri virtausnopeuksilla ja konsentraatiolla. Myös tulosten poikkeaminen on nähtävissä tasapainotiloissa.

Tarkoitus tällä käytännöllisellä osiolla on opetella ajo-olosuhteiden vaikutusta isotermiseltä ja tasapainotilan kannalta adsorptio ja desorptioprosesseissa. Toista prosessi uusilla prosessimuuttujilla alla olevan ohjeen mukaisesti:

1. Määritä adsorptio isotermin kuvaajat jotka lasketaan desorptiokäyrästä ja vertaile käyriä Langmuir-Freunlichin yhtälöön. $q_{CO_2} = f(p_{CO_2})$

Kun lämpötilaprofiilien arvot ja hiilidioksidikonsentraatiot on saatu ohjelman avulla tallennettua, määritä q_A (mol/kg) adsorptio/desorptiokäyristä ja vertaile teoreettisiin arvoihin jotka on saatu Langmuir-Freundlichin yhtälöstä, *katso Kaava 1. luku 7.5*

2. Analysoi kokeelliset hiilidioksidin ulostulokonsentraatiot mooliosuuksina ajan funktiona ja vertaile adsorptio- ja desorptiokäyrien tuloksia jokaiselle ajolle ja vertaile tuloksia myös SMT- (Solute Movement Theory, liunneen aineen siirtymäteorian) arvoihin. Tutki kompressoivan ja dispersoivan kaasurintaman muotoja molemmissa prosesseissa.

Tämän käytännöllisen tehtävän tarkoitus on opetella hiilidioksidikäyrien evoluutiota adsorptio- ja desorptioprosesseissa, missä shokkiaalto ja dispersoivan aallon vaikutukset ovat selkeästi nähtävissä.

3. Analysoi adsorptio ja desorptiokäyrien perusteella lämpötilaprofiileja adsorptio- ja desorptioaikana jokaiselle ajolle. Vertaile konsentraatorintaman kehitystä ja tutki rintaman etenemistä sen virratessa jokaisen termoelementin ohi kolonnissa.

Tämän kokeellisen osion tarkoitus on myös opetella konsentraatorintaman eteneminen lämpötila-aallon kanssa sekä tiedostaa dispersoivat vaikutukset prosessissa.

4. Käytä liunneen aineen liikkuvuusteoriaa (SMT) määrittääksesi ajat, milloin konsentraatorintama etenee jokaiselle termoelementille ja kolonnin ulostuloon ja vertaile niitä kriittisesti muihin kokeellisiin tuloksiin.

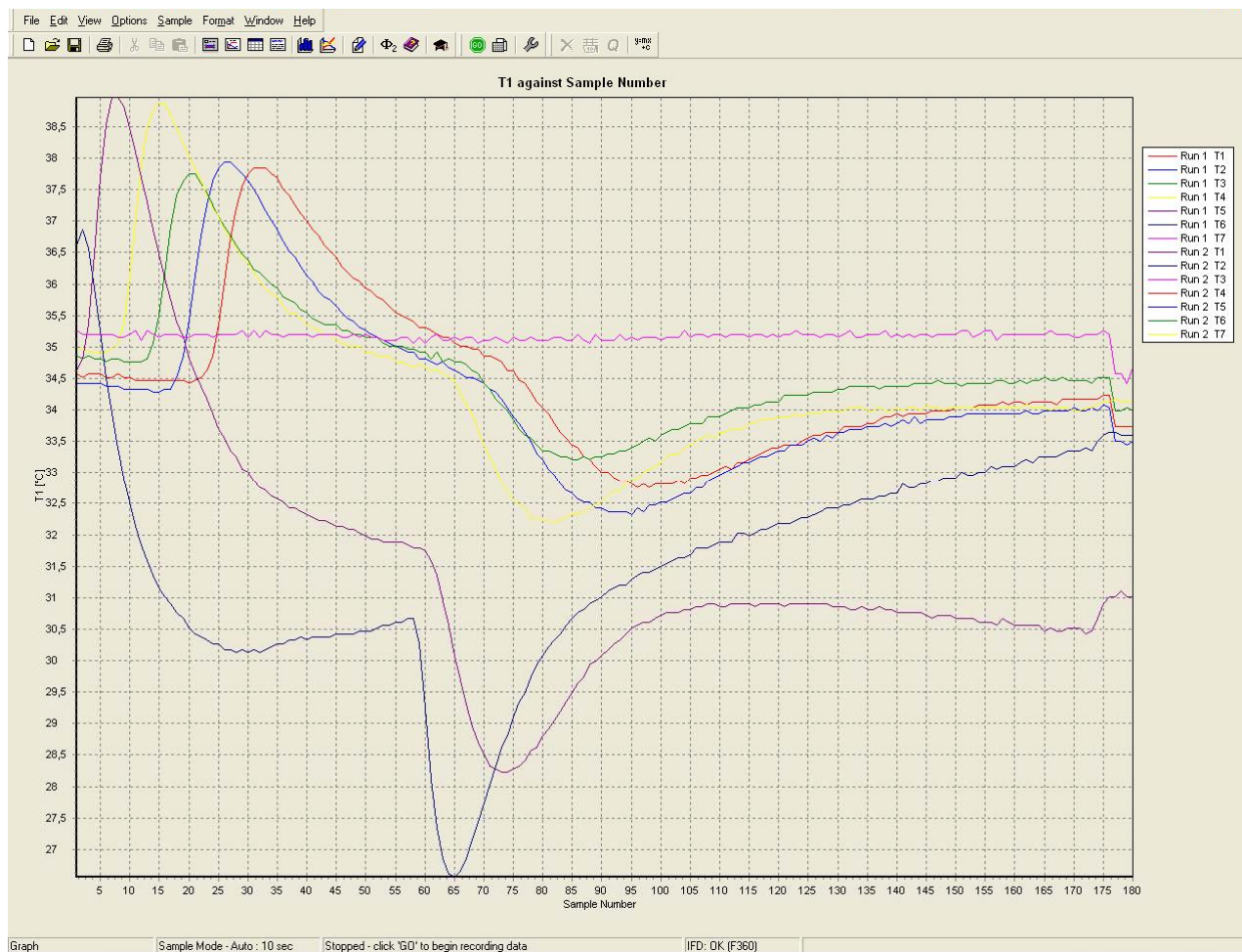
(Armfield Limited Operating instructions and experiments, UOP15 Adsorption column, 2009)

12 Tulosten käsittely

Tulosten käsittelyä

Tulosten käsittely on suoritettu laitteen käyttöohjeessa olevia määrittämiä käyttäen niin, että opettaja tai työn ohjaaja voi valita alla olevista käsittelymalleista aina työhön ja ryhmäkokoon liittyvät tehtävät, jotka täyttävät kyseisen kurssin opintokriteerit sekä vastaavat ryhmän osaamistasoa. Täten kaikkia ratkaisuvaihtoehtoja ei ole pakko käyttää

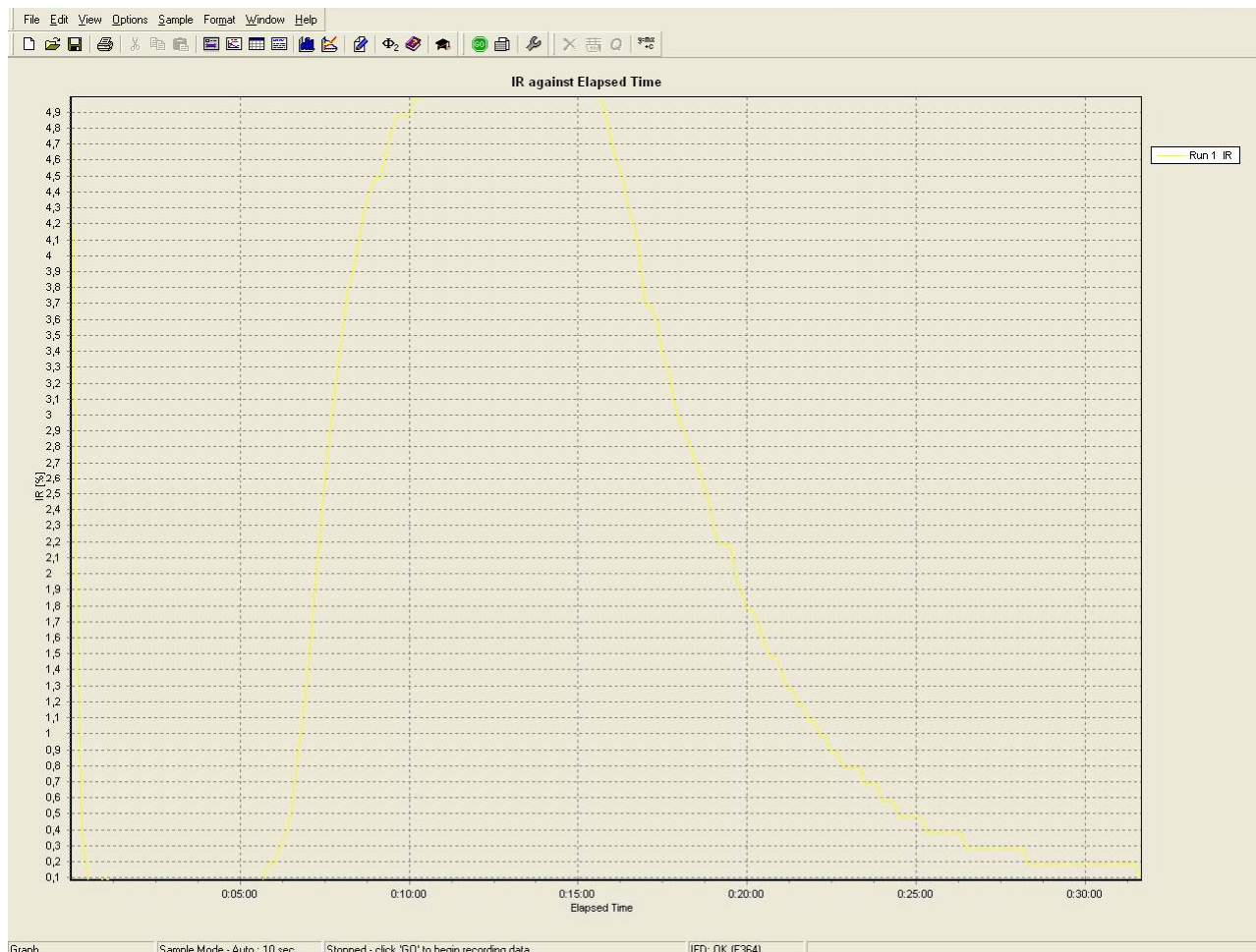
ja jokainen vaihe on käsitelty esimerkkipohjalta ongelmien ja väärinkäsityksien ennaltaehkäisemiseksi.



Kuvio 28: Lämpötilaprofiili vertailuajosta

Otetaan käsiteltäväksi vertailuajo joka suoritettiin 26.4.10. Eroavaisuudet aikaisemmista ajoista voivat johtua hajonneen F3 virtausanturin uusimisesta sekä kaikkien antureiden kalibroinnista. Pieniä eroavaisuuksia lukuun ottamatta vertailuajo, joka suoritettiin 04.03.10, oli täsmälleen samanlainen kuten ajopäiväkirjasta voi huomata. Ajopäiväkirja on esitetty liitteenä 1.

Ajodatana on saatu ohjeiden mukaan sekä IR – profiili ulostulevan kaasun hiilidioksidipitoisuudesta sekä lämpötilaprofiili joka kuvaa kuuden lämpötilasensorin arvoja kolonnin sisällä sekä veden lämpötilaa.



Kuvio 29: IR – profiili vertailuajasta

Ensimmäisenä, mitä IR-profiilista voidaan määrittää laskea adsorptio ja desorptiokäyrän suhteen on adsorptio- ja desorptioajat, ellei niitä ole erikseen muistettu ajoittaa työn tekemisen yhteydessä. Adsorptioaika on se ajankohta joka kuluu kokeen aloittamisesta siihen että kolonni on täysin saturoitunut. Kyseisessä ajossa aika on n. 11 minuuttia. Desorptioaika on taas se aika, joka kestää kolonnin reaktivoitumiseen eli hiilidioksidikonsentraation laskemiseen nolnaan hiilidioksidisyötön katkaisun jälkeen. Tämä aika on noin 22 minuuttia kokeen lopussa. Kyseiset ajat ovat paremmin luettavissa ajon aikana kerättävästä datasta, jonka ohjelma kerää excel-taulukkoon. Kyseistä taulukkoa ei ole liitetty työhön, sillä ajon kestäessä keskimäärin noin 30 minuuttia ja ohjelman ottaessa mittauspisteen 10 sekuntin välein, tulee yksittäiseen työhön keskimäärin noin 180 riviä dataa.

Toisena voidaan lämpötilaprofiilin kuvaajasta saada selville adsorptio- ja desorptiorintaman eteneminen. Adsorptio on eksoterminen eli lämpöä vapauttava reaktio ja täten adsorption saturaatiopiste on määritettävissä kolonnin sisällä syntyvistä lämpöpiikeistä. Koska lämpötila-anturit sijaitsevat numerojärjestyksessä alhaalta

ylöspäin, täten myös vastaava ilmiö on havaittavissa lämpötilaprofiilissa, sillä saturaatio alkaa kolonnin pohjalta kaasunsyötöstä. Tarkemmassa kuvassa täten saturaatorintaman eteneminen on pääteltävissä seuraavasti: T1 n. 2 mittauspisteen eli 20 sekunnin kohdalla, T2 n. 7 mittauspisteen kohdalla, T3 n. 15 mittauspisteen kohdalla jne. Kyseiset mittauspisteet kuten IR-profiilinkin tapauksessa ovat paremmin luettavissa excel – taulukosta.

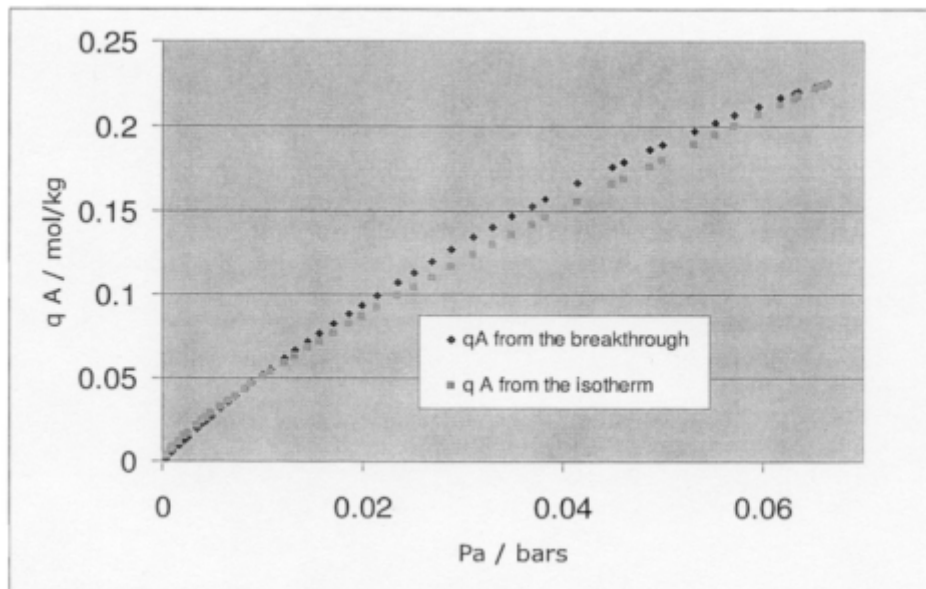
Lämpötilaprofiilin muotoon vaikuttaa erityisesti lämpötilan asetusarvom sillä mitä korkeampi lämpötila, sitä lyhyempi adsorptiotapahtuma on. Desorptioarvot ovat tulkittavissa vastaavilla tavoilla. Suurimmat piikit johtuvat nopeimmista tasapainomuutoksista eli joko hiilidioksidin syötön alkamisesta tai lopettamisesta. Jos opiskelijat ovat tehneet useampia ajoja eri lämpötiloilla ja ajoarvoilla, voidaan tuloksia vertailla keskenään ja opiskelijoiden tulisi selvittää, mitkä tekijät vaikuttavat adsorptio- ja desorptionopeuksiin.

Laskennallinen käsittely

Laskennallisessa käsittelyssä on huomioitava se, että käyttöohjeen mukana tulleet ohjeet työn suorituksesta sisälsivät seuraavat neljä kohtaa, jotka mainittiin yläpuolella kohdassa 11.7. Ne sisälsivät mm. teoreettisen aktiivihiilen adsorptiokyvyn joka on määritetty Langmuir – Freundlichin yhtälön avulla vertaamalla teoreettisia arvoja useiden isotermisten kokeiden tuloksiin.

Koska yksittäisen ajon kesto on noin tunti, sisältäen laitteen käynnistyksen, vesikierron täytön sekä kolonnin lämpenemisen haluttuun lämpötilaan ennen työn suorittamista sekä itse ajon, vesikierron tyhjentämisen ja laitteen sammuttamisen, niin yksittäisellä ryhmällä ei välttämättä ole aikaa suorittaa useita ajoja vaihtelevilla prosessimuuttujilla, eikä täten mahdollisuutta määrittää Langmuir-Freundlichin kaavan avulla teoreettista adsorptio/desorptiokäyrää.

Kyseinen työvaihe eli teoreettisen adsorptio/desorptiokäyrän löytäminen ja sen vertaaminen kokeelliseen tulokseen (katso kuvio 28) vaatii useita mittauspisteitä, jotka on suoritettu isotermisesti eli samassa lämpötilassa muita prosessimuuttujia vaihdellen. Täten on suositeltavaa, että työ suoritetaan usean ryhmän kesken ja eri hiilidioksidin osapaineilla. Saadut tulokset voidaan koota yhteiseen taulukkoon.



Kuvio 30: Adsorption tasapainotila kokeellisesti sekä Langmuir-Freundlichin yhtälöstä

Yksittäinen opiskelija tai ryhmä voi määrittää työn kulusta yksittäisen pisteen käyttäen käyttöohjeen kaavoja 1...13, aloittaen kaavalla 1:

$$q = Q \frac{(bp)^{1/n}}{1 + (bp)^{1/n}} \quad (1)$$

jossa:

- q_A = aktiivihiilen hiilidioksidikonsentraatio [mol/kg]
- p = hiilidioksidin osapaine
- Q , b ja n ovat Langmuir-Freundlichin parametreja

Huomioitavaa on että Q , b ja n ovat kaasu- ja lämpötilakohtaisia muuttujia hiilidioksidille. Taulukkoa, josta hiilidioksidin parametreja voisi tulkita eri lämpötilan funktioille, ei toimitettu laitteen mukana eikä kyseistä taulukkoa löytynyt eri kirjallisuuslähteistäkään. Täten esimerkkituloksia ei voida käsitellä kyseistä kaavaa käyttämällä. Kyseistä kaavaa voidaan kuitenkin soveltaa, jos hiilidioksidin arvot kyseiselle lämpötilalle ovat saatavilla.

Vaihtoehtoisesti laskennallinen määritelmä yksittäisen q_A - pisteen määrittämiselle voidaan tehdä, jos oletetaan että:

- Aktiivihiili on täysin saturoitunut hiilidioksidista, kun IR-detektorin lukema näyttää haluttua maksimiarvoa (jos virtaussuhteiden hiilidioksidikonsentraation

maksimi pidetään maksimissaan 5 % arvossa mikä on IR-detektorin maksimi) ja oletetaan ,että kaasuvirtaaman viipymäaika kolonnin ja IR-detektorin välillä on nolla.

- Hiilidioksidin konsentraatio syötössä on pysynyt koko ajon aikana vakiona ja että tulppavirtaaman periaate pätee ja kolonni saturoituu alhaalta ylöspäin.
- Vaikka adsorptioaika on pienempi kuin stoikiometrinen aika oletetaan, että aikaero on hyvin pieni ja se ei vaikuta hiilidioksidikonsentraation virheeseen eikä kokeen toistettavuuteen.

Koska kyseisessä vertailuajossa ulostulevan kaasun hiilidioksidipitoisuus on saavuttanut maksimiarvon 5 % 11 minuutin kohdalla, voidaan laskea kolonniin virrannut kaasu standardilitroina ajon aikana, kun muut muuttujat tiedetään. Koska heliumsyöttö oli 3 SLPM ja hiilidioksidisyöttö 0,15 SLPM, on hiilidioksidin seossuhde täsmälleen 5 %, mikä täyttää ensimmäisen vaatimuksen.

Lasketaan hiilidioksidin virtaama kolonniin standardilitroina

$$V_{CO_2} = F_{CO_2} \cdot t \quad (14)$$

jossa:

- V_{CO_2} = Hiilidioksidin kokonaistilavuus [dm^3]
- F_{CO_2} = Hiilidioksidin virtaama standardilitroina [dm^3/min]
- t = saturaatioaika [min]

Täten sijoittamalla kaavaan 14 tunnetut arvot saadaan:

$$V_{CO_2} = 0,15 \text{ dm}^3 / \text{min} \cdot 11 \text{ min} = 1,65 \text{ dm}^3$$

Seuraavaksi voidaan määrittellä hiilidioksidin osapaine käyttäen Daltonin painelakia konsentraation suhteen:

$$P_i = \frac{P_{total} C_i}{1,000,000} \quad (15)$$

jossa:

- P_i = kaasun i osapaine (bar)
- P_{total} = kaasujen kokonaispaine (bar)
- C_i = kaasun i konsentraatio (ppm)

Sijoitetaan saadut tulokset kaavaan 15. Työssä kaasujen kokonaispaine oli 0,345 Bar ylipainetta eli absoluuttinen paine oli 1,345 Bar tai 134,5 kPa ja hiilidioksidikonsentraatio oli 5 % eli 50000 ppm.

$$P_i = \frac{134,5 \text{ kPa} \cdot 50000}{1000000} = 6,725 \text{ kPa} = 0,06725 \text{ Bar}$$

Täten voidaan laskea ideaalikaasulain ja Avogadron lain perusteella laskea hiilidioksidin ainemäärä

$$pV = nRT \quad (16)$$

Jossa:

- p = Kaasun paine (Pa)
- V = kaasun tilavuus (m³)
- n = kaasun ainemäärä (mol)
- R = yleinen kaasuvakio (8.314 472 J mol⁻¹ K⁻¹)
- T = lämpötila (K)

Sijoitetaan saadut tulokset kaavaan 16, olettaen että asetusarvo 28 Celsiusta on myös kaasun lämpötila laskennallisesti:

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{134500 \text{ Pa} \cdot 0.00165 \text{ m}^3}{8.314 472 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 301,15 \text{ K}} = 0,08863 \text{ mol}$$

Aktiivihiiilen massa kolonnin sisällä on käyttöohjeen mukaan 220 g ja aktiivihiiilen tiheys on noin 820 kg/m³. Täten saadaan laskettua q_A seuraavasti:

$$q_A = \frac{0,08863 \text{ mol}}{0,220 \text{ kg}} = 0,4028 \text{ mol/kg}$$

Täten yksi laskennallinen piste kokeesta on:

$$q_A = 0,40 \text{ mol/kg}$$

$$P_A = 0,067 \text{ Bar}$$

Kyseiset luvut eivät sovi kuvaajaan 30, sillä arvot ylittävät kuvaajan niin painealueen kuin konsentraatioalueenkin osalta, mutta saatujen arvojen tarkkuudesta ei voida sanoa mitään ilman toteutettua koesarjaa isometrisesti eri osapaineiden suhteen, johon työn

käsittelyssäni ei valitettavasti jäänyt aikaa laitteen rikkoutumisen johdosta. Opiskelijoilla on kuitenkin mahdollisuus käyttää tekemiäni esimerkkikaavioita tai toteuttaa työ opettajan tai työn valvojan haluamalla tavalla, sillä kaikki esimerkit tulosten käsittelyn alla ovat vain ehdotuksia tai työn sovelluksia.

13 Loppusanat

Työn tekeminen kyseisestä aiheesta oli mielenkiintoista, tosin joiltakin osa-alueilta hyvinkin haastavaa. Adsorption teoria perusluonteeltaan löytyi kyllä jokaisesta oppikirjasta, mutta Langmuir Freundlichin - kaavojen sovellutuksia oli harvassa tai niiden soveltaminen kyseiseen työhön ja työssä annettuihin kaavoihin oli vaikeata. Käyttöohje oli yleiskuvallisesti kattava ja laitteen käyttö onnistui sen avulla. Kuitenkin on huomioitava, että käyttöohje ei sisältänyt kaikkea tietoa mitä laitteen huollon, ylläpidon ja tulosten käsittelyn kannalta olettaisi.

Käyttöohjeessa itsessään tulosten käsittelyyn tarkoitettuja kaavoja ei oltu sovellettu mihinkään esimerkkiin ja jotta työ olisi mahdollista suorittaa ryhmittäin kokonaisuudessaan käyttöohjeen mallia mukailen, vaadittaisiin vähintään neljä isotermistä ajoa eri parametreilla luotettavan tuloksen saamiseksi. Valitettavasti myös neljän ajon kesto laitteeseen aikaisemmin tutustumattomalta ryhmältä kestäisi vähintään tunnin prosessimuuttujaa kohden joten laboratoriotunnit eivät riittäisi. Sama toteamus voidaan antaa myös saatujen tulosten käsittelystä sillä osa käyttöohjeessa annetuista kaavoista on selkeästi tarkoitettu ylemmälle koulutusasteelle eikä ammattikorkeakoulun opiskelijoille.

Koeajosarjaa en valitettavasti saanut suoritettua enkä tuloksia käsiteltyä haluamalla tavalla laitteen rikkoutumisen johdosta. Oletan kuitenkin että laatimieni ajo-ohjeen, käyttöohjeen, tulosten käsittelymallin ja opettajien ohjauksen avulla opiskelijoiden on mahdollista käyttää laitetta adsorptiomallinnuksen kokeelliseen tutkimiseen laboratorioolosuhteissa.

Kiitokset työn aikana saaduista neuvoista kuuluvat täysin lehtori Anne Ojalalle sekä laboratoriomestarille Marja-Liisa Laaksoselle.

Lähteet

Kiefer Susanne & Robens E. 2008. Some intriguing items in the history of volumetric and gravimetric adsorption measurements. [online] Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, vol 94 no 3. <http://www.springerlink.com/content/92g...>

Manufacturing Process, RAJ Carbon India [online] www.rajcarbon.com/manufact.php

Masel Richard I. 1996. Principles of adsorption and reaction on solid surfaces. [online] Wiley – IEEE <http://books.google.fi/books?id=cf9bR3MqgIIC>

Popular Science 1918. Once Worthless Things that Have Suddenly Become of Value [online] Bonnier corporation, vol 93 no 6. <http://books.google.com/books?id=EikDAAAAMBAJ>

Ray Arthur B. 1940. Activated Carbon, Industrial and engineering chemistry. [online]. vol 32 no 9 1940. ACS Publications. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie50369a014>

Roop Chand Bansal & Meenakshi Goyal 2005. Activated carbon adsorption. [online]. CRC-Press. http://books.google.fi/books?id=juWnY_9VkCoC

Liitteet

Liite 1

Ajo I 04.03.10:

Alemmalla lämpötilalla yksi ajo. Testauslämpötila on 28 °C. Huoneilman CO₂ ~427 ppm, klo 12.02

Tehty alkuperäisen manuaalin mukaisesti: He 3 SLPM bypass, lämmönkierto päälle, ohjaus kolonnin läpi etc.

12.14 mennessä kolonnin lämpötilat 24...25 °C.

12.19 kolonni halutussa lämpötilassa. By-pass käytössä.

- 12.20 - Dataloggaus aloitettu, hiilidioksidi säädetty 0.15 SLPM. Paine 5 PSI eli n. 0,3 Bar. (Huom, suositeltava paine välillä 0.2-0.3 Bar ylipainetta). Heliumvirtaus tasainen 3.05 SLPM ja CO₂ 0.16 SLPM. IR detektorin F3 0.50 SLPM. IR tunnistaa alussa n. 0.2 % CO₂ konsentraation joka tulee huoneilmasta. (Huom. Konsentraatio huoneilmassa 482 ppm Testo 445 mittarilla mitattuna, laitteen ulostulossa yli mittarin lukema-arvojen.)

12.27 CO₂ pitoisuus 2.9 %/5 %, ja nousussa.

12.28 CO₂ 3,6 %

12.30 CO₂ 4,0 %, huoneilman pitoisuus 767ppm, lattiatasossa 663ppm

12.31 CO₂ 4,3 %

12.32 CO₂ 4,6 %

12.34 CO₂ 4,9 %

- 12.35 CO₂ 5,0 %, kolonnin täysi adsorptio, CO₂ syöttö sammutettu ja desorptio käynnistetty.

13.39 CO₂ 4,8 %

12.42 CO₂ 2,5 %

12.46 CO₂ 0,7 %

12.51 CO₂ 0,3 %, huoneilman pitoisuus 421ppm.

12.56 CO₂ 0,1%

- 12.59 CO₂ 0,0 %, desorptio päättynyt, ajo päättynyt. Annetaan He virrata kolonnin läpi vielä muutaman minuutin ajan.

Ajon kokonaiskesto noin yksi tunti.

Ajo II 04.03.10:

Korkeampi lämpötila: (45 °C) ajolla ja muokatuilla He/ CO₂-suhteilla. He teoreettisella minimiarvolla; 2 SLPM ja CO₂ 0.2 SLPM, jolloin suhde olisi 0.10 ja kolonnin pitäisi täytyä huomattavasti nopeammin.

13.11 Huoneilman CO₂ 412 ppm

- 13.13 ajo aloitettu, lämpötilat halutuilla kohdilla, He säädetty by-passin kautta kohtaan 2 SLPM. IR detektori tunnistaa 0,3 % CO₂sta vieläkin kolonnista. Koetta jatketaan siitä huolimatta. Dataloggaus aloitettu 13.18, CO₂ säädetty arvoon 0.2 SLPM. (Huom. IR kiipesi yli 0.90 koska bypassissa oleva CO₂ häiritsi anturia. CO₂ tasaisena 0,18 %). F3 on 0.48 SLPM ja lämpötilat noin 45 astetta.

13.23 CO₂ 1,78 % ja nopeassa nousussa

13.24 CO₂ 3,0 % ja nopeassa nousussa

- 13.24 CO₂ 5,0 % kolonnin täysi adsorptio, CO₂ syöttö sammutettu ja desorptio käynnistetty.

13.25 CO₂ 4,6 % ja huoneilman CO₂ 431ppm

13.32 CO₂ 1,7 %

13.39 CO₂ 0,3 % ja huoneilman pitoisuus 454 ppm, laitteen vieressä 512 ppm, lattiatasossa 480 ppm sekä laitteen ulostulossa 1449 ppm. Pitoisuudet täysin rajoissa, ei tarvetta toimenpiteisiin.

14.43 CO₂ 0,18 %

- 13.47 CO₂ 0,1 % desorptio päättynyt, ajo päättynyt. Annetana He virrata kolonnin läpi vielä muutaman minuutin ajan.

Ajon kokonaiskesto n.35 min (huom. kolonni oli jo lämmin ennen ajon aloittamista!)

Dataloggaus seis, tulokset ulos, tallennus, vedenpoisto, etc.

Ajo 26.04.10:

Vertailuajo aikaisemmilla arvoilla: 28 °C, CO₂: 0,15, He: 3 SLPM. Paine 5 PSI eli n. 0,34 Bar.

Veden täyttö, asetusarvo 28 °C, lämmitys, he virtaama kolonnin läpi 2,99, lämpötila nousee tasaisesti

14.25 Lämpötilaprofiili tasainen, dataloggaus aloitettu - By-pass, CO₂ säädetty 0,15 SLPM

- 14.25 Kaasun ohjaus kolonniin, ajo aloitettu, He 3,03 SLPM, CO₂ 0,16 SLPM, F3 0,40 SLPM

14.27 CO₂ pitoisuus 0,1%, lämpötilaprofiili normaali (T6 piikkasi <1min, T5 heti perään > Adsorptiorajan eteneminen)

14.32 CO₂ 1,58 %

14.33 CO₂ 2,58 %

14.34 CO₂ 4,18 % - Huomioitavaa on että lämpötilakäyrät ja IR kertovat että kolonni on saturoitunut hyvin nopeasti!

14.35 CO₂ 4,88 %

- 14.36 CO₂ 5,00 % - Adsorptio päätepisteessä, Co₂ suljettu, desorptiotapahtuma aloitettu

14.36 CO₂ 5,00 %, T6 jyrkkä lasku

14.37 CO₂ 5,00 %, T5 jyrkkä lasku, T6 normalisoitumassa, desorptiorintaman eteneminen

14.38 CO₂ 5,00 %, T4 laskussa, T5&6 normalisoitumassa

14.41 CO₂ 4,78 %, T2&3 laskussa, loput normalisoitumassa.

14.42 CO₂ 4,18 %, T1&2 laskussa, T3 tasoittumassa

14.43 CO₂ 3,19 %, T1 laskussa, T2 tasoittumassa

14.44 CO₂ 2,38 %, -II-

14.45 CO₂ 2,08 %. -II-

14.46 CO₂ 1,58 %, T1 tasoittumassa. Kuvaajassa T4,5,6 ylempänä n. 27 asteen lämpötilassa, T1,2,3 alempana alle 26C

14.47 CO₂ 1,17 %

14.48 CO₂ 0,78 %

14.49 CO₂ 0,57 %

14.50 CO₂ 0,48 %

14.51 CO₂ 0,38 %

14.52 CO₂ 0,28 %

14.57 CO₂ 0,18 %

14.58 CO₂ 0,1 % desorptio päättynyt, ajo päättynyt. Heliumin annetaan virrata vielä kolonniin muutaman minuutin ajan.

Dataloggaus seis, datan tulostus ja tallennus, vedenpoisto, laitteen sammutus.

Liite 2

Ajo-ohje Armfield UOP 15 kolonniadsorptioyksikölle



Huomioitavia turvallisuusseikkoja ennen ajoa!

Laitteessa käytetään hiilidioksidia ja heliumia, joten käyttöturvaviedotteet on huomioitava. Vaikka hiilidioksidi on inertti kaasu ja sitä esiintyy luonnostaan pieninä pitoisuuksina niin ulko- kuin huoneilmassa, suuremmat pitoisuudet ja pitempiaikaiset altistumiset voivat aiheuttaa vakavia oireita.

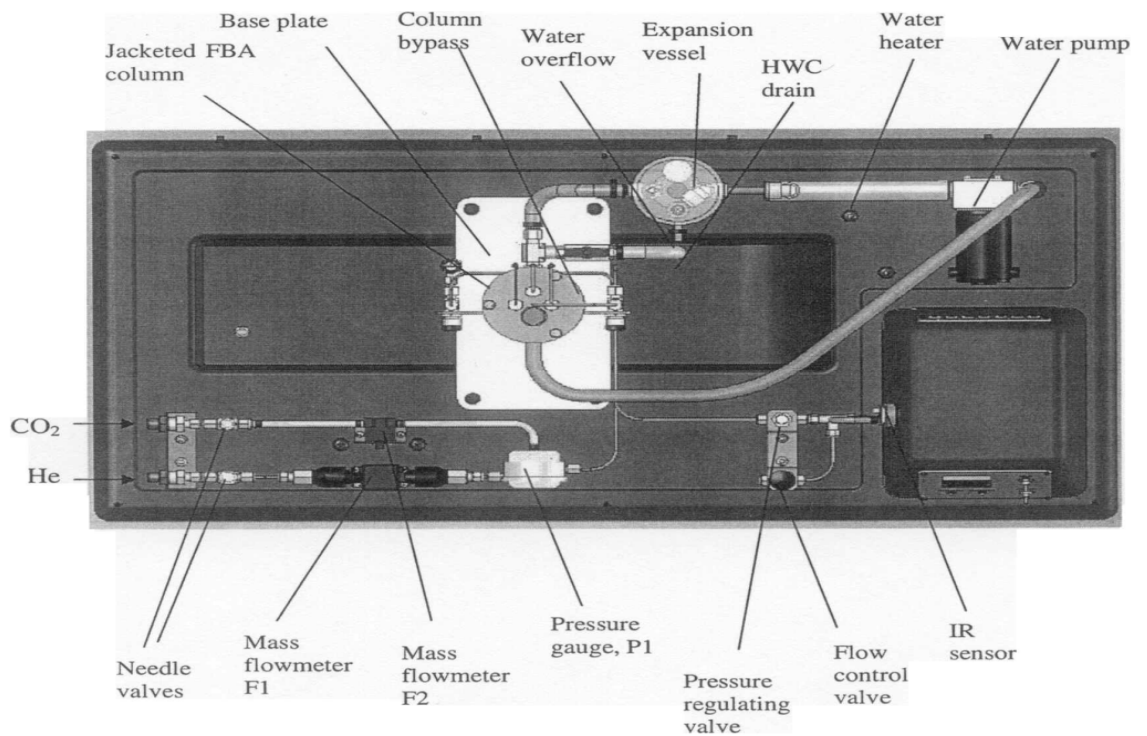
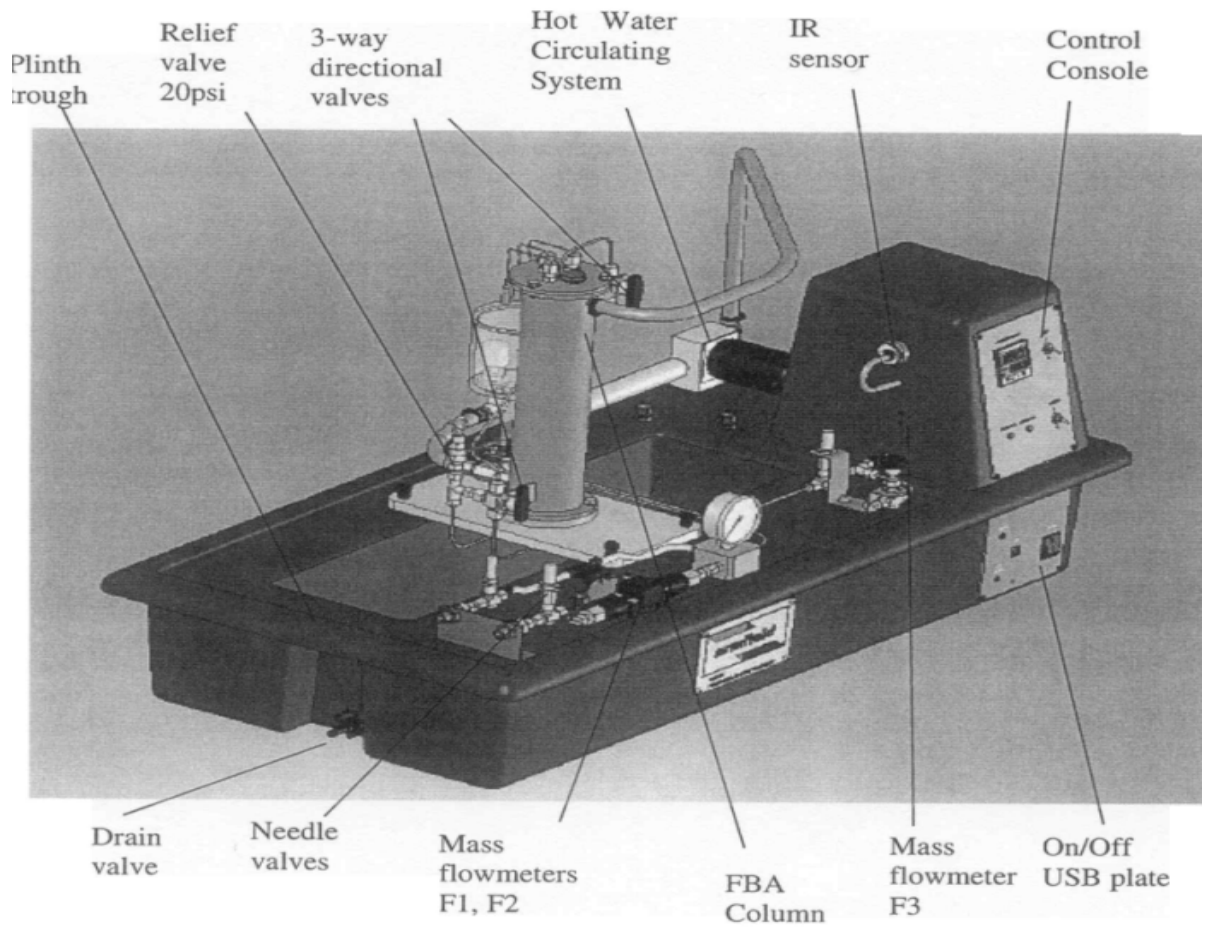
Lyhytaikainen altistuminen ja oireet:

- alle 2 % (20 000 ppm) hiilidioksidipitoisuuksille altistumisen ei ole todettu aiheuttavan haitallisia terveysvaikutuksia.
- Yli 2 % hiilidioksidipitoisuudet kiihdyttävät hengitystä ja aiheuttavat päänsärkyä.
- Yli 7,5 % pitoisuudet huonontavat henkistä suorituskykyä, aiheuttavat levottomuutta, sekavuutta ja näköhäiriöitä.
- Yli 10 % hiilidioksidipitoisuudet aiheuttavat hengenahdistusta, kovaa päänsärkyä, kuulon heikentymistä, pahoinvointia, oksentelua, tukehtumisen tunnetta, hikoilua, tokkuraista oloa ja tajuttomuuden noin 15 minuutin kuluessa.

Hapenpuutteen oireita alkaa ilmetä, kun happipitoisuus laskee alle 18 %:n. Korkeissa pitoisuuksissa myös silmien kirvelemistä saattaa esiintyä. Suurin vaara aiheutuu viallisesta tai täysin aukinaisesta venttiilistä tai kaasupullon osittaisesta tai kokonaisesta hajoamisesta, jolloin ilman CO₂-pitoisuus voi nousta nopeasti ja tukehtumisvaara on olemassa suljetuissa tiloissa.

Erittäin suurina pitoisuuksina hiilidioksidi syrjäyttää hapen ja voi aiheuttaa hapenpuutteesta johtuvan välittömän tukehtumisen suljetussa tilassa. Tee työ hyvin ilmastoidussa tilassa. Jos mahdollista, tarkkaile huoneilman CO₂-pitoisuutta erillisellä hiilidioksidimittarilla! Jos yllä olevia oireita esiintyy keskeytä koe, tuuleta tila ja siirrä altistuneet ensiapuna raikkaaseen ilmaan ja tarkkaile näiden hengitystä ja tajunnantasoja. Myös helium hyvin suurina pitoisuuksina aiheuttaa hypoksiaa eli hapenpuutetta!

Huomioitavaa on myös, että legionella-estämiseksi laitteiston lämminvesikiertoon ei saa jättää vettä pitkäksi aikaa, vaan vesi on vaihdettava vähintään viikoittain ja laitteessa saa käyttää ainoastaan tislattua vettä. Myös vesikierrossa näkyvistä kontaminaatioista (ruoste, levä, kalkki, yms.) pitää ilmoittaa työn valvojalle.



Ajo-ohjeet:

1. Käynnistä tietokone ja kirjautu sisään ”Kemia” – käyttäjätunnuksella. Kirjaututtuasi Windowsiin kolonnin hallintaohjelmiston pitäisi käynnistyä automaattisesti. Jos ohjelma ei kuitenkaan käynnisty, voit käynnistää sen kuvakkeesta työpöydällä.
2. Varmista, että kolonnin USB-power ja USB-active -valot palavat. Jos valot palavat, voit käynnistää kolonnin päävirtakytkimestä, joka sijaitsee USB – ilmoitusvalojen vieressä. Älä kuitenkaan avaa vielä kaasuventtiileitä tai aloita ajoa!
3. Avaa vesisäiliön läpinäkyvä kansi ja täytä säiliö tislattulla vedellä ylivuotorajaan asti. Laitteiston vesikierron tilavuus on noin 700 ml, joten vettä tarvitsee lisätä ensimmäisen täytön jälkeenkin vielä noin toinen täysi säiliöllinen. Käynnistä pumppu, tarkkaile vedenpintaa sekä veden liikettä letkuissa (vesi virtaa kolonnin alaosaan yläosaan) ja vedenpinnan laskiessa lisää vettä joko pumpun ollessa käynnissä tai sammuta pumppu välillä. Älä päästä pumppua käymään tyhjänä pitkiä aikoja! Kun säiliö on täynnä noin ylivuotorajaan asti ja pumppu kierrättää pelkkää vettä, laitteisto on ilmattu ja voit sulkea astian kannen.
4. Kytke lämmitin päälle ja aseta haluttu lämpötila painamalla kerran F-näppäintä kolonnin konsolissa ja ohjaa juokseva lämpötila-arvo ylös/alas-nuolilla haluttuun lämpötilaan. Haluttu lämpötila vakioajossa on välillä 35...37 °C, ellei muuta ole mainittu ryhmäkohtaisesti. (Kun lämpötila on säädetty, laite palaa päävalikkoon automaattisesti kahdeksan sekunnin päästä). Huomio, että veden lämpötilan lisäksi myös kolonnin lämpöantureiden (T1...T6) on oltava lähellä haluttua lämpötilatasoa ennen kokeen aloittamista (kolonnin lämpenemisessä kestää yleensä n. 10 minuuttia)
5. Seuraavaksi varmista että ohivuotoventtiilit V3 ja V4 ovat avattuina, jotta kaasu virtaa kolonnin läpi (nuolet osoittavat V3 alas ja V4 ylös kohti ”Kolonne”-asentoa). Sulje venttiili V6 ja avaa venttiilin V5 vieressä oleva letku kiristimestään (älä kuitenkaan säädä vielä venttiiliä V5!) sekä poista muovisuojia IR – anturin päästä.
6. Avaa heliumpullon pääventtiiliä n. 1/6 – 1/4 kierrosta ja tarkista, että paineensäätimessä on n. 2 Barin paine. Säädä paineita tarvittaessa. Tämän jälkeen valitse tietokoneelta ”Real Time Data” ja samalla ohjelman alempia arvoja seuraten avaa V1-venttiiliä, kunnes heliumin virtaus F1 on välillä 2...4 SLPM (oletusarvona 3 ellei ryhmäkohtaisesti ole muuta mainittuna) ja painemittari P1 näyttää maksimissaan 0.2 Bar ylipainetta.
7. Kun kolonnin lämpötilataso alkaa lähestyä haluttua lämpötilaa, sulje venttiilit V3 ja V4, niin että nuolet osoittavat kohti ”By-pass” – asentoa. Tällöin kaasu virtaa kolonnin ohi ja kaasuseoksen sekoittaminen on mahdollista ilman aktiivihiihen kontaminoitumista.

8. Avaa hiilidioksidipullon pääventtiiliä n. 1/6 ,,1/4 kierrosta ja säädä venttiilillä V2 hiilidioksidin virtausnopeudeksi 5 % heliumin virtausnopeudesta (oletusarvo on 0.15 SLPM jos heliumvirtaama on 3 SLPM, ellei ryhmäkohtaisesti muuta ole mainittu). Tämän jälkeen avaa V6 venttiiliä niin että IR-sensorille menevä virtaus F3 on korkeintaan 1.0 SLPM (suositeltava välillä 0.2...0.8 SLPM). Ohiviennin aikana ota muistiin IR-anturin antama CO₂-pitoisuus. Koska maksimipitoisuus, mitä IR – anturi havaitsee on 5 %, voi arvo olla huomattavasti suurempikin riippuen ajoparametreista.
9. Aloita datankeruu ("GO" – painike pääohjelmassa) oletusaikavälillä 10 sekuntia samalla kun suljet venttiilit V3 ja V4, jolloin kaasu kulkeutuu kolonnin läpi. **Ota ylös kellonaika ja katso, että tietokone kerää dataa graph ja table - välilehdiltä. Tarkkaile myös, että virtausnopeudet pysyvät samoina koko ajon ajan (pienet poikkeamat eivät haittaa).**
10. Kun CO₂ – pitoisuus alkaa hitaasti nousta IR-mittauksessa, kolonni alkaa lähestyä täyttä adsorptiota. Kun CO₂-pitoisuus on sama kuin aikaisemmin ohivirtauksessa otettu arvo, ota ylös kellonaika adsorptiolle ja sulje CO₂-syöttö venttiilistä V2.
11. Jätä heliumvirtaus entiselleen ja datankeruu edelleen päälle. Tarkkaile CO₂ – pitoisuutta ja kun CO₂ – pitoisuus on nolla, desorptio on valmis, ota toinen ajankohta ylös. Anna kaasun virrata vielä muutama minuutti ennen kuin sammutat datankeruun. Tämän jälkeen sulje helium, sekä kytke lämmitys pois päältä.
12. Muutaman minuutin kuluttua sammuta pumppu ja anna laitteiston jäähtyä hetki. Kerää ja tulosta haluamasi data (lämpötilaprofiilit) alla olevan ohjeen mukaan sekä tallenna ajo. Mikäli laitetta käytetään seuraavan kerran vasta viikon sisään tai myöhemmin, avaa poistiventtiili ja käynnistä pumppu kunnes suurin osa vesimäärästä on valunut pois laitteistosta. Sulje poistiventtiili, sammuta tietokone ja sammuta laite päävirtakytkimestä. Huomioi, että saaduista tuloksista pitää laskea erikseen seuraavat tekijät: adsorptioaika, desorptioaika, aktiivihiilen konsentraatio saturaatiopisteessä, ellei muuta ole ryhmäkohtaisesti määritelty työohjeissa.

Lämpötilakäyrien tulostaminen:

Valitse Format / Graph ja valitse x – akselin näkymä ajan mukaan (time).
Tulosta käyrä.

IR-detektorin kuvaajan tulostaminen:

Valitse Format / Graph ja poista valinnasta T1..T7 ja lisää oikeanpuoleisesta listasta IR. Tulosta käyrä.

Liite 3

Parannusehdotuksia ja kysymyksiä (toimitettu laitteen maahantuojalle ja valmistajalle):

Laitteistokohtaiset:

- Vesipumpun sijainti: Pumppu joutuu nostamaan (säiliön ollessa tyhjä) koko ilmapatsaan kolonnin pohjalta ns. "kuivana" koska nestesäiliö on pumpun jälkeen eikä ennen pumppua - vaikutus pumpun kestoikään?

Myös isompi nestesäiliö parantaisi veden täyttööä sekä ilmaamista sillä pumppua ei tarvitsisi sammuttaa veden lisäystä varten.

- Miksei V5 paineensäätöventtiilin jälkeen kaasun poistossa ulosilmaan ole venttiiliä, toisinkuin prototyypilaitteessa joka esittelyDVD:llä näytetään? Helpottaisi F3 arvon eli kaasuvirtaaman säätelyä

IR:lle huomattavasti. Nykyisessä mallissa ainoastaan kiristimellä säädettävä letku huoneilmaan.

- F3 virtaussensorin sijoittaminen 3 pinnisellä pikaliittimellä ja sensorin asentaminen PID-säätimen ulkopuolelle olisi hyvin suotavaa, erityisesti jos kyseinen sensori on "kulutusosa".

- IR - sensorin data olisi myös voinut olla luettavissa digitaalisesta mittarista koko ajan. Nykyisellään laitteessa on IR-sensorin yhteydessä digitaalinen näyttö mutta koko paketti on piilossa peitelevyn alla laitteen kyljessä.

Käyttöohje ja käytettävyys:

- Aktiivihiihden käyttöikä? Käyttöohjeessa ei mainita aktiivihiihden kestoista tai vaihtovälistä, mutta koulutustapahtumassa kuvatulla DVD:llä mainitaan jopa kymmenen vuoden käyttöikä jos aktiivihiihi ei kontaminoidu. Onko muuta määrityskeinoja kuin heikkenevät tulokset ajan kuluessa tai onko olemassa suositeltavaa vaihtoväliä? Manuaalissa kolonnin tyhjentämisessä ei lue että pitäisikö aktiivihiihi poistaa kallistamalla kolonnin vai kourakaupalla, jotteivat a.) lasikuulat sekoittuisi ja b.) termoelementit vahingoittuisi.