

UNIwersytet Gdański

WYDZIAŁ CHEMII

KATEDRA TECHNOLOGII ŚRODOWISKA



ZAAWANSOWANE TECHNOLOGIE REMEDIACJI GLEB

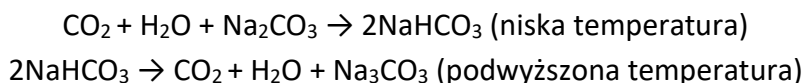
USUWANIE ZWIĄZKÓW SIARKI Z POWIETRZA I GAZÓW SPALINOWYCH W SKRUBERZE NATRYSKOWYM

I. Wprowadzenie

Absorpcja jest zjawiskiem polegającym na pochłanianiu gazu przez ciecz. Absorpcja gazów w cieczach jest od momentu powstania nowoczesnego przemysłu chemicznego do chwili obecnej przedmiotem dużego zainteresowania. Wynika to z faktu, że jest ona operacją podstawową wielu procesów technologicznych m.in. w przemyśle nawozów azowych, technologiach przetwórstwa gazu ziemnego i ropy naftowej itd.

1. Typy absorpcji

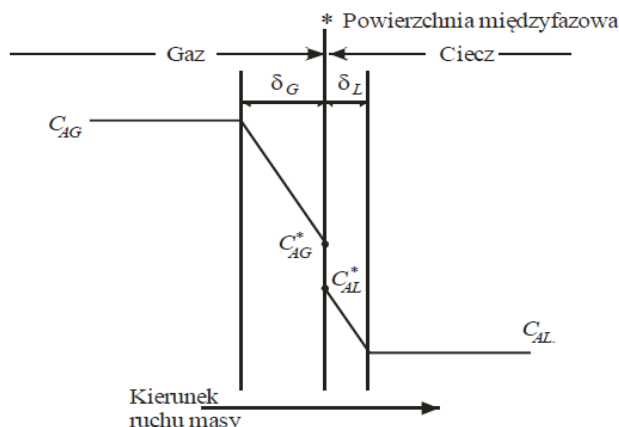
Absorpcję można podzielić na absorpcję fizyczną, polegającą na rozpuszczaniu absorbowanego składnika w rozpuszczalniku i absorpcję chemiczną, gdzie składnik mieszaniny gazowej reaguje z fazą ciekłą, tworząc nowe związki podczas odwracalnej lub nieodwracalnej przemiany chemicznej. W przypadku absorpcji fizycznej odzyskanie zaabsorbowanego składnika z fazy ciekłej polega na jego desorpcji przeprowadzanej w odpowiednio wysokiej temperaturze. Odzyskanie składnika zaabsorbowanego w wyniku reakcji chemicznej będzie zależało już od konkretnego przypadku i własności reakcji chemicznej. Dla reakcji odwracalnej może to być np. zmiana pH roztworu i przesunięcie równowagi w odwrotnym kierunku niż zachodziła absorpcja chemiczna. W przypadku reakcji nieodwracalnej może to być np. podwyższenie temperatury mieszaniny ciekłej i rozkład związku chemicznego, np.



Innym rozwiązaniem może być dodanie do roztworu ciekłego nowego związku, który reagując z produktem absorpcji chemicznej wyzwala z roztworu zaabsorbowany składnik.

2. Mechanizm procesu absorpcji

Najstarszym, a zarazem najprostszym, modelem procesu wnikania masy jest model zaproponowany przez Whitmana w roku 1923. Zakłada się w nim, że w każdej fazie do powierzchni rozdziału faz przylega formalnie nieruchoma warstewka płynu o grubości δ , zwana dalej błonką, w której przenoszenie masy odbywa się wyłącznie przez ustaloną jednowymiarową dyfuzję cząsteczkową na kierunku prostopadłym do powierzchni rozdziału faz (Rys. 1). Głębiej położone elementy płynu, tj. poza błonką, są doskonale wymieszane wskutek intensywnych ruchów konwekcyjnych, w warunkach przepływu burzliwego.



Rys. 1. Model błonowy wnikania masy według teorii Whitmana

3. Klasyfikacja procesów absorpcji z reakcją chemiczną

W praktyce przemysłowej występuje wiele różnorodnych przypadków absorpcji z reakcją chemiczną. Podziału i klasyfikacji tych przypadków można dokonać, biorąc pod uwagę różne kryteria. Najdogodniejszym kryterium wydaje się być liczba wnikających składników gazu:

- absorpcja jednego składnika z równoczesną reakcją chemiczną w fazie ciekłej,
- absorpcja dwóch składników z reakcjami w fazie ciekłej
- absorpcja wielu składników z reakcjami w fazie ciekłej,
- absorpcja jednego składnika (lub wielu składników) z reakcją i desorpcją jednego składnika (lub wielu składników) z fazy ciekłej.

Zdecydowanie największe znaczenie ma przypadek pierwszy. Procesy absorpcji jednego gazu z reakcją chemiczną spotykane w praktyce przemysłowej zostały przedstawione w Tabeli 1.

Tabela 1. Procesy absorpcji jednego gazu z reakcją chemiczną spotykane w praktyce przemysłowej

Typ reakcji	Reakcje
$A(g) + vB(c) \rightarrow$ produkty	• absorpcja CO_2 w roztworach węglanów • absorpcja CO_2 w roztworach alkanoloamin • absorpcja H_2S w roztworach węglanów • absorpcja SO_2 w ługach • utlenianie związków aromatycznych i alifatycznych tlenem do kwasów tłuszczowych i ketonów • sulfonowanie związków aromatycznych i alifatycznych za pomocą SO_3 • uwodornianie nienasyconych związków organicznych • reakcja gazowa HCl z alkenami
$A(g) + vB(c) \rightarrow C$ $A(g) + vC(c) \rightarrow D$	• chlorowanie związków aromatycznych • alkilowanie związków organicznych z użyciem $AlCl_3$ jako katalizatora

$A(g) + vB(c) \rightarrow$ produkty $A(g) + vC(c) \rightarrow$ produkty	• absorpcja CO_2 (H_2S) w roztworach zawierających dwie aminy lub aminę i roztwór węglanu
--	---

4. Sposób realizacji procesu

W celu zaabsorbowania odpowiedniej ilości gazu z fazy gazowej do fazy ciekłej należy stworzyć kontakt między tymi fazami. Przy doborze sposobu kontaktu faz trzeba pamiętać o dobrym rozwinięciu powierzchni kontaktu i stworzyć warunki do wymuszenia ruchu konwekcyjnego faz, aby poprawić transport składnika w warstwie burzliwej. Spełnienie tych warunków spowoduje zwiększenie wartości współczynników wnikania masy w obu fazach.

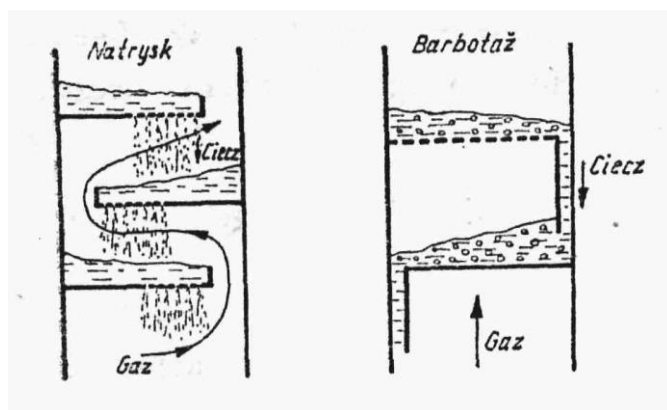
W procesie absorpcji kontakt międzyfazowy można uzyskać przez:

- a) barbotaż gazu w ciągłej warstwie fazy ciekłej,
- b) natrysk ciągłej fazy gazowej kroplami cieczy,
- c) kontakt układu gaz-ciecz w kolumnach wypełnionych,
- d) kontakt układu gaz-ciecz w kolumnach ze zwilżalnymi ściankami.

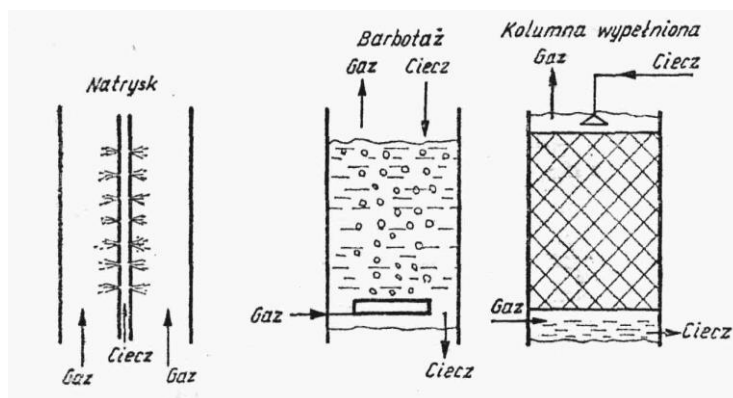
Wybór metody kontaktu zależy od własności fizykochemicznych układu absorpcyjnego.

Pierwszy sposób kontaktu stosuje się w przypadku, gdy absorbowany składnik gazu źle rozpuszcza się w cieczy i dla poprawienia kinetyki procesu należy intensywnie mieszać fazę ciekłą pęcherzykami gazowymi. Drugi sposób stosuje się wtedy, gdy główny opór przenikania masy jest po stronie warstewki gazowej i fazę gazową miesza się przez natrysk kroplami cieczy. Sposoby trzeci i czwarty stosuje się w przypadkach pośrednich. Ciecz i gaz mogą ponadto kontaktować się w sposób ciągły lub stopniowy, przy czym na poszczególnych stopniach można kontaktować fazy w różny sposób. Na Rys. 2. pokazano przykłady rozwiązania kontaktu międzyfazowego dla układu stopniowego, a na Rys. 3 — sposoby kontaktu ciągłego faz.

Innym kryterium podziału aparatów absorpcyjnych jest podział ze względu na wzajemny kierunek przepływu faz. Rozróżniamy tu aparaty współ- i przeciwpływowe.



Rys. 2. Aparaty stosowane do absorpcji w układzie stopniowym



Rys. 3. Aparaty stosowane przy absorpcji przy ciągłym kontakcie faz

5. Aparaty absorpcyjne

a) Aparaty półkowe

Jak już wspomniano wyżej, jednym ze sposobów realizacji procesów absorpcji jest absorpcja w aparatach stopniowych. Na każdym ze stopni wskutek kontaktu fazy gazowej i ciekłej następuje wymiana masy i stopień ten opuszczają odpowiednio — zubożony w składnik absorbowany strumień gazu i wzbogacony w ten składnik strumień cieczy. Gaz przechodzi na wyższy stopień i dalej przekazuje składnik absorbowany cieczy na tym stopniu, a ciecz na niższym stopniu wzbogaca się o kolejną porcję składnika absorbowanego z gazu dopływającego na ten stopień. Po przejściu kolejnych stopni, na wyjściu z kaskady takich stopni kontaktowych, otrzymujemy oczyszczony gaz i wzbogaconą w składnik absorbowany ciecz. Ilość zaabsorbowanego gazu zależy od liczby stopni kontaktowych oraz sprawności absorpcji na każdym ze stopni. Sprawność na każdym stopniu będzie zależać od warunków kinetycznych procesu, rozwinięcia powierzchni kontaktu i czasu kontaktu fazy gazowej i ciekłej na tym stopniu.

b) Kolumny z wypełnieniem

Najczęściej kontaktuje się fazę gazową i ciekłą w kolumnach z wypełnieniem. Fazy przepływają w przeciwnym kierunku i kontaktują się na powierzchni ziaren wypełnienia. W obliczeniach projektowych kolumny absorpcyjnej należy wyznaczyć m.in. wysokość i średnicę aparatu. Średnicę wyznacza się na podstawie zadanego natężenia przepływu faz. Wielkość powierzchni wymiany masy wpływająca na sprawność aparatu zależy od sposobu rozprowadzenia cieczy po wypełnieniu, miejsca dozowania oraz własności wypełnienia. Dla uniknięcia przepływu kanalikowego gazu, średnicę kolumny dobiera się w stosunku do wypełnienia tak, aby była ona ponad 7 razy większa od średnicy elementu wypełnienia. Ze względu na tendencję zbierania się cieczy przy ściankach kolumny, umieszcza się w niej, w pewnej odległości od siebie, wkładki ukierunkowujące ciecz w aparacie. Przepływ cieczy powinien być wystarczający do zwilżenia całego wypełnienia w kolumnie. Średnicę kolumny

dobiera się tak, aby uzyskana w niej prędkość gazu nie powodowała zalania kolumny. Zazwyczaj stosuje się prędkość przepływu równą 0,5-0,7 prędkości zalewania.

Nie można podać jednoznacznej oceny poszczególnych sposobów kontaktowania się faz ciekłej i gazowej. Z ekonomicznego punktu widzenia, kolumny wypełnione są kosztowne, ale odznaczają się dużą zdolnością wymiany masy. Nie można w nich stosować, ze względu na możliwość zalania, dowolnych przepływów obu faz. Nie zaleca się używania tych aparatów w przypadku, gdy faza ciekła zawiera zawiesinę fazy stałej. Wskutek osadzania się osadu na powierzchni wypełnienia, może nastąpić zarastanie powierzchni i zmniejszanie przestrzeni dla przepływu płynów. Nie stosuje się tych rozwiązań również w przypadkach, gdy produktem reakcji cieczy i gazu jest faza stała.

Wieże natryskowe stosuje się zwykle wtedy, kiedy potrzebne jest tylko kilka stopni wymiany masy.

Literatura

1. Zarzycki R., Chacuk A., Starzak M., *Absorpcja i absorbery. Inżynieria Chemiczna.*, WNT, Warszawa 1987.
2. Gradoń L., Selecki A., *Podstawowe procesy przemysłu chemicznego*, WNT, Warszawa, 1985.
3. Kuropka J., *Oczyszczanie gazów: Laboratorium*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, 2000.

II. Część doświadczalna

Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest określenie skuteczności absorpcji SO₂ w wodnym roztworze NaOH.

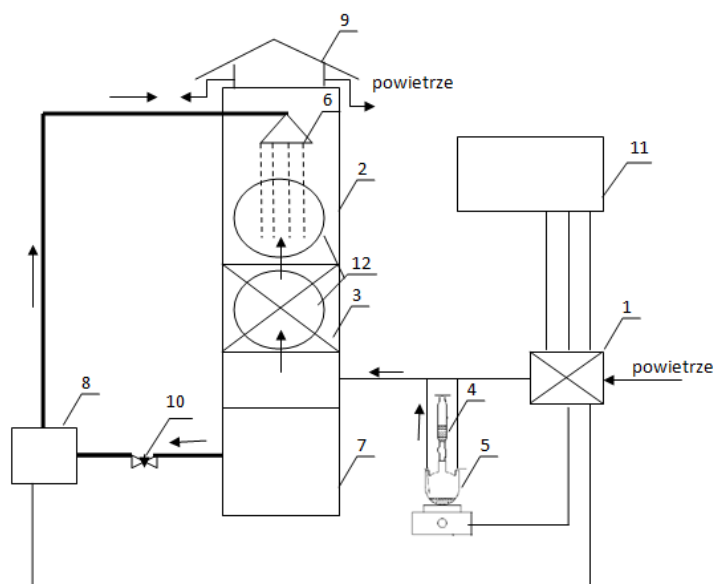
Opis ćwiczenia

Schemat aparatury doświadczalnej do badania procesu adsorpcji przedstawiony jest na Rys. 4. Powietrze tłoczone przez wentylator (1) przed wejściem do skrubera natryskowego o średnicy 100 mm (2) wypełnionego pierścieniami Raschiga (3) miesza się z ditlenkiem siarki otrzymywanym w reakcji kwasu siarkowego z siarczanem(IV) sodu. Kwas siarkowy wkraplany jest z wkraplacza (4) do trójszyjnej kolby okrągłodennej (5) w której znajduje się roztwór siarczanu(IV) sodu. Zachodzi reakcja chemiczna zgodna z następującym równaniem:



Wytworzony ditlenek siarki jest zasysany przez strumień powietrza. Zanieczyszczone ditlenkiem siarki powietrze kontaktuje się w skruberze (2) z rozpylonym za pomocą rozpylacza strumieniowego (6) roztworem absorbującym (wodny roztwór NaOH), który ze zbiornika (7) tłoczy pompa (8). Ciecz ze skrubera odpływa grawitacyjnie do zbiornika (7). Kierunek przepływu faz w skruberze jest przeciwnyprądowy. Oczyszczone powietrze wyprowadza się na zewnątrz przez wywiewkę (9). Roztwór absorpcyjny wyprowadza się ze skrubera przez zawór spustowy (10) i poddaje dalszej analizie. Praca pompy, wentylatora i grzania kolby jest regulowana przez regulator (11). Cały proces można obserwować przez wzierniki (12) umieszczone w obudowie skrubera.

Proces absorpcji prowadzi się do momentu, aż cała ilość siarczanu(IV) sodu umieszczonego w kolbie (5) przereaguje z kwasem siarkowym, czyli nie będzie się już wydzielał SO₂. Po zakończeniu absorpcji bada się zawartość SO₂ w roztworze absorpcyjnym (metodą jodometryczną).



Rys. 4 Schemat instalacji badawczej:

- 1 – wentylator, 2 – pionowy skruber natryskowy, 3 – pierścienie Raschiga, 4 – wkraplacz, 5 – kolba okrągłodenna, 6 – rozpylacz strumieniowy, 7 – zbiornik cieczy, 8 – pompa, 9 – wywiewka, 10 – zawór spustowy, 11 – regulator, 12 – wzierniki

Sposób wykonania ćwiczenia

1. Naważyć około 8 g Na_2SO_3 i rozpuścić w 100 cm³ wody, przelać do kolby (5), dodać kilka kropel oranżu metylowego.
 2. Do wkraplacza (4) przelać ok. 50 cm³ H_2SO_4 (rozcieńczenie 1:8).
 3. Do absorbera wlać 3 dm³ roztworu absorpcyjnego (roztwór NaOH o stężeniu 0,1 M).
 4. Włączyć wentylator, pompę, oraz grzanie i mieszanie kolby.
 5. Rozpocząć wkraplanie H_2SO_4 , wkraplać do momentu zmiany koloru wskaźnika na czerwony.
 6. Proces prowadzić jeszcze przez 10 min, wyłączyć grzanie kolby.
 7. W międzyczasie wykonać pomiar ślepej próby (dwa razy) – 100 cm³ 0,1 M NaOH wlać do kolby stożkowej, dodać 10 cm³ roztworu jodu i 5 cm³ H_2SO_4 (rozcieńczenie 1:4), miareczkować roztworem tiosiarczanu sodu do barwy słomkowej, dodać kilka kropel skrobi i miareczkować dalej aż do odbarwienia. Zanotować objętość zużytego tiosiarczanu sodu. **Ważne!!! Roztwór NaOH należy najpierw zobojętnić kwasem siarkowym (o rozcieńczeniu 1:8).**
 8. Wyłączyć wentylator, pompę, mieszanie.
 9. Pobrać próbki roztworu absorpcyjnego (po 100 cm³) i wykonać miareczkowanie.
- Sposób wykonania - patrz punkt 7.

Opracowanie wyników

Aby obliczyć stopień absorpcji SO_2 należy znać ilość moli ditlenku siarki, jaka została wytworzona w kolbie (5) i doprowadzona na wlot kolumny absorpcyjnej oraz znać ilość moli

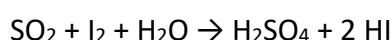
ditlenku siarki, jak została zaabsorbowana w cieczy absorpcyjnej. Wówczas stopień absorpcji można wyrazić równaniem:

$$\alpha_{abs} = \frac{n_{SO_2, zaabsorbowane}}{n_{SO_2, początkowe}} \cdot 100\%,$$

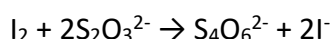
gdzie n oznacza liczbę moli SO_2 odpowiednio wytworzonego w kolbie i zaabsorbowanego w cieczy absorpcyjnej.

Początkową liczbę moli SO_2 można łatwo wyznaczyć znając ilość siarczanu(IV) sodu użytego do reakcji z kwasem siarkowym (reakcja w kolbie 5) i korzystając z zależności, że z jednego mola Na_2SO_3 otrzymujemy jeden mol SO_2 .

Liczbę moli zaabsorbowanego SO_2 wyznacza się metodą jodometryczną, w oparciu o reakcję utleniania jodem:



Jod który pozostaje w nadmiarze (tzn. nie przereagował z SO_2) odmiareczkowuje się mianowanym roztworem tiosiarczanu sodu:



Opisana metoda oparta jest na tzw. miareczkowaniu odwrotnym. W zastosowanej metodzie należy wykonać wcześniej ślełą próbę odmiareczkując tiosiarczanem sodu roztwór niezawierający SO_2 (pozostałe składniki pozostają bez zmian). W przypadku użycia mianowanego roztworu jodu, etap wykonywania ślepej próby mógłby być pominięty.

Zaabsorbowaną ilość moli SO_2 oblicza się według wzoru:

$$n_{SO_2, końcowe} = \frac{\frac{1}{2} c_{Na_2S_2O_3} (V_0 - V_1)}{V_n} \cdot V_c$$

gdzie:

V_0 – objętość tiosiarczanu sodu zużyta do miareczkowania ślepej próby (średnia) [cm^3]

V_1 – całkowita objętość tiosiarczanu sodu zużyta do miareczkowania roztworu (średnia) [cm^3]

V_n – objętość roztworu wziętego do oznaczenia [cm^3] (100 cm^3)

V_c – całkowita objętość roztworu absorpcyjnego [dm^3] (3 dm^3)

$c_{Na_2S_2O_3}$ - stężenie roztworu tiosiarczanu sodu [mol/dm^3]

- WZÓR sprawozdania –

Grupa

Data.....

.....

.....

(Imię i Nazwisko)

Zaawansowane Technologie Remediacji Środowiska – Sprawozdanie z ćwiczenia
USUWANIE ZWIĄZKÓW SIARKI Z POWIETRZA I GAZÓW SPALINOWYCH W SKRUBERZE
NATRYSKOWYM

Cel ćwiczenia:

Krótki opis przebiegu doświadczenia:

Tabela 1. Wyniki pomiarów

Nazwa próbki	Całkowita objętośćNa ₂ S ₂ O ₃ zużyta do miareczkowaniaroztworu[cm ³]	Średnia wartość objętości Na ₂ S ₂ O ₃ [cm ³]	Ilość moli SO ₂ zaabsorbowana w roztworze [mol]	Stopień absorpcji SO ₂ w roztworze NaOH [%]
Ślepa próba I			brak	
Ślepa próba II				
Próba właściwa I				
Próba właściwa II				

Obliczenia stopnia absorpcji SO_2 :

Wnioski: