

Oczyszczanie gazów

Laboratorium

pod redakcją Józefa Kuropki



Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej
Wrocław 2000

Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska

Wydawnictwo dydaktyczne do przedmiotów:

Oczyszczanie gazów dla specjalności ochrona atmosfery,

Ograniczanie emisji zanieczyszczeń dla specjalności systemy ochrony atmosfery

Recenzent

Mieczysław A. GOSTOMCZYK

Opracowanie redakcyjne i korekta

Ewa SOBESTO

Projekt okładki

Krzysztof DAWIDOWICZ

Autorzy rozdziałów i podrozdziałów

Hanna CYBULSKA (2.1.6)

Kazimierz GAJ (2.1.5, 2.1.6, 4.1)

Michał GŁOMBA (2.1.2, 2.1.3, 2.1.4)

Franciszek KNOP (4.1)

Józef KUROPKA (1, 1.1–1.4, 2.1.1, 2.1.7, 2.2.1, 2.3.1, 2.3.2, 6.1, 6.2)

Henryk MELOCH (2.1.5)

Anna MUSIALIK-PIOTROWSKA (2.2.2, 2.2.3, 2.3.4, 3.1, 3.2, 3.3.1, 3.3.2)

Krystyna SYCZEWSKA (2.3.3, 2.3.4)

Mirosław SZKLARCZYK (2.4.1)

© Copyright by Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2000

OFICyna WYDAWNICZA POLITECHNIKI WROCLAWSKIEJ

Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-570 Wrocław

ISBN 83-7085-488-5

Ark. wyd. 14,5. Ark. druk. 12³/₄. Papier offset. kl. III, 70 g, B1.

Drukarnia Oficyny Wydawniczej Politechniki Wrocławskiej. Zam. nr 603/2000.

Spis treści

1. Wprowadzenie	5
1.1. Zasady pracy w laboratoriach	5
1.1.1. Zasady porządkowe	5
1.1.2. Zasady bezpieczeństwa pracy	6
1.2. Badania na modelach	7
1.3. Błędy i dokładność pomiarów	7
1.4. Matematyczne opracowanie wyników pomiarów	9
2. Oczyszczanie gazów z zanieczyszczeń gazowych	11
2.1. Procesy absorpcyjne	11
2.1.1. Wyznaczanie współczynnika przenikania masy w kolumnach z wypełnieniem	11
2.1.2. Wyznaczanie powierzchni międzyfazowej w skruberze natryskowym metodą chemiczną	11
2.1.3. Badanie hydrauliki przepływu fazy gazowej w poziomym skruberze natryskowym	28
2.1.4. Badanie absorpcji dwutlenku siarki w skruberze natryskowym	38
2.1.5. Absorpcyjne usuwanie dwutlenku siarki w iniekcyjnej płuczce ze zwężką Venturiego	49
2.1.6. Usuwanie związków chloroorganicznych metodą absorpcji w olejach	59
2.1.7. Określanie sprawności półki sitowej w kolumnie półkowej	77
2.2. Procesy adsorpcyjne	82
2.2.1. Wyznaczanie równowagi adsorpcyjnej	82
2.2.2. Adsorpcja dwutlenku siarki na koksie aktywnym	88
2.2.3. Porównanie selektywności wybranych adsorbentów w procesie adsorpcji pary wodnej i chloru	94
2.3. Procesy katalityczne	102
2.3.1. Katalityczna redukcja tlenków azotu	102
2.3.2. Katalityczne utlenianie dwutlenku siarki	108
2.3.3. Katalityczne utlenianie związków organicznych	115
2.3.4. Katalityczne oczyszczanie silnikowych gazów spalinowych	124
2.4. Procesy biologiczne	137
2.4.1. Usuwanie wybranych zanieczyszczeń gazowych w biofiltrze	137
3. Oczyszczanie gazów z zanieczyszczeń pyłowych (odpylanie gazów)	147
3.1. Określenie przedziałowej skuteczności odpylania gazów	147
3.2. Elektrostatyczna separacja mgły olejowej	152
3.3. Filtracja zapyłonego gazu przez suche warstwy porowate	162
3.3.1. Określanie właściwości włókniny filtracyjnej	162
3.3.2. Określanie parametrów ruchowych filtracyjnego odpylacza pulsacyjnego	168

4. Kombinowane metody oczyszczania gazów	177
4.1. Jednoczesne odpylanie, odsiarczanie i odazotowanie spalin w filtrze tkaninowym	178
5. Materiały uzupełniające	191
5.1. Pomiary podstawowych parametrów	191
5.1.1. Charakterystyka przyrządów pomiarowych	191
5.1.2. Pomiar czasu	191
5.1.3. Pomiar temperatury	192
5.1.4. Pomiar ciśnienia	193
5.1.5. Pomiar strumienia	195
5.1.6. Pomiar wilgotności powietrza	196
5.1.7. Pomiar gęstości cieczy	197
5.1.8. Pomiar stężenia	198
5.2. Tabele i inne materiały	199
Literatura podstawowa	203

1. Wprowadzenie

Celem książki jest wyjaśnienie podstawowych zjawisk zachodzących podczas absorpcji, adsorpcji i katalitycznego utleniania lub redukcji zanieczyszczeń gazowych oraz zasad działania i eksploatacji urządzeń stosowanych w technice oczyszczania gazów odlotowych z zanieczyszczeń gazowych.

Do każdego ćwiczenia jest wprowadzenie teoretyczne, po którym następuje opis aparatury i instrukcja wykonania. Dane teoretyczne uzupełniają wiadomości o procesach i aparaturze oraz technologiach, które studenci poznają wcześniej w ramach wykładów, ćwiczeń audytoryjnych i prac projektowych.

Opis aparatury wraz z odpowiednimi schematami pozwala zapoznać się z budową i zasadą działania stosowanych urządzeń. Ponadto budowę i zasadę działania niektórych typowych przyrządów pomiarowych, znajdujących często zastosowanie w laboratoriach, podano w załączniku.

W instrukcji do ćwiczenia opisano szczegółowo sposób wykonania pomiarów. Dane uzupełniające obejmują zestawienie pomocniczych wzorów oraz wartości liczbowych charakterystycznych dla danego układu. Niektóre wzory, właściwości fizyczne i chemiczne substancji oraz wykresy wykorzystywane w różnych ćwiczeniach zostały zebrane w załączniku.

Książka ta jest przeznaczona dla studentów Wydziału Inżynierii Środowiska specjalności Ochrona Atmosfery oraz Systemy Ochrony Atmosfery, realizujących specjalistyczny kurs z zakresu procesów, urządzeń i technologii do unieszkodliwiania gazów odlotowych.

1.1. Zasady pracy w laboratoriach

1.1.1. Zasady porządkowe

Przed wykonaniem ćwiczenia należy zapoznać się z jego opisem. Aparaturę można uruchomić dopiero po dokładnym poznaniu jej budowy i zasad działania. Należy również zaznajomić się z metodami pomiaru parametrów w wykonywanym ćwiczeniu (np. ciśnienie, strumienie, analizy itp.). Oprócz tego należy mieć podstawowe wiadomości o zapisie wyników, błędach pomiarowych i interpretacji pomiarów.

Prowadzący ćwiczenia kontroluje przygotowanie studentów do wykonania ćwiczenia. Studentom nie wolno opuszczać stanowiska pomiarowego podczas trwania doświadczeń. O wszelkich nieprawidłowościach w pracy aparatury powinni natychmiast informować prowadzącego, a po wykonaniu pomiarów – wyłączyć źródła prądu, wody, gazów technicznych oraz uporządkować stanowisko pomiarowe.

Wyniki pomiarów oraz uwagi o ich przebiegu należy zapisywać w specjalnym arkuszu (protokole), który po zakończeniu pomiarów podpisuje prowadzący ćwiczenia.

Każdy student (lub grupa) sporządza sprawozdanie, zawierające opracowanie wyników pomiarów (w postaci niezbędnych obliczeń i wykresów, także pomocniczych) oraz wskazanych przez prowadzącego ćwiczenia problemów dodatkowych. Stosowane metody obliczeń, wzory i uproszczenia należy zwięźle wyjaśnić z powołaniem się na źródła. Integralną częścią sprawozdania jest protokół pomiarowy. Poprawnie wykonane sprawozdanie przedkłada się do oceny w terminie uzgodnionym z prowadzącym. Sprawozdania błędnie sporządzone będą zwracane do poprawy.

1.1.2. Zasady bezpieczeństwa pracy

Studentom nie wolno przystąpić do wykonywania ćwiczeń, zanim nie zapoznają się ze szczegółowymi zasadami bezpieczeństwa i higieny pracy. W laboratoriach Politechniki Wrocławskiej

- obowiązuje bezwzględny zakaz palenia,
- nie wolno pozostawiać pracujących urządzeń bez nadzoru ani używać ich w celach niezgodnych z przeznaczeniem,
- należy zachować ostrożność podczas posługiwania się urządzeniami ciśnieniowymi (butle gazowe itp.) oraz urządzeniami pracującymi pod napięciem (silniki elektryczne, autotransformatory, termostaty itp.),

- podczas pracy z chemikaliami trzeba zachować wyjątkową ostrożność, nie rozlewać ich ani nie rozsypywać, nabierać do pipet za pomocą gruszek gumowych, sprzęt szklany dokładnie umyć po użyciu,
- o wszelkich zauważonych nieprawidłowościach w działaniu aparatury oraz wszelkich przypadkach zranień i innych wypadkach przy pracy należy bezzwłocznie informować prowadzącego ćwiczenia,
- w razie potrzeby należy korzystać ze sprzętu ochronnego bhp (okulary, rękawice, gaśnice, apteczki),
- przed opuszczeniem laboratorium trzeba sprawdzić, czy zostały wyłączone wszystkie źródła prądu, wody i gazu.

1.2. Badania na modelach

W inżynierii procesowej i środowiska jednym z podstawowych środków poznawczych są eksperymenty wykonane w różnego rodzaju aparatach-modelach. Poznanie istoty procesu i jego przebiegu w aparaturze modelowej oraz praw nim rządzących daje podstawy do projektowania urządzeń o znacznie większych wymiarach.

Ważnym etapem eksperymentów na modelach jest analiza fizycznych podstaw procesu, uzyskanych wyników pomiarów oraz takie opracowanie tych danych, które pozwala uzyskać zależności matematyczne opisujące proces. Wzory te powinny umożliwić wyznaczenie wymiarów aparatów przemysłowych, ich wydajności, zużycia energii itp.

Naukową podstawą badania, modelowania i obliczania procesów i aparatów jest w inżynierii procesowej metoda podobieństwa [1].

1.3. Błędy i dokładność pomiarów

Wynik każdego pomiaru jest obarczony błędami spowodowanymi różnymi czynnikami, np. dokładnością metod i przyrządów pomiarowych, wpływem czynników zewnętrznych, niedoskonałością zmysłów obserwatora. Dlatego zawsze istnieje różnica między wartością rzeczywistą x a mierzoną x_i .

Błędy dzielimy na przypadkowe, systematyczne i nadmierne.

Błędy przypadkowe. Błędy te powstają na skutek działania różnych nieznanymi czynników, np. zmiany temperatury, ciśnienia itp. parametry otoczenia, które mają wpływ na

wyniki pomiaru. Błędy przypadkowe można łatwo zauważyć, wykonując kilkakrotnie ten sam pomiar. Mimo pozornie tych samych warunków wyniki różnią się od siebie.

Błędy systematyczne. Zwykle cechą pomiarów obarczonych tego rodzaju błędami jest gromadzenie się wyników po jednej stronie wartości oczekiwanej (prawdziwej). Błędy systematyczne są spowodowane wadliwą budową aparatury lub przyrządów pomiarowych (np. źle wyskalowany rotametr, zwężka, termometr itp.).

Błędy nadmierne. Błędy te wynikają najczęściej z nieuwagi eksperymentatora, niestaranności w badaniach itp.

Teoria błędów (prawdopodobieństwa) odnosi się jedynie do błędów przypadkowych. Różnica między wartością rzeczywistą x a mierzoną x_i jest nazywana *błędem bezwzględnym*:

$$r_i = x - x_i. \quad (1)$$

Błąd względny określa stosunek błędu bezwzględnego do rzeczywistej wartości x :

$$m = \frac{x - x_i}{x}. \quad (2)$$

Ponieważ nie jest znana rzeczywista wartość x , zamiast niej stosuje się *średnią arytmetyczną* z tych samych pomiarów:

$$x_{\text{sr.}} = \frac{\sum x_i}{n}. \quad (3)$$

Średnia arytmetyczna, jak to wynika z teorii błędów, jest bowiem najbardziej prawdopodobną wartością (najbardziej zbliżoną do prawdziwej). Tak więc wykonując kilka pomiarów tej samej wielkości, jako ostateczny wynik należy podać ich średnią arytmetyczną.

Aby ocenić dokładność pomiarów, posługujemy się zwykle średnim odchyleniem lub standardowym odchyleniem.

Średnie odchylenie jest to suma (bez uwzględniania znaku) odchyleń poszczególnych danych od średniej arytmetycznej podzielona przez liczbę pomiarów.

Standardowe odchylenie, zwane również średnim błędem kwadratowym σ , jest to pierwiastek kwadratowy z sumy kwadratów odchyleń $|x_i - x_{\text{sr.}}|$ podzielony przez pierwiastek z $(n - 1)$. Wynika on bezpośrednio z krzywej rozkładu Gaussa.

Standardowe odchylenie jest podstawową miarą dokładności w teorii błędów dla dużej liczby pomiarów n . Oczywiście, im mniejsze odchylenie, tym większa dokładność pomiarów.

Traktowanie wątpliwych wartości. Trudno jest podjąć decyzję, kiedy należy odrzucić, a kiedy uwzględnić wartość, która znacznie różni się od innych.

Dla dużej liczby powtarzanych pomiarów problem jest dobrze statystycznie zdefiniowany, ale nie ma to większego znaczenia, ponieważ zły rezultat ma niewielki wpływ na średnią arytmetyczną dużej liczby pomiarów.

Dla kilku pomiarów statystyczny rozkład nie jest dokładnie zdefiniowany, a odrzucenie wyniku jednego lub kilku pomiarów ma decydujący wpływ na końcowy rezultat.

Jeden ze sposobów poradzenia sobie z tym problemem jest następujący. Oblicza się średnią arytmetyczną bez niepewnej wartości i określa średnie odchylenie. Porównuje się wątpliwą wartość i odrzuca ją, jeżeli odchylenie jest 4-krotnie większe od średniego odchylenia. Nie należy odrzucać więcej niż 1 z 5 wartości. Nie odrzuca się również wartości wątpliwej, jeżeli zgadza się ona z jedną wartością lub z większą ich liczbą.

Wyrażenie dokładności zapisu wyników. Kiedy należy podać dokładność, z jaką określono daną wartość, wtedy zwykle do liczby określającej wynik dopisujemy granice błędu, np. $2,500 \pm 0,001$ oznacza, że wartość jest zawarta między 2,499 a 2,501.

Jeżeli chcemy wyrazić dokładność w sposób przybliżony, to stosujemy zapis złożony z cyfr znaczących, np. pisząc 10 m/s, rozumiemy, że wartość ta jest określona z dokładnością do 0,5, czyli $10 \pm 0,5$. Gdy potrafimy określić tę wartość z większą dokładnością, wtedy należy napisać np. 10,00 m/s.

Przedstawiając wyniki, nie należy podawać więcej miejsc po przecinku, niż wynosi dokładność pomiaru. Trzeba podkreślić, że liczba miejsc znaczących nie zależy od położenia przecinka ani od wyboru jednostki. Jeśli wykonuje się dodawanie lub odejmowanie, to liczba cyfr znaczących wyniku zależy od składnika, który jest obciążony największym błędem bezwzględnym, natomiast w przypadku dzielenia lub mnożenia liczba cyfr wyniku zależy od składnika o największym błędzie względnym.

1.4. Matematyczne opracowanie wyników pomiarów

Należy tu rozważyć dwa zagadnienia:

I. Postać funkcji jest znana i trzeba określić tylko stałe wzoru. Jeżeli wyznaczamy np. zależność prężności pary nasyconej p od temperatury T , to najczęściej posługujemy się równaniem Clausiusa–Clapeyrona w postaci $\lg p = A - B/T$, określając na podstawie kilku eksperymentów stałe A i B . Wyniki doświadczeń nanosimy na wykres w skali półlogarytmicznej, tzn. $\lg p = f(1/T)$.

Podobnie, gdy określa się zależność współczynnika wnikania masy β od prędkości przepływu w przy nie zmienionych innych parametrach, należy posługiwać się znanym wzorem $Sh = A Re^B Sc^C$. Ponieważ w tym przypadku $\beta = f(w)$, więc równanie upraszcza się do postaci $\beta = Aw^B$. Wówczas wyznaczamy stałe A i B , a do graficznej interpretacji wyników wykorzystujemy wzór $\lg \beta = \lg A + B \lg w$, nanosząc wyniki β i w na wykres w skali podwójnie logarytmicznej. Odczytujemy kąt α , którego tangens jest równy stałej B . Stałą A wyznaczamy, określając punkt przecięcia linii z osią rzędnych (dla $w = 1$). Jeżeli jednak pomiary wykonuje się w zakresie większych wartości w , to punkt przecięcia osi współrzędnych nie musi być początkiem układu, lecz może mieć np. współrzędne $x = \lg 100$, $y = \lg 1000$. Wtedy stałą A wyznaczamy, odczytując współrzędne dowolnego punktu leżącego na linii prostej i wstawiając je do wzoru.

Gdy orientacyjnie sporządzamy wykres, wtedy linię między punktami prowadzimy tak, aby leżały one po obu jej stronach, w tych samych mniej więcej odległościach.

II. Nie jest znana postać funkcji. W tej sytuacji staramy się w pierwszej kolejności przedstawić zależność w postaci linii prostej. Stosujemy wtedy różne empiryczne funkcje matematyczne, rysując dane tak, aby znaleźć dla jednej z nich linię prostą. Stałe w równaniu linii prostej określa się, korzystając z trzech metod: graficznej, średnich i najmniejszych kwadratów.

Obecnie do opracowywania wyników badań służy wiele oferowanych na rynku komputerowym zintegrowanych systemów oprogramowania, które umożliwiają statystyczną analizę danych i tworzenie wykresów [2].

Literatura

[1] PIKOŃ J., *Aparatura chemiczna*, PWN, Warszawa, 1978.

[2] KRZYKOWSKI G., *Statgraphics. Statystyczna analiza pomiarów*, Wyd. PLJ., Warszawa, 1991.

2. Oczyszczanie gazów z zanieczyszczeń gazowych

2.1. Procesy absorpcyjne

2.1.1. Wyznaczanie współczynnika przenikania masy w kolumnach z wypełnieniem

Część teoretyczna

Do projektowania kolumn absorpcyjnych (lub desorpcyjnych) z wypełnieniem niezbędna jest znajomość wielkości charakteryzującej szybkość procesu – współczynnika przenikania masy. W kolumnach tych faza gazowa i ciepla kontaktują się z sobą w sposób ciągły. Przyjmujemy, że w ustalonych warunkach w kolumnie obie fazy (gazowa i ciepla) są równomiernie rozdzielane w całym przekroju urządzenia, a zmiana stężenia składnika A wzdłuż wysokości wynika z wymiany masy. Rozpatrując ekwimolarną i przeciwkierunkową wymianę masy lub wymianę jednokierunkową dla niewielkich stężeń składnika wymienianego A, można przyjąć, że dla współczynnika przenikania masy $k_y = \text{const.}$ masa składnika A wymieniona w elemencie różniczkowym objętości o przekroju kolumny i wysokości dH przez powierzchnię dA wyniesie

$$d\dot{m}_A = d(\dot{V}_y y) = k_y dA(y - y^*) . \quad (1)$$

Ponieważ $\dot{V}_y = \text{const.}$, więc

$$\dot{V}_y dy = k_y dA (y - y^*) . \quad (2)$$

Dla całej kolumny prawidłowe jest w tym przypadku równanie bilansowe

$$\dot{m}_A = \dot{V}_y (y_p - y_k) . \quad (3)$$

Wykorzystując je, przekształcimy równanie (2) do postaci

$$\frac{\dot{m}_A}{y_p - y_k} \frac{dy}{y - y^*} = k_y dA . \quad (4)$$

Po scałkowaniu go w granicach od y_p do y_k oraz od $A = 0$ do A otrzymamy

$$\dot{m}_A = k_y A \frac{y_p - y_k}{\int_{y_k}^{y_p} \frac{dy}{y - y^*}} = k_y A \Delta y_{\text{sr}} , \quad (5)$$

Analogiczne zależności otrzymujemy, używając stężeń w fazie ciekłej

$$\dot{m}_A = k_x A \frac{x_k - x_p}{\int_{x_p}^{x_k} \frac{dx}{x^* - x}} = k_x A \Delta x_{\text{sr}} , \quad (6)$$

gdzie Δy_{sr} i Δx_{sr} oznaczają średni moduł napędowy procesu.

Jeżeli linia równowagi i linia operacyjna (bilansowa) są liniami prostymi, to średni moduł napędowy procesu obliczamy jako średnią logarytmiczną z następujących równań:

$$\Delta y_{\text{sr}} = \frac{\Delta y_1 - \Delta y_2}{\ln \frac{\Delta y_1}{\Delta y_2}} , \quad (7)$$

$$\Delta x_{\text{sr}} = \frac{\Delta x_1 - \Delta x_2}{\ln \frac{\Delta x_1}{\Delta x_2}} . \quad (8)$$

Powierzchnię międzyfazową, oznaczoną w równaniach (5) i (6) przez A , jest zwykle trudno określić. Dla kolumn absorpcyjnych z wypełnieniem można ją w przybliżeniu wyznaczyć z zależności

$$A = A_w \varphi, \quad (9)$$

gdzie:

A_w – powierzchnia wypełnienia, m^2 ,

φ – współczynnik wykorzystania powierzchni określany z zależności empirycznej [1].

Można pominąć wyznaczanie powierzchni międzyfazowej, jeżeli posłużymy się objętościowym współczynnikiem przenikania masy k_{yv} (odniesionym do jednostki objętości kolumny zajętej przez wypełnienie).

Równanie przenikania masy przekształcamy wówczas do postaci

$$\dot{m}_A = (k_y a) V_k \varphi y_{\dot{s}r} = k_{yv} V_k \Delta y_{\dot{s}r}, \quad (10)$$

gdzie a jest powierzchnią międzyfazową wytwarzaną przez $1 m^3$ wypełnienia.

Z równań (5), (6) i (10) widać, że można wyznaczyć współczynnik przenikania masy k_y i k_{yv} , jeśli w ustalonych warunkach na podstawie pomiaru przepływów i stężeń składnika wymienianego A obliczymy \dot{m}_A oraz średni moduł napędowy przenikania masy przy znanej charakterystyce wypełnienia kolumny i danych równowagowych układu gaz–ciecz.

Współczynniki przenikania masy można również obliczyć z korelacji empirycznych van Krevelena podawanych w literaturze przedmiotu [1].

Wnikanie masy w fazie gazowej

$$Sh_g = 0,11 Re_g^{0,8} Sc_g^{0,33}, \quad (11)$$

gdzie:

$$Sh_g = \frac{\beta_y d_w}{D_A c_0}, \quad Re_g = \frac{w_{gm}}{a \eta_g}, \quad Sc_g = \frac{\eta_g}{\rho_g D_A}. \quad (12)$$

Wnikanie masy w fazie ciekłej

$$Sh_z = 0,015 Re_z^{0,8} Sc_c^{0,33}, \quad (13)$$

gdzie:

$$Sh_z = \frac{\beta_x v_z}{D_A c_0}, \quad Re_z = \frac{w_{cm}}{a \eta_c}, \quad Sc_c = \frac{\eta_c}{\rho_c D_A}, \quad (14)$$

a – powierzchnia właściwa wypełnienia, m^2/m^3 ,

c_0 – stężenie, $kmol/m^3$,

d_w – kinematyczny współczynnik dyfuzji składnika A przez inne, m^2/h ,

w_{gm}, w_{cm} – strumień (masowe natężenie przepływu) gazu i cieczy, kg/m^2h ,

β_y, β_x – współczynnik wnikania masy w fazie gazowej i ciekłej, kg/mh ,

η_g, η_c – dynamiczny współczynnik gazu i cieczy, Pa s,

$\nu_z = (\eta^2 / \rho_c^2 g)$ – zastępczy wymiar liniowy, m.

Część doświadczalna

Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest doświadczalne określenie współczynnika przenikania masy podczas absorpcji (lub desorpcji) w kolumnie z wypełnieniem, a następnie porównanie danych eksperymentalnych z wartościami obliczonymi na podstawie korelacji podanych w części teoretycznej.

Współczynnik przenikania masy wyznacza się dla jednokierunkowej wymiany masy składnika A w obecności gazu obojętnego (inertu) i w warunkach izotermicznych.

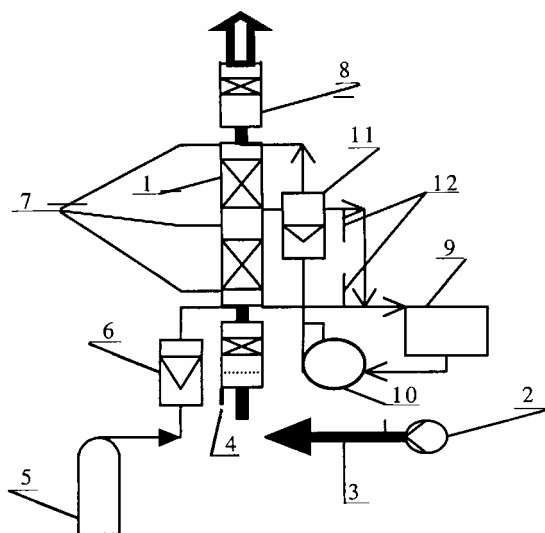
Będą stosowane następujące układy standardowe: amoniak–woda–powietrze oraz dwutlenek węgla–woda–powietrze.

Opis aparatury

Schemat instalacji doświadczalnej przedstawiono na rys. 2.1.1. Aparatura ta pozwala zbadać absorpcję amoniaku lub dwutlenku węgla z powietrza za pomocą wody lub desorpcję amoniaku lub dwutlenku węgla z roztworów wodnych do powietrza.

Zasadniczą jej częścią jest kolumna (1), w której znajdują się dwie warstwy wypełnienia układanego z pierścieni Palla (lub innych [2]) o średnicy 0,025 m. Pierścienie Palla mają porowatość $\varepsilon = 0,928 \text{ m}^3/\text{m}^3$ i powierzchnię właściwą $a = 283 \text{ m}^2/\text{m}^3$ [2]. Wysokość warstwy wypełnienia w każdym segmencie kolumny wynosi 0,35 m. Powietrze tłoczy się dmuchawą (2) przez zwężkę (3) ($d_{zw} = 0,026 \text{ m}$), która jest umieszczona w rurociągu o średnicy wewnętrznej $D_w = 0,0335 \text{ m}$, do nawilżacza powietrza (4). W nawilżaczu osiąga się niemal zupełne nawilżenie powietrza i temperaturę zbliżoną do temperatury cieczy absorpcyjnej (lub roztworu przygotowanego do desorpcji). Dozowanie gazu (amoniaku lub dwutlenku węgla) z butli (5) do strumienia powietrza odbywa się przez rotametr (6). Skład fazy gazowej mierzy się w trzech punktach (7) kolumny (1), skąd próbki gazu są pompowane przy ustalonym natężeniu przepływu przez płuczki. Po przejściu gazu przez kolumnę z wypełnieniem ciecz porwana z gazem jest usuwana w odkraplaczu (8), gaz natomiast uchodzi do instalacji wyciągowej. Ciecz absorpcyjna (lub roztwór wodny w przypadku desorpcji) jest podawana w przeciwnym kierunku do gazu w kolumnie z wypełnieniem ze zbiornika (9) przez pompę (10) i rotametr (11). Pomiaru stężenia cieczy posorpcyjnej z dwu warstw wypełnienia można dokonać za pomocą króćców (12). Temperaturę obu faz (gazowej i ciekłej) mierzą termometry rtęciowe, a wilgotności gazu – higrometry włosowe.

Strumień (natężenie przepływu) powietrza jest określany pośrednio ze spadku ciśnienia na zwężce, mierzonego mikromanometrem Ascania (3). Nadciśnienie nad zwężką oraz w kolumnie, a także spadki ciśnienia na obu warstwach wypełnienia mierzą manometry wodne.



Rys. 2.1.1. Schemat instalacji doświadczalnej

Sposób wykonania ćwiczenia

Kolejność wykonania czynności pomiarowych podczas ćwiczenia jest następująca:

- należy zmierzyć temperaturę cieczy absorpcyjnej oraz ciśnienie barometryczne;
- trzeba nastawić zadany przez prowadzącego ćwiczenie strumień gazu i jego temperaturę, odpowiednio zmieniając warunki pracy nawilzacza (zmiana temperatury i strumienia wody nawilżającej);
- po uzyskaniu żądanej temperatury gazu (równej w przybliżeniu temperaturze cieczy i otoczenia) należy włączyć pompę cieczy i ustawić na rotametrze zadane natężenie przepływu cieczy;
- ustalone warunki przepływu należy utrzymać przez 30 minut;
- w tym czasie należy zmierzyć spadki ciśnienia i temperatury, przygotować naczynia do poboru próbek cieczy oraz płuczki do analizy gazu;
- stężenie mierzy się dwukrotnie, w odstępie 10 minut, przez miareczkowanie:
 - wodnego roztworu amoniaku – próbki cieczy miareczkować 0,1 n roztworem kwasu siarkowego wobec czerwieni metylowej; miareczkowanie prowadzi się tak długo, aż uży-

ska się barwę wzorcowego roztworu siarczanu amonu o objętości i stężeniu roztworu miareczkowanego wobec czerwieni metylowej w punkcie równoważnikowym;

- *wodnego roztworu dwutlenku węgla* – do znanej ilości (10 cm^3) $0,1 \text{ M}$ wodorotlenku baru zawierającego około 1% BaCl_2 , który zmniejsza rozpuszczalność powstającego osadu, dodać określoną ilość (25 cm^3) badanego roztworu, a nadmiar niezwiązane wodorotlenku zmiareczkować $0,1 \text{ N}$ roztworem kwasu solnego wobec fenoloftaleiny;

g) gdy zakończy się pobór próbek do analizy, należy jeszcze raz odczytać wskazania wszystkich przyrządów pomiarowych i wpisać je do karty przebiegu ćwiczenia.

Sposób przedstawienia wyników

W sprawozdaniu powinny się znaleźć następujące dane:

- dane równowagowe dla badanego układu i warunków wykonania ćwiczenia,
- obliczone strumienie (natężenia przepływu) fazy gazowej i ciekłej,
- ilość substancji wymienionej w jednostce czasu – \dot{m}_A ,
- średni moduł napędowy wymiany masy,
- powierzchnia wymiany masy,
- współczynniki przenikania masy k_y i k_{yv} ,
- wykres linii równowagowej i operacyjnej (bilansowej),
- porównanie zmierzonego współczynnika przenikania masy ze współczynnikiem obliczonym z zależności van Krevelena.

Materiały uzupełniające

- Dane równowagowe dla amoniaku

$$\lg m_{pc} = 4,705 - \frac{1922}{T}, \quad (15)$$

gdzie:

m_{pc} – stała równowagi, $\text{m}^3 \text{ bar/kmol}$,

T – temperatura, K.

- W wybranym układzie stężeń można w przybliżeniu przeliczyć stałą równowagi na stałą użyteczną

$$m_{yx} = m_{pc} \frac{\rho_c}{PM_c}, \quad (16)$$

gdy użyje się wartości gęstości i masy molowej dla wody.

3. Dane równowagowe dla dwutlenku węgla

Temperatura, °C	0	5	10	15	20	25	30	35
$m_{px} = p/x$, bar	737	890	1060	1240	1440	1650	1880	2120

Literatura

- [1] KUROPKA J., *Oczyszczanie gazów z zanieczyszczeń gazowych. Procesy podstawowe*, Oficyna Wyd. Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 1988.
- [2] KUROPKA J., *Oczyszczanie gazów z zanieczyszczeń gazowych. Obliczenia, tabele, materiały pomocnicze*, Oficyna Wyd. Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 1989 (wyd. I), 1996 (wyd. II).

2.1.2. Wyznaczanie powierzchni międzyfazowej w skruberze natryskowym metodą chemiczną

Wprowadzenie

Podczas absorpcji składnika gazowego w cieczy przenikanie masy z jednej fazy do drugiej odbywa się tylko przez powierzchnię rozdziału międzyfazowego, dlatego konstrukcja i parametry ruchowe aparatu, w którym zachodzi absorpcja, muszą zapewniać wytworzenie możliwie największej powierzchni zetknięcia się obu faz. W aparatach natryskowych powierzchnię kontaktu międzyfazowego uzyskuje się, rozpylając ciecz absorpcyjną w strumieniu przepływającego gazu na krople lub mgłę.

Nawet jeśli znamy powierzchnię geometryczną absorbera, nie oznacza to wcale, że wiadomo, jaka jest jego powierzchnia międzyfazowa (np. z wypełnieniem usypanym), ponieważ w większości przypadków nie pokrywa jej całkowicie błonka cieczy sorpcyjnej. Poza tym nie cała zwilżona powierzchnia odznacza się jednakową aktywnością pod względem przenikania masy. Jeszcze mniej wiadomo o wielkości powierzchni międzyfazowej w aparatach, w których jest ona rozwijana z wykorzystaniem energii strumienia przepływającego gazu (absorbery barbotażowe) lub powstaje w wyniku rozpylania cieczy (absorbery natryskowe).

Jeśli znamy (dzięki badaniom) objętościowe współczynniki wnikania lub przenikania masy, to aby obliczyć parametry absorberów, nie musimy wiedzieć, jaka jest ich powierzchnia międzyfazowa. Jednak do głębszego zrozumienia procesów wnikania masy i stosowania bardziej zasadnych metod obliczania, a także modelowania aparatów absorpcyjnych znajomość czynnej powierzchni kontaktu faz jest nieodzowna.

Metody określania powierzchni międzyfazowej znacznie się rozwinęły, niemniej jednak należy zaznaczyć, że pozwalają one określać nie rzeczywistą powierzchnię, uwzględniającą różnorodną aktywność jej elementów, a tylko pewną uśrednioną jej wartość, zwaną aktywną (efektywną) powierzchnią. Podstawowe metody określania powierzchni międzyfazowej można podzielić na trzy zasadnicze grupy [1]:

- Metody stosowane do aparatów ze znaną (ustaloną) powierzchnią geometryczną wypełnienia (metoda zabarwiania zwilżonej części powierzchni elementów wypełnień, metoda badania wnikania masy podczas sublimacji naftalenu z powierzchni suchego i zraszanego wypełnienia, metoda badania wnikania masy podczas sublimacji naftalenu z powierzchni suchego wypełnienia i absorpcji dobrze rozpuszczalnego gazu przy użyciu tego samego wypełnienia i dla takich samych prędkości gazu, metoda badania wnikania masy podczas odparowania z powierzchni całkowicie zroszonego wodą wypełnienia i absorpcji dobrze rozpuszczalnego gazu, metoda badania wnikania masy podczas absorpcji tego samego gazu w kolumnie wypełnionej i kolumnie kulkowej, metoda badania wnikania masy podczas absorpcji tego samego gazu w kolumnie wypełnionej i na całkowicie zwilżonym pojedynczym elemencie wypełnienia).

- Metody fizyczne stosowane w przypadku aparatów barbotażowych, pianowych (metoda fotografowania warstwy piany, a następnie analiza statystyczna otrzymanych fotografii, metoda pomiaru natężenia światła rozproszonego przez warstwę piany i porównania go z natężeniem światła zmierzonym przed utworzeniem piany, metoda pomiaru natężenia światła odbitego od warstwy piany lub cieczy z pęcherzykami gazu, metoda oparta na depolaryzacji światła polaryzowanego na granicy rozdziału czynników o różnej gęstości optycznej).

- Metody chemiczne, najbardziej uniwersalne i stosowane w przypadku dowolnego typu absorbera. Są to przede wszystkim metody reakcji pseudopierwszorzędowej Danckwertsza i metody szybkiej reakcji pseudopierwszorzędowej. Różnica między tymi dwoma metodami sprowadza się do tego, że w metodzie pierwszej korzysta się z fizycznego współczynnika wnikania masy w fazie ciekłej, w metodzie drugiej natomiast tego współczynnika nie uwzględnia się.

Metodę reakcji pseudopierwszorzędowej Danckwertsza z powodzeniem można stosować do wyznaczania powierzchni międzyfazowej w absorberach typu mieszalnikowego, półkowego oraz aparatów z ruchomym wypełnieniem. Mniej dokładne wyniki uzyskuje się, gdy metoda ta służy do wyznaczania powierzchni międzyfazowej w kolumnach z wypełnieniem stacjonarnym, ponieważ zachodzi w nich ciągła zmiana stężenia gazowego składnika absorbowanego wzdłuż wysokości warstwy wypełnienia. Powoduje to zmianę stężenia składnika absorbowanego na powierzchni międzyfazowej po stronie fazy ciekłej. Z tego względu do badania tych aparatów lepsza jest metoda nieco zmodyfikowana, której podstawę stanowi znajomość objętościowego współczynnika przenikania masy (por. punkt 2.1.1).

Chemiczne metody wyznaczania powierzchni międzyfazowej uważa się za podstawowe z uwagi na ich uniwersalność i prostotę.

Postępując zgodnie z metodą reakcji pseudopierwszorzędowej, zakłada się, że w roztworze znajduje się składnik B, a w fazie gazowej – składnik A. Składnik A w fazie gazowej jest przenoszony do powierzchni międzyfazowej, pochłaniany na niej, a następnie wchodzi w reakcję ze składnikiem B. Produkt reakcji bardzo dobrze rozpuszcza się w fazie ciekłej. Ogólne równanie reakcji nieodwracalnej ma postać



gdzie:

A – składnik (substrat) A fazy gazowej, kmol,

B – składnik (substrat) B fazy ciekłej, kmol,

b – liczba kilomoli substratu B reagujących z 1 kilomolem substratu A,

R – produkt reakcji, kmol,

k_2 – stała szybkości nieodwracalnej reakcji chemicznej drugiego rzędu, $\text{m}^3/\text{kmol}\cdot\text{s}$.

Szybkość tej reakcji opisuje równanie kinetyczne

$$r_A = k_2 c_B c_A, \quad (2)$$

gdzie:

r_A – szybkość reakcji chemicznej liczona względem substratu A,

c_A – stężenie składnika (substratu) A, kmol/m^3 ,

c_B – stężenie składnika (substratu) B w roztworze, kmol/m^3 .

Jeżeli stężenie składnika B jest duże i nie ulega większym zmianom podczas procesu absorpcji, to reakcja (1) może być traktowana jako reakcja pseudopierwszorzędowa, a jej równanie kinetyczne ma postać:

$$r_A = k_1 c_A, \quad (3)$$

gdzie k_1 oznacza współczynnik szybkości reakcji pierwszego rzędu ($k_1 = k_2 c_B \approx \text{const}$ w warunkach doświadczenia), s^{-1} .

W roztworach bardziej stężonych stałe szybkości k_1 oraz k_2 zależą od stężeń substratu B oraz produktu reakcji R. Z tego względu należy ustalić parametry doświadczenia tak, by stężenia substratu B i produktu R nie ulegały większym zmianom.

Zgodnie z modelem Danckwerta średnią szybkość absorpcji składnika A (strumień molowy) \dot{n} w objętości absorbera V , gdy założymy, że stężenie składnika A w roztworze jest bardzo małe (bliskie zeru), wyraża zależność

$$\frac{\dot{n}_A}{V} = ac_{Az} \sqrt{D_A r_2 c_B + \beta_c^2}, \quad (4)$$

gdzie:

\dot{n}_A – strumień molowy absorbowanego składnika A, kmol/s,
 V – objętość czynna absorbera, m³,
 a – powierzchnia międzyfazowa rozwijana w jednostce objętości aparatu, m²/m³,
 c_{Az} – stężenie składnika A na powierzchni międzyfazowej po stronie fazy ciekłej, kmol/m³,
 D_A – współczynnik dyfuzji składnika A w cieczy, m²/s,
 β_c – współczynnik wnikania masy po stronie fazy ciekłej, m/s.
 Równanie to można przekształcić do postaci

$$\left(\frac{\dot{n}_A}{Vc_{Az}}\right)^2 = a^2 D_A r_2 c_B + a^2 \beta_c. \quad (5)$$

W ten sposób otrzymano równanie linii prostej

$$\left(\frac{\dot{n}_A}{Vc_{Az}}\right)^2 = f(c_B). \quad (6)$$

Prowadząc eksperymenty dla różnych wartości stężenia składnika B i obliczając z równań bilansowych dla każdego z nich wartość \dot{n}_A , otrzymuje się pary wartości \dot{n}_A oraz c_B . Jeśli dla każdego doświadczenia obliczymy wartości c_{Az} , D_A , V i r_2 , to możemy sporządzić wykres zależności podanej równaniem (6). Punkty pomiarowe powinny układać się wzdłuż prostej, której współczynnik kierunkowy wyraża zależność

$$\operatorname{tg} \alpha = a^2 D_A r_2, \quad (7)$$

a wartość odcięta na osi rzędnych równa się $(a\beta_c)^2$. W ten sposób, znając wartości c_{Az} i $D_A r_2$, ze współczynnika nachylenia prostej wyznacza się powierzchnię międzyfazową odniesioną do jednostki objętości czynnej aparatu a , a następnie z wartości odciętej na osi rzędnych – wartość odpowiadającą współczynnikowi wnikania masy w fazie ciekłej β_c .

Jeżeli

$$D_A r_2 c_B \gg \beta_c, \quad (8)$$

to współczynnik przyspieszenia absorpcji, której towarzyszy reakcja chemiczna, nie zależy od warunków hydrodynamicznych procesu i reakcję uważa się za szybką. Aby wyznaczyć powierzchnię międzyfazową, wystarczy wtedy jedno doświadczenie (metoda szybkiej reakcji), a tę wartość powierzchni wylicza się z równania

$$a = \frac{\dot{n}_A}{Vc_{Az} \sqrt{D_A r_2 c_B}}. \quad (9)$$

Jak już wspomniano, wyznaczając powierzchnię międzyfazową w aparatach z wypełnieniem stacjonarnym, stosuje się metodę opartą na współczynniku przenikania masy. Między objętościowym współczynnikiem przenikania masy a współczynnikami wnikania masy zachodzi zależność

$$\frac{1}{k_v} = \frac{1}{\beta_g a} + \frac{m}{\sqrt{D_A (k_2 c_B + S) a}}, \quad (10)$$

gdzie:

k_v – objętościowy współczynnik przenikania masy (współczynnik przenikania masy odniesiony do jednostkowej objętości wypełnienia), s^{-1} ,

m – stała równowagi absorbowanego składnika między gazem a roztworem (obliczana ze stałej Henry'ego),

S – szybkość odnawiania powierzchni, s^{-1} ,

β_g – współczynnik wnikania masy w fazie gazowej, m/s.

Ponieważ w kolumnach z wypełnieniem spełniony jest warunek opisany zależnością

$$k_2 c_B \gg S, \quad (11)$$

równanie (10) przybiera postać

$$\frac{1}{k_v} = \frac{1}{\beta_g a} + \frac{m}{\sqrt{D_A k_2 c_B a}}. \quad (12)$$

Prowadząc doświadczenia dla różnych stężeń składnika B i wyznaczając w każdym z nich objętościowy współczynnik przenikania masy, otrzymuje się pary wartości $1/k_v$ oraz $k_2 c_B$. Jeżeli są również znane stałe w każdym doświadczeniu wartości m i D_A (należy je obliczyć), to można sporządzić wykres zależności

$$\frac{1}{k_v} = f\left(\frac{m}{\sqrt{D_A k_2 c_B a}}\right). \quad (13)$$

Punkty pomiarowe powinny układać się na linii prostej, dla której współczynnik kierunkowy wynosi $1/a$, a punkt przecięcia prostej z osią rzędnych określa wartość $1/\beta_g a$. Tak prowadzone doświadczenia pozwalają określić powierzchnię międzyfazową rozwijaną w jednostce objętości wypełnienia (powierzchnię właściwą) a oraz

współczynnik wnikania masy w fazie gazowej β_g . W przypadku, kiedy wartość współczynnika β_g jest znana skądinąd, wartość powierzchni międzyfazowej można określić na podstawie jednego doświadczenia i równania (12) przekształconego do postaci

$$a = k_v \left(\frac{1}{\beta_g} + \frac{m}{\sqrt{D_A k_2 c_B}} \right). \quad (14)$$

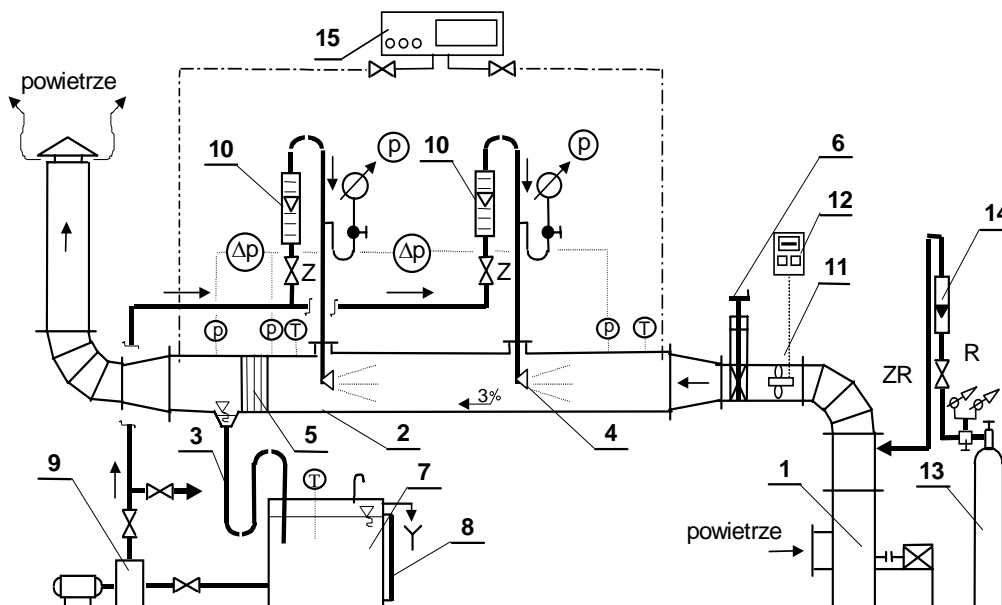
Część doświadczalna

Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie metodą chemiczną powierzchni międzyfazowej rozwijanej na kropłach, a odniesionej do jednostki objętości czynnej poziomego absorbera natryskowego.

Opis aparatury

Do przeprowadzenia ćwiczenia służy instalacja badawcza przedstawiona na rys. 2.1.2.



Rys. 2.1.2. Schemat instalacji badawczej:

1 – wentylator promieniowy, 2 – poziomy skrubler natryskowy, 3 – zamknięcie hydrauliczne (syfonowe), 4 – rozpylacz strumieniowo-wirowy, 5 – odkraplacz inercyjny (pakiet elementów falistych), 6 – zasuwka regulacyjna,
 7 – zbiornik cieczy, 8 – poziomowskaz rurkowy, 9 – pompa odśrodkowa, 10 – rotametr przemysłowy, 11 – anemometr skrzydełkowy, 12 – cyfrowy miernik prędkości przepływu fazy gazowej, 13 – butla z CO₂, 14 – rotametr mierzący przepływ CO₂, 15 – cyfrowy analizator stężeń CO₂, P – manometr tarczowy, p – punkt pomiaru ciśnienia statycznego fazy gazowej w skruberze, Δp – strata ciśnienia fazy gazowej między przekrojami pomiarowymi, T – termometr, R – reduktor ciśnienia CO₂, ZR – zawór regulujący przepływ CO₂ do strumienia powietrza, Z – zawór regulujący przepływ i ciśnienie rozpylania cieczy absorpcyjnej

Zasysane przez wentylator promieniowy (1) powietrze miesza się z CO₂ (składnik A) dozowanym z butli (13) przez reduktor ciśnienia (R). Strumień objętości CO₂ ustala się za pomocą zaworu (ZR) i rotametu (14). Strumień objętości fazy gazowej ustala się, korzystając z zasuwki regulacyjnej (6), a prędkość jej przepływu mierzy się, zanim dojdzie do poziomego absorbera natryskowego (2) w rurociągu o średnicy Ø 200, anemometrem skrzydełkowym (11) sprzężonym z czytnikiem cyfrowym (12). Rzeczywistą prędkość gazu w aparacie (2) o średnicy Ø 300 należy każdorazowo określić z zależności

$$w_{300} = w_{200} \left(\frac{d_{200}}{d_{300}} \right)^2 = w_{200} \cdot 4,444 \cdot 10^{-1}. \quad (15)$$

Nadciśnienie fazy gazowej oraz spadki jej ciśnienia w absorberze mierzy się mikromanometrami kompensacyjnymi typu Ascania 20. Pomiaru temperatury przepływającego powietrza na obu końcach aparatu (2) i cieczy w zbiorniku (7) dokonuje się za pomocą termometrów (T). Kontrolę poziomu cieczy w zbiorniku otwartym (7) umożliwia poziomowskaz rurkowy (8).

Cieczą absorpcyjną jest roztwór wodorotlenku sodowego (składnik B), który do aparatu tłoczy się pompą odśrodkową (9) i rozpyla rozpylaczami strumieniowo-wirowymi RSW 5 (4) charakteryzującymi się tzw. pełnym stożkiem rozpylania. Strumień objętości rozpylanej cieczy ustala się, korzystając z zaworów (Z), a mierzy rotametrami (10). Ciśnienie, pod jakim rozpyla się roztwór, odczytuje się na manometrach tarczowych (P). Porwane krople roztworu wydziela się ze strumienia gazu w odkraplaczu inercyjnym (5). Odbierana z aparatu ciecz grawitacyjnie spływa przez hydrauliczne zamknięcie syfonowe (3) do zbiornika (7).

Stężenia CO₂ w fazie gazowej (w powietrzu) na wlocie i na wylocie z aparatu mierzy się cyfrowym analizatorem (15) serii AirTECH z sensorem Teleaire™ 2001 V, którego zakres wynosi 0–10000 ppm. Wskazania analizatora odczytuje się, gdy tylko ustali się stężenie CO₂, co trwa 5–10 minut. Przed każdą serią pomiarów w zbiorniku (7) należy przygotować roztwór NaOH o odpowiednim, przyjętym w programie badań, stężeniu.

Sposób wykonania ćwiczenia

Powierzchnię międzyfazową odniesioną do jednostki objętości czynnej aparatu wyznaczać się będzie według metody reakcji pseudopierwszorzędowej Danckwertsza.

Zanim przystąpimy do przygotowania roztworu absorpcyjnego, należy zbiornik cieczy (7) napełnić wodą, włączyć pompę (9) tłoczącą wodę do aparatu (2) oraz wentylator (1). Korzystnie jest ustalić maksymalny przepływ powietrza w aparacie w celu możliwie szybkiego wyrównania temperatury wody w zbiorniku i powietrza na wylocie z aparatu. Kiedy temperatury te wyrównają się, do wody w zbiorniku trzeba dodać taką ilość NaOH (składnik B), żeby otrzymać wymagane stężenie roztworu. Dzięki dokładnemu wymieszaniu dodanego wodorotlenku sodowego z wodą uzyskuje się roztwór jednorodny (pod względem stężenia NaOH) w całej objętości zbiornika.

Z chwilą gdy przygotowany roztwór absorpcyjny o znanym stężeniu podaje się do aparatu o określonym natężeniu przepływu, można do instalacji dozować z butli CO₂, ustalając odpowiedni jego przepływ na rotametrze (14). Od tego momentu instalacja jest gotowa do eksperymentów. Natężenie przepływu powietrza w aparacie (prędkość fazy gazowej), dwutlenku węgla i roztworu absorpcyjnego podaje prowadzący ćwiczenie pracownik dydaktyczny. Podczas badań obserwuje się poziom cieczy w zbiorniku i jeśli spada, utrzymuje się go, dolewając wody. Ubytki cieczy mogą być spowodowane odparowywaniem wody z cyrkulującego w instalacji roztworu wodorotlenku sodowego.

Strumień zaabsorbowanego CO₂ wyznacza się z równania bilansu, który należy przeprowadzić dla takich znanych wielkości, jak: prędkość fazy gazowej w aparacie (m/s), powierzchnia przekroju aparatu (m²), stężenia CO₂ na wlocie i wylocie gazu z absorbera (stężenie określone przez analizator w ppm przeliczyć na kmol/m³). Znacznie dłużej trwa określanie strumienia zaabsorbowanego dwutlenku węgla, który oznacza się, ustalając w roztworze stężenia wodorotlenku sodowego i węglanu sodowego [2], i dlatego tę metodę tutaj pominięto.

Aby określić objętość czynną (roboczą) aparatu w każdym doświadczeniu, mierzy się zasięg strugi kropeł. Podczas współprądowego przepływu faz w aparacie struga kropeł formuje się za rozpylaczem, a podczas przeciwprądowego – przed i za rozpylaczem.

Przed zmianą stężenia roztworu absorpcyjnego należy opróżnić zbiornik (7), co pociąga za sobą konieczność ponownego przygotowania instalacji do eksperymentów według podanej wcześniej procedury. Po zakończeniu doświadczenia zamyka się zawór na butli gazowej z CO₂, wyłącza analizator stężeń CO₂ w fazie gazowej oraz pompę i wentylator. Opróżnia się zbiornik z wykorzystanego roztworu NaOH, a następnie instalację płucze się pięciokrotnie czystą wodą (wodociągową). Płukanie polega na recyrkulacji w instalacji kolejnych porcji wody przez około 5 minut. Ostatnią, piątą porcję wody zostawia się w zbiorniku.

Obliczenia

Na podstawie znanych wartości, tj. prędkości fazy gazowej w aparacie oraz powierzchni przekroju aparatu i stężeń CO_2 w przekroju wlotowym i wylotowym aparatu, oblicza się strumień zaabsorbowanej masy CO_2 podczas każdego doświadczenia według równania

$$\dot{n}_A = Aw_g (c_{A1} - c_{A2}), \quad (16)$$

gdzie:

A – powierzchnia przekroju poprzecznego absorbera, m^2 ,

w_g – prędkość fazy gazowej w absorberze, m/s ,

c_{A1} – stężenie CO_2 w przekroju wlotowym absorbera, kmol/m^3 ,

c_{A2} – stężenie CO_2 w przekroju wylotowym absorbera, kmol/m^3 .

Objętość czynną (roboczą) aparatu wyznacza się z zależności

$$V = Al, \quad (17)$$

gdzie:

A – powierzchnia przekroju poprzecznego absorbera, m^2 ,

l – zasięg strugi kropeł w aparacie, m .

Stężenie roztworu NaOH należy określić w kmol/m^3 na podstawie znanej ilości rozpuszczonego wodorotlenku sodowego w znanej objętości wody w zbiorniku instalacji.

Według Barreta [3] stałą szybkości reakcji



dla stężeń $c_{\text{OH}^-} < 0,5 \text{ kmol/m}^3$ można obliczyć z równania

$$\log k_2 = 11,7529 - \frac{2365,6}{T} + 1,026c_{\text{OH}^-} - 2,153(c_{\text{OH}^-})^2 + 1,815(c_{\text{OH}^-})^3, \quad (19)$$

a dla stężeń $c_{\text{OH}^-} \geq 0,5 \text{ kmol/m}^3$ – z równania

$$\log k_2 = 11,7529 - \frac{2365,6}{T} + 0,1369 + 0,1317c_{\text{OH}^-}, \quad (20)$$

gdzie:

c_{OH^-} – stężenie jonów wodorotlenowych, kmol/m^3 ,

T – średnia temperatura roztworu absorpcyjnego, K .

Jeśli założymy, że przenikanie masy ma charakter ustalony, to opór dyfuzyjnego ruchu masy po stronie fazy gazowej jest pomijalnie mały w porównaniu z oporem po stronie fazy ciekłej (a takie założenie jest spełnione dla układu absorpcyjnego CO₂–roztwór NaOH). Gdy natomiast założymy, że na powierzchni międzyfazowej panuje równowaga fizyczna, którą opisuje prawo Henry’ego, wówczas stężenie CO₂ w roztworze na powierzchni międzyfazowej można opisać równaniem

$$c_{Az} = H \cdot p_{Az}, \quad (21)$$

gdzie:

c_{Az} – stężenie CO₂ na powierzchni międzyfazowej po stronie fazy ciekłej, kmol/m³,

H – stała Henry’ego, kmol/J,

p_{Az} – ciśnienie cząstkowe CO₂ na powierzchni międzyfazowej, Pa.

Stałą Henry’ego według [4] można obliczyć z zależności

$$\log H = 6,1229 - 5,9044 \cdot 10^{-2} T + 7,8857 \cdot 10^{-5} T^2 - 0,133 c_{\text{OH}^-}. \quad (22)$$

Kinematyczny współczynnik dyfuzji dwutlenku węgla w roztworze oblicza się z prawa Nernsta–Einsteina, według którego dla $T = \text{const.}$

$$D_A (\eta)^{0,85} = D_{Aw} (\eta_w)^{0,85} = \text{const.}, \quad (23)$$

gdzie:

D_A – kinematyczny współczynnik dyfuzji dwutlenku węgla w roztworze, m²/s,

D_{Aw} – kinematyczny współczynnik dyfuzji dwutlenku węgla w wodzie, m²/s,

η – dynamiczny współczynnik lepkości roztworu w średniej temperaturze, Pa·s,

η_w – dynamiczny współczynnik lepkości wody w temperaturze równej średniej temperaturze roztworu, Pa·s.

Współczynnik dyfuzji dwutlenku węgla w wodzie oblicza się z zależności podanej przez Barreta [3]

$$\log D_{Aw} = -8,1764 + \frac{712,3}{T} - \frac{2,591}{T^2} 10^5 \quad (24)$$

Zadane parametry doświadczeń oraz wyniki obliczeń wielkości fizykochemicznych należy zestawić w tabeli 2.1.1.

Tabela 2.1.1. Parametry doświadczeń i wyniki obliczeń wielkości fizykochemicznych

w_g	L_c	T_g	T_c	c_{A1}	c_{A2}	c_B	H	p_{Az}	c_{Az}	η_w	η	D_{Aw}	D_A	k_2
-------	-------	-------	-------	----------	----------	-------	-----	----------	----------	----------	--------	----------	-------	-------

$\frac{m}{s}$	$\frac{m^3}{m^2 \cdot h}$	K	K	$\frac{kmol}{m^3}$	$\frac{kmol}{m^3}$	$\frac{kmol}{m^3}$	$\frac{mol}{J}$	Pa	$\frac{kmol}{m^3}$	Pa · s	Pa · s	$\frac{m^2}{s}$	$\frac{m^2}{s}$	$\frac{m^3}{kmol \cdot s}$

Wyniki obliczeń wielkości pomocniczych koniecznych do określenia powierzchni kontaktu międzyfazowego i współczynnika wnikania masy w fazie ciekłej trzeba zestawić w tabeli 2.1.2. Wartości $a^2 D_{A^2} r_2 c_B$ oraz $(\beta_c a)^2$, występujące w dwóch ostatnich kolumnach tej tabeli, odczytuje się z wykresów przedstawiających funkcję daną równaniem (6).

Tabela 2.1.2. Zestawienie wyników obliczeń wielkości pomocniczych koniecznych do określenia powierzchni międzyfazowej

w_g	L_c	V	c_B	c_{A1}		c_{A2}		\dot{n}_A	$\left(\frac{\dot{n}_A}{V \cdot c_{A2}}\right)^2$	$a^2 D_{A^2} r_2 c_B$	$(\beta_c a)^2$
m/s	$m^3/m^2 \cdot h$	m^3	$kmol/m^3$	ppm	$kmol/m^3$	ppm	$kmol/m^3$	$kmol/s$	s^{-2}	s^{-2}	s^{-2}

Sposób przedstawienia wyników

Wyniki pomiarów i obliczeń należy przedstawić nie tylko w formie tabeli 2.1.1 i 2.1.2, ale również graficznie w postaci rysunków przedstawiających zależności (6) dla każdej serii pomiarowej. Na podstawie uzyskanych na rysunkach linii prostych można wyznaczyć wartości powierzchni międzyfazowej odniesionej do jednostki objętości aparatu i współczynników fizycznego wnikania masy w fazie ciekłej.

Otrzymane wartości należy zestawić w tabeli 2.1.3.

Tabela 2.1.3. Wartości jednostkowej powierzchni międzyfazowej i współczynnika wnikania masy w fazie ciekłej

w_g	L_c	a	β_c
m/s	$m^3/m^2 \cdot h$	m^2/m^3	m/s

Zestawione w tabeli 2.1.3 wartości służą do sporządzenia rysunków przedstawiających zależności jednostkowej powierzchni międzyfazowej i współczynnika fizycznego wnikania masy w fazie ciekłej od prędkości fazy gazowej i gęstości zraszania w absorberze.

Sprawozdanie z ćwiczenia powinno zawierać:

- a) teoretyczne wprowadzenie do ćwiczenia,
- b) cel i zakres ćwiczenia,
- c) opis stanowiska badawczego,
- d) opis metod badawczych,
- e) tabelaryczne zestawienie wyników pomiarów i obliczeń (tabele 2.1.1.–2.1.3),
- f) graficzne przedstawienie uzyskanych zależności podanych ogólnym równaniem (6),
- g) graficzne przedstawienie zależności jednostkowej powierzchni międzyfazowej i współczynnika fizycznego wnikania masy w fazie ciekłej od prędkości fazy gazowej i gęstości zraszania w absorberze,
- h) omówienie uzyskanych wyników badań i zależności,
- i) wnioski.

Literatura uzupełniająca

- [1] ПАММ В. М., *Абсорбция газов*. Изд. „Химия”, Москва, 1976.
- [2] BELINA-FREUNDLICH D. (red.), *Laboratorium inżynierii procesowej. Cz. II. Przenoszenie ciepła i masy*, Wyd. Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 1981.
- [3] BARRET P.R.W., Ph. D. Thesis, University of Cambridge, 1964.
- [4] KUDRA T., STRUMILLO Cz., *Wymiana masy w procesie absorpcji z reakcją chemiczną w trójfazowym złożu fluidalnym*, Inżynieria Chemiczna, 1975, 4, s. 809.

2.1.3. Badanie hydrauliki przepływu fazy gazowej w poziomym skrubierze natryskowym

Wprowadzenie

W technice oczyszczania gazów odlotowych powszechnie stosuje się mokre metody, których istota polega na kontaktowaniu oczyszczanych gazów z cieczą w aparatach zwanych płuczkami (odpylanie) lub absorberami (absorpcja zanieczyszczeń gazowych). Jedne i drugie są nazywane skrubierami. W skrubierach jednocześnie z od-

pylaniem i absorpcją zanieczyszczeń gazowych można gazy schładzać i nawilżać lub osuszać (bezsprężonowa wymiana ciepła i masy).

Spośród skruberów płuczki i absorbery natryskowe wyróżniają się prostotą konstrukcji i działania. Występują one najczęściej jako kolumny pionowe, w których faza ciekła i gazowa przemieszczają się względem siebie współ- lub przeciwwprądowo, rzadziej krzyżowo, a jeszcze rzadziej rewersyjnie, kiedy w skruberze gaz przepływa z góry w dół, a kierunek strumienia kropeł cieczy, początkowo skierowanego do góry, zmienia się z przeciwwprądowego na współprądowy. W instalacjach do oczyszczania gazów odlotowych można coraz częściej spotkać poziome skrubery natryskowe, w których wzajemny przepływ strumienia oczyszczanego gazu i kropeł cieczy może być również przeciwwprądowy, współprądowy, krzyżowy lub rewersyjny.

Zasadą działania płuczek i absorberów natryskowych jest kontaktowanie strumienia zanieczyszczonych gazów w kolumnie lub w komorze z rozpyloną (rozproszoną) na krople cieczą. Najczęściej ciecz rozpyla się za pomocą rozpylaczy hydraulicznych (wirowych, strumieniowo-wirowych, uderzeniowych), zdecydowanie rzadziej za pomocą rozpylaczy pneumatycznych lub mechanicznych (rotacyjnych) czy też przez grawitacyjny wypływ cieczy z otworów rozmieszczonych na powierzchni kolektorów cieczowych. Efekt pracy skruberów natryskowych zależy nie tylko od właściwej konstrukcji i wielkości rozpylaczy, ale i od sposobu rozmieszczenia ich w przestrzeni aparatu, a także od profilu prędkości gazu w skruberze i równomierności gęstości zraszania go w całym przekroju przepływu strumienia gazu. Częściowe wyrównanie profilu prędkości gazu uzyskuje się, skierowując strumień gazu deflektorem za wlotem do skrubera w kierunku jego dna, wprowadzając gaz do wnętrza skrubera króćcem kolanowym lub prostym ze ściętym pod kątem 45–60 stopni bosym końcem albo stosując odpowiednią kierownicę. Ze względu na wynoszenie kropeł cieczy przez strumień gazu skrubery natryskowe wyposaża się w separatory kropeł (odkraplacze), które działają na zasadzie uderzeniowo-inercyjnego mechanizmu wydzielania kropeł, lub takie separatory umieszcza się za skruberami.

Projektant powinien znać opory przepływu w skruberach natryskowych fazy gazowej, ponieważ to one i opory przepływu w przewodach i w pozostałych aparatach instalacji technologicznej decydują o wielkości wentylatora i mocy silnika niezbędnej do jego napędu. Gdyby skruber natryskowy potraktować jako nie zraszany przewód rurowy prosty, wartość oporów hydraulicznych (strata ciśnienia fazy gazowej) spowodowanych tarciem wewnętrznym płynu Δp_t , zależałyby od prędkości przepływu gazu w , jego właściwości fizycznych (gęstości ρ , lepkości η) oraz parametrów geometrycznych przewodu (kształtu, długości lub wysokości L , średnicy d i szorstkości k). Na podstawie analizy wymiarowej zależność tę można przedstawić w postaci:

$$\frac{\Delta p_t}{w^2 \rho} = f\left(\frac{wd\rho}{\eta}, \frac{L}{d}\right), \quad (1)$$

gdzie:

$$\frac{\Delta p_t}{w^2 \rho} = Eu \text{ – liczba Eulera,}$$

$$\frac{wd\rho}{\eta} = Re \text{ – liczba Reynoldsa,}$$

$$\frac{L}{d} \text{ – simpleks geometryczny.}$$

Na podstawie badań eksperymentalnych stwierdzono, że równanie to dla strumieni izotermicznych (temperatura płynu przepływającego przez przewód jest stała) przybiera prostą postać:

$$\Delta p_t = \lambda \frac{L}{d} \frac{w^2 \rho}{2}. \quad (2)$$

Jest to równanie Darcy'ego–Weissbacha, w którym λ jest funkcją liczby Reynoldsa oraz szorstkości wewnętrznej powierzchni przewodu i nosi nazwę współczynnika oporu. W warunkach przepływu laminarnego (uwarstwionego lub inaczej uporządkowanego, czyli gdy $Re < 2300$) wartość λ nie zależy od szorstkości powierzchni przewodu, a jedynie od liczby Reynoldsa i można ją wyznaczyć z zależności:

$$\lambda = \frac{a}{Re}. \quad (3)$$

Stała a zależy od kształtu przekroju poprzecznego przewodu. Dla przekroju kołowego $a = 64$. Dla przewodu o poprzecznym przekroju niekołowym wartości współczynnika a podano w tabeli 2.1.4.

Tabela 2.1.4. Wartości średnicy zastępczej i współczynnika a dla różnych kształtów przekroju przewodu przy przepływie uwarstwionym [1]

Rodzaj przekroju	Wartość średnicy d_z	Wartość stałej a
Koło o średnicy d	d	64
Kwadrat o boku a	a	57
Trójkąt równoboczny o boku a	$0,58a$	53
Pierścień o szerokości s	$2s$	96
Prostokąt o bokach a i b :		
$ab \approx 0$	$2a$	96
$a/b = 0,1$	$1,81a$	85

$a/b = 0,25$	$1,6a$	73
$a/b = 0,5$	$1,3a$	62
Elipsa (a – oś mała, b – oś duża)		
$a/b = 0,1$	$1,55a$	78
$a/b = 0,3$	$1,4a$	73
$a/b = 0,5$	$1,3a$	68

Dla ruchu burzliwego ($Re > 2300$) i przewodów gładkich (szklanych, miedzianych, ołowianych) obowiązuje wyprowadzona teoretycznie zależność Prandtla–Karmana:

$$\frac{1}{\sqrt{\lambda}} = 2,0 \lg(Re\sqrt{\lambda}) - 0,8. \quad (4)$$

Dla $3 \cdot 10^3 < Re < 5 \cdot 10^4$ można stosować zależność empiryczną Blasiusa:

$$\lambda = \frac{0,3164}{Re^{0,25}}. \quad (5)$$

Dla zakresu $3 \cdot 10^3 < Re < 5 \cdot 10^6$ Koo zaproponował zależność empiryczną:

$$\lambda = \frac{0,5}{Re^{0,32}} + 0,0052. \quad (6)$$

Aby obliczyć współczynnik tarcia w przewodach o ściankach szorstkich (stalowych, żeliwnych, żelbetowych, murowanych), stosuje się zależność Colebrooka–White'a:

$$\frac{1}{\sqrt{\lambda}} = -2 \lg \left(\frac{2,51}{Re\sqrt{\lambda}} + \frac{k}{3,72d} \right), \quad (7)$$

w której:

$\frac{k}{d}$ – szorstkość (chropowatość) względna,

k – bezwzględna przeciętna wysokość nierówności na powierzchniach ścianek, inaczej szorstkość (chropowatość) bezwzględna, m,

d – średnica przewodu, m.

W hydromechanice przewód uważa się za szorstki, jeżeli

$$\frac{k}{d} \geq \frac{30}{Re^{0,875}}. \quad (8)$$

W przewodach (skrubkach), na ściankach których krystalizują sole lub powstają złoże, szorstkość bezwzględna ścian k dochodzi do 20 i więcej milimetrów. Orientacyjne średnie wartości bezwzględnej szorstkości rur podano w tabeli 2.1.5.

W przypadku przepływu nieizotermicznego, gdy płyn przepływający przez przewód ogrzewa się lub ochładza (temperatura ścianki różni się od temperatury strumienia płynu), wartości współczynnika λ obliczone według wzorów (4), (5) i (6) należy pomnożyć przez bezwymiarowe współczynniki poprawkowe x .

Dla przepływu uwarstwionego

$$x = \left(\frac{Pr_{śc}}{Pr_p} \right)^{1/3} \left[1 + 0,22 \left(\frac{Gr_p Pr_p}{Re_p} \right)^{0,15} \right], \quad (9)$$

a dla przepływu burzliwego w przewodach technicznie gładkich

$$x = \left(\frac{Pr_{śc}}{Pr_p} \right)^{1/3}, \quad (10)$$

gdzie:

Re_p, Pr_p, Gr_p – liczby Reynoldsa, Prandtla i Grashofa obliczone dla średniej temperatury płynu,

$Pr_{śc}$ – liczba Prandtla obliczona dla płynu przy średniej temperaturze ścianki przewodu.

Tabela 2.1.5. Wartości szorstkości bezwzględnej k rur

Rodzaj rur	Szorstkość bezwzględna k (mm)
Gładkie rury ciągnione [2]	0,0015
Zwykłe rury stalowe handlowe [2]	0,045
Rury stalowe ciągnione bez szwu i spawane doczołowo, nieznacznie skorodowane [1]	0,2
Stare rury stalowe skorodowane [1]	$\geq 0,67$
Rury z czarnej blachy stalowej pokryte pokostem [1]	0,125
Nitowane rury stalowe [2]	0,9–9,0
Rury aluminiowe techniczne, gładkie [1]	0,015–0,06
Rury czyste ciągnione bez szwu z miedzi, mosiądzu i ołowiu, rury szklane [1]	0,0015–0,01
Żeliwne rury lane [2]	0,25
Rury betonowe o powierzchni gładkiej [1]	0,3–0,8
Rury betonowe o powierzchni szorstkiej [1]	3,0–9,0

Strata ciśnienia na pokonanie oporów miejscowych, wynikająca z umieszczenia w skrubierze elementów zakłócających prostoliniowy przepływ fazy gazowej (wlot i wylot gazu, kierownica strugi gazu, kolektory z rozpylaczami cieczy, wbudowany odkraplacz), wiąże się z nieodwracalnością procesów sprężania

i rozprężania przepływającego gazu. Jej wartość jest proporcjonalna do energii kinetycznej gazu:

$$\Delta p_m = \sum_{i=1}^n \zeta_i \frac{w^2 \rho}{2}, \quad (11)$$

gdzie:

ζ_i – współczynnik oporu miejscowego i -tego elementu,

n – liczba elementów stwarzających opory miejscowe.

Wartości współczynnika oporu miejscowego w konkretnych przypadkach można ustalić, korzystając z prac [3, 4].

W skruberze o długości (wysokości) L i średnicy d , w którym występują opory miejscowe, z chwilą pojawienia się przepływu jednofazowego (nie występuje zraszanie) powstają straty ciśnienia fazy gazowej wyrażone zależnością:

$$\Delta p_{ap.s.} = \Delta p_{t+m} = \Delta p_t + \Delta p_m = \left(\lambda \frac{L}{d} + \sum_{i=1}^n \zeta_i \right) \frac{w^2 \rho}{2}. \quad (12)$$

Z chwilą pojawienia się w przestrzeni skrubera strugi kropeł rozpylonej cieczy zachodzi wzajemne oddziaływanie obu faz i opory przepływu (straty ciśnienia) fazy gazowej ulegają zmianie według zależności:

$$\Delta p_{ap.m.} = \Delta p_{ap.s.} + \Delta p_{kr.}, \quad (13)$$

gdzie $\Delta p_{kr.}$ oznacza stratę ciśnienia fazy gazowej w wyniku rozpylenia cieczy na krople i przemieszczania się ich w skruberze.

Straty ciśnienia fazy gazowej wywołane tarciem wewnętrznym, oporami miejscowymi na kolektorach doprowadzających ciecz do rozpylaczy i na rozpylaczach (z pominięciem odkraplacza) oraz oddziaływaniem kropeł cieczy w skruberze na gaz można zatem opisać równaniem:

$$\Delta p_{skr.} = \Delta p_{ap.} - \Delta p_{odkr.}, \quad (14)$$

a straty ciśnienia spowodowane oddziaływaniem kropeł na gaz – równaniem:

$$\Delta p_{kr.} = \Delta p_{skr.m.} - \Delta p_{skr.s.}, \quad (15)$$

gdzie:

$\Delta p_{skr.m.}$ – strata ciśnienia w skruberze zraszonym,

$\Delta p_{skr.s.}$ – strata ciśnienia w skruberze bez zraszania.

Część doświadczalna

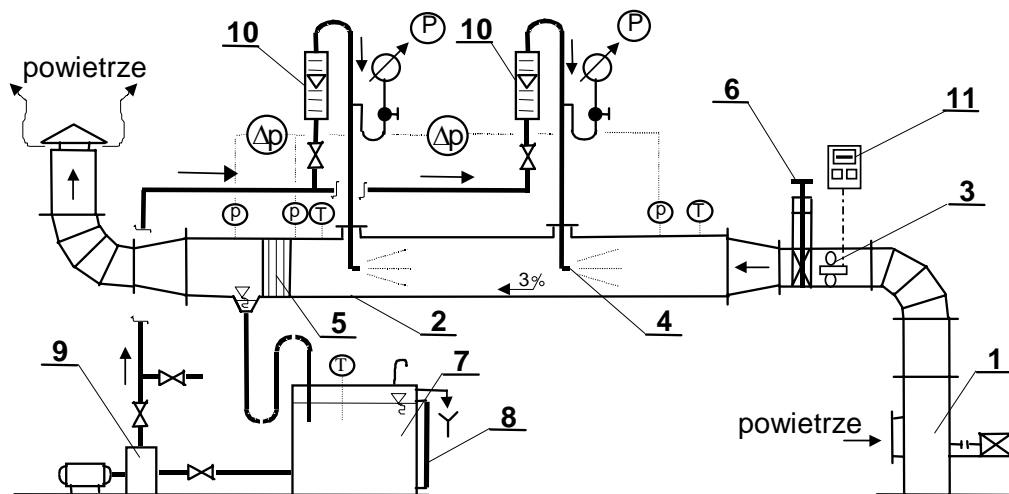
Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie strat ciśnienia powstających podczas jedno- i dwufazowego ($\Delta p_{ap. s.}$, $\Delta p_{ap. m.}$, $\Delta p_{skr. s.}$, $\Delta p_{skr. m.}$) przepływu powietrza przez skrubler z odkraplaczem i bez odkraplacza oraz składowej strat ciśnienia spowodowanych rozpyleniem w skrublerze cieczy (Δp_k).

Opis aparatury

Schemat instalacji doświadczalnej przedstawiono na rys. 2.1.3. Przedmiotem badań jest poziomy skrubler natryskowy (2) o średnicy 300 mm, wewnątrz którego umieszczono strumieniowo-wirowe rozpylacze cieczy (4) o średnicy otworu wylotowego 5 mm. Można je ustawiać w skrublerze tak, by ciecz była rozpylana współ- lub przeciwwątkowo do przepływającego powietrza. Wentylator (1) tłoczy powietrze z otoczenia do skrublera, a następnie odprowadza je do atmosfery. Prędkość przepływu powietrza przez instalację mierzy się z dokładnością 0,1 m/s w przewodzie tłocznym o średnicy 200 mm przed skrublerem za pomocą anemometru skrzydełkowego (3) sprzężonego przez układ elektroniczny z czytnikiem cyfrowym (11). Strumień objętości powietrza w instalacji ustala się, korzystając z zasuw ręcznej (6). Temperaturę przepływającego powietrza na obu końcach skrublera i cieczy w zbiorniku (7) mierzy się termometrami T.

Aby określić straty ciśnienia Δp w skrublerze i na odkraplaczu, do mikromanometru kompensacyjnego typu Askania 20 przekazuje się impulsy ciśnienia statycznego powietrza w przekrojach zlokalizowanych na początku i końcu skrublera oraz przed i za odkraplaczem inercyjnym (5) za pomocą giętkich przewodów (wężyków). Kontrolę poziomu cieczy w zbiorniku otwartym (7) umożliwia poziomowskaz rurkowy (8). Ciecz (wodę) do skrublera tłoczy się pompą odśrodkową (9). Strumień objętości cieczy rozpylanej w skrublerze mierzy się rotametrami (10), a ciśnienie cieczy przed rozpylaczami – manometrami tarczowymi (P).



Rys. 2.1.3. Schemat instalacji badawczej:

1 – wentylator promieniowy, 2 – poziomy skruber natryskowy, 3 – anemometr skrzydełkowy,
 4 – rozpylacz strumieniowo-wirowy, 5 – odkraplacz inercyjny (pakiet elementów falistych), 6 – zasuwa regulacyjna,
 7 – zbiornik cieczy, 8 – poziomowskaz rurkowy, 9 – pompa odśrodkowa, 10 – rotometr przemysłowy,
 11 – cyfrowy miernik prędkości przepływu fazy gazowej, P – manometr tarczowy, p – punkt pomiaru ciśnienia statycznego fazy gazowej w skruberze, Δp – strata ciśnienia fazy gazowej między przekrojami pomiarowymi, T – termometr

Sposób wykonania ćwiczenia

Przed przystąpieniem do ćwiczenia należy sprawdzić, czy: zbiornik (7) jest wypełniony cieczą (wodą) co najmniej do połowy jego wysokości; zasuwa (6) i zawory przed rozpylaczami są zamknięte; rozpylacze (4) są skierowane otworami wylotowymi w kierunku zgodnym z zadaniem przez prowadzącego kierunkiem rozpylania cieczy względem kierunku przepływu powietrza w skruberze (współ- lub przeciwnieprąd); przewody impulsowe ciśnienia statycznego powietrza właściwie podłączone do króćców mikromanometru kompensacyjnego (większe ciśnienie do króćca „+”); podstawa mikromanometru jest wypoziomowana, a sam mikromanometr wypełniony wodą i na skalach wskazuje zero.

Po uruchomieniu wentylatora za pomocą pokręta zasuwy (6) ustalić na sprzężonym z anemometrem czytniku cyfrowym właściwą prędkość przepływu powietrza, mając na uwadze to, że czytnik wskazuje prędkość w przewodzie o średnicy 200 mm. Prędkości tej odpowiada prędkość w skruberze ($\varnothing 300$) obliczona z zależności:

$$w_{300} = w_{200} \left(\frac{d_{200}}{d_{300}} \right)^2 = w_{200} \cdot 4,444 \cdot 10^{-1}, \quad (16)$$

gdzie:

w_{300} – prędkość w skruberze, m/s,

w_{200} – prędkość zmierzona w rurociągu o średnicy 200 mm, m/s,

d_{200} – średnica rurociągu tłoczego, mm,

d_{300} – średnica skrubera, mm.

Po uruchomieniu pompy odśrodkowej należy ustalić na rotametrach właściwe strumienie objętości rozpylanej w skruberze wody (jednakowe dla wszystkich rozpylaczy) i odczytać na manometrach ciśnienie rozpylania lub, co jest wygodniejsze, ustalić ciśnienie rozpylania (jednakowe dla wszystkich rozpylaczy) i odczytać na rotametrach odpowiadające mu strumienie objętości wody. Znając strumienie objętości rozpylanej wody, można obliczyć gęstość zraszania skrubera z zależności:

$$L_c = \frac{\dot{V}_c}{A}, \quad \text{m}^3/\text{m}^2\text{h}, \quad (17)$$

gdzie:

\dot{V}_c – strumień objętości wody, m³/h,

A – powierzchnia przekroju skrubera, m².

Ćwiczenie powinno obejmować co najmniej 4 serie pomiarowe strat ciśnienia fazy gazowej dla zadanych gęstości zraszania skrubera (ciśnienie rozpylania wody, np. dla 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 MPa) i 1 serię w warunkach pracy skrubera bez zraszania. W każdej serii należy zmienić co najmniej 8-krotnie prędkość powietrza w skruberze (od 0 do 14 m/s w rurociągu o średnicy 200 mm). Pomiaru strat ciśnienia wykonuje się, gdy powietrze przepływa przez skrubier z odkraplaczem $\Delta p_{\text{ap.s.}}$ (podczas pracy skrubier nie jest zraszany) i $\Delta p_{\text{ap.m.}}$ (przepływ dwufazowy) oraz przez sam odkraplacz $\Delta p_{\text{odkr.}}$. Różnica tych strat ciśnienia ($\Delta p_{\text{ap.s.}} - \Delta p_{\text{odkr.}}$ oraz $\Delta p_{\text{ap.m.}} - \Delta p_{\text{odkr.}}$) dla identycznych parametrach pracy (L_c , w) wyznacza straty ciśnienia powietrza w skruberze bez odkraplacza $\Delta p_{\text{skr.}}$. Straty ciśnienia wywołane obecnością kropeł cieczy w fazie gazowej $\Delta p_{\text{kr.}}$ należy wyznaczyć z różnicy wartości $\Delta p_{\text{skr.}}$ uzyskanych dla przepływu jedno-i dwufazowego przy takich samych prędkościach fazy gazowej w skruberze.

Równoległe z pomiarami strat ciśnienia należy mierzyć i notować temperaturę powietrza w skruberze na wlocie i wylocie T_{p1} i T_{p2} , wody w zbiorniku T_c oraz ciśnienie atmosferyczne $P_{\text{atm.}}$.

Zasada pomiaru strat ciśnienia w skruberze mikromanometrem kompensacyjnym polega na skompensowaniu wysokością słupa wody różnicy ciśnień powstających podczas przepływu powietrza w skruberze. Odczytując różnicę wysokości poziomów

--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

- \dot{V}_c – strumień objętości rozpylanej w skruberze cieczy, m³/h,
 Δp_r – ciśnienie rozpylania cieczy w skruberze, MPa,
 L_c – gęstość zraszania, m³/m²h,
 Δp_{ap} – straty ciśnienia fazy gazowej, Pa,
 Δp_{odkr} – straty ciśnienia fazy gazowej na odkraplaczu, Pa,
 Δp_{skr} – straty ciśnienia fazy gazowej w skruberze, Pa,
 Δp_k – straty ciśnienia fazy gazowej wywołane obecnością kropel cieczy, Pa,
 T_{p1} – temperatura fazy gazowej na wlocie do skrubera, K,
 T_{p2} – temperatura fazy gazowej na wylocie ze skrubera, K,
 T_c – temperatura cieczy rozpylanej w skruberze, K,
 P_{atm} – ciśnienie barometryczne, hPa.

Literatura uzupełniająca

- [1] PAWŁOW K.F., ROMANKOW P.G., NOSKOW A.A., *Przykłady i zadania z zakresu aparatury i inżynierii chemicznej*, wyd. V, WNT, Warszawa 1981.
[2] RIETSCHEL H., RAIß W., *Ogrzewanie i klimatyzacja. Tom II. Podstawy i metody obliczeń*, Arkady, Warszawa 1973.
[3] FERENCOWICZ J., *Wentylacja i klimatyzacja*, wyd. II, Arkady, Warszawa 1964.
[4] MALICKI M., *Wentylacja i klimatyzacja*, wyd. III, PWN, Warszawa 1980.
[5] BOBIŃSKI A., KOMSTA W., LORENS M., *Wentylacja i klimatyzacja w przemyśle lekkim*, WNT, Warszawa 1970.
[6] KOŁODZIEJCZYK L., RUBIK M., MAŃKOWSKI S., *Pomiary w inżynierii sanitarnej*, Arkady, Warszawa 1974.

2.1.4. Badanie absorpcji dwutlenku siarki w skruberze natryskowym

Wprowadzenie

Absorpcja jest zjawiskiem polegającym na pochłanianiu gazu przez ciecz. Aparaty, w których prowadzi się absorpcję gazów, nazywają się absorberami. W zależności od sposobu kontaktowania się w aparacie fazy ciekłej z gazową wyróżnia się absorbery natryskowe, półkowe, z wypełnieniem stacjonarnym lub fluidalnym, barbotażowe, ze zwężką Venturiego i mechaniczne. Służą one do oczyszczania gazów odlotowych.

Absorbery natryskowe znalazły powszechne zastosowanie między innymi w instalacjach oczyszczania gazów odlotowych z zawartych w nich składników gazowych. Stosuje się je do absorpcji NH_3 w wodzie, H_2S w wodzie zwykłej lub amoniakalnej, SO_2 w wodzie i roztworach alkalicznych, chloru w zawiesinie $\text{Ca}(\text{OH})_2$, HF w wodzie, roztworach alkalicznych lub roztworze soli [1, 2]. Od kilkunastu lat sprawdzają się one w mokrych technologiach odsiarczania spalin kotłowych. Zazwyczaj absorberów natryskowych używa się w procesach absorpcji gazów dobrze rozpuszczalnych w cieczach.

Największe liczby jednostek przenoszenia masy (do 6) uzyskuje się w pionowych przeciwprądowych skruberach natryskowych po spełnieniu odpowiednich warunków hydrodynamicznych i wymiany masy. W aparatach przeciwprądowych poziomych liczba ta zwykle nie przekracza 3,5, a we współprądowych z przepływem gazu i kropeł cieczy skierowanym w dół waha się ona w przedziale 0,5–2,0. Powierzchnia kontaktu faz w absorberach natryskowych jest proporcjonalna do gęstości zraszania, dlatego przy małych gęstościach zraszania absorbery te charakteryzują się niewielką efektywnością oczyszczania gazów. Zwykle stosuje się w nich gęstości zraszania nie mniejsze od $10\text{--}20\text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$. Aby ograniczyć unoszenie kropeł, fazę gazową przepuszcza się przez skrubier natryskowy z prędkością mniejszą od prędkości swobodnego opadania kropeł (0,8–1,5 m/s), co z kolei wpływa niekorzystnie na intensywność przenikania masy i wielkość powierzchni przekroju przepływowego skrubiera. W ostatnim trzydziestoleciu wprowadzono pionowe skrubery natryskowe, w których prędkość gazu osiąga wartość 5,5–8,0 m/s, a gęstość zraszania – $30\text{--}45\text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$. Porywaną ciecz absorpcyjną z takich skrubierów usuwa się ze strumienia gazu w odkraplaczach, najczęściej inercyjnych żaluzyjnych. Poziome absorbery natryskowe są najmniej zbadane i poznane pod względem procesu wnikania masy.

Efekty koalescencji kropeł, ich porywanie i unoszenie, zawirowania strugi gazu w strefie wypływu cieczy z rozpylacza, polidispersyjność zbioru kropeł w aparacie, wtórny rozpad kropeł, osadzanie kropeł na ścianach aparatu, występowanie filmu cieczy spływającej po ścianach aparatu – to główne czynniki uniemożliwiające przyjęcie jednego modelu obliczeniowego dla absorberów natryskowych. Wyniki badań labora-

toryjnych wnikania masy w fazie gazowej, przeprowadzonych dla pojedynczych kropeł, można wyrazić równaniem ogólnym [1, 2]:

$$Sh_g = a + bRe_g^m Sc^n, \quad (1)$$

gdzie:

Sh_g – liczba Sherwooda ($Sh_g = \beta_g d_k / D_{AB}$),

Re_g – liczba Reynoldsa ($Re_g = u_{wk} d_k \rho_g / \eta_g$),

Sc – liczba Schmidta ($Sc = \nu_g / D_{AB}$),

a, b, m, n – stałe doświadczalne,

D_{AB} – kinetyczny współczynnik dyfuzji substancji przenoszonej w fazie gazowej, m^2/s ,

d_k – średnia objętościowo-powierzchniowa (Sautera) średnica kropli w strudze, m,

u_{wk} – względna prędkość kropli (względem prędkości fazy gazowej w aparacie), m/s,

β_g – współczynnik wnikania masy od strony gazu do powierzchni kropli, m/s,

η_g – dynamiczny współczynnik lepkości fazy gazowej, kg/m s,

ν_g – kinematyczny współczynnik lepkości fazy gazowej, m^2/s ,

ρ_g – gęstość fazy gazowej, kg/m^3 .

Wnikanie masy w fazie ciekłej (do kropeł) dla dużych wartości liczby Fouriera ($Fo = D_{AB} \tau / d_k^2 > 0,0293$), co zapewnia dostatecznie długi czas kontaktu cieczy z gazem, opisuje równanie

$$Sh_c = \frac{\beta_c d_k}{D_{AB}} \approx 6,6, \quad (2)$$

a dla liczby Fouriera $Fo < 0,0293$ (czas opadania kropeł bardzo krótki, co dzieje się podczas rozpylania cieczy na duże krople) – równanie

$$Sh_c = \frac{\beta_c d_k}{D_{AB}} = 1,13 \sqrt{\frac{d_k^2}{D_{AB} \tau}}, \quad (3)$$

gdzie:

D_{AB} – kinematyczny współczynnik dyfuzji substancji przenoszonej w fazie ciekłej, m^2/s ,

d_k – średnia objętościowo-powierzchniowa (Sautera) średnica kropli w strudze, m,

β_c – współczynnik wnikania masy w fazie ciekłej (do kropli), m/s.

W równaniach (2) i (3) nie uwzględniono nieznacznej konwekcji występującej wewnątrz kropli na skutek deformacji jej kształtu podczas formowania tuż za rozpylaczem oraz podczas opadania w fazie gazowej.

Biorąc pod uwagę to, że w przypadku oczyszczania przemysłowych gazów odlotowych mamy do czynienia z małymi stężeniami usuwanego składnika gazowego, można przyjąć, że strumień objętości i masy oczyszczanych gazów jest przed i po

absorpcji składnika gazowego taki sam, a zatem bilans masowy absorbera można wyrazić równaniem:

$$\dot{n}_A = \dot{n}_g (y_1 - y_2), \quad (4)$$

gdzie:

\dot{n}_A – strumień masy zaabsorbowanego składnika gazowego, kmol/s,

\dot{n}_g – strumień objętości oczyszczanych gazów odlotowych, m³/s,

y_1 – stężenie absorbowanego zanieczyszczenia w fazie gazowej na wlocie do absorbera, kmol/m³,

y_2 – stężenie absorbowanego zanieczyszczenia w fazie gazowej na wylocie z absorbera, kmol/m³.

Strumień wnikażącej masy składnika gazowego w fazie gazowej i ciekłej w warunkach ustalonych absorpcji określa równanie:

$$\dot{n}_A = \beta_g \cdot F \cdot (y - y_i) = \beta_c \cdot F \cdot (x_i - x), \quad (5)$$

gdzie:

β_g – współczynnik wnikańia masy w fazie gazowej, kmol/m²s,

β_c – współczynnik wnikańia masy w fazie ciekłej, kmol/m²s,

F – powierzchnia kontaktu międzyfazowego, m²,

y – stężenie absorbowanego składnika w rdzeniu fazy gazowej, kmol A/(kmol A+B),

y_i – stężenie absorbowanego składnika na granicy rozdziału faz po stronie fazy gazowej, kmol A/(kmol A+B),

x_i – stężenie absorbowanego składnika na granicy rozdziału faz po stronie fazy ciekłej, kmol A/(kmol A+B),

x – stężenia absorbowanego składnika w rdzeniu fazy ciekłej, kmol A/(kmol A+B).

Wychodząc z warunku równowagi faz przy powierzchni międzyfazowej ($y_i = m_i x_i$) i eliminując z równania (5) y_i oraz x_i , po przekształceniach otrzymamy równanie przenikania masy:

$$\dot{n}_A = k_g F (y - y^*) = k_c F (x^* - x), \quad (6)$$

gdzie k_g i k_c oznaczają odpowiednio współczynniki przenikania masy odniesione do fazy gazowej i ciekłej określone równaniami:

$$\frac{1}{k_g} = \frac{1}{\beta_g} + \frac{m}{\beta_c}, \quad (7)$$

$$\frac{1}{k_c} = \frac{1}{m\beta_g} + \frac{1}{\beta_c}, \quad (8)$$

gdzie:

y^* – stężenie absorbowanego składnika w fazie gazowej równowagowe z jego zawartością w cieczy, kmolA/(kmol A+B),

x^* – stężenie absorbowanego składnika w fazie ciekłej równowagowe z jego zawartością w fazie gazowej, kmolA/(kmol A+B),

m – stała równowagi faz lub średni współczynnik kierunkowy nachylenia linii równowagi układu gaz–ciecz (gdy jest spełnione prawo Henry'ego) lub zamiennik stężeń (gdy stężenie absorbowanego składnika w cieczy $x_A \rightarrow 0$),

$y - y^*$ – siła napędowa przenikania masy odniesiona do fazy gazowej,

$x^* - x$ – siła napędowa przenikania masy odniesiona do fazy ciekłej.

Wyrażenia (ułamki) po lewej i prawej stronie równania oznaczają odpowiednio opór dyfuzyjny przenikania masy oraz opory dyfuzyjne wnikania masy w fazie gazowej i ciekłej. W przypadku, gdy główny opór dyfuzyjny jest skupiony w fazie gazowej, tzn. dla $m/\beta_c \ll 1/\beta_g$ (gazy dobrze rozpuszczalne w cieczy absorpcyjnej),

$$k_g = \beta_g, \quad (9)$$

gdy natomiast główny opór dyfuzyjny jest skupiony w fazie ciekłej, tzn. dla $1/m\beta_g \ll 1/\beta_c$ (gazy źle rozpuszczalne w cieczy absorpcyjnej),

$$k_c = \beta_c. \quad (10)$$

W skruberach natryskowych jest niezwykle trudno określić powierzchnię międzyfazową, którą w równaniu (5) określono jako F . Można zaniechać jej wyznaczenia, jeśli posłużymy się objętościowym współczynnikiem przenikania masy (odniesionym do jednostki objętości aparatu, w której zachodzi kontakt gazu z kroplami cieczy):

$$k_{gv} = k_g a, \quad (11)$$

gdzie a oznacza powierzchnię międzyfazową wytworzoną na kroplach występujących w 1 m^3 aparatu, m^2/m^3 .

Moduł napędowy nie jest stały na całej wysokości (długości) aparatu, a średni moduł napędowy przenikania masy dla przypadków, kiedy linia równowagi i linia operacyjna są proste, można wyznaczyć z równania:

$$\Delta y_{\text{sr.}} = \frac{\Delta y_1^* - \Delta y_2^*}{\ln \frac{\Delta y_1^*}{\Delta y_2^*}}, \quad (12)$$

gdzie:

Δy_1^* – siła napędowa w przekroju wlotowym aparatu ($\Delta y_1^* = y_1 - y_1^*$),

Δy_2^* – siła napędowa w przekroju wylotowym aparatu ($\Delta y_2^* = y_2 - y_2^*$),

y_1, y_2 – stężenia absorbowanego składnika w fazie gazowej odpowiednio w przekroju wlotowym i wylotowym aparatu,

y_1^*, y_2^* – stężenia absorbowanego składnika w fazie gazowej równowagowe z jego zawartością w cieczy odpowiednio na wlocie i wylocie z aparatu.

Gdy absorpcja składnika fazy gazowej jest połączona z szybką reakcją chemiczną w fazie ciekłej (np. absorpcja SO_2 w wodnym roztworze NaOH), wówczas stężenie równowagowe $y^* = 0$, zatem dla aparatu o przekroju kołowym równanie przenikania masy można zapisać w postaci:

$$\dot{n}_A = k_{gv} V_{\text{ap.}} \Delta y_{\text{sr.}} = k_{gv} A l \frac{y_1 - y_2}{\ln \frac{y_1}{y_2}} = k_{gv} \frac{\pi D^2}{4} l \frac{y_1 - y_2}{\ln \frac{y_1}{y_2}}, \quad (13)$$

a równanie bilansu w postaci:

$$\dot{n}_A = A w_g (y_1 - y_2) = \frac{\pi D^2}{4} w_g (y_1 - y_2), \quad (14)$$

gdzie:

A – powierzchnia przekroju poprzecznego aparatu, m^2 ,

D – średnica aparatu, m ,

l – wysokość czynna aparatu (długość w przypadku aparatu poziomego), m ,

$V_{\text{ap.}}$ – objętość czynna aparatu, m^3 ,

w_g – średnia prędkość gazu w przekroju aparatu, m/s .

Z równań (13) i (14) wynika, że objętościowy współczynnik przenikania masy dla absorpcji połączonej z szybką reakcją chemiczną i zachodzącej w aparacie natryskowym można obliczyć z zależności:

$$k_{gv} = \beta_{gv} = \frac{w_g}{l} \ln \frac{y_1}{y_2}. \quad (15)$$

Z równania (15) widać, że można wyznaczyć objętościowy współczynnik przenikania masy k_{gv} (wnikania masy β_{gv}), jeśli w ustalonych warunkach absorpcji zmierzmy długość strefy kontaktu międzyfazowego l w skruberze, prędkość fazy gazowej w_g i stężenia absorbowanego składnika w na wlocie y_1 i wylocie z aparatu y_2 .

Jeżeli stężenia absorbowanego składnika gazowego określa się w g/m^3 , to równanie (15) przyjmuje postać:

$$k_{gv} = \beta_{gv} = \frac{w_g}{l} \ln \frac{c_1}{c_2}, \quad (16)$$

gdzie:

- k_{gv} – objętościowy współczynnik przenikania masy odniesiony do fazy gazowej, s^{-1} ,
- β_{gv} – objętościowy współczynnik wnikanía masy odniesiony do fazy gazowej, s^{-1} ,
- c_1 – stężenie absorbowanego składnika w fazie gazowej na wlocie do absorbera, g/m^3 ,
- c_2 – stężenie absorbowanego składnika w fazie gazowej na wylocie z absorbera, g/m^3 .

Część doświadczalna

Cel ćwiczenia

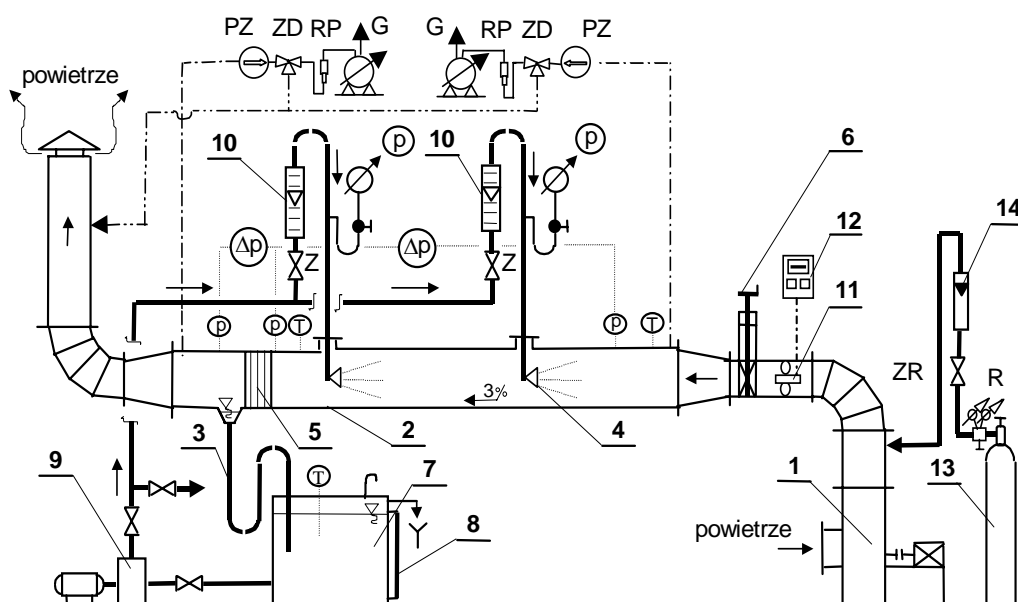
Celem ćwiczenia jest określenie, jak skuteczność odsiarczania i szybkość przenikania masy w układzie absorpcyjnym SO_2 w powietrze–wodny roztwór NaOH zależy od prędkości fazy gazowej i gęstości zraszania w poziomym absorberze natryskowym.

Opis aparatury

Do przeprowadzenia ćwiczenia służy instalacja badawcza przedstawiona schematycznie na rys. 2.1.4. Powietrze tłoczone przez wentylator (1) przed wejściem do skrubera natryskowego (2) o średnicy 300 mm miesza się z dwutlenkiem siarki dozowanym z butli (13). Pomiar ciśnienia SO_2 w butli oraz regulację ciśnienia w przewodzie doprowadzającym ten gaz do skrubera umożliwia reduktor (R). Strumień objętości dozowanego SO_2 ustala się za pomocą zaworu regulacyjnego (ZR) i rotametu (14). Zanieczyszczone dwutlenkiem siarki powietrze w skruberze (2) kontaktuje się z rozpylonym za pomocą rozpylaczy strumieniowo-wirowych RSW 5 (4) wodnym roztworem NaOH, który ze zbiornika (7) tłoczy pompa wirowa (9). Ciecz ze skrubera przez zamknięcie hydrauliczne (3) odpływa grawitacyjnie do zbiornika (7). Kierunek przepływu faz w skruberze może być współ- lub przeciwwprądowy (ustala go prowadzący ćwiczenie). Strumień objętości rozpylanej cieczy absorpcyjnej ustala się, korzy-

stając z zaworów (Z), a mierzy się rotametrami przemysłowymi (10). Ciśnienie rozpylania cieczy mierzą manometry tarczowe (P), a prędkość fazy gazowej w rurociągu o średnicy 200 mm – anemometr skrzydełkowy (11) sprzężony przez układ elektroniczny z czytnikiem cyfrowym (12). Zmianę prędkości fazy gazowej umożliwia zasuwa (6). Porwane ze skrubera krople cieczy usuwa się z fazy gazowej w odkraplaczu (5), a oczyszczone powietrze wyprowadza się na zewnątrz hali laboratoryjnej. Nadciśnienie fazy gazowej oraz spadki jej ciśnienia w skruberze mierzy się mikromanometrami kompensacyjnymi typu Ascania 20. Pomiaru temperatury przepływającego powietrza na obu końcach skrubera i cieczy w zbiorniku (7) dokonuje się za pomocą termometrów (T). Kontrolę poziomu cieczy w zbiorniku otwartym (7) umożliwia poziomowskaz rurkowy (8).

Do pomiaru stężeń SO_2 w powietrzu na wlocie i wylocie ze skrubera służą dwa identyczne układy pomiarowe, które tworzą: pompki membranowe (PT), zawory dwudrogowe (ZD), płuczki z roztworem pochłaniającym SO_2 i gazomierze mokre (G). Pompki membranowe zasysają ze skrubera powietrze przez umieszczone w nim sondy i tłoczą je przez zawór dwudrogowy do płuczek wypełnionych roztworem pochłaniającym SO_2 , a następnie do gazomierza mokrego o pojemności 2 dm^3 (tak się dzieje w chwili pomiaru stężeń SO_2) albo bezpośrednio do przewodu odprowadzającego powietrze z instalacji na zewnątrz hali.



Rys. 2.1.4. Schemat instalacji badawczej:

1 – wentylator promieniowy, 2 – poziomy skrubler natryskowy, 3 – zamknięcie hydrauliczne (syfonowe), 4 – rozpylacz strumieniowo-wirowy, 5 – odkraplacz inercyjny (pakiet elementów falistych), 6 – zasuwa regula-

cyjna,

7 – zbiornik cieczy, 8 – poziomowskaz rurkowy, 9 – pompa odśrodkowa, 10 – rotametr przemysłowy, 11 – anemometr skrzydełkowy, 12 – cyfrowy miernik prędkości przepływu fazy gazowej, 13 – butla z SO₂, 14 – rotametr mierzący przepływ SO₂, P – manometr tarczowy, p – punkt pomiaru ciśnienia statycznego fazy gazowej w skruberze, Δp – strata ciśnienia fazy gazowej między przekrojami pomiarowymi,
 T – termometr, R – reduktor ciśnienia SO₂, ZR – zawór regulujący przepływ SO₂ do strumienia powietrza,
 Z – zawór regulujący przepływ i ciśnienie rozpylania cieczy absorpcyjnej, PZ – pompa zasysająca ze skrubera próbki powietrza do analizy na zawartość SO₂, ZD – zawór dwudrogowy,
 RP – płuczka z roztworem pochłaniającym, G – gazomierz wodny

W ten sposób zapewnia się ciągle płukanie przewodów doprowadzających próbki zanieczyszczonego powietrza z przekrojów skrubera do układów pomiaru stężeń SO₂, co umożliwi określanie aktualnych stężeń w skruberze. Stężenie SO₂ można również ustalać za pomocą przenośnych analizatorów. Przed analizatorem mierzącym stężenie SO₂ na wylocie ze skrubera powinien być umieszczony elektryczny podgrzewacz, który ogrzewa zasysane do pomiaru powietrze o temperaturze zbliżonej to temperatury punktu rosy.

Sposób wykonania ćwiczenia

Przed przystąpieniem do ćwiczenia należy przygotować w zbiorniku (7) roztwór absorpcyjny (NaOH) o zadanym przez prowadzącego stężeniu i objętości co najmniej 0,4 m³ oraz roztwór pochłaniający SO₂ w postaci 0,001 n roztworu jodu w jodku potasu w ilości 1 dm³ i 0,5% wodny roztwór skrobi w ilości 0,25 dm³. Po włączeniu wentylatora (1) można uruchomić pompę (9) tłoczącą ciecz absorpcyjną do rozpylaczy (4). Strumienie objętości powietrza w skruberze i strumienie objętości rozpylanej cieczy absorpcyjnej ustala się zgodnie z zaleceniami prowadzącego. Prędkość powietrza w skruberze zmienia się za pomocą zasuwy regulacyjnej (6), a samą prędkość określa się, używając anemometru (11) sprzężonego z miernikiem cyfrowym (12). Zadane strumienie objętości rozpylanej w skruberze cieczy absorpcyjnej ustala się za pomocą zaworów (Z), a odczytuje na rotametrach (10).

Dla każdej wartości strumienia objętości cieczy absorpcyjnej należy obliczyć gęstość zraszania z zależności

$$L_c = \frac{\dot{V}_c}{A}, \quad \text{m}^3/\text{m}^2\text{h}, \quad (17)$$

gdzie:

\dot{V}_c – strumień objętości cieczy absorpcyjnej, m³/h,

A – powierzchnia przekroju skrubera, m².

Podczas ćwiczenia należy wykonać 4–6 serii pomiarowych (dla 4–6 gęstości zraszania), zmieniając sześciokrotnie w każdej serii prędkość powietrza w skruberze w zakresie od 0,5 do 6,0 m/s.

Po ustaleniu zadanych wartości strumieni objętości powietrza i cieczy absorpcyjnej w skruberze można utworzyć zawór na butli z SO₂ (13) i tak wyregulować za pomocą reduktora (R) ciśnienie dozowania SO₂ do skrubera, aby wynosiło około 0,01 MPa. Korzystając z zaworu regulacyjnego (ZR) na rotametrze (14), ustala się wartość strumienia objętości dozowanego SO₂ na około 30 dm³/h. Równocześnie uruchamia się pompki tarczowe (PZ) pobierające próbki powietrza z przekrojów pomiarowych skrubera, a zawory dwudrogowe (ZD) ustawia w położeniu zapewniającym przepływ powietrza poza układami pochłaniania SO₂ w płuczkach (RP). Wskutek takiego położenia zaworów dwudrogowych powietrze pobierane ze skrubera nie przepływa przez gazomierz wodne (G),

a tym samym ich liczniki mechaniczne nie wskazują żadnych zmian objętości przepuszczonego przez układ pomiarowy powietrza, czyli wskazówka na tarczy cyfrowej pozostaje nieruchoma. Roztworem pochłaniającym SO₂ w płuczkach ze spiekem szklanym G-1 (RP) jest roztwór jodu w jodku potasu. Aby oznaczyć stężenia dwutlenku siarki, utlenia się go jodem do kwasu siarkowego według reakcji



Jeśli do roztworu pochłaniającego (0,001 N roztwór jodku potasu) w płuczce ze spiekem szklanym G-1 doda się kilka kropel skrobi, to zabarwi się on na kolor niebieskogranatowy. Podczas przepuszczania przez płuczkę (z zabarwionym roztworem jodku potasu) powietrza zawierającego SO₂ zachodzi reakcja utleniania SO₂ do kwasu siarkowego, o czym świadczy odbarwienie się roztworu. Gdy roztwór w płuczce staje się przezroczysty, reakcja ustaje, ponieważ jod został całkowicie wykorzystany. Znając stężenie jodu w roztworze pochłaniającym i objętość roztworu wprowadzonego do płuczki oraz zmierzoną przez gazomierz objętość zassanego z przekroju pomiarowego skrubera powietrza przepuszczonego przez płuczkę, temperaturę zassanego powietrza i jego ciśnienie w układzie pomiarowym (można je odczytać z mierników umieszczonych w gazomierzu mokrym), a także ciśnienie barometryczne (wskazane przez laboratoryjny barometr rtęciowy) i zmierzoną wilgotność względną powietrza, można obliczyć stężenie dwutlenku siarki odniesione do warunków normalnych według wzoru:

$$c_{\text{SO}_2} = \frac{V_r \cdot 0,032 \cdot P_0 \cdot 10^5 \cdot T \cdot 1000}{V_p (P + \Delta p) \cdot T_0}, \quad \text{mg SO}_2/\text{m}^3, \quad (19)$$

gdzie:

V_r – objętość 0,001 normalnego roztworu jodu w płuczce, użytego do oznaczania SO₂, cm³,

V_p – objętość przepuszczonego przez płuczkę powietrza w temperaturze T , dm³,

- P – ciśnienie barometryczne w chwili pomiaru, Pa,
 P_0 – ciśnienie barometryczne w warunkach normalnych, Pa ($P_0 = 101325$ Pa),
 Δp – nadciśnienie powietrza w układzie pomiarowym, Pa,
 T – temperatura powietrza w układzie pomiarowym, K,
 T_0 – temperatura powietrza w warunkach normalnych, K ($T_0 = 273$ K),
 0,032 – ilość SO_2 odpowiadająca 1 cm^3 0,001 N roztworu jodu, g.

Po napełnieniu płuczek roztworem pochłaniającym (0,001 N roztwór jodku potasu w następujących dawkach: 5 lub 10 cm^3 do płuczki w układzie pomiaru stężenia SO_2 na wlocie powietrza do skrubera i 2 lub 5 cm^3 w układzie pomiarowym na wlocie powietrza ze skrubera) i zabarwieniu się roztworów po dodaniu do nich kilku kropel skrobi, zwiększa się zawartość płuczek, dolewając do nich wodę destylowaną w ilości około 20 cm^3 . Zanim próbki powietrza pobierane przez sondy umieszczone w przekrojach pomiarowych skrubera zostaną za pośrednictwem zaworów dwudrogowych skierowane do płuczek (RP)

i dalej do gazomierzy (G), należy odczytać wskazania liczników gazomierzowych z dokładnością do $0,01 \text{ dm}^3$. Wskutek zmiany kierunku przepływu powietrza w zaworach dwudrogowych z obejścia układów pomiarowych do płuczek powietrze zawierające SO_2 barbotuje przez roztwór pochłaniający, a sam roztwór odbarwia się. Natężenie przepływu powietrza przez układy pomiarowe (płuczki) nie powinno przekraczać $60 \text{ dm}^3/\text{h}$. Gdy tylko roztwór pochłaniający odbarwi się, należy natychmiast odciąć dopływ powietrza do płuczki przez przestawienie zaworu dwudrogowego w położenie kierujące zasysane powietrze obejściem do przewodu odprowadzającego oczyszczane powietrze poza instalację badawczą, a następnie odczytać wskazania gazomierza na liczniku mechanicznym i na tarczy cyfrowej. Różnica odczytów określa objętość V_p powietrza przepuszczonego przez roztwór pochłaniający w płuczce.

Po zakończeniu pomiarów należy:

- zamknąć zawór na butli z SO_2 ,
- zredukowane ciśnienie SO_2 na reduktorze (za butlą) sprowadzić do zera,
- przez około 5 minut przepuszczać przez skrubier powietrze z prędkością nie mniejszą niż $1,5 \text{ m/s}$, aby przewietrzyć skrubier (usunąć śladowe ilości SO_2) i wysuszyć jego powierzchnię wewnętrzną.

Zadane parametry pracy skrubera, wartości charakteryzujące fazę ciekłą i gazową oraz wyniki pomiarów objętości powietrza przepuszczonego przez płuczki z roztworem pochłaniającym należy zestawić w tabeli 2.1.7.

Tabela 2.1.7. Parametry pracy skrubera i objętości próbek powietrza przepuszczonego przez płuczki z roztworem pochłaniającym

Nr pomiaru	w_g		Δp_r	\dot{V}_c	L_c	T_g	T_c	P	Δp_1	Δp_2	T_1	T_2	V_{p1}	V_{p2}
	$\varnothing 200$	$\varnothing 300$												
	m/s	m/s												
			MPa	m^3/h	$\text{m}^3/\text{m}^2\text{h}$	K	K	Pa	Pa	Pa	K	K	dm^3	dm^3

w_g – prędkość powietrza, m/s,
 Δp_r – ciśnienie rozpylania cieczy, MPa,
 \dot{V}_c – strumień objętości cieczy rozpylanej w skruberze, m³/h,
 L_c – gęstość zraszania, m³/m²h,
 T_g – temperatura powietrza na wlocie do skrubera, K,
 T_c – temperatura cieczy rozpylanej w skruberze, K,
 P – ciśnienie barometryczne, Pa,
 Δp_1 – nadciśnienie powietrza w układzie do pomiaru stężenia SO₂ na wlocie do skrubera, Pa,
 Δp_2 – nadciśnienie powietrza w układzie do pomiaru stężenia SO₂ na wylocie ze skrubera, Pa,
 T_1 – temperatura powietrza w układzie do pomiaru stężenia SO₂ na wlocie do skrubera, K,
 T_2 – temperatura powietrza w układzie do pomiaru stężenia SO₂ na wylocie ze skrubera, K,
 V_{p1} – objętość powietrza przepuszczonego przez do układ pomiaru stężenia SO₂ na wlocie do skrubera, dm³,
 V_{p2} – objętość powietrza przepuszczonego przez układ do pomiaru stężenia SO₂ na wylocie ze skrubera, dm³.

Obliczenia

Na podstawie znanych wartości parametrów pracy skrubera i zmierzonych objętości próbek powietrza przepuszczonego przez układy do pomiaru stężeń SO₂ na wlocie i wylocie ze skrubera oraz jego temperatury i nadciśnienia w tych układach należy obliczyć stężenia SO₂ według równania (19) i objętościowe współczynniki wnikania masy w fazie gazowej według równania (15). Wyniki obliczeń trzeba zestawić w tabeli 2.1.8.

W uwagach należy podać objętości roztworu pochłaniającego w płuczkach podczas oznaczania stężenia SO₂ w próbkach powietrza pobranych na wlocie i wylocie ze skrubera.

Tabela 2.1.8. Wyniki obliczeń skuteczności usuwania SO₂ z powietrza i szybkości wnikania masy w fazie gazowej w skruberze natryskowym w układzie SO₂-roztwór NaOH

Nr pomiaru	c_1	c_2	η_{SO_2}	β_{gv}	Uwagi
	g/m ³	g/m ³	%	s ⁻¹	

c_1 – stężenie SO₂ w powietrzu na wlocie do skrubera, g/m³,
 c_2 – stężenie SO₂ w powietrzu na wylocie ze skrubera, g/m³,
 η_{SO_2} – skuteczność usuwania SO₂ w skruberze, %,
 β_{gv} – objętościowy współczynnik wnikania (przenikania) masy, s⁻¹.

Sposób przedstawienia wyników

Uzyskane wyniki należy przedstawić w tabelach 2.1.7 oraz 2.1.8 oraz graficznie w postaci rysunków pokazujących, jak skuteczność usuwania SO_2 oraz objętościowy współczynnik wnikania (przenikania) masy zależą od prędkości powietrza w skruberze (dla zadanych podczas ćwiczenia gęstości zraszania) i gęstości zraszania (dla stosowanych podczas ćwiczenia prędkości powietrza w skruberze).

Sprawozdanie z ćwiczenia powinno zawierać:

- a) wprowadzenie teoretyczne do tematu ćwiczenia,
- b) cel i zakres ćwiczenia,
- c) opis stanowiska badawczego,
- d) opis metod badawczych,
- e) tabelaryczne zestawienie parametrów pracy skrubera oraz wyników obliczeń,
- f) wykres zależności skuteczności usuwania SO_2 i objętościowego współczynnika wnikania (przenikania) masy od prędkości powietrza w skruberze i gęstości zraszania,
- g) omówienie uzyskanych wyników badań i zależności,
- h) wnioski.

Literatura uzupełniająca

- [1] HOBLER T., *Dyfuzyjny ruch masy i absorbery*, WNT, Warszawa, 1976.
 [2] РАММ В. М., *Абсорбция газов*, Изд. „Химия”, Москва, 1976.

2.1.5. Absorpcyjne usuwanie dwutlenku siarki w iniekcyjnej płuczce ze zwężką Venturiego

Wykaz oznaczeń

S_1	– stężenie dwutlenku siarki na wlocie do instalacji,	g/m^3 ,
S_2	– stężenie dwutlenku siarki na wylocie z instalacji,	g/m^3 ,
f	– jednostkowa powierzchnia kontaktu faz,	m^2/m^3 ,
\dot{V}_G	– strumień objętości fazy gazowej,	m^3/h ,
\dot{V}_L	– strumień objętości fazy ciekłej,	dm^3/h ,
\dot{V}_L/\dot{V}_G	– stosunek strumieni objętości faz (natężenie zraszania),	dm^3/m^3 ,
ΔP	– spadek ciśnienia w zwężce,	kPa, Pa,
v	– prędkość fazy gazowej w gardzieli zwężki,	m/s,
β	– współczynnik wnikania masy po stronie fazy gazowej,	$\text{kmol}/\text{m}^2\text{s}$,
η	– skuteczność absorpcji dwutlenku siarki,	%.

Część teoretyczna

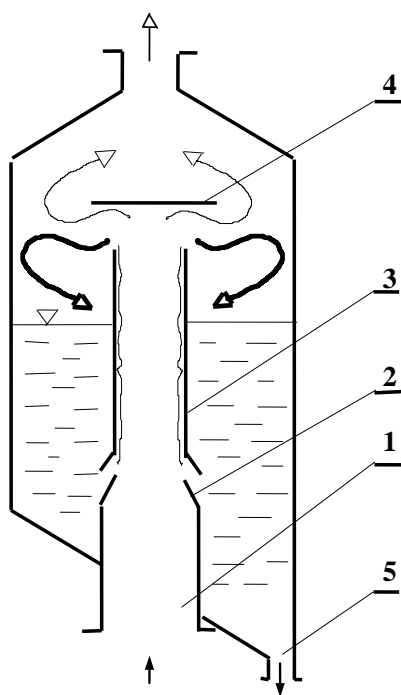
Wprowadzenie

W technice oczyszczania gazów odlotowych zwężki Venturiego stosuje się zarówno jako wysoce skuteczne odpylacze, jak i absorbery. Działanie iniekcyjnego absorbera ze zwężką Venturiego polega na rozproszeniu strumienia cieczy absorpcyjnej dzięki energii strumienia gazów odlotowych poruszających się z dużą prędkością. Przyczynia się to do rozwijania dużej powierzchni wymiany masy oraz uzyskiwania znacznej burzliwości przepływu faz. O skuteczności absorpcji decydują zasadniczo dwa parametry – prędkość gazu w gardzieli zwężki oraz stosunek strumienia objętości cieczy do strumienia objętości gazu.

Główne zalety omawianego urządzenia to: możliwość jednoczesnego odpylania (w tym z pyłów submikronowych) i usuwania zanieczyszczeń gazowych, małe wymiary, brak elementów ruchomych i dysz rozpylających (co przyczynia się do jego niezawodnej pracy) oraz prosta i zwarta konstrukcja. Konieczność stosowania dużych prędkości gazu wpływa, niestety, na podwyższoną energochłonność tego typu aparatów.

Budowa i zasada działania iniekcyjnej zwężki Venturiego

Płuczki iniekcyjne stanowią specyficzną odmianę płuczek ze zwężką Venturiego, w których wykorzystuje się energię strumienia oczyszczanego gazu do rozproszenia fazy ciekłej. Znane są również eiekcyjne skrubery Venturiego, w których zanieczyszczony gaz jest zasysany dzięki energii strumienia cieczy rozpylanej za pomocą dysz hydraulicznych.



Rys. 2.1.5. Schemat ideowy płuczki iniekcyjnej ze zwężką Venturiego

Zasadę działania płuczki iniekcyjnej ze zwężką Venturiego przedstawiono schematycznie na rys. 2.1.5. Gaz zawierający zanieczyszczenia gazowe i cząstki aerozolowe jest wprowadzany w dolnej części płuczki przewodem (1) do konfuzora (2) i gardzieli (3). Do strumienia gazu doprowadza się iniekcyjnie, tzn. kosztem energii ciśnienia oczyszczanego gazu, ciecz roboczą. Na skutek silnych oddziaływań aerodynamicznych oczyszczanego gazu ciecz rozpada się na drobne krople, które są przyspieszane w strumieniu gazu i wraz z nim transportowane wzdłuż strefy roboczej aparatu. Część kropeł osadza się na ściankach aparatu i tworzy warstwę, z której wskutek naprężeń ścinających powstają nowe krople. W strefie transportu tej dwufazowej mieszaniny mogą przebiegać intensywne procesy absorpcji, odpylania i odemglania ga-

zów odlotowych. Oczyszczone gazy są w odkraplaczu (4) oddzielane od cieczy roboczej, która grawitacyjnie spływa do dolnej części płuczki, aby ponownie wziąć udział w oczyszczaniu gazów odlotowych. Wydzielone z gazów ziarna pyłu i stałe produkty reakcji chemicznych sedimentują, tworząc osad odprowadzany dolnym króćcem (5).

Zakresy parametrów funkcjonalnych iniekcyjnych płuczek ze zwężką Venturiego są następujące:

- prędkość przepływu gazu w gardzieli: $v = 30\text{--}120$ m/s,
- stosunek strumieni objętości faz: $\dot{V}_L / \dot{V}_G = 0,3\text{--}5,0$ dm³ cieczy / m³ gazów,
- spadek ciśnienia gazu: $\Delta P = 3\text{--}30$ kPa.

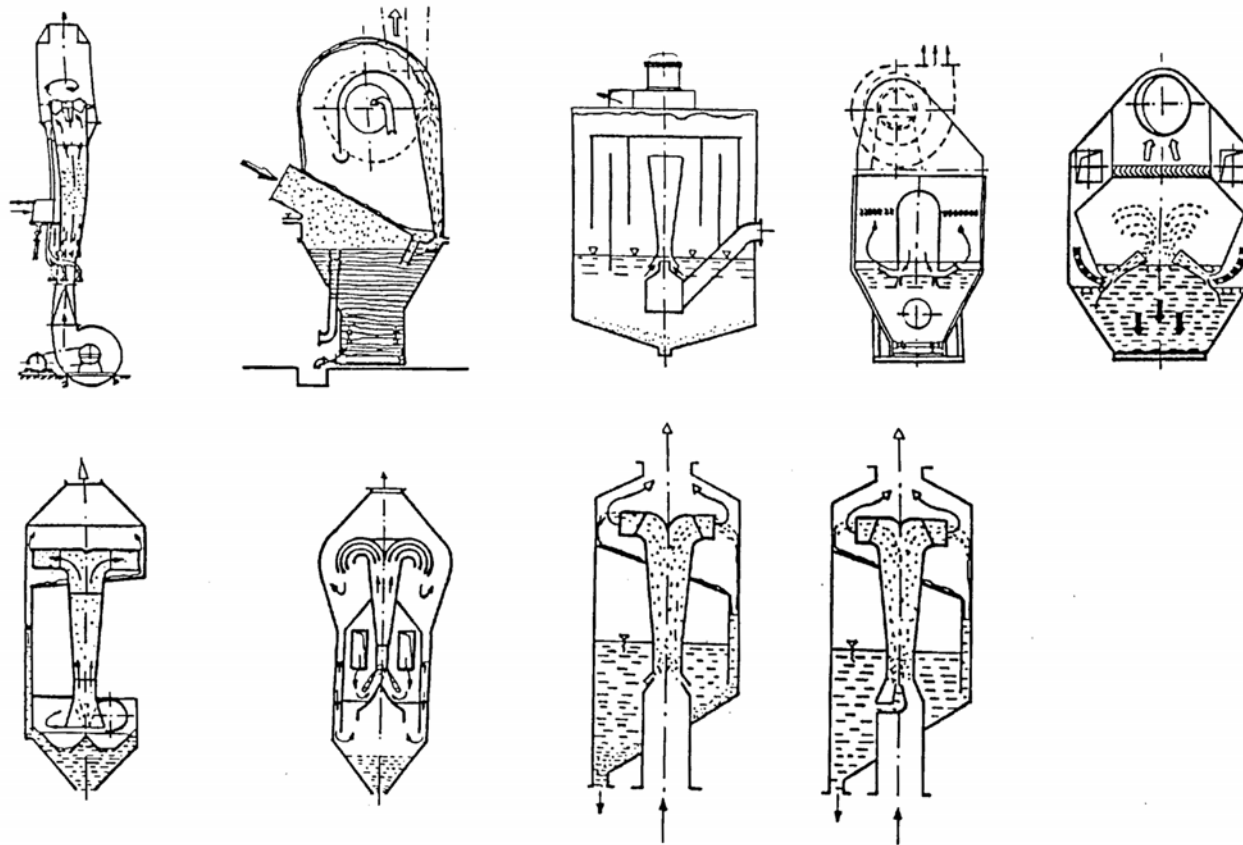
W omawianych płuczках można osiągać bardzo duże wartości lokalne jednostkowej powierzchni kontaktu faz, odnoszone do jednostki objętości strefy roboczej aparatu. Przyjmując za kryterium ten właśnie parametr, płuczki służące do jednoczesnego oczyszczania gazów odlotowych z zanieczyszczeń gazowych i pyłowych można uszeregować jak w tabeli 2.1.9.

Tabela 2.1.9. Wartości lokalne jednostkowych powierzchni kontaktu faz (f) w różnych typach płuczek

Rodzaj aparatu	f [m ² /m ³]
Płuczki ze zwężką Venturiego:	
ejekcyjne	1000–150 000
iniekcyjne	300–10 000
Płuczki uderzeniowe	200–4000
Płuczki przewałowe	100–3500
Płuczki fluidalne	600–2000
Płuczki pianowe	100–500
Płuczki natryskowe krzyżowe	50–300
Płuczki natryskowe klasyczne	10–100

Aby zatem płuczka natryskowa miała powierzchnię kontaktu faz porównywalną z powierzchniami innych płuczek, należy projektować objętości stref roboczych o trzy rzędy większe niż w płuczках ejekcyjnych, o dwa rzędy większe niż w płuczках iniekcyjnych i przykładowo 35-krotnie większe niż w płuczках przewałowych.

Znacznie trudniej porównać intensywność wnikania masy w poszczególnych rodzajach aparatów. Dość miarodajnym jej probierzem są wartości współczynników wnikania masy po stronie fazy gazowej obliczone dla spotykanych zakresów pracy analizowanych płuczek (tabela 2.1.10).



Rys. 2.1.6. Rozwiązania konstrukcyjne płuczek iniekcyjnych

Tabela 2.1.10. Wartości współczynników wnikania masy po stronie fazy gazowej (β) charakteryzujące proces absorpcji dwutlenku siarki w różnych typach płuczek

Rodzaj aparatu	β [kmol/m ² s]
Płuczki ze zwężką Venturiego	0,01–0,1
Płuczki pianowe	0,01–0,1
Płuczki uderzeniowe	0,001–0,01
Płuczki przewałowe	0,001–0,01
Płuczki fluidalne	0,001–0,01
Płuczki natryskowe	0,0001–0,001

Ważniejsze rozwiązania konstrukcyjne stosowane w płuczkach iniekcyjnych przedstawiono na rys. 2.1.6.

Część doświadczalna

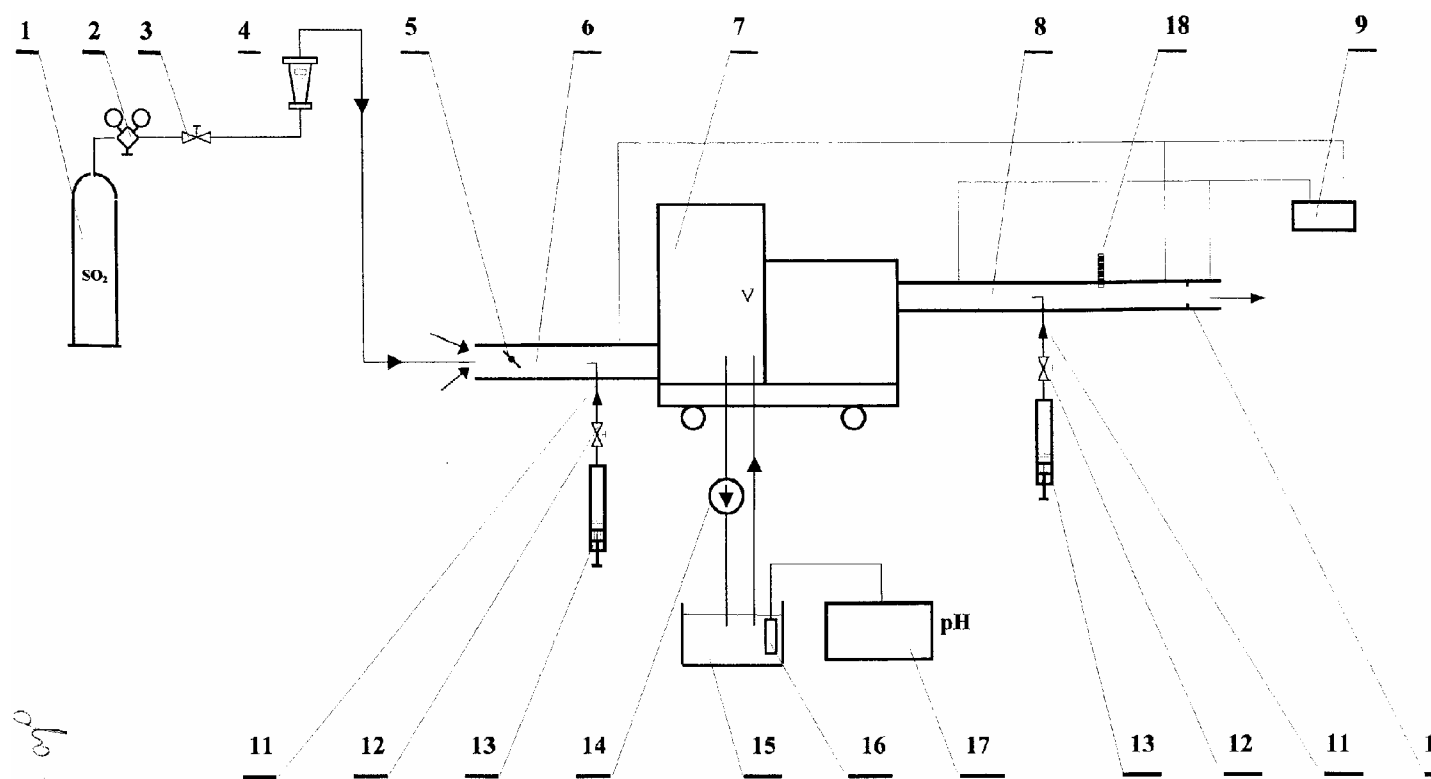
Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest zmierzenie skuteczności absorpcji dwutlenku siarki. Większość przemysłowych procesów oczyszczania gazów odlotowych opartych na metodach absorpcyjnych charakteryzuje się zanikiem oporów wnikania masy po stronie fazy ciekłej. Osiąga się to dzięki szybkiej reakcji chemicznej, która przebiega w fazie ciekłej. Również w tym ćwiczeniu opór wnikania masy po stronie fazy ciekłej zredukowano do minimum, stosując układ absorpcyjny powietrze–dwutlenek siarki–wodne roztwory NaOH. Ponieważ skuteczność absorpcji w iniekcyjnej płuczce ze zwężką Venturiego w dużym stopniu zależy od parametrów hydrodynamicznych, więc jednym z celów ćwiczenia jest określenie zależności między stosunkiem strumieni objętości faz (\dot{V}_L / \dot{V}_G) a skutecznością absorpcji dwutlenku siarki.

Skuteczność absorpcji dwutlenku siarki zależy również od szybkości reakcji chemicznej przebiegającej w fazie ciekłej, a więc od szybkości reakcji chemicznej przebiegającej we wspomnianej fazie. Ta z kolei zależy m.in. od stężenia alkalicznego reagentu mierzonego jako pH cieczy absorpcyjnej. Zatem kolejnym celem ćwiczenia jest odpowiedź na pytanie, jak absorpcja dwutlenku siarki (η) zależy od odczynu (pH) roztworu absorpcyjnego.

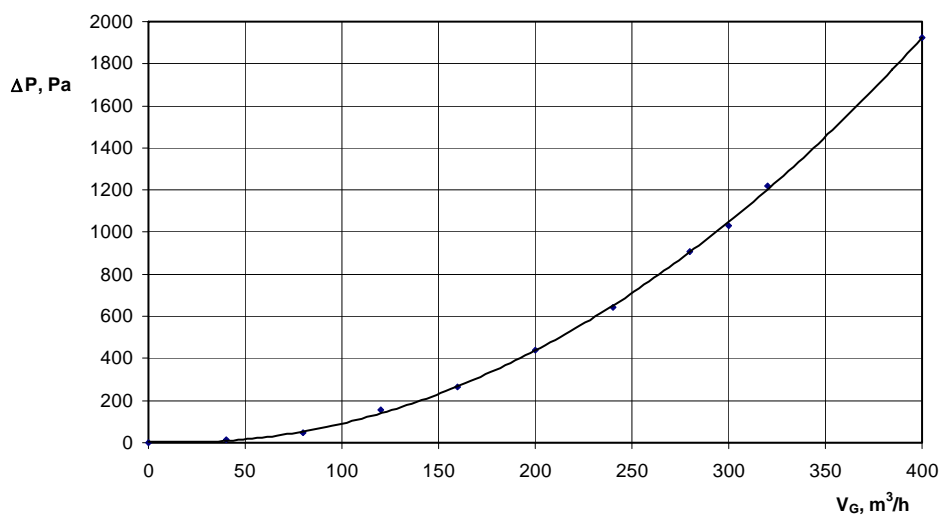
Stanowisko doświadczalne

Schemat stanowiska doświadczalnego przedstawiono na rys. 2.1.7. Na wlocie do rurociągu (6) powietrze jest mieszane z odpowiednią ilością dwutlenku siarki dozo-



Rys. 2.1.7. Schemat stanowiska badawczego

wanego z butli (1) przez reduktor (2), zawór regulacyjny (3) i rotametr (4). Otrzymane w ten sposób modelowe gazy odlotowe są wprowadzane przez przepustnicę (5) do iniekcyjnej płuczki (7), gdzie zostają oczyszczone z dwutlenku siarki wskutek absorpcji połączonej z reakcją chemiczną. Oczyszczone gazy odprowadza się przewodem (8) wyposażonym w kryzę mierniczą (10) sprzężoną z elektronicznym miernikiem ciśnienia (9). Zarówno po stronie gazu zanieczyszczonego, jak i oczyszczonego zamontowano układ poboru próbek gazu, w których oznacza się zawartość dwutlenku siarki. Układ taki składa się z sondy (11), zaworu (12) i strzykawki (13). Stężenie absorbentu cyrkulującego w płuczce jest kontrolowane przez pobór próbek za pomocą pompy (14) i pomiar pH w zbiorniku (15) za pomocą elektrody (16) sprzężonej z pehametrem (17). Do pomiaru temperatury gazów służy termometr rtęciowy (18).

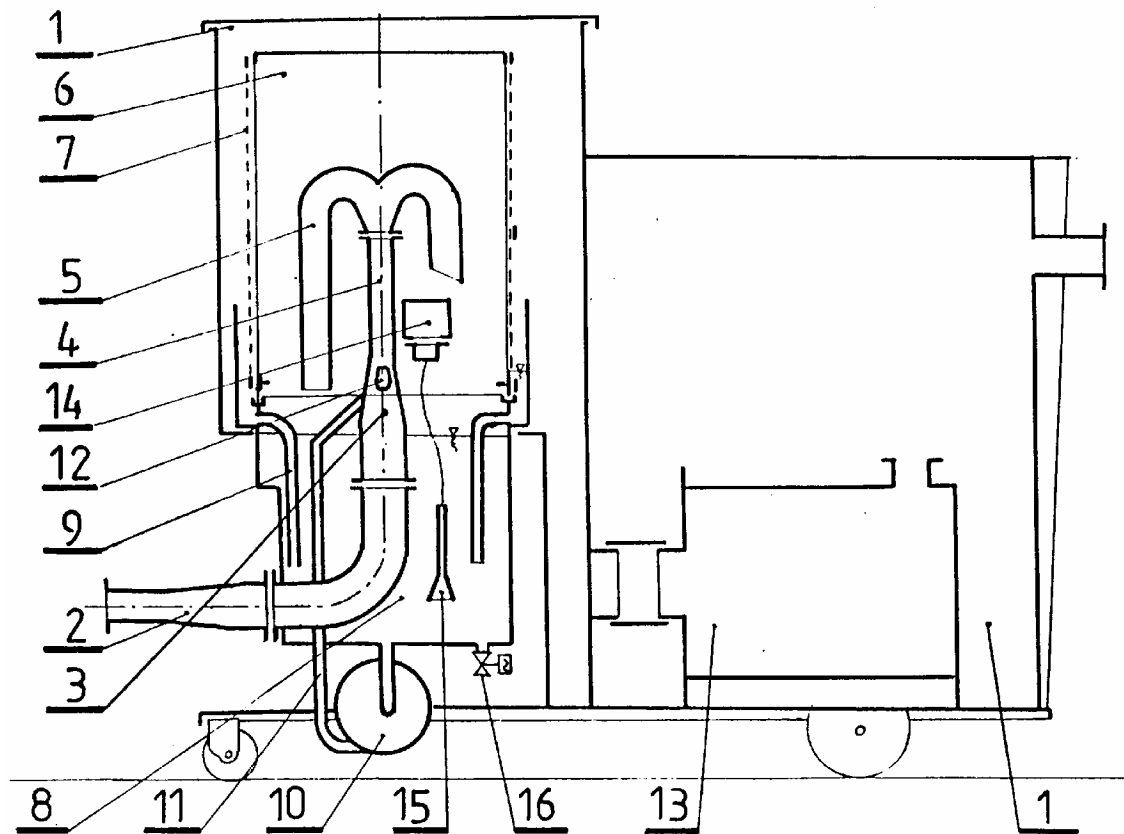


Rys. 2.1.8. Krzywa kalibracji kryzy

Krzywą wzorcowania kryzy przedstawiono jest na rys. 2.1.8, a na rys. 2.1.9 – konstrukcję doświadczalnej płuczki iniekcyjnej.

Sposób wykonania ćwiczenia

Napełnić zbiornik płuczki iniekcyjnej wodą, a następnie uruchomić wentylator, pompę i układ generowania modelowych gazów odlotowych, tak aby natężenie przepływu gazów wynosiło około $200 m^3/h$, a stężenie dwutlenku siarki na wlocie do instalacji – około $1 g/m^3$. Gdy warunki pracy instalacji ustabilizują się, a pH cieczy absorpcyjnej osiągnie wartość 4–5, pobrać po 2 próbki gazu przed i za płuczką, zasysając do strzykawki wypełnionej $20 cm^3$ roztworu pochłaniającego $30 cm^3$ bada-



Rys. 2.1.9. Konstrukcja doświadczalnej płuczki iniekcyjnej:

1 – obudowa, 2 – wlot, 3 – konfuzor, 4 – gardziel, 5 – dyfuzor z kierownicami, 6 – korpus odkraplacza, 7 – włóknina, 8 – zbiornik, 9 – rura spływowa, 10 – pompa, 11 – przewód tłoczny, 12 – dysza, 13 – dmuchawa, 14 – obudowa z hydrostatem, 15 – końcówka impulsowa hydrostatu, 16 – króciec uzupełniania wody z zaworem elektromagnetycznym

gazu. Następnie tak długo dodawać roztwór NaOH do cieczy sorpcyjnej, aż osiągnie ona pH 7–8, po czym w sposób opisany wyżej pobrać kolejne próbki gazu. Czynności powyższe należy powtórzyć jeszcze dwukrotnie dla zakresów pH 9–10 i 11–12. Łącznie trzeba pobrać 16 próbek gazu.

Wpływ stosunku strumieni objętości faz (\dot{V}_L/\dot{V}_G) na skuteczność absorpcji dwutlenku siarki określa się, mierząc stężenia dwutlenku siarki dla trzech różnych prędkości gazu w gardzieli, przy czym stężenie dwutlenku siarki na wlocie do instalacji musi być utrzymane na stałym poziomie (około 1 g/m^3), a pH roztworu absorpcyjnego – ustalone w granicach 11–12. Dla każdego punktu pomiarowego notować strumień objętości gazu, stężenie dwutlenku siarki przed i za instalacją, odczyn (pH) roztworu sorpcyjnego i spadek ciśnienia gazu w instalacji.

Skuteczność absorpcji dwutlenku siarki należy obliczać z wzoru:

$$\eta = 100 \cdot \frac{S_1 - S_2}{S_1}, \% , \quad (1)$$

pomijając różnice temperatury, ciśnienia i wilgotności próbek przed i za instalacją.

Oznaczanie stężenia dwutlenku siarki

Aby określić stężenie dwutlenku siarki w modelowych gazach odlotowych, należy zastosować zmodyfikowaną metodę kolorymetryczną z *p*-rozaniliną. Jest ona opracowana na podstawie normy PN-76/Z-04104. Zamiast aspiracyjnej metody poboru próbek gazów, wymagającej użycia zestawu płuczek pochłaniających, płuczki osuszającej, przepływomierza, gazomierza i pompki ssącej, trzeba posłużyć się metodą izolacyjno-aspiracyjną, w której używa się strzykawki o pojemności 60 cm^3 , co pozwala uniknąć następujących niedogodności metody standardowej:

- a) montażu wielu elementów odpornych na działanie dwutlenku siarki,
- b) wpływu rodzaju zastosowanej płuczki i szybkości przepływu gazu na skuteczność pochłaniania dwutlenku siarki,
- c) wpływu własnej objętości układu pomiarowego (przewody, płuczki itp.) na wynik pomiaru, gdy układ nie został wstępnie przedmuchany badanym gazem,
- d) niebezpieczeństwa wykrapłania się pary i sorpcji dwutlenku siarki na ściankach przewodu przed płuczką,
- e) niebezpieczeństwa odparowania wody z roztworu pochłaniającego, powodującego zmianę jego miana w czasie,
- f) braku możliwości oznaczenia stężenia chwilowego,
- g) konieczności modyfikacji metody (np. zastosowania większej ilości cieczy pochłaniającej, zasysania mniejszej ilości gazu, rozcieńczenia badanego gazu, rozcieńczenia roztworu pochłaniającego po zaabsorbowaniu w nim SO_2) w przypadku stężeń

przekraczających zakres jej stosowania, a z takimi mamy do czynienia w opisywanym doświadczeniu,

h) stałej obsługi, kontroli i regulacji układu pomiarowego.

Zastosowana metoda upraszcza zatem znacznie metodę podaną w PN, ułatwia jej dostosowanie do typowych stężeń dwutlenku siarki w gazach odlotowych oraz ogranicza możliwość popełnienia błędu.

Próbkę analizowanego gazu pobiera się sondą (11) (rys. 2.1.7.), po uprzednim otwarciu zaworu (12). Poboru dokonuje się za pomocą strzykawki (13) wypełnionej częściowo roztworem pochłaniającym. Po zassaniu określonej objętości gazu zamyka się zawór (12) strzykawki (13). Następnie strzykawkę odłącza się od sondy i wstrząsa przez 1 minutę, dzięki czemu pobrany dwutlenku siarki całkowicie absorbuje się w roztworze pochłaniającym. Objętość zassanego gazu i objętość roztworu pochłaniającego w strzykawce należy tak dobrać, aby graniczne stężenie roztworu ($2,5 \mu\text{g SO}_2/\text{cm}^3$) nie zostało przekroczone.

Metoda ta polega na oznaczeniu ilości dwutlenku siarki zaabsorbowanego przez roztwór pochłaniający (roztwór czterochlorortęcianu sodowego) oraz oznaczeniu stężenia powstałego kompleksu (czterochlorortęcianu z *p*-rozaniliną) metodą kolorymetryczną. Dwutlenek siarki tworzy z czterochlorortęcianem sodowym dwuchlorosiarczynortęcian sodowy. Związek ten reaguje ilościowo w obecności kwasu amidosulfonowego z formaldehydem i chlorowodorkiem *p*-rozaniliny w kwasie solnym, tworząc intensywnie zabarwiony, czerwono-fioletowy kompleks kwasu *p*-rozanilino-metylosulfonowego. Intensywność powstałego zabarwienia zależy od zawartości dwutlenku siarki w próbce. Odczynniki i roztwory wzorcowe należy przygotować zgodnie z PN-76/Z-04104.

Pobrane próbki gazu po wymieszaniu z roztworem pochłaniającym w strzykawce należy przelać do kolbek stożkowych o pojemności 100 cm^3 , a potem do każdej dodać 2 cm^3 roztworu kwasu amidosulfonowego, wymieszać i pozostawić na 10 minut. Następnie dodać kolejno 4 cm^3 roztworu formaldehydu i 4 cm^3 roztworu chlorowodoru *p*-rozaniliny i wymieszać. Po upływie co najmniej 20 minut, nie później jednak niż po 40 minutach, przy długości fali $\lambda = 560 \text{ nm}$ oznaczyć wartość ekstynkcji, po czym odczytać z krzywej wzorcowej wartość stężenia dwutlenku siarki. Jeśli zabarwienie próbki nie mieści się w zakresie krzywej wzorcowej, to trzeba rozcieńczyć odpowiednio próbkę roztworem czterochlorortęcianu sodowego. Wynik pomiaru podawać jako średnią arytmetyczną z dwóch pomiarów.

Sposób przedstawienia wyników

Wyniki pomiarów należy przedstawić w postaci wykresów ilustrujących zależność skuteczności absorpcji dwutlenku siarki (η) od odczynu (pH) roztworu sorpcyjnego i od stosunku (\dot{V}_L/\dot{V}_G).

Sprawozdanie powinno zawierać:

- a) schemat blokowy i opis stanowiska badawczego,
- b) opis metody wykonywanych pomiarów,
- c) obliczenia i wyniki pomiarów w formie tabelarycznej i graficznej,
- d) wnioski wynikające z przeprowadzonych doświadczeń.

Literatura uzupełniająca

- [1] WARYCH J., *Oczyszczanie gazów odlotowych*, WNT, Warszawa, 1994.
- [2] KUROPKA J., *Oczyszczanie gazów odlotowych z zanieczyszczeń gazowych. Urządzenia i technologie*, Wyd. Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 1991.
- [3] KABSCCH P., MECH J., STAŃCZAK H., *Metody oczyszczania gazów odlotowych. Atlas rysunków i materiały pomocnicze, Cz. I. Odpylanie*, Wyd. Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 1979.
- [4] WARYCH J., *Odpylanie gazów metodami mokrymi*, WNT, Warszawa, 1979.
- [5] TRZEPIERCZYŃSKA I. (red.), *Fizykochemiczna analiza zanieczyszczeń powietrza*, Wyd. Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 1997.
- [6] Polska norma PN-76/Z-04104.

2.1.6. Usuwanie związków chloroorganicznych metodą absorpcji w olejach

Wykaz oznaczeń

S_{Ac}	– stężenie molowe trójchloroetyleny w inercie ciekłym,	kmol/m^3 ,
S_{Ag}	– stężenie molowe trójchloroetyleny w inercie gazowym,	kmol/m^3 ,
f	– powierzchnia wymiany masy,	m^2 ,
F_k	– powierzchnia przekroju poprzecznego przepływu gazu,	m^2 ,
H	– wysokość kolumny,	m,
K_g	– współczynnik przenikania masy,	$\text{kg/m}^2\text{s}$,
K_y	– stała równowagi,	
K_{wU}	– stała równowagi w układzie stosunków masowych,	
L	– gęstość zraszania,	$\text{m}^3/\text{m}^2\text{h}$,
\dot{m}	– strumień masy trójchloroetyleny usuniętego podczas przepływu przez kolumnę,	kg/s ,
M_A	– masa molowa trójchloroetyleny,	kg/kmol ,
M_{ic}	– masa molowa inerty ciekłego,	kg/kmol ,
M_{ig}	– masa molowa inerty gazowego,	kg/kmol ,
M	– średnia masa molowa mieszaniny gazowej, przyjęto $M=M_{ig}$,	kg/kmol ,
O_z	– obwód zwilżony absorbera,	m,
P	– ciśnienie całkowite dwuskładnikowej mieszaniny gazowej,	Pa,

P_A	– ciśnienie nasyconej pary trójchloroetyleny,	Pa,
S_{Agk}	– koncentracja masowa trójchloroetyleny w inercie gazowym,	kg/m ³ ,
T	– temperatura,	K,
u	– prędkość przepływu gazu liczona na pusty przekrój aparatu,	m/s,
U_A	– stosunek masowy trójchloroetyleny w fazie ciekłej,	kg/kg,
\dot{V}_c	– objętościowe natężenie przepływu cieczy,	m ³ /s,
\dot{V}_g	– objętościowe natężenie przepływu gazu,	m ³ /s,
W_A	– stosunek masowy trójchloroetyleny w fazie gazowej,	kg/kg,
W_{Ak}^*	– stosunek masowy trójchloroetyleny w fazie gazowej przy powierzchni międzyfazowej,	kg/kg,
x_{Ak}	– udział molowy trójchloroetyleny w fazie ciekłej,	kmol/kmol,
y_{Ak}	– udział molowy trójchloroetyleny w fazie gazowej,	kmol/kmol,
ρ_{ig}	– gęstość inerty gazowego,	kg/m ³ ,
ρ_{ic}	– gęstość inerty ciekłego,	kg/m ³ ,
ρ	– średnia gęstość mieszaniny gazowej, przyjęto $\rho = \rho_{ig}$,	kg/m ³ ,
$\Delta\pi$	– moduł napędowy wnikania masy na długości absorbera,	
$\Delta\pi_{sr}$	– średni moduł napędowy wnikania masy na długości absorbera,	
η	– skuteczność absorpcji,	%.

Ważniejsze indeksy

A	– dotyczy trójchloroetyleny,
c	– dotyczy fazy ciekłej,
g	– dotyczy fazy gazowej,
i	– dotyczy inerty,
k	– dotyczy przekroju kolumny ($k = 1$ – wlot, $k = 2$ – wylot).

Część teoretyczna

Wprowadzenie

Należy ograniczyć emisję par węglowodorów, w tym zwłaszcza węglowodorów chlorowcowych, gdyż wiele z nich wykazuje właściwości toksyczne (przejawiają m.in. działanie kancerogenne), a także powoduje straty gospodarcze wynikające z ich ubytku podczas procesów technologicznych. Niektóre z nich niszczą warstwę ozonową oraz przyczyniają się do powstawania smogu fotochemicznego.

Węglowodory chlorowane stanowią dużą grupę związków zarówno alifatycznych, jak i aromatycznych o szerokim zastosowaniu w przemyśle i technice. Są to przeważnie trudno palne, nierozpuszczalne w wodzie, lotne ciecze, które się dobrze rozpusz-

czają m.in. w tłuszczach. Używa się ich do produkcji farb, lakierów, past, politur, do odtłuszczania, prania „na sucho” itp. Najczęściej stosowane, a zarazem wysoce toksyczne rozpuszczalniki z tej grupy to m.in.: trójchloroetylen, czterochloroetylen, chlorek metylenu czy 1,1,1-trójchloroetan.

Do usuwania zanieczyszczeń organicznych z gazów odlotowych wykorzystuje się następujące metody: kondensacyjne, adsorpcyjne, spalania bezpośredniego, termicznego lub katalitycznego, membranowe, biologiczne i absorpcyjne. Spośród tych metod najpowszechniej stosowane są dwie – katalitycznego dopalania i adsorpcji. Wadą pierwszej są duże koszty, konieczność wstępnego podgrzania i odpylenia oczyszczanych gazów, bezpowrotne niszczenie usuwanych, niejednokrotnie cennych substancji oraz generowanie wtórnego zanieczyszczenia powietrza, np. chlorowodorem, który wydziela się w wyniku spalania związków chloroorganicznych zawartych w gazach. Zapobiega się temu, stosując drugi stopień oczyszczania, oparty na absorpcji w cieczy alkalicznej, co znacznie podraża koszty instalacji oraz powoduje powstawanie ścieków i odpadów stałych. Metody adsorpcyjne umożliwiają wprawdzie odzysk rozpuszczalników, ale wymagają również dokładnego odpylenia gazów i ich wstępnego osuszenia.

Zastosowanie absorpcji fizycznej do usuwania związków organicznych z gazów odlotowych, a zwłaszcza par rozpuszczalników chloroorganicznych, pozwala uniknąć wyżej opisanych niedogodności.

Jako ciecze sorpcyjne stosuje się substancje, w których emitowane pary dobrze się rozpuszczają i które charakteryzują się niską prężnością par w warunkach procesu. Regeneracja cieczy sorpcyjnej odbywa się najczęściej za pomocą pary wodnej, a odzysk absorbowanego rozpuszczalnika – przez kondensację i oddzielenie od wody. Woda i ciecz sorpcyjna mogą krążyć w – okresowo uzupełnianych – obiegach zamkniętych, nie powodując emisji ścieków.

Absorpcyjna metoda oczyszczania gazów z zanieczyszczeń organicznych ma – w porównaniu z najpowszechniej stosowaną metodą spalania katalitycznego – wiele zalet, nie wymaga bowiem wstępnego podgrzewania gazów i stosowania drogich katalizatorów, umożliwia skuteczne unieszkodliwianie zanieczyszczeń zawierających m.in. atomy chloru, fluoru i siarki, gwarantuje ciągłość procesu oraz daje możliwość odzysku usuwanych z gazów substancji.

Charakterystyka procesu absorpcji związków organicznych

Absorpcja jest procesem wymiany masy między fazą gazową a fazą ciekłą, polegającym na dyfuzyjnym przenoszeniu cząstek gazu do cieczy wskutek istnienia gradientu stężeń w obu fazach. Aby proces absorpcji był efektywny, pochłaniany gaz musi rozpuszczać się w cieczy sorpcyjnej. Niekiedy w fazie gazowej występuje kilka składników aktywnych, z których usuwa się tylko jeden. Mówimy wtedy o absorpcji selek-

tywnej. W takich procesach wykorzystuje się różnice w rozpuszczalności gazów (absorpcja fizyczna) lub różnice w szybkości reakcji chemicznej (absorpcja chemiczna). W przypadku absorpcji chemicznej składnik mieszaniny gazowej reaguje z fazą ciekłą, tworząc nowe związki podczas odwracalnej lub nieodwracalnej przemiany chemicznej. Podstawą opisu absorpcji fizycznej jest analiza procesów ruchu masy, jak również energii w fazie gazowej i ciekłej oraz analiza zjawisk zachodzących na granicy faz.

Odzyskiwanie rozpuszczalników organicznych zależy jedynie od procesów absorpcji fizycznej połączonej z regeneracją cieczy sorpcyjnej.

Gdy stosuje się metodę absorpcyjną, wówczas kluczowy jest właściwy dobór cieczy sorpcyjnej i aparatu do absorpcji oraz określenie optymalnych parametrów ruchomych procesu.

Pożądane cechy absorbentu

Aby nie doszło do wtórnego zanieczyszczenia powietrza parami cieczy sorpcyjnej, dobry absorbent powinien się charakteryzować niską prężnością pary w warunkach prowadzenia procesu, nie być toksyczny, nie mieć zapachu oraz wrzeć w wysokiej temperaturze. Ze względu na efektywność wymiany masy powinien także odznaczać się dobrą rozpuszczalnością w absorbowanych komponentach oraz małą lepkością. Zwiększenie lepkości powoduje zwiększenie oporów wnikania masy w fazie ciekłej. Jest ono również przyczyną zwiększenia grubości warstwy cieczy spływającej po powierzchni wymiany masy aparatu kontaktowego, co spowalnia proces odnawiania powierzchni. Jednak ze zmniejszaniem lepkości obniża się również temperatura zapłonu, a więc wzrasta zagrożenie instalacji pożarem. Ze względów eksploatacyjnych i ekonomicznych pożądanymi cechami dobrego absorbentu są: obojętność chemiczna w stosunku do pochłanianych zanieczyszczeń, zastosowanych materiałów i aparatury, duża odporność termooksydacyjna, wysoka temperatura zapłonu, niska temperatura krzepnięcia, brak właściwości korozyjnych w stosunku do zastosowanych materiałów oraz niska cena i łatwa dostępność. Powinien on też dobrze zwilżać materiał użyty do konstrukcji powierzchni wymiany masy absorbera.

Jako ciecze sorpcyjne najczęściej są stosowane wysokowrzące polietery (polialkenoglikole eterowe), estry, ftalany oraz różnego rodzaju oleje.

Do grupy olejów mineralnych, spełniających w dużej mierze wyżej opisane kryteria, należą oleje parafinowe stosowane głównie w przemyśle farmaceutycznym, kosmetycznym i spożywczym. Są to mieszaniny ciekłych węglowodorów nasyconych, które otrzymuje się z frakcji olejowych – produktów destylacji ropy naftowej – po usunięciu z nich składników kwaśnych i zasadowych oraz poddaniu pozostałości rafinacji. Oleje parafinowe to bezbarwne ciecze bez smaku i zapachu, o pH około 7 i temperaturze wrzenia w zakresie 603–633 K. Nie rozpuszczają się

w wodzie. Depolimeryzują pod wpływem silnych środków utleniających z wydzielaniem tlenku i dwutlenku węgla. Właściwości fizyczne wybranych parafin produkcji niemieckiej zebrano w tabeli 2.1.11.

Tabela 2.1.11. Niektóre właściwości olejów parafinowych firmy Hansen a. Rosenthal KG, Niemcy

Rodzaj oleju	Gęstość	Lepkość kinematyczna $\nu \times 10^6$			Temperatura zapłonu	Temperatura krzepnięcia
		288 K	293 K	313 K		
–	kg/m ³	m ² /s	m ² /s	m ² /s	K	K
Winog 7,5	835	14,4	7,5	–	423	258
Winog 20	851	–	20	4,1	473	264
Winog 24	853	–	24	4,6	483	264
Winog 70	864	225	70	–	–	–

Masa molowa oleju parafinowego o długości łańcucha węglowego C15–C20 wynosi 230–250 kg/kmol, a lepkość dynamiczna – 3 mPa·s [1].

Kolejną grupą olejów, spełniających większość warunków wymienionych na wstępie, stanowią oleje syntetyczne, w tym zwłaszcza silikonowe.

Oleje syntetyczne powstają wskutek polimeryzacji węglowodorów nienasyconych (np. etylenu – oleje polietylenowe), polikondensację związków krzemooorganicznych (oleje silikonowe) i estryfikację wyższych kwasów alifatycznych (np. adypinowego, metyloadypinowego, sebacynowego i in. – oleje poliestrowe). Charakteryzują się dużą odpornością termooksydacyjną. Stosuje się je głównie do smarowania precyzyjnych urządzeń pracujących w bardzo wysokich i bardzo niskich temperaturach (w przemyśle lotniczym, elektronicznym) i jako ciecze hydrauliczne. Są dużo trwalsze, ale i droższe, od olejów pochodzenia mineralnego.

Grupą olejów silikonowych, nadających się do oczyszczania gazów z par substancji organicznych, są oleje metylosilikonowe. Stanowią one grupę ciekłych polimerów krzemooorganicznych. Substancje te, podobnie jak inne typy olejów silikonowych, łączą w sobie cechy polimerów nieorganicznych, do których zalicza się łańcuch silikonowy, z cechami związków organicznych, takich jak obecność grup metylowych. Połączenie w jednej cząsteczce cech związków organicznych i nieorganicznych nadaje olejom silikonowym właściwości niespotykane w przypadku innych polimerów. Są to m.in.:

- odporność na niską i wysoką temperaturę,
- niewielkie zmiany lepkości w szerokim zakresie temperatur,
- małe napięcie powierzchniowe,
- odporność na starzenie pod wpływem czynników atmosferycznych,
- odporność na wiele czynników chemicznych i promieniowanie UV,
- obojętność fizjologiczna.

Łańcuch polimerowy tych olejów jest zbudowany z występujących na przemian atomów krzemu i tlenu, a grupy metylowe wysycają pozostałe dwie wartościowości krzemu.

Rozpuszczalność olejów metylosilikonowych w znacznym stopniu zależy od ich lepkości, a ta jest głównie związana z długością łańcucha i temperaturą. Oleje te w całym zakresie lepkości rozpuszczają się w toluenie i niektórych węglowodorach chlorowanych, nie rozpuszczają się natomiast w wodzie.

Jeśli dojdzie do sporadycznego obłania skóry lub niewielkie ilości olejów metylosilikonowych dostaną się do przewodu pokarmowego, to nie są one toksyczne. Temperatura zapłonu olejów metylosilikonowych zależy od ich lepkości – im mniejsza lepkość, tym niższa również temperatura zapłonu.

Zakres temperatury pracy olejów metylosilikonowych (pod ciśnieniem atmosferycznym i w obecności tlenu) podawany przez producenta [2] jest bardzo szeroki, bo wynosi 223–473 K. Równocześnie jednak producent podaje, że utlenianie grup metylowych tlenem z powietrza rozpoczyna się w temperaturze powyżej 423 K i jest katalizowane przez śladowe ilości cyny i ołowiu. Podczas długotrwałego działania wysokich temperatur (powyżej 423 K) oleje ulegają powolnej depolimeryzacji z wydzieleniem H_2O , CO_2 , SiO_2 i – przy niedoborze tlenu – formaldehydu. Stosując tego rodzaju absorbent do oczyszczania gazów odlotowych z lakierni, należy zatem zwracać uwagę, czy pigmenty farb nie zawierają tych metali. Właściwości wybranych olejów metylosilikonowych zestawiono w tabeli 2.1.12.

Tabela 2.1.12. Niektóre właściwości fizyczne wybranych olejów metylosilikonowych [2]

Typ oleju	Lepkość kinematyczna $\nu \times 10^6$ (w 298 K)	Temperatura zapłonu	Temperatura krzepnięcia	Gęstość (298 K)
	m^2/s	K		kg/m^3
Polsil OM-10	10	–	188	940
Polsil OM-20	20	423	213	950
Polsil OM-50	50	523	223	960
Polsil OM-100	100	523	223	970

Masa cząsteczkowa oleju jest związana z jego lepkością, np. olej Polsil OM-10 (o lepkości $10 \text{ mm}^2/s$) ma masę cząsteczkową około 1200 g/mol , a olej Polsil OM-100 – 6500 g/mol .

Oleje syntetyczne w porównaniu z olejami mineralnymi mają następujące zalety: dobre własności dyspergujące (produkty starzenia nie powodują powstawania osadów), duża odporność na utlenianie w wysokich temperaturach, mała skłonność do pienienia, dobra rozpuszczalność węglowodorów chlorowanych i mniejsza zmienność lepkości z temperaturą. Do wad olejów syntetycznych zalicza się głównie ich wysoką cenę, która jednak może być rekompensowana trwałością tych związków.

Inną grupą olejów, stosowaną do pochłaniania benzolu i naftalenu z gazu koksowniczego, są tzw. oleje płuczkowe. Stanowią one frakcję destylacji smoły węglowej wrzącą w temperaturze 508–553 K. Oleje też zawierają m.in. mono- i dwumetylonafaleny, indol, dwufenyl oraz zasady chinolinowe. Podobne zastosowanie, ale nieco wyższą temperaturę wrzenia (573–673 K), mają oleje solarowe. Oba te oleje nie nadają się do oczyszczania gazów odlotowych ze względu na dużą zawartość frakcji lotnych i wysoką odoroczynność.

Podejmowano również próby oczyszczania gazów z par rozpuszczalników organicznych za pomocą oleju napędowego [3]. Jednak niska temperatura zapłonu tego oleju, stwarzająca duże zagrożenie instalacji pożarem, oraz jego nieprzyjemny zapach nie rokują dobrze takim próbom.

Ogólnie można stwierdzić, że do absorpcji rozpuszczalników organicznych nadaje się wiele różnych cieczy. Ciecz absorpcyjną wybiera się najczęściej doświadczalnie, mając na uwadze określony cel.

Spośród opisanych olejów – pomimo stosunkowo wysokiej ceny – najlepsze są oleje silikonowe, a zwłaszcza olej metylosilikonowy Polsil OM-10. Niewiele ustępują im pod względem pożądanych właściwości oleje parafinowe, które są przy tym prawie czterokrotnie tańsze (np. olej parafinowy WINOG 7,5).

Wybór aparatu do absorpcji

Aby zaszła absorpcja, ciecz i gaz muszą się kontaktować. Kontakt ten zapewnia się, rozpraszając ciecz absorpcyjną w postaci kropeł, cienkich warstewek lub mgły cieczy w przepływającym gazie. Uzyskuje się go również przez barbotaż gazu w ciągłej warstwie fazy ciekłej lub przez pokrycie powierzchni wymiany masy warstwą cieczy (w kolumnach wypełnionych oraz w kolumnach ze zwilżanymi ściankami). Wybór metody kontaktowania się gazu z cieczą zależy od właściwości fizykochemicznych układu absorpcyjnego. Pierwszy sposób kontaktu stosuje się wówczas, gdy gaz dobrze rozpuszcza się w cieczy absorpcyjnej, czyli główny opór przenikania masy jest po stronie fazy gazowej. Barbotaż gazu w ciągłej warstwie cieczy absorpcyjnej wybiera się wtedy, gdy absorbowany składnik źle rozpuszcza się w cieczy absorpcyjnej, czyli główny opór przenikania masy jest po stronie fazy ciekłej, i aby poprawić kinetykę procesu, należy intensywnie mieszać fazę ciekłą pęcherzykami gazowymi. Kolejne dwa sposoby, czyli kontakt fazy gazowej i fazy ciekłej w kolumnach wypełnionych oraz w kolumnach ze zwilżanymi ściankami, stosuje się w przypadkach pośrednich.

W technice oczyszczania przemysłowych gazów odlotowych najczęściej używa się następujących absorberów: kolumn natryskowych, kolumn barbotażowych, kolumn uderzeniowych, kolumn z wypełnieniem (stacjonarnym i ruchomym) oraz kolumn rurkowych.

Biorąc pod uwagę możliwość przeponowego odbioru ciepła, małe opory przepływu, łatwość określania powierzchni wymiany masy, prostą konstrukcję, stosunkowo dużą odporność na zarastanie i łatwość czyszczenia, możliwość dalszej intensyfikacji wymiany masy, np. przez zastosowanie wypełnienia oraz łatwość powiększania skali, w badaniach procesu absorpcji zastosowano rurkową kolumnę, przeciwproudową.

Zasadniczymi elementami kolumn rurkowych są pionowo ustawione rury, których wewnętrzne ścianki pokrywa warstwa grawitacyjnie spływającej cieczy. Kolumny te pod względem budowy przypominają płaszczowo-rurowe wymienniki ciepła. Różnica w budowie polega jedynie na tym, że rurki w kolumnach wystają nad górnym dnem bardziej niż w wymiennikach ciepła, co umożliwi równomierne zasilanie ich cieczą sorpcyjną. Jeśli wymiary i parametry ruchowe są odpowiednio dobrane, to ciecz pokrywa cienką warstwą całą powierzchnię wewnętrzną rurki, a więc nie występuje zjawisko kanalikowania.

Aby zwiększyć powierzchnię międzyfazową i burzliwość przepływu, do kolumny rurkowej można wprowadzić wypełnienie. Rozwój konstrukcji elementów wypełnień o dużej powierzchni wewnętrznej (np. pierścienie Palla, Białeckiego i inne) umożliwił budowę nowego typu kolumny, zwanej kolumną rurkową z wypełnieniem. Łączy ona zalety klasycznych kolumn z wypełnieniem i kolumn rurkowych. Dodatkowym plusem tego rozwiązania jest łatwość projektowania absorberów przemysłowych dzięki zastosowaniu wielokrotności rur uprzednio przebadanych. W rurkowych kolumnach wypełnionych uzyskuje się lepsze wyniki, tzn. mniejsze spadki ciśnienia, większą intensywność przenikania masy, szerszy zakres dopuszczalnych obciążeń fazą ciekłą i gazową, niż w tradycyjnych kolumnach z tym samym wypełnieniem.

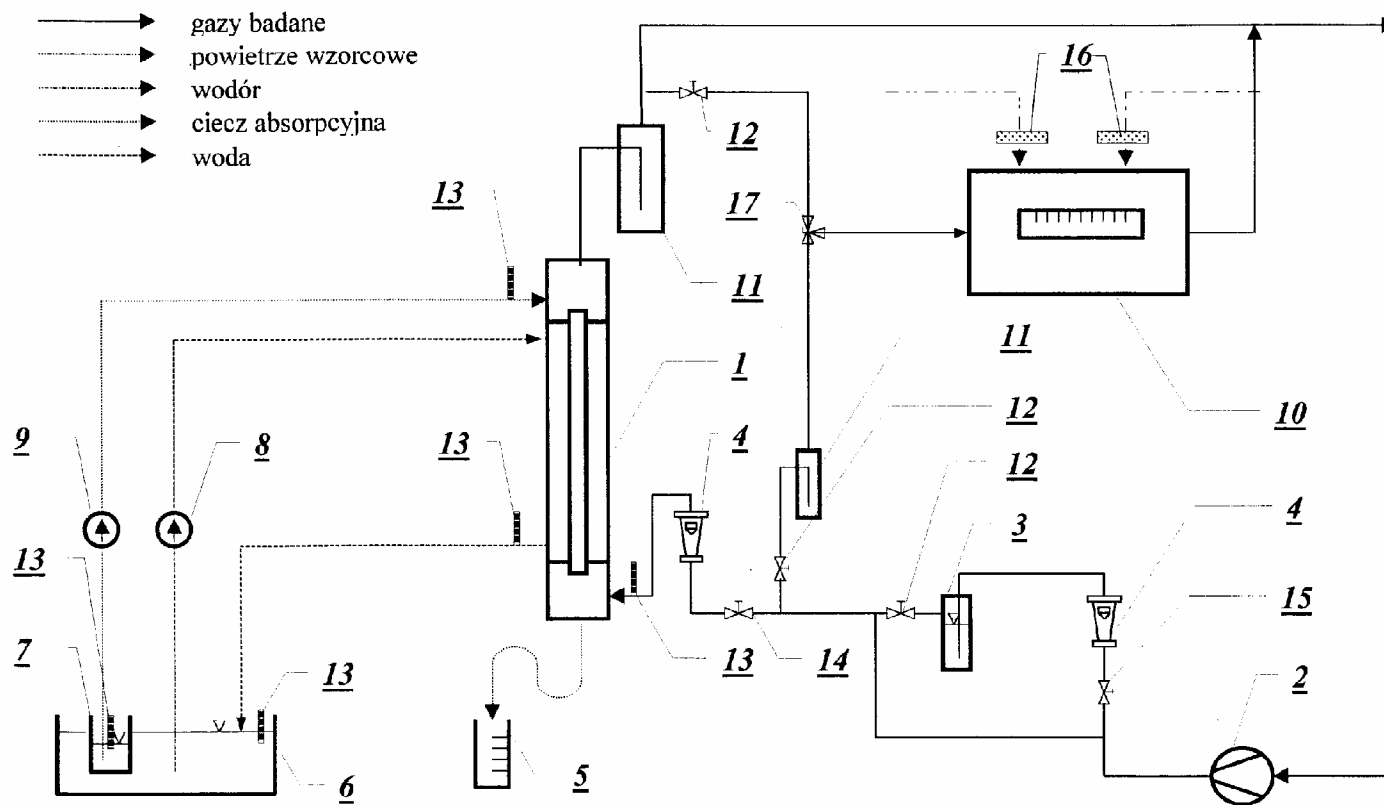
Część doświadczalna

Cel i zakres ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest zbadanie efektywności absorpcji fizycznej par rozpuszczalnika chloroorganicznego w wybranym oleju w kolumnie rurkowej. Ponieważ intensywność absorpcji zależy od czasu kontaktu faz, burzliwości przepływu mediów, stężenia wlotowego zanieczyszczenia oraz lepkości absorbentu (a więc i od temperatury cieczy sorpcyjnej), szczegółowymi celami ćwiczenia są:

a) zbadanie zależności między gęstością zraszania (L) i prędkością przepływu gazu (u) a skutecznością absorpcji i współczynnikiem przenikania masy (η , K_g), dla ustalonego stężenia wlotowego zanieczyszczenia (S_{Ag1}) i ustalonej temperatury procesu (T),

b) zbadanie zależności między stężeniem wlotowym zanieczyszczenia (S_{Ag1}) a skutecznością jego absorpcji (η) dla ustalonych parametrów procesu: gęstości zraszania (L), prędkości przepływu gazu (u) i temperatury procesu (T),



Rys. 2.1.10. Schemat instalacji doświadczalnej

c) zbadanie zależności między temperaturą procesu (T) a skutecznością absorpcji zanieczyszczenia (η) dla ustalonej gęstości zraszania (L), prędkości przepływu gazu (u) i stężenia wlotowego (S_{Ag1}).

Stanowisko doświadczalne

W skład modelowej instalacji wchodzi przeciwpływowa, rurkowa kolumna absorpcyjna o długości 1 m i średnicy wewnętrznej 0,012 m, wytwornica par absorbentu z układem dozującym, układ stabilizacji temperatury cieczy absorpcyjnej, układ podawania i odbioru absorbentu oraz oprzyrządowanie pomiarowe. Schemat stanowiska doświadczalnego przedstawiono na rys. 2.1.10.

Powietrze jest wprowadzane przez zawory regulacyjne (14), (15), układ rotametrów (4), wytwornicę par zanieczyszczenia (3) i zawór odcinający (12) do dolnej części kolumny rurkowej (1) za pomocą aspiratora (2). Mieszanka powietrza i par rozpuszczalnika kontaktuje się w przeciwpływie z cieczą absorpcyjną i po przejściu przez odkraplacz (11) jest wyprowadzana do atmosfery. Ciecz absorpcyjną ze zbiornika (7), umieszczonego w termostacie (6), pompa dozująca (9) podaje na szczyt kolumny (1). Stąd ciecz ta spływa grawitacyjnie do cylindra miarowego (5). Przestrzeń międzypłaszczową kolumny rurkowej stabilizuje się termicznie wodą, którą pompa (8) podaje z termostatu (6). Stężenie zanieczyszczenia w gazach jest oznaczane przed ich wejściem do kolumny i po jej opuszczeniu za pomocą analizatora płomieniowo-jonizacyjnego AWE (10). Zanieczyszczone powietrze wprowadza się do analizatora (10) przez zawór trójdrożny (17). Do analizatora (10) przez filtr węglowy (16) jest również podawane powietrze wzorcowe i wodór. Temperaturę mediów kontrolują termopary (13).

Metody pomiarowe

1. *Pomiar stężenia badanego gazu.* Pomiaru dokonuje się za pomocą analizatora węglowodorów, który jest wyposażony w detektor płomieniowo-jonizacyjny FID. Pomiar odbywa się na zasadzie zmiany natężenia prądu przepływającego przez zjonizowany gaz. Podstawowymi elementami detektora są: palnik kapilarny, elektroda pomiarowa i elektroda polaryzująca. Do palnika umieszczonego między elektrodami dostarcza się mieszaninę badanego gazu z wodorem. Do detektora jest doprowadzane czyste powietrze potrzebne do spalania wodoru. Aby woda, która powstaje w wyniku spalania wodoru, nie wykraplała się, komora jest podgrzewana do temperatury powyżej 373 K. Między elektrodami przepływa prąd o natężeniu proporcjonalnym do różnicy między ilością jonów znajdujących się w powietrzu wzorcowym i w spalinach powstałych podczas spalania wodoru i badanego gazu. Płomień czystego wodoru nie jonizuje powietrza. Powstałe na-

pięcie jest wprost proporcjonalne do zawartości węgla w badanym gazie, a ściślej do liczby atomów węgla nie związanych z tlenem.

Detektor FID nie reaguje lub reaguje słabo na gazy takie jak: O₂, N₂, Ar, He, Ne oraz związki takie jak: H₂S, SO₂, CO.

Analizator jest wyposażony w pompę i wytwornicę wodoru. Zakres pomiarowy analizatora: 0–999 mg/m³, czułość: 1 mg/m³.

2. *Pomiar natężenia przepływu czynnika gazowego.* Natężenie przepływu zanieczyszczonego powietrza wprowadzanego do kolumny mierzy z dokładnością do $\pm 0,02$ m³/h rotometr gazowy o zakresie pomiarowym 0,2–1,8 m³/h. Pomiar natężenia przepływu powietrza wprowadzanego do wytwornicy par badanego zanieczyszczenia jest dokonywany za pomocą rotometru o zakresie pomiarowym 0–0,014 m³/h. Błąd pomiaru wynosi $\pm 0,0002$ m³/h. Wyniki pomiarów przepływu gazu w kolumnie są odnoszone do jej przekroju poprzecznego (F_k) i podawane jako prędkość gazu (u).

3. *Pomiar natężenia przepływu cieczy absorpcyjnej.* Natężenie przepływu cieczy reguluje się, dobierając odpowiednią średnicę przewodu i prędkość obrotową w pompce perystaltycznej, która została wycechowana za pomocą cylindra miarowego i czasomierza. Ilość cieczy zraszającej jest odnoszona do powierzchni przekroju kolumny i oznaczana jako gęstość zraszania (L).

4. *Pomiar temperatury.* Temperaturę gazu i cieczy mierzy się w wybranych punktach instalacji (rys. 2.1.10) za pomocą termopar o zakresie mierniczym od 0 °C do 50 °C i dokładności $\pm 0,5$ °C.

Sposób prowadzenia badań

1. Ustalić temperaturę gazu i cieczy na wlocie i na wylocie z kolumny przez włączenie ultratermostatu (6) – rys. 2.1.10

2. Po ustaleniu się temperatur włączyć analizator (10). Na manometrach pompy ustawić ciśnienie 10 kPa dla przepływu gazu i 3 kPa dla przepływu powietrza. Po około 20 minutach od włączenia analizatora zapalić palnik. Jeżeli palnik zapalił się, zwiększyć ciśnienie na drodze powietrza do 10 kPa, jeżeli nie – odczekać kilka minut i ponowić próbę zapalenia palnika. Następnie dokonać kompensacji przyrządu. Skompensowany analizator powinien wskazywać na wyświetlaczu stężenie 00 mg/m³ lub kilka jednostek więcej.

3. Przy zamkniętych zaworach (15) i (12) i otwartym zaworze (14) uruchomić pompy (8) i (9) oraz aspirator (2), a następnie ustawić żądane przepływy mediów.

4. Otworzyć zawory (15) i (12) i przepuścić część gazów przez wytwornicę par (3), regulując przepływ powietrza zaworem (15) aż do uzyskania założonego stężenia wlotowego.

5. Zmieniając ustawienie zaworu trójdrożnego (17), dwukrotnie odczytać wskazania analizatora (10) na wlocie i na wylocie z kolumny.

6. Następnie – zgodnie z programem eksperymentu – zmieniać nastawy, każdorazowo odczekując na ustabilizowanie się warunków, po czym dokonywać odczytów stężeń, jak podano w p. 5.

7. Notować na bieżąco wskazania wszystkich urządzeń pomiarowych, czas potrzebny do wykonania czynności oraz spostrzeżenia zdarzeń, mogących mieć wpływ na wyniki doświadczeń i ich interpretację.

Zaleca się, aby pomiary rozpoczynać od nastawienia minimalnego natężenia przepływu fazy ciekłej i gazowej (tabela 2.1.13), po czym należy zwiększać kolejno prędkości przepływu gazu u dla ustalonej gęstości zraszania L , a następnie zwiększać gęstość zraszania, żeby otrzymać kolejną, większą wartość, i powtórnie wykonywać pomiary dla poszczególnych prędkości gazu. Podobnie trzeba postępować podczas badania zależności $\eta = f(S_{Ag1})$ (rozpoczynać od mniejszych stężeń i stopniowo je zwiększać) oraz zależności $\eta = f(T)$ (stopniowo zwiększać temperaturę). Stosować otwarty obieg cieczy absorpcyjnej zgodnie ze schematem przedstawionym na rys. 2.1.10.

Zakresy zmian podstawowych parametrów:

- $L = 5\text{--}60 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$,
- $u = 0,2\text{--}2,0 \text{ m/s}$,
- S_{Ag1} (ustalone) $\cong 300 \text{ mg/m}^3$,
- S_{Ag1} (zmiennie) $= 100\text{--}999 \text{ mg/m}^3$,
- T (ustalona) $= 293 \text{ K}$,
- T (zmienna) $= 293\text{--}333 \text{ K}$.

Wartości nastaw natężeń przepływów mediów oraz odpowiadające im wartości L i u zestawiono w tabeli 2.1.13.

Tabela 2.1.13. Parametry ruchowe kolumny absorpcyjnej

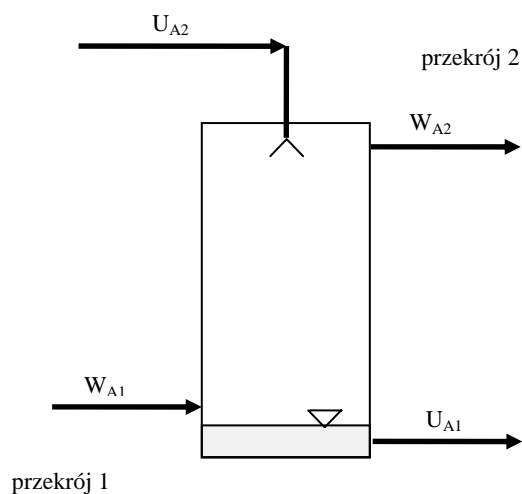
Prędkość gazu w kolumnie rurkowej u	Natężenie przepływu gazu w kolumnie rurkowej \dot{V}_g	Gęstość zraszania L	Natężenie przepływu cieczy sorpcyjnej \dot{V}_c
m/s	dm^3/h	$\text{m}^3/\text{m}^2\text{h}$	dm^3/h
0,2	81	5	0,6
0,5	204	10	1,1
1,0	407	20	2,3
1,5	611	40	4,5
2,0	814	60	6,8

Analizy i obliczenia

Skuteczność absorpcji oblicza się ze wzoru:

$$\eta = 100 \cdot \frac{S_{Ag1} - S_{Ag2}}{S_{Ag1}}, \% \quad (1)$$

Sposób obliczenia współczynnika przenikania masy K_g dla przeciwwprądowego układu trójchloroetylen–olej parafinowy (rys. 2.1.11) przedstawiono poniżej.



Rys.2.1.11. Schemat ideowy absorbera pracującego w układzie przeciwwprądowym

Równanie kinetyki wymiany masy dla całego absorbera można zapisać jako:

$$\dot{m} = K_g \cdot f \cdot \Delta\pi_{\text{sr.}}, \quad (2)$$

gdzie:

\dot{m} – strumień dyfundującej masy:

$$\dot{m} = u \cdot F_k \cdot (S_{Ag1} - S_{Ag2}), \quad (3)$$

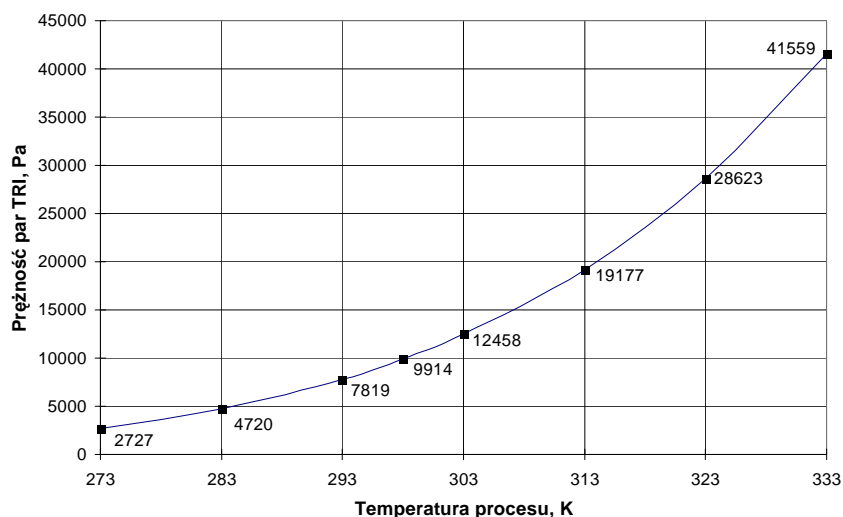
f – powierzchnia wymiany masy:

$$f = O_z \cdot H, \quad (4)$$

$\Delta\pi_{\text{sr.}}$ – średni moduł napędowy, który można zapisać jako średnią logarytmiczną z dwóch przekrojów:

$$\Delta\pi_{\text{sr.}} = \left(\frac{\Delta\pi_1 - \Delta\pi_2}{\ln(\Delta\pi_1/\Delta\pi_2)} \right). \quad (5)$$

Aby wyznaczyć K_g , należy obliczyć średni moduł napędowy $\Delta\pi_{\text{sr.}}$.



Rys. 2.1.12. Zależność prężności trójchloroetyleny od temperatury

Olej parafinowy stanowi mieszaninę węglowodorów parafinowych z grupy C15–C20. Temperatura wrzenia oleju parafinowego wynosi 330–360 °C. W tym zakresie temperatur do szacunkowych obliczeń można przyjąć zamiennik oleju parafinowego, tj. oktadekan. Jeśli założymy, że w układzie trójchloroetylen–oktadekan mieszanina tych związków zachowuje się jak roztwór doskonały, to wartość liczbową stałej równowagi K_y (jak w przypadku niskich ciśnień, a za takie można uznać ciśnienie atmosferyczne) opisuje prawo Raoult'a:

$$K_y = \frac{P_A}{P}. \quad (6)$$

Ciśnienie pary nasyconej dla trójchloroetyleny można obliczyć, wychodząc z równania Antoine'a:

$$P_A = 10^{\left(A - \frac{B}{C+T-273} \right)} \cdot 133, \quad (7)$$

gdzie:

$$A = 7,02808, \quad B = 1315,04, \quad C = 230.$$

Zależność prężności par trójchloroetylenu od temperatury przedstawiono na rys. 2.1.12.

Przykładowo, dla temperatury $T = 293$ K i ciśnienia $P = 10^5$ Pa (ciśnienie atmosferyczne) prężność par trójchloroetylenu osiąga wartość 7819 Pa, czyli stała równowagi wynosi:

$$K_y = \frac{7819}{100000} = 0,07819.$$

Stała równowagi w układzie stosunków masowych wyraża się wzorem:

$$K_{WUk} = K_y \cdot \frac{(1 - x_{Ak})}{(1 - y_{Ak})} \cdot \frac{M_{ic}}{M_{ig}}, \quad (8)$$

gdzie:

k – indeks oznaczający badany przekrój,

y_{Ak} – udział molowy trójchloroetylenu w fazie gazowej:

$$y_{Ak} = \frac{C_{Agk} \cdot M}{\rho}, \quad (9)$$

x_{Ak} – udział molowy trójchloroetylenu w fazie ciekłej:

$$x_{Ak} = \frac{C_{Ack} \cdot M_{ic}}{C_{Ack} \cdot M_{ic} + \rho_{ic} - C_{Ack} \cdot M_A}, \quad (10)$$

C_{Ack} – stężenie molowe trójchloroetylenu w inercie ciekłym:

przekrój 1

$$C_{Ac1} = \frac{(S_{Ag1} - S_{Ag2}) \cdot V_g}{V_c \cdot M_A}, \quad (11)$$

przekrój 2

$$C_{Ac2} = 0, \quad (12)$$

C_{Agk} – stężenie molowe trójchloroetylenu w inercie gazowym:

przekrój 1

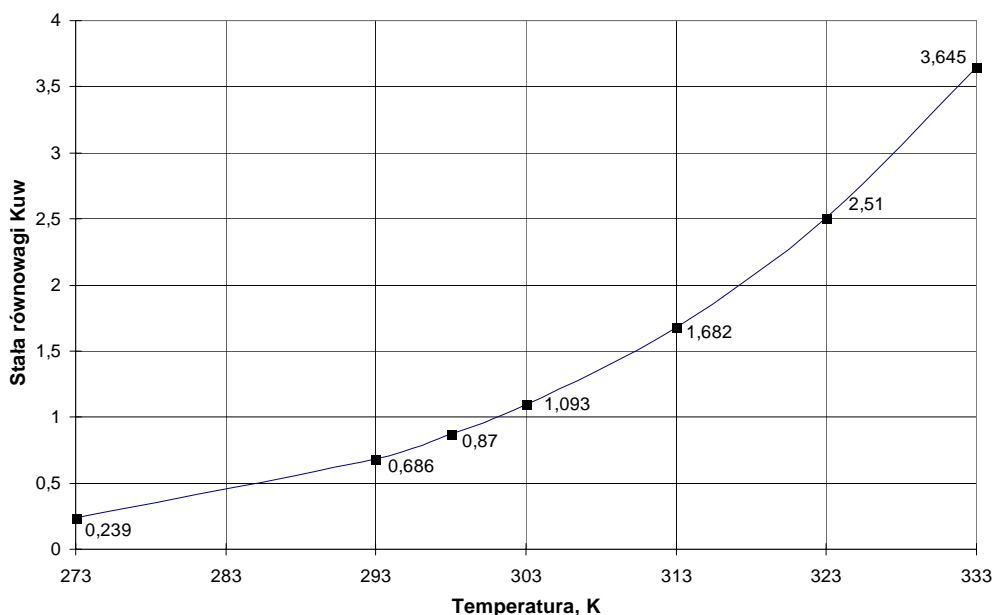
$$C_{Ag1} = \frac{S_{Ag1}}{M_A}, \quad (13)$$

przekrój 2

$$C_{Ag2} = \frac{S_{Ag2}}{M_A} \quad (14)$$

Stałą równowagi dla całego absorbera można wyznaczyć na podstawie średnich warunków w dwóch przekrojach, tzn. na wlocie i na wylocie z absorbera (rys. 2.1.13):

$$K_{WU} = \frac{K_{WU1} + K_{WU2}}{2} \quad (15)$$



Rys. 2.1.13. Zależność stałej równowagi K_{UW} od temperatury procesu dla układu trójchloroetylen–olej parafinowy (oktadekan)

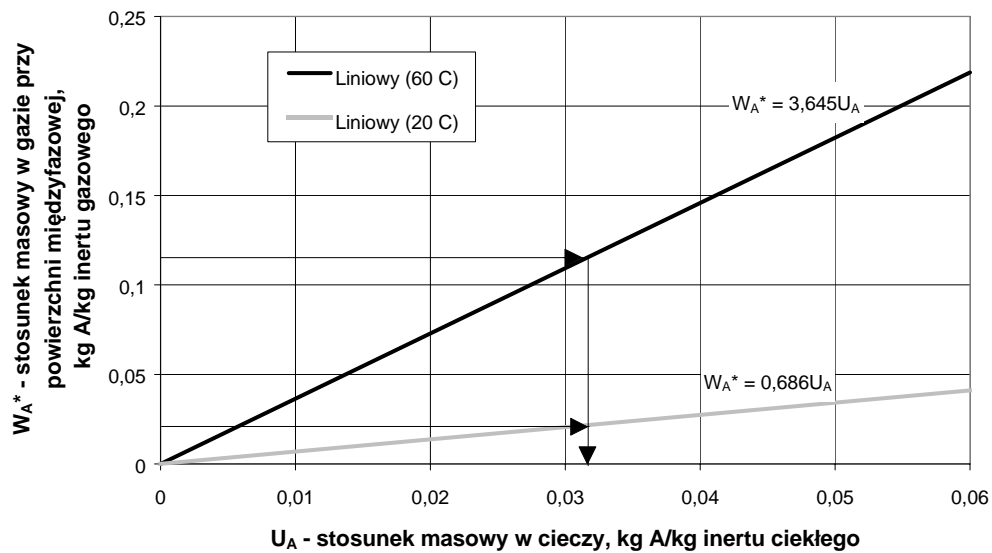
Zależność równowagową opisuje równanie:

$$W_{Ak}^* = K_{WUk} \cdot U_{Ak} \quad (16)$$

Przykładowe krzywe zależności równowagowej dla temperatury 20 °C i 60 °C przedstawiono na rys. 2.1.14.

Stosunek masowy trójchloroetyleny w fazie ciekłej wyraża równanie:

$$U_{Ak} = \frac{C_{Ack} \cdot M_A}{\rho_{ic} - C_{Ack} \cdot M_A} \quad (17)$$



Rys. 2.1.14. Zależność równowagowa $W_A^* = f(U_A)$
dla układu trójchloroetylen-olej parafinowy

Moduł napędowy wnikania masy można określić, mierząc stężenie trójchloroetyleny w dwóch przekrojach, tzn. na wlocie i wylocie z absorbera:

$$\Delta\pi_k = \ln \left(\frac{m_y + W_{Ak}}{m_y + W_{Ak}^*} \right), \quad (18)$$

gdzie:

$$m_y = \frac{M_A}{M_{ig}}, \quad (19)$$

$$W_{Ak} = \frac{S_{Agk}}{\rho - S_{Agk}}, \quad (20)$$

a współczynnik przenikania masy wyznaczyć ze wzoru:

$$K_g = \frac{\dot{m}}{\Delta\pi_{sr} \cdot f}. \quad (21)$$

Sposób przedstawienia wyników

Wyniki pomiarów należy przedstawić w postaci następujących wykresów:

- a) $\eta = f(u, L)$ dla ustalonych parametrów S_{Ag1}, T ,
- b) $K_g = f(u, L)$ dla ustalonych parametrów S_{Ag1}, T ,
- c) $\eta = f(S_{Ag1})$ dla ustalonych parametrów L, u, T ,
- d) $\eta = f(T)$ dla ustalonych parametrów L, u, S_{Ag1} .

Ponadto w sprawozdaniu powinny się znaleźć:

- a) schemat blokowy i opis stanowiska badawczego,
- b) opis metody wykonywanych pomiarów,
- c) przeliczenia natężenia przepływu cieczy na gęstość zraszania [$\text{m}^3/\text{m}^2\text{h}$], natężenia przepływu gazu na prędkość przepływu gazu [m/s], stężeń par rozpuszczalnika w standardowych warunkach,
- d) obliczenie współczynnika przenikania masy K_g ,
- e) zestawienie zadanych parametrów wejściowych i wyników pomiarów w formie tabelarycznej (temperatura mediów w zadanych punktach pomiarowych, natężenie przepływu powietrza przed i za wytwornicą par, natężenie przepływu gazu i cieczy przez kolumnę rurkową, gęstość zraszania i prędkość przepływu gazu w kolumnie rurkowej, ciśnienie barometryczne, stężenie wlotowe i wylotowe zanieczyszczenia w warunkach rzeczywistych i normalnych),
- f) interpretacja wyników badań i wnioski.

Literatura

- [1] WANKO H., WEIß S., *Abtrennung organischer Komponenten aus Abluft durch Absorption mit hochsiedenden Waschflüssigkeiten*, Chem. Ing. Tech., 1993, nr 9, s. 1108.
- [2] Katalogi produktów firmy Organika, Sarzyna, 1998.
- [3] BEDNARSKI S., KĘDZIERSKI S., CIESIELCZYK W., *Pilotowe badania absorpcji styrenu w rozpuszczalniku olejowym w kolumnie z wypełnieniem nowego typu*, Ochrona Powietrza, 1991, nr 6, s. 139.
- [4] HOBLER T., *Dyfuzyjny ruch masy i absorberzy*, WNT, Warszawa, 1976.
- [5] ZARZYCKI R., *Absorpcja i absorberzy*, WNT, Warszawa, 1987.
- [6] PAWŁOW K.F., ROMANKOW P.G., NOSKOW A.A., *Przykłady i zadania z zakresu aparatury i inżynierii chemicznej*, WNT, Warszawa, 1981.

2.1.7. Określanie sprawności półki sitowej w kolumnie półkowej

Część teoretyczna

Przepływ gazu i cieczy przez kolumny półkowe

Bardzo ważnym sposobem kontaktowania gazu i cieczy jest przeciwprądowy przepływ tych faz przez tzw. kolumny półkowe. Ciecz w takich kolumnach sływa grawitacyjnie w dół, gaz natomiast przechodzi od dołu do góry. Gaz i ciecz kontaktują się stopniowo na kolejnych półkach.

Ze względu na sposób przepływu cieczy możemy kolumny półkowe podzielić na przelewowe i bezprzelewowe. Kolumny przelewowe mają specjalne urządzenia umożliwiające spokojny przepływ fazy ciekłej z półki wyższej na niższą. Kolumny bezprzelewowe takich urządzeń nie mają. Ciecz przepływa tutaj w dół przez te same otwory, przez które gaz przepływa w górę.

W kolumnach półkowych mamy do czynienia z przepływem pęcherzyków gazu przez warstwę cieczy, czyli z barbotażem. W czasie kontaktu gazu i cieczy w kolumnach półkowych może zachodzić przenikanie masy lub ciepła albo jednoczesny ruch masy i ciepła.

Spośród wielu typów półek, które wykorzystuje się w różnych technologiach oczyszczania gazów odlotowych, do absorpcji są często stosowane kolumny półkowe sitowe z przelewami. Oznaczają się one między innymi małym kosztem wykonania. Półki sitowe w tych kolumnach najczęściej wykonuje się z blachy stalowej, a średnice ich otworów mieszczą się w zakresie od 0,002 do 0,008 m.

Innymi istotnymi wielkościami, które charakteryzują kolumnę półkową sitową, są:

- wysokość przelewu (h_p),
- długość drogi cieczy na półce (l),
- stosunek powierzchni otworów do powierzchni półki (r),
- odstęp między otworami (t),
- długość przelewu (l_p).

W kolumnach półkowych sitowych z przelewami przepływ fazy gazowej i ciekłej przez półkę jest krzyżowy. W czasie kontaktu obu faz następuje wymiana masy, tak że fazy opuszczające półkę różnią się pod względem zawartości składnika wymienianego. Jedna z faz jest wzbogacona w składnik dyfundujący, a druga zawiera go mniej. Granicznie możliwe jest takie stężenie składnika, że dochodzi do równowagi termodynamicznej [1–3].

Sprawność kolumny półkowej sitowej

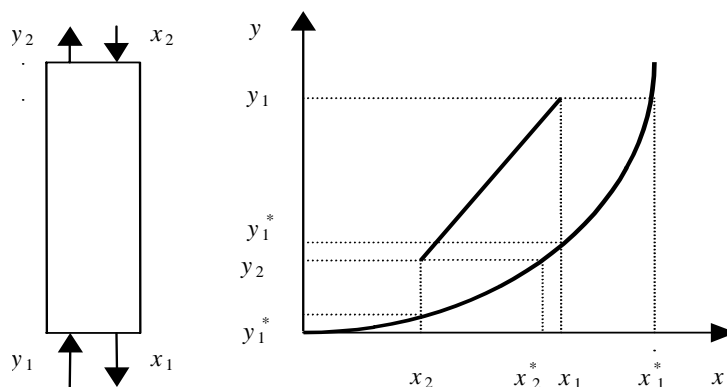
W rzeczywistości półka sitowa nie osiąga maksymalnej sprawności, co wiąże się z wieloma zjawiskami hydrodynamicznymi i zbyt krótkim czasem kontaktu faz. Schemat kolumny absorpcyjnej z półką sitową przedstawiono na rys. 2.1.15.

Sprawność procesu dla fazy gazowej wyraża się równaniem

$$E_g = \frac{y_1 - y_2}{y_1 - y_1^*}, \quad (1)$$

dla fazy ciekłej zaś – równaniem

$$E_c = \frac{x_1 - x_2}{x_1^* - x_2}. \quad (2)$$



Rys. 2.1.15. Schemat kolumny absorpcyjnej z półką sitową

Równania (1) i (2) są prawdziwe dla absorpcji i określają ogólną sprawność procesu w kolumnie lub na półce. Dokładna analiza pracy półki pozwala stwierdzić, że lokalnie w różnych punktach półki sprawność może być różna.

Przyjmuje się, że podczas przepływu krzyżowego, z jakim mamy do czynienia na półce, następuje całkowite wymieszanie cieczy i zakłada się, że strumień cieczy tworzą oddzielne strugi o różnym czasie przebywania na półce. Sprawność półki można wówczas wyliczyć z zależności wyprowadzonej na podstawie dyfuzyjnego modelu przemieszania

$$E_g = \frac{A}{4q} \left\{ (1+q)^2 \exp\left[-\frac{Pe_c}{2}(1-q)\right] - (1-q)^2 \exp\left[-\frac{Pe_c}{2}(1+q)\right] - 4q \right\}, \quad (3)$$

gdzie:

$$q = \sqrt{1 + \frac{4E_p}{APe_c}}, \quad (4)$$

Pe_c – liczba Pecleta dla cieczy określona równaniem $Pe_c = wl/D_E$,
 w – średnia prędkość cieczy na półce, m/s,
 l – długość drogi cieczy na półce, m,
 D_E – współczynnik przemieszania wzdłużnego cieczy, m^2/s ,
 A – współczynnik absorpcji określony równaniem $A = \dot{V}_c / m\dot{V}_g$,
 \dot{V}_c – strumień molowy cieczy, mol/s,
 \dot{V}_g – strumień molowy gazu, mol/s,
 m – stała równowagi ($y = mx$).
 E_p jest lokalną wartością sprawności półki określoną równaniem

$$E_p = 1 - \exp(-N_{og}), \quad (5)$$

$$N_{og} = \int_{y_1}^{y_2} \frac{dy}{y - y^*}. \quad (6)$$

Gdy linie równowagi są prostymi, a stężenia substancji przenoszanej – niewielkie, wówczas liczbę jednostek przenikania masy można obliczyć z zależności

$$N_{og} = \frac{1}{1 - \frac{1}{A}} \ln \frac{y_1 - y_1^*}{y_2 - y_2^*}. \quad (7)$$

W warunkach całkowitego przemieszania w cieczy i braku przemieszania w gazie $E_g = E_p$.

Istnieje wiele półempirycznych zależności określających współczynnik przemieszania D_E lub liczbę Pecleta dla półki sitowej, na przykład

$$D_E = 0,00378 + 0,0179 w + 3,69 q_{sr} + 0,18 h_p, \quad (8)$$

gdzie:

q_{sr} – strumień cieczy liczony na długość przelewu ($q_{sr} = \dot{V}_c / b$), m^2/s ,
 w – prędkość gazu odniesiona do roboczej powierzchni półki, m/s,
 h_p – wysokość przelewu, m.

Część doświadczalna

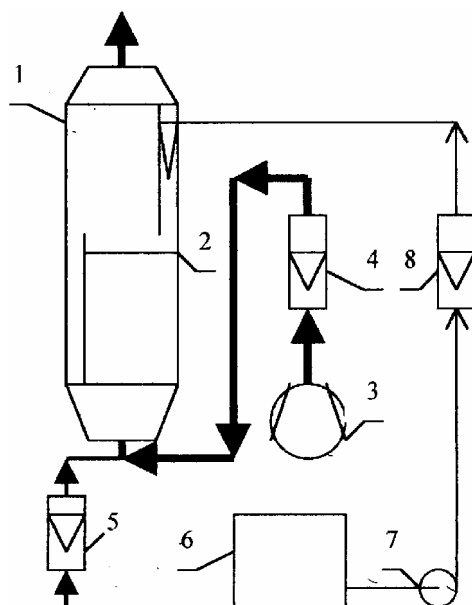
Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest doświadczalne określenie sprawności półki sitowej, pracującej w kolumnie półkowej przelewowej, a następnie porównanie danych eksperymen-

talnych z obliczonymi wartościami E_g z uwzględnieniem zależności podanych w części teoretycznej.

Opis aparatury

Schemat instalacji doświadczalnej przedstawiono na rys. 2.1.16.



Rys. 2.1.16. Schemat instalacji doświadczalnej

Kolumna absorpcyjna (1) ze szkła organicznego ma wbudowaną jedną półkę sitoową (2), którą można wymienić. Powietrze do kolumny absorpcyjnej tłoczy dmuchawa (3). Strumień objętościowy powietrza (objętościowe natężenie przepływu) mierzy się za pomocą rotametr (4). Pompa (7) podaje ciecz ze zbiornika (6) przez rotametr (8) bezpośrednio do przelewu. Z butli przez rotametr (5) doprowadza się dwutlenek węgla, który miesza się z powietrzem przed wejściem do kolumny półkowej. Ciecz z kolumny jest odprowadzana bezpośrednio z przelewu.

Kolumna półkowa może być wykorzystana zarówno w procesie absorpcji, jak i desorpcji. W tym drugim przypadku jeszcze przed doświadczeniem ciecz nasycy się dwutlenkiem węgla.

W trakcie eksperymentu można dodatkowo, korzystając z manometru cieczowego, zmierzyć spadek ciśnienia na półce sitoowej.

Sposób wykonania ćwiczenia

Sprawność kolumny półkowej sitowej z przelewem może być określona zarówno dla procesu absorpcji, jak i desorpcji. Sposób wykonania doświadczenia w obu tych przypadkach jest bardzo podobny.

W procesie absorpcji stężenie początkowe gazu na wlocie do kolumny (y_1) określa się ze stosunku dwutlenku węgla i powietrza, mierząc strumienie objętościowe powietrza i dwutlenku węgla za pomocą rotametrów (4) i (5).

W procesie desorpcji stężenie dwutlenku węgla w cieczy na wylocie z kolumny oznacza się metodą analizy strąceniowej – dwutlenek węgla reaguje z wodorotlenkiem baru i wytrąca się w postaci węglanu baru, nadmiar zaś wodorotlenku odmiareczkuje się 0,01 n kwasem solnym.

Badania należy wykonać w następującej kolejności:

- a) włączyć dmuchawę (3), następnie ustawić zadany strumień powietrza na rotametrze (4), a dwutlenku węgla – na rotametrze (5),
- b) włączyć pompę do cieczy (7), następnie ustawić zadaną wydajność na rotametrze (8),
- c) oznaczyć stężenie dwutlenku węgla w wodzie (dla procesu desorpcji),
- d) po około 10 minutach pracy kolumny pobrać 3 próbki cieczy odpływającej z półki (po około 100 cm³),
- e) oznaczyć stężenie dwutlenku węgla w próbkach cieczy opuszczającej kolumnę; to oznaczenie wykonać bezpośrednio po pobraniu próbek,
- f) po kolejnych 5 minutach pracy kolumny pobrać następne próbki cieczy i wykonać oznaczenie dwutlenku węgla.

Jeśli stężenie dwutlenku węgla w cieczy opuszczającej kolumnę nie zmienia się, to należy odnotować spadek ciśnienia na półce oraz powtórzyć pomiar dla dwóch innych strumieni objętościowych gazu i cieczy.

Sposób przedstawienia wyników

Podczas doświadczenia stężenie absorbowanego lub desorbowanego dwutlenku węgla jest niewielkie. Można zatem przyjąć, że strumienie gazu i cieczy w kolumnie są stałe wzdłuż wysokości.

Podczas doświadczenia oznacza się stężenie dwutlenku węgla w cieczy na wejściu i na wyjściu z kolumny. Stężenia dwutlenku węgla w gazie są obliczane z bilansu. Stosunek stężenia równowagowego w fazie gazowej do stężenia w fazie ciekłej można obliczyć z równania linii równowagi dla układu dwutlenek węgla–powietrze–woda

$$m_{px} = \frac{124,5}{a - bp}, \quad (9)$$

gdzie p oznacza prężność parcjalaną dwutlenku węgla wyrażoną w MPa.

Temperatura, °C	0	25	50	75	100
<i>a</i>	1,840	0,7550	0,4250	0,30800	0,231000
<i>b</i>	0,265	0,0428	0,0159	0,00985	0,000328

Po określeniu wartości stężenia równowagowego w fazie gazowej oblicza się sprawność półki według zależności (1). Jest to doświadczalna wartość sprawności półki sitowej. Następnie należy obliczyć wartość sprawności półki sitowej według zależności (3) opracowanej na podstawie dyfuzyjnego modelu przemieszania.

Oprócz wyników doświadczeń trzeba podać charakterystykę badanej półki sitowej oraz omówić wpływ parametrów ruchowych pracy półki na jej sprawność.

Wyniki eksperymentów zestawia się w tabeli 2.1.14.

Tabela 2.1.14. Wyniki doświadczeń

Lp.	x_1	x_2	y_1 (lub y_2)	y^*	$E_{\text{dośw.}}$	$E_{\text{obl.}}$	\dot{V}_c	\dot{V}_g	$\Delta p_{\text{półki}}$ [MPa]
	[kmol/kmol]						[kmol/s]		

Literatura

- [1] KUROPKA J., *Oczyszczanie gazów z zanieczyszczeń gazowych. Procesy podstawowe*, Oficyna Wyd. Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 1988.
- [2] KUROPKA J., *Oczyszczanie gazów z zanieczyszczeń gazowych. Obliczenia, tabele, materiały pomocnicze*, Oficyna Wyd. Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 1989 (wyd. I), 1996 (wyd. II).
- [3] KUROPKA J., *Oczyszczanie gazów z zanieczyszczeń gazowych. Urządzenia i technologie*, Oficyna Wyd. Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 1991.

2.2. Procesy adsorpcyjne

2.2.1. Wyznaczanie równowagi adsorpcyjnej

Część teoretyczna

W unieszkodliwianiu odlotowych gazów przemysłowych doniosłą rolę odgrywa metoda adsorpcyjna. Jest to metoda uniwersalna, bo umożliwia praktycznie całkowite

usunięcie zanieczyszczeń ze środowiska gazowego, przekształcenie ich w produkt handlowy lub zawrócenie do procesu technologicznego [1].

Adsorpcją nazywa się zagęszczanie substancji na powierzchni lub w objętości mikroporów ciała stałego wskutek działania przyciągających sił międzycząsteczkowych. W procesie adsorpcji uczestniczą co najmniej dwa składniki. Ciało stałe, na którego powierzchni lub w którego porach następuje zagęszczanie substancji pochłanianej, nazywa się *adsorbentem*. Substancja pochłaniana, znajdująca się w gazie, nosi nazwę *adsorbentu*.

W procesie adsorpcji ilość zaadsorbowanej substancji zależy bezpośrednio od wielkości czynnej powierzchni i dlatego adsorbenty przemysłowe muszą mieć dużą powierzchnię właściwą (do 1000 m²/g) [2–4].

Równowaga adsorpcyjna

Większość przemysłowych procesów adsorpcyjnych polega na selektywnym pochłanianiu poszczególnych składników mieszaniny par i gazu ze strumienia gazu. Z chwilą gdy gaz zetknie się z powierzchnią adsorbentu, ustala się równowaga, zwana *równowagą adsorpcyjną* [1, 5].

Zdolność adsorpcyjna podczas pochłaniania gazu lub pary zależy od typu adsorbentu, jego struktury porowatej, właściwości substancji pochłanianej, jej ciśnienia parcjalnego i temperatury.

Równowagę adsorpcyjną można opisać równaniem:

$$f(a^*, p, T) = 0 \quad (1)$$

lub częściej używaną jego formą

$$a^* = f(p, T). \quad (2)$$

Aktywność (a^*), czyli ilość substancji pochłanianej (adsorbentu) przez jednostkę masy adsorbentu w warunkach równowagi, jest więc funkcją dwóch parametrów: ciśnienia parcjalnego adsorbentu (p) i temperatury adsorpcji (T). Oczywiście równania (1) i (2) opisują wyłącznie jedną parę adsorbent–adsorbat.

Ponieważ w równaniu tym występują trzy parametry, więc można rozpatrywać równowagę adsorpcyjną w trojaki sposób:

1. Jeżeli $T = \text{const}$, to równowagę możemy przedstawić w formie *równania izotermi adsorpcji* (najczęściej stosowane w praktyce)

$$a^* = f(p)_T. \quad (3)$$

2. Jeżeli $p = \text{const}$, to równowagę możemy przedstawić jako *równanie izobary adsorpcji*

$$a^* = f(T)_p. \quad (4)$$

3. Jeżeli $a^* = \text{const}$, to będziemy mieli równowagę opisaną *równaniem izostery adsorpcji*

$$p = f(T)a^*. \quad (5)$$

Gdy opisuje się równowagę adsorpcyjną, ilość substancji zaadsorbowanej można wyrazić w molach na gram adsorbentu lub w innych jednostkach, np. mol/g, g/cm³, cm³/g, g/g, kg/kg. Czasami ilość substancji zaadsorbowanej jest odnoszona do jednostki powierzchni adsorbentu (mol/m²).

Zdolność adsorpcyjna odniesiona do jednostki masy lub objętości adsorbentu zależy oczywiście od gęstości adsorbentu. Na równowagę, kinetyczne i eksploatacyjne właściwości adsorbentów wpływa również porowatość, rozmiar granulek, jednorodność składu granulometrycznego, wytrzymałość mechaniczna i inne wskaźniki.

We wszystkich przypadkach praktycznego wykorzystania metody adsorpcyjnej krzywa równowagi jest podstawową charakterystyką porównawczą różnych typów adsorbentów i określa optymalny wybór warunków roboczych procesu [1].

Aktywność złoża adsorbentu

O zdolnościach adsorpcyjnych adsorbentu decyduje jego aktywność. Można ją wyznaczyć w warunkach statycznych procesu, i jest to aktywność statyczna, oraz w warunkach dynamicznych, kiedy określa się ją jako aktywność dynamiczną [1].

Aktywność statyczna $a^*(c_0)$ jest to ilość substancji pochłoniętej przez jednostkę masy lub objętości adsorbentu w okresie od rozpoczęcia adsorpcji do ustalenia się stanu równowagi.

Aktywnością dynamiczną a_d nazywamy ilość substancji pochłoniętej przez jednostkę masy lub objętości adsorbentu w okresie od rozpoczęcia adsorpcji do początku zjawiska „przebicia” złoża.

Aktywność dynamiczną złoża możemy wyznaczyć ze wzoru

$$a_d = \frac{\int_{h=0}^{h=H} a(h)dh}{H}, \quad (6)$$

w którym H oznacza wysokość złoża adsorbentu. Będzie to więc średnie obciążenie złoża adsorbentem w chwili ukończenia procesu adsorpcji. Wielkość a_d jest funkcją $a^*(c_0)$ i najczęściej w praktyce zachodzi zależność

$$0,7 a^*(c_0) \leq a_d \leq 0,95 a^*(c_0) \quad (7)$$

dająca podstawę do szacunkowych obliczeń czasu adsorpcji.

Aktywność dynamiczną złoża w przypadku adsorpcji par związków organicznych z powietrza na węglu aktywnym można obliczyć z zależności Liubimowa i Smirnowa [1]. Znając aktywność dynamiczną złoża adsorbentu, oblicza się czas adsorpcji na podstawie bilansu masowego procesu.

Część doświadczalna

Zdefiniowane w punkcie 1. pojęcia aktywności złoża charakteryzują zachowanie się adsorbentu względem określonej substancji adsorbowanej w określonych warunkach procesu. Aktywność dynamiczna jest miarą użyteczności adsorbentu do usuwania danej substancji ze strumienia gazów odlotowych i zależy nie tylko od kształtu krzywych równowagi, ale również od warunków kinetycznych procesu adsorpcji.

Zasadą pomiaru aktywności dynamicznej jest określenie momentu przebiccia warstwy adsorbentu, gdy dokonuje się pomiaru początkowego stężenia adsorbentu w gazie oraz wyznacza wartość aktywności, do czego trzeba znać masę użytego adsorbentu i stężenie końcowe w gazie (do momentu przebiccia cała ilość adsorbentu zawarta w gazie zostaje zaadsorbowana przez warstwę adsorbentu).

Zasada pomiaru aktywności statycznej polega na określeniu – na podstawie pomiarów stężenia początkowego adsorbentu w gazie – czasu, po którym złożo adsorbentu zostaje całkowicie wysyczone adsorbentem (stężenie końcowe substancji w gazie wylotowym ustala się na poziomie wartości równej stężeniu początkowemu tej substancji w gazie wlotowym). Następnie wyznacza się aktywność statyczną z przyrostu masy adsorbentu lub, mniej dokładnie, całkując (graficznie lub numerycznie) zależność stężenia adsorbentu w gazie wylotowym od czasu trwania pomiaru.

Ilość adsorbentu m_a , pochłoniętego przez złożo adsorbentu, wynosi wówczas

$$m_a = \int_0^{\tau} \dot{V}_0 (c_0 - c_k) dt, \quad (8)$$

gdzie:

- \dot{V}_0 – strumień objętościowy gazu, m^3/h ,
- c_0 – stężenie początkowe adsorbentu w gazie wlotowym, g/m^3 ,
- c_k – stężenie końcowe adsorbentu w gazie wylotowym, g/m^3 ,
- τ – czas trwania pomiaru.

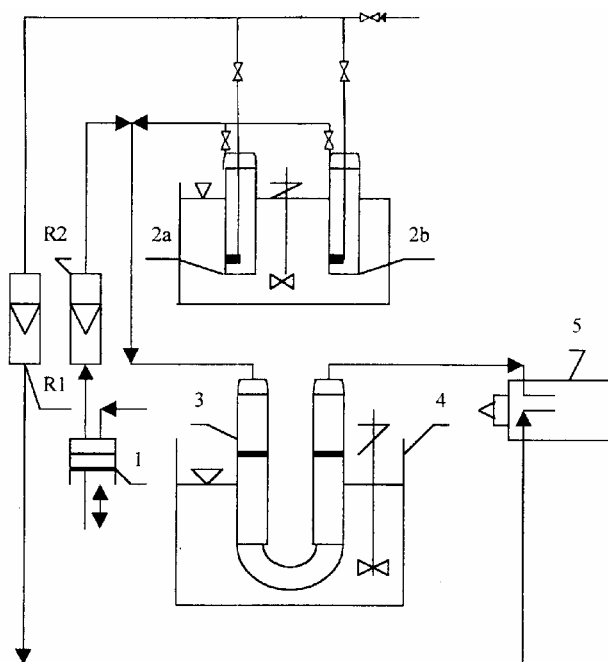
Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie aktywności statycznej i dynamicznej węgla aktywnego w odniesieniu do par cykloheksanu w określonych warunkach procesu adsorpcji.

Opis aparatury

Schemat instalacji doświadczalnej przedstawiono na rys. 2.2.1. Instalacja ta składa się z trzech podstawowych węzłów:

- płuczki bez adsorbentu (2a) i płuczki z adsorbentem (2b) podłączonych do rotametrów (R1, R2) i układu przepływowego (1),
- U-rurki z adsorbentem (3) w termostacie (4),
- interferometru do pomiaru stężeń adsorbentu (5).



Rys. 2.2.1. Schemat instalacji doświadczalnej

Sposób wykonania ćwiczenia

Kolejność wykonania czynności pomiarowych jest następująca:

- włączyć termostat (4) i ustawić go na odpowiednią temperaturę,
- odważyć umieszczony w U-rurce (3) adsorbent,
- wstawić U-rurkę do termostatu (4) i podłączyć do układu pomiarowego,
- zważyć płuczkę (2) z adsorbentem (uprzednio dokładnie go osuszyć) i podłączyć do układu pomiarowego,
- zapoznać się z instrukcją obsługi interferometru (5),

f) po osiągnięciu żądanej temperatury w termostacie (4) należy włączyć pompkę (1), ustalić strumień przepływu powietrza rozcieńczającego (rotametry R1, R2) przez płuczkę bez adsorbentu (2a), a następnie przełączyć strumień zaworem do płuczki z adsorbentem (2b) i włączyć stoper,

g) stężenie adsorbentu w gazie odlotowym z U-rurki należy mierzyć za pomocą interferometru (5) początkowo co 2 minuty, a z chwilą pojawienia się zmian stężenia – co 30 sekund (zwracając uwagę na stałość strumienia gazu oraz temperatury w termostacie) aż do momentu, gdy interferometr będzie wskazywał stałą wartość przez co najmniej 10 minut,

h) po zakończeniu pomiarów na interferometrze należy odczytać wskazania temperatury w termostacie (4) oraz rotametrów R1 i R2, następnie wyłączyć pompkę (1), zanotować czas zakończenia pomiarów oraz wyłączyć termostat (4),

i) odłączyć płuczkę (2b) z adsorbentem oraz U-rurkę (3) z adsorbentem od układu i po starannym osuszeniu zważyć,

j) odczytać wartość temperatury otoczenia i ciśnienia atmosferycznego,

k) przepłukać komorę interferometru (5) czystym powietrzem (około 10 minut) do uzyskania zerowych odczytów.

Sposób przedstawienia wyników

Sprawozdanie powinno zawierać:

- a) schemat blokowy instalacji badawczej,
- b) krótki opis metod wykonywania pomiarów,
- c) obliczenie stężenia adsorbentu w gazie wlotowym do U-rurki pomiarowej, w g/m^3 ,
- d) graficzne przedstawienie wyników badań w formie zależności stężenia adsorbentu w gazie odlotowym z U-rurki od czasu trwania pomiaru,
- e) określenie (na podstawie wykresu z punktu d) czasu przebicia warstwy adsorbentu i obliczenie jego aktywności dynamicznej,
- f) określenie aktywności statycznej adsorbentu na podstawie wzoru (8) i porównanie jej z aktywnością statyczną uzyskaną przez zmierzenie przyrostu masy U-rurki,
- g) interpretację wyników badań i wnioski.

Literatura

- [1] KUROPKA J., *Oczyszczanie gazów z zanieczyszczeń gazowych. Procesy podstawowe*, Oficyna Wyd. Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 1988.
- [2] KUROPKA J., *Oczyszczanie gazów z zanieczyszczeń gazowych. Obliczenia, tabele, materiały pomocnicze*, Oficyna Wyd. Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 1989 (wyd. I), 1996 (wyd. II).
- [3] KIELCEV N.W., *Podstawy techniki adsorpcyjnej*, WNT, Warszawa, 1980.
- [4] JANKOWSKA H., ŚWIĄTKOWSKI A., CHOMA J., *Węgiel aktywny*, WNT, Warszawa, 1985.
- [5] PADEREWSKI M.L., *Procesy adsorpcyjne w inżynierii chemicznej*, WNT, Warszawa, 1999.

2.2.2. Adsorpcja dwutlenku siarki na koksie aktywnym

Część teoretyczna – opis procesu adsorpcji [1–3]

Proces adsorpcji polega na zagęszczaniu gazów i par (*adsorbentu*) na powierzchni ciała stałego (*adsorbentu*) wskutek oddziaływania sił międzycząsteczkowych. W zależności od rodzaju sił wiążących adsorbat z adsorbentem adsorpcja może mieć charakter zjawiska fizycznego bądź chemicznego (*chemisorpcja* lub *adsorpcja aktywowana*). W przypadku adsorpcji fizycznej cząsteczki adsorbentu są wiązane na powierzchni adsorbentu siłami międzycząsteczkowymi typu fizycznego (van der Waalsa), w przypadku chemisorpcji powstają powierzchniowe połączenia chemiczne. Różne siły wiązania w obu typach adsorpcji powodują, że i ciepło reakcji jest różne – niewielkie, rzędu ciepła parowania adsorbentu, w przypadku adsorpcji fizycznej i znacznie większe, związane z ciepłem zachodzącej reakcji chemicznej, w przypadku chemisorpcji. To wpływa bezpośrednio na możliwość desorpcji – stosunkowo łatwej w przypadku adsorpcji fizycznej (zwykle przez ogrzanie adsorbentu, obniżenie temperatury lub przedmuchiwanie go gazem obojętnym). Adsorpcja chemiczna zwykle jest nieodwracalna. Szybkość adsorpcji fizycznej jest bardzo duża, chemisorpcja przebiega wolniej i, w przeciwieństwie do adsorpcji fizycznej, szybkość jej rośnie ze wzrostem temperatury.

Zgodnie z teorią Langmuira adsorpcję umożliwiają siły działające na powierzchni adsorbentu, zlokalizowane wokół atomów powierzchniowych stanowiących centra adsorpcji. Gdy wszystkie centra zostaną zajęte, wtedy adsorpcja ustaje. Wytworzona równowaga pomiędzy fazą gazową i stałą ma charakter dynamiczny; desorbują cząsteczki, których energia jest wystarczająco duża – przewyższa wartość ciepła adsorpcji. W stanie równowagi szybkość adsorpcji równa się szybkości desorpcji, a ilość zaadsorbowanej substancji jest funkcją jej ciśnienia cząstkowego i temperatury. Największa ilość zaadsorbowanej substancji na powierzchni adsorbentu w stanie równowagi, tzw. *pojemność sorpcyjna*, zależy przede wszystkim od wielkości powierzchni właściwej adsorbentu, struktury porów i właściwości adsorbentu.

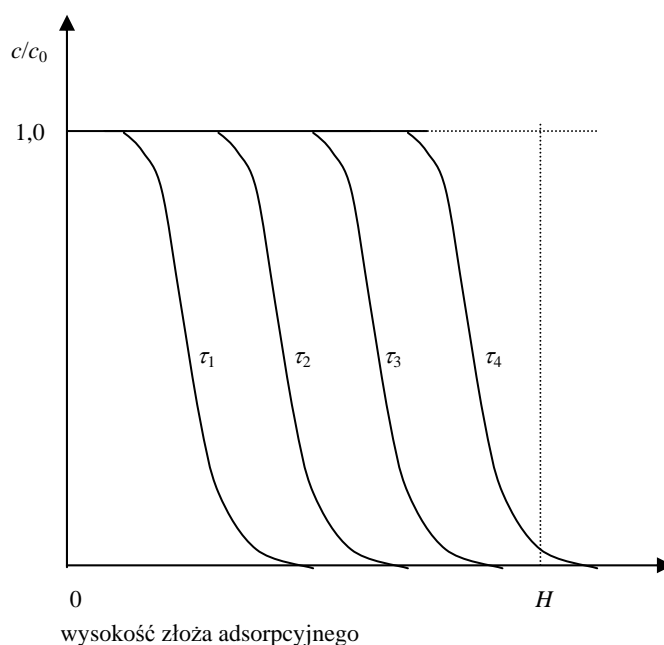
Proces adsorpcji zachodzi na powierzchni adsorbentu. Dobre adsorbenty powinny więc charakteryzować się rozwiniętą *powierzchnią wewnętrzną* i dużą *porowatością* ziarna. W zależności od średnicy porów dzielimy je na *mikropory* (<2 nm), *mezopory* (2–100 nm) i *makropory* (>100 nm). O zdolności adsorpcyjnej decyduje zazwyczaj udział mikroporów, gdyż w nich zachodzi właściwa adsorpcja (wraz z *kondensacją kapilarną*). Makropory umożliwiają transport adsorbentu do wnętrza porowatej struktury adsorbentu.

Praktyczne zastosowanie adsorpcji wymaga znajomości *kinetyki* i *dynamiki* procesu. Podstawową wielkością kinetyczną jest *szybkość procesu adsorpcji*, najczęściej

określana jako masa zaadsorbowanego składnika w jednostce czasu przez określoną masę (lub objętość) adsorbentu. Proces adsorpcji jest wieloetapowy; wyróżniamy w nim następujące etapy:

- transport cząsteczek adsorbentu ze strumienia gazów do zewnętrznej powierzchni adsorbentu – tzw. *dyfuzja zewnętrzna*,
- transport cząsteczek adsorbentu w głąb struktury porowatej adsorbentu – tzw. *dyfuzja wewnętrzna*,
- właściwa adsorpcja na centrach adsorpcji wraz z kondensacją kapilarną.

Ogólną szybkość reakcji ogranicza najwolniejszy etap – w przypadku adsorpcji jest to zwykle dyfuzja wewnątrz porów.



Rys. 2.2.2. Sposób przesuwania się frontu adsorpcji w miarę trwania procesu

Dynamikę procesu określa przestrzenne rozmieszczenie adsorbentu w złożu adsorbentu w trakcie trwania procesu. Z upływem czasu pierwsze warstwy adsorbentu znajdują się w stanie równowagi – ilość zaadsorbowanej substancji jest w równowadze ze stężeniem adsorbentu, w kolejnych, których zdolność sorpcyjna nie została wyczerpana, przebiega dalej proces adsorpcji, a w strefie końcowej proces adsorpcji jeszcze się nie rozpoczął. W miarę upływu czasu strefa adsorpcji przemieszcza się wzdłuż warstwy adsorbentu, aż dojdzie do końca warstwy. Gdy stężenie adsorbentu na wylocie z adsorbentu przekroczy umowną wartość (najczęściej jest to 5% wartości

stężenia na wejściu do adsorbenta), wówczas można mówić o *przebicciu warstwy*. Długość strefy adsorpcji jest istotnym parametrem niezbędnym do projektowania procesu. Długość tej strefy odniesiona do całkowitej wysokości złoża adsorbentu określa stopień wykorzystania złoża. Charakterystyczny sposób przesuwania się strefy adsorpcji wzdłuż złoża adsorbentu, obliczany ze stosunku stężenia c mierzonego w kolejnych przekrojach pomiarowych, umieszczonych na różnych wysokościach w złożu adsorbentu, do stężenia c_0 na wlocie do adsorbenta, przedstawiono na rys. 2.2.2.

Na dynamikę adsorpcji istotny wpływ ma wielkość ziarna i prędkość przepływu gazów przez złożo adsorbentu. Poniżej przedstawiono zależność czasu przebiccia złoża od wielkości ziarna adsorbentu:

średnica ziarna, nm	0,8	1,2	1,5	2,5	4,0
czas przebiccia złoża, min	75	60	35	18	5

Długość strefy adsorpcji w zależności od prędkości przepływu gazów dla wybranych średnic ziarna kształtuje się następująco:

średnica ziarna, nm	1,5	2,5	4
prędkość przepływu gazów			
10 cm/s	–	–	8
20 cm/s	2,5	6	13
30 cm/s	5	7,5	16

Adsorbenty stosowane w przemyśle powinny charakteryzować się dużą selektywnością względem zaadsorbowanej substancji i łatwością regeneracji. Rozkład porów i ich wielkość powinny być dobrane do wielkości adsorbowanych cząsteczek, a porowatość złoża (charakteryzowana przez udział objętości wolnej w złożu) zależna od wielkości i kształtu ziaren oraz prędkość przepływu gazu przez złożo – dobrane do wielkości strumienia oczyszczanych gazów.

Metodę adsorpcji często wykorzystuje się do osuszania gazów lub powietrza. Jako adsorbenty są wówczas stosowane żele kwasu krzemowego, aktywny tlenek glinu czy zeolity. W ochronie powietrza adsorpcja najczęściej służy do oczyszczania gazów odlotowych zawierających organiczne zanieczyszczenia powietrza, szczególnie gdy oczyszczane gazy są zimne, a stężenia zanieczyszczeń niewielkie, tj. nie przekraczające 1 g/m^3 . Zdesorbowane (zwykle przez przedmuchiwanie gorącą parą wodną) rozpuszczalniki można odzyskiwać i zwracać do produkcji (po uprzednim rozdzieleniu kondensatu wodno-węglowodorowego) lub spalać termicznie czy katalitycznie.

Sorbenty węglowe znajdują zastosowanie do adsorpcji SO_2 emitowanego w spalinach z kotłów o niewielkich mocach nawet w przypadku podwyższonej temperatury spalin. Adsorbent regeneruje się wówczas przez ogrzewanie. Strumień zdesorbowanego stężonego SO_2 może być surowcem do produkcji kwasu siarkowego, siarki itp. Gdy w spalinach występuje również tlen i para wodna, może zachodzić reakcja utle-

niania SO_2 do SO_3 , i po związaniu się z wodą powstały kwas siarkowy gromadzi się w porach adsorbentu.

Część doświadczalna

Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest zbadanie kinetyki i dynamiki procesu adsorpcji dwutlenku siarki w stacjonarnym złożu koksiku aktywnego, który stanowi produkt niezupełnego spalania węgla brunatnego w kotle pyłowym wielkiej mocy. Kinetykę adsorpcji wyznacza tu ilość zaadsorbowanej substancji w czasie trwania procesu, a dynamikę adsorpcji – sposób przesuwania się frontu adsorpcji wzdłuż warstwy adsorbentu w miarę upływu czasu.

Opis stanowiska badawczego [4]

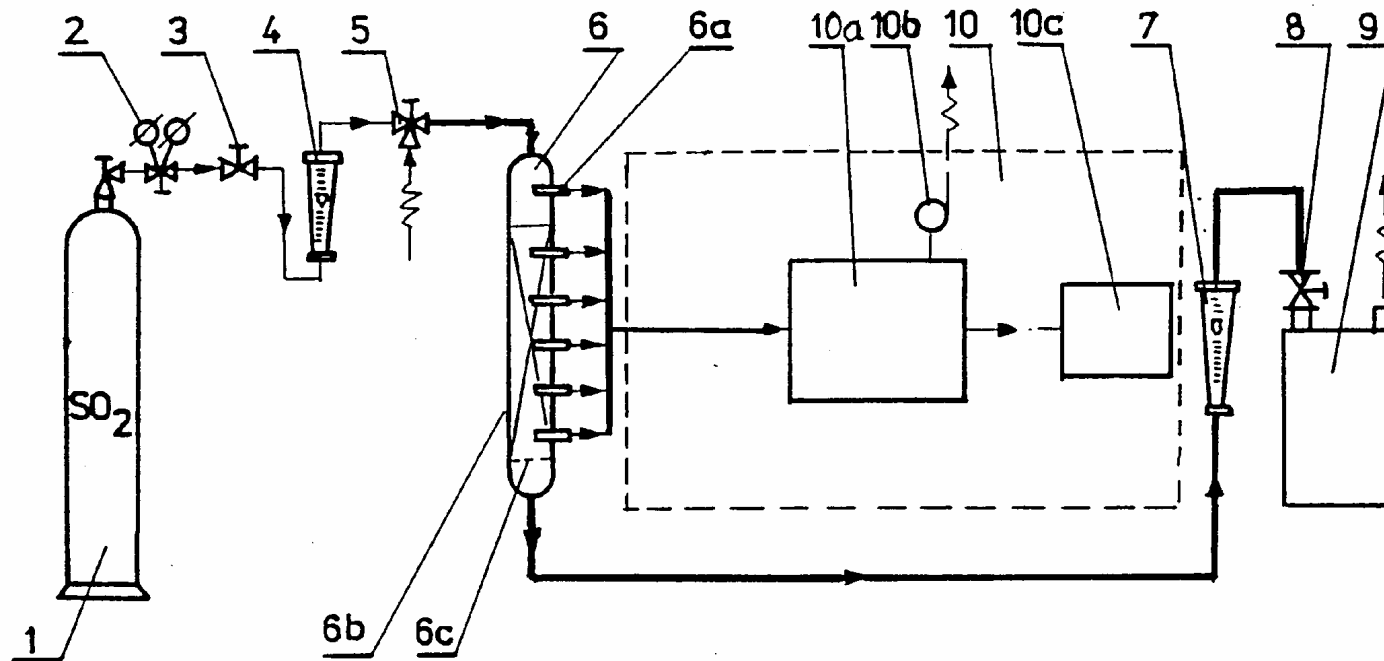
Schemat stanowiska badawczego przedstawiono na rys. 2.2.3 [4].

Dwutlenek siarki otrzymuje się przez rozkład roztworu kwaśnego siarczynu sodu, który jest przedmuchiwany powietrzem. Można go również dozować z butli gazowej (1). Wówczas SO_2 przez reduktor (2), zawór regulacyjny (3) i rotametr (4) dociera do zaworu trójdrogowego (5), który umożliwia wymieszanie go z powietrzem dożądanego stężenia około $2\text{--}3 \text{ g/m}^3$. Tak sporządzona mieszanina reakcyjna jest wprowadzana do adsorbera (6) wypełnionego koksem aktywnym (około 100 g). Koks stanowi jeden z odpadów paleniskowych tworzących się podczas spalania węgla brunatnego w kotle pyłowym. Złoże adsorbentu (6b) jest umieszczone na ruszcie siatkowym (6c). Oczyszczony gaz przez rotametr (7), mierzący strumień oczyszczanych gazów, i zawór regulacyjny (8) zostaje odprowadzany na zewnątrz przy użyciu pompy próżniowej (9). Próbkę gazu do analizy z kolejnych przekrojów pomiarowych są podawane za pomocą króćców (6a) wyposażonych w zaworki odcinające przepływ gazu. Panel analizatora (10) zawiera analizator spalin typu Madur GA-30 (10a) wyposażony w czujniki elektrochemiczne. Przepływ analizowanego gazu przez komory czujników umożliwia wewnętrzna pompa analizatora (10b). Można również odczytać wyniki na rejestratorze podłączanym do analizatora (10c).

Sposób wykonania ćwiczenia

Optymalna prędkość przepływu powietrza zanieczyszczonego SO_2 przez adsorber wypełniony koksem aktywnym (liczona na „pusty przekrój” adsorbera), gwarantująca efektywną adsorpcję, została ustalona podczas pomiarów wstępnych i wynosi

0,05 m/s. Po zmierzeniu średnicy adsorbera należy wyliczyć optymalny strumień objętości zanieczyszczonego powietrza. Adsorber trzeba napęlnić przygotowanym adsorbentem (około 100 g), następnie uruchomić pompę próżniową, wyregulować stru-



Rys. 2.2.3. Schemat stanowiska do badań kinetyki i dynamiki adsorpcji SO₂ w złożu aktywnego koksu

mień oczyszczanego powietrza za pomocą zaworu (8) i ustawić go na wyliczonym poziomie. Teraz można ustalić stężenie podawanego SO₂ w powietrzu przed warstwą adsorbentu na żądanym poziomie 2–3 g/m³. Kalibracja analizatora spalin przed rozpoczęciem pomiarów trwa 300 s. Dopiero wtedy, gdy aparat zgłosi gotowość, można rozpocząć pomiar stężeń.

Pomiary stężeń SO₂ w poszczególnych przekrojach pomiarowych umożliwiają kolejne zaworki odcinające (6a), które umieszczono w określonych przekrojach pomiarowych. Pierwszy z nich, znajdujący się przed warstwą adsorbentu, pozwala zmierzyć stężenie adsorbentu w gazach wlotowych. Aby przeanalizować sposób przesuwania się frontu adsorpcji w warstwie, należy wykonać kilka kolejnych serii pomiarowych w regularnych odstępach czasu, np. co 15–20 minut. Po każdej serii pomiarowej trzeba przewietrzyć komory czujników i ponownie ustalić stężenie początkowe SO₂ w oczyszczanym powietrzu.

Obliczenia

Optymalny strumień oczyszczanych w adsorberze gazów wylicza się z prostego wzoru:

$$\dot{V} = Aw_g, \quad (1)$$

gdzie:

A – powierzchnia przekroju adsorbera liczona na pusty przekrój, m²,

w_g – optymalna prędkość przepływu powietrza przez adsorber, m/s; tu przyjmujemy, że $w_g = 0,05$ m/s.

Skuteczność procesu adsorpcji, mierzona w ostatnim przekroju pomiarowym, wynosi:

$$\eta = \frac{c_0 - c}{c_0} \cdot 100\%, \quad (2)$$

gdzie c_0 , c oznaczają odpowiednio stężenie SO₂ w powietrzu na wlocie do adsorbera i w ostatnim przekroju pomiarowym (w gazach opuszczających adsorber) w poszczególnych seriach, g/m³.

Opracowanie wyników pomiarów

W tabeli należy przedstawić dane dotyczące skuteczności procesu adsorpcji w poszczególnych seriach pomiarowych (w zależności od czasu trwania procesu adsorpcji), a na wykresie – profile stężeń SO₂ wzdłuż złoża koksu aktywnego (sposób przesuwania

się frontu adsorpcji) zmieniające się w czasie trwania procesu. Profile te mają pokazywać zależność stosunku stężeń c/c_0 wyliczoną dla każdego przekroju pomiarowego (określonej wysokości złoża adsorbentu) w poszczególnych seriach pomiarowych.

Literatura

- [1] KUROPKA J., *Oczyszczanie gazów odlotowych z zanieczyszczeń gazowych*, Wyd. Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 1988.
- [2] WARYCH J., *Oczyszczanie gazów. Procesy i aparatura*, WNT, Warszawa, 1998.
- [3] KONIECZYŃSKI J., *Oczyszczanie gazów odlotowych*, Wyd. Politechniki Śląskiej, Gliwice, 1993.
- [4] MELOCH H., Instrukcja nr 7 do ćwiczeń laboratoryjnych z przedmiotu oczyszczanie gazów odlotowych pt. *Adsorpcja SO₂ na koksie aktywnym*, Wrocław, 1992.

2.2.3. Porównanie selektywności wybranych adsorbentów w procesie adsorpcji pary wodnej i chloru

Część teoretyczna

Wielkości charakteryzujące adsorbenty [1–3]

Zjawisko adsorpcji, czyli zagęszczania substancji pochłanianej (adsorbentu), zachodzi na powierzchni ciała stałego – adsorbentu. O przydatności adsorbentu do oczyszczania gazów odlotowych powstających w procesach przemysłowych decydują następujące wielkości:

- *Powierzchnia właściwa*, którą definiuje się jako całkowitą powierzchnię (zewnątrzną i wewnętrzną) ziaren odniesioną do ich masy (m^2/g).
- *Zewnętrzna powierzchnia właściwa* jest to geometryczna powierzchnia ziaren adsorbentu odniesiona do ich objętości (m^2/m^3). Jej wielkość, jak również kształt ziaren będą decydować o wielkości oporów przepływu gazu przez złożo.
- *Porowatość zewnętrzna złoża* jest to wolna objętość między ziarnami adsorbentu odniesiona do całkowitej objętości luźno usypanego materiału ziarnistego.
- *Porowatość wewnętrzna* jest definiowana jako stosunek objętości porów adsorbentu do objętości ziaren.

Chłonność adsorbentów, czyli ich zdolność sorpcyjna, zależy przede wszystkim od porowatości wewnętrznej i rozkładu określonej wielkości porów. Adsorbenty przemysłowe, które mogą znaleźć zastosowanie w oczyszczaniu powietrza, powinny charakteryzować się:

- dużą selektywnością, tj. zdolnością adsorpcji określonych substancji gazowych,
- dużą zdolnością adsorpcyjną nawet wtedy, gdy stężenia adsorbentu są małe,
- łatwością regeneracji i zdolnością do wielokrotnej regeneracji,
- odpornością chemiczną, termiczną i mechaniczną.

Charakterystyka typowych adsorbentów stosowanych w ochronie powietrza [1]

Do oczyszczania przemysłowych gazów odlotowych i powietrza najczęściej stosuje się następujące adsorbenty:

- węgle aktywne,
- sorbenty węglowe,
- żele kwasu krzemowego,
- zeolity naturalne i syntetyczne (sita molekularne),
- aktywny tlenek glinu.

Najpowszechniejsze zastosowanie w usuwaniu zanieczyszczeń powietrza w postaci gazów i par mają *węgla aktywne*. Są one otrzymywane podczas obróbki cieplnej rozmaitych surowców organicznych – torfu, węgla kamiennego i brunatnego, drewna i węgla drzewnego, skorup orzechów kokosowych i innych, pestek owoców. Aby zmodyfikować parametry fizykochemiczne węgla, można je poddawać aktywacji przez utlenianie w odpowiedniej atmosferze (CO_2 i H_2O) lub przez obróbkę chemiczną. Uniwersalność zastosowań węgla aktywnych wynika głównie z różnorodnej struktury ich porów – na ich powierzchnię wewnętrzną w równym stopniu wpływa udział mikro- i makroporów. Powierzchnia właściwa odpowiednio spreparowanych węgla może przekraczać $1000 \text{ m}^2/\text{g}$.

Sorbenty węglowe są to węgle aktywne impregnowane odpowiednio dobranymi związkami chemicznymi, np. solami lub tlenkami metali. W przeciwieństwie do węgla aktywnych, na których najczęściej zachodzi zjawisko adsorpcji fizycznej, na sorbentach węglowych często ma miejsce chemisorpcja, tj. adsorpcja połączona z reakcją chemiczną. Sorbenty węglowe są zazwyczaj adsorbentami selektywnymi, bo mogą skutecznie adsorbować tylko określone substancje.

Żele kwasu krzemowego (silikażele) tworzy bezpostaciowa uwodniona krzemionka ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Podczas suszenia hydrożelu kwasu krzemowego zostaje zachowana sieć przestrzenna utworzona ze związanych ze sobą cząsteczek. Żele kwasu krzemowego mają właściwości selektywnego wychwytywania określonych substancji, dlatego są stosowane nie tylko jako adsorbenty, ale też często używa się ich w analizie chemicznej (w metodach chromatograficznych). Jako adsorbenty najczęściej służą do osuszania powietrza. Ich powierzchnia właściwa sięga $300\text{--}700 \text{ m}^2/\text{g}$.

Aktywny tlenek glinu otrzymuje się przez wyprężanie uwodnionego wodorotlenku glinowego. W zależności od warunków obróbki może on tworzyć różnorodne odmia-

ny krystalograficzne. Najszersze zastosowanie znalazła odmiana γ - Al_2O_3 o powierzchni właściwej rzędu 200–400 m^2/g . Tlenek glinu z powodu dużych zdolności adsorpcyjnych, charakterystycznych dla związków chemicznych o właściwościach polarnych, służy często do osuszania powietrza. Stanowi jeden z najlepszych materiałów nośnika katalizatorów na bazie platynowców używanych do dopalania organicznych zanieczyszczeń powietrza.

Zeolity są to glinokrzemiany składające się z tlenków metali alkalicznych i metali ziem alkalicznych. Wyróżniają się ściśle określoną, regularną strukturą porów. Ich ogólny wzór chemiczny można przedstawić następująco:



gdzie:

Me – kation metalu alkalicznego,

n – jego wartościowość.

Zeolity syntetyczne – sita molekularne – mają budowę analogiczną do zeolitów naturalnych. Wymiary otworów, które umożliwiają adsorbatowi dostęp do wnętrza regularnych kapilar, są również ściśle określone i modelowane w granicach $(4-13) \cdot 10^{-10}$ m w zależności od wielkości cząsteczek adsorbentu. Zeolity typu A są odmianami niskokrzemowymi, w których stosunek $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ nie przekracza 2, np.:



W zależności od wielkości porów zeolity typu A mogą znaleźć zastosowanie do usuwania następujących substancji:

3A (o średnicy porów 0,3 nm) – do usuwania wody,

4A (o średnicy porów 0,4 nm) – j.w. oraz CO_2 , NH_3 , CH_3OH , C_2H_4 , C_2H_2 ,

5A (o średnicy porów 0,5 nm) – j.w. oraz węglowodorów i alkoholi zawierających do ok. 20 atomów węgla w łańcuchu, metylo- i etylomerkaptanów, etyloaminy.

Właściwości molekularno-sitowe zeolitów są wykorzystywane do rozdzielania mieszanin związków o zbliżonych właściwościach chemicznych (co utrudnia ich rozdział metodami tradycyjnymi, np. destylacji), lecz różniących się wielkością cząsteczek.

Część doświadczalna

Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest porównanie selektywnych właściwości sit molekularnych i nieselektywnych właściwości węgla aktywnego podczas adsorpcji pary wodnej i chloru z powietrza. Selektywność adsorbentów ocenia się na podstawie skuteczności adsorpcji obu substancji na wytypowanych adsorbentach.

Stanowisko pomiarowe [4]

Schemat stanowiska badawczego przedstawiono na rys. 2.2.4.

Powietrze z hali laboratoryjnej jest nasycające parą wodną w płuczce Zajcewa (1) wypełnionej wodą w ilości ok. 5 cm³. Następnie do wilgotnego powietrza jest dozowany chlor, który tworzy się w reakcji roztworu nadmanganianu potasu z 15% kwasem solnym umieszczonym w ilości ok. 50 cm³ w płuczce (4). Roztwór nadmanganianu potasu z butli (2) podaje się do płuczki (4) za pomocą automatycznego dyspensera (3). Powietrze zawierające chlor jest ponownie dowilżane w następnej płuczce Zajcewa wypełnionej wodą (5). Ostatecznie całkowicie nawilżone powietrze zawierające wolny chlor zostaje skierowane do adsorbera (6). Trójniki na przewodach przed (13) i za (14) adsorberem umożliwiają przejście części powietrza do płuczek pochłaniających (17), w których pobiera się próby chloru z powietrza przed i za adsorberem. Po opuszczeniu adsorbera mieszanina reakcyjna zostaje osuszona w płuczce zawierającej silikażel (7) i przez zawór regulacyjny (9) oraz rotometr (8) jest kierowana do pompy próżniowej (10).

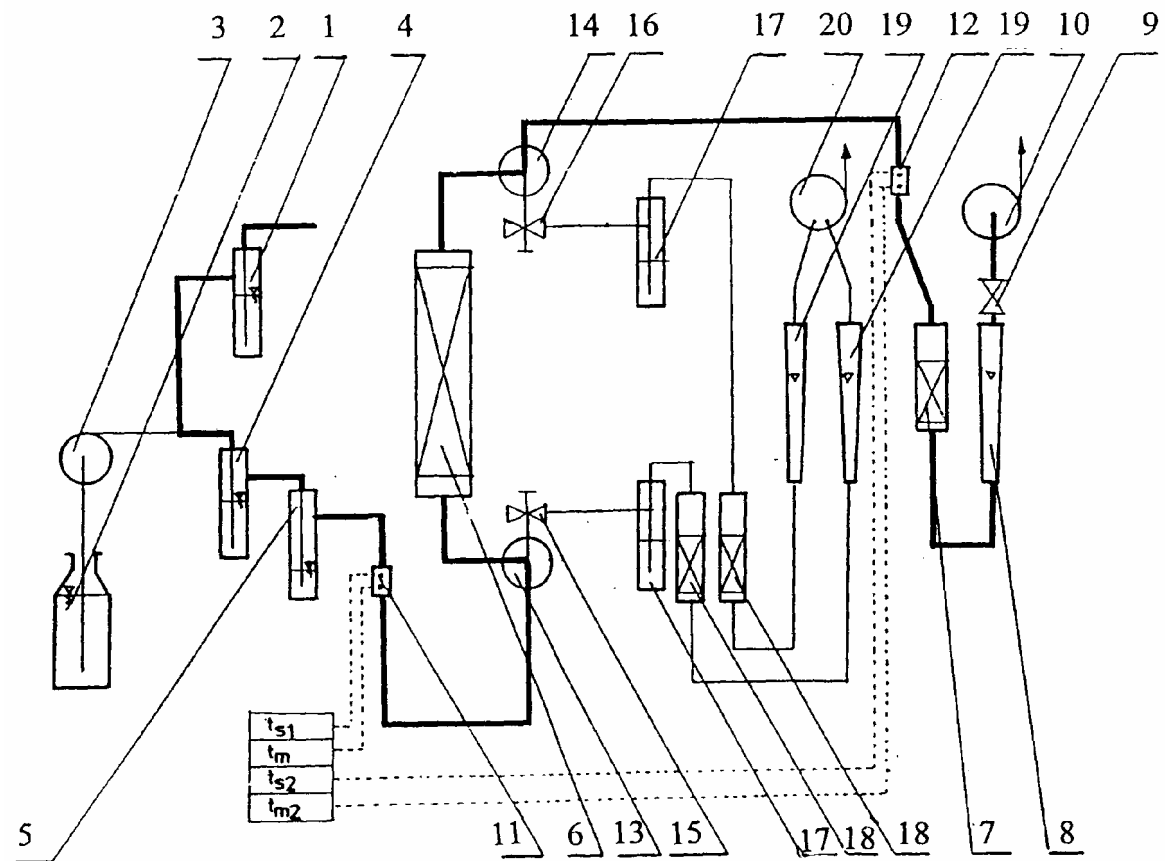
Wilgotność powietrza mierzą dwa czujniki psychrometryczne (11) i (12) przed i za adsorberem. Czujniki temperatury są sprzężone z przetwornikami elektronicznymi, które umożliwiają odczyt nie tylko temperatury, ale i wilgotności względnej φ [%] oraz zawartości wilgoci x [g/kg] w powietrzu przed adsorberem i po osuszeniu na złożu adsorbentu. Stężenie chloru w powietrzu mierzy się metodą aspiracyjną, pobierając próby powietrza do roztworu wodorotlenku sodu umieszczonego w płuczkach (17). Pobór prób jest możliwy, gdyż część powietrza zostaje skierowana do płuczek przez trójniki (13) i (14), umieszczone na głównych przewodach odpowiednio przed i za adsorberem. Następnie powietrze jest osuszane na warstwie silikażelu (18), po czym przechodzi do płuczek. Strumień objętości powietrza pobieranego do płuczek regulują zawory (15) i (16), a mierzą rotometry (19). Przepływ powietrza przez płuczki pochłaniające (17) umożliwia pompa membranowa (20).

Wykonanie ćwiczenia

Niezbędne odczynniki chemiczne

Przed wykonaniem ćwiczenia należy przygotować następujące odczynniki:

- 0,1-molowy roztwór NaOH (roztwór pochłaniający),
- 1-procentowy roztwór KMnO₄,
- 15-procentowy roztwór HCl,
- 1-molowy roztwór H₂SO₄,
- 0,01-molowy roztwór KI,
- 0,01-molowy roztwór Na₂S₂O₃ (roztwór miareczkujący),
- roztwór skrobi.



Rys. 2.2.4. Stanowisko badawcze do porównania selektywnych właściwości wybranych adsorbentów podczas adsorpcji pary wodnej i chloru (opis w tekście)

Opis ćwiczenia

Przed rozpoczęciem pomiarów trzeba nawilżyć otoczenie termometrów mokrych w czujnikach psychrometrycznych ((11) i (12)) umieszczonych w przewodach przed i za adsorberem. Obie płuczki pochłaniające Zajcewa (17) napełnia się roztworem pochłaniającym (wodorotlenek sodu) w ilości $12,5 \text{ cm}^3$. Do płuczki (4), w której się będzie wydzielać chlor, nalewamy około 50 cm^3 roztworu kwasu solnego. Sprawdzamy ilość roztworu nadmanganianu potasu (minimum $0,5 \text{ dm}^3$) w butli (2). Chlor powstaje zgodnie z reakcją:



Płuczki (1) i (5), w których jest nawilżane powietrze, napełniamy wodą (po około 5 cm^3). Po włączeniu pompy próżniowej (10), wymuszającej przepływ powietrza przez układ badawczy, strumień objętości gazów należy za pomocą zaworu (9) ustawić na poziomie $100 \text{ dm}^3/\text{h}$ i kontrolować na rotametrze (8). Włączamy dyspenser (3) dozujący roztwór KMnO_4 do płuczki z kwasem solnym. Gdy do tej płuczki dostanie się pierwsza kropla roztworu nadmanganianu potasu, wówczas zaczyna wydzielać się chlor i od tego momentu należy mierzyć czas adsorpcji (za pomocą stopera). Po ustaleniu się parametrów adsorpcji trzeba ustawić zaworki trójdrożne tak, aby część powietrza z przewodów przed i za adsorberem przepuścić przez płuczki pochłaniające (17). Po włączeniu pompy membranowej (20), wymuszającej przepływ powietrza przez płuczki pochłaniające, za pomocą zaworków (15) i (16) ustawiamy strumień objętości przepływającego przez płuczki powietrza na poziomie $6 \text{ dm}^3/\text{h}$. Natężenie przepływu kontrolujemy na rotametrach (19). Dokładne oznaczenie stężenia chloru metodą miareczkową jest możliwe wtedy, gdy czas poboru prób wynosi 15–20 minut. W tym czasie, co 2–2,5 minuty, należy odczytywać i notować temperaturę na termometrach suchych i mokrych, wilgotność względną φ i zawartość wilgoci x w powietrzu przed i za adsorberem odczytywaną na wyświetlaczach cyfrowych czujników (11) i (12).

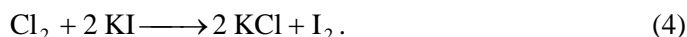
Takie doświadczenie przeprowadza się dla dwóch adsorbentów o tej samej objętości – handlowego węgla aktywnego oraz zeolitu typu 3A umieszczanych w adsorberach.

Oznaczenie stężenia chloru

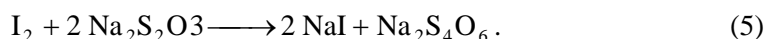
Stężenia chloru w powietrzu oznacza się metodą miareczkową. Do naczynia miareczkowego titrometru należy kolejno wlewać:

- $12,5 \text{ cm}^3$ roztworu pochłaniającego z płuczki (kolejno dla powietrza wlotowego i wylotowego),
- $12,5 \text{ cm}^3$ wody destylowanej do wypłukania płuczki,
- 1 cm^3 roztworu H_2SO_4 w celu zakwaszenia roztworu,
- 25 cm^3 roztworu KI.

Przed miareczkowaniem należy uruchomić mieszadło magnetyczne. Jeżeli w roztworze pochłaniającym znajdował się chlor, to roztwór w naczynku titrometru zabarwi się na żółto; gdy chlor wchodzi w reakcję z bezbarwnym roztworem KI, tworzy się wolny jod zabarwiający roztwór na żółto. Schemat reakcji przedstawiono poniżej:



Po dodaniu wszystkich odczynników nadmiar jodu odmiareczkuje się roztworem tiosiarczanu sodowego zgodnie z reakcją:



Miareczkowanie przeprowadza się za pomocą automatycznej biurety, w której przed rozpoczęciem miareczkowania należy wyzerować poziom roztworu miareczkującego. Roztwór miareczkujący dozuje się automatycznie, korzystając z dwóch przycisków – dozowania zgrubnego (lewy przycisk) i dokładnego (prawy przycisk). Gdy roztwór w naczynku titrometru zabarwi się na słomkowo, wtedy należy dodać do niego kilka kropel wodnego roztworu skrobi, aż nabierze intensywnie granatowego zabarwienia, i kontynuować miareczkowanie do całkowitego odbarwienia roztworu. Po zakończeniu miareczkowania trzeba odczytać ilość zużytego roztworu tiosiarczanu sodu.

Stężenie chloru wylicza się z wzoru:

$$c_{\text{Cl}_2} = 0,3546 \frac{V_1 \cdot V_3}{V_2 \cdot V_4}, \quad (6)$$

gdzie:

c_{Cl_2} – stężenie chloru w powietrzu, mg/m^3 ,

V_1 – objętość $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ zużytego do miareczkowania roztworu, cm^3 ,

V_2 – objętość roztworu pochłaniającego pobranego z płuczki do analizy, cm^3 ,

V_3 – całkowita objętość roztworu pochłaniającego w płuczce, cm^3 ,

V_4 – objętość próbki powietrza przepuszczonego przez płuczkę pochłaniającą, m^3 .

Współczynnik 0,3546 otrzymano po przeliczeniu masy chloru (mg), która odpowiada 1 cm^3 0,01-molowego roztworu tiosiarczanu sodu.

Oznaczenie stężenia pary wodnej

Stężenie pary wodnej w powietrzu wyznacza się metodą pośrednią, dokonując psychrometrycznego pomiaru temperatury termometru mokrego i suchego powietrza i na tej podstawie oblicza się jej stężenie z wzoru:

$$c_{\text{H}_2\text{O}} = 0,622 \frac{p'' - \left(65 + \frac{6,75}{w}\right) \Delta t \cdot p \cdot 10^{-5}}{p - \left[p'' + \left(65 + \frac{6,75}{w}\right) \Delta t \cdot p \cdot 10^{-5} \right]} \cdot \frac{M}{22,4} \cdot \frac{273}{273 + t}, \quad (7)$$

gdzie:

$c_{\text{H}_2\text{O}}$ – stężenie pary wodnej w powietrzu, g/dm^3 ,

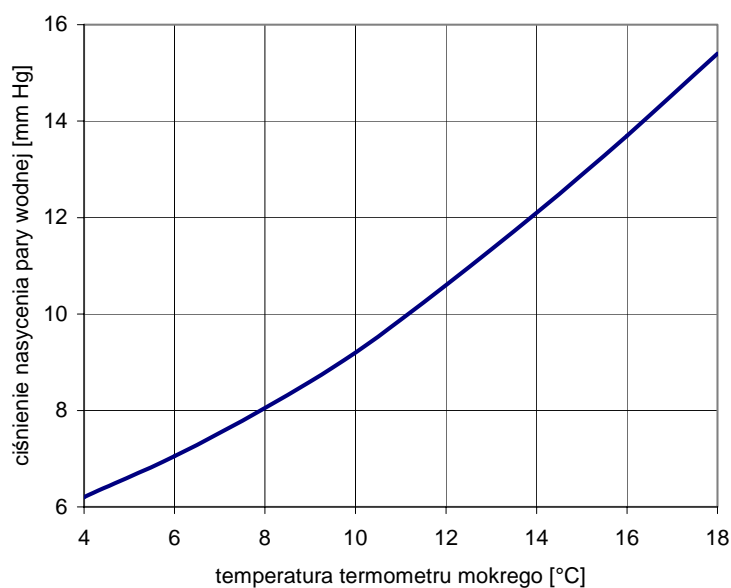
p'' – ciśnienie nasycenia pary wodnej dla temperatury odczytanej na termometrze mokrym i wyznaczone według krzywej kalibracji (rys. 2.2.5), mm Hg,

p – ciśnienie barometryczne, mm Hg,

w – prędkość przepływu powietrza wokół czujników temperatury w przewodach, $w = 2,5 \text{ m/s}$,

t – temperatura powietrza (termometru suchego), $^{\circ}\text{C}$,

M – masa cząsteczkowa powietrza, g/mol .



Rys. 2.2.5. Ciśnienie nasycenia pary wodnej w zależności od temperatury termometru mokrego (temperatury powietrza całkowicie nasyconego parą wodną)

Wyliczone stężenia pary wodnej należy porównać z wielkościami x (zawartość wilgoci) odczytanymi na wyświetlaczach czujników.

Forma przedstawienia wyników

Skuteczność adsorpcji pary wodnej i chloru na każdym z adsorbentów wylicza się z wzoru:

$$\eta = \frac{c_0 - c}{c_0} \cdot 100\% , \quad (8)$$

gdzie c_0 i c są stężeniami analizowanej substancji odpowiednio w powietrzu przed i za adsorberem, g/m^3 .

Wyniki skuteczności adsorpcji obu substancji na każdym z adsorbentów należy zestawić w tabelach i wykazać, który z adsorbentów jest selektywny i w odniesieniu do jakiego związku.

Przeanalizować proces osuszania powietrza na wykresie $i-x$ [5].

Literatura

- [1] KUROPKA J., *Oczyszczanie gazów odlotowych z zanieczyszczeń gazowych*, Wyd. Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 1988.
- [2] WARYCH J., *Oczyszczanie gazów, procesy i aparatura*, WNT, Warszawa, 1998.
- [3] KONIECZYŃSKI J., *Oczyszczanie gazów odlotowych*, Wyd. Politechniki Śląskiej, Gliwice, 1993.
- [4] MELOCH H., KNOP F., Instrukcja nr 8 do ćwiczeń laboratoryjnych z przedmiotu oczyszczanie gazów odlotowych pt. *Porównanie adsorpcji na węglu aktywnym z selektywną adsorpcją na sicie molekularnym*, Wrocław, 1992.
- [5] HÄUSSLER W., *Zastosowanie wykresu $i-x$ w inżynierii sanitarnej*, Arkady, Warszawa, 1970.

2.3. Procesy katalityczne

2.3.1. Katalityczna redukcja tlenków azotu

Część teoretyczna

Przepisy wykonawcze ustawy o ochronie środowiska wymagają ograniczenia ilości tlenków azotu powstających w procesie spalania. Ze względu na mechanizm powstawania tlenki azotu tworzące się podczas spalania paliw można podzielić na [1]:

Tlenki termiczne, które powstają w wyniku połączenia azotu zawartego w powietrzu spalania z tlenem. Ich ilość zależy głównie od temperatury w płomieniu oraz – w mniejszym stopniu – od stężenia tlenu w strefie spalania.

Tlenki paliwowe, które powstają podczas reakcji azotu związanego chemicznie z paliwem z tlenem. Ich ilość zależy od zawartości azotu w paliwie oraz stężenia tlenu w płomieniu. W mniejszym stopniu na efektywność ich powstawania wpływa temperatura w płomieniu.

Tlenki natychmiastowe, które powstają jedynie w początkowej strefie płomieni węglowodorowych w wyniku działania rodników CH_3 na azot z powietrza.

Jeśli porównać udział różnych gałęzi przemysłu w emisji tlenków azotu w Polsce, to okaże się, że energetyka stanowi główne i najpoważniejsze źródło tych zanieczyszczeń [2]. Znaczny udział w tej emisji ma również ciepłownictwo i transport.

Dopuszczalne emisje tlenków azotu powstających podczas spalania paliw energetycznych określa rozporządzenie Ministra Ochrony Środowiska, Zasobów Naturalnych i Leśnictwa w sprawie wprowadzania do powietrza substancji zanieczyszczających z procesów technologicznych i operacji technicznych (Dz. U. nr 121, poz. 793 z 8 września 1998 r.).

Aktualny stan techniki

Ograniczenie ilości tlenków azotu wytwarzanych podczas spalania wymaga konsekwentnego stosowania pierwotnych i wtórnych metod oczyszczania spalin [3–7].

Metody pierwotne

Pierwotne metody odazotowania spalin polegają na [4]:

1. Zmodyfikowaniu procesu spalania dzięki modernizacji układu paleniskowego, co umożliwia

- a) niestechiometryczne spalanie,
- b) recyrkulację spalin,
- c) doprowadzenie wody lub pary,
- d) doprowadzenie do komory spalania dodatkowego paliwa węglowodorowego,
- e) selektywną redukcję niekatalityczną (SNCR).

2. Zmodyfikowaniu konstrukcji kotłów (uwzględnia się wtedy m.in. rodzaj paleniska, obciążenie cieplne komory, rodzaj i rozmieszczenie palników, kąt nachylenia palników, zmiany obciążenia palników itp.).

3. Stosowaniu palników o specjalnej konstrukcji (palników niskoemisyjnych, palników ze stopniowaniem paliwa, palników z recyrkulacją gazów itp.).

4. Wprowadzeniu kotłów z cyrkulacyjnym paleniskiem fluidalnym.

Zastosowanie omówionych metod pierwotnych, które pozwalają zmniejszyć ilości powstających tlenków azotu w kotłach energetycznych, nie jest możliwe w jednakowym

stopniu i we wszystkich przypadkach. Stopień redukcji tlenków azotu osiągnąć dzięki stosowaniu niektórych metod pierwotnych przedstawiono w tabeli 2.3.1. Dobre rezultaty daje również jednoczesna modyfikacja i instalacji, i parametrów procesu spalania.

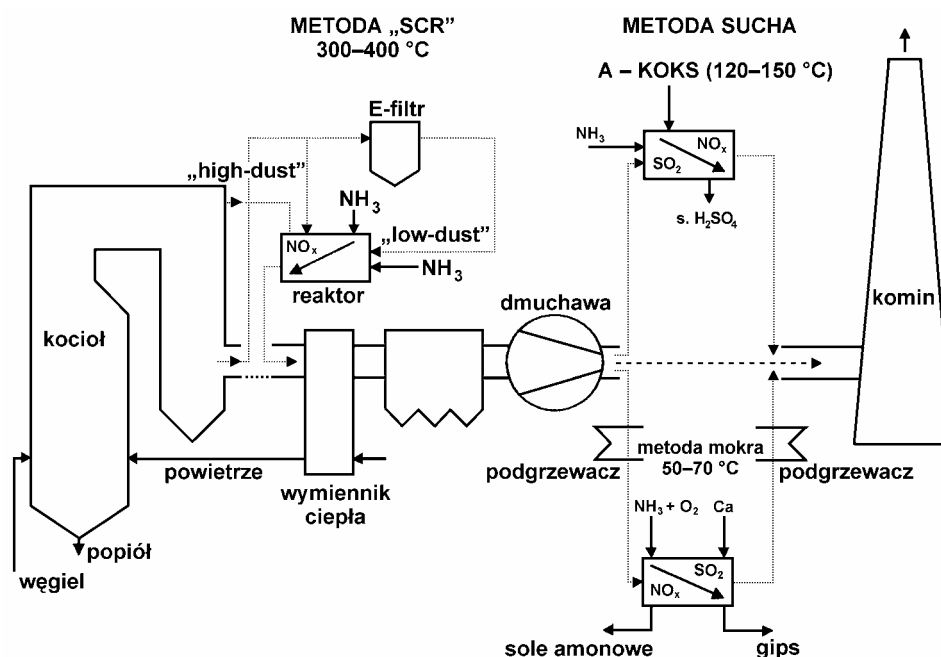
Tabela 2.3.1. Stopień odazotowania spalin wskutek zastosowania różnych metod pierwotnych

Wyszczególnienie	Stopień odazotowania			
	Gaz	Olej lekki	Olej ciężki	Węgiel
Recyrkulacja spalin	20–70	20–60	10–35	5–10
Palniki niskoemisyjne	20–40	20–40	10–30	10–60
Stopniowanie powietrza	10–30	10–40	10–40	10–50
Obniżanie temperatury	10–60	10–60	10–30	–
Gaz redukcyjny	30–50	30–50	30–50	30–50

Metody wtórne

Wtórne metody odazotowania spalin polegają na [3]:

1. Zastosowaniu selektywnej redukcji katalitycznej (SCR), w której używa się amoniaku jako gazu redukcyjnego w obecności katalizatora. Tlenki azotu ulegają redukcji do azotu i wody, a więc obojętnych składników atmosfery.



Rys. 2.3.1. Warianty oczyszczania gazów spalinowych z dwutlenku siarki i tlenków azotu

Oferowane są następujące rozwiązania, które zrealizowano w skali przemysłowej:

- układ dostosowany do oczyszczania spalin o dużym stopniu zapylenia (*high dust*),
- układ dostosowany do oczyszczania spalin o małym stopniu zapylenia (*low dust*),
- układ dostosowany do oczyszczania czystych spalin (*Reingas*).

2. Zastosowaniu metod jednoczesnego usuwania dwutlenku siarki i tlenków azotu. Metody te można ogólnie podzielić na metody mokre (proces oczyszczania w układzie ciecz–gaz) oraz metody suche (proces usuwania toksycznych składników spalin w układzie ciało stałe–gaz).

Do najczęściej stosowanych *metod mokrych* należą procesy utleniająco-absorpcyjno-redukcyjne, utleniająco-absorpcyjne, absorpcyjno-redukcyjne i absorpcyjno-utleniające.

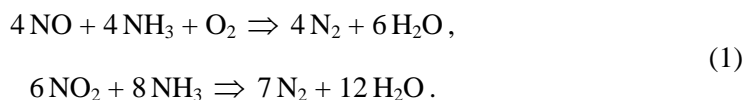
Z *metod suchych* natomiast szerokie zastosowanie znalazły procesy sorpcyjno-katalityczne, jednoczesnej katalizy i oddziaływania zewnętrznymi czynnikami jonizującymi.

Przykładowe warianty procesu oczyszczania spalin z dwutlenku siarki i tlenków azotu przedstawiono na rys. 2.3.1.

Metoda selektywnej redukcji katalitycznej (SCR) tlenków azotu

Metoda selektywnej redukcji katalitycznej (SCR) tlenków azotu ze spalin polega na użyciu amoniaku jako gazu redukcyjnego w obecności katalizatora [3, 6, 7].

Tlenki azotu ulegają przemianie na azot i wodę według następujących reakcji:



Wydajność przemiany tlenków azotu w obojętne składniki atmosfery zależy od temperatury procesu, rodzaju katalizatora, stosunku molowego amoniak/tlenki azotu oraz od strumienia objętościowego gazu przepływającego przez warstwę katalizatora (tzw. obciążenia katalizatora [h^{-1}]).

Proces, w zależności od aktywności zastosowanego katalizatora, przebiega w temperaturze gazów od 423 do 673 K. W zakresie tych temperatur amoniak jest skutecznym reduktorem, zapewniającym przebieg reakcji w obecności tlenu. Stwierdzono, że tlen zawarty w spalinach nawet przyspiesza proces [7]. Amoniak jako środek redukujący ma tę zaletę, że w niewielkim stopniu (od około 20 do 30 stopni) podnosi temperaturę złoża katalizatora.

Skuteczność procesu SCR tlenków azotu zależy przede wszystkim od aktywności katalizatora. W technikach oczyszczania gazów stosuje się katalizatory ziarniste, metaliczne i monolityczne [3, 7].

Redukcja tlenków azotu amoniakiem przebiega selektywnie zarówno w obecności metali szlachetnych (Pt, Pd, Rh), jak i tlenków metali przejściowych (V_2O_5 , TiO_2 , MoO_3), przy czym te ostatnie są mniej podatne na zatrucia [6].

Katalizatory stosowane w metodzie SCR tlenków azotu są oferowane w formie granuliek, pastylek lub pierścieni oraz płaskich i falistych płyt montowanych w kasety i bloki [3]. W ostatnich latach dużym powodzeniem cieszą się katalizatory z zeolitów [7].

Mimo że w wielu krajach europejskich stosuje się metodę SCR na skalę przemysłową, ciągle są prowadzone prace doświadczalne, które zmierzają do rozpoznania optymalnych warunków eksploatacyjnych i do określenia przydatności różnych rodzajów katalizatorów o różnym nośniku i kształcie do unieszkodliwiania tlenków azotu w gazach emitowanych z różnych źródeł [7].

Część doświadczalna

Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest doświadczalne określenie wpływu podstawowych parametrów, takich jak: stężenie tlenków azotu w gazie, stosunek molowy amoniak/tlenki azotu, temperatura procesu i rodzaj katalizatora, na sprawność oczyszczania gazów z tlenków azotu.

Opis aparatury

Schemat instalacji doświadczalnej przedstawiono na rys. 2.3.2. Instalacja ta składa się z trzech podstawowych węzłów:

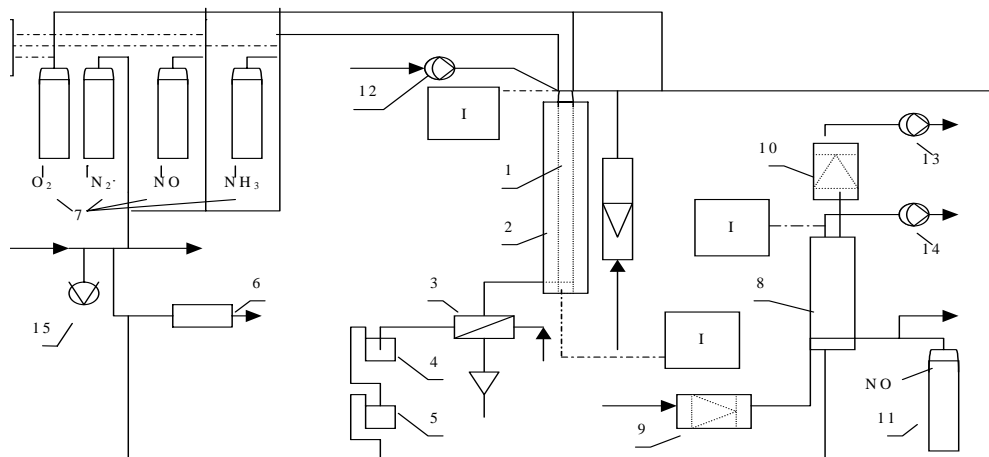
- przygotowania mieszaniny gazowej i dozowania amoniaku (7),
- reaktora do katalitycznej redukcji tlenków azotu (1),
- urządzeń do analizy tlenków azotu (8) i amoniaku (4).

Cała instalacja współpracuje z systemem komputerowym, który na bieżąco przekazuje z poszczególnych węzłów dane o natężeniu przepływu składników mieszaniny gazowej, składzie gazu, stosunku molowym amoniak/tlenki azotu, temperaturze, w jakiej przebiega proces na wejściu i wyjściu z reaktora, oraz dane o sprawności redukcji tlenków azotu amoniakiem.

Regulację natężenia przepływu gazu prowadzi się w następujących zakresach przepływu: 0–0,6 dm³/h dla NO, 0–0,6 dm³/h dla O₂ i 0–300 dm³/h dla N₂.

Tlenki azotu redukuje się amoniakiem w reaktorze (1) z katalizatorem. Reaktor ten jest rurą metalową o średnicy wewnętrznej 0,027 m i wysokości 0,9 m umieszczoną w piecu elektrycznym. Aby regulować temperaturę procesu, w reaktorze zainstalowano termopary (Pt100), które połączono z mikroprocesorem firmy RKC Instrument. Analizę tlenków azotu przed i po redukcji katalitycznej prowadzi się w analizatorze

NO/NO_x (8), zawartość amoniaku natomiast w gazie, który opuścił reaktor, określa w płuczkach absorpcyjnych (4), wypełnionych roztworem kwasu fosforowego. Roztwór ten analizuje się elektrodą jonoselektywną na jonometrze mikrokomputerowym.



Rys. 2.3.2. Schemat instalacji doświadczalnej:

1 – reaktor, 2 – piec elektryczny, 3 – chłodnica, 4 – płuczka absorpcyjna, 5 – zbiornik pośredni, 6 – gaz odlotowy po SCR, 7 – butle ze składnikami mieszaniny gazowej, 8 – analizator gazu, 9 – suszarka, 10 – filtr, 11 – gaz wzorcowy, 12, 13 – pompy dozujące, 14, 15 – pompy próżniowe, I – system komputerowy

Warunki doświadczeń

Ćwiczenie należy prowadzić dla następujących parametrów:

a) parametry stałe

- objętościowy strumień gazu $\dot{V}_g = 0,15 \text{ m}^3/\text{h}$,
- obciążenie katalizatora $SV = 15000 \text{ h}^{-1}$; $AV = 25 \text{ m/h}$,
- skład gazu $N_2 = 95\% \text{ obj.}$, $O_2 = 5\% \text{ obj.}$, $NO_{xp} = NO = 400 \text{ ppm}$;

b) parametry zmienne

- stosunek molowy NH_3/NO_x od 0,2 do 1,4,
- zakres temperatury procesu od 100 do 360 °C.

Sposób przedstawienia wyników

Wyniki pomiarów należy przedstawić w postaci następujących wykresów:

a) zależności sprawności redukcji tlenków azotu od temperatury, w jakiej przebiega proces na ziarnistym katalizatorze, przy stałym stosunku molowym NH_3/NO_x ,

- b) zależności sprawności redukcji tlenków azotu od stosunku molowego NH_3/NO_x na ziarnistym katalizatorze dla ustalonej temperatury,
- c) zależności sprawności redukcji tlenków azotu od temperatury, w jakiej zachodzi proces na metalicznym katalizatorze, przy stałym stosunku molowym NH_3/NO_x ,
- d) zależności sprawności redukcji tlenków azotu od stosunku molowego NH_3/NO_x na metalicznym katalizatorze dla ustalonej temperatury,
- e) zależności sprawności redukcji tlenków azotu od stosunku molowego NH_3/NO_x dla różnych katalizatorów i ustalonych temperatur.

Sprawozdanie powinno zawierać:

- a) schemat blokowy instalacji badawczej,
- b) opis metod wykonywanych pomiarów,
- c) wyniki badań w formie wykresów,
- d) interpretację wyników badań i wnioski.

Literatura

- [1] SCHULZ W., KREMER H., *Bildung von Stickstoffoxiden bei der Kohlenstaubverbrennung*, Brennstoff, Wärme, Kraft, 1985, nr 1–2 (37), s. 29–35.
- [2] Materiały i opracowania statystyczne GUS *Ochrona Środowiska*, Warszawa, 1998.
- [3] KUROPKA J., *Oczyszczanie gazów odlotowych z zanieczyszczeń gazowych. Urządzenia i technologie*, Wyd. Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 1991.
- [4] KUROPKA J., *Możliwości ograniczenia emisji tlenków azotu z procesów spalania paliw*, Ochrona Środowiska 1992, nr 1 (45), s. 9–12.
- [5] KUROPKA J., *Redukcja tlenków azotu ze spalin*, Ochrona Powietrza i Problemy Odpadów, 1999, 1, s. 9–13.
- [6] BOSCH H., JANSEN P., *Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides. A Review on the Fundamentals and Technology*, Catalysis Today, 1988, 2 (4), s. 369–521.
- [7] KUROPKA J., *Badania selektywnej redukcji katalizacyjnej tlenków azotu*, Raporty Instytutu Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej, 1992, nr SPR-3.

2.3.2. Katalityczne utlenianie dwutlenku siarki

Część teoretyczna

Katalityczne utlenianie dwutlenku siarki znajduje zastosowanie w technologiach oczyszczania gazów odlotowych, które umożliwiają jednoczesne usuwanie tlenków azotu i tlenków siarki. W szczególności dotyczy to metody DENOSOX [1] oraz produkcji kwasu siarkowego metodą kontaktową [2].

Równowaga reakcji utleniania dwutlenku siarki

Reakcja utleniania dwutlenku siarki do trójtlenku siarki przebiega według następującej reakcji:



Zgodnie z prawem działania mas równowagę reakcji utleniania dwutlenku siarki określa równanie:

$$K_p = \frac{p_{\text{SO}_3}}{p_{\text{SO}_2} \sqrt{p_{\text{O}_2}}}, \quad (2)$$

gdzie:

p_{SO_2} , p_{SO_3} , p_{O_2} – ciśnienie cząstkowe dwutlenku siarki, trójtlenku siarki i tlenu w warunkach równowagi, atm,

K_p – stała równowagi.

Zależność stałej równowagi K_p od temperatury w zakresie temperatur od 390 do 700 °C opisuje równanie:

$$\lg K_p = \frac{4905}{T} - 4,645, \quad (3)$$

gdzie T jest temperaturą procesu w K. Wartości stałych równowagi obliczonych według tego równania przedstawiono w tabeli 2.3.2 [2].

Tabela 2.3.2. Stałe równowagi reakcji utleniania dwutlenku siarki

$t, ^\circ\text{C}$	K_p	$t, ^\circ\text{C}$	K_p	$t, ^\circ\text{C}$	K_p	$t, ^\circ\text{C}$	K_p
390	571,9	450	137,4	510	41,3	570	14,80
400	442,9	460	110,8	520	34,4	580	12,70
410	345,5	470	90,0	530	28,8	590	10,90
420	271,5	480	73,5	540	24,3	600	9,38
430	214,9	490	60,3	550	20,5	610	8,11
440	171,3	500	49,8	560	17,4	620	7,03

Stopień przemiany w stanie równowagi

Stopniem przemiany α dwutlenku siarki nazywamy stosunek ciśnienia cząstkowego (parcjalnego) trójtlenku siarki w przereagowanej mieszaninie gazowej do sumy ciśnień cząstkowych (parcjalnych) trójtlenku siarki i dwutlenku siarki.

Wartość maksymalną stopnia przemiany dla zadanych warunków procesowych osiąga się w stanie równowagi i nazywa *równowagowym stopniem przemiany* α_p .

Równowagowy stopień przemiany α_p dwutlenku siarki w trójtlenek siarki w reakcji (1) wyraża równanie [2]:

$$\alpha_p = \frac{p_{\text{SO}_3}}{p_{\text{SO}_2} + p_{\text{SO}_3}} = \frac{K_p}{K_p + \sqrt{\frac{100 - 0,5\alpha_p}{P(b - 0,5a\alpha_p)}}}, \quad (4)$$

gdzie:

p_{SO_2} , p_{SO_3} – ciśnienia cząstkowe dwutlenku siarki i trójtlenku siarki w warunkach równowagi, atm,

a – stężenie początkowe dwutlenku siarki w gazie, % obj.,

b – stężenie początkowe tlenu w gazie, % obj.,

P – ciśnienie całkowite, atm,

K_p – stała równowagi, atm^{-0,5}.

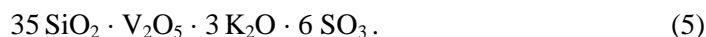
Katalizatory utleniania dwutlenku siarki

Wydajność reakcji utleniania dwutlenku siarki zależy od temperatury, rodzaju katalizatora i jego obciążenia, czyli od stosunku strumienia mieszaniny gazowej do objętości katalizatora.

Energia aktywacji jednorodnego utleniania dwutlenku siarki wynosi ponad 200 kJ/mol i jeśli nie zastosujemy katalizatora, to reakcja dwutlenku siarki z tlenem nie będzie przebiegać z dostateczną szybkością. W obecności katalizatorów reakcja biegnie poprzez aktywne kompleksy i ma niższą energię aktywacji.

Reakcję utleniania dwutlenku siarki katalizują liczne substancje, ale większość z nich przyspiesza tę reakcję tylko w wysokich temperaturach, w których nie można osiągnąć wysokich stopni przemiany, bo w tych warunkach równowaga reakcji zostaje przesunięta w kierunku dysocjacji trójtlenku siarki [2].

Zastosowanie przemysłowe znalazły tylko katalizatory platynowe, wanadowe oraz tlenki żelaza. Obecnie do utleniania dwutlenku siarki stosuje się prawie wyłącznie katalizatory wanadowe. Związkiem czynnym w przemysłowych katalizatorach wanadowych są sulfowanadziany metali alkalicznych osadzone na powierzchni dwutlenku krzemu o przykładowym składzie:



Kinetyka utleniania dwutlenku siarki na katalizatorach i czas kontaktu gazu z katalizatorem

Mechanizm katalitycznego utleniania dwutlenku siarki do trójtlenku siarki i związana z nim postać równania kinetycznego są uzależnione od rodzaju katalizato-

ra. W przypadku katalizatorów platynowych szybkość reakcji utleniania opisuje równanie:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = k \frac{\alpha_p - \alpha}{a\alpha}, \quad (6)$$

a czas niezbędny do osiągnięcia żadanego stopnia przemiany wynosi

$$\tau = \frac{a\alpha_p}{k} \ln \frac{1+y}{1-y} - 2y, \quad (7)$$

gdzie $y = \alpha/\alpha_p$.

Szybkość reakcji utleniania dwutlenku siarki na katalizatorach wanadowych najdokładniej określa równanie:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = \frac{k}{a} f(\alpha), \quad (8)$$

$$f(\alpha) = \frac{b - 0,5a\alpha}{1 - 0,5a\alpha} \frac{1 - \alpha}{1 - A\alpha} \left(1 - \frac{\alpha^2}{K_p^2 (1 - \alpha)^2} \frac{1 - 0,5a\alpha}{b - 0,5a\alpha} \right), \quad (9)$$

gdzie:

k – stała szybkości reakcji, $s^{-1}atm^{-1}$,

a – początkowe stężenie dwutlenku siarki, % obj.,

b – początkowe stężenie tlenu, % ob.,

K_p – stała równowagi, $atm^{-0,5}$,

A – stała zależna od rodzaju katalizatora ($A = 0,2$),

α – aktualny stopień przemiany,

$1 - 0,5a\alpha$ – uwzględnia zwiększenie stężenia dwutlenku siarki wskutek zmniejszenia objętości mieszaniny gazowej w wyniku reakcji.

Stałą szybkości reakcji k [$s^{-1}atm^{-1}$] dla temperatur $t < 470$ °C można opisać równaniem [2]:

$$\lg k = 19,5427 - 14392,45/T, \quad (10)$$

gdzie T oznacza temperaturę procesu, K.

Całka w równaniu (8), określająca czas niezbędny do osiągnięcia żadanego stopnia przemiany

$$\tau = \frac{a}{k} \int_0^{\alpha_p} \frac{d\alpha}{f(\alpha)}, \quad (11)$$

jest obliczana graficznie lub numerycznie w przedziale od 0 do α_p .

Znając wyliczony w ten sposób czas kontaktu gazu z katalizatorem oraz rzeczywiste objętościowe natężenie przepływu gazu, a więc i prędkość gazu w złożu katalizatora, można określić wysokość złoża katalizatora konieczną do osiągnięcia zakładanego stopnia przereagowania dwutlenku siarki do trójtlenku siarki. Wynosi ona

$$H = \tau w_g. \quad (12)$$

Opór hydrauliczny warstwy katalizatora

Spadek ciśnienia podczas przepływu gazu przez nieruchome złożo ciała stałego (katalizatora) można wyrazić równaniem Leva'ego [1]:

$$\Delta p = \lambda \frac{H}{d_z} \frac{\rho_g w_g^2}{2} f(\varepsilon, \varphi), \quad (13)$$

w którym

$$f(\varepsilon, \varphi) = \frac{(1 - \varepsilon)^{3-n}}{\varepsilon^3} \varphi^{3-n}, \quad (14)$$

gdzie:

$f(\varepsilon, \varphi)$ – funkcja uwzględniająca wpływ porowatości złoża i kształtu ziarna na spadek ciśnienia,

H – wysokość złoża katalizatora, m,

d_z – średnica ziarna katalizatora, m,

w_g – prędkość gazu, m/s,

ρ_g – gęstość gazu, kg/m^3 ,

λ – współczynnik oporu zależny od wartości liczby Reynoldsa (Re),

n – stała zależna od wartości liczby Reynoldsa (Re); dla ruchu laminarnego $n = 1$, dla ruchu burzliwego $n = 2$, dla zakresu przejściowego $n = f(Re)$.

Przykładowe obliczenia spadku ciśnienia na nieruchomym złożu ciała stałego (katalizatora, adsorbentu) zostały przedstawione w [3].

Część doświadczalna

Cel ćwiczenia

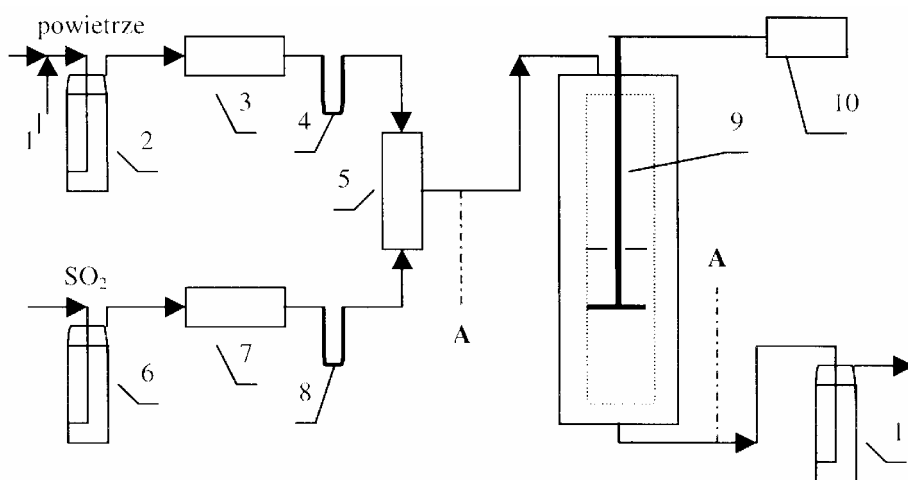
Celem ćwiczenia jest doświadczalne określenie stopnia przemiany dwutlenku siarki w trójtlenek siarki w różnych temperaturach, obliczenie wartości stałych szybkości reakcji, czasu kontaktu gazu z katalizatorem, wysokości złoża katalizato-

ra niezbędnej do osiągnięcia założonego stopnia przereagowania dwutlenku siarki do trójtlenku siarki oraz obliczenie wartości oporów hydraulicznych na złożu katalizatora.

Opis aparatury

Schemat aparatury doświadczalnej do katalitycznego utleniania dwutlenku siarki przedstawiono na rys. 2.3.3. Instalacja ta składa się z trzech podstawowych węzłów:

- przygotowania mieszaniny gazowej dwutlenek siarki–powietrze,
- reaktora z katalizatorem podłączonego do układu przepływowego,
- zestawu do pomiaru stężenia dwutlenku siarki.



Rys. 2.3.3. Schemat instalacji doświadczalnej:

1 – bocznikowanie powietrza, 2, 6 – płuczka z silikażelem, 3, 7 – filtr, 4, 8 – przepływomierz, 5 – mieszalnik gazów, 9 – reaktor z katalizatorem, 10 – termoregulator, 11 – płuczka z NaOH

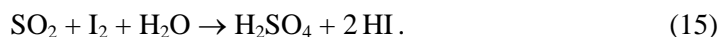
Mieszaninę gazową otrzymuje się przez zmieszanie w odpowiednim stosunku powietrza z dwutlenkiem siarki. Powietrze, którego ilość reguluje się za pomocą boczki (1) i podaje się przez kompresor, jest osuszane w płuczce z silikażelem (2), a następnie przepływa przez filtr (3) i przepływomierz (4) do mieszalnika gazów (5). Dwutlenek siarki jest pobierany z butli, osuszany w płuczce z silikażelem (6) i podawany do mieszalnika gazów (5) przez filtr (7) i przepływomierz (8). Przepływ dwutlenku siarki reguluje się zaworem redukcyjnym. Mieszanina gazowa przepływa przez reaktor z katalizatorem (9), gdzie dwutlenek siarki zostaje utleniony. Reaktor jest piecem kontaktowym wykonanym z rury porcelanowej umieszczonej w elektrycznym piecu oporowym. Stałą temperaturę reakcji utrzymuje się za pomocą termoregulatora

(10) współdziałającego z przystawką sprzężenia zwrotnego i termoelementem. Katalizator wanadowy, zmieszany z podwójną ilością topionego kwarcu, znajduje się w przestrzeni między ścianą rury a osłoną termoelementu. Układ taki pozwala utrzymać stałą temperaturę reakcji (w granicach ± 5 °C) w całej wysokości warstwy katalizatora. Gazy po reakcji są odprowadzane do wyciągu przez płuczkę z wodorotlenkiem sodowym (11).

W punktach (A) pobiera się gaz wlotowy i wylotowy z reaktora, a następnie analizuje się w nim stężenie dwutlenku siarki.

Oznaczenie stężenia dwutlenku siarki

Oznaczenie stężenia dwutlenku siarki w gazie wlotowym i wylotowym z reaktora opiera się na reakcji



Wykonanie oznaczenia jest następujące. Płuczkę z określoną objętością mianowanego roztworu jodu (0,05 mol) rozcieńczonego wodą destylowaną do połowy objętości płuczki łączy się z miejscem poboru gazu (A) i aspiratorem. Po otwarciu kranu aspiratora woda wypływa do cylindra miarowego, zasysając gaz do płuczki, w której zachodzi reakcja (15). Z chwilą odbarwienia się roztworu zamyka się kran odpływowy i odczytuje objętość wody V_c , która wyciekła do cylindra. Objętość ta jest równa objętości gazów reakcyjnych pomniejszonej o objętość przereagowanego z jodem dwutlenku siarki i pochłoniętego trójtlenku siarki (w przypadku gazów wylotowych) w warunkach pomiaru.

Objętość ta w przeliczeniu na warunki normalne wyniesie

$$V_1 = \frac{(p - p_1) 273}{1013 (273 + t)} \cdot V_c, \quad (16)$$

gdzie:

p – ciśnienie atmosferyczne, Pa,

p_1 – ciśnienie nasycenia pary wodnej w temperaturze otoczenia t , Pa.

Ponieważ objętość molowa gazowego SO_2 wynosi $22,4 \text{ dm}^3/\text{mol}$, więc jego objętość pochłonięta przez $V_c \text{ cm}^3$ roztworu $0,05 \text{ mol I}_2$ będzie równa $V_2 = 1,12 V_c$, a procentowe stężenie dwutlenku siarki w gazie wyniesie

$$a = \frac{100V_2}{V_1 + V_2}. \quad (17)$$

Warunki doświadczeń

Ćwiczenie należy prowadzić dla następujących parametrów:

a) parametry stałe

- objętościowy strumień gazu $20\text{--}60 \text{ dm}^3/\text{h}$,
- objętość katalizatora $10\text{--}30 \text{ cm}^3$,
- stężenie początkowe dwutlenku siarki $\text{SO}_{2(p)} = 6\text{--}12\% \text{ obj.}$,

b) parametry zmienne

- zakres temperatury procesu $400\text{--}500 \text{ }^\circ\text{C}$.

Ćwiczenie rozpoczyna się od włączenia ogrzewania pieca kontaktowego i ustawienia termoregulatora na zadaną temperaturę. Następnie przepuszcza się powietrze przez reaktor z założoną prędkością. Gdy piec osiągnie żadaną temperaturę, należy włączyć dopływ dwutlenku siarki i po około 15 minutach oznaczyć zawartość dwutlenku siarki w gazie wlotowym i wylotowym z reaktora.

Po każdorazowej zmianie nastawienia temperatury reakcji na termoregulatorze trzeba odczekać około 25 minut, aby się ona ustaliła, po czym wykonać analizę gazów. Gdy seria pomiarów dla zadanych przez prowadzącego zmiennych parametrów procesu zostanie zakończona, należy zamknąć dopływ dwutlenku siarki i wyłączyć ogrzewanie pieca kontaktowego, a po 20 minutach zamknąć również dopływ powietrza.

Sposób przedstawienia wyników

Wyniki eksperymentów należy zestawić w tabeli. Sprawozdanie powinno ponadto zawierać:

- a) obliczenie stopnia przemiany dwutlenku siarki,
- b) obliczenie stałej szybkości reakcji,
- c) obliczenie czasu kontaktu,
- d) obliczenie wysokości złoża katalizatora dla założonego stopnia przemiany,
- e) obliczenie spadku ciśnień na złożu katalizatora.

Literatura

- [1] KUROPKA J., *Oczyszczanie gazów odlotowych z zanieczyszczeń gazowych. Urządzenia i technologie*, Wyd. Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 1991.
- [2] MALIN K.M. (red.), *Kwas siarkowy. Poradnik inżyniera i technika*, WNT, Warszawa, 1975.
- [3] KUROPKA J., *Oczyszczanie gazów odlotowych z zanieczyszczeń gazowych. Obliczenia, tabele, materiały pomocnicze*, Wyd. Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1989 (wyd. I), 1996 (wyd. II).

2.3.3. Katalityczne utlenianie związków organicznych

Część teoretyczna

Wstęp

Zanieczyszczenie powietrza związkami organicznymi w postaci par i gazów staje się coraz poważniejszym problemem w inżynierii ochrony środowiska. Zanieczyszczenia tego typu powstają przede wszystkim podczas malowania i lakierowania, które mają miejsce w niemal wszystkich zakładach produkcyjnych na etapie

wykańczania elementów czy produktów. Lotne połączenia organiczne są ponadto emitowane w gazach odlotowych rozmaitych technologii przemysłowych, np. produkcji tworzyw sztucznych, środków farmaceutycznych, chemii organicznej, chemii gospodarczej i spożywczej. Są one również związane z przeróbką i dystrybucją paliw, występują w spalinach silników, powstają podczas spalania olejów opałowych i odpadów. W skład najczęściej spotykanych zanieczyszczeń organicznych wchodzi pary rozpuszczalników, a więc węglowodory parafinowe i aromatyczne oraz ich tlenopochodne – alkohole, estry, aldehydy i ketony oraz organiczne połączenia chloru. Poza lotnymi związkami organicznymi w gazach odlotowych z różnych procesów mogą być emitowane wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA), np. gazy odlotowe powstające w czasie spalania odpadów, dymy wędzarnicze oraz gazy spalinowe z silników [1].

Metody spalania

Do oczyszczania gazów odlotowych zawierających domieszki palne (węglowodory i ich pochodne) stosuje się procesy spalania, które polegają na egzotermicznym głębokim utlenianiu. Rozróżnia się dwie metody spalania:

- płomieniowe w temperaturze 800–1200 °C,
- katalityczne w temperaturze 200–600 °C.

Spalanie płomieniowe może być prowadzone metodą bezpośrednią, gdy zanieczyszczenia występują w dużych stężeniach, oraz metodą termiczną z użyciem dodatkowego paliwa [2].

Skuteczne spalanie zanieczyszczeń powietrza zarówno metodami płomieniowymi, jak i metodą katalityczną wymaga przestrzegania następujących zasad:

- w mieszaninie powinien być tlen w ilości niezbędnej do całkowitego utlenienia zanieczyszczeń,
- mieszaninę gazów należy podgrzać do temperatury zapłonu zanieczyszczeń,
- mieszanina gazów musi mieć tę temperaturę przez czas potrzebny do utlenienia zanieczyszczeń.

W praktyce stężenia zanieczyszczeń w gazach odlotowych są niewielkie, dlatego metody spalania bezpośredniego są rzadko stosowane. W takich mieszaninach powietrza z zanieczyszczeniami zawartość tlenu wielokrotnie przewyższa jego zapotrzebowanie wynikające ze stechiometrii reakcji. O skuteczności termicznego spalania decyduje zarówno temperatura, jak i czas reakcji. W zbyt niskiej temperaturze reakcja może przebiegać poprzez produkty pośrednie (głównie produkty niepełnego spalania): tlenek węgla, aldehydy i inne związki, niekiedy bardziej szkodliwe od zanieczyszczeń pierwotnych. Istotną wadą spalania termicznego jest znaczna energochłonność tej metody. Nawet wtedy, gdy stężenia zanieczyszczeń palnych są duże (rzędu 10 g/m³), należy ogrzać aż 130 g powietrza do temperatury spalania, aby spalić 1 g tych zanieczyszczeń [2].

Procesy katalitycznego spalania

Szybkość reakcji chemicznej (szybkość osiągnięcia stanu równowagi) można zwiększyć, prowadząc reakcję w obecności pewnych substancji zwanych *katalizatorami*. Katalizator obecny w układzie reagującym nie zużywa się. Reakcje katalityczne są zazwyczaj dzielone na homogeniczne i heterogeniczne. Reakcje *homogeniczne* jednofazowe (w układzie jednorodnym) charakteryzują się tym, że katalizator jest rozpuszczony w substracie lub tworzy w nim zawiesinę koloidalną. Gdy katalizator, będący substancją stałą, znajduje się w substracie gazowym lub ciekłym (układ niejednorodny), wówczas mówimy o katalizie *heterogenicznej* wielofazowej. Jeśli katalizator przyspiesza szybkość reakcji, to mówimy o katalizie dodatniej, jeśli natomiast ją hamuje, mamy do czynienia z katalizą ujemną, a katalizator nazywamy *inhibitorem*. Katalizatorem reakcji może być jeden z jej produktów i wówczas mówimy o autokatalizie.

Kataliza polega na obniżeniu energii aktywacji reakcji na skutek zmiany mechanizmu reakcji po utworzeniu struktur przejściowych typu katalizator–cząsteczka, łatwiej reagujących niż cząsteczka pierwotna. Obniżenie energii aktywacji o ΔE spowoduje przyspieszenie reakcji $e^{\Delta E/RT}$ razy. Wielkości podane we wzorze oznaczają: E – energię aktywacji, R – stałą gazową, T – temperaturę.

Zależność szybkości reakcji od temperatury przedstawia równanie Arrheniusa:

$$k = A \cdot e^{-E/RT}, \quad (1)$$

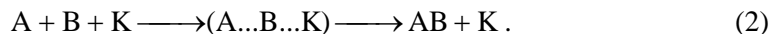
gdzie:

k – stała szybkości reakcji,

A – stała uwzględniająca wpływ temperatury na liczbę zderzeń substratów.

Wpływ temperatury na szybkość reakcji jest ogromny, podwyższenie temperatury o 10 K zwiększa szybkość reakcji dwa do trzech razy.

Katalizatory sprawiają, że reakcja przebiega z zadowalającą szybkością w znacznie niższej temperaturze. Obecność katalizatora nie wpływa na energię substratów i produktów, a całkowita zmiana entalpii i zmiana potencjału termodynamicznego są takie same dla katalizowanych i nie katalizowanych reakcji. Najprostszy schemat reakcji katalitycznej możemy przedstawić następująco:



Substrat A reaguje z substratem B w obecności katalizatora K, tworząc układ przejściowy, a ostatecznie otrzymujemy produkt AB i nie zmieniony katalizator K. Proces sumaryczny może przebiegać przez wiele reakcji pośrednich.

Faraday był tym, który najwcześniej próbował wytłumaczyć katalizę. Zakładał on, że najistotniejszym elementem tego procesu jest adsorpcja reagentów na powierzchni

katalizatora. Powszechną akceptację uzyskała *teoria centrów aktywnych* Taylora, zakładająca niejednorodność powierzchni katalizatora i występowanie na niej ośrodków różniących się aktywnością. Najnowsze badania dowiodły, że zaadsorbowane reagenty zajmują zaledwie kilka procent powierzchni katalizatora.

W ochronie atmosfery mamy do czynienia z katalizą heterogeniczną w układzie *gaz–ciało stałe*. W tego typu reakcji, odbywającej się na kontaktach porowatych, można wyróżnić następujące etapy:

- dyfuzję reagentów ze strumienia gazów do powierzchni katalizatora,
- adsorpcję na powierzchni katalizatora,
- reakcję,
- desorpcję produktów,
- dyfuzję produktów do strumienia gazów.

W procesach spalania związków chemicznych, które są zanieczyszczeniami powietrza, należy więc łącznie rozpatrywać reakcję chemiczną oraz transport masy i ciepła. Proces katalizy heterogenicznej obejmuje zjawiska fizyczne i chemiczne, dlatego szybkość całego procesu zależy od reakcji przebiegającej najwolniej. Chemiczną cechą katalizatora, decydującą o jego zdolności przyspieszania reakcji chemicznej, nazwano *aktywnością*. Definiuje ją ilość produktu wytwarzanego w jednostce czasu na jednostkę masy katalizatora lub jego powierzchni. Niektóre substancje, stanowiące zanieczyszczenie substratów lub wytwarzane jako produkty uboczne, mogą spowodować nieodwracalny spadek aktywności katalizatora. Substancje te nazywamy *truciznami katalizatora*. Jeśli spadek aktywności ma charakter odwracalny, to mówimy o *dezaktywacji*. Mechanizm zatrucia natury fizycznej lub chemicznej może być następujący:

- chemisorpcja trucizn i blokowanie miejsc aktywnych; ołów jest trucizną katalizatorów platynowych (reakcja nieodwracalna), chlor natomiast powoduje tylko dezaktywację tych katalizatorów (reakcja odwracalna),
- mechaniczne odkładanie się substancji stałych na powierzchni katalizatora i blokowanie miejsc aktywnych (np. osadzanie się sadzy czy koksu w dopalaczach samochodowych); po regeneracji katalizator może odzyskać pierwotną aktywność,
- zmiana powierzchni katalizatora pod wpływem spiekania w wysokich temperaturach jest procesem nieodwracalnym.

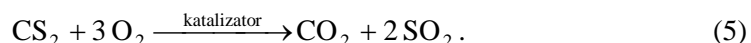
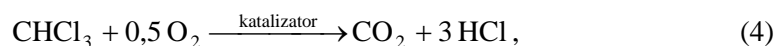
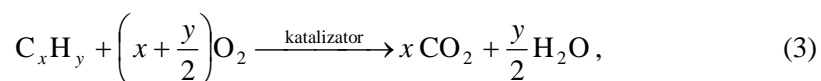
Niektóre substancje dodawane (nawet w śladowych ilościach) do katalizatora w czasie jego wytwarzania i w istotny sposób wpływające na jego selektywność, aktywność czy trwałość nazywamy *promotorami*.

Mechanizm reakcji katalitycznego utleniania

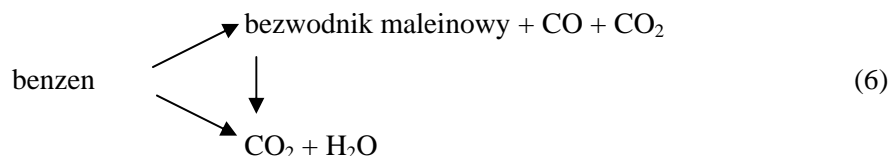
Mechanizm procesu utleniania katalitycznego ciągle nie jest jednoznacznie opisany. Istnieje kilka teorii na temat utleniania zanieczyszczeń wchodzących w skład gazów odlotowych. Może się ono odbywać zgodnie z mechanizmem

- Langmuira–Hinshelwooda. Jego podstawę stanowi założenie, że najważniejszym etapem procesu jest reakcja między substratami zaadsorbowanymi na powierzchni.
- Hanguena–Watsona. Tu najważniejszym etapem procesu jest adsorpcja substratów i desorpcja produktów.
- Red-ox. Związek najpierw reaguje z tlenem powierzchniowym katalizatora, redukując katalizator, a następnie zachodzi ponowne utlenienie zredukowanej powierzchni.

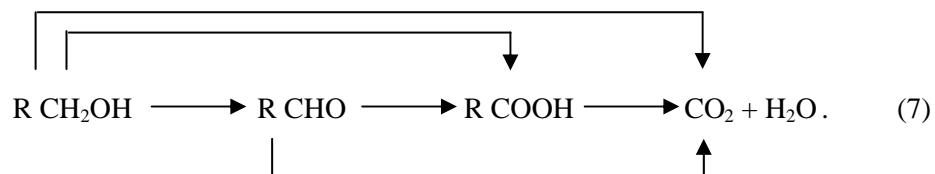
Podstawową zaletą metody katalitycznego spalania jest otrzymanie w wyniku reakcji produktów nieszkodliwych dla środowiska – ditlenku węgla i wody lub produktów mniej szkodliwych czy też łatwiejszych do usunięcia z gazów (np. związki chloroorganiczne i siarkopochodne). Utlenianie związków organicznych opisują reakcje:



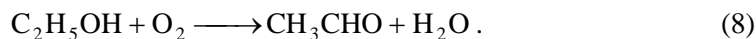
Mechanizm katalitycznego utleniania połączeń organicznych jest skomplikowany, reakcja może przebiegać z natychmiastowym wytworzeniem produktów końcowych lub poprzez etapy pośrednie (reakcje niepełnego spalania) [4]. Wpływ na to może mieć zarówno aktywność katalizatora, jak i parametry procesu – temperatura reakcji i obciążenie kontaktu. I tak zbyt niska temperatura sprawia, że nawet na aktywnych katalizatorach reakcja może przebiegać poprzez produkty pośrednie, wykrywane w gazach poreakcyjnych. Najczęściej są to aldehydy, związki drażniące błony śluzowe. Na katalizatorze o niewielkiej aktywności utlenianie benzenu może przebiegać według schematu:



Utlenianie organicznych połączeń tlenowych, nawet w obecności aktywnych katalizatorów, na ogół przebiega poprzez produkty pośrednie:



Aldehyd octowy stwarza wyjątkowo duże zagrożenie dla środowiska. Może tworzyć się np. w wyniku częściowego utleniania etanolu:



Przebieg reakcji spalania organicznych zanieczyszczeń powietrza potwierdza, jak istotnym problemem jest dobór odpowiedniego katalizatora i określenie optymalnych parametrów jego pracy.

Katalizatory

Reakcje spalania zanieczyszczeń katalizuje wiele metali i tlenków metali. Aby w warunkach heterogenicznych uzyskać jak największą powierzchnię kontaktu oczyszczanych gazów z czynnikiem aktywnym katalizatora, osadza się go na nośniku o rozwiniętej powierzchni właściwej. Układ katalityczny składa się z nośnika i czynnika aktywnego naniesionego na nośnik. Uwzględniając kształt nośnika, możemy podzielić katalizatory na nasypowe (wszelkiego rodzaju granulki, kulki, wytłoczki, pierścienie Raschiga) oraz katalizatory monolityczne, uformowane w bloki (np. typu „plaster miodu” (*honey comb*)).

Nośnik. Wielokrotnie stwierdzano, że najlepszym materiałem na nośnik (ze względu na właściwości, niską cenę i szeroką dostępność) jest tlenek glinu, a zwłaszcza jego odmiana γ . Tlenek glinu zazwyczaj nie wchodzi w reakcje z zanieczyszczeniami gazów. Można go dowolnie formować. Ma on charakter bimodalny, tworząc w równym stopniu mikro- i makropory. Na porowatą strukturę $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ wpływają warunki jego wytwarzania (pH roztworu i temperatura) oraz temperatura kalcynacji. Powierzchnia właściwa tlenku glinu wynosi 100–250 m²/g, co sprawia, że jest on stosowany jako nośnik niemal wszystkich katalizatorów nasypowych.

Zaawansowanie technologii wytwarzania nośników monolitycznych do katalizatorów silnikowych spowodowało, że ta forma katalizatora jest coraz częściej stosowana również do dopalania zanieczyszczeń w przemysłowych gazach odlotowych. Cienkościenne bloki monolityczne o małych wymiarach kanałków gwarantują uzyskanie dużej powierzchni geometrycznej kontaktu w porównaniu z jego objętością. Formując monolityczne szkielety ceramiczne – kordierytowe, można otrzymać ścianki o grubości rzędu 0,3–0,5 mm. Znacznie cieńsze są folie metaliczne – tu grubość ścianki wynosi około 0,05 mm. Powierzchnia właściwa obu typów nośników monolitycznych jest bardzo mała, nie przekracza wartości 1–2 m²/g, co praktycznie uniemożliwia naniesienie na nią odpowiedniej ilości czynnika aktywnego. Problem ten staje się szczególnie istotny w przypadku preparatyki katalizatorów tlenkowych. Aby uzyskać wysokoaktywny katalizator na bazie platynowców, wystarczy nanieść czynnik aktywny w ilości około 0,1% mas. Kontakty tlenkowe natomiast wymagają naniesienia fazy aktywnej w ilości

5–20% mas. Powierzchnię właściwą można zwiększyć, nanosząc na szkielety monolitycznych bloków *warstwę pośrednią*, stanowiącą właściwy nośnik katalizatora.

Warstwa pośrednia. Najlepszym materiałem na warstwę pośrednią jest $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Jednak zarówno naniesienie tej warstwy na szkielet ceramiczny lub metaliczny, jak i mechaniczne jej utrwalanie sprawiają trudności. Wynikają one głównie z różnic w rozszerzalności cieplnej nośnika i tlenku glinu, co powoduje napięcia na granicy styku. Najczęściej wstępnie pokrywa się szkielet monolitu bądź dodaje do roztworu odpowiednie substancje organiczne, które rozkładają się w trakcie wypalania, lecz wcześniej umożliwiają trwałe związanie warstwy pośredniej z podłożem.

Czysty $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ w wysokich temperaturach (powyżej 1000 °C), jak też w obecności znaczących ilości pary wodnej przechodzi nieodwracalnie w fazę α , termodynamicznie bardzo stabilną, ale o niewielkiej powierzchni właściwej. Istnieją substancje chemiczne, które dodane do tlenku glinu przeciwdziałają takiej przemianie. Należą do nich m.in. krzem i bar, a przede wszystkim forma perowskitowa MeAlO_3 metali z podgrupy lantanowców. Nawet niewielki dodatek lantanu (2–3% mas.) stabilizuje (do temperatury 1050 °C) struktury tlenku glinu.

Podjmuje się próby zastosowania również innych tlenków, np. tlenków lantanu, ceru, kobaltu, jako warstwy pośredniej katalizatorów.

Czynnik aktywny. Czynnikiem aktywnym katalitycznie w reakcjach utleniania organicznych zanieczyszczeń powietrza są tradycyjnie metale z grupy VIII, zwłaszcza platyna i pallad. Dodatek metali szlachetnych gwarantuje stabilną pracę i długą aktywność katalizatorów. Ponadto w większości przypadków produktami utleniania są CO_2 i H_2O . Metale szlachetne nanosi się zwykle z roztworów kwasu chloroplatynowego lub roztworu chlorku palladu. W procesach oczyszczania gazów znajdują zastosowanie również katalizatory na bazie tlenków metali przejściowych: Co, Mn, Ni, Cr, Fe, Ti. W ostatnich latach duże zainteresowanie budzą tlenki złożone o wzorze ABO_3 i strukturze perowskitu, np. LaCoO_3 .

Część doświadczalna

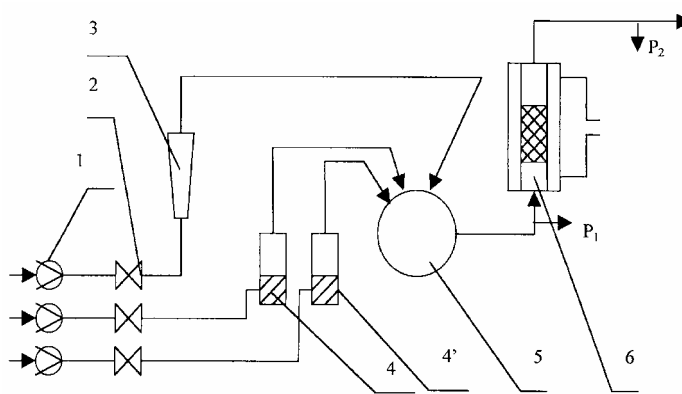
Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest ocena aktywności katalizatora podczas spalania wytypowanych związków organicznych i wyznaczenie optymalnych parametrów jego pracy. Aktywność katalizatorów ocenia się zazwyczaj na podstawie stopnia przemiany wybranych związków na powierzchni katalizatora w ściśle określonych warunkach procesu: temperatury reakcji i szybkości objętościowej, nazywanej obciążeniem katalizatora.

lizatora i wyrażonej stosunkiem strumienia objętości oczyszczanych gazów do objętości złoża katalizatora.

Opis aparatury

Schemat aparatury przedstawiono na rysunku 2.3.4.



Rys. 2.3.4. Schemat instalacji doświadczalnej:

- 1 – pompa membranowa, 2 – zawór regulacyjny, 3 – rotametr, 4, 4' – dozowniki, 5 – mieszalnik,
6 – reaktor z katalizatorem w piecu ogrzewanym elektrycznie,
P₁, P₂ – punkty poboru próbek gazu do analizy, odpowiednio przed i za reaktorem

Do szklanego reaktora wkłada się 10 cm³ katalizatora, którego charakterystykę każdorazowo podaje prowadzący ćwiczenie. Reaktor (6) znajduje się w piecu elektrycznym z ogrzewaniem regulowanym przez autotransformator. Umieszczona w warstwie katalizatora termopara mierzy temperaturę zapisywaną za pomocą rejestratora. Przez dozowniki (4), w których znajdują się spalane związki, przepuszcza się z małą prędkością powietrze. Mieszaninę powietrza i par związków organicznych wprowadza się do mieszalnika (5), do którego podaje się powietrze, aby uzyskać odpowiednie stężenie reagentów (około 1 g/m³). Przepływ powietrza wymusza pompa (1), a strumień jego objętości mierzy się za pomocą rotametru (3). Mieszanina powietrze–związek organiczny jest podawana z mieszalnika do reaktora na rozgrzaną warstwę katalizatora. Miara aktywności katalizatora jest skuteczność przereagowania utlenianego związku. Stężenie reagentu w gazach przed i za reaktorem katalitycznym określa się chromatograficznie (na chromatografie gazowym). Próby do analizy są pobierane gazoszczelną strzykawką w punktach P₁ i P₂ i bezpośrednio po pobraniu zostają podane do dozownika chromatografu.

Wykonanie ćwiczenia

Ćwiczenie składa się z dwóch etapów:

- badania wpływu temperatury na skuteczność reakcji utleniania,
- badania wpływu obciążenia katalizatora na skuteczność reakcji.

Zależność skuteczności reakcji od temperatury

Wpływ temperatury na skuteczność reakcji utleniania bada się przy stałym obciążeniu katalizatora, wynoszącym $20\ 000\ \text{h}^{-1}$, według następującego porządku:

- znając ilość katalizatora w reaktorze, obliczyć, jakie musi być natężenie przepływu powietrza, i za pomocą zaworów ustalić ten przepływ przez układ;
- reaktor katalityczny przed rozpoczęciem pomiarów należy ogrzać tak, aby temperatura przepływającego przez reaktor powietrza wynosiła $350\text{--}360\ ^\circ\text{C}$;
- włączyć przepływ powietrza przez dozowniki i zmierzyć stężenie reagentów w mieszaninie; w tym celu należy pobrać strzykawką gazową próbkę gazów przed reaktorem ($1\ \text{cm}^3$) i wprowadzić ją do chromatografu gazowego; wykonać co najmniej trzy oznaczenia;
- po ustabilizowaniu się temperatury, która wzrasta po wprowadzeniu do reaktora par rozpuszczalników (reakcja egzotermiczna), pobrać strzykawką próbkę gazów za reaktorem (co najmniej trzykrotnie) i wykonać analizę chromatograficzną;
- za pomocą autotransformatora zmniejszyć ogrzewanie pieca, obniżając temperaturę mieszaniny reakcyjnej w warstwie katalizatora o około $20\ \text{deg}$;
- sprawdzić stężenie reagentów w gazach przed katalizatorem;
- jeśli stężenie uległo zmianie, to doprowadzić je do początkowej wartości za pomocą regulatora przepływu powietrza przez dozownik;
- po ustabilizowaniu się temperatury zmierzyć stężenie utlenianego związku w gazach za reaktorem;
- w ten sam sposób postępować, obniżając temperaturę katalizatora do $200\ ^\circ\text{C}$.

Badania wpływu obciążenia katalizatora na skuteczność reakcji

Aby określić wpływ obciążenia katalizatora na skuteczność reakcji utleniania określonych związków organicznych, należy powtórzyć pomiary zgodnie z kolejnością podaną w poprzednim punkcie, ale dla strumienia oczyszczanych gazów wynoszącego $10\ 000\ \text{h}^{-1}$.

Analizy i obliczenia

Obciążenie katalizatora wylicza się ze wzoru:

$$O_{\text{kat}} = \frac{\dot{V}}{V_{\text{kat}}}, \quad (9)$$

gdzie:

O_{kat} – obciążenie katalizatora, h^{-1} ,

\dot{V} – strumień objętości oczyszczanych gazów, m^3/h ,

V_{kat} – objętość katalizatora, m^3 .

Stężenie związków w mieszaninie reakcyjnej przed i za katalizatorem określa się metodą chromatografii gazowej [5]. W tym celu należy:

a) obliczyć stężenie badanych związków dla każdej temperatury z wyznaczonych pól powierzchni pików (lub wysokości),

b) wyliczyć skuteczność reakcji z zależności:

$$\eta = \frac{c_1 - c_2}{c_1} \cdot 100, \quad (10)$$

gdzie:

η – skuteczność reakcji, %,

c_1, c_2 – stężenia utlenianego związku odpowiednio przed i za reaktorem, mg/m^3 .

Przedstawienie wyników

Pokazać na wykresie, jak skuteczność reakcji spalania badanych związków zależy od temperatury reakcji dla obciążenia katalizatora 10 000 i 20 000 h^{-1}

Zaproponować optymalne parametry pracy katalizatora (obciążenie katalizatora i temperaturę), przy których należy prowadzić proces oczyszczania gazów na badanym katalizatorze.

Literatura

- [1] MUSIALIK-PIOTROWSKA A., SYCZEWSKA K., MENDYKA B., SIKORA A., *Przebadanie możliwości spalania wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych na własnych katalizatorach*, Raporty I-15 Politechniki Wrocławskiej, seria SPR nr 2/97.
- [2] KONIECZYŃSKI J., *Oczyszczanie gazów odlotowych*, Wyd. Politechniki Śląskiej, Gliwice, 1993.
- [3] KUROPKA J., *Oczyszczanie gazów odlotowych z zanieczyszczeń gazowych. Urządzenia i technologie*, Wyd. Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 1991.
- [4] SYCZEWSKA K., MUSIALIK-PIOTROWSKA A., MENDYKA B., SIKORA A., *Katalizatory monolityczne do spalania zanieczyszczeń powietrza zawierających również połączenia chlorowe*, Raporty I-15 Politechniki Wrocławskiej, seria SPR nr 22/99.
- [5] TRZEPIERCZYŃSKA I. (red.), *Fizykochemiczna analiza zanieczyszczeń powietrza*, Wyd. Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 1997.

2.3.4. Katalityczne oczyszczanie silnikowych gazów spalinowych

Część teoretyczna

Rozwój motoryzacji, szczególnie obecnie, wpływa istotnie na całokształt życia społeczno-gospodarczego kraju. Implikacje tego rozwoju mają jednocześnie pozytywny i negatywny charakter. Do negatywnych stron rozwoju motoryzacji można zaliczyć przede wszystkim jej destruktywne oddziaływanie na środowisko. Do podstawowych zagrożeń środowiska, związanych z eksploatacją pojazdów samochodowych, należą: zanieczyszczenie powietrza, gleby i wody, pogorszenie klimatu akustycznego (zwiększenie hałasu), zajęcie terenów pod infrastrukturę komunikacyjną, a także wszelkie odpady motoryzacyjne.

W ostatnich latach na całym świecie wzrasta gwałtownie liczba pojazdów silnikowych. W 1953 r. po drogach świata poruszało się około 53 milionów samochodów osobowych. Dziś jest to już ponad 430 milionów samochodów, czyli ponad osiem razy więcej. Emisję poszczególnych zanieczyszczeń z silników spalinowych w Polsce przedstawiono w tabeli 2.3.3.

Tabela 2.3.3. Całkowita emisja zanieczyszczeń z silników spalinowych w Polsce w 1992 r. [1]

Emisja całkowita (tys. Mg/rok)	CO	CH	NO _x	Sadza	Pb	SO ₂	CO ₂
	1277	364	457	16,8	0,87	53,55	23 500

To właśnie te zanieczyszczenia są w głównej mierze odpowiedzialne za powstawanie smogu fotochemicznego (tzw. smog kalifornijski).

Wpływ parametrów eksploatacyjnych i konstrukcyjnych silników na emisję zanieczyszczeń

W silniku spalinowym energia chemiczna paliwa zostaje zmieniona na energię mechaniczną. Proces ten powinien odbywać się tak, aby jego sprawność była możliwie największa, a emisja toksycznych związków w wydalanych spalinach – najmniejsza.

Pod względem konstrukcji silnika samochody dzieli się na:

pojazdy z silnikiem o zapłonie iskrowym (ZI),

pojazdy z silnikiem o zapłonie samoczynnym (ZS).

Do cylindra silnika ZI zostaje doprowadzona mieszanina paliwa i powietrza. Miejscowym źródłem energii zapoczątkującym zapłon jest iskra elektryczna powstająca w odpowiedniej chwili między elektrodami świecy zapłonowej. W silniku ZS natomiast

powietrze w cylindrze zostaje sprężone tak mocno, że jego zmieszanie z wstrzykniętym paliwem powoduje samozapłon mieszanki.

Silniki benzynowe wytwarzają więcej tlenu węgla i lekkich związków organicznych (metanu, etylenu, acetyleny, butanów itp.), silniki wysokoprężne natomiast – więcej aldehydów (formaldehydu, akroleiny, aldehydu propionowego), węglowodorów aromatycznych (benzenu, toluenu, ksylenu), a także tlenków azotu, sadzy i popiołów [2].

W grupie węglowodorów emitowanych w spalinach można zidentyfikować około 200 związków. Odrębną, szczególnie uciążliwą grupę związków organicznych stanowią aldehydy, a wśród nich aldehyd mrówkowy, octowy i akroleina. Przypuszcza się, że aldehyd octowy jest substratem, z którego w wyniku procesów fotochemicznych tworzy się azotan nadtlenu acetylu (PAN), jeden z najbardziej drażniących związków. Emitowane w spalinach cząsteczki stałe, głównie sadza, mają wymiary koloidalne i sorbują na powierzchni rozmaite węglowodory – przede wszystkim wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) oraz związki ołowiu zawarte w spalinach.

Metody ograniczenia emisji zanieczyszczeń, spowodowanych przez rozwój motoryzacji, muszą dotyczyć wszystkich etapów istnienia pojazdu, począwszy od uruchomienia produkcji, poprzez eksploatację, aż do złomowania. Należy bowiem preferować działania ograniczające tworzenie odpadów.

Zmniejszenie toksyczności spalin wytwarzanych przez silniki w fazie eksploatacji powinno przede wszystkim polegać na ograniczeniu przyczyn powstawania składników toksycznych, a dopiero potem na ich usuwaniu. Należy więc przyjąć następujące kierunki działania:

- zmiany w konstrukcji silnika,
- zmiana paliw,
- rozwiązania organizacyjne ruchu drogowego,
- urządzenia neutralizujące.

Zmiany konstrukcji silnika

Z powodu wymagań ekologicznych dąży się do takiego udoskonalenia konstrukcji silników samochodowych, aby zminimalizować emisję wytwarzanych przez nie zanieczyszczeń. Można to osiągnąć, konstruując ekonomiczne, niskoemisyjne silniki oraz poprawiając procesy spalania w silniku. Spośród rozwiązań, które będą miały decydujący wpływ na ekonomikę pracy i obniżenie toksyczności silnika ZI, należy wymienić:

- zmianę sposobu zasilania z wielopunktowego niskociśnieniowego wtrysku paliwa do króćców dolotowych na wtrysk mieszanki paliwowo-powietrznej bezpośrednio do cylindra lub wysokociśnieniowy bezpośredni wtrysk paliwa ciekłego do cylindra,
- spalanie mieszanek coraz uboższych,
- stosowanie wielozaworowych komór spalania,
- regulację parametrów dolotu i rozrządu [3].

W badaniach nad zmniejszeniem uciążliwości silników ZS dla środowiska skupiono się m.in. nad: polepszeniem sposobów sterowania wtryskiem paliwa, wielkością dawki paliwa oraz układami recyrkulacji spalin. Kluczem do spełnienia tych postulatów zarówno w przypadku silników ZI, jak i ZS jest jak najszersze wprowadzenie elektronicznych układów sterujących z wykorzystaniem mikroprocesorów.

Wpływ parametrów paliw na emisję substancji toksycznych

Powszechnie stosowanymi paliwami silnikowymi są *benzyny* przeznaczone do zasilania silników o zapłonie iskrowym oraz *oleje napędowe* do zasilania silników o zapłonie samoczynnym. Do ich zalet należą: wysoka wartość opałowa, łatwy i niezawodny sposób dawkowania, mieszania i transportu. Do niewątpliwych wad paliw płynnych należy zaliczyć toksyczne właściwości niektórych produktów niepełnego spalania.

Benzyna stanowi mieszaninę frakcji ropy naftowej, która składa się z węglowodorów o liczbie atomów węgla od 4 do 15. Najliczniej są reprezentowane węglowodory nasycone (parafiny i izoparafiny), węglowodory nienasycone (olefiny), węglowodory cykliczne (nafteny) i aromatyczne. Aby otrzymać odpowiednie charakterystyki spalania, do benzyn dodaje się substancje przeciwstukowe (czteroetylek i czterometylek ołowiu, związki bromu i chloru). Dodatki te są przyczyną emisji ołowiu do otoczenia. Liczba oktanowa benzyny zależy od jej składu. Benzyna bezołowiowa nie zawiera dodatków przeciwstukowych i dlatego odpowiednią wartość liczby oktanowej otrzymuje się przez właściwy dobór składników węglowodorowych. Liczba atomowa węglowodorów o prostych łańcuchach jest mała. W umownej skali liczba oktanowa *n*-heptanu wynosi 0, a liczba oktanowa izooktanu – 100. Dlatego do produkcji benzyny bezołowiowej stosuje się wysokoaromatyczne i rozgałęzione węglowodory [2].

Olej napędowy stanowi frakcję ropy naftowej cięższą od benzyn. W jego skład wchodzi głównie wyższe węglowodory parafinowe i naftenowe. Próbuje się poprawić właściwości olejów napędowych, obniżając w nich zawartość siarki i węglowodorów aromatycznych, a także znaleźć sposób niskotemperaturowego spalania paliwa.

Wprowadzenie bardziej rygorystycznych norm emisji pociąga za sobą konieczność modyfikowania paliw wskutek stosowania nowych technologii rafinacji ropy naftowej (zwiększenie stopnia konwersji ciężkich składników ropy przez kraking termiczny, kraking katalityczny czy hydrokraking) oraz doskonalenia dodatków uszlachetniających.

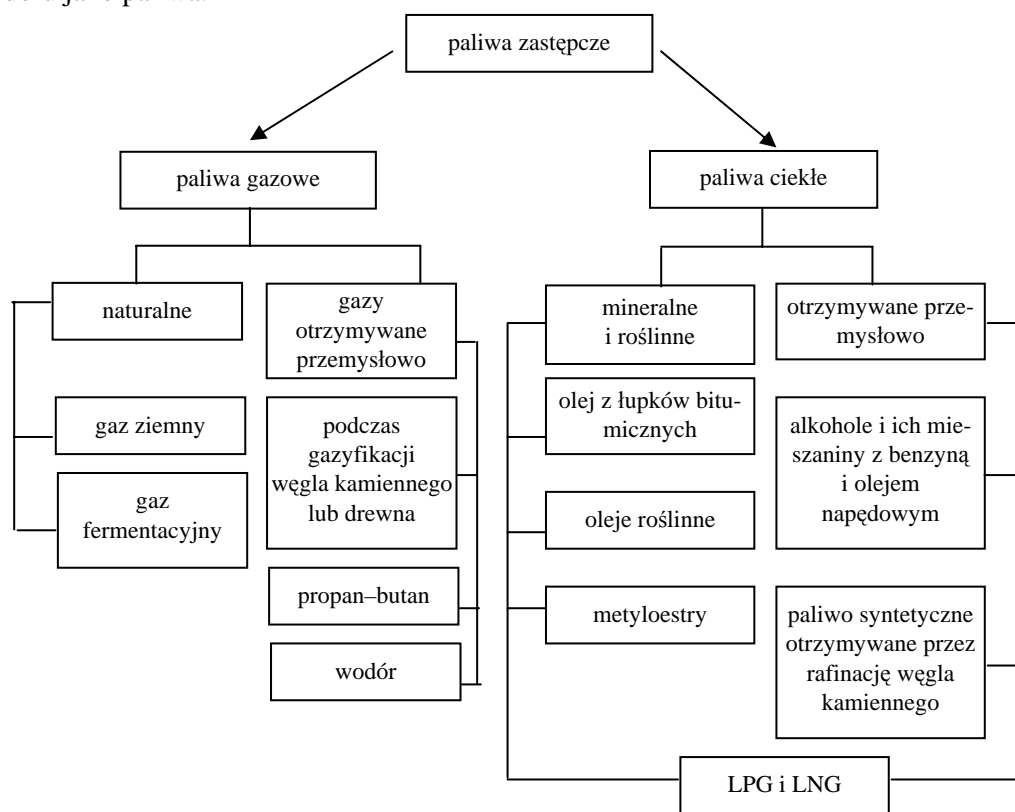
Jednym ze sposobów znacznego obniżenia emisji związków toksycznych jest stosowanie różnych *paliw alternatywnych*, tzw. czystych (*clean fuel*). Ich wykaz przedstawiono na rys. 2.3.5 [3]. Węglowodorowe paliwa gazowe cechuje:

- duża liczba oktanowa,
- duża szybkość spalania, najczęściej „bezdymnego”,
- możliwość spalania mieszanek znacznie zubożonych,

• wartość opałowa nieznacznie niższa od wartości mieszanek wytworzonych na bazie paliw ciekłych.

Paliwa gazowe mogą być stosowane również do silników ZS pod warunkiem jednak, że źródło zapłonu jest obce. Najczęściej bywa nim tzw. dawka pilotująca oleju napędowego. Prowadzone są również badania nad wtryskiem ciekłego paliwa LPG i zastosowaniem go w oryginalnych elektronicznych benzynowych układach wtrysku.

Pod względem ekologicznym najczystszym paliwem jest wodór. Ponadto jego zasoby są praktycznie nieograniczone. Produktami spalania wodoru są para wodna i pewne ilości tlenków azotu. Dlatego też wiele firm pracuje nad zastosowaniem wodoru jako paliwa.



Rys. 2.3.5. Paliwa alternatywne stosowane do silników samochodowych.
LPG – ciekły propan-butan, LNG – ciekły gaz ziemny

Organizacja ruchu

Na wielkość emisji spalin w środowisku miejskim wpływa nie tylko liczba pojazdów i ich stan techniczny, ale także gęstość skrzyżowań, czas postoju na nich, lokalizacja

zacja i wielkość parkingów oraz sposób jazdy kierowców. Dlatego też w aktualnych rozwiązaniach należy uwzględnić planowanie dzielnic miasta, podniesienie konkurencyjności przyjaznych środowisku metod transportu (kolej, sieć rzek) oraz popieranie ekologicznych metod przemieszczania się (na piechotę i na rowerze), a także rozwój transportu publicznego.

Zasady działania reaktorów katalitycznych

Teoretycznie idealne spalanie benzyny w powietrzu daje mieszaninę zawierającą około 14% ditlenku węgla, 12% wody oraz 74% azotu. Obecne w gazach wylotowych węglowodory nie są nie spalonym paliwem, lecz ubocznym produktem spalania wyższych węglowodorów. Istotny wpływ na poziom zanieczyszczeń w gazach odlotowych ma stosunek powietrze/paliwo (λ) w mieszance podawanej do silnika. Aby spalić 1 kg benzyny, teoretycznie potrzeba 14,5 kg powietrza. Dla stechiometrycznego stosunku 14,5 : 1 wartość $\lambda = 1$. W warunkach nadmiaru paliwa ($\lambda < 1$ – mieszanka bogata) występuje niedomiar tlenu, w wyniku czego powstaje więcej tlenku węgla i węglowodorów – produktów niepełnego spalania paliwa. W warunkach nadmiaru powietrza ($\lambda > 1$ – mieszanka uboga) następuje zwiększenie emisji tlenków azotu.

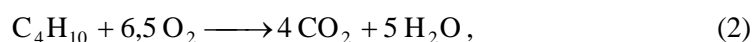
Dopalacze katalityczne najwcześniej zastosowano w USA, nieco później w Japonii, a następnie w krajach Europy Zachodniej. Początkowo były to wyłącznie katalizatory utleniające. Umożliwiały one ograniczenie emisji ditlenku węgla oraz węglowodorów i ich pochodnych. Dalszy ich rozwój doprowadził do wytworzenia takiego układu katalitycznego, który jest aktywny zarówno w reakcji utleniania CO i połączeń organicznych, jak i redukcji tlenków azotu do wolnego azotu. Reakcje utleniania wymagają odpowiedniej ilości tlenu w spalinach, z czego wynika, że silnik musi pracować w warunkach dużego nadmiaru powietrza (mieszanka uboga). Skuteczna redukcja tlenków azotu – przeciwnie, wymaga niedoboru tlenu (mieszanka bogata). Jednoczesne prowadzenie tych reakcji w sposób efektywny umożliwia *katalizator potrójnego działania*, który współpracuje z *sondą lambda*.

Przemianę niepożądanych składników w nieszkodliwe można ogólnie opisać reakcjami:

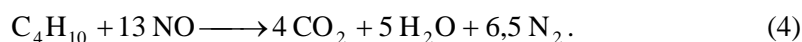
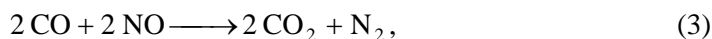
- utlenianie tlenku węgla:



- utlenianie węglowodorów (na przykładzie butanu):



- utlenianie/redukcja:



Aby te reakcje przebiegały z dużą wydajnością, należy utrzymać współczynnik nadmiaru powietrza λ w wąskim przedziale wartości, tj. od około 0,996 do 1,006. Wymaga to zasadniczych zmian w układzie zasilania; musi on pracować w układzie sprzężenia zwrotnego z sondą lambda, rejestrującą poziom tlenu, i korygować na podstawie otrzymanych sygnałów ilość dostarczanego paliwa. Sonda jest w tym układzie korektorem, a nie sterownikiem. Sonda lambda – to ogniwo galwaniczne zawierające elektrolit stały (ZrO). Zalecana temperatura jej pracy wynosi 300–800 °C. Aby zapewnić prawidłowe działanie sondy w jak najkrótszym czasie po włączeniu silnika, obecnie stosuje się układ podgrzewania elektrycznego.

Katalizatory

Katalizatory samochodowe powinny spełniać inne wymagania niż katalizatory w przemysłowych instalacjach oczyszczania gazów odlotowych. Warunki pracy katalizatorów samochodowych są zmienne, a skład gazów odlotowych zmienia się impulsowo nawet wtedy, gdy silnik pracuje ze stałą szybkością. Katalizator musi być aktywny w szerokim zakresie temperatur – od 200 do 1200 °C – i przy różnych prędkościach przepływu gazów oraz wstrząsach mechanicznych. Powinien też odznaczać się odpornością na działanie trucizn katalizatorów, szczególnie związków Pb, Zn, P i S, które wchodzi w skład paliw, a także występują w powietrzu. Podstawowym warunkiem prawidłowego działania katalizatora jest stosowanie benzyny bezołowiowej.

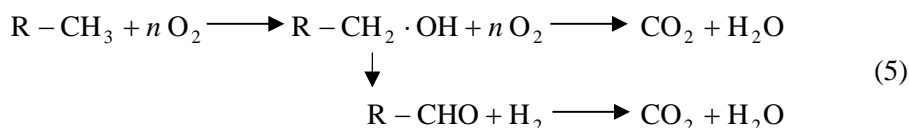
Aktualnie w samochodach stosuje się wyłącznie katalizatory monolityczne, zazwyczaj na nośnikach ceramicznych (głównie kordierytowych) lub metalicznych (stopy stali żaroodpornej). Katalizatory na nośnikach metalicznych charakteryzują się większą aktywnością, dzięki czemu ich objętość może być mniejsza nawet o 20–30%. Są one jednak droższe i cięższe od kontaktów na nośnikach ceramicznych.

Takie monolity, zarówno kordierytowe, jak i metaliczne, mają bardzo małą powierzchnię właściwą. Aby na takim szkielecie była odpowiednio duża ilość czynnika aktywnego, nanosi się nań *warstwę pośrednią*, stanowiącą właściwy nośnik katalityczny. Niewątpliwie najlepszym materiałem na nośnik jest tlenek glinu, a szczególnie jego odmiana $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Ta odmiana tlenku glinu, odporna na działanie wysokiej temperatury, podczas długotrwałej pracy katalizatora w wysokich temperaturach może ulegać przemianom strukturalnym (przejście aktywnego tlenku glinu w nieaktywny korund) oraz teksturalnym (zmniejszenie powierzchni właściwej i porowatości). Dlatego też do warstwy pośredniej wprowadza się dodatki stabilizujące. Są to przede wszystkim *metale ziem alkalicznych* (Be, Sr i Ca) i *metale ziem rzadkich* (Ce i La). Cer ma szczególne wła-

ściwości: stabilizuje termicznie przejściowe odmiany tlenku glinu i zapobiega interakcji czynnika aktywnego z materiałem nośnika. Umożliwia również lepszą dyspersję platyny na powierzchni nośnika. W obecności tlenku ceru platyna w postaci PtO (aktywna forma tlenu) pozostaje na nośniku w temperaturach znacznie przekraczających 500 °C, co nie jest możliwe w przypadku czystego γ -Al₂O₃. Cer jest ponadto promotorem reakcji katalitycznych w cyklach red-ox oraz zwiększa zdolność katalizatora do sorpcji tlenku węgla, czyli w efekcie również stopień jego konwersji.

Czynnikami aktywnymi katalizatorów do oczyszczania gazów silnikowych są wyłącznie metale z grupy platynowców, przede wszystkim platyna. W katalizatorach trójfunkcyjnych oprócz platyny lub platyny i palladu wprowadza się rod, który ma redukować tlenki azotu.

Temperatura niezawodnej pracy konwertora katalitycznego wynosi 200–900 °C. Jeżeli nastąpi termiczne spiekanie powierzchni kontaktu, to obserwuje się wzrost temperatury *zainicjowania reakcji katalitycznej* nawet do około 300 °C. Dlatego tak istotnym problemem jest zabezpieczenie katalizatora przed przegrzaniem. Reakcje zachodzące na katalizatorze są reakcjami egzotermicznymi i zbyt wysokie temperatury występujące w dopalaczach katalitycznych zmuszają do ochrony podłogi samochodu specjalnymi ekranami. Z drugiej strony poważnym ograniczeniem aktywności katalizatora jest zbyt niska temperatura pracy – poniżej 250 °C, z którą mamy do czynienia podczas rozruchu zimnego silnika. Jeśli na zewnątrz jest zimno, to spaliny uzyskują minimalną temperaturę umożliwiającą reakcję katalityczną dopiero wtedy, gdy samochód przejedzie około 5–6 km. Do czasu osiągnięcia tej temperatury spaliny nie są oczyszczane. Ponadto w niskich temperaturach utlenianie węglowodorów może przebiegać poprzez produkty pośrednie:



i tego typu produkty spalania (aldehydy) mogą być emitowane w gazach poreakcyjnych, opuszczających konwertor katalityczny. Mechanizm tworzenia się tych produktów pośrednich jest bardzo złożony, ale obecność aldehydów, a szczególnie aldehydu octowego, w gazach poreakcyjnych stwarza poważny problem *wtórnego zanieczyszczenia powietrza*. Przykładowo 30-minutowe i 24-godzinne wartości NDS dla aldehydu octowego wynoszą odpowiednio 20 i 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Dla połączeń tlenopochodnych natomiast, których spalanie prowadzi do powstania aldehydu octowego – typowego produktu niepełnego spalania np. octanów etylu i butylu, wartości te wynoszą odpowiednio 100 i 43 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, a dla acetonu – nawet 350 i 250 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Wprowadzenie wysokosprawnych układów katalitycznych było przyczyną jeszcze jednego dodatkowego problemu – emisji siarkowodoru [6]. Siarka obecna w benzynie w postaci związków organicznych (w ilości około 0,005–0,7%) w wydalanych spali-

nach występuje głównie w formie tlenków siarki, przede wszystkim SO_2 . Tak więc w warunkach stechiometrycznych zawartość SO_2 w spalinach nie przekracza wartości dopuszczalnych. Jednak do katalizatorów trójfunkcyjnych wprowadza się tlenki metali ziem rzadkich, które zwiększają zdolność kontaktów do gromadzenia tlenu. W warunkach utleniających związki te mogą gromadzić również siarkę, aby następnie w warunkach redukujących (mieszanka bogata) wydzielić ją w postaci H_2S . Siarkowodór jest typowym związkiem odorotwórczym o niskim progu wyczuwalności zapachowej (poniżej 1 ppb), znacznie niższym niż np. SO_3 (280 ppb) oraz SO_2 (10 ppm). Najlepszym rozwiązaniem ograniczenia emisji H_2S w gazach poreakcyjnych jest wprowadzenie do katalizatora tzw. wymiataczy (*scavenger*), które w warunkach redukcyjnych reagują z siarkowodorem, tworząc stabilne siarczki. W warunkach utleniających wytworzone siarczki utleniają się do SO_2 , regenerując jednocześnie miejsca aktywne.

Układ oczyszczania spalin w silnikach ZS

Biorąc pod uwagę małe zużycie paliwa oraz mniejszą emisję tlenu węgla i węglowodorów, możemy stwierdzić, że silniki ZS, również w przyszłości, powinny stanowić atrakcyjne źródło napędu. Obecnie barierą w stosowaniu tego typu silników jest duża emisja cząstek stałych (sadzy), tlenków azotu i węglowodorów aromatycznych. Zastosowanie katalizatora do oczyszczania spalin okazało się w tym przypadku utrudnione ze względu na dużą zmienność współczynnika nadmiaru powietrza ($\lambda = 1,3-1,2$) oraz niższą niż w silnikach ZI temperaturę spalin. To powoduje, że w takich silnikach można byłoby zastosować jedynie katalizator utleniający. W zależności od warunków pracy katalizator taki utlenia tlenek węgla w 40–90%, węglowodory – w 30–80%, a sadzę – w 30%. Utlenianie sadzy jest w tym przypadku szczególnie ważne, gdyż na jej cząstkach są adsorbowane węglowodory, zwłaszcza aromatyczne, w tym WWA (wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne). Stosowanie katalizatorów ogranicza właśnie znaczna ilość sadzy w spalinach, gdyż blokuje ona miejsca aktywne katalizatora, co w konsekwencji obniża jego aktywność. Temperatura spalania sadzy jest bardzo wysoka (przekracza $600\text{ }^\circ\text{C}$), a podczas tego procesu może nastąpić duża emisja zaadsorbowanych węglowodorów. Drugi czynnik ograniczający zastosowanie katalizatorów – to znaczna zawartość siarki w olejach napędowych, co powoduje, że stężenie tlenków siarki w emitowanych spalinach jest duże [7].

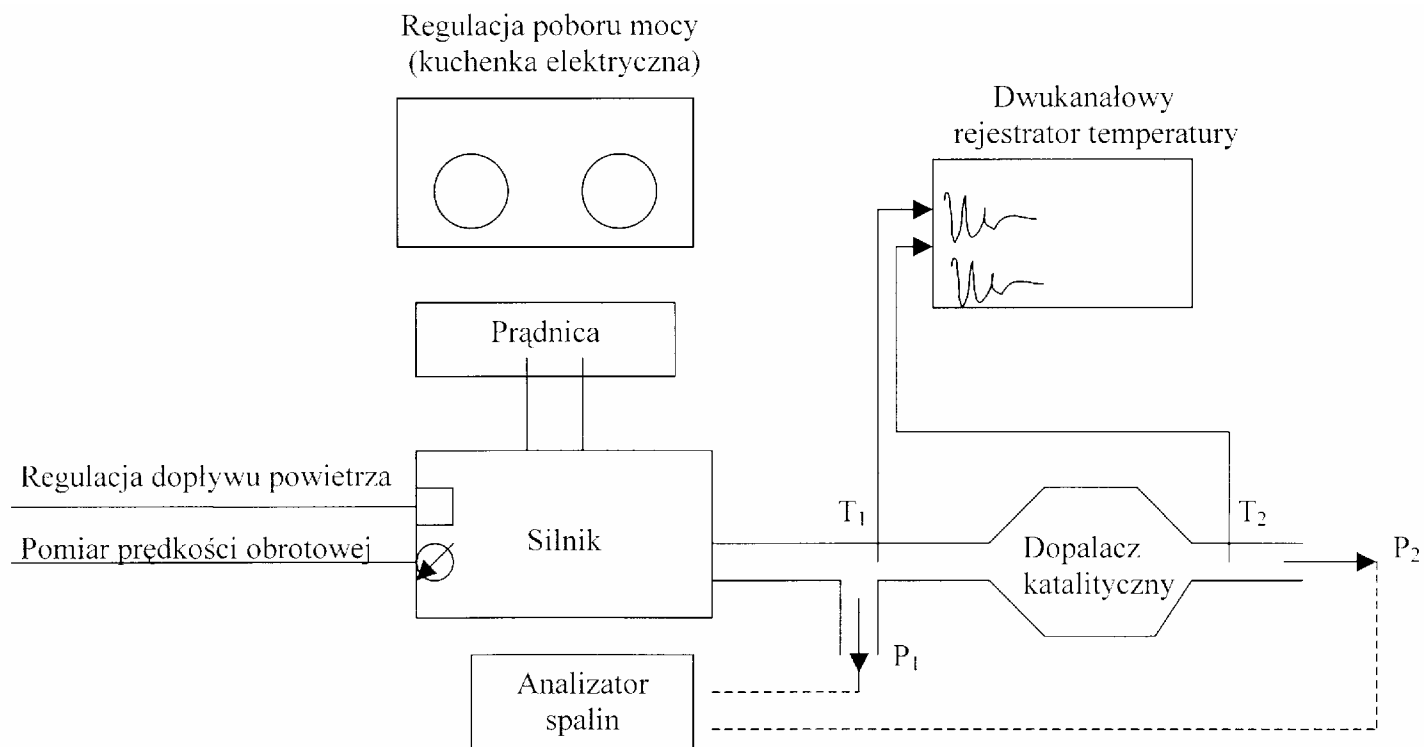
Układem ograniczającym emisję sadzy są filtry montowane w układach spalin. Ze względu na sposób regeneracji można podzielić filtry na regenerowane termicznie lub katalitycznie. Regeneracja polega na wypaleniu wychwyconych cząstek i następuje wtedy, gdy zostanie przekroczona założona różnica ciśnień przed i za filtrem. Temperatura spalin w filtrze wynosi $250-300\text{ }^\circ\text{C}$, należy więc czasowo podnieść ją do około $600\text{ }^\circ\text{C}$, np. za pomocą palnika. Innym rozwiązaniem jest obniżenie temperatury reakcji wypalania do około $250\text{ }^\circ\text{C}$ przez wprowadzenie katalizatorów do filtrów. Wtedy wypalanie sadzy zachodzi w tem-

peraturze emitowanych spalin. Katalizatorem może być tlenek miedzi, którym są nasycone włókna ceramiczne. Wszystkie te rozwiązania wymagają jednak dalszych badań.

Część doświadczalna

Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest określenie skuteczności działania katalizatora w procesie spalania tlenku węgla i węglowodorów emitowanych w gazach spalinowych silnika o zapłonie iskrowym.



Rys. 2.3.6. Schemat stanowiska do badania aktywności katalizatorów podczas utleniania zanieczyszczeń emitowanych z silnika ZI.
T₁, T₂ – punkty pomiaru temperatury i P₁, P₂ – punkty poboru prób gazów do analizy przed i za dopalaczem

Opis aparatury

Schemat stanowiska badawczego przedstawiono na rys. 2.3.6. Stanowisko pomiarowe składa się z następujących elementów:

- generatora prądu (silnik spalinowy + prądnica),
- dopalacza katalitycznego zamontowanego w układzie wylotowym spalin,
- układu regulacji warunków pracy silnika,
- układu pomiarowego.

Charakterystyka silnika spalinowego:

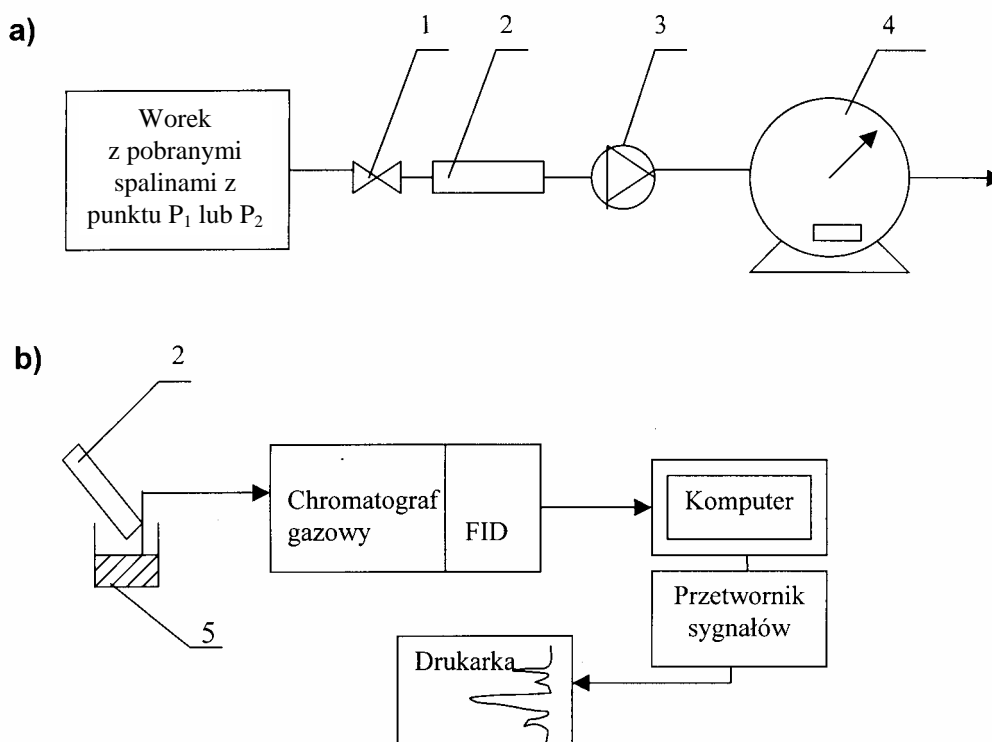
typ – Briggs & Stratton, jednocylindrowy, czterosurowy, rok produkcji 1998,

moc – 4 KM,

pojemność skokowa – 181 cm³,

liczba obrotów – 2800/min,

agregat prądotwórczy – 2 kW.



Rys. 2.3.7. Schemat układu zagęszczania próbki gazów na węglu aktywnym(a) oraz desorpcji zaadsorbowanych związków organicznych i analizy chromatograficznej (b):

1 – zawór odcinający, 2 – rurka z węglem aktywnym, 3 – pompka membranowa, 4 –gazomierz wodny, 5 – naczynie do ekstrakcji dwusiarczkiem węgla

Układ regulacji parametrów pracy silnika stanowi kuchenka elektryczna. Umożliwia ona otrzymanie trzech poziomów obciążenia silnika: 0% (bieg jałowy), 30% oraz 60% obciążenia.

Dopalacz katalityczny z umieszczonym wewnątrz badanym katalizatorem monolitycznym jest zamontowany na przewodzie wylotowym spalin. Parametry katalizatora i jego skład będą omówione bezpośrednio przed wykonaniem ćwiczenia.

Charakterystyka układu pomiarowego:

- pomiar temperatury spalin przed i za katalizatorem umożliwiają zainstalowane termopary typu Ni–Ni/Cr podłączone do dwukanałowego rejestratora;
- pomiar stężenia O_2 , CO_2 , CH i CO w spalinach przed i za katalizatorem umożliwia analizator spalin typu MEXA-544 GE firmy Horiba;
- układ do poboru spalin z równoczesnym zagęszczeniem próbki składa się z następujących elementów: dwóch worków polietylenowych z zaworami odcinającymi do poboru prób spalin, pompy zasysającej, gazomierza, rurek szklanych wypełnionych węglem aktywnym;
- analizę węglowodorów wykonuje się metodą chromatograficzną, używając chromatografu gazowego firmy Perkin-Elmer.

Sposób przygotowania prób i ich analizę przedstawiono na rys. 2.3.7.

Wykonanie pomiarów

Pomiary należy wykonać w następujący sposób:

- a) włączyć silnik i po nagraniu go (po około 10 min pracy) zwiększyć obciążenie do 30%,
- b) po ustabilizowaniu się temperatury T_1 i T_2 spalin ustalić za pomocą analizatora MEXA skład gazów przed i za katalizatorem,
- c) pobrać do worków pomiarowych spaliny z układu przed i za katalizatorem,
- d) zagęścić zanieczyszczenia z pobranych do worków spalin na węglu aktywnym,
- e) przeprowadzić desorpcję węglowodorów z węgla aktywnego dwusiarczkiem węgla dodanym w ilości 2 cm^3 do dwóch buteleczek, do których przesypano węgiel (czas desorpcji – 30 minut, co kilka minut należy wstrząsać roztwory) [8]; uwaga, dwusiarek węgla dodaje prowadzący ćwiczenia,
- f) oznaczyć chromatograficznie stężenie wyekstrahowanych związków organicznych, podając za pomocą mikrostrzykawki po 1 mm^3 dwusiarczku zawierającego zdesorbowane związki organiczne; dla każdej buteleczki pomiar przeprowadzić trzykrotnie,
- g) analogicznie wykonać oznaczenie tła zanieczyszczeń w czystym dwusiarczku węgla (według punktów e) i f)).

Aby zagęścić związki organiczne pobrane wraz ze spalinami do worków pomiarowych przed i za katalizatorem, należy przetłoczyć do rurek z węglem aktywnym około

10 i 20 dm³ spalin. Natężenie przepływu gazów przez adsorbent mierzone rotametrem trzeba ustalić na poziomie 30 dm³/h.

Stężenia związków występujących w analizowanych próbach oblicza się następująco: w przypadku związków, których czasy retencji są zgodne z czasami retencji związków występujących w czystym CS₂, należy od powierzchni pól odpowiadającym związkom w oznaczanych próbkach odjąć powierzchnie pól odpowiadające związkom obecnym w czystym CS₂. Stężenie wykrytych związków oblicza się ze wzoru:

$$c = \frac{A \cdot K}{V_s \cdot n}, \quad (6)$$

gdzie:

A – pole powierzchni (wysokość) pików po ewentualnym odjęciu poprawki uwzględniającej obecność zanieczyszczeń w CS₂,

K – współczynnik kalibracji (podany przez prowadzącego),

V_s – objętość spalin, m³,

n – współczynnik desorpcji (podany przez prowadzącego).

Skuteczność przereagowania poszczególnych związków jest obliczana z zależności:

$$\eta = \frac{c_1 - c_2}{c_1} \cdot 100\%, \quad (7)$$

gdzie c_1 i c_2 są stężeniami oznaczonymi w gazach przed i za dopalaczem, mg/m³.

Przedstawienie wyników

Na podstawie otrzymanego chromatogramu oraz wydruku z integratora obliczyć stężenia związków wykrytych w gazach przed i za katalizatorem.

Na podstawie czasów retencji wykrytych związków oraz wzorcowych czasów retencji podanych przez prowadzącego ustalić skład jakościowy zanieczyszczeń organicznych w spalinach. Wyniki przedstawić w tabelach 2.3.4 i 2.3.5.

Tabela 2.3.4. Analiza wzorca dwusiarczku węgla (ślepa próba)

Czas retencji [s]	Nazwa związku	Pole powierzchni lub wysokość pików (uśrednione)

Tabela 2.3.5. Stężenia wykrytych związków organicznych i skuteczność reakcji katalitycznej

Czas retencji [s]	Nazwa związku	Współczynnik kalibracji	Przed reaktorem		Za reaktorem		Skuteczność reakcji [%]
			Pole powierzchni, wysokość pików	Stężenie średnie [mg/m ³]	Pole powierzchni, wysokość pików	Stężenie średnie [mg/m ³]	

Literatura

- [1] BAUER R., *Transport a ochrona środowiska*, Biuro Studiów i Ekspertyz Kancelarii Sejmu, Warszawa, 1994.
- [2] PRZYŁUSKI J., KOLBRECKA K., *Stan obecny i perspektywy zastosowania procesów katalitycznych w ograniczaniu zanieczyszczeń powietrza przez silniki samochodowe*, Ochrona Powietrza, 1993, nr 1, s. 6–11.
- [3] MERKISZ J., *Ekologiczne aspekty stosowania silników spalinowych*, Wyd. Politechniki Poznańskiej, Poznań, 1995.
- [4] PRZYŁUSKI J., KOLBRECKA K., *Trójfunkcyjne reaktory katalityczne do oczyszczania gazów odlotowych silników samochodowych*, Ochrona Powietrza, 1993, nr 3, s. 64–68.
- [5] TRZEPIERCZYŃSKA I. (red.), *Fizykochemiczna analiza zanieczyszczeń powietrza*, Wyd. Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 1997.
- [6] PRZYŁUSKI J., KOLBRECKA K., *Główne problemy katalitycznego ograniczania emisji szkodliwych gazów z silników samochodowych*, Ochrona Powietrza, 1996, s. 57–62.
- [7] *Emissionsminderung Automobilabgase-Dieselmotoren*, VDI Berichte, 1985.

2.4. Procesy biologiczne

2.4.1. Usuwanie wybranych zanieczyszczeń gazowych w biofiltrze

Część teoretyczna

Podstawy biologicznego oczyszczania gazów

Biologiczne oczyszczanie gazów odlotowych opiera się na dwóch głównych procesach, którymi są:

- absorpcja zanieczyszczeń w wodzie,
- biologiczny rozkład pochłoniętych zanieczyszczeń.

W wymiarze molekularnym ma tutaj miejsce następstwo procesów z zachowaniem wyżej przedstawionej kolejności. Rozpatrując zagadnienie ze strony technicznej,

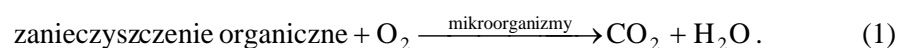
można mówić, że procesy te będą równocześnie. Efekt ich wspólnego oddziaływania jest taki, że:

- wskutek absorpcji gazy zostają oczyszczone,
- wskutek biologicznego rozkładu zanieczyszczeń zachodzi regeneracja sorbentu.

Pod pojęciem *rozkładu biologicznego* należy tutaj rozumieć przemiany zanieczyszczeń, które dokonują się z udziałem mikroorganizmów w warunkach dostępu tlenu.

W przyrodzie istnieje wielka różnorodność mikroorganizmów mających zdolność przyswajania materii organicznej. Zasadniają one glebę i wody, towarzyszą także wszelkiej materii, szczególnie organicznej, biorąc udział w jej rozkładzie. Efektem tego jest oczyszczanie i odnawianie środowiska naturalnego. Wiele rodzajów mikroorganizmów potrafi rozkładać substancje organiczne, i to nie tylko proste, nie spotykane w naturalnym środowisku.

Nie wnikając w mechanizmy bardzo skomplikowanych procesów biodegradacji, można je opisać uproszczonym równaniem:



Rozkład związków organicznych zachodzi z udziałem heterotroficznych mikroorganizmów tlenowych.

Metodą biologiczną można również usuwać z gazów związki nieorganiczne, np. siarkowodór i amoniak, stanowiące niekiedy domieszkę zanieczyszczeń organicznych. Metoda ta polega na ich utlenianiu, w czym uczestniczą bakterie autotroficzne. Inaczej niż to się dzieje podczas rozkładu zanieczyszczeń organicznych, w tym wypadku produkty utlenienia, tzn. kwas siarkowy i kwas azotowy, zakwaszają środowisko procesu. Zbyt duża zawartość tych zanieczyszczeń nieorganicznych w gazach odlotowych może być niekiedy przeszkodą w prowadzeniu procesu biologicznego oczyszczania.

Mikroorganizmy jako struktury białkowe są wrażliwe na wpływ wielu czynników środowiska, do których można zaliczyć: dostępność pokarmu, wysuszenie, ciśnienie osmotyczne, odczyn, temperaturę oraz obecność trucizn.

Warunki i ograniczenia prowadzenia procesu biologicznego oczyszczania gazów są następujące:

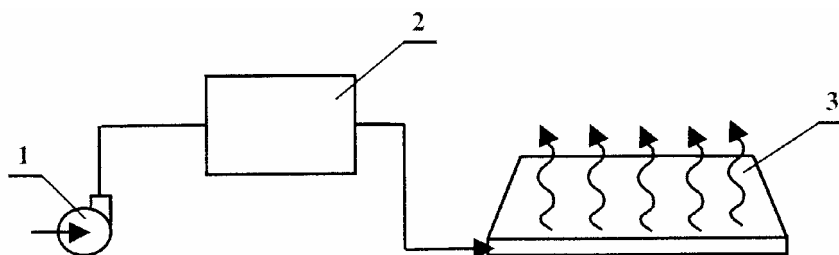
- usuwane z gazów odlotowych zanieczyszczenia muszą być podatne na rozkład biologiczny,
- zanieczyszczenia muszą być rozpuszczalne, choćby tylko słabo, w wodzie stanowiącej środowisko życia mikroorganizmów,
- temperatura oczyszczanych gazów musi się mieścić w zakresie aktywności biologicznej mikroorganizmów,
- oczyszczane gazy nie mogą zawierać substancji trujących dla mikroorganizmów, np. związków metali ciężkich czy oparów kwasów.

Jeśli trzeba, to dwa ostatnie warunki można spełnić, poddając gazy wstępnej obróbce. Takim zabiegiem jest wstępne zraszanie gazów wodą, co zarówno obniża ich temperaturę do odpowiedniego zakresu, jak i umożliwia wymycie toksycznych substancji.

W praktyce gazy są oczyszczane biologicznie przede wszystkim w takich instalacjach jak biofiltry i biopłuczki. Obecnie biofiltry częściej znajdują zastosowanie.

Filtry biologiczne

Schemat ideowy biofiltru przedstawiono na rys 2.4.1. Głównym jego elementem jest warstwa materiału filtracyjnego, zasiedlonego przez mikroorganizmy zdolne do biologicznego rozkładu zanieczyszczeń. Podczas powolnego przedmuchiwanie gazów przez warstwę materiału filtracyjnego (3) zanieczyszczenia są sorbowane, a następnie pochłaniane przez mikroorganizmy. W razie potrzeby w urządzeniu do kondycjonowania (2) odpyła się, schładza i nawilża gazy. Takim urządzeniem jest np. kolumna natryskowa, zraszana wodą cyrkulującą w obiegu zamkniętym. Bardzo ważne jest odpowiednie nawilżenie gazów, niemal do 100 % wilgotności względnej, aby nie powodowały one przesuszania materiału filtracyjnego. Tylko złożo wilgotne ma odpowiednie właściwości sorpcyjne i gwarantuje utrzymanie aktywności mikroorganizmów.



Rys. 2.4.1. Schemat biofiltru:

1 - wentylator, 2 - urządzenie do kondycjonowania gazów, 3 - złożo filtracyjne

Pierwotnie jako materiały filtracyjne służyły: torf, kompost, spalchniona i żyzna gleba, a nawet piasek. Obecnie materiały te sporządza się z torfu lub/i kompostu. W zależności od potrzeb wzbogaca się je pożywkami oraz mikroorganizmami. Istotne znaczenie mają także dodatki, np. kora, chrust lub drobny, kulisty polistyren, które chronią złożo przed zbrylaniem. Dobry materiał filtracyjny powinien mieć następujące cechy [1]:

- dużą porowatość,
- dużą powierzchnię właściwą,
- małe opory przepływu gazu,
- dużą zdolność zatrzymywania wody,
- słaby zapach własny,

- niskie koszty pozyskania,
- dostępność,
- dużą gęstość zasiedlenia mikroorganizmami,
- dużą trwałość,
- niewielkie wymogi pielęgnacyjne.

Tabela 2.4.1. Podatność organicznych zanieczyszczeń powietrza na biofiltrację [3]

Węglowodory alifatyczne		Węglowodory aromatyczne	
metan	(+)	benzen	+
pentan	(+)	toluen	++
heksan	+	ksylen	++
acetylen	?	styren	+
cykloheksan	(+)		
Połączenia siarkowe		Połączenia azotowe	
tioetery	+	aminy	++
siarczek dwumetylu	+	amidy	+
tiocyjaniany	+	pirydyna	+
izotiocyjaniany	?	izotiocyjaniany	?
tiofen	+	nitropochodne	(+)
merkaptany	+	nitryle	+
merkaptan metylowy	+	acetonitryl	+
dwusiarczek węgla	+	izonitryle	+
Połączenia tlenowe			
alkohole	++	ketony	+
metanol	++	aceton	+
butanol	++	kwasy organiczne	++
etery	(+)	estry	+
czterohydrofuran	++	octan etylu	+
eter etylowy	(+)	merkaptan metylu	?
dioksan	(+)	fenole	+
aldehydy	++		
Chloropochodne		Oznaczenia	
dwuchlorometan	(+)	++	bardzo łatwy rozkład
trójchlorometan	?	+	łatwy rozkład
chlorofenole	+	(+)	słaby rozkład
1.1.1.trójchloroetan	-	-	rozkład nie zachodzi
		?	brak pewnych danych

Trwałość materiału filtracyjnego zależy od warunków biofiltracji oraz od właściwości materiału filtracyjnego i wynosi 2–5 lat. Typowe parametry pracy filtrów biologicznych to [2]:

- prędkość przepływu gazu przez złożę, 0,01–0,05 m/s,
- wysokość warstwy złoża, 0,5–1 m,
- opory przepływu gazów, 200–2000 Pa.

Zanieczyszczenia gazów usuwane metodą biofiltracji muszą być rozpuszczalne w wodzie, nie w takim jednak stopniu jak wtedy, gdy używa się płuczek biologicznych. Na przykład węglowodorów aromatycznych, które wyjątkowo źle rozpuszczają się w wodzie, praktycznie nie można z tego powodu usunąć z gazów, używając bio-płuczek. Zastosowanie natomiast w tym celu biofiltru daje doskonale wyniki. Podatność wybranych związków chemicznych – typowych organicznych zanieczyszczeń powietrza – na biofiltrację przedstawiono w tabeli 2.4.1.

Biofiltracja znajduje szerokie zastosowanie zwłaszcza tam, gdzie mamy do czynienia z gazami odlotowymi o temperaturze zbliżonej do temperatury otoczenia, o małym stężeniu zanieczyszczeń i o złożonym składzie. Stosuje się ją w lakierniach, odlewniach lub drukarniach. Jest ona szczególnie przydatna do dezodoryzacji gazów z takich obiektów jak: kompostownie, oczyszczalnie ścieków, zakłady przetwórstwa odpadów zwierzęcych i rybnych, chlewnie oraz fermy drobiu.

Część doświadczalna

Cel ćwiczenia

Ćwiczenie ma zapoznać z procesem oczyszczania powietrza, w którym są pary rozpuszczalników organicznych, metodą biofiltracji. Przeprowadzono je w biofiltrze laboratoryjnym o specjalnej konstrukcji. Oczyszczane z rozpuszczalników powietrze przepływa kolejno przez trzy oddzielne, połączone szeregowo warstwy złoża filtracyjnego. Głównym zadaniem jest określenie szybkości biofiltracji w zależności od obciążenia złoża.

Opis zestawu doświadczalnego

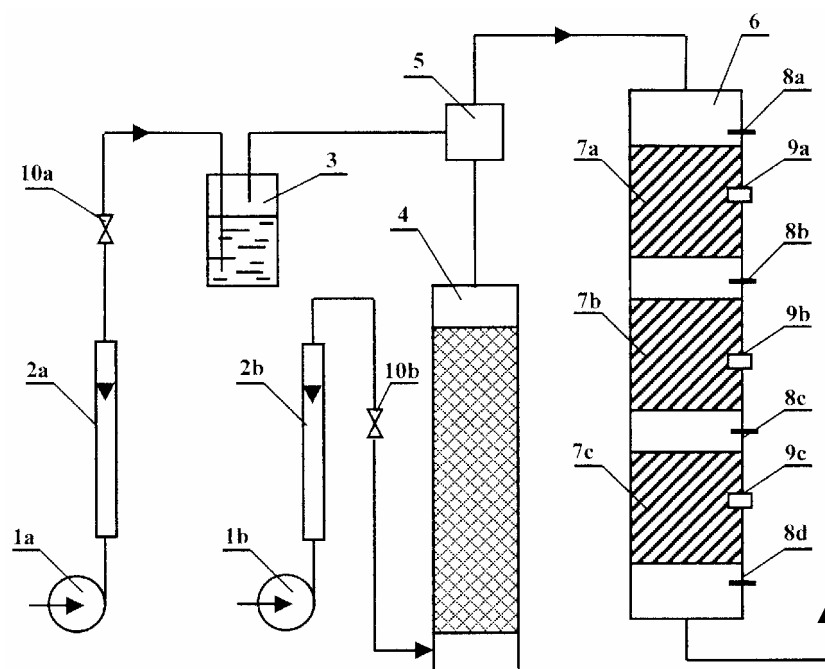
Schemat używanej w doświadczeniach laboratoryjnej instalacji doświadczalnej przedstawiono na rys. 2.4.2. W instalacji tej powietrze nawilża się niemal do 100% wilgotności względnej i nasycza, w założonym stopniu, parami wybranego rozpuszczalnika organicznego. Następnie przepływa ono przez złoża materiału filtracyjnego, gdzie jest oczyszczane.

Pompka membranowa (1a) tłoczy strumień powietrza wielkości 2–15 dm³/h. Zanim trafi on do mieszalnika (5), jest nasycany parami wybranego rozpuszczalnika organicznego w płuczce (3). Wielkość strumienia reguluje się zaworem (10a) i mierzy rotametrem (2a).

Do mieszalnika (5) doprowadza się również drugi strumień powietrza. Jest to powietrze czyste, nawilżone praktycznie do 100% wilgotności względnej. Powietrze czyste podaje pompka membranowa (1b) w ilości 200–800 dm³/h. Wielkość strumienia można regulować zaworem (10b) i mierzyć rotametrem (2b). Powietrze nasycza się parą wodną w nawilżaczu (4). Ma on kształt walca o średnicy 100 mm i jest wypeł-

niony mokrym węglem aktywnym w postaci granul. Wysokość złoża węgla wynosi około 50 cm. Jest ono okresowo zraszane wodą destylowaną.

Obydwa strumienie łączą się w mieszalniku, skąd są kierowane do filtra biologicznego, gdzie kolejno przechodzą przez trzy szeregowo połączone warstwy materiału filtracyjnego (7a, 7b, 7c). Średnica wewnętrzna filtra wynosi 10 cm, a wysokość każdej warstwy złoża – około 30 cm. Materiałem do budowy złoża był torf włóknisty, który wzbogacano pożywkami mineralnymi i organicznymi, a następnie zasiedlono mikroorganizmami tlenowymi. Podczas przepływu powietrza przez kolejne warstwy materiału filtracyjnego sukcesywnie zmniejsza się stężenie rozpuszczalnika. W zależności od stężenia wyjściowego rozpuszczalnika można go całkowicie lub tylko częściowo usunąć z powietrza.



Rys. 2.4.2. Schemat doświadczalnej instalacji laboratoryjnej do badań procesu biofiltracji:
 1a, 1b – gazowe pompki membranowe, 2a, 2b – rotometry gazowe, 3 – płuczka z rozpuszczalnikiem organicznym, 4 – nawilżacz powietrza, 5 – mieszalnik, 6 – filtr biologiczny,
 7a, 7b, 7c – warstwy materiału filtracyjnego, 8a, 8b, 8c, 8d – króćce do poboru próbek gazowych,
 9a, 9b, 9c – króćce do montażu sondy mierzącej wilgotność,
 10a, 10b – zawory do regulacji przepływu gazu

Reprezentatywne wyniki biofiltracji uzyskuje się po odpowiednio długim czasie adaptacji złoża do wybranego zanieczyszczenia. Może to trwać kilka tygodni. Rów-

niez każda zmiana warunków pracy wymaga, aby odczekać, niekiedy nawet kilka dni, aż uzyskane wyniki będą stabilne i reprezentatywne. Dlatego pomiary wykonywane w ramach ćwiczenia wymagają wcześniejszego przygotowania. Jest to zadanie prowadzącego zajęcia.

Urządzenia pomocnicze

Chromatograf. Analizę stężenia par rozpuszczalników w powietrzu wykonuje się za pomocą chromatografu gazowego GCHF 18.3, pracującego w następujących warunkach:

- detektor płomieniowo-jonizacyjny (FID),
- gaz nośny – azot,
- pakowana kolumna stalowa o średnicy 4 mm i długości 1 m wypełniona CARBOWAX-em 20M,
- temperatura kolumny – 393 K,
- temperatura dozowania – 453 K,
- temperatura detektora – 473 K.

Próby do analiz o objętości 1 cm³ są pobierane metodą izolacyjną za pomocą strzykawki z króćców, w które jest wyposażony biofiltr (8a, 8b, 8c, 8d na rys. 2.4.2). Chromatograf współpracuje z komputerem przetwarzającym sygnały detektora na wielkość pola lub wysokość piksu.

Przed przystąpieniem do analiz należy wycechować chromatograf odpowiednio do wybranego zanieczyszczenia. Cechowanie chromatografu musi być wykonane przed rozpoczęciem ćwiczenia i jest to zadanie prowadzącego zajęcia.

Miernik wilgotności i temperatury złoża. Do pomiaru wilgotności i temperatury złoża służy miernik FOM/mts. Sondy pomiarowe instaluje się w odpowiednich króćcach w biofiltrze (9a, 9b, 9c na rys. 2.4.2). Pomiar powinien być wykonany z udziałem prowadzącego zajęcia.

Wykonanie ćwiczenia i opracowanie wyników

Wykonujący ćwiczenie są wprowadzani na stanowisko, które jest w trakcie pracy. Zgodnie z założeniem praca biofiltra trwa całą dobę, a jego uruchomienie nastąpiło odpowiednio wcześniej, dlatego spodziewane wyniki będą reprezentatywne dla założonych warunków.

Zadania wykonującego ćwiczenia są następujące:

- a) określić strumień przepływających gazów \dot{V}_g , m³/s; jego wielkość wyznacza się z odczytów wskazań rotametrów (2a i 2b na rys. 2.4.2),

b) oznaczyć stężenie par rozpuszczalnika organicznego w powietrzu w czterech punktach poboru prób (8a, 8b, 8c, 8d na rys. 2.4.2) (oznaczenia należy wykonać stosownie do wskazówek zawartych w poprzednim punkcie),

c) oznaczyć wilgotność i temperaturę warstw złoża filtracyjnego (oznaczenia należy wykonać stosownie do wskazówek w poprzednim punkcie).

Opracowanie wyników

Opierając się na danych dotyczących wymiarów biofiltra oraz wynikach pomiarów, należy obliczyć następujące wielkości:

1. Objętość pojedynczej warstwy złoża V_z , m³.
2. Prędkość przepływu powietrza przez złożo u_g , m/s,

$$u_g = \frac{\dot{V}_g}{A}, \quad (2)$$

gdzie A oznacza pole powierzchni złoża filtracyjnego prostopadłe do kierunku przepływu powietrza.

3. Średnie obciążenie złoża O_z , g/m³s, rozumiane jako strumień masowy zanieczyszczenia dopływający do jednostkowej objętości złoża w jednostce czasu

$$O_z = \frac{c_p \cdot \dot{V}_g}{V_z}, \quad (3)$$

gdzie c_p jest stężeniem rozpuszczalnika organicznego, g/m³, w powietrzu dopływającym do złoża filtracyjnego.

4. Średnią szybkość biofiltracji V_r , g/m³s, rozumianą jako ta część strumienia masowego zanieczyszczenia dopływającego do jednostki objętości złoża w jednostce czasu, która zostaje unieszkodliwiona w wyniku biofiltracji

$$V_r = \frac{(c_p - c_k) \cdot \dot{V}_g}{V_z}, \quad (4)$$

gdzie c_k oznacza stężenie rozpuszczalnika organicznego w powietrzu, g/m³, po przejściu przez warstwę materiału filtracyjnego.

Zależność szybkości biofiltracji V_r od obciążenia należy wyznaczyć dla każdej warstwy materiału filtracyjnego. Uzyskane wyniki trzeba przedstawić na wykresie.

5. Sprawność η biofiltra przez porównanie stężenia rozpuszczalnika organicznego w powietrzu doprowadzanym do pierwszej warstwy złoża z jego stężeniem opuszczającym ostatnią warstwę

$$\eta = \frac{c_p - c_k}{c_p} \cdot 100\% . \quad (5)$$

Po zakończeniu doświadczenia należy wyłączyć instalację i rozebrać biofiltr, aby wizualnie ocenić materiał filtracyjny.

Literatura uzupełniająca

- [1] SZKLARCZYK M., *Biologiczne oczyszczanie gazów odlotowych*, Wyd. Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 1991.
- [2] FISCHER K., *Biologische Abluftreinigung*, Expert Verlag Tech. Akad., Esslingen, 1990.
- [3] *Biologische Abgas/Abluftreinigung-Biofilter*, VDI-Berichte, 3477, 1991.

3. Oczyszczanie gazów z zanieczyszczeń pyłowych (odpylanie gazów)

3.1. Określanie przedziałowej skuteczności odpylania gazów

Wstęp teoretyczny

Analiza granulometryczna [1, 2]

Aby właściwie dobrać odpylacz, należy dobrze poznać parametry fizykochemiczne zarówno oczyszczanego gazu (skład chemiczny, temperaturę, wilgotność, rzeczywisty strumień objętości itp.), jak i pyłu (skład chemiczny, gęstość, oporność właściwą, palność, zdolności adhezyjne, skład granulometryczny). Szczególnie istotne są wyniki analizy granulometrycznej cząstek pyłu, określające udział masowy poszczególnych frakcji ziarnowych pyłu. Z wielkością cząstek wiąże się bowiem skuteczność mechanizmów procesu odpylania takich jak: siła grawitacji, bezwładności, dyfuzji, siły odśrodkowe, elektrostatyczne, koagulacja itp.

W zależności od źródła pochodzenia cząstki stałe pyłu mają rozmaite regularne bądź nieregularne kształty. Cząstki popiołu lotnego, szczególnie te powstające podczas spalania mialu węglowego, mają kształt zbliżony do kuli i często tworzą większe aglomeraty wielu pojedynczych cząstek. Ziarna pyłu często przybierają następujące kształty:

- sferyczne – węgiel aktywny, PCW i inne tworzywa, aerozol tlenków żelaza,
- prostokątne – proszek żelaza, kwarcu i innych minerałów,
- nieregularne odłamkowe – cement i tlenki glinu,

- płytkowe (płaskie) – mika, grafit i sadza,
- włókniste – włókna tekstylne i celulozowe [3].

W zależności od metody pomiaru średnicy ziaren o nieregularnych kształtach określają następujące terminy:

- średnica projekcyjna wyznaczana za pomocą mikroskopu optycznego lub elektronowego, równoważna średnicy koła o tej samej powierzchni co cząstka,
- średnica zastępcza wyrażana jako średnica kuli o tej samej objętości co cząstka

$$d_z = \left(\frac{6V}{\pi} \right)^{1/3}, \quad (1)$$

- średnica sedymentacyjna (średnica Stokesa) określana jako średnica kuli o tej samej gęstości i prędkości opadania co dana cząsteczka.

Analiza granulometryczna wydzielonej próbki pyłu, w zależności od metody pomiaru, pozwala wyznaczyć liczbę lub masę cząstek określonej wielkości. Liczbę lub masę tych cząstek można określić jako *ułamek frakcyjny* lub *wartość skumulowaną* (sumaryczną). Ułamek frakcyjny, określający udział ilościowy (f_i) lub masowy (a_i) danej klasy ziarnowej, można wyznaczyć z wzorów:

$$f_i = \frac{n_i}{\sum n_i} \quad \text{lub} \quad a_i = \frac{m_i}{\sum m_i}, \quad (2)$$

gdzie:

n_i – liczba ziaren określonej wielkości (i -tej klasy ziarnowej),

m_i – masa ziaren i -tej klasy ziarnowej, g.

W każdym przypadku $\sum f_i = 1$, i analogicznie $\sum a_i = 1$.

Wartość skumulowana, odnosząca się do liczby ziaren F_j lub A_j , określa liczbę lub masę ziaren o średnicach poniżej górnej średnicy j -tej klasy ziarnowej:

$$F_j = \sum_{i=1}^{i=j} f_i \quad \text{lub} \quad A_j = \sum_{i=1}^{i=j} a_i. \quad (3)$$

Dla n klas ziarnowych $F_n = 1$ oraz $A_n = 1$.

Analizę granulometryczną można przeprowadzić różnymi metodami. Do najpopularniejszych należą:

- metoda sedymentacyjna (według PN-74/Z-04097.04),
- metoda wywiewania,
- metoda optyczna,
- metoda laserowa.

Metoda sedymentacyjna polega na wyznaczeniu prędkości opadania ziaren pyłu o określonych średnicach i czasu opadania tych ziaren ze znanej wysokości w specjal-

nie skonstruowanej piekcie sedymentacyjnej Andreasena. Wydzielenie masy pyłu po czasie opadania określonym dla każdej klasy ziarnowej pozwala wyznaczyć udział masowy i -tej klasy ziarnowej.

Stosując metodę wywiewania, oblicza się prędkości porywania cząstek pyłu określonej wielkości i ustala masę ziaren określonej wielkości, wywiewanych z analizowanej naważki pyłu.

Analiza optyczna umożliwia obliczenie liczby ziaren o określonej średnicy. Przyjmując średnią średnicę ziaren z określonej klasy ziarnowej wyliczaną jako średnia arytmetyczna największej i najmniejszej średnicy ziarna i -tej klasy, można liczbę cząstek przekształcić w ich masę, jeśli założymy, że masa cząstek jest proporcjonalna do ich średnicy w trzeciej potęgze (d_p^3) i że wszystkie cząstki mają taką samą gęstość [2].

Przedziałowa skuteczność odpylania

Skuteczność odpylania jest ściśle związana z wielkością ziaren pyłu. Niezależnie od mechanizmu odpylania pyły o większych średnicach będą łatwiej separowane niż cząstki drobniejsze. Zdolność poszczególnych klas ziarnowych pyłu do separacji określa *przedziałowa (frakcyjna) skuteczność odpylania*. Przedziałowa skuteczność odpylania η_i i -tej klasy ziarnowej jest to stosunek strumienia masy pyłu tej frakcji \dot{m}_{zi} zatrzymanego w odpylaczu do strumienia masy pyłu \dot{m}_{wi} wprowadzonego do odpylacza:

$$\eta_i = \frac{\dot{m}_{zi}}{\dot{m}_{wi}} \quad \text{lub} \quad \eta_i = \frac{\dot{m}_{wi} - \dot{m}_{oi}}{\dot{m}_{wi}}, \quad (4)$$

gdzie \dot{m}_{oi} jest strumieniem masy pyłu opuszczającego odpylacz, g/s lub kg/h,

$$\dot{m}_{wi} = \dot{m}_{oi} + \dot{m}_{zi}. \quad (5)$$

Znając przedziałową skuteczność odpylania i -tej frakcji oraz jej udział masowy a_{wi} w gazie wprowadzanym do odpylacza, można wyliczyć całkowitą skuteczność odpylania:

$$\eta_c = \sum \eta_i \cdot a_{wi}. \quad (6)$$

Część doświadczalna

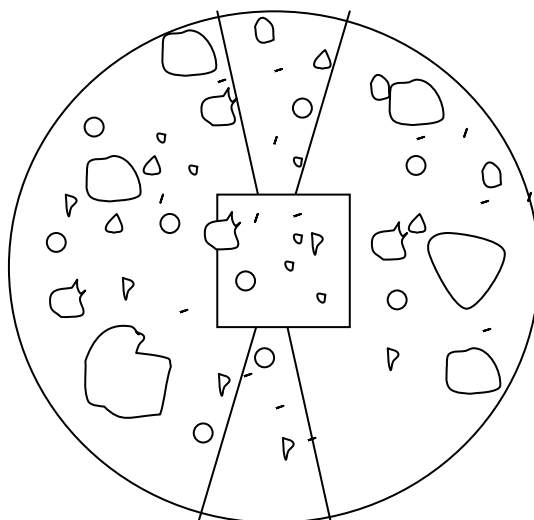
Cel ćwiczenia

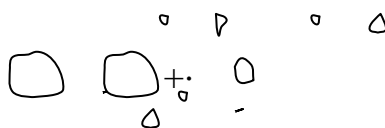
Celem ćwiczenia jest wykonanie metodą mikroskopową analizy ziarnowej pyłu pobranego z gazu przed i za odpylaczem, a także obliczenie udziału masowego wytypowanych klas ziarnowych oraz wyznaczenie przedziałowej i całkowitej skuteczności odpylania.

Opis aparatury [4]

Jako mikroskopu użyto optycznego konimetru firmy Carl Zeiss Jena sprzężonego z rzutnikiem obrazu. Układ taki powiększa około 500 razy, co umożliwia wyraźne rozróżnienie ziaren pyłu o średnicach zastępczych $d \geq 1 \mu\text{m}$. Próbkki pyłu są pobierane na rozpuszczalne membranowe filtry (np. typu Synpor) przed i za odpylaczem. Wycinki filtrów rozpuszcza się w odpowiednich rozpuszczalnikach, które należy tak dobierać, aby nie wpływały na zmianę fizykochemicznych parametrów pyłu, np. jako rozpuszczalnik popiołu lotnego zazwyczaj jest stosowany cykloheksanon. Tak przygotowane próbki pyłu nanosi się na powierzchnię szkiełka konimetru, notując jednocześnie, któremu sektorowi szkiełka są przyporządkowane określone próbki (poła od 1 do 40). Gdy rozpuszczalnik odparuje, wtedy szkiełko konimetru, stanowiące w tym przypadku szkiełko mikroskopu, wmontowuje się w układ optyczny. Tak przygotowane próbki analizowanego pyłu są monowarstwowe i obraz uzyskany w świetle przechodzącym daje na ekranie rzutnika wyraźnie widoczne poszczególne ziarna pyłu.

Otrzymany na ekranie rzutnika obraz ziaren pyłu jest nałożony na siatkę kwadratów oraz „wąsy” o kącie rozwarcia 18° (rys. 3.1.1).





Rys. 3.1.1. Obraz ziaren pyłu na ekranie rzutnika

Odpowiednie pokręta umożliwiają przesuwanie obrazu w obu płaszczyznach, aby w „wąsach” i centralnym kwadracie uzyskać statystycznie średni obraz pola.

Wykonanie ćwiczenia

1. Zapoznać się z budową i działaniem konimetru.
2. Umieścić w układzie optycznym mikroskopu przygotowane wcześniej szkiełko konimetryczne z naniesionymi próbkami pyłu.
3. Spośród określonych pól wytypować co najmniej trzy najbardziej charakterystyczne obrazy ziaren pyłu w próbkach pobranych przed i za odpylaczem. Wykorzystując możliwość obserwacji całego pola pod mikroskopem, przesuając zarówno obraz pyłu, jak położenie „wąsów” i kwadratu centralnego, wybrać statystycznie przeciętny obraz liczby ziaren pyłu określonych frakcji.
4. Obrysować na podłożonym arkuszu papieru kształty ziaren pyłu mieszczące się w „wąsach” i w kwadracie centralnym.
5. Ocenić wielkości ziaren, a następnie za pomocą specjalnej podziałki wytypować klasy ziarnowe obejmujące ziarna o średnicach od 1 do 200 μm . Zliczyć liczbę ziaren w każdej klasie. Liczba ziaren pyłu mieszcząca się w „wąsach” stanowi 1/10 całego obserwowanego na ekranie obrazu. Przykładowe klasy ziarnowe: < 2 μm , 2–6 μm , 6–10 μm , 10–25 μm , 25–40 μm , 40–80 μm , 80–100 μm , > 100 μm .

Obliczenia

Liczba ziaren pyłu i -tej klasy ziarnowej jest sumą liczby ziaren pyłu tej klasy mieszczących się w „wąsach” (n_s) i pomnożoną przez 10 oraz liczby ziaren pyłu mieszczących się w kwadracie centralnym (n_k):

$$n_{wi,oi} = 10n_{is} + n_{ik}, \quad (7)$$

gdzie $n_{wi, oi}$ oznacza liczbę ziaren pyłu i -tej klasy ziarnowej na wejściu do odpylacza (n_{wi}) i w gazie opuszczającym odpylacz (n_{oi}).

Udział masowy pyłu i -tej klasy ziarnowej oblicza się według wzoru:

$$a_{wi} = \frac{m_{wi}}{\sum m_{wi}}, \quad (8)$$

gdzie m_{wi} jest masą pyłu i -tej klasy wyznaczanej ze wzoru:

$$m_{wi} = n_{wi} \cdot d_{pi}^3, \quad (9)$$

stąd

$$a_{wi} = \frac{n_{wi} \cdot d_{pi}^3}{\sum n_{wi} \cdot d_{pi}^3}. \quad (10)$$

Skuteczność przedziałową odpylania i -tej klasy ziarnowej określa stosunek masy pyłu zatrzymanego w odpylaczu (wyrażony tu jako różnica mas pyłu przed i za odpylaczem) do masy pyłu w gazie przed odpylaczem:

$$\eta_i = \frac{m_{wi} - m_{oi}}{m_{wi}}. \quad (11)$$

Ponieważ

$$m_{wi} = n_{wi} \cdot d_{pi}^3 \quad \text{oraz} \quad m_{oi} = n_{oi} \cdot d_{pi}^3, \quad (12)$$

więc

$$\eta_i = \frac{n_{wi} - n_{oi}}{n_{wi}}. \quad (13)$$

Całkowita skuteczność odpylania wynosi:

$$\eta_c = \sum \eta_i \cdot a_{wi}. \quad (14)$$

Opracowanie wyników pomiarów

Wyniki obliczeń należy przedstawić w tabeli, uwzględniając liczbę klas ziarnowych, graniczne rozmiary średnic cząstek i -tej klasy, średnią średnicę ziarna w każdej klasie, liczbę ziaren w danej klasie przed i za odpylaczem wyznaczoną jako wartość średnią z co najmniej 3 pomiarów, masę pyłu i -tej klasy przed i za odpylaczem, udział masowy i -tej klasy przed odpylaczem oraz przedziałową i całkowitą skuteczność odpylania.

Literatura

- [1] TRZEPIERCZYŃSKA I. (red.), *Fizykochemiczna analiza zanieczyszczeń powietrza*, Wyd. Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 1997.
- [2] WARYCH J., *Oczyszczanie gazów, procesy i aparatura*, WNT, Warszawa, 1998.
- [3] KABSCH P., *Odpylanie i odpylacze*. WNT, Warszawa, 1992.
- [4] KABSCH P., MELOCH H., Instrukcja nr 10 do ćwiczeń laboratoryjnych z przedmiotu oczyszczanie gazów odlotowych *Określenie parametrów ruchowych odpylacza pulsacyjnego*, Wrocław, 1992.

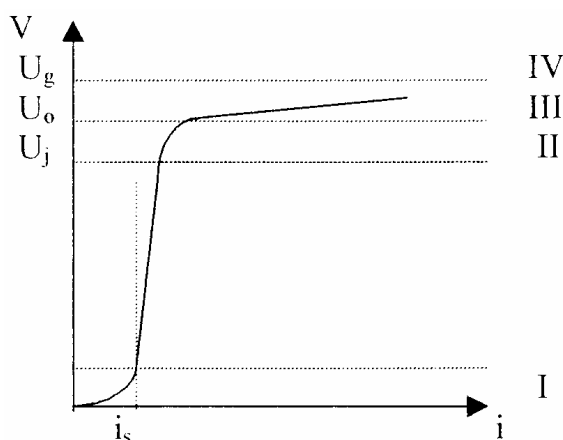
3.2. Elektrostatyczna separacja mgły olejowej

Wstęp teoretyczny – działanie odpylaczy elektrostatycznych [1, 2]

Odpylacze elektrostatyczne – elektrofiltry – to jedne z najstarszych urządzeń odpylających. Ze względu na dużą skuteczność odpylania, bardzo małe opory przepływu oraz prostotę budowy i eksploatacji są jednymi z najczęściej stosowanych urządzeń odpylających.

Proces elektrostatycznej separacji cząstek stałych i aerozolowych składa się z następujących etapów:

- elektrostatycznego ładowania cząstek,
- przemieszczania się ich wraz ze strumieniem gazu w kierunku odmiennie naładowanej elektrody,
- usuwania cząstek wydzielonych na tej elektrodzie.



Rys. 3.2.1. Zależność natężenia prądu od napięcia w odpylaczu elektrostatycznym

Proces odpylania w elektrofiltrze odbywa się w przestrzeni pomiędzy dwiema elektrodami – katodą i anodą, do których jest przyłożone napięcie rzędu 20–100 kV. Odpowiednio wysokie napięcie powoduje, że z *elektrody emitującej* są wybijane elektrony, które jonizują cząstki gazu. Te z kolei wskutek zderzeń z cząstkami pyłu oraz dyfuzji jonów łączą się z nimi w aglomeraty o wypadkowym ładunku ujemnym i wraz ze strumieniem gazu przemieszczają się ze strefy elektrody emitującej w kierunku *elektrody zbiorczej* naładowanej dodatnio. Zderzając się z powierzchnią anody, zjonizowane cząstki tracą ładunek (odprowadzony do ziemi), gromadzą się na jej powierzchni i w postaci warstwy pyłu zsuwają się (pod wpływem sił grawitacji lub wstrząsania anody) do zasobnika pyłu. W przypadku usuwania aerozoli cieczy (np. mgły olejowej) następuje koalescencja cząstek na powierzchni elektrody i ciecz w postaci cienkiej warstewki spływa do zbiornika. Odpylony gaz opuszcza elektrofiltr.

Proces odpylania w elektrofiltrze powinien być prowadzony w zakresie różnic potencjałów powodujących *wyładowanie koronowe*, czyli w obszarze lawinowej emisji elektronów z elektrody emitującej. Zależność natężenia prądu od napięcia na elektrodzie emitującej w odpylaczu elektrostatycznym przedstawiono na rys. 3.2.1.

Początkowo, gdy napięcie jest niskie, elektroda emituje niewiele elektronów o małej ruchliwości. Moc prądu (tzw. prądu nasycenia) spowodowanego ich przepływem pomiędzy elektrodami jest wtedy mała. Tę fazę (fazę I) nazywa się niesamodzielną jonizacją. Dopiero gdy zostanie przekroczona wartość napięcia jonizacji (U_j), następuje szybkie zwiększenie prędkości elektronów, a więc i prądu spowodowanego ich przepływem, i zaczyna się jonizacja cząstek gazu (faza II). Powyżej napięcia U_0 rozpoczyna się lawinowa emisja elektronów i natężenie prądu gwałtownie rośnie. Liczne zderzenia elektronów powodują ich wybicie na wyższe poziomy

energetyczne i natychmiastowy powrót połączony z emisją kwantu promieniowania $h\nu$, co wywołuje zjawisko charakterystycznego bładniebieskiego świecenia gazu, stwarzającego wrażenie korony świetlnej wokół elektrody w postaci drutu. Ta faza jest nazywana *wyładowaniem koronowym* i stanowi fazę właściwej pracy odpylacza. Dalsze zwiększanie napięcia, powyżej wartości *napięcia granicznego* (U_g), powoduje wyładowanie łukowe i gwałtowny spadek natężenia przepływu prądu. Istotnymi czynnikami, które wpływają na charakterystykę prądowo-napięciową elektrofiltru, są: kształt elektrod emitujących oraz odległość pomiędzy nimi, odległość pomiędzy elektrodami różnoimiennymi oraz takie parametry gazu jak: skład chemiczny, temperatura czy wilgotność.

Elektrofiltry są odpylaczami o największej skuteczności, przekraczającej nawet 99%. Skuteczność działania elektrofiltru zależy przede wszystkim od przyłożonego napięcia – różnicy potencjałów pomiędzy elektrodami – ale również od wielu parametrów zarówno gazu, jak i separowanych cząstek. I tak cząsteczki o dużym powinowactwie elektronowym, np. O_2 , Cl_2 czy SO_2 , obecne w strumieniu gazów działają stabilizująco, zmniejszając wartość prądu koronowego. Wzrost temperatury gazów przeciwnie – zwiększa ruchliwość jonów, a więc i natężenie prądu koronowego. Jednocześnie maleje napięcie przebicia (wyładowania łukowego).

Istotnym parametrem separowanych cząstek jest ich *rezystywność* (*oporność właściwa*). Pyły o małej oporności ($\leq 10^3 \Omega\cdot\text{cm}$) łatwo oddają ładunek w pobliżu elektrody zbiorczej i dlatego mogą być od niej odrywane i porywane ze strumieniem odpylonego gazu, powodując jego wtórne zanieczyszczenie. Do takich cząstek zaliczamy pyły materiałów, które są dobrymi przewodnikami, np. pyły metali czy sadza. Gdy oporność jest za duża ($\geq 10^{10} \Omega\cdot\text{cm}$), wówczas wskutek powolnego oddawania ładunku na elektrodzie zbiorczej mogą osadzać się kolejne warstwy cząstek trudne do usunięcia z jej powierzchni, co w konsekwencji obniża sprawność procesu. Najkorzystniejszy zakres oporności właściwej cząstek mieści się w granicach 10^4 – $10^{10} \Omega\cdot\text{cm}$.

Stężenie pyłu w gazie poniżej 50 g/m^3 nie wpływa istotnie na skuteczność odpylania. W przypadku większych stężeń bądź znacznego udziału w pyłe najdrobniejszych submikronowych frakcji skuteczność procesu maleje wskutek dławienia prądu ulotu.

Oprócz parametrów gazu i pyłu na skuteczność działania elektrofiltru istotnie wpływa prędkość przepływu gazu przez odpylacz. Jeśli prędkości te są zbyt duże, to skuteczność odpylania zmniejsza się ze względu na zbyt krótki czas przebywania gazu w komorze odpylania, co nie pozwala wszystkim cząsteczkom dotrzeć do elektrod zbiorczych. Ta część pyłu, która nie dotarła do elektrod zbiorczych, zostaje porywana przez strumień odpylonego gazu, obniżając skuteczność procesu odpylania.

Część doświadczalna

Cel ćwiczenia

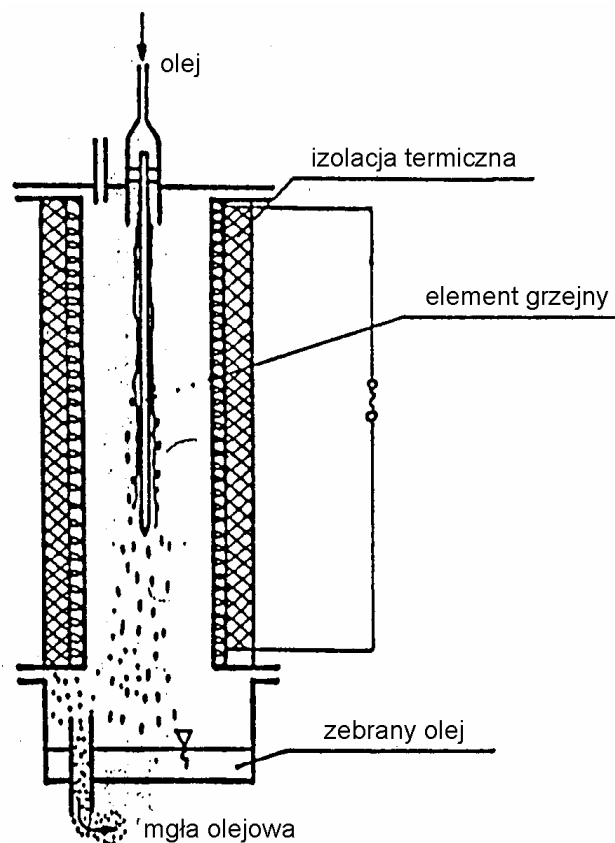
Celem ćwiczenia jest określenie, jak skuteczność separacji mgły olejowej zależy od następujących parametrów ruchowych elektrofiltru i oczyszczanego gazu:

- prędkości przepływu powietrza,
- napięcia na elektrodach,
- stężenia mgły olejowej w zanieczyszczonym powietrzu.

Opis stanowiska badawczego [3]

Separacja mgły olejowej z powietrza otaczającego jest przede wszystkim związana z obróbką metali. Podczas mechanicznej obróbki metali (toczenie, frezowanie, piłowanie, szlifowanie itp.) stosuje się chłodziwa olejowe lub olejowo-wodne. Chłodziwa te w zetknięciu z gorącą powierzchnią obrabianego metalu bądź narzędzia gwałtownie parują, a następnie wskutek schłodzenia w powietrzu otaczającym kondensują. Powstający aerozol osiada na ścianach pomieszczenia, podłodze, podestach i innych elementach hal produkcyjnych, co grozi wypadkami. Przedostając się wraz z wdychanym powietrzem do płuc, może zagrażać zdrowiu. Jeżeli obrabiarka jest hermetyzowana, to odciągane powietrze zawierające aerozol olejowy zostaje wyrzucone na zewnątrz, stając się źródłem emisji mgły olejowej do powietrza atmosferycznego. W obu przypadkach powietrze musi być oczyszczone z mgły olejowej.

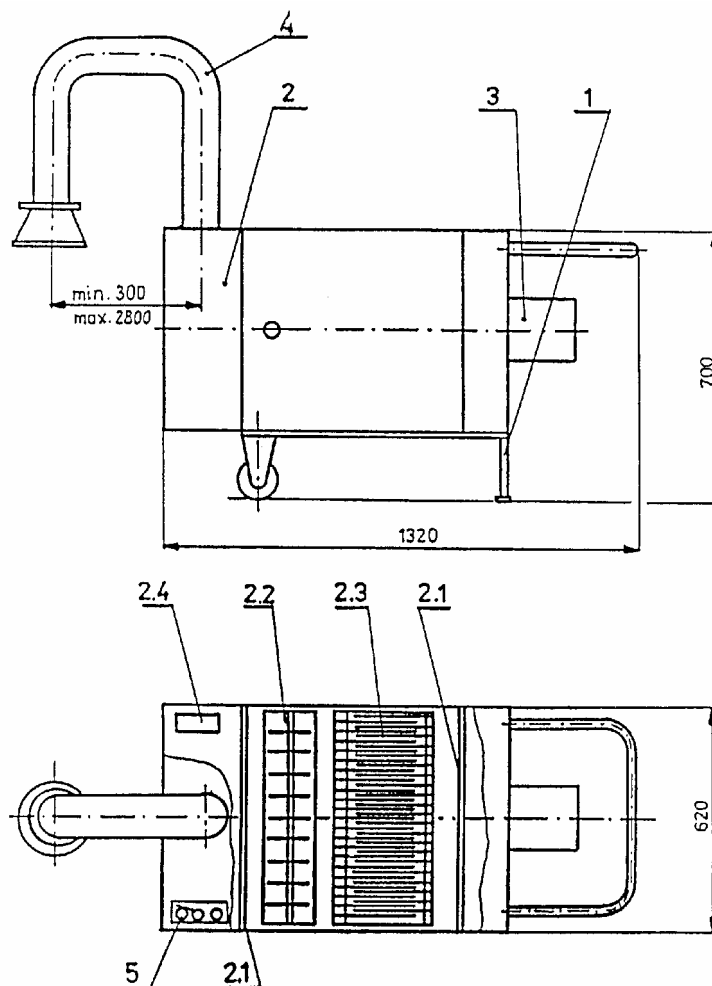
W warunkach laboratoryjnych mgła olejowa powstaje sztucznie w urządzeniu przedstawionym na rys. 3.2.2.



Rys. 3.2.2. Schemat urządzenia wytwarzającego mgłę olejową
(opis w tekście)

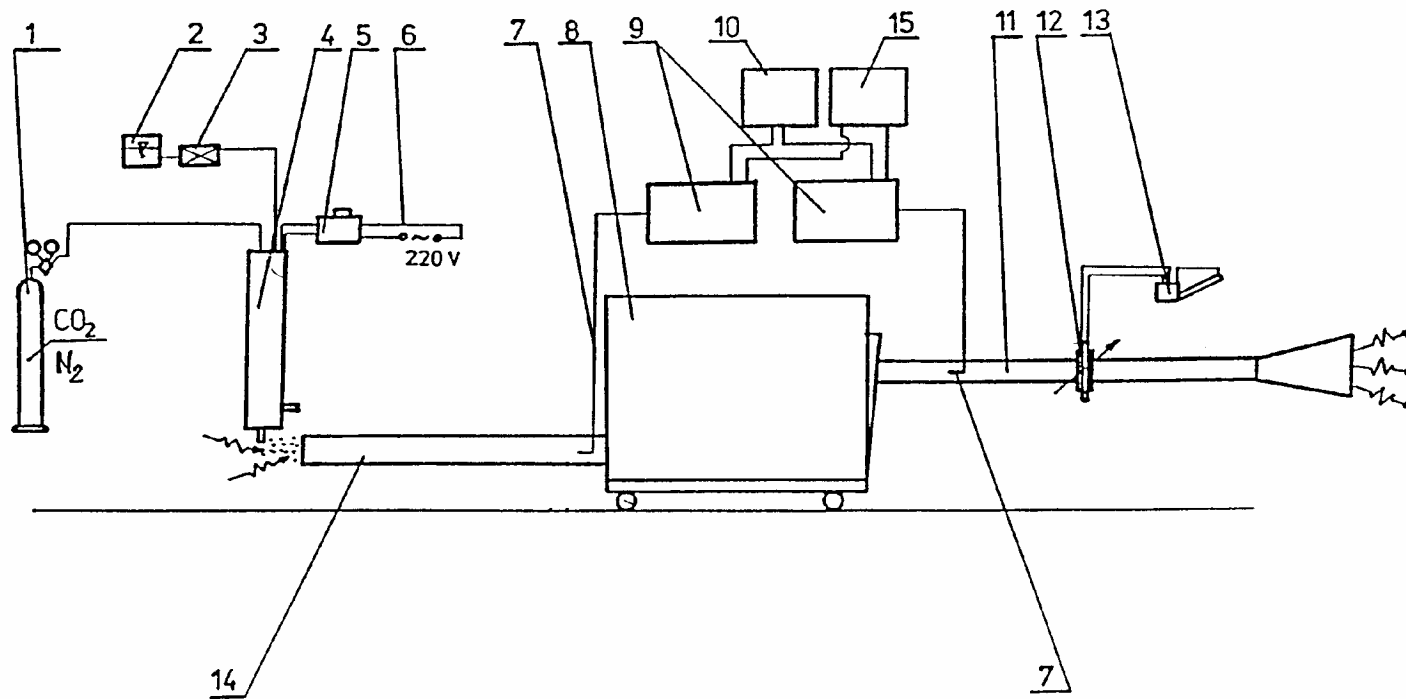
Olej podawany w formie kropli do wnętrza generatora mgły opada na element metalowy ogrzany do temperatury około $380\text{ }^{\circ}\text{C}$ i gwałtownie odparowuje. Wewnątrz generatora niepalny gaz (azot lub CO_2) podawany z butli wytwarza nadciśnienie. Wskutek kontaktu oleju z chłodnym powietrzem otaczającym tworzy się modelowy aerozol powietrzno-olejowy. Nadmiar oleju wykrapla się i spływa do zbiornika.

Na rysunku 3.2.3 przedstawiono schemat elektrostatycznego separatora mgły olejowej. Przewoźny elektrofiltr w obudowie (2) jest ustawiany w odpowiednim miejscu za pomocą podpór (1).

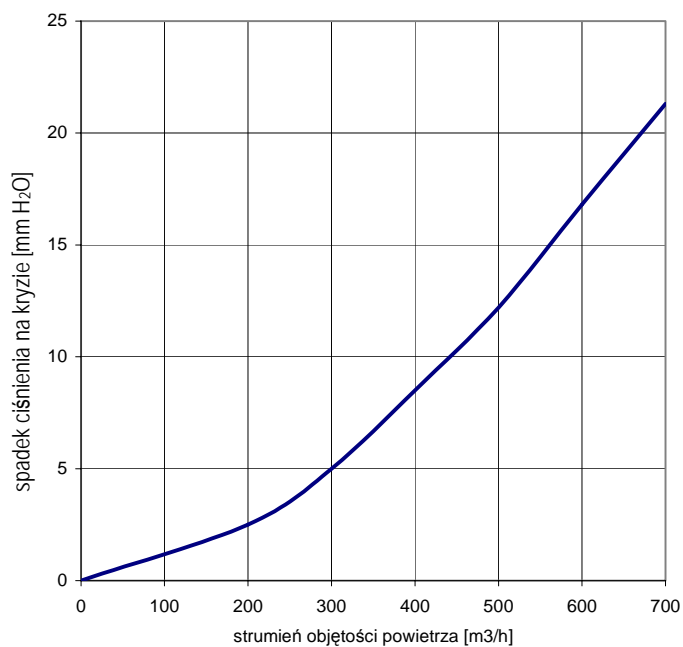


Rys. 3.2.3. Schemat separatora mgły olejowej typu PEFO 1000 s
(opis w tekście)

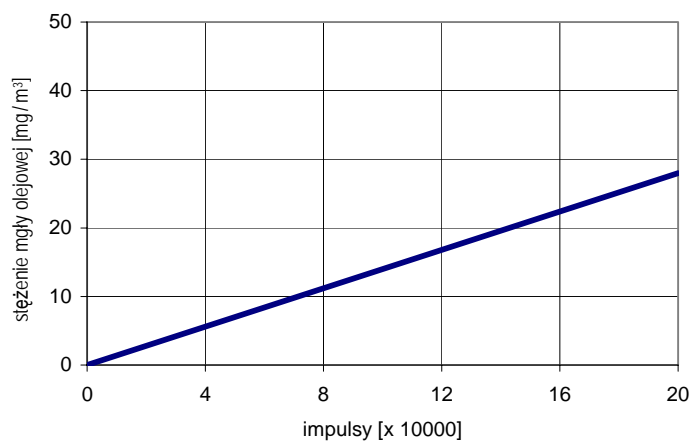
Zanieczyszczone powietrze po przejściu przez filtr siatkowy (2.1) przepływa przez panel jonizatora – strefę elektrod emitujących (2.2), a następnie przez strefę płytowych elektrod zbiorczych (2.3). Zebrana na płytach warstewka oleju spływa grawitacyjnie do umieszczonego pod nimi zbiornika. Po przejściu przez filtr siatkowy (2.1) oczyszczone powietrze jest zasysane przez wentylator (3) i usuwane na zewnątrz. Elastyczny przewód wlotowy (4) umożliwia precyzyjne umieszczenie ssawy separatora w żądanym położeniu. Separator jest wyposażony w automat sterujący (5), umożliwiający regulację przyłożonego do elektrod napięcia.



Rys. 3.2.4. Schemat aparatury do pomiaru skuteczności separacji mgły olejowej w powietrzu (opis w tekście)



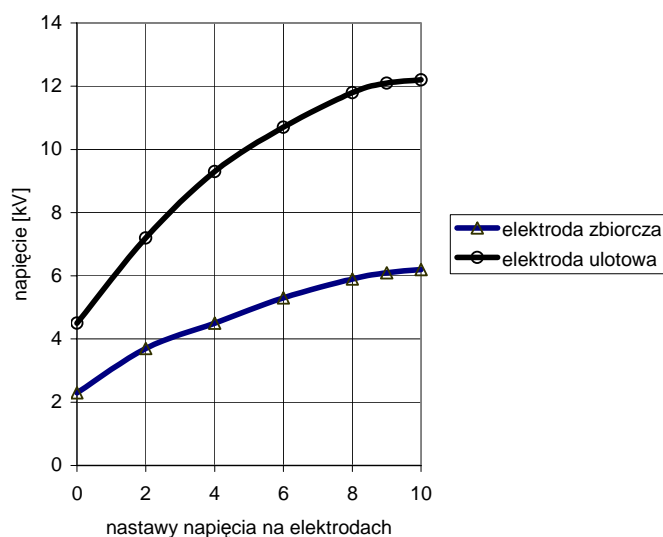
Rys. 3.2.5. Krzywa kalibracji kryzy pomiarowej



Rys. 3.2.6. Zależność wskazań nefelometru od stężenia mgły olejowej w powietrzu

Schemat aparatury badawczej przedstawiono na rys. 3.2.4. Powietrze zanieczyszczone wytworzonym aerozolem oleju w atmosferze CO₂ lub N₂ (1) zostaje zassane do separatora przez przewód (14). Olej (2) jest podawany do wnętrza generatora mgły (4) za pomocą pompy perystaltycznej (3). Temperatura elementu grzejnego generatora jest regulowana

i rejestrowana (5) i (6). Aeroszol oleju usuwa się w tzw. separatorze mgły olejowej PEFO 1000 s (8). Odolejone powietrze odprowadza z hali przewód (11). Umieszczona w nim kryza miernicza (12) wraz z manometrem (13), mierzącym różnicę ciśnień na kryzie, umożliwia pomiar strumienia oczyszczanego powietrza. Wielkość strumienia objętości oczyszczanego gazu reguluje przepustnica wewnątrz separatora. Następnie odczytuje się na kryzie mierniczej wartości spadku ciśnienia i na podstawie krzywej kalibracji kryzy określa strumień objętości oczyszczanego powietrza (rys. 3.2.5).



Rys. 3.2.7. Zależność napięcia na elektrodach w funkcji nastaw na panelu sterowania

Stężenie mgły olejowej w powietrzu przed (7) i za separatorem (7') mierzy się metodą nefelometryczną, opartą na liniowej zależności między natężeniem światła rozproszonego na kroplach aerozolu a liczbą kropeł zawartych w jednostce objętości powietrza. Stężenie mgły reguluje się manualnie, ustalając nadciśnienie gazu inertnego w generatorze mgły olejowej. Ze względu na znaczną zmienność stężeń tak powstającego aerozolu pomiary stężenia przed i za separatorem powinny być wykonywane jednocześnie. Sygnały analogowe ze spektrofotometrów SPEKOL (9), analizujących stężenie mgły olejowej w powietrzu przed i za separatorem, są próbkowane z dużą częstotliwością i zliczane w zadanym czasie (około 3 min). Uzyskane wyniki odczytywane na wyświetlaczu przyrządu przetwarzająco-zliczającego (10) stanowią graficzne całki zmienności stężeń mgły olejowej przed i za separatorem obliczone dla tej samej podstawy czasu. Ponadto sygnały analogowe pochodzące ze spektrofotometrów mogą być rejestrowane na dwukanałowym rejestratorze (15). Wyświetlone wartości służą do bezpośredniego określenia średnich stężeń aerozolu oleju w powietrzu (krzywa kalibracji na rys. 3.2.6) i w konsekwencji – do oceny skuteczności usuwania mgły olejowej.

Napięcie na elektrodach można regulować, ustawiając odpowiednie nastawy (1–10) na panelu sterownika separatora. Zależność przyłożonego napięcia od nastaw regulatora przedstawiono na rys. 3.2.7.

Wykonanie ćwiczenia

Skuteczność procesu usuwania mgły olejowej z powietrza jest określana w zależności od trzech parametrów:

- a) napięcia na elektrodach,
- b) strumienia objętości oczyszczanych gazów,
- c) stężenia mgły olejowej w powietrzu.

Aby uzyskać możliwie dużo informacji na podstawie minimalnej liczby doświadczeń, należy postąpić zgodnie z teorią planowania doświadczeń [4]. Ze względu na ograniczony czas ćwiczenia skuteczność procesu określa się, zmieniając badane parametry na dwóch poziomach – górnym (+) i dolnym (–). Poziomymi czynnikami są w tym przypadku graniczne wartości badanych parametrów technologicznych. Minimalną liczbę eksperymentów n dla optymalnego planu dwupoziomowego oblicza się z wzoru:

$$n = 2^k, \quad (1)$$

gdzie k oznacza liczbę zmiennych czynników eksperymentu.

Jeżeli podczas doświadczenia przeprowadzanego na dwóch tylko poziomach bada się wszystkie możliwe kombinacje k czynników, to jest to *całkowity eksperyment czynnikowy* lub *plan* 2^k . Plan doświadczeń można przedstawić w postaci tabeli (macierz eksperymentu lub macierz planowania).

Na podstawie krzywych kalibracji należy określić zakres zmian każdego z parametrów. Mieszczą się one w następujących granicach:

- napięcie na elektrodach 10–12,4 kV (skuteczność procesu przy niższym napięciu jest minimalna),
- strumień oczyszczanych gazów 200–600 m³/h,
- stężenie mgły olejowej 5–30 mg/m³.

Aby określić skuteczność procesu usuwania mgły olejowej, dla każdej serii pomiarowej należy wyznaczyć na podstawie co najmniej trzech odczytów średnie stężenie mgły olejowej w powietrzu na wlocie i wylocie z separatora.

Obliczenia

Skuteczność separacji mgły olejowej oblicza się z prostego wzoru:

$$\eta = \frac{c_w - c_0}{c_w} \cdot 100\%, \quad (2)$$

gdzie c_w i c_0 są stężeniami mgły olejowej (mg/m^3) w powietrzu przed i za separatorem.

Uzyskane wyniki należy przedstawić w postaci macierzy eksperymentu 2^k , przy czym w ostatniej kolumnie umieszcza się wartości wielkości wyjściowej y , otrzymanej w wyniku realizacji planu doświadczeń. Wartości napięcia na elektrodach i strumienia objętości gazu na obu badanych poziomach są ściśle określone. Ze względu na trudności z utrzymaniem wartości stężeń wejściowych mgły olejowej w poszczególnych seriach należy uśrednić je dla każdego z poziomów (z czterech wartości dla każdego poziomu). Opierając się na otrzymanych wynikach, wyznacza się współczynniki równania regresji, które uwzględniają wzajemne oddziaływanie czynników:

$$y = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3 + b_{13} x_1 x_3 + b_{23} x_2 x_3 + b_{12} x_1 x_2 + b_{123} x_1 x_2 x_3. \quad (3)$$

Opracowanie wyników pomiarów

Wyniki trzeba przedstawić w postaci tabeli macierzy eksperymentu, równania regresji oraz na wykresach (zależność skuteczności separacji mgły olejowej od każdego z parametrów przy ustalonych wartościach dwóch pozostałych). Na tej podstawie należy ocenić, który z parametrów ma największy wpływ na skuteczność procesu.

Literatura

- [1] JUDA J., NOWICKI M., *Urządzenia odpylające*, PWN, Warszawa, 1979.
- [2] WARYCH J., *Oczyszczanie gazów. Procesy i aparatura*, WNT, Warszawa, 1998.
- [3] MELOCH H., Instrukcja nr 9 do ćwiczeń laboratoryjnych z przedmiotu oczyszczanie gazów odlotowych *Elektrostatyczna separacja mgły olejowej*, Wrocław, 1992.
- [4] KAFAROW W.W., *Metody cybernetyki w chemii i technologii chemicznej*, WNT, Warszawa, 1970.

3.3. Filtracja zapyłonego gazu przez suche warstwy porowate

3.3.1. Określanie właściwości włókniny filtracyjnej

Część teoretyczna [1, 2]

Filtry do odpylania gazów odlotowych oraz powietrza zazwyczaj są zbudowane ze specjalnie do tego celu wytworzonych *materiałów filtracyjnych*. Materiałem filtracyjnym do odpylania gazów może być każde ciało porowate, które spełnia następujące wymagania:

- zapewnia odpowiednią skuteczność filtracji,
- charakteryzuje się możliwie niewielkimi oporami przepływu,
- ma odpowiednią zdolność retencji pyłu,
- ma odpowiednią wytrzymałość mechaniczną, termiczną i chemiczną,
- jest łatwo dostępne i możliwie tanie.

Najszerze zastosowanie znajdują materiały włókniste w formie tkanin, włókien, dzianin, bibuły, papierów itp. z włókien naturalnych (bawełna, wełna), chemicznych (poliestry, poliamidy, polietylen i jego pochodne), szklanych, mineralnych (bazalt) i ceramicznych (kaolin, krzemionka), metalowych (stopy żelaza, niklu, miedzi, wolframu) oraz węglowych.

Tkanina filtracyjna charakteryzuje się typowym regularnym splotem opartym na wątku i osnowie. Porowatość (stosunek objętości porów do objętości całego materiału filtracyjnego) dobrej tkaniny filtracyjnej powinna wynosić 70–85%, przy czym pory muszą być możliwie małe. Przepuszczalność dla powietrza, czyli gęstość strumienia czystego powietrza przepływającego przez tkaninę przy ustalonych oporach $\Delta P_0 = 200$ Pa, mieści się w granicach 0,08–0,75 m³/m²s.

W filtrach przemysłowych najczęściej są stosowane *włókniny filtracyjne*, sporządzone z pojedynczych włókien (nie przędzonych w nici jak w tkaninach) igłowanych (filce) lub w postaci prasowanych luźno ułożonych warstw. Odpowiednio spreparowane włókniny cechuje duża porowatość (przekraczająca 80%), co gwarantuje ich dużą pojemność retencyjną, masę powierzchniową zbliżoną do masy tkanin oraz dobrą przepuszczalność (od 0,1 do 0,8 m³/m²s). Podstawową zaletą włókien jest stosunkowo niewielki przyrost oporów przepływu w miarę gromadzenia się pyłu przy większych niż dla tkanin prędkościach przepływu odpylanego gazu, a wadą – mniejsza wytrzymałość mechaniczna.

Od niedawna są podejmowane próby wytwarzania *dzianin filtracyjnych*. Ich masa powierzchniowa wynosi 200–300 g/m², a przepuszczalność dla $\Delta P_0 = 200$ Pa jest większa niż dla tkanin i dzianin i wynosi 0,8–1,5 m³/m²s. Dla dzianin poliestrowych uzyskano opory przepływu do 20% mniejsze niż dla tkanin i jednocześnie zachowano podobną, a nawet większą skuteczność filtracji.

Jednym z najważniejszych parametrów materiałów filtracyjnych jest *penetracja (przepuszczalność pyłu)*. Badania porównawcze skuteczności materiałów filtracyjnych wykonuje się dla modelowych aerozoli (pyłów i mgieł) o przeważającym udziale drobnych frakcji ziaren lub kropli. Mogą to być aerozole błękitu metylenowego, chlorku sodu o wielkości cząstek poniżej 1 μm, a w badaniach jakości filtrów powietrza najczęściej jest stosowany pył kwarcowy o średnicy cząstek $d_p < 10$ μm lub mgła oleju parafinowego ($d_p < 1$ μm). W zależności od celów, w jakich się je stosuje, filtry dzieli się na wstępne (zgrubne), dokładne, bardzo dokładne oraz wysokoskuteczne (do aerozoli koloidalnych).

Istotnym parametrem materiałów filtracyjnych jest zmiana strat ciśnienia w czasie procesu filtracji. Będzie ona zależna od wielkości separowanych ziaren i rodzaju prze-

grody filtracyjnej. Dla drobnych ziaren zmienność ciśnienia może mieć charakter wykładniczy, dla dużych – liniowy. Na przykład podczas separacji drobnych ziaren chlorku amonu ($d_p = 0,1-3,0 \mu\text{m}$) na filtrach z włókna szklanego opory przepływu zmieniają się liniowo w znacznym zakresie nagromadzenia pyłu (do 2 Pa).

Część doświadczalna

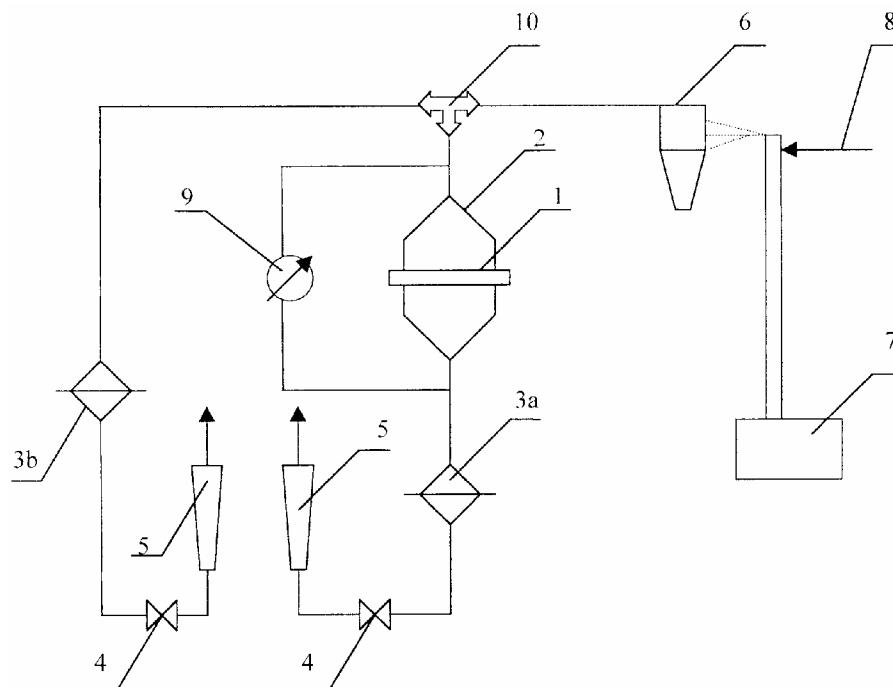
Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest określenie najistotniejszych parametrów eksploatacyjnych włókniny filtracyjnej, tj.:

- penetracji pyłu przez badaną włókninę w procesie separacji ściśle określonych ziaren pyłu kwarcowego,
- strat ciśnienia w trakcie procesu dla określonego strumienia objętości aerozolu.

Opis stanowiska badawczego [3]

Schemat stanowiska badawczego przedstawiono na rys. 3.3.1. Właściwości włókniny filtracyjnej bada się dla wzorcowego aerozolu powietrze–pył kwarcu. Z dozownika (7) pył kwarcowy jest przesuwany w górę szklanej rurki za pomocą mechanizmu śrubowego. Na wylocie rurki pył zostaje porwany przez strumień sprężonego powietrza (8). Powstały aerozol zawiera ziarna o zróżnicowanej wielkości. Aby otrzymać pył drobno zdyspergowany (zawierający 90–94% ziaren o średnicy poniżej $2 \mu\text{m}$), aerozol jest kierowany do cyklonu (6), gdzie następuje separacja ziaren pyłu o większych średnicach. Ze względu na wysoki koszt uzyskania pyłu o wymaganej wielkości ziaren, w badaniach zastosowano pył zawierający również ziarna o większych średnicach. Aby aerozol powietrza był w miarę jednorodny, strumień jego objętości musi być znacznie większy niż ten wymagany ze względu na optymalną prędkość przepływu aerozolu przez badaną przegrodę i zależny zarówno od składu ziarnowego pyłu, jak i wymaganej skuteczności separacji ziaren o większych średnicach w cyklonie (6). To powoduje konieczność rozdzielenia strumienia. Toteż gdy gaz opuści cyklon, trójkąt (10) rozdziela go na dwa strumienie. Mniejszy strumień jest kierowany na badaną przegrodę filtracyjną (1) umieszczoną w specjalnej oprawce (2), gdzie prędkość przepływu badanego aerozolu gwałtownie się zmniejsza. Po przejściu przez badaną przegrodę filtracyjną gaz zostaje skierowany na filtr mierniczy z włókna szklanego (3a). Tam następuje całkowite zatrzymanie ziaren pyłu przechodzących przez przegrodę (1). Drugi, znacznie większy, strumień aerozolu przechodzi wzdłuż obejścia badanej przegrody filtra mierniczego (3b). Strumienie objętości gazu przepływające w obu gałęziach regulują zawory (4), a mierzą rotametry (5). Przepływ badanego aerozolu przez układ wymusza pompa próżniowa.



Rys. 3.3.1. Schemat stanowiska badawczego:

- 1 – badana przegroda filtracyjna, 2 – oprawka przegrody,
 3a, 3b – oprawki filtrów mierniczych z włókna szklanego,
 4 – zawory regulacyjne strumienia gazów, 5 – rotametry, 6 – cyklon,
 7 – dozownik pyłu kwarcowego, 8 – doprowadzenie sprężonego powietrza,
 9 – mikromanometr, 10 – trójnik

Stężenie pyłu w powietrzu, zatrzymanego na filtrach mierniczych z włókna szklanego (3a i 3b), mierzy się metodą grawimetryczną. Objętość powietrza przepływająca przez te filtry jest wyznaczana metodą pośrednią, która polega na pomiarze strumienia objętości badanego powietrza za pomocą rotametrów (5) oraz czasu poboru próby.

Spadek ciśnienia gazu na badanej przegrodzie w zależności od czasu filtracji mierzy mikromanometr (9).

Opis ćwiczenia

Pomiar stężenia pyłu w obiegu obejścia (za pomocą filtra mierniczego 3b), którym przepływa znacznie większy strumień objętości badanego aerozolu, może być błędny, dlatego stężenie początkowe pyłu wyznacza się metodą pośrednią. Polega ona na

zsumowaniu masy pyłu zatrzymanego na badanej przegrodzie filtracyjnej (I) i masy przez nią przepuszczonej i zatrzymanej na filtrze mierniczym z włókna szklanego ($3a$). Strumień objętości zapyłonego powietrza przepływającego przez badaną przegrodę zależy od optymalnej prędkości przepływu przez nią gazu.

Wstępnie przygotowane filtry (suszone w suszarce aż do uzyskania stałej suchej masy), tj. badaną przegrodę filtracyjną z włókniny poliestrowej oraz filtry miernicze z włókna szklanego, należy umieścić w odpowiednich oprawkach. Po sprawdzeniu ilości pyłu w dozowniku włącza się pompę próżniową wymuszającą przepływ gazu przez układ.

Strumień objętości aerozolu przepływającego przez obieg obejścia reguluje się zaworem i ustawia na poziomie gwarantującym odpowiednią skuteczność separacji ziaren o średnicach większych niż $2\ \mu\text{m}$. Strumień objętości w obiegu badanej przegrody filtracyjnej wylicza się, zakładając optymalną ($0,056\ \text{m/s}$) prędkość przepływu gazu przez nią. Po wyregulowaniu strumieni w obu gałęziach należy włączyć system dozowania pyłu.

Przeprowadza się serię trzech pomiarów. Czas pomiaru w każdej serii wynosi 40 minut. Straty ciśnienia na przegrodzie filtracyjnej odczytuje się co 5 minut podczas każdej serii pomiarowej.

Obliczenia

Strumień objętości \dot{V} (m^3/s) aerozolu przepuszczanego przez badaną przegrodę wylicza się z prostego wzoru:

$$\dot{V} = A \cdot w_g, \quad (1)$$

gdzie:

A – powierzchnia badanej przegrody filtracyjnej, m^2 ,

w_g – prędkość przepływu gazu przez przegrodę: tu $w_g = 0,056\ \text{m/s}$.

Przepuszczalność D badanej włókniny określa się na podstawie pomiarów grawimetrycznych ze wzoru:

$$D = \frac{\Delta m_2}{\Delta m_1}, \quad (2)$$

gdzie:

Δm_1 – suma mas pyłu zgromadzonego na badanej przegrodzie filtracyjnej i w filtrze mierniczym $3a$, wyliczona z przyrostu masy filtrów (po ponownym wysuszeniu), g,

Δm_2 – przyrost masy pyłu na filtrze mierniczym $3a$ za badaną przegrodą, g.

Przepuszczalność porównawczą (D_p), czyli taką wartość przepuszczalności, jaką można porównać do maksymalnej przepuszczalności dla danej kategorii zastosowań, oblicza się ze wzoru:

$$D_p = D_a + 2\alpha, \quad (3)$$

gdzie:

D_a – średnia arytmetyczna z trzech pomiarów,

α – odchylenie standardowe.

Opracowanie wyników

Porównawcza przepuszczalność pyłu podana w tabeli 3.3.1 umożliwi zaszeregowanie badanego materiału filtracyjnego do określonej kategorii zastosowań.

Tabela 3.3.1. Kategoria zastosowań materiałów filtracyjnych

Kategoria zastosowań	Cel zastosowania	Maksymalna przepuszczalność porównawcza pyłu
U	Separacja pyłu, gdy jego stężenie w oczyszczonym gazie może przekraczać 1 mg/m ³	5%
S	Separacja pyłu, gdy jego stężenie w oczyszczonym gazie może przekraczać 0,1 mg/m ³	1%
G	Separacja pyłu, gdy jego stężenie w oczyszczonym gazie nie może przekraczać 0,1 mg/m ³	0,5%
C	Separacja pyłów rakotwórczych	0,1%

Na wykresach należy zobrazować zmiany strat ciśnienia w czasie procesu filtracji (dla każdej serii pomiarowej).

Literatura

- [1] KABSCHE P., *Odpylanie i odpylacze*, WNT, Warszawa, 1992.
- [2] JUDA J., Nowicki M., *Urządzenia odpylające*, PWN, Warszawa, 1979.
- [3] KABSCHE P., MELOCH H., Instrukcja nr 11 do ćwiczeń laboratoryjnych z przedmiotu oczyszczanie gazów odlotowych *Badania własności włókniny filtracyjnej*, Politechnika Wroclawska, Wroclaw, 1992.

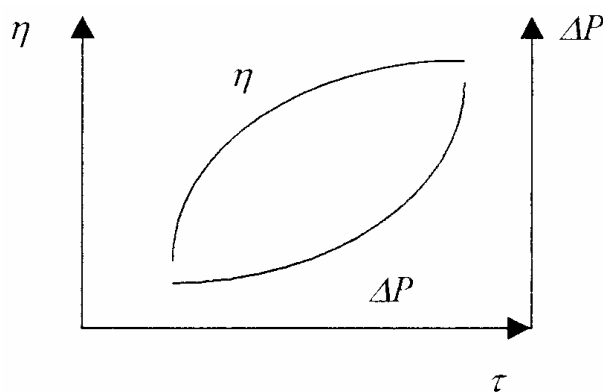
3.3.2. Określenie parametrów ruchowych filtracyjnego odpylacza pulsacyjnego

Wstęp teoretyczny

Zasada działania odpylaczy filtracyjnych [1]

Filtracja gazu przez suche warstwy porowate jest procesem zmiennym w czasie. Jego istotę stanowi zatrzymywanie ziaren pyłu wewnątrz warstwy filtracyjnej i na jej powierzchni, oddzielenie ich od tej warstwy i zagospodarowanie. Podczas przepływu gazu cząstki pyłu mogą zderzać się z elementami filtracyjnymi w wyniku dyfuzji, bezwładności, zaczepienia o element przy jego opływie, grawitacyjnego opadania czy oddziaływania sił elektrostatycznych. Największe z ziaren, pokonujące odległości między elementami filtracyjnymi, mogą się na nich zatrzymywać jak na sicie (tzw. efekt sitowy). Z upływem czasu ziarna pozostające na powierzchni tych elementów w wyniku działania sił spójności między nimi a elementami filtracyjnymi zaczynają tworzyć warstwę oddzielonego pyłu, co oznacza, że pył w warstwie ulega koagulacji. W efekcie osadzania się ziaren pyłu na powierzchniach elementów filtracyjnych odległości między nimi zmniejszają się i rosną opory przepływu gazu w warstwie.

Gdy proces przedłuża się, wówczas na powierzchni pierwotnej warstwy filtracyjnej zaczyna się tworzyć warstwa wtórna – *placek filtracyjny*. Placek filtracyjny składa się z ziaren pyłu znacznie mniejszych od elementów filtracyjnych, co powoduje, że opory przepływu zwiększają się, ale jednocześnie wzrasta skuteczność filtracji. Zmiany te przedstawiono na rys. 3.3.2.



Rys. 3.3.2. Zmiany skuteczności filtracji η i oporów przepływu gazu ΔP w zależności od czasu trwania procesu filtracji, w wyniku zmian struktury warstwy porowatej

Sposób, w jaki gromadzi się pył wewnątrz warstwy filtracyjnej i na jej powierzchni, zależy od właściwości zarówno tej warstwy, jak i separowanego pyłu. Szczególne znaczenie mają tu siły *adhezji* (spójności połączeń ziaren pyłu z elementem filtracyjnym) i siły *kohezji* (spójności wewnętrznej warstwy nagromadzonego pyłu).

Przedłużający się czas filtracji (przy stałym strumieniu odpylanych gazów) prowadzi nieuchronnie do nadmiernego zwiększenia oporów przepływu i przebicia warstwy filtracyjnej, a nawet rozerwania elementu filtracyjnego. Aby do tego nie dopuścić, należy wymieniać elementy filtracyjne lub okresowo usuwać warstwę pyłu nagromadzonego na ich powierzchniach. W przypadku włókninowych przegród filtracyjnych okresową regenerację, która ma pokonać siły spójności i oderwać pył od warstwy filtracyjnej, można przeprowadzić następująco:

- kruszyć warstwy pyłu przez przemieszczanie względem siebie elementów filtracyjnych,
- wprowadzić w ruch i gwałtownie hamować warstwy filtracyjne, tak aby siła hamowania pokonała siły spójności i pył mógł oderwać się od warstwy,
- stosować zwrotny przepływ gazów (rewersja gazu), ułatwiający oderwanie się placka filtracyjnego i częściowe wywiewanie ziaren z wnętrza warstwy.

Gdy warstwa placka filtracyjnego skruszeje, odrywa się on od przegrody i opada do zasobnika pyłu. Czas filtracji między regeneracjami filtra, w zależności od stężenia pyłu w gazie i jego składu granulometrycznego, wynosi od kilku do kilkudziesięciu minut, czas regeneracji natomiast trwa dziesiąte części sekundy.

Zastosowanie podczas filtracji włóknin filtracyjnych przyczyniło się do opracowania systemu regeneracji pulsacyjnej. Filtry działające na tej zasadzie nazwano *filtrami pulsacyjnymi*. Worek filtracyjny jest naciągnięty na szkielet (kosz) metalowy. Gaz w czasie filtracji przepływa od zewnętrznej powierzchni filtra do wnętrza. Regenerację worka umożliwia przepływ przez dyszę sprężonego powietrza w postaci pojedynczego impulsu, trwającego ułamek sekundy. Wpływ tego powietrza reguluje zawór elektromagnetyczny. Strumień sprężonego powietrza zasysa oczyszczony gaz przez dyszę Venturiego i oba strumienie wpływają do worka, wytwarzając w nim nadciśnienie, powodujące zwrotny przepływ gazu. Efekt ten oraz odkształcenie materiału filtracyjnego powodują skruszenie warstw filtracyjnych, które grawitacyjnie opadają do zasobnika pyłu.

Na skalę przemysłową proces filtracji jest zwykle prowadzony w warunkach stałego strumienia odpylanych gazów i ustalonej prędkości ich napływu. Aby przebiegał on prawidłowo, należy określić wielkość powierzchni filtracji, wynikającą z *gęstości strumienia filtracji* q_f (definiowaną również jako gazowe obciążenie filtra). Gęstość strumienia filtracji, wyrażana w m/s lub cm/s, zależy od wielkości strumienia objętości odpylanego gazu, odniesionej do powierzchni filtracyjnej, oraz od parametrów odpylanych gazów i właściwości przegrody filtracyjnej. Wartość q_f powinna maleć w przypadku mniejszych średnic ziaren pyłu, większych stężeń pyłu w gazie, większej

wilgotności gazu oraz większego oporu hydraulicznego przegrody. Optymalizując prędkość filtracji, należy uwzględnić kryteria ekonomiczne – ze wzrostem q_f maleją gabaryty urządzenia, ale jednocześnie rosną opory przepływu gazu, co wymaga zwiększonych nakładów energii na jego przepływ i skraca czas eksploatacji filtra.

W początkowej fazie filtracji, gdy warstwy filtracyjne są czyste, bo nie obłożone pyłem, straty ciśnienia w warstwie Δp_0 zależą wyłącznie od struktury warstw filtracyjnych i warunków przepływu gazów. Zmienność strat ciśnienia podczas nieustalonej fazy procesu filtracji $\Delta p_t = f(t)$ jest związana z dodatkowymi oporami, jakie powoduje gromadzenie się pyłu wewnątrz warstwy filtracyjnej, a później również na powierzchni napływowej filtra. Charakter tych zmian zależy od retencji pyłu, a więc od szeroko rozumianych właściwości warstwy filtracyjnej, separowanego pyłu i warunków prowadzenia filtracji

Pomiar całkowitej skuteczności odpylania [1, 2]

Całkowitą skuteczność odpylania określa strumień masy pyłu \dot{m}_z zatrzymanego w odpylaczu odniesiony do strumienia masy pyłu \dot{m}_w wprowadzonego do odpylacza, czyli unosu U . Wylicza się ją ze wzoru:

$$\eta_c = \frac{\dot{m}_c}{\dot{m}_w}. \quad (1)$$

Praktycznie całkowitą skuteczność odpylacza wylicza się z wartości unosu U i emisji E , czyli strumienia masy pyłu w gazie opuszczającym odpylacz:

$$\eta_c = \frac{U - E}{U}. \quad (2)$$

Wartości unosu i emisji oblicza się z następujących wzorów:

$$U = S_{pw} \cdot \dot{V}_g, \quad (3)$$

$$E = S_{po} \cdot \dot{V}_g, \quad (4)$$

gdzie:

S_{pw} i S_{po} – stężenie pyłu w gazie na wlocie i wylocie odpylacza, g/m^3 ,

\dot{V}_g – strumień objętości gazu, m^3/s , przy czym wszystkie wielkości odnoszą się do warunków rzeczywistych lub, po przeliczeniu, do warunków normalnych.

Stężenie pyłu w gazie mierzy się metodą *grawimetryczną*, co oznacza pomiar masy pyłu wyseparowanego na pomiarowych filtrach (najczęściej z włókna szklanego) i odniesienie jej do objętości gazu przepuszczonego przez te filtry [3]. Zapyłony gaz

z przewodu czy komina pobierają sondy pomiarowe różnorodnej konstrukcji w warunkach izokinetycznych (prędkość gazu na wlocie do sondy powinna być równa prędkości gazu w przewodzie lub do 20% większa) [4]. Objętość gazu przepuszczonego przez filtr mierniczy można mierzyć bezpośrednio za pomocą gazomierza lub pośrednio – przez pomiar strumienia gazu (natężenia przepływu), np. rotametrem, i czasu poboru próby.

Całkowity strumień objętości gazu przepływający przez odpylacz wyznacza się pośrednio z wartości zmierzonego ciśnienia dynamicznego gazu i powierzchni przekroju pomiarowego przewodu [3]. Dla przewodów o małych przekrojach strumień objętości gazu możemy wyznaczyć ze spadku ciśnienia na kryzie pomiarowej według przygotowanej krzywej kalibracji kryzy.

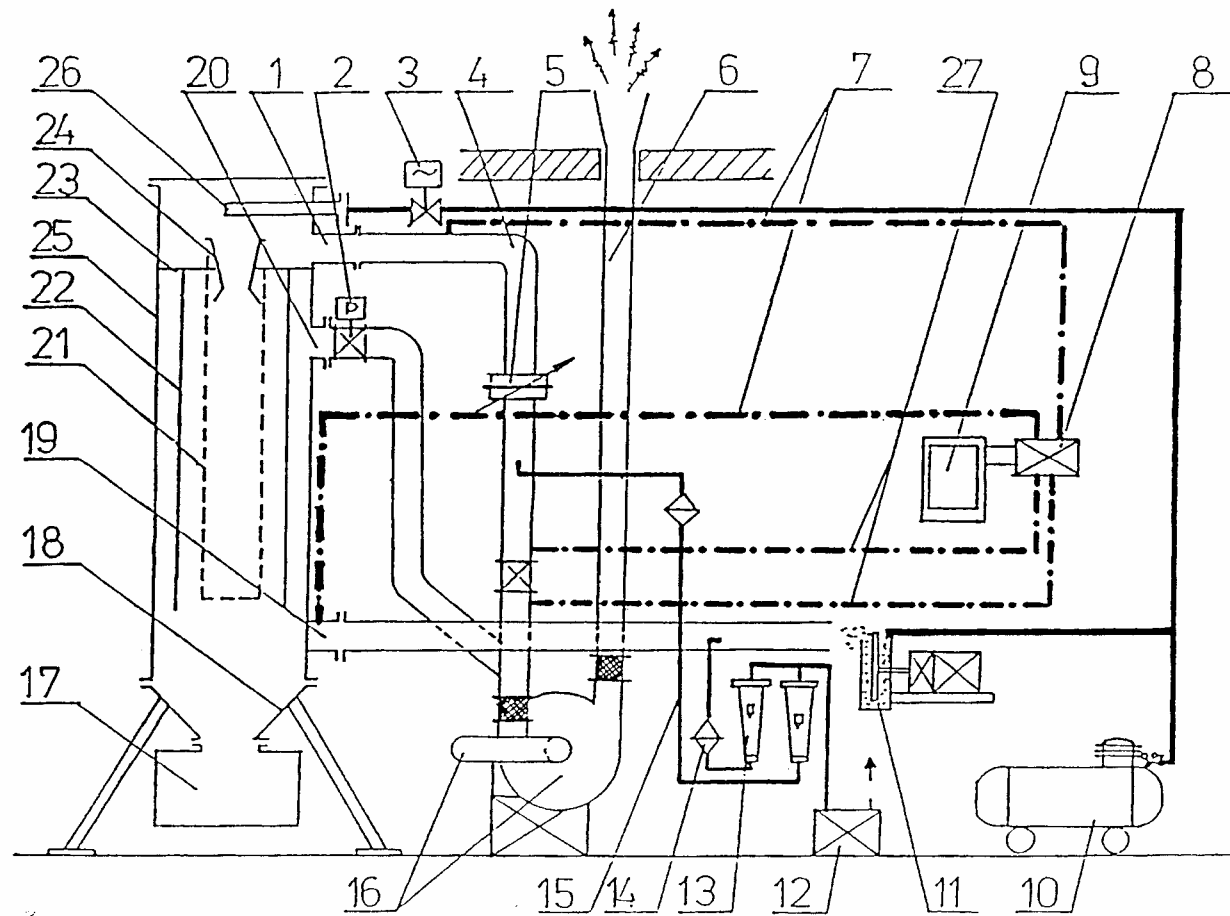
Część doświadczalna

Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest określenie, jak parametry ruchowe pojedynczego elementu odpylacza filtracyjnego, takie jak strumień odpylanych gazów i opory hydrauliczne przegrody filtracyjnej, wpływają na całkowitą skuteczność filtracji. Parametry te zmieniają się w czasie cyklu filtracji między kolejnymi rewersjami.

Opis stanowiska badawczego

Schemat stanowiska badawczego przedstawiono na rys. 3.3.3 [5]. Powietrze z hali laboratoryjnej jest mieszane z pyłem podawanym przez dozownik (11). Uzyskany w ten sposób modelowy aerozol powietrzno-pyłowy wprowadza się króćcem (19) do filtra pulsacyjnego. Składa się on z cylindrycznej obudowy (25), doprowadzenia sprężonego powietrza (26), dyszy Laval'a (24), płyty rozdzielczej (23), cylindrycznej przegrody (22), kosza metalowego wraz z naciągniętym nań workiem z filtracyjnej włókniny poliestrowej (21), króćca odciążeniowego (20), króćca doprowadzającego zapyłony gaz (19), króćca odprowadzającego odpylony gaz (1) oraz leja zsykowego (18) połączonego z zasobnikiem pyłu (17). Zapyłony gaz podczas filtracji wpływa do cylindrycznej przegrody (22), a następnie przepływa przez przegrodę filtracyjną (21) oraz dyszę (24). Następnie oczyszczony gaz przez króciec (1), dwa szeregowo połączone wentylatory promieniowe (16) oraz wyrzutnię (6) jest usuwany na zewnątrz hali. Na przegrodzie filtracyjnej stopniowo zbiera się pył, powodując zmniejszanie się strumienia objętości oczyszczanego powietrza oraz zwiększenie oporów przepływu. W ściśle określonych odstępach czasu przegroda filtracyjna automatycznie regeneruje się. Włącznik czasowy otwiera zawór elektromagnetyczny (3), umożliwiając dopływ sprężonego powietrza ze sprężarki (10) do króćca (26). Otwarcie zaworu (3) powo-



Rys. 3.3.3. Schemat stanowiska badawczego do określania wpływu parametrów ruchowych filtra pulsacyjnego na jego skuteczność

duje jednocześnie dopływ sprężonego powietrza do zaworu (2) wyposażonego w siłownik pneumatyczny. Otwarcie zaworu (2) umożliwia chwilowy odpływ nie oczyszczonego powietrza króćcem odciążeniowym (20), a w tym czasie przegroda filtracyjna zostaje zregenerowana powietrzem rewersyjnym. W przypadku pojedynczego elementu filtracyjnego taki obieg powietrza jest niezbędny. W dużych filtrach wielosekcyjnych można wyłączyć sekcje aktualnie regenerowane i skierować odpylany gaz do sekcji pracujących. Pył usunięty podczas regeneracji filtra opada grawitacyjnie przez lej zsypany do zasobnika pyłu (17). Pracę filtra kontroluje specjalnie skonstruowany sterownik. Podłączenie sterownika powoduje uruchomienie wentylatorów (16) połączonych szeregowo. Cały układ filtracyjny znajduje się po stronie ssawnej wentylatorów. Górna skala sterownika umożliwia regulację czasu rewersji gazu (w milisekundach), a dolna – regulację czasu filtracji pomiędzy kolejnymi rewersjami z kasowaniem lub bez kasowania nastawionego czasu filtracji.

Strumień objętości odpylanego powietrza reguluje przepustnica (5), a mierzy się go jako różnicę ciśnień na kryzie pomiarowej (4). Różnica ciśnień przekazanych do przetwornika ciśnienia (8) za pomocą przewodów ciśnieniowych (27) – odczyt w położeniu „3” – jest rejestrowana na rejestratorze (9) (linia niebieska). Krzywą kalibracji kryzy pomiarowej przedstawiono na rys. 3.3.4.

Opory hydrauliczne na przegrodzie filtracyjnej są mierzone jako różnica ciśnień statycznych w przewodzie doprowadzającym (19) i odprowadzającym (1) odpylane powietrze. Impulsy ciśnień są również przekazywane przewodami impulsowymi (7) do przetwornika (8) i rejestratora (9). Ciśnienie statyczne gazu przed filtrem odczytuje się na przetworniku w pozycji „1”, za filtrem – w pozycji „2”. Rejestrator pokazuje różnicę tych ciśnień (linia czerwona).

Sposób wykonania ćwiczenia

Optymalna prędkość filtracji powietrza zapyłonego popiołem lotnym przez włókniyny poliestrowe wynosi około 3 cm/s. Aby określić optymalny strumień odpylanego gazu, należy zmierzyć powierzchnię filtracji (worka filtracyjnego). Pomiar całkowitej skuteczności odpylacza wykonuje się dla różnych wartości strumienia objętości gazu:

- a) jeden dla strumienia gazu mniejszego od wartości optymalnej,
- b) jeden dla wartości optymalnej strumienia,
- c) trzy dla wzrastających (powyżej optymalnej) wartości strumienia objętości gazu – maksymalnie do 200 m³/h, przy czym dla największego strumienia objętości wykonuje się dwa pomiary – jeden tuż po rewersji i następny przed kolejną rewersją gazu.

Przed uruchomieniem układu filtracyjnego należy ustawić czas rewersji na optymalnym poziomie 140 ms. Czas filtracji pomiędzy rewersjami w warunkach wykonywania ćwiczenia zależy przede wszystkim od czasu poboru prób powietrza (około 2 minut + czas wymiany filtrów pomiarowych z włókna szklanego) w celu określenia

stężenia pyłu w gazie przed i za filtrem. Proponowany czas filtracji pomiędzy kolejnymi rewersjami, ustawiany na dolnej skali sterownika, wynosi 310 s. Ostatnia seria pomiarowa wymaga wydłużenia czasu pracy filtra pomiędzy rewersjami gazu do około 10 min.

Kolejność wykonywanych czynności:

- a) ustawienie na sterowniku czasu rewersji i czasu pracy filtra pomiędzy rewersjami,
- b) obliczenie optymalnego strumienia objętości odpylanego powietrza,
- c) uruchomienie sprężarki umożliwiającej przygotowanie aerozolu powietrzno-pyłowego i rewersję gazu,
- d) uruchomienie układu filtracyjnego (włączenie sterownika),
- e) uruchomienie układu podawania pyłu do powietrza na wlocie do filtra,
- f) ustawienie strumienia odpylanego gazu na żądanym poziomie,
- g) założenie filtrów mierniczych z włókna szklanego, umożliwiających pobór prób pyłu z gazu przed i za odpylaczem (15), do specjalnych oprawek (14),
- h) uruchomienie pompy próżniowej (12) umożliwiającej pobór prób pyłu z gazu, wyregulowanie strumienia gazu przepływającego przez filtry miernicze za pomocą rotametrów (13) i jednocześnie włączenie stopera mierzącego czas poboru prób,
- i) śledzenie zmian oporów hydraulicznych przegrody filtracyjnej i strumienia objętości odpylanego powietrza w czasie trwania filtracji (w miarę zwiększania się grubości placka filtracyjnego) na rejestratorze (9),
- j) powtórzenie poboru prób pyłu z odpylanego powietrza dla wszystkich wytypowanych strumieni objętości gazu.

W czasie pomiarów należy kontrolować poziom pyłu w dozowniku.

Obliczenia

Optymalny strumień objętości odpylanego gazu (m^3/s) oblicza się według wzoru:

$$\dot{V}_g = A \cdot q_f, \quad (5)$$

gdzie:

A – powierzchnia worka filtracyjnego, m^2 ,

q_f – optymalna gęstość strumienia filtracji (prędkość filtracji), m/s , $q_f = 0,03 \text{ m/s}$.

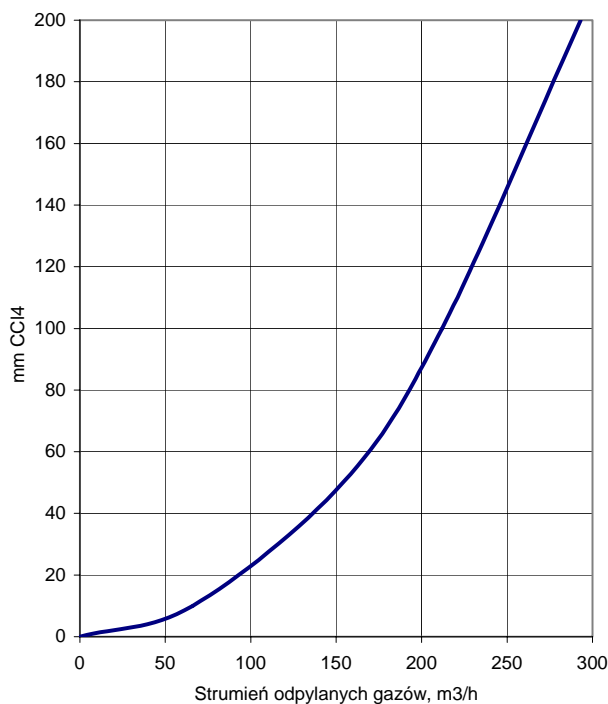
Stężenie pyłu w gazie przed (S_{pw}) i za (S_{po}) filtrem (g/m^3) wyznacza się z równania:

$$S_{pw,o} = \frac{m_{pw,o}}{V_{gm}}, \quad (6)$$

gdzie:

$m_{pw,o}$ – masa pyłu (g) zgromadzona na filtrze mierniczym przed (m_{pw}) i za (m_{po}) odpylaczem, wynikająca z różnicy masy filtra mierniczego przed i po poborze prób;

V_{gm} – objętość zapyłonego powietrza przepuszczonego przez filtry miernicze, wyznaczona na podstawie wskazań rotametrów i czasu poboru prób.



Rys. 3.3.4. Krzywa kalibracji kryzy pomiarowej

Całkowita skuteczność filtracji na worku filtracyjnym wynosi:

$$\eta_c = \frac{U - E}{U}, \quad (7)$$

gdzie:

U – unos, czyli strumień masy pyłu na wlocie do odpylacza, g/s,

E – emisja, czyli strumień masy pyłu na wylocie z odpylacza, g/s.

Wartości unosu i emisji oblicza się z wzorów:

$$U = S_{pw} \cdot \dot{V}_g, \quad (8)$$

$$E = S_{po} \cdot \dot{V}_g, \quad (9)$$

gdzie:

$S_{pw,o}$ – stężenia pyłu w powietrzu przed i za odpylaczem wyznaczone z wzoru (6),

\dot{V}_g – strumień objętości odpylanego powietrza określany na podstawie krzywej kalibracji kryzy, m³/s.

Opracowanie wyników pomiarów

Wyniki pomiarów całkowitej skuteczności filtracji dla wytypowanych strumieni objętości odpylanego powietrza należy zestawić w tabeli. W tabelach pomocniczych przedstawia się wyniki pomiarów masy filtrów mierniczych, masy pyłu zebranego na tych filtrach, wielkości objętości powietrza przepuszczonego przez filtry miernicze oraz stężenia pyłu w powietrzu przed i za odpylaczem.

Należy opisać, jak proces odpylania (zmiany oporów przepływu gazu i strumienia jego objętości) przebiega w czasie, co jest zarejestrowane na taśmie rejestratora, a następnie przedstawić wnioski wynikające z uzyskanych wyników.

Literatura

- [1] KABSCCH P., *Odpylanie i odpylacze*, WNT, Warszawa, 1992.
- [2] JUDA J., NOWICKI M., *Urządzenia odpylające*, PWN, Warszawa, 1979.
- [3] Norma PN-Z-04030-7 z 7.12.1994
- [4] TRZEPIERCZYŃSKA I. (red.), *Fizykochemiczna analiza zanieczyszczeń powietrza*, Wyd. Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 1997.
- [5] KABSCCH P., MELOCH H., Instrukcja nr 10 do ćwiczeń laboratoryjnych z przedmiotu oczyszczanie gazów odlotowych *Określenie parametrów ruchowych odpylacza pulsacyjnego*, Wrocław, 1992.

4. Kombinowane metody oczyszczania gazów

Wykaz ważniejszych oznaczeń

A	– współczynnik psychrometryczny,	
H	– stała Henry’ego,	Pa,
M	– masa cząsteczkowa,	kg/kmol,
P	– ciśnienie,	Pa,
ΔP	– spadek ciśnienia,	Pa,
S	– stężenie,	g/m ³ ,
T	– temperatura,	K,
ΔT	– różnica temperatury termometru suchego i mokrego,	K,
\dot{V}	– strumień objętości,	m ³ /s,
c_p	– ciepło właściwe,	kJ/kg K,
k	– współczynnik nadmiaru stechiometrycznego,	
\dot{m}	– strumień masowy,	g/s,
r	– udział,	
w	– prędkość,	m/s,
x	– zawartość wilgoci w spalinach,	kg H ₂ O/kg s.s.,
φ	– wilgotność względna spalin,	%,
ρ	– gęstość,	kg/m ³ ,
η	– skuteczność oczyszczania,	%.

4.1. Jednoczesne odpylanie, odsiarczanie i odazotowanie spalin w filtrze tkaninowym

Część teoretyczna

Wprowadzenie

Na skalę przemysłową najczęściej oczyszcza się spaliny w oddzielnych instalacjach, służących do odpylania, odsiarczania i (rzadziej) odazotowania. Odpylanie jest prowadzone głównie metodami suchymi, najczęściej z wykorzystaniem siły odśrodkowej (cyklony), procesu filtracji (filtry tkaninowe) i oddziaływań elektrostatycznych (elektrofiltry). Do oczyszczania spalin z zanieczyszczeń gazowych stosuje się standardowo mokre lub półsuche chemisorpcyjne metody ich odsiarczania, które łączy się z tzw. pierwotnymi metodami ograniczania emisji tlenków azotu lub z kosztownymi metodami selektywnej redukcji katalitycznej tlenków azotu amoniakiem do azotu elementarnego i wody. Taki sposób usuwania obu tych zanieczyszczeń jest drogi z uwagi na stosowanie oddzielnych aparatów oraz wysoki koszt i krótką żywotność katalizatora, zwłaszcza w przypadku oczyszczania spalin z kotłów opalanych węglem. W Polsce emisję tlenków azotu ogranicza się niemal wyłącznie za pomocą metod pierwotnych, których skuteczność nie zawsze jest wystarczająca. Ponadto mogą one obniżać wydajność kotła, a zwiększać zarówno emisję tlenku węgla, węglowodorów, koksiku i sadzy, jak i udział części palnych w żużlu.

Nie ma dziś żadnych wątpliwości, że w bliskiej przyszłości do oczyszczania gazów spalinowych będą stosowane technologie równoczesnego usuwania zanieczyszczeń gazowych i pyłowych w tych samych aparatach. Jedną z bardziej interesujących metod tego typu jest technologia równoczesnego odpylania, odsiarczania i odazotowania spalin z wykorzystaniem uaktywnionej warstwy filtracyjnej i silnego utleniacza [1–3]. W ogólnym

za-
rysie polega ona na skondycjonowaniu spalin, utlenieniu tlenku azotu, a następnie chemisorpcji tlenków siarki i azotu (jak również innych gazów kwaśnych zawartych w spalinach) na placku filtracyjnym uaktywnionym wapnem hydratyzowanym. Prezentowana metoda stanowi rozwinięcie opracowanej w Instytucie Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej quasi-suchej metody równoczesnego odpylania i odsiarczania spalin [4–6].

Główną zaletą tej metody są stosunkowo niskie koszty inwestycyjne, brak ścieków oraz sucha postać produktu oczyszczania spalin. Umożliwia też ona wykorzystanie reagentów (w tym również zawartych w popiele lotnym). Pewną niedogodnością metody jest otrzymanie pozbawionego cech handlowych produktu oczyszczania spalin,

który musi być składowany w warunkach wykluczających jego kontakt z wodami podziemnymi i powierzchniowymi.

Uwarunkowania chemiczne procesu absorpcji NO_x

Zdolności sorpcyjne uaktywnionego wilgocią i wapnem hydratyzowanym placka filtracyjnego mogą zostać wykorzystane do chemisorpcji zanieczyszczeń gazowych pod warunkiem, że mają kwaśny charakter oraz że dobrze rozpuszczają się w wodzie. Jak wiadomo, tlenek azotu, który stanowi ponad 90% sumy tlenków azotu zawartych w spalinach, jest substancją stosunkowo bierną chemicznie. W przeciwieństwie do wyższych tlenków tego pierwiastka nie należy do tzw. gazów kwaśnych i trudno rozpuszcza się w wodzie (tabela 4.1.1). Dla porównania pod tabelą podano wartość stałej Henry'ego dla SO₂ względem wody w temperaturze 298 K.

Tabela 4.1.1. Wartości stałej Henry'ego (*H*) dla różnych związków azotu względem wody (298 K)

Związek chemiczny	N ₂	NO	NO ₂	N ₂ O ₄	HNO ₂	HNO ₃
Stopień utlenienia	0	+2	+4	+4	+3	+5
<i>H</i> [MPa]	8752	2907	11,447	0,072	0,002	0,0000005

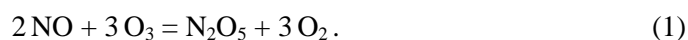
(*H*_{SO₂} = 4,46 MPa).

O efektywności procesu odazotowania spalin metodą absorpcji w roztworach wodnych decyduje forma chemiczna występujących w spalinach związków azotu ściśle związana ze stopniem jego utlenienia. Utlenianie tlenku azotu tlenem z powietrza przebiega bardzo wolno i w warunkach technologicznych oczyszczania spalin może być pominięte. Aby absorpcja NO_x była efektywna, niezbędne jest zatem zastosowanie skutecznego utleniacza NO celem jego przemiany przynajmniej do NO₂. Przyjmuje się, że jeśli stosunek NO do NO₂ wynosi 0,5, to mieszaninę tych tlenków można traktować jak trójtlenek azotu (N₂O₃), który ze związkami alkalicznymi tworzy odpowiednią sól.

Analizując metody utleniania NO w spalinach, należy mieć na uwadze, że niektóre z nich stwarzają niebezpieczeństwo wtórnego zanieczyszczenia środowiska, zarówno pogarszając jakość odpadów, jak i generując wtórne skażenie powietrza. Mogą też one stanowić zagrożenie dla zdrowia obsługi. Zarówno z tych względów, jak również z uwagi na wysoki koszt niektórych utleniaczy nie powinny być stosowane takie środki utleniające jak: sole miedzi, niklu i kobaltu, dwuchromian potasowy, kwas chromowy, podchloryn wapniowy, pięciotlenek wanadu, chlor, chloryn sodu, dwutlenek chloru, żółty fosfor, kwasy nadtlenowe. Spośród tych substancji do najbardziej niebezpiecznych należy toksyczny i wybuchowy, zwłaszcza w obecności węgla, dwutlenek chloru (wydzielający się również w przypadku zastosowania chlorynu sodu

w temperaturze powyżej 44 °C), żółty fosfor – środek toksyczny, łatwo palny i korozyjny, oraz związki chromu 6-wartościowego, które łatwo przenikają przez błony biologiczne, uszkadzając skórę, układ oddechowy i pokarmowy oraz działając rakotwórczo. Nie zaleca się również stosowania kwasów nadtlenowych z powodu ich małej trwałości (rozkład tych związków jest katalizowany m.in. przez popiół lotny) i niebezpieczeństwa pojawienia się par kwasów karboksylowych w spalinach.

Stosunkowo bezpieczne ekologicznie (pod warunkiem pełnego przereagowania), względnie tanie oraz proste i skuteczne, zwłaszcza dla małych stężeń NO, jest utlenienie ozonem tlenku azotu w fazie gazowej. Na pełne utlenienie 1 mola NO (tj. do pięciotlenku azotu) potrzeba 1,5 mola O₃:



W warunkach oczyszczania spalin dominuje jednak stosunkowo szybka reakcja:

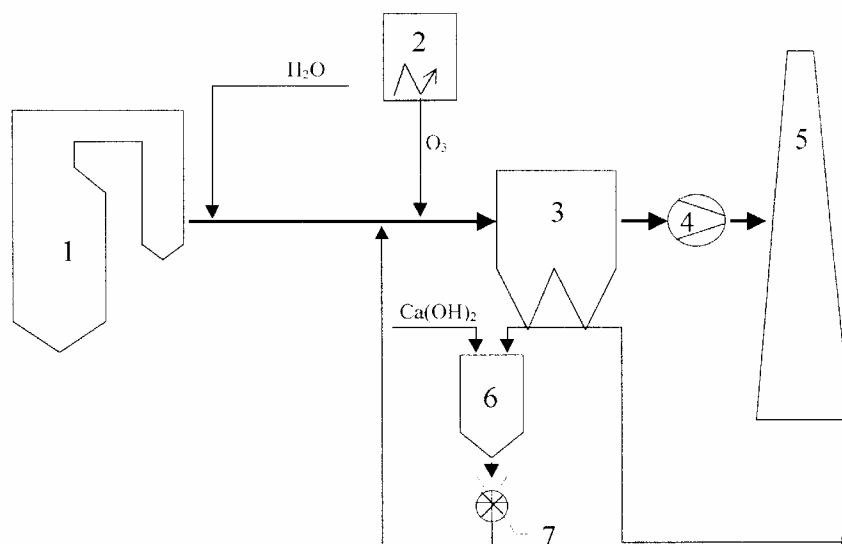


Jeśli NO utlenia się do N₂O₅ w obecności wody, to końcowym produktem reakcji jest kwas azotowy, który powstaje zgodnie z reakcją:



Charakterystyka procesu

Metoda [7] polega na schłodzeniu i nawilżeniu spalin, utlenieniu tlenku azotu w fazie gazowej do wyższych form oraz chemisorpcji tlenków siarki, tlenków azotu



Rys.4.1.1. Schemat ideowy suchej metody równoczesnego odsiarczania, odazotowania i odpylania spalin

i innych kwaśnych składników spalin na warstwie filtracyjnej, utworzonej z wytrąconego ze spalin popiołu lotnego i dodawanego z zewnątrz wapna hydratyzowanego. Procesy chemiczne i mechaniczne na przegrodzie filtracyjnej przebiegają efektywnie i bezawaryjnie tylko wtedy, gdy spaliny są tak skondycjonowane, że wewnątrz porowatej struktury ziaren sorbentu i popiołu lotnego następuje kondensacja kapilarna pary wodnej i jednocześnie zewnętrzna powierzchnia tych ziaren pozostaje wystarczająco sucha, nie utrudniając regeneracji przegrody filtracyjnej. Podstawowym urządzeniem do oczyszczania gazów tą metodą jest filtr workowy.

Istotą metody jest wprowadzenie do nawilżonych spalin silnego utleniacza, na przykład ozonu. Utlenia on tlenek azotu głównie do dwutlenku azotu, będącego – w przeciwieństwie do NO – gazem kwaśnym, dobrze rozpuszczalnym w wodzie. Pozwala to usunąć jednocześnie tlenki azotu i tlenki siarki oraz inne zanieczyszczenia kwaśne za pomocą tego samego sorbentu, którego nie trzeba dodatkowo aktywować, co jest konieczne w metodzie firmy Niro-Atomizer [8]. Wyplukiwane z porowatej warstwy filtracyjnej alkalia reagują z kwaśnymi składnikami spalin, dając w efekcie stały produkt reakcji w postaci suchego proszku. Schemat ideowy omawianej metody oczyszczania spalin przedstawiono na rys. 4.1.1.

Do strumienia spalin, które wentylator (4) wywiewa z kotła (1), wtryskuje się wodę w postaci drobno rozpylonych kropeł, wprowadza się ozon wytworzony w ozonatorze (2) oraz odmierza się ze zbiornika (6) dozownikiem (7) hydratyzowane wapno w postaci pylistej. Tak spreparowane spaliny kieruje się do filtra workowego (3), gdzie zachodzi sorpcja gazowych zanieczyszczeń kwaśnych, zwłaszcza tlenków siarki

i azotu. Stałe produkty reakcji wraz z popiołem lotnym i nieprzereagowanym sorbentem wytrącają się na przegrodzie filtracyjnej i mogą być częściowo zawracane do procesu. Oczyszczone spaliny, które można podgrzać, zostają przez komin (5) wyprowadzone do atmosfery.

Część doświadczalna

Cel i zakres ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest zbadanie efektywności odsiarczania i odazotowania spalin kotłowych w modelowej instalacji (rys. 4.1.2) podłączonej do czopucha kotła rusztowego opalanego węglem kamiennym. Ponieważ intensywność oczyszczania spalin tą metodą zależy m.in. od ich wilgotności i temperatury oraz ilości dozowanych reagentów, tj. ozonu i wapna hydratyzowanego, szczegółowymi celami ćwiczenia są:

a) zbadanie zależności między skutecznością odsiarczania spalin a nadmiarem stechiometrycznym dozowanego sorbentu wapniowego dla ustalonej wilgotności i temperatury spalin oraz ustalonej ilości dozowanego utleniacza,

b) zbadanie zależności między skutecznością odsiarczania spalin a ich wilgotnością względną w ustalonej temperaturze spalin oraz dla ustalonej ilości dozowanego utleniacza i wapna hydratyzowanego,

c) zbadanie zależności między skutecznością odazotowania spalin a nadmiarem stechiometrycznym dozowanego utleniacza dla ustalonej wilgotności i temperatury spalin oraz ustalonej ilości dozowanego wapna hydratyzowanego,

d) zbadanie zależności między skutecznością odsiarczania i odazotowania spalin a temperaturą, w jakiej przebiegają te procesy; pozostałe parametry są ustalone.

Zakres badań dla danej grupy ćwiczeniowej ustala prowadzący bezpośrednio przed ćwiczeniem.

W trakcie badań należy kontrolować strumień objętości, wilgotność i temperaturę spalin, stężenie SO_2 , NO_x , CO i O_2 w spalinach, opory przepływu spalin, ilość wody nawilżającej spaliny, ilość dozowanego utleniacza i sorbentu, ciśnienie barometryczne i temperaturę otoczenia oraz warunki pracy kotła, do którego jest podłączona instalacja.

Zakres zmienności niektórych badanych parametrów przedstawiono w tabeli 4.1.2.

Tabela 4.1.2. Zakresy zmian badanych parametrów

\dot{V}_{rzl}	T_1	T_2	ΔT	φ	S_{SO_2}	S_{NO_2}	$\frac{\text{Ca(OH)}_2}{\text{SO}_2 + \text{NO}}$	$\frac{\text{O}_3}{\text{SO}_2 + \text{NO}}$	ΔP
m^3/s	K			%	g/m^3		mol/mol		Pa

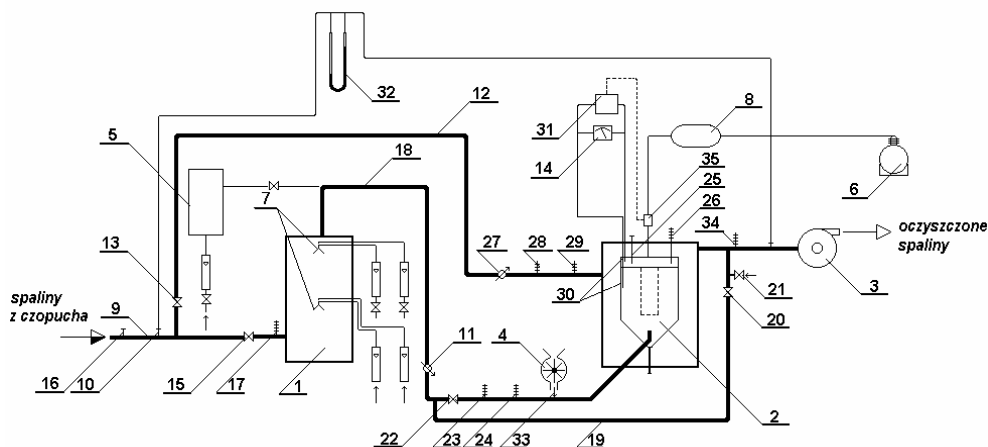
0,002 – 0,008	400– 500	320– 373	5–30	40–80	0,2–1,5	0,1–0,2	0–2	0–1,5	500–1200
------------------	-------------	-------------	------	-------	---------	---------	-----	-------	----------

- \dot{V}_{rz1} – strumień objętości spalin na wlocie do instalacji w warunkach rzeczywistych,
 T_1 – temperatura spalin przed kolumną natryskową,
 T_2 – temperatura spalin przed filtrem,
 ΔT – różnica pomiędzy temperaturą termometru suchego i wilgotnego przed filtrem,
 φ – wilgotność względna spalin,
 S_{SO_2} – stężenie SO_2 w spalinach na wlocie do instalacji,
 S_{NO_2} – stężenie NO_2 w spalinach na wlocie do instalacji,
 ΔP – spadek ciśnienia spalin w filtrze,
 m^3 – metr sześcienny odniesiony do warunków normalnych, czyli temperatury 273 K i ciśnienia 101325 Pa.

Stanowisko doświadczalne

Badania są prowadzone w instalacji doświadczalnej wyposażonej w model pulsacyjnego filtra workowego z typowym poliestrowym workiem filtracyjnym o średnicy 0,155 m i długości 0,83 m.

Gorące spaliny zostają wstępnie schłodzone i nawilżone w bezprzeponowym wymienniku ciepła typu spaliny–woda (kolumna natryskowa). Jest to skuteczna metoda wymiany ciepła, pozwalająca dodatkowo zwiększyć zawartość wilgoci w spalinach (spaliny wymagają schłodzenia zarówno ze względu na wytrzymałość termiczną tkaniny filtracyjnej, jak i efektywność procesu absorpcji). Następnie jest wtryskiwany utleniacz i wapno hydratyzowane. Zasadniczy proces oczyszczania zachodzi na przegrodzie filtracyjnej. Schemat technologiczny instalacji wraz z zastosowanymi układami pomiarowymi przedstawia rys. 4.1.2.



Rys. 4.1.2. Schemat technologiczno-pomiarowy instalacji doświadczalnej

Spaliny przepływają do kolumny nawilżającej (1) przewodem (9). Na drodze spalin zainstalowano króciec odbioru impulsów ciśnienia statycznego (10), trójnik pozwalający skierować część nieoczyszczonych spalin obejściem kolumny nawilżającej (12) do przestrzeni międzypłaszczyznowej filtra (2), układ utleniania NO w postaci wytwornicy ozonu (5), zawór odcinający (15), króciec do poboru próbek spalin przed instalacją (16) oraz termoparę (17). W kolumnie (1), wyposażonej w dwie dysze pneumatyczne (7), spaliny nawilżają się i schładzają w wyniku całkowitego odparowania drobno rozpylonych kropeł wody. Tak skondycjonowane spaliny przepływają następnie przewodem (18) do filtra workowego (2). Na przewodzie tym zamontowano rurkę Prandtla (11) sprzężoną z mikromanometrem cyfrowym, zawór regulacyjny (22), obejście filtra (19) (wykorzystywane podczas rozruchu instalacji) z zaworem regulacyjnym (21) i zaworem odcinającym (20), termometr cieczowy „suchy” (23), termometr cieczowy „mokry” (24) oraz mieszalnikowy dozownik sorbentu (4) i króciec dozowania sorbentu (33). Część nieoczyszczanych spalin (10–20%) służy do wygrzewania dwupłaszczyznowej komory filtrореактора (zapobiegając kondensacji wilgoci na jego ściankach i stabilizując pole temperatur w przestrzeni zawartej wokół placka filtracyjnego) i do podgrzania oczyszczonych gazów odlotowych. Oczyszczone spaliny są mieszane ze spalinami wygrzewającymi przestrzeń międzypłaszczyznową filtra, a potem usuwane na zewnątrz przez wentylator (3). W części wylotowej filtra (przed zmieszaniem obu strumieni spalin) zamontowano króciec (25) do poboru próbek spalin i termometr cieczowy (26). Temperaturę mieszaniny spalin oczyszczonych i nieoczyszczonych mierzy termometr cieczowy (34). Na przewodzie spalin (12) zainstalowano zawór regulacyjny (13), rurkę Prandtla (27) sprzężoną z mikromanometrem cyfrowym oraz termometry cieczowe: „suchy” (28) i „mokry” (29).

System regeneracji przegrody filtracyjnej wyposażono w sprężarkę (6), zbiornik sprężonego powietrza (8), pulsacyjny zawór elektromagnetyczny (35), króciec odbioru impulsów ciśnienia spalin (30) oraz mikromanometr cyfrowy (14). Gdy zostanie przekroczona zadana wartość spadku ciśnienia spalin, wtedy zawór elektromagnetyczny (35) jest uruchamiany sygnałem wysyłanym ze sterownika z przetwornikiem ciśnienia i blokiem logiczno-sterującym (31). Spadek ciśnienia spalin w instalacji mierzy manometr typu U-rurka (32).

Metody pomiarowe

Do pomiaru stężenia dwutlenku siarki i sumy tlenków azotu (jako NO₂) zastosowano mikroprocesorowy analizator gazów z czujnikami elektrochemicznymi.

Skuteczność utleniania tlenku azotu jest ponadto kontrolowana przez pomiary stężenia NO i NO₂ według normy PN-90/Z-04092. Zasadą metody jest utlenienie tlenku azotu do dwutlenku azotu w zakwaszonym roztworze nadmanganianu potasowego, pochłonięciu dwutlenku azotu zawartego w gazach odlotowych i powstałego w wyniku utleniania tlenku azotu w roztworze wodorotlenku sodowego, redukcji utworzonych azotanów do azo-

tyków za pomocą arseninu sodowego, reakcji dwuazowania kwasu sulfanilowego wchodzącego w skład roztworu pochłaniającego oraz sprzęganiu utworzonego związku dwuazowego

z chlorowodorkiem N-(1-naftylo)-etylenodwuaminy. Wskutek tego procesu powstaje barwnik dwufazowy. Intensywność jego barwy jest proporcjonalna do zawartości dwutlenku azotu i dlatego stanowi podstawę kolorymetrycznego oznaczenia stężenia dwutlenku azotu.

Wzorcowanie ozonatora oraz kontrolę obecności ozonu za instalacją przeprowadza się metodą jodometryczną. 2% roztwór jodku potasu, w którym zaabsorbowany jest ozon, zakwasza się kwasem siarkowym do pH 2,0 i odmiareczkuje wydzielony jod wobec skrobi jako wskaźnika mianowanym roztworem 0,025 n tiosiarczanu sodowego. Aby sprawdzić, czy w spalinach wylotowych z instalacji znajduje się ozon, przepuszcza się spaliny przez płuczkę zawierającą roztwór KI i obserwuje zabarwienie roztworu.

Pomiarów strumienia objętościowego spalin dokonuje się za pomocą wbudowanych w przewody i uprzednio wyzorcowanych rurek Prandtla, które są sprzężone z mikromanometrami cyfrowymi.

Temperaturę spalin mierzy się przed instalacją – pomiędzy kolumną nawilżającą i komorą filtra, bezpośrednio przed workiem filtracyjnym oraz bezpośrednio za nim. Temperatura mieszaniny spalin oczyszczonych i nieoczyszczonych jest mierzona za komorą filtra. Do pomiarów służą termopary, półprzewodnikowe czujniki oraz termometry cieczowe.

Pomiary wilgotności spalin opierają się na wskazaniach termometrów cieczowych (suchego i mokrego).

Spadek ciśnienia spalin w filtrze mierzy manometr rtęciowy typu U-rurka.

Sposób prowadzenia badań

Badania rozpocząć od wygrzania przestrzeni międzypłaszczyznowej komory filtra do założonej temperatury procesu. Następnie ustalić potrzebną temperaturę spalin przed filtrem, zmierzyć prędkość, temperaturę, ciśnienie i wilgotność spalin na wlocie do instalacji. Gdy filtr uzyska żadaną temperaturę, skierować do niego zasadniczy strumień spalin, po czym rozpocząć ich nawilżanie. Następnie, po ustaleniu się przepływów oraz założonych warunków termodynamicznych, wstępnie ustalić skład i zmierzyć strumień objętości spalin na wlocie do instalacji. Na tej podstawie określić niezbędną dawkę utleniacza i sorbentu oraz uruchomić i wyregulować odpowiednie układy dozowania. Celem utrzymania żadanej wilgotności spalin na wlocie do filtra każdorazowo obliczać różnicę założonego i rzeczywistego strumienia masowego wody w spalinach i na tej podstawie ustalać niezbędny strumień objętościowy wody rozpylanej w kolumnie nawilżającej. W czasie całego cyklu badawczego kontrolować wilgotność względną spalin, korygując w razie potrzeby ilość rozpylanej wody.

Po wyregulowaniu i ustaleniu zadanych warunków pomiarowych zapisać wskazania aparatury kontrolno-pomiarowej oraz pobrać próbki spalin do analizy. Pierwszego poboru próbek dokonywać po około 1 godzinie od momentu uruchomienia dozownika i ozonatora. Dla zadanych nastaw parametrów wykonać 5 niezależnych pomiarów.

Analizy i obliczenia

1. Ocena efektywności pracy instalacji. Efektywność oczyszczania spalin określać na podstawie obliczonej skuteczności usuwania NO_x w przeliczeniu na NO_2 (zwanej dalej skutecznością odazotowania spalin) i skuteczności usuwania SO_2 (czyli skuteczności odsiarczania spalin). Skuteczność obliczać ze wzoru:

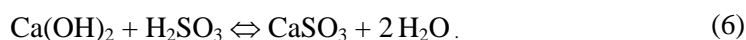
$$\eta_x = 100 \cdot \frac{S_{x1} \cdot \dot{V}_{rz1} - S_{x2} \cdot \dot{V}_{rz2}}{S_{x1} \cdot \dot{V}_{rz1}}, \quad [\%], \quad (4)$$

gdzie:

- S – stężenie w warunkach rzeczywistych,
- x – NO_2 lub SO_2 ,
- 1 – parametr mierzony na wlocie do instalacji,
- 2 – parametr mierzony na wylocie z instalacji.

Strumień objętości spalin na wylocie z instalacji w warunkach rzeczywistych (\dot{V}_{rz2}) obliczać z uwzględnieniem zmiany wilgotności, temperatury i ciśnienia spalin oraz strumienia dozowanego ozonu i strumienia powietrza zasysanego z dozownika. Obliczenia wykonać dla wszystkich pięciu wyników pomiarów, po czym odrzucić dwa skrajne i wyznaczyć z pozostałych średnią arytmetyczną.

2. Obliczenia stechiometrycznych ilości sorbentu i wody dla wyłącznego odsiarczania spalin (bez utleniacza). Odsiarczanie polega na dyfuzji dwutlenku siarki i pary wodnej przez makropory sorbentu do jego mezoporów, gdzie kondensuje para wodna i zachodzą następujące reakcje:



Aby zaszła reakcja (5), jest potrzebna następująca ilość wody:

$$\dot{m}_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{18}{64} \cdot \dot{m}_{\text{SO}_2}, \quad \text{g/s}. \quad (7)$$

Aby zaszła reakcja (6), jest potrzebna następująca ilość Ca(OH)_2 :

$$\dot{m}_{\text{Ca(OH)}_2} = \frac{74}{64} \cdot \dot{m}_{\text{SO}_2}, \quad \text{g/s.} \quad (8)$$

3. Obliczenia rzeczywistego zapotrzebowania na sorbent podczas jednoczesnego odsiarczania i odazotowania spalin. Aby ustawić żądaną wydajność dozownika sorbentu, trzeba najpierw określić strumień masowy dwutlenku siarki i tlenków azotu (jako NO_2) na wlocie do instalacji:

$$\dot{m}_{\text{SO}_2} = \dot{V}_{\text{rzl}} \cdot S_{\text{SO}_2,1}, \quad \text{g/s,} \quad (9)$$

$$\dot{m}_{\text{NO}_2} = \dot{V}_{\text{rzl}} \cdot S_{\text{NO}_2,1}, \quad \text{g/s,} \quad (10)$$

oraz założyć – zgodnie z programem eksperymentu – stosunek molowy $\text{Ca}/(\text{S} + \text{N}) = k_{\text{Ca}}$.

W obliczeniach należy uwzględnić udział wodorotlenku wapniowego w handlowym wapie hydratyzowanym na poziomie 88%.

Strumień masowy dozowanego sorbentu oblicza się według wzoru:

$$k_{\text{Ca}} = \frac{0,88 \cdot \dot{m}_{\text{sorb}}}{\frac{74}{64} \dot{m}_{\text{SO}_2} + \frac{\dot{m}_{\text{NO}_2}}{46}},$$

skąd

$$\dot{m}_{\text{sorb}} = 84 \cdot k_{\text{Ca}} \cdot \left(\frac{\dot{m}_{\text{SO}_2}}{64} + \frac{\dot{m}_{\text{NO}_2}}{46} \right), \quad \text{g/s.} \quad (11)$$

4. Obliczenia rzeczywistego zapotrzebowania na ozon podczas jednoczesnego odsiarczania i odazotowania spalin. Celem ustawienia żądanej wydajności wytwornicy ozonu trzeba określić strumień masowy dwutlenku siarki i tlenków azotu (jako NO_2) na wlocie do instalacji (wzory (9), (10)) oraz założyć – zgodnie z programem eksperymentu – stosunek molowy $\text{O}_3/(\text{S} + \text{N}) = k_{\text{O}_3}$. Strumień masowy dozowanego ozonu oblicza się według wzoru:

$$k_{\text{O}_3} = \frac{\dot{m}_{\text{O}_3}}{\frac{48}{64} \dot{m}_{\text{SO}_2} + \frac{\dot{m}_{\text{NO}_2}}{46}},$$

skąd

(12)

$$\dot{m}_{O_3} = 48 \cdot k_{O_3} \cdot \left(\frac{\dot{m}_{SO_2}}{64} + \frac{\dot{m}_{NO_2}}{46} \right), \quad \text{g/s}.$$

5. Obliczenia bilansowe ilości wody potrzebnej do schłodzenia i nawilżenia spalin. Do kondycjonowania spalin służy kolumna natryskowa, w której powinno nastąpić całkowite odparowanie kropeł wody. Ilość wody niezbędną do odparowania oraz schłodzenia spalin oblicza się ze wzoru:

$$\dot{m}_w = \frac{c_{p_s} \cdot \dot{m}_s (T_{s_1} - T_{s_2})}{c_r + c_{p_w} (T_{w_2} - T_{w_1})}, \quad \text{g/s}, \quad (13)$$

gdzie:

T_{s_1} – temperatura spalin przed nawilżeniem, K,

T_{s_2} – temperatura spalin po nawilżeniu, K,

T_{w_1} – temperatura wody na wlocie do kolumny, K,

T_{w_2} – końcowa temperatura wody (373 K),

c_{p_s} – ciepło właściwe spalin, kJ/kg K,

c_r – ciepło parowania wody, kJ/kg K,

c_{p_w} – ciepło właściwe wody, kJ/kg K.

\dot{m}_s – strumień masowy spalin [g/s] obliczany ze wzoru:

$$\dot{m}_s = \dot{V}_{n1} \cdot \rho_{ns} = \dot{V}_{n1} \cdot \frac{M_s}{22,4}, \quad \text{g/s}, \quad (14)$$

gdzie:

\dot{V}_{n1} – strumień objętości spalin w normalnych warunkach na wlocie do instalacji, m³/s,

ρ_{ns} – gęstość spalin w warunkach normalnych, kg/m³,

22,4 – objętość molowa, m³/kmol,

M_s – masa cząsteczkowa spalin, kg/kmol, obliczana ze wzoru:

$$M_s = M_{O_2} \cdot r_{O_2} + M_{N_2} \cdot r_{N_2} + M_{CO_2} \cdot r_{CO_2} + M_{H_2O} \cdot r_{H_2O}, \quad (15)$$

gdzie:

$M_{O_2}, M_{N_2}, M_{CO_2}, M_{H_2O}$ – odpowiednie masy molowe, kg/kmol,

$r_{O_2}, r_{N_2}, r_{CO_2}, r_{H_2O}$ – udziały poszczególnych składników spalin.

6. Obliczenie zawartości wilgoci w spalinach opuszczających kolumnę natryskową. Zawartość tę oblicza się ze wzoru:

$$x_{s2} = x_{s1} + \frac{\dot{m}_w}{\dot{m}_s}, \quad \text{kg H}_2\text{O/kg s.s.}, \quad (16)$$

gdzie x_{s1} oznacza zawartość wilgoci w spalinach przed nawilżeniem, kg/kg.

7. Obliczenia korygujące ilość dozowanej wody na podstawie pomiarów temperatury suchego (T_s) i mokrego (T_m) termometru. Aby utrzymać żądaną wilgotność spalin na wlocie do filtra, należy każdorazowo obliczać różnicę między założonym a rzeczywistym strumieniem masowym wody w spalinach i na tej podstawie ustalać niezbędny strumień objętościowy wody rozpylanej w kolumnie natryskowej. Strumień masowy pary wodnej zawartej w spalinach na wlocie do instalacji oblicza się z zależności:

$$\dot{m}_p = 0,622 \frac{P_m - A(T_s - T_m) \cdot P_b}{P_b - [P_m - A(T_s - T_m)P_b]} \cdot V_{rz1} \cdot \rho_s, \quad (17)$$

gdzie:

A – współczynnik psychrometryczny,

$$A = 10^{-5} \left(65 + \frac{6,75}{w_s} \right), \quad (18)$$

w_s – prędkość przepływu spalin w kolumnie natryskowej, m/s.

Strumień masowy pary wodnej zawartej w spalinach po nawilżeniu wynosi:

$$\dot{m}_{pa} = x_k \cdot \rho_{sx} \cdot \dot{V}_{rz1x} = 0,622 \cdot \frac{\varphi \cdot P_s}{P_b - \varphi \cdot P_s} \rho_{sx} \cdot \dot{V}_{rz1x}, \quad (19)$$

gdzie:

x_k – zawartość wilgoci w spalinach po nawilżeniu, kg H₂O/kg s.s.,

ρ_{sx} – gęstość spalin w warunkach rzeczywistych (po nawilżeniu), kg/m³,

V_{rz1x} – strumień objętości spalin w warunkach rzeczywistych (po nawilżeniu), m³/s,

φ – wilgotność względna spalin, %,

P_s – prężność cząstkowa pary wodnej w stanie nasycenia odpowiadająca temperaturze termometru suchego spalin, Pa,

P_b – ciśnienie barometryczne, Pa.

Sposób przedstawienia wyników

Wyniki pomiarów skuteczności odsiarczania i odazotowania spalin w funkcji badanych zmiennych należy przedstawić w formie odpowiednich wykresów, każdo-

razowo podając wartości ustalonych parametrów. Ilość wprowadzanego do spalin środka utleniającego i sorbentu uzależnia się od sumy SO_2 i NO_x w spalinach (w przeliczeniu na S i N) i wyraża w postaci odpowiednich stosunków molowych.

Sprawozdanie powinno zawierać:

- a) schemat blokowy i opis stanowiska badawczego,
- b) opis metody wykonywanych pomiarów,
- c) zestawienie tabelaryczne zanotowanych parametrów pracy instalacji,
- d) przeliczenie wartości stężeń i strumieni objętościowych poszczególnych mediów na wartości dla warunków normalnych,
- e) obliczenia parametrów termodynamicznych spalin,
- f) obliczenia strumieni masowych analizowanych zanieczyszczeń, wody, sorbentu i utleniacza,
- g) obliczenia względnych ilości dozowanych reagentów (w zależności od aktualnego składu spalin),
- h) graficzne przedstawienie wyników badań,
- i) interpretację wyników badań i wnioski.

Literatura

- [1] GAJ K., KNOP F., *Oczyszczanie spalin przy wykorzystaniu silnego utleniacza i aktywnej warstwy filtracyjnej*, Cz. I, Inżynieria i Aparatura Chemiczna, 1998, nr 6, s. 16.
- [2] GAJ K., KNOP F., *Oczyszczanie spalin przy wykorzystaniu silnego utleniacza i aktywnej warstwy filtracyjnej*, Cz. II, Inżynieria i Aparatura Chemiczna, 1999, nr 1, s. 22.
- [3] GAJ K., *Możliwości adaptacji absorpcyjnych metod odsiarczania spalin do ich równoczesnego odazotowania przez zastosowanie silnego utleniacza*, Gospodarka Paliwami i Energią, 1999, nr 4, s. 16.
- [4] MELOCH H., KABSCH P., ROSICKI M., *Nowa metoda jednoczesnego, wysokoskutecznego odpylania quasi-suchego odsiarczania spalin*, Materiały II sympozjum nt. „Ograniczenie Emisji Zanieczyszczeń do Atmosfery POL-EMIS 94”, Szklarska Poręba, 1994, s. 189.
- [5] GAJ K., KNOP F., *Badania efektywności odsiarczania spalin metodą quasi-suchej sorpcji w placku filtracyjnym – skala pilotowa*, Materiały V międzynarodowego sympozjum „Integrated Air Quality Control for Industrial and Commercial Sectors”, Międzyzdroje, 1997, s. 209.
- [6] GAJ K., KNOP F., *Intensyfikacja odsiarczania spalin w warstwie filtracyjnej filtra workowego*, Ekologia i Technika, 1997, nr 2, s. 19.
- [7] GAJ K., KNOP F., *Suchy sposób oczyszczania spalin*, Zgł. pat. nr P325358, 1998.
- [8] DONNELLY J.R. i in., *Process for removal of nitrogen oxides and sulfur oxides from waste gases*, European Patent Application No. 0077170, 1983.

5. Materiały uzupełniające

5.1. Pomiary podstawowych parametrów

Podczas wykonywania ćwiczeń w laboratorium oczyszczania gazów stosuje się różne metody i przyrządy, aby zmierzyć podstawowe parametry tego procesu, a mianowicie: czas, temperaturę, ciśnienie, gęstość, stężenie itd. W rozdziale tym zostanie omówiona zasada działania przyrządów, których studenci będą używać do mierzenia tych parametrów.

5.1.1. Charakterystyka przyrządów pomiarowych

Każdy przyrząd charakteryzuje się zakresem pomiarowym, w którym są mierzone wartości, np. termometr ma zakres od 0 do 100 °C.

Klasa dokładności podaje zwykle maksymalny błąd pomiaru wyrażony w procentach.

Cechą charakteryzującą przyrząd jest również jego bezwładność, np. po upływie pewnego czasu termometr osiągnie taką samą temperaturę jak mierzony czynnik.

5.1.2. Pomiar czasu

Do pomiaru czasu w laboratorium jest stosowany stoper, którego najmniejsza podziałka odpowiada najczęściej 0,1. Dokładność pomiaru zależy od szybkości reakcji obserwatora i waha się w szerokim zakresie. Aby wyeliminować błędy spowodowane spóźnieniem odbioru sygnału akustycznego czy świetlnego, należy wykonać pomiary kilkakrotnie i obliczyć średnią wartość arytmetyczną. Im krótszy czas pomiaru, tym większy błąd względny.

5.1.3. Pomiar temperatury

Podczas mierzenia temperatury należy zwrócić uwagę na to, czy termometr i obiekt pomiaru mają tę samą temperaturę, gdyż termometr wskazuje oczywiście swoją własną temperaturę. Jeżeli np. termometr umieszczono bez ekranu w strumieniu gazu, to „widzi” on ściany, rury i wskazuje ich temperaturę, która może się różnić od temperatury gazu.

Teoretycznie każda właściwość, która zależy od temperatury, może być wykorzystana do jej mierzenia. Praktycznie stosuje się zmianę objętości cieczy, długości ciała stałego, ciśnienia gazu, oporu elektrycznego itp.

Tutaj zostaną podane metody pomiaru temperatury w laboratorium oczyszczania gazów, które pokrywają się z metodami stosowanymi w przemyśle.

Termometry rtęciowe. Zasada ich działania jest powszechnie znana. Zwykle są one stosowane do pomiaru temperatur poniżej 360 °C. Niektóre termometry ze specjalnego szkła mogą mierzyć temperaturę do 500 °C. Są wtedy napełniane gazem pod ciśnieniem, aby zapobiec wrzeniu rtęci.

Ponieważ między zbiorniczkiem rtęci a jej górnym poziomem istnieje gradient temperatury, więc przeprowadzając dokładne pomiary, należy uwzględnić współczynniki poprawkowe. Poprawka ta zależy od rodzaju termometru, jego długości itp. I tak dla 200 °C poprawka ta może wynosić 2–3 °C. Dokładniejsze termometry są zazwyczaj kalibrowane w ten sposób, że uwzględniają gradient temperatury w stosunku do temperatury otoczenia w 20 °C.

Dla specjalnych celów niektóre termometry są napełniane alkoholem. Z uwagi jednak na stałą różnicę między współczynnikiem rozszerzalności objętościowej szkła i rtęci ta ostatnia jest bardziej pożądanym wypełnieniem termometrów.

Termometry oporowe. Stosuje się dwa rodzaje termometrów oporowych: metalowe, których opór rośnie ze wzrostem temperatury, i termistorowe, których opór maleje ze wzrostem temperatury.

Metalowy termometr oporowy składa się z dokładnie oczyszczonego i wypolerowanego drutu, zazwyczaj niklowego lub platynowego, o średnicy około 0,1 mm i długości od kilku do kilkudziesięciu mm. Jest on otoczony powłoką z miki lub stopionej krzemionki, która zapobiega wzrostowi naprężenia, gdy drut kurczy się podczas oziębiania. Całość jest umieszczona w cienkim szkłe Pyrex. Stanowi to tzw. czujnik termometru.

Opór można mierzyć w każdej temperaturze metodą mostkową lub potencjometryczną. Dokładność odczytu temperatury może dochodzić do $\pm 0,001^\circ$.

Termometry platynowe są stosowane w zakresie od -190°C do $+800^\circ\text{C}$, niklowe – od -60°C do $+150^\circ\text{C}$, a miedziane – od -50°C do $+150^\circ\text{C}$.

Termistory to sprasowane i spiekane tlenki, węglany, siarczki lub azotany metali o dużej czystości. Przewodnikami prądu są tu druciki platynowe, czujnik zaś jest

umieszczony w rurce szklanej. Termometry te są bardzo przydatne do mierzenia małych zmian i różnic temperatur. Nadają się one do mierzenia temperatury w zakresie od $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $+120\text{ }^{\circ}\text{C}$. Zaletą tego rodzaju termometrów jest mały wymiar, niska cena, mała pojemność cieplna i duża dokładność ($\pm 0,001^{\circ}$), wadą natomiast są nieodwracalne zmiany po długim używaniu, bardzo duży opór w niskiej temperaturze oraz konieczność kalibracji, gdy zmienia się termometr.

Termopary. W termoparach wykorzystano zjawisko termoelektryczne polegające na tym, że jeżeli w obwodzie zamkniętym, wykonanym z dwu różnych metali, ich złącza umieści się w ośrodkach o różnej temperaturze, to powstanie różnica potencjałów elektrycznych (siła elektromotoryczna), która spowoduje przepływ prądu elektrycznego. Wielkość potencjału zależy od rodzaju stosowanych metali oraz od temperatur złączy, różnica potencjałów zaś jest funkcją temperatury.

Najczęściej stosowane w termoparach metale lub stopy to:

miedź–konstantan (od $-200\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $+400\text{ }^{\circ}\text{C}$),

żelazo–chrom (od $-200\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $+500\text{ }^{\circ}\text{C}$),

platyna (stop platyna–rod) – (od $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $+1300\text{ }^{\circ}\text{C}$),

nikiel (stop chrom–nikiel) – (od $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $+1000\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Zaletami termopar są: prostota konstrukcji, niska cena, powtarzalność, małe rozmiary oraz duży zakres. Siłę elektromotoryczną (różnicę napięć) mierzy się za pomocą woltomierza lub metodą kompensacyjną.

Termostat. Służy on do utrzymywania stałej temperatury. Składa się z naczynia wypełnionego odpowiednią cieczą, mieszałą, podgrzewacza i regulatora temperatury. Dodatkowo termostat może być wyposażony w urządzenie do chłodzenia oraz pompkę do podawania cieczy z termostatu do aparatu, w którym ma być utrzymywana stała temperatura.

W zakresie temperatury od 0 do $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ cieczą termostatyczną jest woda, w temperaturze wyższej – mieszanina wody z gliceryną. Różnego rodzaju oleje mogą być używane w temperaturze około $180\text{ }^{\circ}\text{C}$, a olej silikonowy – w temperaturze do $250\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Termostat jest ogrzewany elektrycznie. Regulacja temperatury polega na włączaniu i wyłączaniu urządzenia grzejnego. Często są stosowane dwa podgrzewacze – jeden działający w sposób ciągły i utrzymujący temperaturę na wymaganym poziomie oraz drugi o mniejszej mocy, który działa okresowo i służy do dokładnej regulacji temperatury.

5.1.4. Pomiar ciśnienia

W laboratorium mierzy się najczęściej różnicę ciśnień (między dwoma punktami), nadciśnienie lub podciśnienie (względem ciśnienia atmosferycznego). Wykonuje się również pomiary ciśnienia atmosferycznego za pomocą barometru, najczęściej rtęciowego.

Barometr. Ma on postać U-rurki z jednej strony zamkniętej, a z drugiej strony otwartej i połączonej z powietrzem atmosferycznym. Ciśnienie atmosferyczne jest mierzone za pomocą barometru rtęciowego z uwzględnieniem poprawki na zmianę gęstości rtęci oraz długości metalowej skali wraz z temperaturą. Barometr jest kalibrowany w 0 °C i poprawne ciśnienie zredukowane do 0 °C na podstawie odczytu wyraża się równaniem:

$$P = P_{\text{obs}} \left[\frac{1 + \alpha(t - t_0)}{1 + \beta t} \right], \quad (1)$$

gdzie:

P – poprawne ciśnienie zredukowane do 0 °C,

P_{obs} – ciśnienie odczytywane,

t – temperatura pokojowa,

t_0 – temperatura, w której była kalibrowana skala,

$\beta = 1,83 \cdot 10^{-4}$ – współczynnik objętościowej rozszerzalności rtęci,

$\alpha = 1,85 \cdot 10^{-5}$ – współczynnik liniowej rozszerzalności skali dla miedzi.

Manometry cieczowe. Służą one do określenia różnicy ciśnień między dwoma punktami, np. gdy mierzy się przepływ strumienia gazu przez rurociąg. Z równowagi ciśnień między dwoma punktami można obliczyć

$$\Delta P = P_1 - P_2 = h_m (\rho_m - \rho_p) g, \quad (2)$$

gdzie:

h_m – wysokość cieczy manometrycznej,

ρ_m – gęstość cieczy manometrycznej,

ρ_p – gęstość płynu.

Jeżeli płyn jest gazem, to ρ_p można pominąć, ponieważ $\rho_m \gg \rho_p$.

Do wypełnienia manometrów cieczowych stosuje się rtęć, alkohol etylowy, ftalan dibutyli itp. Gdy wypełniaczem jest rtęć, wówczas należy uwzględnić poprawki na jej rozszerzalność i zmianę gęstości z temperaturą (jak dla barometru).

Aby zwiększyć dokładność odczytu, stosuje się mikromanometry:

- z pochyłą rurką,
- kompensacyjne.

Mikromanometr z pochyłą rurką może być wypełniony wodą, toluenem, metanolem, etanolem itp. Odczytuje się na nim poziom cieczy w pochyłej rurce, której kąt względem poziomu można zmieniać. Zależność różnicy ciśnień od odczytanej długości l jest wyznaczona z zależności:

$$\Delta P = P_1 - P_2 = h_m \rho_m g = \rho_m g l \sin \alpha. \quad (3)$$

Pomiar różnicy ciśnień ze znaczną dokładnością (rzędu 0,2 Pa) zapewnia mikromanometr kompensacyjny. Zasada pomiaru polega na skompensowaniu mierzonej różnicy ciśnień słupem wody o odpowiedniej wysokości. Odczytując różnicę wysoko-

ści poziomu wody w zbiorniku wyrównawczym i obserwacyjnym, określamy w mm słupa wody mierzoną różnicę ciśnień.

Manometry metalowe. Działają one na zasadzie odkształcania ciał sprężystych pod wpływem ciśnienia. Najczęściej stosowane rodzaje elementów pomiarowych to:

- sprężyna rurowa (rurka Bourdona),
- membrana płaska,
- membrana przestrzenna,
- mieszek.

5.1.5. Pomiar strumienia

Do pomiaru strumienia, wyrażanego w m^3/s , dm^3/s itd., są używane następujące przyrządy pomiarowe:

- rotometr,
- termoanemometr,
- rurka Prandtla,
- rurka Pitota,
- zwężki pomiarowe itp.

Tutaj zostaną opisane przyrządy najczęściej stosowane w laboratorium.

Rotometr. Składa się on z rury szklanej lub metalowej o kształcie paraboloidy obrotowej (rura rozszerza się nieznacznie ku górze). Wewnątrz rury umieszczono pływak, który ma w górnej części na obwodzie odpowiednie nacięcia, dzięki czemu może wykonywać ruch obrotowy. Pływak jest zrobiony z metalu lub innego tworzywa, przy czym jego gęstość ρ_{pl} jest większa niż gęstość płynu ρ_p . Ciecz lub gaz, płynąc od dołu, unoszą pływak, który w zależności od szybkości przepływu jest utrzymywany na określonym poziomie.

Z równowagi między siłą ciężkości pływaka a parciem płynu na pływak oraz uwzględniając współczynnik poprawkowy α , zależny od konstrukcji pływaka i liczby Reynoldsa, można obliczyć strumień (objętościowe natężenie przepływu):

$$\dot{V} = \alpha \cdot A_1 \sqrt{\frac{2gV_{pl}(\rho_{pl} - \rho_p)}{A \cdot \rho_p}}, \quad (4)$$

gdzie:

- A – powierzchnia poziomego przekroju pływaka,
- A_1 – przekrój pierścieniowy,
- V_{pl} – objętość pływaka.

Ponieważ rotometr rozszerza się ku górze, więc istnieje liniowa zależność strumienia od wysokości rotometru. Zwykle na rotametrach jest podziałka, która pozwala

zmierzyć przepływ powietrza lub wody w temperaturze 20 °C. Chcąc mierzyć strumień innej cieczy lub gazu, należy rotometr wyskalować.

Termoanemometr. Służy on do pomiaru prędkości przepływu płynu na podstawie pomiaru zmian oporności gorącego drutu umieszczonego w badanym strumieniu w zależności od zmian natężenia przepływu.

Czujnik stanowi cienki drut platynowy lub wolframowy (o średnicy od 1 do 100 μm) rozpięty między wspornikami, będącymi przewodnikami prądu elektrycznego. Czujnik ustawia się tak, że drucik pomiarowy jest prostopadły do strumienia przepływającego płynu.

Pomiar prędkości polega na kompensowaniu wzmożonej wymiany ciepła między drucikiem a otoczeniem przez doprowadzenie zwiększonej ilości ciepła, a więc przez zwiększenie natężenia prądu w obwodzie drucika pomiarowego. Jeśli temperatura drucika pomiarowego nie zmienia się, to również jego oporność jest stała.

Kryza pomiarowa. Służy ona do pomiaru strumienia przepływu dowolnych cieczy, gazów i par w warunkach dowolnej temperatury i ciśnienia. Płyn jako element dławiący stanowi przeszkodę umieszczoną w strumieniu czynnika, która powoduje pewien spadek ciśnienia podczas jego przepływu. Spadek ten jest miarą strumienia przepływu.

Kryza, zwana zwężką, jest tania, łatwa w wykonaniu i montażu, ma małą masę i daje w praktyce dostateczną dokładność pomiarów. Jej wadą są stosunkowo duże straty ciśnienia i szybkie zużywanie się ostrych krawędzi, a także łatwość uszkodzenia przez działanie chemiczne przepływających czynników. Kryza może być wbudowana w prosty odcinek rurociągu i nazywa się wtedy kryzą przepływową. Kryza wbudowana na wlocie do rurociągu lub na jego wylocie nazywa się odpowiednio kryzą dopływową lub wypływową.

Otwory impulsowe powinny mieć przekrój kołowy lub kształt szczeliny pierścieniowej i w zależności od tego mamy punktowy lub szczelinowy pomiar ciśnienia.

Budowa zwęzek oraz sposób ich projektowania i wykonania pomiaru są określone przez normę PN-65/M.-53950. Zwężki znormalizowane mogą być stosowane w rurociągach o średnicy od 50 do 1000 mm.

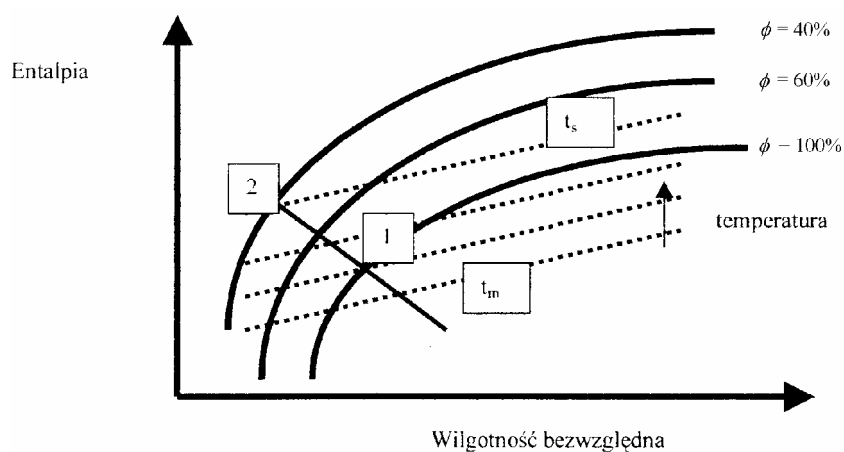
Jedną z najważniejszych wielkości charakteryzujących kryzę jest jej moduł m , czyli stosunek pola powierzchni otworu przepływowego kryzy do pola powierzchni przekroju rurociągu. Norma dopuszcza stosowanie zwęzek o module zawartym w granicach od 0,01 do 0,64. Określone są także minimalne długości prostych odcinków rurociągu przed i za zwężką, na których nie mogą być zainstalowane żadne elementy armatury mogące zakłócić pomiar. Wielkość tych odcinków jest podawana jako stosunek ich długości do średnicy rurociągu i wynosi od 5 do 10 przed zwężką i od 4 do 8 za zwężką.

5.1.6. Pomiar wilgotności powietrza

Wilgotność można wyznaczyć przez pomiar punktu rosy:

- metodą higroskopijną (zmiana długości włosa w zależności od zawartości wilgoci w powietrzu),
- na podstawie temperatury przemiany roztworu LiCl w stałym LiCl,
- metodą psychrometryczną.

Ten ostatni sposób jest najprostszy, stosunkowo dokładny i dlatego najczęściej stosowany w laboratorium. Polega on na określeniu wilgotności względnej powietrza ϕ na podstawie temperatury wskazywanej przez termometr suchy t_s i wilgotny t_m z wykresu Moliera–Ramzina. W tym celu należy z punktu 1 o współrzędnych t_m i $\phi = 100\%$ poprowadzić linię stałej entalpii (pod kątem 135°) aż do przecięcia z izotermą t_s – punkt 2 (rys. 5.1.1) i odczytać w tym punkcie wartość ϕ . Jest to sposób przybliżony. W dokładniejszych oznaczeniach należy posługiwać się tablicami psychrometrycznymi, podającymi zależność ϕ od t_m i $(t_s - t_m)$.



Rys. 5.1.1. Wyznaczanie wilgotności względnej ϕ z wykresu Moliera–Ramzina

Do bardziej precyzyjnych pomiarów stosuje się psychrometr Assmana, w którym powietrze z wentylatora przepływa ze znaną stałą prędkością.

5.1.7. Pomiar gęstości cieczy

Gęstość cieczy określa się na podstawie jej masy potrzebnej do napełnienia ściśle określonej objętości. Najczęściej stosowanym do tego celu przyrządem jest piknometr dodatkowo wyposażony w termometr.

Pomiar polega na zważeniu pustego, suchego piknomtru (m_p). Następnie napełnia się go wodą destylowaną i umieszcza w termostacie, aby temperatura wewnątrz piknomtru się wyrównała. Temperatura wody musi być wyższa od temperatury otoczenia. Potem osusza się dokładnie piknometr z zewnątrz, waży (m_w) i na podstawie danych z tabeli gęstości wody ρ_w określa się jego objętość $V = (m_w - m_p)/\rho_w$. Później nalewa się badaną ciecz do piknomtru, umieszcza go w termostacie, waży (m_c) i oblicza gęstość cieczy $\rho_c = m_c/V$.

Jeśli ilość cieczy jest duża, to jej gęstość można wyznaczyć za pomocą areometru, który zanurza się w cieczy. Jest on wyskalowany bezpośrednio w jednostkach gęstości.

5.1.8. Pomiar stężenia

Pomiary stężenia substancji są oparte na fizykochemicznej technice analitycznej. Metody analizy ilościowej można najogólniej podzielić na metody chemiczne i instrumentalne.

1. Metody chemiczne opierają się na analizie wagowej i miareczkowej.

W analizie wagowej zawartość składnika wyznacza się z masy jego trudno rozpuszczalnego osadu strąconego z roztworu i odpowiednio wysuszonego.

W metodach miareczkowych zawartość oznaczanego składnika oblicza się na podstawie pomiaru objętości roztworu miareczkującego dodawanego do roztworu oznaczanego tak długo, aż zostanie osiągnięty punkt końcowy reakcji składników zawartych w obu roztworach.

2. W metodach instrumentalnych wykorzystuje się przyrządy, których działanie opiera się na zjawiskach fizycznych i chemicznych, przebiegających z udziałem oznaczanej substancji. Mierzona wielkość jest związana z właściwością fizyczną lub chemiczną oznaczanej substancji i zależna od jej stężenia.

Właściwy podział metod instrumentalnych jest oparty na zjawiskach stanowiących podstawę metody i obejmuje najogólniej następujące grupy metod:

- metody spektroskopowe (optyczne) polegające na oddziaływaniu promieniowania o różnej częstotliwości drgań z materia;
- metody elektrochemiczne związane z efektami towarzyszącymi przepływowi prądu przez badany roztwór lub spowodowanymi reakcjami na elektrodach zanurzonych w roztworze;

- metody chromatograficzne polegające na rozdzielaniu badanych mieszanin w układzie faza stacjonarna–faza ruchoma i oznaczeniu składników dowolną metodą;
- inne metody (radiacyjne, aktywacyjne, objętościowe).

Praktyczne przykłady oznaczania stężeń gazowych i pyłowych zgodnie z polską normą można znaleźć w pracy [1].

Literatura uzupełniająca

- [1] TRZĘPIERCZYŃSKA I. (red.), *Fizykochemiczna analiza zanieczyszczeń powietrza*, Wyd. Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 1990.

5.2. Tabele i inne materiały

Prawie we wszystkich obliczeniach dotyczących podstawowych procesów jednostkowych stosowanych w technice oczyszczania gazów odlotowych występują wielkości, które charakteryzują właściwości fizykochemiczne substancji biorących udział w procesie. Bardzo często nie ma danych doświadczalnych lub trzeba odnieść je do innej temperatury i ciśnienia, interpolacji, ekstrapolacji itp.

Metody wyznaczania wartości najważniejszych właściwości fizykochemicznych gazów i cieczy można znaleźć w [1, 2].

Podczas wielu procesów gaz i ciecz kontaktują się ze sobą, gdy przepuszcza się je przez aparat kolumnowy wypełniony różnego rodzaju złożem, nazywanym wypełnieniem. Dane liczbowe charakteryzujące niektóre wypełnienia powszechnie stosowane w technice oczyszczania gazów odlotowych można znaleźć w [2]. W pracy tej podano również podstawowe zależności dotyczące przepływu gazu przez nieruchome i fluidalne złożę ciała stałego (adsorbenty, katalizatory).

Tabela 5.2.1. Właściwości fizyczne gazów technicznych

	Symbol chemic	Masa czą-	Stała gazo- wa. R	Gęstość [kg/m ³]	Pojem- ność	Stosu- nek	Parametry krytyczne
--	------------------	--------------	---------------------------	---------------------------------	----------------	---------------	---------------------

25	–	3,86	–	2,80	2,56	2,30	1,92	1,35	1,06
50	7,03	6,33	5,38	4,77	4,39	4,02	3,41	2,40	2,01
75	7,18	6,69	6,17	5,80	5,51	5,10	4,45	3,37	2,82
100	7,27	6,72	6,28	5,97	5,76	5,50	5,07	4,07	3,49
150	7,59	7,07	–	6,25	6,03	5,81	5,47	4,86	4,49
200	–	–	–	6,48	6,29	6,28	5,76	5,27	5,08
300	7,86	7,35	–	–	–	–	6,20	5,83	5,84
400	8,12	7,74	7,54	7,27	7,06	6,89	6,58	6,30	6,40
500	–	–	–	7,65	7,51	7,26	–	–	–
700	–	–	–	–	–	–	7,58	7,43	7,61

Przeliczenie na SI: 1 atm = 101 325 Pa.

Tabela 5.2.3. Rozpuszczalność dwutlenku siarki w wodzie

kg SO ₂ na 100 kg H ₂ O	Ciśnienie cząstkowe SO ₂ [mm Hg]							
	Temperatura [°C]							
	0	7	10	15	20	30	40	50
1	2	3	4	5	6	7	8	9
20,0	646,00	657,0						
15,0	474,00	637,0	726,00					
10,0	308,00	417,0	474,00	567,0	698,0			
7,5	228,00	307,0	349,00	419,0	517,0	688,0		
5,0	148,00	198,0	226,00	270,0	336,0	452,0	665,0	
1	2	3	4	5	6	7	8	9
2,5	69,00	92,0	105,00	127,0	161,0	216,0	322,0	458,0
1,5	38,00	51,0	59,00	71,0	92,0	125,0	186,0	266,0
1,0	23,20	31,0	37,00	44,0	59,0	79,0	121,0	172,0
0,7	15,20	20,6	23,60	28,0	39,0	52,0	87,0	116,0
0,5	9,90	13,5	15,60	19,3	26,0	36,0	57,0	82,0
0,3	5,10	6,9	7,90	10,0	14,1	19,7	–	–
0,2	2,80	3,7	4,60	5,7	8,5	11,8	–	31,0
0,15	1,90	2,6	3,10	3,8	5,8	8,1	12,9	20,0
0,10	1,20	1,5	1,75	2,2	3,2	4,7	7,5	12,0
0,03	0,60	0,7	0,75	0,8	1,2	1,7	2,8	4,7
0,02	0,25	0,3	0,30	0,3	0,5	0,6	0,8	1,3

Przeliczenie na SI: 1 mm Hg = 133,322 Pa.

Tabela 5.2.4. Rozpuszczalność amoniaku w wodzie

kg NH ₃ na	Ciśnienie cząstkowe NH ₃ [mm Hg]							
	Temperatura [°C]							

100 kg H ₂ O	0	10	20	25	30	40	50	60
100,0	947,0							
90,0	785,0							
80,0	636,0	987,0						
70,0	500,0	780,0						
60,0	380,0	600,0	945,0					
50,0	275,0	439,0	686,0					
40,0	190,0	301,0	470,0		719,0			
30,0	119,0	190,0	298,0		454,0	692,0		
25,0	89,5	144,0	227,0		352,0	534,0	825,0	
20,0	64,0	103,5	166,0		260,0	395,0	596,0	834,0
15,0	42,7	70,1	114,0		179,0	273,0	405,0	583,0
10,0	25,1	41,8	69,6		110,0	167,0	247,0	361,0
7,5	17,7	29,9	50,0		79,7	120,0	179,0	261,0
5,0	11,2	19,1	31,7		51,0	76,5	115,0	165,0
4,0	–	16,1	24,9		40,1	60,8	91,1	129,2
3,0	–	11,3	18,2	23,5	29,6	45,0	67,1	94,3
2,5	–	–	15,0	19,4	24,4	37,6	55,7	77,0
2,0	–	–	12,0	15,3	19,3	30,0	44,5	61,0
1,6	–	–	–	12,0	15,3	24,1	35,5	48,7
1,2	–	–	–	9,1	11,5	18,3	26,7	36,3
1,0	–	–	–	7,4	–	15,4	22,2	30,2
0,5	–	–	–	3,4	–	–	–	–

Przeliczenie na SI: 1 mm Hg = 133,322 Pa.

Literatura uzupełniająca

- [1] BRETSZNAJDER S., *Własności gazów i cieczy*, WNT, Warszawa, 1962.
 [2] KUROPKA J., *Oczyszczanie gazów odlotowych z zanieczyszczeń gazowych. Obliczenia, tabele, materiały pomocnicze*, Oficyna Wyd. Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 1989 (wyd. I), 1996 (wyd. II).

Literatura podstawowa

- [1] KUROPKA J., *Oczyszczanie gazów z zanieczyszczeń gazowych. Procesy podstawowe*, Oficyna Wyd. Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 1988.
- [2] KUROPKA J., *Oczyszczanie gazów z zanieczyszczeń gazowych. Obliczenia, tabele, materiały pomocnicze*, Oficyna Wyd. Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 1989 (wyd. I), 1996 (wyd. II).
- [3] KUROPKA J., *Oczyszczanie gazów z zanieczyszczeń gazowych. Urządzenia i technologie*, Oficyna Wyd. Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 1991.
- [4] HOBLER T., *Dyfuzyjny ruch masy i absorbery*, WNT, Warszawa, 1976.
- [5] ZARZYCKI R., *Absorpcja i absorbery*, WNT, Warszawa, 1987.
- [6] PAWŁOW K.F., ROMANKOW P.G., NOSKOW A.A., *Przykłady i zadania z zakresu aparatury i inżynierii chemicznej*, WNT, Warszawa, 1981.
- [7] KONIECZYŃSKI J., *Oczyszczanie gazów odlotowych*, Wyd. Politechniki Śląskiej, Gliwice, 1993.
- [8] WARYCH J., *Oczyszczanie gazów odlotowych. Procesy i aparatura*, WNT, Warszawa, 1998.
- [9] SZKLARCZYK M., *Biologiczne oczyszczanie gazów odlotowych*, Wyd. Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 1991.
- [10] KIELCEV N.W., *Podstawy techniki adsorpcyjnej*, WNT, Warszawa, 1980.
- [11] PADEREWSKI M.L., *Procesy adsorpcyjne w inżynierii chemicznej*, WNT, Warszawa, 1999.
- [12] JUDA J., NOWICKI M., *Urządzenia odpylające*, PWN, Warszawa, 1979.
- [13] WARYCH J., *Odpylanie gazów metodami mokrymi*, WNT, Warszawa, 1979.
- [14] KABSCH P., *Odpylanie i odpylacze*, WNT, Warszawa, 1992.
- [15] TRZEPIERCZYŃSKA I. (red.), *Fizykochemiczna analiza zanieczyszczeń powietrza*, Wyd. Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 1997.