

Ćwiczenie 17

Adsorpcyjne oczyszczanie gazów z zanieczyszczeń związkami organicznymi

WSTĘP

Niekontrolowany rozwój przemysłu i żywiołowy postęp cywilizacji stanowi poważne zagrożenie dla naturalnego środowiska człowieka. W dniu dzisiejszym najważniejszym problemem jest ochrona środowiska. Jednym z jej aspektów jest utylizacja zanieczyszczeń gazowych emitowanych do atmosfery. Źródłem zanieczyszczeń gazowych obok zakładów przemysłowych są także samochody, kotłownie miejskie i domowe oraz duży udział mają źródła naturalne (pożary lasów, wybuchy wulkanów, procesy gnilne itp.).

Obecnie problem ograniczenia emisji zanieczyszczeń gazowych jest realizowany dwoma sposobami:

- W trakcie projektowania procesu technologicznego - odpowiedni dobór surowców, ich wstępne oczyszczanie oraz hermetyzacja i automatyzacja procesów przemysłowych.
- Gdy nie jest możliwe całkowite zredukowanie emisji zanieczyszczeń w trakcie procesu technologicznego lub spalania paliw - oczyszcza się gazy odlotowe.

Ze względu na dużą różnorodność źródeł emisji zanieczyszczeń gazowych różne są właściwości fizykochemiczne zanieczyszczonych strumieni gazu, różne stężenie zanieczyszczeń, różne warunki występowania stanu równowagi oraz różny poziom dopuszczalnej emisji do atmosfery. Do oczyszczania gazów z zanieczyszczeń gazowych wykorzystuje się prawie wszystkie podstawowe procesy wymiany masy są to tzw: procesy fizyczne:

1. absorpcję,
2. adsorpcję,
3. kondensację,

oraz procesy w których przebiegają reakcje chemiczne.

Procesy chemiczne:

1. procesy spalania bezpośredniego,

2. metody katalityczne: spalanie (utlenianie) katalityczne,

redukcja katalityczna

rozkład katalityczny

Procesy adsorpcji i absorpcji określamy wspólnym mianem "sorpcji".

Absorpcja jest to dyfuzyjne przenoszenie cząsteczek substancji z jednej fazy (gazowej) przez granicę faz w objętość drugiej fazy (cieczy) wywołane gradientem stężenia w obu fazach. Czyli absorpcja polega na pochłanianiu zanieczyszczeń gazowych przez ciecz (**absorbent**).

W celu przeniesienia określonej masy zanieczyszczeń z gazu do cieczy konieczne jest przeniknięcie cząstek przez strefę przyległą do granicy faz i przez granicę faz, tj. przez powierzchnię międzyfazową. Przenoszenie cząsteczek do granicy faz zarówno w fazie gazowej, jak i ciekłej nazywamy dyfuzją. Szybkość absorpcji zwiększa się przez zwiększenie powierzchni międzyfazowej oraz zwiększenie szybkości dyfuzji. Zwiększenie powierzchni międzyfazowej można osiągnąć przez rozproszenie jednej fazy w drugiej np. rozproszenie fazy gazowej w cieczy przez zastosowanie białki lub mieszania. Zwiększenie etapu dyfuzji realizuje się przez odpowiednio długi czas zetknięcia faz oraz przez zwiększenie burzliwości przepływu w obu fazach np.: gwałtowne mieszanie.

Podczas absorpcji może zachodzić bezprzeponowa wymiana ciepła, kondensacja oraz nawilżanie gazów. Jeżeli stężenie zanieczyszczeń jest odpowiednio duże, absorpcja stanowić może metodę odzysku wartościowych substancji. Może stanowić wstępny etap oczyszczania gazu w procesie kompleksowego oczyszczania lub końcowy, gdy absorpcja jest połączona z reakcją chemiczną.

Absorpcja stosowana jest wówczas, gdy stężenie zanieczyszczeń wynosi kilka procent a w przypadku gazów rozcieńczonych, gdy są one łatwo rozpuszczalne w absorbencie. Absorbentami są: woda, roztwory kwasów, zasad, soli o właściwościach utleniających lub redukujących. Szybkość absorpcji zwiększa się wówczas, gdy zachodzi reakcja chemiczna między cieczą i zanieczyszczeniem w gazie. Podczas absorpcji z reakcją chemiczną składnik ze strumienia gazu reaguje z substancją zawartą w cieczy, w wyniku, czego powstaje produkt o właściwościach odmiennych od substancji wyjściowej. Produkt ten powinien być obojętny dla środowiska nie stanowić ponownego problemu do utylizacji. Przy oczyszczaniu gazów odlotowych absorpcja z reakcją chemiczną jest jedną z zasadniczych metod usuwania zanieczyszczeń kwaśnych, takich jak SO_2 , SO_3 , H_2S , NO_x , HF , Cl_2 , HCl i in.

Metody absorpcyjne stosowane są często w połączeniu z utlenianiem albo z biodegradacją. W metodach absorpcyjnych połączonych z utlenianiem można stosować jako absorbenty roztwory utleniaczy takich jak chlor, dwutlenek chloru, podchloryn sodowy, nadmanganian potasu oraz obecnie najbardziej popularny ozon. Ozon rozpuszczony jest w absorbencie. Reakcja pomiędzy ozonem i zaabsorbowanym zanieczyszczeniem przebiega bardzo szybko. Jednocześnie następuje likwidacja drobnoustrojów, co często ma duże znaczenie. Zastosowanie ozonu nie powoduje powstawania kłopotliwych odpadów, ponieważ produktem jego rozpadu jest tlen.

Niektóre substancje zanieczyszczające gazy odlotowe można skutecznie likwidować na drodze biodegradacji za pomocą mikroorganizmów, które utleniają związki organiczne do ditlenku węgla i wody lub mineralizują zawarte w nich heteroatomy. Wytwarzana w tym procesie energia jest zużywana przez bakterie.

Adsorpcja polega na wydzielaniu i zatrzymywaniu składników gazu na powierzchni zewnętrznej i wewnętrznej (w porach) ciała stałego zwanego **adsorbentem**. Zatrzymywanie cząsteczek na powierzchni zachodzi w wyniku działania sił fizycznych i chemicznych bliskiego zasięgu.

Typy adsorpcji:

1. adsorpcja fizyczna (fizysorpcja)
2. adsorpcja chemiczna (chemisorpcja)

Adsorpcja fizyczna - związanie siłami oddziaływań międzycząsteczkowych typu Van der Waalsa. Zjawisko pokrewne do skraplania gazów i par. Energia wiązania adsorbowanych cząsteczek z powierzchnią jest porównywalna z ciepłem kondensacji. Proces adsorpcji jest egzotermiczny. Proces odwrotny, usuwanie cząsteczek zaadsorbowanych z powierzchni do przestrzeni otaczającego płynu zwany **desorpcją** wymaga, więc doprowadzenia ciepła. Liczba cząsteczek możliwa do zaadsorbowania na powierzchni adsorbentu jest ograniczona i maleje ze wzrostem temperatury. Efektywnej adsorpcji sprzyjać, więc będzie duża powierzchnia właściwa adsorbentu i niska temperatura. Adsorpcja jest selektywna i największą zdolność do adsorpcji wykazują cząsteczki gazów o dużej masie i niskiej temperaturze wrzenia. Ulegając adsorpcji, wypierają przy tym inne cząsteczki o mniejszej energii wiązania.

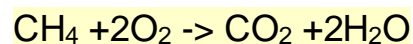
Adsorpcja chemiczna - dla której energia wiązania cząsteczek na powierzchni jest tu tak duża, że zaadsorbowana substancja może być zdesorbowana tylko w postaci związku chemicznego lub usunięta jak substancja stała.

Adsorpcja umożliwia oczyszczanie dużych strumieni gazów o małym stężeniu zanieczyszczeń do poziomu ppm. Podczas adsorpcyjnego oczyszczania gazów zanieczyszczenia o małym stężeniu, nawet 20ppm, są zatężane, co w dalszym etapie umożliwia ich spalanie lub regenerację. Ponadto tą metodą można jednocześnie usuwać z gazu więcej zanieczyszczeń, zwłaszcza substancje organiczne.

Kondensacja jest metodą usuwania z gazów odlotowych substancji o wysokich temperaturach wrzenia przez chłodzenie wodą lub powietrzem w wymiennikach ciepła.

W przypadku lotnych rozpuszczalników znajduje ona zastosowanie, gdy nie jest wymagane bardzo dokładne oczyszczanie gazu do stężeń kilku ppm. Konieczność wymrażania gazu w końcowym etapie oczyszczania tą metodą ogranicza jej zastosowanie. Metoda ta nie nadaje się do oczyszczania gazów emitowanych do atmosfery.

Spalanie bezpośrednie (termiczne lub katalityczne) stosowane jest do usuwania z gazów odlotowych węglowodorów poprzez ich utlenienie do ditlenku węgla i wody.



Spalanie jest najbardziej powszechną metodą usuwania z gazów odlotowych niebezpiecznych dla środowiska substancji takich jak węglowodory, tlenek węgla, rozpuszczalniki organiczne itp.. Jeżeli stężenie węglowodorów w strumieniu gazów odlotowych jest dostatecznie duże spala się je najczęściej dozując do palnika zasilanego gazem ziemnym. Jest to tzw. **spalanie termiczne**. Jest ono bardzo energochłonne i kosztowne. Przeprowadza się je w wysokich temperaturach 800 – 1200°C. Należy bardzo kontrolować temperaturę spalania, ponieważ, w czasie wysokotemperaturowego spalania powyżej 1400°C powstają tlenki azotu na skutek utleniania azotu z powietrza powodujące wtórne zanieczyszczenie atmosfery. W przemyśle rafineryjnym i petrochemicznym stosuje się spalanie odlotowych gazów palnych samych lub z dodatkiem paliwa gazowego. Spalanie takie odbywa się w pochodniach, które są charakterystyczne dla tych zakładów.

W przypadku niskich stężeń węglowodorów w gazach odlotowych stosuje się **spalanie katalityczne**.

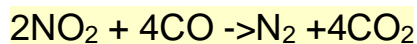
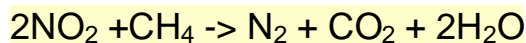
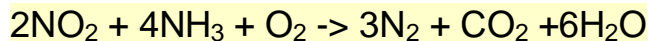
Kataliza nazywa się zjawisko zmiany szybkości reakcji chemicznych w wyniku oddziaływania na reagenty substancji zwanych katalizatorami.

Katalizator definiuje się, więc jako substancję, która zwiększa szybkość, z jaką reakcja chemiczna osiąga stan równowagi, sama się jednak nie zużywa i której symbol nie występuje w równaniu stechiometrycznym.

Wpływ katalizatora na reakcję chemiczną polega głównie na obniżeniu jej energii aktywacji. Potwierdza to wiele faktów doświadczalnych. Tłumaczy się to tworzeniem przejściowych aktywnych kompleksów katalizatora z substratami, po rozpadzie których katalizator ulega regeneracji.

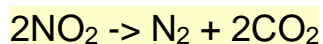
W procesie spalania katalitycznego strumień gazu przepuszcza się przez ziarno katalizatora w podwyższonej temperaturze. Katalityczne spalanie węglowodorów przebiega w temperaturach znacznie niższych niż spalanie termiczne ok. 400°C. Jako katalizatory spalania węglowodorów stosowane są metale jak: platyna, pallad, ruten, rod lub tlenki metali przejściowych jak: tlenek manganu, chromu, miedzi. Katalizatory stosuje się naniesione na nośniki ceramiczne tzw. adsorbenty. Nośniki charakteryzują się bardzo rozwiniętą powierzchnią wewnętrzną (kanaliki), mają często kształt plastra miodu.

Redukcja katalityczna stosowana w procesach usuwania tlenków azotu z gazów odlotowych polega na redukcji tlenków azotu za pomocą amoniaku, tlenku węgla lub węglowodorów w obecności katalizatorów.



Katalizatorami tej reakcji są metale szlachetne jak platyna, pallad, rod naniesione na ceramiczne nośniki. Platyna na nośniku ceramicznym jest katalizatorem stosowanym w samochodach dla dopalania spalin i jednoczesnej redukcji tlenków azotu.

Rozkład katalityczny tlenków azotu jest prostą metodą usuwania ich ze strumienia gazów przemysłowych.



Na dzień dzisiejszy jest to metoda szeroko badana w laboratoriach i wiąże się z nią duże nadzieje aplikacyjne, ponieważ nie wymaga dodawania do strumienia gazu żadnych reagentów i produktami są tylko azot i tlen. Najlepszymi katalizatorami tej reakcji są zeolity modyfikowane jonami miedzi. Zeolity to są krystaliczne glinokrzemiany naturalne i sztuczne o wzorze ogólnym: $\text{M}_{2/n}\text{O}_x\text{Al}_2\text{O}_3\text{xSiO}_2\text{yH}_2\text{O}$ gdzie $x > 2$, $n =$ wartościowość kationu metalu M. Maksymalna wartość x dla naturalnych zeolitów jest równa 10.

Mają one bardzo dużą powierzchnię wewnętrzną w postaci kanalików o określonej geometrii.

Emisja par związków organicznych może pochodzić ze źródeł naturalnych, przemysłowych i wtórnych. Szereg procesów biochemicznych w otaczającym nas środowisku (np. procesy gnilne) prowadzi do emisji różnorodnych związków organicznych. Jednym z przykładów naturalnego źródła zanieczyszczeń związkami organicznymi może być dojrzewanie owoców, któremu towarzyszy wydzielanie się etylenu. Etylen przyspiesza dojrzewanie, stąd w przechowalniach np.: jabłek konieczne jest usuwanie wydzielającego się etylenu w celu zapobieżenia przyspieszonemu dojrzewaniu.

Do przemysłowych źródeł emisji związków organicznych należą różnorakie procesy technologiczne, w których wydzielają się pary różnych związków organicznych, a w szczególności rozpuszczalników. Celem oczyszczania gazów w takim przypadku jest najczęściej nie tylko usunięcie zanieczyszczeń, ale także odzysk rozpuszczalników.

Wtórne zanieczyszczenie atmosfery związkami organicznymi powodują między innymi spaliny samochodowe oraz pary związków organicznych uchodzące w trakcie magazynowania, transportowania i dystrybucji paliw. W celu zapobieżenia emisji związków organicznych z tych źródeł stosuje się specyficzne metody. Na przykład, gdy źródłem parowania benzyny są zbiorniki paliwa w samochodach, stosuje się filtry wypełnione węglem aktywnym, połączone przewodem z króćcem oddechowym zbiornika. Natomiast w celu oczyszczenia spalin samochodowych stosuje się dopalacze katalityczne.

Zasady procesu adsorpcji i regeneracji

Proces adsorpcji składnika gazowego w pierwszym etapie jest związany z jego wędrówką do powierzchni zewnętrznej adsorbenta. Podobnie jak przy absorpcji etap ten jest określony szybkością dyfuzji cząsteczek zanieczyszczeń w fazie gazowej. Dalszym etapem jest dyfuzja w porach adsorbenta do powierzchni wewnętrznej i adsorpcja na tej powierzchni. Powierzchnia wewnętrzna adsorbenta jest bardzo duża, kilka tysięcy m^2/kg . Dyfuzja w porach często jest nazywana dyfuzją wewnętrzną i również może być bardzo wolna i decydować o szybkości całego procesu. Zgodnie z prawami kinetyki szybkość całego procesu jest określana przez jego etap najwolniejszy.

Etapy procesu adsorpcji:

- dyfuzja cząsteczek z wnętrza fazy gazowej do powierzchni zewnętrznej adsorbenta;
- dyfuzja cząsteczek w porach adsorbenta do jego powierzchni

wewnętrznej;

- adsorpcja fizyczna cząsteczek na powierzchni adsorbenta;

Adsorpcja na powierzchni wewnętrznej, adsorbenta, jest etapem szybszym w porównaniu z dwoma poprzednimi. Gdy cząsteczki gazu są adsorbowane (wiązane) na powierzchni stosunkowo małymi siłami, rzędu sił Van der Waalsa, to proces nazywa się **adsorpcją fizyczną**. Gdy siły wiązania cząsteczek gazu na powierzchni adsorbenta są zbliżone do wiązania chemicznego, proces jest określany jako **adsorpcja chemiczna** lub **chemisorpcja**. Wymienione rodzaje adsorpcji zasadniczo różnią się mechanizmem przebiegu procesu.

Adsorpcja fizyczna gazu zachodzi z dużą szybkością, w niskich temperaturach, w dowolnym miejscu powierzchni adsorbenta. Dla przebiegu chemisorpcji w takich warunkach niezbędne jest doprowadzenie tzw. energii aktywacji, koniecznej do wytworzenia odpowiedniego wiązania (kompleksu) adsorbent-substancja adsorbowana. Stwierdzono, że w procesie chemisorpcji tworzy się jednocząsteczkowa warstwa zaadsorbowanych cząsteczek, gdy natomiast podczas adsorpcji fizycznej warstwy te mogą być wielocząsteczkowe. Na odmienną adsorpcji fizycznej i chemisorpcji wskazuje również duża odwracalność adsorpcji fizycznej. Podczas gdy cząsteczki zaadsorbowane fizycznie łatwo jest zdesorbować przez ogrzewanie adsorbenta, to zdesorbowanie cząsteczek związanych chemisorpcyjnie wymaga o wiele większej energii. Ciepło adsorpcji chemicznej jest dużo większe niż adsorpcji fizycznej i jest rzędu ciepła reakcji $(20-400) \cdot 10^3$ kJ/kmol.

Dodatkowym procesem, któremu może podlegać gaz podczas adsorpcji jest tzw. kondensacja kapilarna. Przyjmuje się, że adsorpcja w kapilarach (porach) zwilżanych przez ciecz zachodzi przy ciśnieniach niższych od ciśnienia w układzie. Kapilary o najmniejszej średnicy wypełnione zostają w pierwszym rzędzie adsorbowanym składnikiem. Podczas kondensacji kapilarnej jest wydzielane ciepło adsorpcji będące sumą ciepła zmiany fazy z gazowej na ciekłą (ciepło kondensacji) i energii wiązania na powierzchni adsorbenta. Przykładowe wartości całkowitego ciepła adsorpcji dla par substancji organicznych podano w Tabeli nr 1.

Na zdolność adsorpcyjną adsorbenta wywiera wpływ rozmiar jego ziaren w zakresie od kilku mm do < 20 mikrometrów oraz wielkość porów, których średnica powinna być kilka razy większa od rozmiarów cząsteczek adsorbowanych gazów. Na zdolność danego składnika do adsorpcji wpływa jego masa molowa oraz jego temperatura wrzenia i krytyczna (Tabela nr 2).

Tabela 1. Całkowite ciepło adsorpcji na węglu aktywnym.

Substancja adsorbowana	kJ/mol
Aceton	41,26
Alkohol etylowy	47,20
Alkohol izopropylowy	50,70
Alkohol metylowy	40,36
Benzen	52,17
n-Butan	45,30
Izobutan	44,52
Izopentan	50,31
n-Pentan	51,03
Toluen	57,79

Tabela 2. Adsorpcja na węglu aktywnym ($T = 288\text{K}$) w zależności od masy molowej, temperatury wrzenia i temperatury krytycznej adsorbowanego składnika.

Gaz	Objętość pochłonięta przez 1g węgla aktywnego	Temperatura wrzenia	Temperatura krytyczna	Masa molowa
COCl_2	440	281	456	99
SO_2	380	263	116	64
CH_3Cl	277	253	416	51
NH_3	181	240	405	17
H_2S	99	211	373	34
HCl	72	188	325	37
N_2O	54	183	309	44
C_2H_2	49	189	309	26
CO_2	48	195	304	44
CH_4	16	112	191	16
CO	9	83	133	28
O_2	8	90	154	32
N_2	8	77	125	28
H_2	5	20	33	2

Gdy zaadsorbowana w danych warunkach masa substancji zbliżona jest do ilości równowagowej, następnym etapem procesu adsorpcyjnego oczyszczania gazu jest usunięcie tej substancji z powierzchni adsorbenta, tj. desorpcja, co zwane jest **regeneracją adsorbenta**.

Etapy procesu desorpcji:

- desorpcja cząsteczek z powierzchni adsorbenta;
- dyfuzja cząsteczek w porach ziaren do powierzchni adsorbenta;
- dyfuzja cząsteczek od powierzchni adsorbenta do strumienia gazu.

Pomimo, że z ekonomicznego punktu widzenia najkorzystniejszą jest wersja z regeneracją adsorbenta i odzyskiem wydzielonej substancji, w praktyce są stosowane również adsorbenty stanowiące ładunek (wsad) jednorazowy. Po wykorzystaniu zdolności sorpcyjnych ładunku stanowi on odpad lub może być spalony, jeżeli sorbentem jest węgiel. Desorpcja może być prowadzona poprzez ogrzewanie adsorbenta, przepływ (przedmuchiwanie) gazu obojętnego przez warstwę nasyconego adsorbenta, oraz przez kombinację wymienionych metod. Ogrzewanie do temperatury wrzenia zaadsorbowanej substancji jest najczęściej stosowaną metodą regeneracji. W przypadku zagrożenia rozkładem substancji desorbowanej stosuje się odpowiednią temperaturę w kombinacji z obniżeniem ciśnienia w układzie.

W wyniku desorpcji zaadsorbowanego składnika powietrzem, azotem lub innym gazem obojętnym zanieczyszczenia przechodzą do tego gazu. Ten przypadek regeneracji może być stosowany wówczas, gdy zanieczyszczenia są przeznaczone do spalania. Często stosowaną metodą regeneracji, szczególnie węgla aktywnych, jest działanie parą wodną. Para wodna, adsorbując się, wypiera zaadsorbowane uprzednio substancje, których ciśnienia cząstkowe są mniejsze od równowagowych. Zdesorbowane zanieczyszczenia są kondensowane w nadmiarze pary. Po regeneracji, wodę z adsorbenta usuwa się strumieniem gorącego powietrza.

Podczas regeneracji w praktyce nie zachodzi całkowita desorpcja substancji. Niektóre zanieczyszczenia organiczne, a szczególnie monomery, mogą podczas regeneracji polimeryzować w porach adsorbenta, uniemożliwiając powtórne jego stosowanie, np. styren. W wysokich temperaturach regeneracji niektóre substancje organiczne ulegać mogą rozkładowi (krakingowi), odkładając się na powierzchniach sorbenta w postaci smoły lub tzw. „nalołów”, co dezaktywuje powierzchnię. Gdy istnieją możliwości wystąpienia takich przypadków, innymi metodami usuwa się zanieczyszczenia bądź prowadzi desorpcję w umiarkowanej temperaturze pod obniżonym ciśnieniem działając parą wodną, lub po wyładowaniu warstwy prowadzi się desorpcję w piecu utleniającym. W ostatnim przypadku w warunkach kontrolowanych substancje organiczne ulegają wypaleniu z

powierzchni i porów adsorbenta. Po procesie chemisorpcji często wymagane są specyficzne warunki prowadzenia regeneracji złoża. Desorpcja wiąże się wówczas zwykle z niszczeniem struktury wiązania adsorbenta.

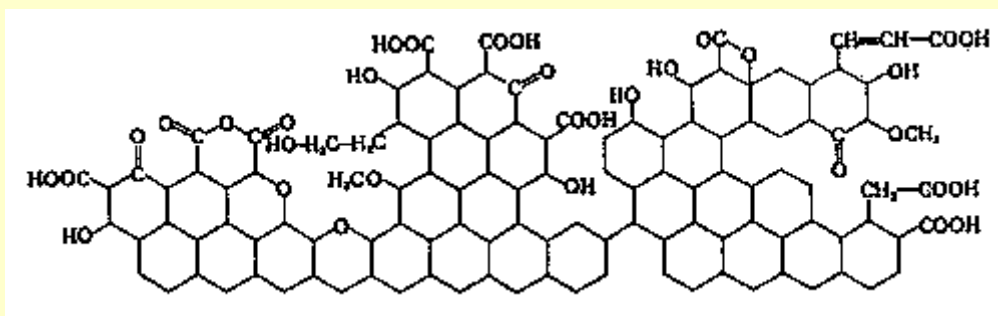
Adsorbenty

1. Węgiel aktywny

Jednym z najstarszych i najpospolitszych adsorbentów jest węgiel znany jako węgiel aktywowany, węgiel aktywny, węgiel aktywny-drzewny. Węgiel aktywny otrzymuje się z różnorodnych materiałów pochodzenia organicznego jak drewno, torf, lignina, pestki owoców, skorupy orzechów, węgle kopalne i inne. Zazwyczaj surowce poddawane są najpierw procesowi zwanemu karbonizacją, który polega na obróbce termicznej w wysokiej temperaturze bez dostępu powietrza i bez udziału czynników chemicznych. W trakcie karbonizacji następuje rozkład substancji organicznej i usunięcie części lotnych, w wyniku czego uzyskuje się półprodukt o strukturze porowatej, tzw. karbonizat.

Ze względu na to, że wytworzone pory są szerokie, materiał ten ma niewielkie właściwości chłonne. Aby uzyskać dobry adsorbent, poddaje się go aktywacji. Proces ten polega zwykle na działaniu na karbonizat parą wodną, dwutlenkiem węgla i tlenem w wysokiej temperaturze, lub prażeniu surowca zmieszanego z czynnikami chemicznymi (chlorek cynku, kwas fosforowy). Proces aktywacji powoduje wytworzenie systemu mikroporów, który nadaje produktowi pożądane właściwości sorpcyjne.

Powierzchnia właściwa dobrych węgli aktywnych sięga 1000 m²/g. Węgiel aktywny stosowany w procesach oczyszczania gazów musi mieć postać ziarnistą i odpowiednią wytrzymałość mechaniczną. Węgłe aktywne mają budowę mikrokystaliczną. Ich szkielet zbudowany jest z nieregularnie ułożonych sieci sześciocząłowych pierścieni węglowych (Rys 1), do których mogą być przyłączone grupy karboksylowe, typu chinonowego i inne.

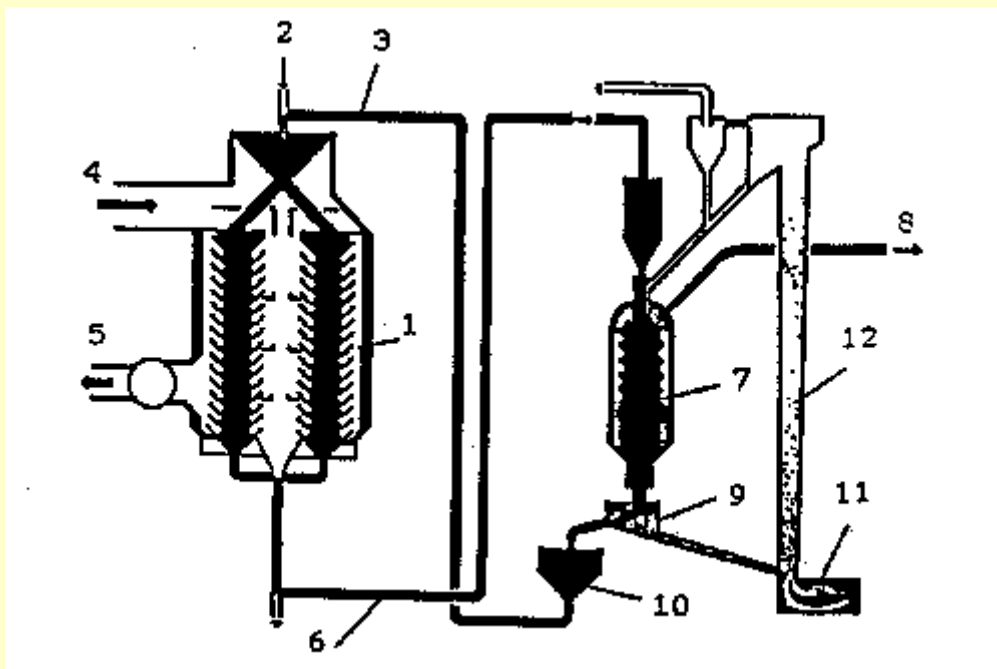


Rys. 1. Model powierzchni utlenionego węgla aktywnego

Dobór odpowiedniego surowca, warunków karbonizacji i aktywacji pozwala otrzymać węgle aktywne o bardzo zróżnicowanych właściwościach i różnym przeznaczeniu.

W licznych procesach przemysłowych stosowane są lotne rozpuszczalniki, które w trakcie procesu wyparowują w powietrze. Usunięcie par z powietrza zapobiega zanieczyszczaniu atmosfery a jednocześnie pozwala odzyskać rozpuszczalniki, które mogą być powtórnie użyte. Stosuje się w tym celu metodę adsorpcji na węglu aktywnym. Odzyskuje się tą drogą enzymy, benzen, toluen, ksylen, aceton, eter dietylowy, alkohole, chlorowcopochodne węglowodorów, disiarczek węgla i inne rozpuszczalniki.

Instalacje do rekuperacji rozpuszczalników składają się zazwyczaj z baterii adsorberów pracujących równolegle. Mieszanina powietrza i par rozpuszczalników po wstępnym odpyleniu transportowana jest do adsorberów za pomocą wentylatorów. Temperaturę gazów utrzymuje się na możliwie niskim poziomie. Nie powinna ona być wyższa niż 40-50°C. Gazy o temperaturze wyższej są schładzane w chłodnicach. Instalacja musi pracować tak, by stężenie par substancji organicznej nie przekroczyło połowy granicy wybuchowości, musi też być wyposażona w system zabezpieczeń przeciwwybuchowych (bezpieczniki ogniowe zapobiegające przenoszeniu się płomienia, urządzenia upustowe odprowadzające gaz na zewnątrz przy nadmiernym wzroście ciśnienia)



Rys. 2. Odsiarczanie gazów spalinowych metodą Bergbau - Forschung

1 - adsorber, 2 - koks aktywny, 3 - koks aktywny z regeneratora, 4 - gaz zanieczyszczony, 5 - gaz oczyszczony, 6 - koks aktywny do regeneracji, 7 - regenerator, 8 - gaz wzbogacony w SO₂, 9 - sito wibracyjne, 10 - chłodnica, 11 - komora spalania, 12 - piasek do regeneratora

Proces desorpcji przeprowadza się za pomocą strumienia pary wodnej. Pary wychodzące z adsorbera kierowane są do kondensatora, gdzie ulegają skropleniu. Dalszy sposób przeróbki kondensatu zależy od jego składu. Jeżeli zawiera on związki rozpuszczalne w wodzie, to wydziela się je przez destylację frakcjonowaną w innej instalacji. Jeżeli zdesorbowane rozpuszczalniki nie mieszają się z wodą, to warstwę organiczną oddziela się w rozdzielaczu. Złoże węgla po desorpcji suszy się i chłodzi powietrzem atmosferycznym przed następnym cyklem pracy.

2. Adsorbenty krzemowe

Adsorbenty krzemowe stanowią najliczniejszą klasę sorbentów tlenkowych, takich jak sylikażel, ziemia Fullera, diatomit, zeolity syntetyczne, sita molekularne. Najbardziej polarne adsorbenty tlenkowe, np. tlenki glinu, rzadko są stosowane przy adsorpcyjnym oczyszczaniu gazów odlotowych. Adsorbenty glinowo-krzemowe są stosowane wówczas, gdy ekonomiczna jest regeneracja ich w wysokich temperaturach, do 700 K. Adsorbentami tymi są zwykle sita molekularne będące zeolitami syntetycznymi o strukturze, w której wolne przestrzenie tworzą komory i kanały o ściśle określonych kształtach i wymiarach. Dzięki temu w danym złożu zeolitu mogą być adsorbowane cząstki o wymiarach i kształtach dopasowanych do rozmiarów kanałów. Umożliwia to selektywną sorpcję. Górna granica ich trwałości odpowiada zakresowi 880-1100 K, nie powyżej.

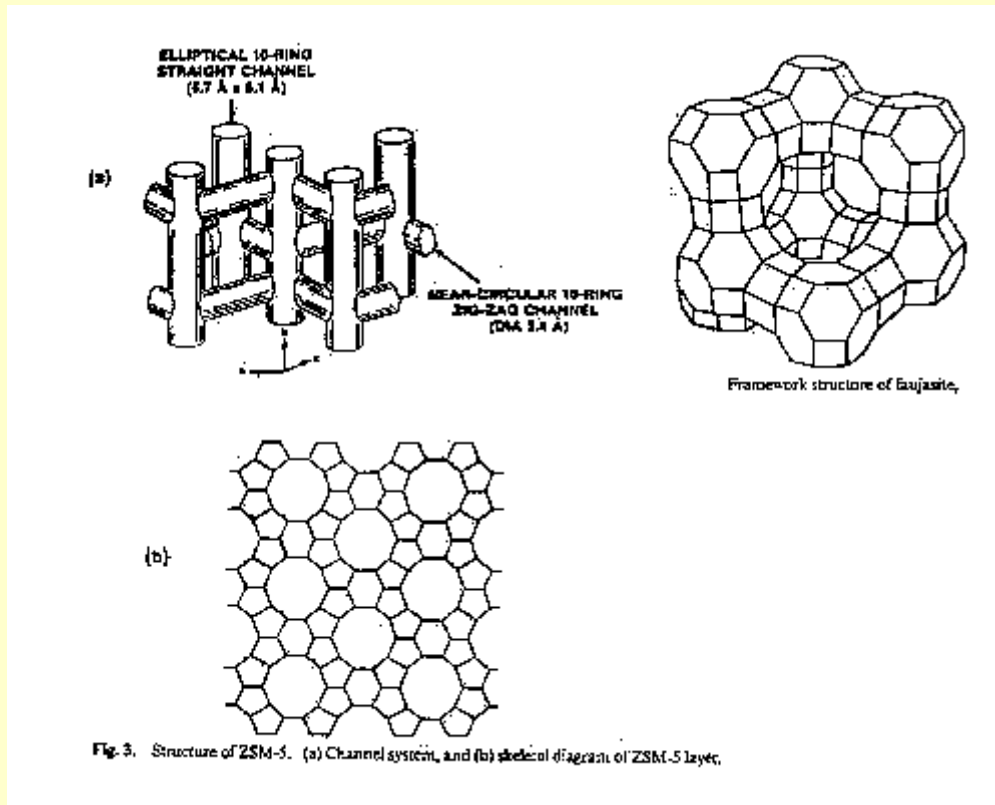
Para wodna adsorbowana jest dobrze na zeolitach naturalnych krystalicznych lub syntetycznych-hydratach takich metali, jak wapń, sód, magnez lub ich kombinacje. Budowę zeolitów przedstawiono na rysunku 3.

Sita molekularne o średnicy porów 0,003 mikrometrów (A3) stosowane są dość powszechnie do usuwania NH_3 i pary H_2O z gazów obojętnych. Przy średnicy 0,004 mikrometrów (A4) jako typowe adsorbowane są CO_2 , SO_2 , H_2S , R_xS , C_2H_4 . Proste łańcuchy węglowodorów usuwane i rozdzielane są na sitach o wielkości porów 0,005 mikrometrów (A5).

Przykładem adsorbentów niekrystalicznych (amorficznych) mogą być sylikażel, tlenek glinu i szereg innych tlenków metali, które zdolne są do adsorpcji po aktywacji przez dodatek substancji jonowej.

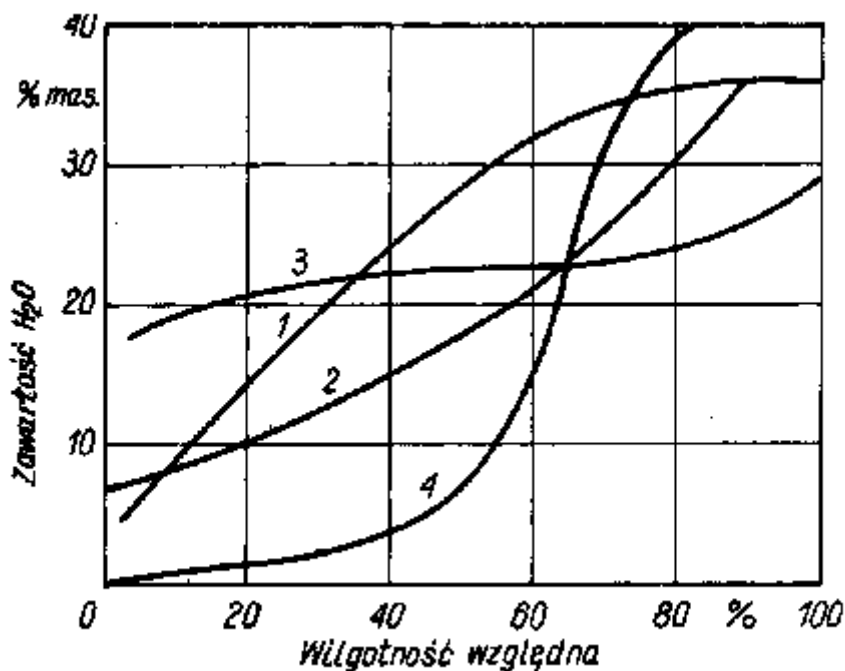
Aktywowany tlenek glinu jako wysokoporowaty granulata stosowany jest najczęściej do adsorpcji pary wodnej, po czym jest regenerowany wskutek ogrzewania do temp. 460-500 K. Sylikażel jest bezpostaciową uwodnioną krzemionką ($\text{SiO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$) otrzymywaną przez działanie kwasu siarkowego na

krzemian sodu (szkło wodne). Rozmiar granul sylikażelu waha się, od ułamka do kilku milimetrów. W zależności od struktury wewnętrznej sylikażel dzieli się na szeroko i wąskoporowaty. Te ostatnie są bardziej wytrzymałe mechanicznie.



Rys. 3. Budowa zeolitów

Sylikażel jest stosowany przede wszystkim jako środek pochłaniający parę wodną. Przy dużej zawartości pary wodnej w gazie jest stosowany silikażel szeroko porowaty; często stosowany prócz tego w preparatyce katalizatorów jako nośnik. Silikażel nie jest odpowiedni do pracy w wysokich temperaturach. Jego struktura powyżej temp. 530 K ulega degradacji. Silikażel regeneruje się w zakresie temp. 390-470 K. Zdolność sorpcyjną silikażelu w porównaniu z innymi adsorbentami przedstawiono na rys. 4



Rys. 4. Izotermy adsorpcji pary wodnej, $T = 295 \text{ K}$

1 - sylikazel, 2 - tlenek glinu, 3 - sita molekularne, 0,4 mm, 4 - węgiel aktywny

Sorbenty impregnowane dzieli się na trzy grupy, w zależności od funkcji, jaką może spełniać substancja osadzana na ich powierzchni. Należą do nich sorbenty impregnowane reagentem chemicznym, katalizatorem utleniającym lub ułatwiającym rozkład adsorbowanej substancji, katalizatorem działającym okresowo, przyspieszającym przebieg reakcji pośrednich lub końcowych. Reagenty chemiczne przekształcają substancje zanieczyszczające do postaci nieszkodliwej lub zdolnej do absorpcji. Przykładem może być impregnacja węgla aktywnego solami bromu w procesie adsorpcyjnego oczyszczania gazów z olefin, prowadząca do powstania bromowęglowodorów absorbujących się w wodzie. Sorbenty impregnowane jodem lub siarką stosuje się do usuwania par rtęci, octanem ołowiu do pochłaniania H_2S , krzemianem sodu w celu usuwania HF i in.

Opracowano również nowe rodzaje adsorbentów zeolitowych do oczyszczania dużych strumieni objętości gazów z lotnych związków organicznych, gdy wymagany jest niski poziom emisji. Produkowane zeolity hydrofobowe mają ściśle określone rozmiary porów, co umożliwia selektywną adsorpcję gazów. Ponadto mają niewielką zdolność adsorpcji par wody i mogą pracować nawet przy 80% wilgotności względnej. Zeolity te są niepalne i ulegają degradacji powyżej 980°C . Stosowane są przede wszystkim tam, gdzie podczas adsorpcji istnieje duże prawdopodobieństwo wybuchu np. par cykloheksanonu lub pożaru. Koszt ich jest jednak wysoki, dlatego używane są tylko tam, gdzie wykluczony jest węgiel.

Oprócz prób stosowania włókien wełnianych do usuwania kwaśnych zanieczyszczeń gazowych typu SO_2 i NO_x opracowano również nową postać adsorbenta węglowego w postaci włókien węglowych, opatentowanego przez firmę japońską Toyobo. Adsorbent stosowany jest w postaci odpowiednio spreparowanych warstw (mat), taśm, arkuszy gładkich lub karbowanych (marszczonych) bądź w postaci struktury przestrzennej, tzw. plastra miodu. Mikropory na powierzchni włókien mają jednakową strukturę. Struktura porów i ich rozkład zmniejszają znacznie czas adsorpcji i desorpcji, zapewniając ponadto lepszą adsorpcję przy mniejszej masie adsorbenta. Stosowane są do adsorpcji zanieczyszczenia par rozpuszczalników organicznych z dużych objętości strumieni gazów, 20-100 tys. m^3/h , przy małych stężeniach.

Powyższy tekst przygotowano w oparciu o fragmenty książek:

1. J. Warych, „Oczyszczanie przemysłowych gazów odlotowych”.
2. Praca zbiorowa pod redakcją J. Adamica, „Ćwiczenia z chemii i technologii oczyszczania gazów”.

Proponowana literatura dla zainteresowanych:

1. Pr. Zbiorowa pod redakcją E. Szczepaniec-Cięciak, P. Kościelniaka, „Chemia środowiska, ćwiczenia i seminaria”, cz.1, Wyd. Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków, 1999r.
2. A.M. Trzeciak, „Wstęp do chemii nieorganicznej środowiska”, Wyd. Uniwersytetu Wrocławskiego, Wrocław, 1995r.
3. B. Głowiak, E. Kempa, T. Winnicka, „Podstawy ochrony środowiska”, PWN, Warszawa, 1985r.
4. L. Falkowska, K. Korzeniewski, „Chemia atmosfery”, Wyd. Uniwersytetu Gdańskiego, Gdańsk, 1998r.
5. B.J. Alloway, D.C. Ayres, „Chemiczne podstawy zanieczyszczenia środowiska”, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 1999r.
6. P. Kirszensztein, L. Wachowski, „Chemia środowiska”, Poznań, 1999r.