

C3
POLITECHNIKA WROCŁAWSKA
INSTYTUT INŻYNIERII OCHRONY ŚRODOWISKA
ZAKŁAD OCHRONY ATMOSFERY

Józef Kuropka

KINETYKA PROCESU SORPCJI
DWUSIARCZKU WĘGLA NA ANIONITACH

praca doktorska

Promotor

Doc.dr hab.inż. MIECZYŚŁAW A. GOSTOMCZYK

Nr 3288

WROCŁAW 1976

Panu Promotorowi

Doc.dr.hab.inż. Mieczysławowi A.Gostomczykowi
wyraży serdecznej wdzięczności za stałą opiekę,
życzliwość , cenne rady i stworzenie warunków
do wykonania niniejszej pracy

składam

autor

1. Wstęp
2. Cel pracy
3. Charakterystyka zanieczyszczeń powietrza powstających przy produkcji włókien sztucznych metodą wiskozową
 - 3.1. Własności fizykochemiczne dwusiarczku węgla i siarkowodoru
 - 3.2. Ogólny opis przebiegu procesu technologicznego produkcji włókien sztucznych metodą wiskozową
 - 3.3. Reakcje chemiczne zachodzące w czasie formowania włókien wiskozowych
 - 3.4. Problemy unieszkodliwiania zanieczyszczeń gazowych w przemyśle włókien wiskozowych
4. Przegląd metod oczyszczania gazów odlotowych z siarkowodoru i z dwusiarczku węgla
 - 4.1. Metody oczyszczania gazów odlotowych z siarkowodoru
 - 4.1.1. Absorpcja siarkowodoru z równoczesną reakcją chemiczną
 - 4.1.2. Absorpcja fizyczna siarkowodoru w rozpuszczalnikach organicznych
 - 4.1.3. Absorpcja siarkowodoru na powierzchni stałych sorbentów
 - 4.1.4. Katalityczne utlenianie siarkowodoru do tlenków siarki i do siarki elementarnej
 - 4.1.5. Ocena możliwości zastosowania wymienionych metod do oczyszczania gazów odlotowych powstających przy produkcji włókien sztucznych metodą wiskozową
 - 4.2. Metody oczyszczania gazów odlotowych z dwusiarczku węgla
 - 4.2.1. Metody absorpcyjne
 - 4.2.2. Metody adsorpcyjne
 - 4.2.3. Konwersja katalityczna dwusiarczku węgla do tlen-

ków siarki i do siarkowodoru

4.2.4. Ocena możliwości zastosowania wymienionych metod do oczyszczania gazów odlotowych powstających przy produkcji włókien sztucznych metodą wiskozową

4.3. Metody kombinowane oczyszczania gazów odlotowych z siarkowodoru i z dwusiarczku węgla

4.4. Ekonomia procesów oczyszczania gazów odlotowych z siarkowodoru i z dwusiarczku węgla

5. Zastosowanie jonitów do usuwania kwaśnych zanieczyszczeń gazowych z odlotowych gazów przemysłowych

5.1. Uwagi ogólne

5.2. Selektowność wymiany anionowej

5.2.1. Selektowność silnie zasadowych porowatych anionitów

5.3. Kinetyka sorpcji gazów kwaśnych na anionitach

5.3.1. Sorpcja dwutlenku siarki

5.3.2. Sorpcja dwutlenku węgla

5.3.3. Sorpcja tlenków azotu

5.3.4. Sorpcja chlorowcowodorów

5.3.5. Sorpcja siarkowodoru i dwusiarczku węgla

5.4. Omówienie wyników badań nad sorpcją gazów kwaśnych na anionitach

6. Część doświadczalna i wyniki badań

6.1. Sorpcja dwusiarczku węgla na anionitach w skali laboratoryjnej

6.1.1. Program badań

6.1.2. Charakterystyka stosowanych anionitów

6.1.3. Stosowana aparatura i metodyka badań

6.1.3.1. Opis instalacji doświadczalnej

III

6.1.3.2. Metodyka pomiarów

- 6.1.3.2.1. Pomiar natężenia przepływu gazu przez kolumnę sorpcyjną
- 6.1.3.2.2. Pomiar oporów przepływu gazu przez kolumnę sorpcyjną
- 6.1.3.2.3. Pomiar efektywności sorpcji, pojemności sorpcyjnej i czasu kontaktu
- 6.1.3.2.4. Pomiar natężenia przepływu roztworu zraszającego i gęstości zraszania kolumny

6.1.3.3. Technika przygotowania anionitów do badań

6.1.4. Badania własności sorpcyjnych anionitów handlowych i anionitów specjalnie syntezowanych

- 6.1.4.1. Sorpcja dwusiarczku węgla na anionitach handlowych
- 6.1.4.2. Sorpcja dwusiarczku węgla na anionitach specjalnych

6.1.5. Badania parametrów procesu sorpcji dwusiarczku węgla na wybranych anionitach makroporowatych

6.1.5.1. Sorpcja dwusiarczku węgla na anionicie Dowex 2x8

- 6.1.5.1.1. Wpływ prędkości liniowej gazu i czasu kontaktu gazu na kinetykę procesu sorpcji CS_2 na anionitach
- 6.1.5.1.2. Wpływ stężenia CS_2 na efektywność sorpcji

6.1.5.1.3. Wpływ stężenia roztworu zraszającego oraz natężenia zraszania na kinetykę procesu sorpcji CS_2 na anionitach

6.1.5.1.4. Wpływ wysokości warstwy anionitu, prędkości liniowej gazu i natężenia zraszania na opory przepływu

6.1.5.2. Sorpcja dwusiarczku węgla na anionicie SNM

6.1.5.2.1. Wpływ prędkości liniowej gazu i czasu kontaktu gazu na kinetykę procesu sorpcji CS_2 na anionitach

6.1.5.2.2. Wpływ stężenia CS_2 w gazie na efektywność sorpcji

6.1.5.2.3. Wpływ stężenia i rodzaju roztworu zraszającego oraz gęstości zraszania na kinetykę procesu sorpcji CS_2 na anionitach

6.1.5.2.4. Wpływ wysokości warstwy anionitu na efektywność sorpcji oraz na opory przepływu gazu

6.1.6. Badania parametrów procesu sorpcji dwusiarczku węgla na anionicie mikroporowatym FFD

6.1.6.1. Wpływ prędkości liniowej gazu, czasu kontaktu i wysokości warstwy anionitu na kinetykę procesu sorpcji CS_2 na anionitach

6.1.6.2. Wpływ stężenia CS_2 w gazie na efektywność

sorpcji

- 6.1.6.3. Wpływ stężenia i rodzaju roztworu zraszającego oraz natężenia zraszania na kinetykę procesu sorpcji CS_2 na anionitach
- 6.1.6.4. Wpływ prędkości liniowej gazu, natężenia zraszania i wysokości warstwy anionitu na opory przepływu
- 6.1.7. Omówienie wyników
- 6.2. Sorpcja dwusiarczku węgla na anionicie FFD w skali ówierce-technicznej
 - 6.2.1. Program badań
 - 6.2.2. Badania parametrów procesu sorpcji CS_2 i H_2S na jednej kolumnie sorpcyjnej
 - 6.2.2.1. Opory przepływu gazu
 - 6.2.2.2. Wpływ obecności H_2S w gazie na efektywność sorpcji CS_2
 - 6.2.3. Badania parametrów procesu sorpcji CS_2 i H_2S na dwóch szeregowo połączonych kolumnach sorpcyjnych
 - 6.2.3.1. Wpływ czasu kontaktu gazu i stężenia CS_2 w gazie na efektywność sorpcji
 - 6.2.3.2. Wpływ gęstości zraszania i stężenia roztworu zraszającego na efektywność sorpcji
 - 6.2.3.3. Wpływ cyrkulacji roztworu zraszającego na efektywność sorpcji
 - 6.2.4. Omówienie wyników
- 6.3. Badania porównawcze kinetyki sorpcji dwusiarczku węgla na sorbentach stałych
 - 6.3.1. Program i metodyka badań
 - 6.3.2. Podstawowe własności stosowanych sorbentów

- 6.3.3. Sorpcja dwusiarczku węgla na węglu aktywnym
- 6.3.4. Sorpcja dwusiarczku węgla na sitach molekularnych
- 6.3.5. Porównanie wyników sorpcji CS_2 na sorbentach stałych z sorpcją CS_2 na anionitach
- 6.4. Rola anionitu w procesie sorpcji dwusiarczku węgla
 - 6.4.1. Wpływ obróbki złoża anionitu na kinetykę procesu sorpcji CS_2
 - 6.4.2. Wpływ rodzaju roztworu zraszającego na kinetykę procesu sorpcji dwusiarczku węgla na anionitach
 - 6.4.3. Sorpcja CS_2 na anionicie FTD i na granulacie polistyrenowym
- 6.5. Wpływ struktury anionitu na kinetykę procesu sorpcji dwusiarczku węgla
 - 6.5.1. Porównanie własności sorpcyjnych anionitów makroporowatych i mikroporowatych
 - 6.5.2. Porównanie własności sorpcyjnych słabo- i silnie zasadowych anionitów makroporowatych
 - 6.5.3. Zależność efektywności sorpcji od zdolności wymiennej anionitu
 - 6.5.4. Zależność efektywności sorpcji od granulacji anionitu
- 6.6. Ogólne omówienie wyników badań
- 7. Wnioski końcowe
- Literatura
- Spis rysunków i tabel

1. Wstęp

Zanieczyszczone powietrze to cena jaką płaci ludzkość za stale rozwijającą się cywilizację. Cena ta jednak nie może być zbyt wysoka, ponieważ powietrze jest takim czynnikiem środowiska, z którego człowiek wraz z otaczającą go przyrodą zmuszony jest korzystać stale i bez ograniczeń.

Ze względu na własności, zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego można ogólnie podzielić na pyły, gazy i pary¹. Zanieczyszczenia w postaci par i gazów, powstające w procesach produkcyjnych jako produkty uboczne bądź odpadkowe, zwłaszcza jeśli pojawiają się w powietrzu w większych stężeniach stają się niebezpieczne dla zdrowia pracowników bezpośrednio związanych z produkcją, a także działają szkodliwie na całe środowisko biologiczne znajdujące się w okolicy nieraz bardzo odległej. Z tych względów troska o czystość powietrza jest sprawą ogromnej wagi nie tylko poszczególnych państw, ale i całej ludzkości.

Wbrew pozorom przemysł chemiczny nie jest głównym źródłem zanieczyszczeń powietrza, ustępując wyraźnie pod tym względem takim dziedzinom gospodarki, jak przemysł mineralny, energetyczny i hutniczy. Z uwagi jednak na to, że obejmuje bardzo różnorodne technologie produkcji charakteryzujące się wielką różnorodnością przerabianych surowców, półproduktów i gotowych wyrobów, ma znaczny udział w naruszeniu równowagi biologicznej środowiska naturalnego człowieka.

Zakłady podległe resortowi chemii odznaczają się dwukrotnie wyższą emisją gazów /626,9 tys.ton/rok = 22,2% emisji krajowej/ w stosunku do emisji pyłów /283,7 tys.ton/rok = 11,2% emisji krajowej/².

Jednocześnie należy zaznaczyć, że w przeważającej ilości zarówno emitowane pyły jak i gazy odznaczają się silnymi właściwościami toksycznymi i jako takie mogą już w stosunkowo niskich stężeniach oddziaływać szkodliwie na organizmy żywe.

Do takich toksycznych substancji można zaliczyć: gazowe związki chloru, fluoru, tlenki azotu, związki siarki jak dwutlenek siarki, siarkowodór, dwusiarczek węgla, różne sole nieorganiczne, a także związki organiczne, w tym chloro-, nitro- i sulfo pochodne.

Uciążliwość przemysłu włókien sztucznych, a szczególnie przemysłu wiskozowego, dla człowieka i jego naturalnego środowiska jest zagadnieniem ogólnie znanym. W opinii społecznej mówiąc o zanieczyszczeniu wód i powietrza atmosferycznego w rejonie Jeleniej Góry lub Tomaszowa Mazowieckiego, wiąże się je przede wszystkim z istniejącymi tam zakładami włókien sztucznych. Jak duży wpływ na lokalne warunki mogą mieć zanieczyszczenia emitowane przez zakłady włókien sztucznych ilustrują poniższe przykłady wyników badań w zakładach dolnośląskich²:

Zakłady Włókien Chemicznych "Chemitex" - Wrocław

CS_2 - ok. 170 kg/h

H_2S - ok. 17 kg/h

Zakłady Włókien Chemicznych "Celwizkoza" - Jelenia Góra

CS_2 - ok. 550 kg/h

H_2S - ok. 170 kg/h

W dziedzinie ochrony atmosfery z dwóch równolegle występujących czynników: zapylenia i szkodliwości toksycznej gazów odlotowych znacznie trudniejszym do opanowania jest problem drugi. Wynika to nie tylko z różnych właściwości fizykochemicznych i zmiennej składu poszczególnych składników gazowych, ale także z róż-

nych proporcji ich zawartości, niejednokrotnie agresywnego i wybuchowego charakteru, jak i z różnych objętości natężeń przepływu gazów emitowanych do atmosfery.

Analizując przyczyny nadmiernego zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego substancjami toksycznymi należy stwierdzić, że jedną z głównych przyczyn takiego stanu rzeczy jest niedostateczne dopracowanie parametrów wielu procesów technologicznych, a także niewłaściwa hermetyzacja eksploatowanych urządzeń, w których te procesy zachodzą.

W celu zabezpieczenia się przed szkodliwym oddziaływaniem par siarkowodoru i dwusiarczku węgla stosuje się różnego rodzaju urządzenia wentylacyjne odciągające zanieczyszczone powietrze z urządzeń i pomieszczeń produkcyjnych. W większości przypadków urządzenia te powodując zmniejszenie stężeń w powietrzu otaczającym stanowiska pracy nie zapobiegają zanieczyszczeniu atmosfery przez siarkowodor i dwusiarczek węgla emitowane z przewodów odpowietrzających lub wyrzutni wentylacyjnych. Zanieczyszczenie atmosfery siarkowodorem i dwusiarczkiem węgla nabiera ponadto szczególnego znaczenia w związku z dynamicznym rozwojem przemysłu włókien sztucznych, na produkty którego systematycznie rośnie zapotrzebowanie społeczne.

Wobec powyższego dużego znaczenia nabierają badania nad metodami oczyszczania z siarkowodoru i dwusiarczku węgla gazów odlotowych zakładów produkujących włókna sztuczne metodą wiskozową. Opracowanie skutecznych a jednocześnie stosunkowo tanich sposobów oczyszczania napotyka na znaczne trudności, głównie wobec niewielkich stężeń obu składników w gazach odlotowych oraz znacznych objętości gazów, które należy oczyszczać.

Badania przeprowadzone w Zakładzie Ochrony Atmosfery Politechniki Wrocławskiej stanowią próbę opracowania nowoczesnej metody oczyszczania z dwusiarczku węgla gazów odlotowych zakładów produkujących włókna sztuczne metodą wiskozową.

2. Cel pracy

Podjęte badania nad sorpcją dwusiarczku węgla na anionitach znajdują uzasadnienie zarówno w aspekcie ekonomicznym /niskie koszty inwestycyjno-eksploatacyjne instalacji/ jak i ze względu na ochronę środowiska naturalnego człowieka w szerokim pasie wokół zakładów produkujących włókna sztuczne metodą wiskozową. Rozwój produkcji i rozwój przemysłu w szczególności jest nieodpartą koniecznością, bez niego nie będzie postępu społecznego i gospodarczego, a z drugiej strony - tenże rozwój produkcji pociąga za sobą wzrastające wciąż zanieczyszczenie powietrza atmosferycznego.

Dlatego celem społecznym pracy było ukazanie problemu uciążliwości przemysłu włókien wiskozowych dla człowieka i jego naturalnego środowiska oraz środków zmierzających do poprawy i ochrony środowiska przed tymi zanieczyszczeniami.

Celem technicznym pracy było:

1. Ustalenie empirycznych zależności opisujących wpływ podstawowych parametrów, takich jak: stężenie dwusiarczku węgla w gazie, prędkość liniowa gazu, stężenie i rodzaj roztworu regenerującego anionit, natężenie zraszania, wysokość warstwy anionitu i opory przepływu gazu, na kinetykę procesu sorpcji CS_2 na anionitach.

2. Przeprowadzenie porównawczych badań nad sorpcją dwusiarczku węgla na sorbentach stałych, takich jak węgiel aktywny i sita molekularne.

3. Sprawdzenie w warunkach pracy ciągłej na instalacji ówieroćtechnicznej możliwości wykorzystania anionitów w przemysłowej technice oczyszczania gazów odlotowych z dwusiarczku węgla.

4. Zbadanie wpływu obecności siarkowodoru w gazie oczyszczanym oraz cyrkulacji roztworu zraszającego na kinetykę sorpcji CS_2 na anionitach.

5. Ukazanie efektów wynikających z zastosowania anionitu do sorpcji CS_2 oraz określenie wpływu struktury anionitu na kinetykę procesu sorpcji.

Ze względu na duże trudności w znalezieniu takiego modelu teoretycznego, który w sposób zadowalający opisywałby skomplikowany proces sorpcji gazów na anionitach, jako podstawową metodę badawczą przyjęto badania empiryczne.

3. Charakterystyka zanieczyszczeń powietrza powstających przy produkcji włókien sztucznych metodą wiskozową

Włókna wiskozowe mimo szybkiego rozwoju włókien syntetycznych zajmują w dalszym ciągu najważniejszą pozycję ilościową w produkcji wszystkich rodzajów włókien sztucznych. Świadczą o tym dane statystyczne dotyczące produkcji włókien sztucznych w Polsce i w świecie w roku 1973 /w tys.ton/:

ogółem włókna sztuczne: Polska - 175,9

świat - 11070

w tym włókna wiskozowe: Polska - 95,1

świat - 3670

Podstawowymi związkami siarki stosowanymi do produkcji włókien wiskozowych są kwas siarkowy i dwusiarczek węgla, przy czym na 1 kg gotowego włókna w tradycyjnej technologii zużywa się 0,3 - 0,35 kg dwusiarczku węgla, zaś do produkcji nowoczesnych włókien ciętych typu polynosic zużywa się ok. 0,5 kg dwusiarczku węgla³.

Jest rzeczą charakterystyczną, że związki siarki używane przez przemysł wiskozowy, jakkolwiek nieodzowne dla prowadzenia procesu technologicznego, dla produkcji włókien odgrywają jedynie rolę pomocniczą, gdyż nie wchodzi w skład gotowego włókna. Z tych względów związki siarki po spełnieniu swych funkcji wydalone są przez fabryki włókien wiskozowych, przeważnie w postaci związków uciążliwych dla otoczenia. Związki toksyczne, siarkowodor, a szczególnie dwusiarczek węgla wydalone do atmosfery z gazami odlotowymi są specyficznymi zanieczyszczeniami powietrza atmosferycznego dla tego przemysłu. One są też główną przyczyną uciążliwości i szkodliwości przemysłu wiskozowego dla środowiska.

3.1. Własności fizykochemiczne dwusiarczku węgla i siarkowodoru

Dwusiarczek węgla jest cieczą o gęstości właściwej 1,263 kg/m³. W stanie czystym jest bezbarwny o charakterystycznym słodkawym zapachu gnilnym. Jednak pod wpływem powietrza i światła przybiera żółte zabarwienie i ma silny zapach zgniłych jaj na skutek tworzących się wielosiarczków. Jest bardzo lotny, temperatura wrzenia 319,3 K. W wodzie w temperaturze 293 K rozpuszcza się 0,2% dwusiarczku węgla, natomiast w alkoholu, eterze, benzenie i innych rozpuszczalnikach organicznych rozpuszcza się w każdym stosunku. Sam jest jednym z najlepszych rozpuszczalników organicznych, wobec czego znajduje bardzo rozległe zastosowanie⁴.

Dwusiarczek węgla jest silnie toksyczny. Dostaje się do ustroju przez płuca, ale równocześnie w 65-70 % jest przez płuca wydalany, w 15% przenika do krwi, a poza tym do wszystkich tkanek ustroju⁵. Działa specjalnie szkodliwie na tkanki nerwowe, dlatego też główne objawy zatrucia mają charakter zaburzeń układu nerwowego: ogólne objawy zmęczenia, bóle i zawroty głowy, zaburzenia w odczuwaniu smaku i woni, objawy niestrawności, brak apetytu. W przemyśle spotyka się raczej przewlekłe zatrucia dwusiarczkiem węgla, którym ulegają pracownicy przebywający przez dłuższy okres w powietrzu o niewielkim nawet stężeniu CS₂. Przewlekłe zatrucia dwusiarczkiem węgla, oprócz zaburzeń układu nerwowego, działają szkodliwie na układ naczyniowy i wywołują zmiany prawie we wszystkich komórkach i tkankach ustroju /uszkodzenie struktury nerwów, osłabienie mięśni, zaburzenia wegetatywne, stany nadpobudliwości, zwiększoną lub zmniejszoną wrażliwość na bodźce, zaburzenia pamięci, snu, bardzo męczące marzenia senne/⁶.

Następstwem szkodliwego działania par CS_2 są zmiany wielonarządowe. I tak często obserwuje się schorzenia przewodu pokarmowego, zwłaszcza w postaci nieżytu żołądka i choroby wrzodowej^{7,8,9}. Udokumentowany jest również jego wpływ na przemianę tłuszczową i jego miażdżycorodne działanie^{10,11}. Uważa się, że najważniejszym objawem przewlekłego zatrucia CS_2 jest obniżenie czucia rogówki oraz zmiany naczyniowe, obserwowane na dnie oka. Skurcze drobnych tętnic i wywołane wtórne zmiany zwyrodnieniowe siatkówki prowadzą do nieodwracalnego upośledzenia wzroku¹².

W przypadku stanów awaryjnych urządzeń technologicznych, np. pęknięcie rur, wybuch zbiorników itp. wypadkach, gdy stężenia dwusiarczku węgla w powietrzu są bardzo wysokie, występują zatrucia typu ostrego. W tych stanach dwusiarczek węgla działa przede wszystkim narkotycznie, zwiększając pobudliwość, która szybko przechodzi w utratę przytomności.

Nieprzekraczanie najwyższego dopuszczalnego stężenia dla dwusiarczku węgla w powietrzu wynoszącego $/15 \cdot 10^{-6} \text{ g/m}^3/$ można uznać za dostateczne zabezpieczenie pracowników przed możliwością zatrucia.

Oprócz zatrucia przez drogi oddechowe organizm może być również narażony na szkodliwe działanie dwusiarczku węgla w wyniku jego wchłaniania przez skórę. Baranowska¹³ stwierdziła, że wchłanianie z roztworów wodnych jest znacznie większe niż z roztworów olejowych, przy czym ilość wchłoniętego przez skórę CS_2 może wynosić kilkadziesiąt mg w zależności od powierzchni skóry i czasu kontaktu. Takie ilości CS_2 dodatkowo wchłoniętego przez skórę w znacznym stopniu zwiększają narażenie pracownika.

Działanie toksyczne drugiego składnika z omawianych zanieczyszczeń gazów odlotowych zakładów włókien sztucznych jest w zasadzie podobne do działania dwusiarczku węgla. Siarkowodor jest gazem drażniącym o gęstości właściwej $1,529 \text{ kg/m}^3$. Działa silnie na ośrodkowy układ nerwowy, zwłaszcza przy wysokich stężeniach. Cechuje go silny zapach zgniłych jaj, dzięki czemu jest wyczuwalny już przy stężeniu $3 \cdot 10^{-5} \text{ g/m}^3$. Jeden lub dwa oddechy powietrza zanieczyszczonego siarkowodorem o stężeniu /0,1 - 0,2%/ lub większym powodują natychmiastową utratę przytomności, a w przypadku bardzo wysokich stężeń wdychanie H_2S powoduje błyskawiczną śmierć¹⁴. Mechanizm zatrucia sprowadza się do zaburzenia oddychania tkankowego. Najwyższe dopuszczalne stężenie par siarkowodoru w powietrzu wynosi $8 \cdot 10^{-6} \text{ g/m}^3$.

Zarówno dwusiarczek węgla jak i siarkowodor w połączeniu z tlenem z powietrza mogą powodować powstawanie mieszanin wybuchowych. Eksplozja mieszaniny wybuchowej może być wywołana przez otwarty ogień, iskrę, zwarcie, elektryczność statyczną lub inne źródła energii.

Granica wybuchowości dla par dwusiarczku węgla z powietrzem określono w przedziale 1,06 - 50% obj., dla siarkowodoru 4,3 - 4,5% objętościowych¹⁵.

Temperatura zapłonu dla mieszaniny dwusiarczku węgla z powietrzem waha się w granicach 393 - 429 K, a temperatura samozapłonu dla siarkowodoru wynosi 563 K.

3.2. Ogólny opis przebiegu procesu technologicznego produkcji włókien sztucznych metodą wiskozową

Proces produkcji włókien wiskozowych odbywa się wg trzech podstawowych etapów^{3,15}:

- 1/ przygotowanie wiskozy,
- 2/ formowanie włókien,
- 3/ wykańczanie włókien.

Przygotowanie wiskozy polega na ługowaniu /inaczej merceryzacji/ masy celulozowej w około 18% roztworze wodorotlenku sodowego. Wyługowaną celulozę odprasowuje się od nadmiaru ługu i rozdrabnia na kłaczkowatą masę włóknistą zwaną alkalicelulozą. Po doprowadzeniu alkalicelulozy do określonego stopnia dojrzałości, t.j. po zmniejszeniu stopnia polimeryzacji cząsteczek celulozowych, alkalicelulozę przesyła się do siarczowania, gdzie poddaje się ją działaniu dwusiarczku węgla. W wyniku tych reakcji część grup hydroksylowych celulozy zostaje podstawiona grupami sulfotiotęglowymi - OCSSNa , a celuloza przekształca się w tzw. celulozoksantogenian sodowy zwany powszechnie ksantatem. Obecność silnie polarnych zjonizowanych grup sulfotiotęglowych w ksantacie powoduje, że jest on łatwo rozpuszczalny w wodzie i w ługu sodowym. Przez rozpuszczenie celulozoksantogenianu sodu w rozcieńczonym ługu sodowym powstaje wiskoza - ciecz o dużej lepkości, z której formuje się włókno. Reakcja chemiczna alkalicelulozy z dwusiarczkiem węgla nie przebiega jednak całkowicie w kierunku wytworzenia celulozoksantogenianu sodowego, dlatego wiskoza poza ksantatem zawiera szereg produktów ubocznych reakcji dwusiarczku węgla z wodorotlenkiem sodowym i tlenem powietrza w wyniku zachodzącego częściowo rozkładu celulozoksantogenianu sodowego, który jest związkiem nietrwałym¹⁶. Reakcje

te zużywają około 25% dwusiarczku węgla doprowadzanego do siarczowania.

Formowanie włókien wiskozowych jest tym etapem produkcji, w czasie którego wydzielają się największe ilości toksycznych gazów. Płyn przędzalniczy, czyli wiskozę, poddaje się procesowi filtracji na gęstych tkaninach filtracyjnych w celu oczyszczenia go od różnego rodzaju zanieczyszczeń. Następnie wiskozę odpowietrza się i pozostawia na pewien okres dojrzewania w tym celu, aby uzyskać dobre wyniki w czasie jej przędzenia. Dojrzałą wiskozę przesyła się do przędzenia, które polega na przetłaczaniu wiskozy przez dysze ze szlachetnego metalu z małymi otworami do kąpieli koagulacyjnej, zawierającej kwas siarkowy, siarczan sodowy i siarczan cynkowy, w której strumyczki wiskozy ulegają koagulacji, a w wyniku zachodzącej jednocześnie reakcji rozkładu celulozoksantogenianu powstają z nich cienkie włókienka ze zregenerowanej celulozy. W procesie tym zarówno ksantogenian jak i wszystkie zawarte w wiskozie uboczne związki siarki ulegają rozkładowi, w wyniku czego wydzielają się szkodliwe dla otoczenia gazy: siarkowodór i dwusiarczek węgla.

W zależności od sposobu ukształtowania procesu formowania można otrzymać włókna ciągłe /sztuczny jedwab i kord wiskozowy/ lub włókna cięte typu bawełny czy wełny, a także folię celulozową zwaną u nas tomofanem.

Wykańczanie włókien wiskozowych polega na ich wypłukiwaniu z kąpieli przędzalniczej oraz na desulfuracji, czyli na usunięciu siarki elementarnej osadzającej się na włóknach podczas ich formowania. Siarka ta pochodzi z rozkładu niektórych produktów ubocznych wiskozy. Do desulfuracji włókien stosuje się najczęściej roztwór wodorotlenku sodowego, siarczku lub siarczynu sodo-

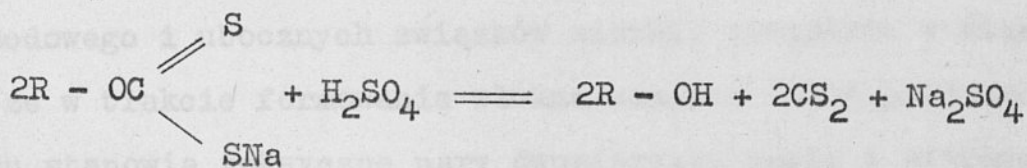
wego. Po dokładnym wypłukaniu włókna w końcowym etapie suszy się i nanosi na nie odpowiednią preparację, ułatwiającą ich dalszy przerób w przemyśle włókienniczym.

3.3. Reakcje chemiczne zachodzące w czasie formowania włókien wiskozowych

Świeżo otrzymana wiskoza zawiera zawsze pewną ilość produktów ubocznych, powstałych podczas siarczowania i rozpuszczania wiskozy w wyniku reakcji CS_2 z wodorotlenkiem sodowym i innymi substancjami obecnymi w warunkach procesu, m.in. z tlenem powietrza oraz w wyniku częściowego rozkładu celulozoksantogenianu sodowego, zachodzącego ciągle od pierwszego momentu jego wytworzenia¹⁶.

Z ogólnej ilości dwusiarczku węgla użytego do siarczowania tylko około $3/4$ zostaje zużyte na wytworzenie ksantogenianu celulozy, a około $1/4$ na wytworzenie produktów ubocznych w celulozie. Do najważniejszych produktów ubocznych wiskozy należą: Na_2CO_3 , Na_2S , Na_2CS_3 , Na_2COS_2 , Na_2COS_3 , Na_2CS_4 ^{16,17}.

W procesie formowania włókien w kwaśnej kąpieli koagulacyjnej /zawierającej między innymi kwas siarkowy/ przez zetknięcie wytryskującego z dyszy przędzalniczej strumyczka wiskozy z kwasem siarkowym zachodzi rozkład celulozoksantogenianu sodowego wg równania¹⁵:



celulozoksantogenian sodowy

celuloza
zregenerowana

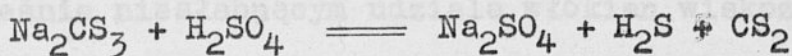
gdzie:

-R- bliżej nieokreślony fragment łańcucha celulozowego

$/C_6H_{10}O_5/n$; n - stopień polaryzacji.

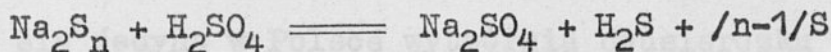
Oprócz głównej reakcji rozkładu celulozoksantogenu zachodzi również reakcja zobojętniania wolnego wodorotlenku sodowego zawartego w wiskozie a także rozkład pozostałych związków siarki /głównie trójtliowęglanu sodowego/ z wydzielaniem CS_2 i H_2S oraz pewnych ilości siarki elementarnej.

Rozkład trójtliowęglanu sodowego przebiega wg równania¹⁸:



Produktami tej reakcji są roztwory mające charakter ścieków oraz siarkowodór i dwusiarczek węgla emitowane przez układy wentylacyjne do atmosfery.

Dalszymi reakcjami ubocznymi zachodzącymi w kwaśnej kąpieli koagulacyjnej w czasie formowania włókna są procesy, w których rozkładowi ulegają wielosiarczki $/Na_2S_n, n = 1 - 5/$ w myśl równania:



W procesie formowania włókien ciętych znaczne ilości wydzielonego dwusiarczku węgla są zwykle regenerowane przez tzw. odgazowanie taśmy a następnie wykroplenie CS_2 po ochłodzeniu gazów. Średnio tym sposobem odzyskuje się ok. 50% wprowadzonego do produkcji dwusiarczku węgla.

Z przedstawionych równań reakcji rozkładu celulozoksantogenu sodowego i ubocznych związków siarki, zawartych w wiskozie widać, że w trakcie formowania włókna znaczną ilość produktów rozkładu stanowią toksyczne pary dwusiarczku węgla i siarkowodoru. Wymienione gazy wydzielają się z kąpieli koagulacyjnej na przędzarkach oraz w mniejszej ilości w czasie całego procesu produkcji włókien wiskozowych, emitowane następnie do atmosfery

przyczyniają się do istotnego naruszenia równowagi biologicznej środowiska naturalnego w szerokim pasie wokół zakładów włókien wiskozowych.

3.4. Problemy unieszkodliwiania zanieczyszczeń gazowych w przemyśle włókien wiskozowych

Intensywny rozwój przemysłu włókien syntetycznych, przy równocześnie niesłabnącym udziale włókien wiskozowych /ok. 50%/ w ogólnej produkcji wszystkich rodzajów włókien sztucznych, stał się w ostatnich latach dodatkową przyczyną wzrostu emisji dwusiarczku węgla i siarkowodoru do atmosfery.

W Polsce istnieje obecnie 6 fabryk włókien wiskozowych: ZWS "Anilana" w Łodzi /włókna cięte/, ZWS "Wistom" w Tomaszowie Maz. /jedwab, kord/, ZWSiC /Celwiskoza" w Jeleniej Górze /włókna cięte/, WZWS we Wrocławiu /jedwab/ i ChZWS w Chodakowie k. Sochaczewa /jedwab, osłonki/. W Tomaszowskich ZWS ponadto znajduje się jedyna w Polsce wytwórnia dwusiarczku węgla, produkująca rocznie ok. 30 tys. ton tego związku.

Wymienione zakłady emitują do powietrza atmosferycznego 17,9 tys. ton/rok gazowych zanieczyszczeń, głównie siarkowodor, dwusiarczek węgla i tlenki siarki¹⁹.

Lokalizacja prawie wszystkich zakładów włókien sztucznych jest o tyle niekorzystna, że w pobliżu każdego z nich znajdują się osiedla oraz obszary specjalnie chronione. Ze względu na swą lokalizację zakłady te są tym większym źródłem uciążliwości dla środowiska.

Odpowiednie przedsięwzięcia inwestycyjne realizowane w ostatnich latach w aspekcie ochrony atmosfery wokół zakładów wis-

kozowych zmierzają do zmniejszenia uciążliwości i szkodliwości poszczególnych zakładów dla środowiska na drodze:

- budowy wysokich kominów wentylacyjnych /100, 150 lub 180 m - prawie we wszystkich zakładach/,
- wprowadzenie regeneracji CS_2 przez tzw. odgazowanie taśmy, a następnie wykroplenie CS_2 po ochłodzeniu gazów w wytwórniach włókna ciętego,
- zwiększenie regeneracji CS_2 przez wprowadzenie włóknarek podciśnieniowych /w ZWS "Anilana" w Łodzi/,
- szermetyzowanie urządzeń,
- stosowania absorpcji H_2S ługiem sodowym i wodorotlenkiem żelaza /WZWS we Wrocławiu/,
- budowy stacji oczyszczania powietrza dla zwiększonej ilości gazów /ZWS "Wistom" w Tomaszowie Maz./.

Budowa wysokich kominów nie rozwiązuje zagadnienia ochrony powietrza atmosferycznego całkowicie. Wysokie kominy powodują jedynie zmniejszenie stężenia przez co łagodzi się skutki, ale jednocześnie zwiększa się obszar oddziaływania zakładu.

Oczyszczanie powietrza z CS_2 przez wprowadzenie regeneracji CS_2 przez tzw. odgazowanie taśmy jest stosowane w naszych zakładach tylko w produkcji włókna ciętego. W produkcji jedwabiu wiskozowego i kordu, ze względu na znaczne rozcieńczenie gazów przedziałniczych powietrzem, regeneracja dwusiarczku węgla przez wykroplenie jest bardzo mało wydajna.

Budowa stacji oczyszczania powietrza dla zwiększonej ilości gazów przy małych stężeniach CS_2 w zakładach wiskozowych jest przedsięwzięciem bardzo kłopotliwym, chociażby ze względu na gabaryty instalacji oczyszczającej. Każdy z istniejących w Polsce zakładów produkujących włókna sztuczne metodą wiskozową emituje

w ciągu godziny ponad milion m^3 zanieczyszczonego powietrza o stężeniu CS_2 rzędu $5-30 \cdot 10^{-5} \text{ kg/m}^3$. Produkcja 1 tony włókna ciętego pociąga za sobą emisję 60000 m^3 zanieczyszczonego powietrza, zaś produkcja 1 tony włókna kordowego - około $500\,000 \text{ m}^3$. Wiąże się z tym problem normalnych warunków pracy instalacji oraz odzysk użytecznych produktów²⁰.

Oceniając stężenie zanieczyszczeń powietrza atmosferycznego w okolicy zakładów włókien sztucznych należy stwierdzić, że mimo czynionych wysiłków w zakresie ochrony powietrza atmosferycznego, żaden z zakładów w chwili obecnej nie spełnia wymogów określonych ustawą o ochronie powietrza atmosferycznego²¹.

W ostatnich latach wykonano szereg prac zmierzających do minimalizacji emisji szkodliwych par CS_2 i H_2S w procesach formowania i obróbki włókna wiskozowego, zarówno kosztem podwyższenia stopnia hermetyzacji miejsc największego ich wydzielania, jak i kosztem organizacji procesów formowania i obróbki włókien na przędzarkach. W rezultacie osiągnięto dość znaczne obniżenie objętości gazów odlotowych, poddawanych oczyszczaniu. W chwili obecnej objętości te są rzędu setek tysięcy m^3 na godzinę w jednym zakładzie.

Wzrastający z roku na rok rozwój przemysłu włókien wiskozowych /z tym wiąże się wykorzystanie urządzeń o wysokich mocach produkcyjnych/ nie rokuje nadziei na obniżenie objętości gazów odlotowych, podlegających oczyszczaniu, poniżej $200\,000 \text{ m}^3/\text{h}$ przez najbliższe kilkadziesiąt lat²².

W związku z tym ograniczenie emisji gazowych zanieczyszczeń powietrza atmosferycznego przez zakłady włókien wiskozowych uwarunkowane jest w zasadzie rozwiązaniem następujących zagadnień²³:

- zorganizowaniem systemów wyrzutni gazów odlotowych, w których kosztem lokalizacji i hermetyzacji zabezpiecza się maksymalne stężenie przy minimalnej objętości gazów odlotowych,
- zwiększeniem objętości wyrzutów wentylacyjnych i opracowaniem efektywnych metod oczyszczania dużych objętości gazów odlotowych,
- zbudowaniem selektywnych instalacji oczyszczających gazy, które pozwolą wydzielić szkodliwe domieszki z gazów odlotowych.

4. Przegląd metod oczyszczania gazów odlotowych z H_2S i CS_2

4.1. Metody oczyszczania gazów odlotowych z siarkowodoru

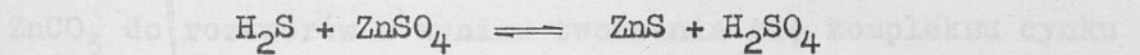
Najczęściej stosowane metody unieszkodliwiania siarkowodoru z gazów odlotowych polegają na:

1. Absorpcji siarkowodoru z równoczesną reakcją chemiczną. W procesie tym wykorzystuje się jako mokre medium sorpcyjne : alkaliczne roztwory ZnO , $Zn(OH)_2$, $ZnCO_3$, $ZnSO_4$, $Zn(CH_3COO)_2$, $CuSO_4$ z dodatkiem gliceryny, woda amoniakalna, $(NH_4)_2SO_3$, NH_4HSO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , $KHCO_3$, K_2CO_3 + dwuetanoloamina, aminy alifatyczne, aminy aromatyczne, fosforany, sole mocnych zasad nieorganicznych i słabych nielotnych kwasów organicznych.
2. Absorpcji fizycznej siarkowodoru w rozpuszczalnikach organicznych /metanol, pirolidon i jego pochodne, estry kwasu fosforowego i wiele innych/.
3. Adsorpcji na powierzchni stałych adsorbentów /boksyt, koksik + Fe_2O_3 , ZnO , CaO , $CaO + MgO$, MgO , kaolin, sita molekularne/.
4. Katalitycznym utlenianiu siarkowodoru do tlenków siarki i do siarki elementarnej stosując:

- a/ suche medium sorpcyjne: wióry żelazne, węgiel aktywny, węgiel impregnowany tlenkami metali lub metalami,
- b/ mokre medium sorpcyjne: roztwory alkaliczne węgla aktywnego, tlenków żelaza, tioarseniany, żelazocyjanki, roztwory KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, woda amoniakalna + hydrochinon, roztwory alkaliczne + katalizatory organiczne np. trójamidy kwasu heksametylofosforowego i inne.

4.1.1. Absorpcja siarkowodoru z równoczesną reakcją chemiczną

Do chwili obecnej oczyszczanie z wysoką sprawnością gazów technicznych, jak gaz ziemny, gaz koksowniczy, gaz generatorowy z koksu oraz gazów odlotowych zakładów włókien wiskozowych, które zawierają mniej niż $5 \cdot 10^{-4}$ kg $\text{H}_2\text{S}/\text{m}^3$ napotyka na wiele trudności technologicznych. Romovacek²⁴ proponuje dla gazów o niewielkim stężeniu H_2S , gdy nie istnieje konieczność równoczesnego usuwania CO_2 , zastosować metodę polegającą na sorpcji H_2S przez związki cynku lub miedzi. Stosuje się ZnSO_4 , ZnO lub $\text{Zn}/\text{CH}_3\text{COO}/_2$ w roztworach o pH powyżej 8. Błasiak i współpracownicy²⁵ zalecają stosować tę metodę do usuwania H_2S z gazów, lecz w innym zakresie wartości pH. Stwierdzają oni, że reakcja pomiędzy siarkowodorem i siarczanem cynku dla wartości pH środowiska poniżej 1,2 zachodzi ze strony prawej na lewą, a dla wartości pH wyższej od 2,8 przebiega ze strony lewej na prawą z wytrąceniem siarczku cynku i utworzeniem kwasu siarkowego zgodnie z równaniem:



Aby utrzymać wartość pH wyższą od 2,8 autorzy proponują przeprowadzenie zobojętniania powstającego kwasu siarkowego wg dwóch

wariantów. Pierwszy z nich polega na sporządzeniu roztworu odsiarczającego zawierającego siarczan cynkowy i sól amonową lotnego kwasu organicznego zwłaszcza octan amonowy lub mrówczan amonowy. Sposób ten chociaż zapewnia bezpieczny przedział pH dla wygodnej pracy, zużywa jednak dość drogie chemikalia, to jest sole amonowe kwasów organicznych. Drugi wariant polega na zobojętnianiu powstającego kwasu siarkowego w sposób ciągły amoniakiem w myśl reakcji:



Wariant ten wymaga dokładnej kontroli pH, tak aby wynosiło 6,5 - 7 przez stałe dozowanie amoniaku. Gdy wartość pH podniesie się powyżej 7,5 z roztworu wypada $\text{Zn}/\text{OH}/_2$, co powoduje szybsze wyczerpanie roztworu. Autorzy prowadzili usuwanie H_2S z gazów roztworem siarczanu cynku w aparatach barbotażowych lub wieżowych. Średni procent odsiarczania wynosił 97,8 %. Uzyskany siarczek cynku proponują użyć do produkcji litoponów. Marsh²⁶ stosował tę metodę do doczyszczania gazu świetlnego i koksowniczego, które zawierały w swym składzie amoniak. Banks²⁷ rozszerzył zakres stosowania metody na gazy pozbawione amoniaku przez wprowadzenie do roztworów zraszających ZnSO_4 , $\text{Zn}/\text{CH}_3\text{COO}/_2$ i wodorotlenków metali alkalicznych. Proces ten przy pH wyższym od 8 sprowadzał się do kontaktu H_2S z zawiesiną $\text{Zn}/\text{OH}/_2$, ZnCO_3 czy ZnO w roztworze alkalicznym. Modyfikacja tego procesu polegała na dodawaniu do roztworu $\text{Zn}/\text{OH}/_2$ lub ZnCO_3 oraz aminokwasów /glicyna, alamina/, które powodowały przejście $\text{Zn}/\text{OH}/_2$ czy też ZnCO_3 do roztworów w wyniku tworzenia się kompleksu cynku z grupą aminową aminokwasu²⁸. Przeprowadzone przez Romovacka²⁴ badania wykazały przydatność tej metody także do usuwania H_2S z gazów o znacznej zawartości CO_2 , z tym że z nieco gorszą sprawnością.

Autor stosował alkaliczne roztwory CuSO_4 z dodatkiem glicyny.

Wysoka sprawność, prostota i stosunkowo mała objętość aparatury stanowią zaletę metod unieszkodliwiania H_2S z gazów związkami cynku, zaś istotnym ograniczeniem możliwości ich stosowania jest wysoka cena i trudna regeneracja związków cynku.

Usuwanie H_2S z gazów zawierających amoniak, zwłaszcza z gazów po destylacji węgla^{29,30}, przedstawiono schematycznie na rysunku 4.1.

Gaz zawierający $8 \cdot 10^{-3} \text{ kg H}_2\text{S/m}^3$ i $6 \cdot 10^{-3} \text{ kg NH}_3/\text{m}^3$ wchodzi przewodem 4 do absorbera 1, gdzie spotyka się w przeciupływie z wodą amoniakalną doprowadzaną przewodem 5 do dysz zraszających. W wyniku zachodzącej chemisorpcji 50 - 80% siarki zostaje usunięte z gazu. Następnie gaz przechodzi przewodem 15 do absorbera 2, gdzie zraszany jest wodą z dodatkiem gazowego amoniaku wprowadzanego przewodem 6. W absorberze tym następuje prawie całkowite usunięcie H_2S oraz częściowa absorpcja amoniaku. W celu odzysku amoniaku gaz przewodem 17 przechodzi do absorbera 3, zraszanego wodą doprowadzaną przewodem 7, gdzie w górnej części absorbera wychwytywany jest amoniak, natomiast w dolnej części resztki siarkowodoru wychwytywane są wodą amoniakalną, podawaną przewodem 8 do dysz zraszających. Oczyszczony gaz wychodzi z górnej części absorbera 3 do atmosfery, natomiast roztwór absorpcyjny po przejściu przez absorbery spływa przewodem 9 do osadnika 22 i dalej przewodami 19,20 do kolumny 10 oraz przewodami 19,21 do kolumny 11. W kolumnie 10 poddany jest termicznemu rozkładowi w taki sposób, aby zawracany przewodem 5 do absorbera 1 roztwór zawierał 7 cz. NH_3 na każdą część H_2S . W kolumnie 11 pozostała część obiegowej wody amoniakalnej poddawana jest desulfuryzacji, skąd przewodem 23

Rys.4.1. Schemat instalacji usuwania H_2S z gazów w metodzie firmy Gelsenkirchener.

przepływa do kolumny 12, gdzie następuje wydzielenie amoniaku z wody. Amoniak przechodzi przez wymrażalnik 13 do zbiornika wody amoniakalnej, a ciecz z kolumny 12 doprowadzana jest przewodem 14 do ścieków.

Volmari³⁰ proponuje usuwanie H_2S z gazów zawierających amoniak w jednej kolumnie absorpcyjnej, w której czynnikiem absorpcyjnym jest woda chłodząca gaz do temperatury 303 K, a w strefie obiegowego chłodzenia gazu dodaje się gazowy amoniak. Uzyskiwana sprawność odsiarczania gazu przy równoczesnym chłodzeniu gazu wynosi ponad 80 %, a zużycie ilości wody chłodzącej w obiegu zmniejsza się o 70 % w porównaniu z metodami innymi.

Krebs³¹ prowadzi proces oczyszczania gazu koksowniczego z H_2S i NH_3 z równoczesnym rozkładem amoniaku i konwersją siarkowodoru do kwasu siarkowego. Oddzielenie obu substancji odbywa się w dwu etapach: w płukaniu wstępnym i w płukaniu wtórnym. Płukanie wstępne działa wg tzw. selektywnego procesu z obiegiem amoniaku ze sprawnością rzędu 80 %. Płukanie wtórne przeprowadza się rozcieńczonym wodnym roztworem kwasu siarkowego lub soli tego kwasu z alkaliami lub amoniakiem w celu całkowitego oczyszczenia gazów z pozostałości siarkowodoru i amoniaku po pierwszym stopniu. Usunięte z gazu związki są następnie spalane w katalizie mokrej w celu otrzymania kwasu siarkowego o zawartości 78 i więcej procent H_2SO_4 .

Ganz i wsp.³² opisują metodę oczyszczania gazu z siarkowodoru roztworem wody amoniakalnej w absorberach mechanicznych z jednoczesnym otrzymaniem stężonych roztworów siarczku amonowego. Na podstawie przeprowadzonych doświadczeń stwierdzają oni, że im większe stężenie amoniaku w roztworze, tym większy stopień absorpcji dowolnych stężeń siarkowodoru. Ze względu na dużą

prężność amoniaku optymalna zawartość amoniaku w roztworze nie powinna być większa niż 10-12 %. Przy tym otrzymywane są roztwory siarczku amonowego o stężeniu do 20 %. Stosując 5 % wodny roztwór amoniaku siarkowodór pochłania się całkowicie, zaś zwiększając stężenie H_2S do 35 % obj. stopień absorpcji spada do 99,8 %, dla objętościowej prędkości gazu $200 \text{ m}^3/\text{m}^3\text{h}$, czasu kontaktu gazu w aparacie 11 sekund, ilości obrotów tarcz 1500obr/min i prędkości obwodowej tarcz 3,92 m/s w warunkach normalnych. Ze względu na wysokie koszty regeneracji siarczku amonowego autorzy proponują uzyskane stężone roztwory siarczku amonowego wykorzystać jako środek owado- i grzybobójczy oraz do nawożenia pozakorzeniowego dla wielu roślin rolniczych.

Badania równoległej absorpcji H_2S i SO_2 roztworami $/NH_4/2SO_3$ i NH_4HSO_3 prowadzili Ivanov i Kostadinov ³³ w półprzemysłowej instalacji w następujących warunkach pracy: temperatura gazu - 290 - 348 K, natężenie przepływu gazu przez absorber $/1,39 - 6,95/ \cdot 10^{-2} \text{ Nm}^3/\text{s}$, zużycie roztworu zraszającego $/1 - 4,17/ \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$, zawartość H_2S w gazie 0,25 - 5,0 % obj., zaś SO_2 1,5 - 5,5 % obj. Absorber był wypełniony pierścieniami Raschiga na wysokość 1,8 m, zaś wolny przekrój absorbera wynosił $0,091 \text{ m}^2$. Zawartość H_2S i SO_2 w gazie określano metodą jodometryczną. W roztworze analizowano wolny amoniak lub H_2SO_4 , kwaśny siarczyn amonu, siarczyn amonu, tiosiarczyn amonu, sumę poliosiarczynów amonu oraz siarczan amonu. Uzyskane wyniki pozwoliły autorom na stwierdzenie, że wzrost stężenia NH_4HSO_3 i zmniejszenie $/NH_4/2SO_3$ w roztworze zraszającym powodują wzrost stopnia absorpcji H_2S i zmniejszenie stopnia absorpcji SO_2 . W tym celu aby stopień absorpcji H_2S był bliski 100 % skład wyjściowy roztworu zraszającego powinien być następujący:

$\text{NH}_4\text{HSO}_3 - 0,20 - 0,25 \text{ kg/dm}^3$; $/\text{NH}_4/2\text{SO}_3 - 0,0 - 0,03 \text{ kg/dm}^3$.

Dla całkowitej absorpcji SO_2 optymalna zawartość w roztworze

zraszającym powinna wynosić: $\text{NH}_4\text{HSO}_3 - 0,17 - 0,20 \text{ kg/dm}^3$;

$/\text{NH}_4/2\text{SO}_3 - 0,06 - 0,10 \text{ kg/dm}^3$.

Wobec powyższego autorzy proponują dwustopniową selektywną

absorpcję H_2S i SO_2 w dwóch szeregowo połączonych absorberach

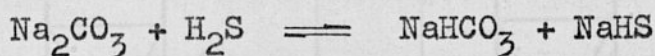
przy optymalnych prędkościach liniowych dla $\text{H}_2\text{S} - 0,65$ do $0,7 \text{ m/s}$

a dla $\text{SO}_2 - 0,5$ do $0,64 \text{ m/s}$ i przy gęstości zraszania w grani-

cach $14,3$ do $16,5 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$.

Szerokie zastosowanie do usuwania z gazów odlotowych CO_2 i H_2S znalazły rozcieńczone roztwory węglanów sodu i potasu³⁴⁻³⁹.

W procesie Seaborda³⁴ siarkowodór absorbuje się w rozcieńczonych roztworach węglanu sodowego wg reakcji:



Zużyta ciecz absorbująca regeneruje się przez przedmuchiwanie

powietrzem. Ulepszeniem metody Seaborda jest węglanowa metoda

próżniowa, gdzie regenerację zużytego węglanu przeprowadza się pod zmniejszonym ciśnieniem.

Wyrzucane do atmosfery przez zakłady włókien sztucznych

gazy o składzie $8 - 15 \% \text{CO}_2$ i $0,1 \% \text{H}_2\text{S}$ /obj./ w ilości 800

m^3/s Oloman³⁵ proponuje oczyszczać w przeciwprądowej wieży ab-

sorpcyjnej, w której siarkowodór jest absorbowany przez rozt-

wór węglanu i dwuwęglanu sodu o natężeniu zraszania $0,75 \text{ m}^3/\text{s}$

ze sprawnością absorpcji ok. 95% . W szeregu z wieżą absorpcyj-

ną umieszczony jest reaktor, w którym utleniany jest siarczek,

po każdym cyklicznym przejściu roztworu przez wieżę. Sprawność

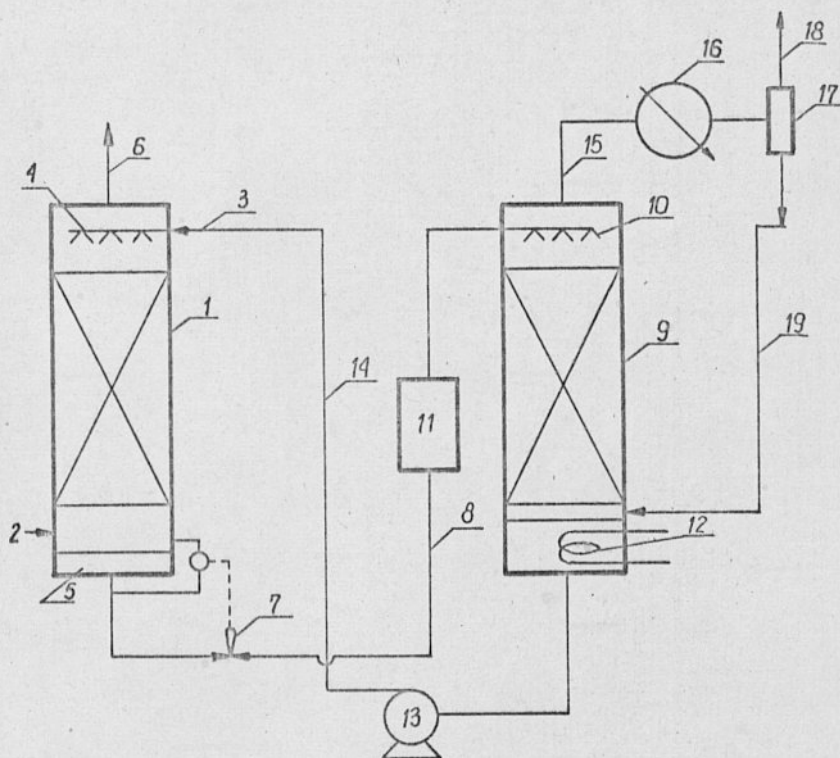
usuwania siarkowodoru z gazu w całym procesie jest funkcją

skuteczności zarówno absorpcji jak i utleniania. Skuteczność

absorpcji siarkowodoru, w przeciwprądowej wieży absorpcyjnej

zależy od natężenia przepływu gazu, natężenia roztworu zraszającego, pH roztworu i zdolności utleniania siarczku.

Mayland³⁶ udoskonalił metody oczyszczania gazów zawierających znaczne ilości CO_2 i H_2S przez zastosowanie gorącego roztworu węglanu potasowego o stężeniu od 18 - 40 % z dodatkiem 0,5 - 2,0 % dwuetanoloaminy. Schemat instalacji pokazano na rysunku 4.2.



Rys.4.2. Schemat instalacji oczyszczania gazów z H_2S w metodzie Maylanda.

Oczyszczany gaz wchodzi przewodem 2 do wieży absorpcyjnej 1, gdzie w przeciwnym kierunku jest zraszany roztworem węglanu potasowego z dodatkiem dwuetanoloaminy, który jest podawany na górę wieży 3 do dysz rozpryskowych 4. Wieże absorpcyjne mogą być

kolumnami półkowymi lub z wypełnieniem. Spływający z góry w dół wieży roztwór węglanu potasowego z dwuetanoloaminą absorbuje CO_2 i H_2S zbierając się w dolnej części wieży 5. Na skutek absorpcji CO_2 węglan potasowy przechodzi w kwaśny węglan potasowy. Oczyszczony gaz wychodzi przewodem 6 do atmosfery. Ponieważ absorber pracuje przy ciśnieniu wyższym niż kolumna regeneracyjna, dlatego roztwór kwaśnego węglanu potasowego z dolnej części wieży 5 przepływa przez zawór regulujący 7 przewodem 8 na górną część kolumny regeneracyjnej 9, gdzie jest rozpryskiwany dyszami 10 w dół kolumny. Ze względu na wytrącanie się siarczku żelaza w roztworze na przewodzie 8 znajduje się element filtrujący 11. Kolumna regeneracyjna 9 wypełniona jest pierścieniami. Roztwór zbiera się w dolnej części kolumny, gdzie jest ogrzewany do wrzenia nagrzewnicą 12. W kolumnie regeneracyjnej 9 pary wrzącego roztworu unosząc się w górę stykają się w przeciwnym kierunku z roztworem kwaśnego węglanu powodując odszczepienie CO_2 z tego roztworu, a tym samym utworzenie obojętnego węglanu. Zregenerowany roztwór jest podawany pompą 13, przewodem 14 na górę wieży absorpcyjnej 1. Odszczepiony w kolumnie 9 gaz zawiera wilgoć i CO_2 , które przewodem 15 przechodzą przez wymiennik ciepła 16, w którym temperatura spada o tyle, aby w rozdzielaczu 17 można było oddzielić wodę od CO_2 . Dwutlenek węgla jest odprowadzany przewodem 18 a woda jest zawracana przewodem 19 do obiegu w dolnej części kolumny regeneracyjnej, aby utrzymać na odpowiednim poziomie stężenie roztworu.

Dodatek dwuetanoloaminy do roztworu absorbującego pozwala na szybszy proces wytrącania siarczku żelaza w większych wymiarach ziaren, co pozwala na otrzymanie łatwo filtrującego się osadu oraz na jego odfiltrowanie z roztworu przed wprowadzeniem

na kolumnę regeneracyjną. Przez obniżenie ciśnienia w kolumnie desorpcyjnej odzyskuje się CO_2 z roztworu.

Autorzy patentu³⁷ proponują podwyższenie stopnia usuwania CO_2 i H_2S z mieszaniny gazowej roztworami węglanów alkalicznych przez dodanie aktywatorów nieorganicznych lub organicznych. Proponują stosowanie następujących aktywatorów: kwas arsenawy, kwas ortoborowy, glikole, kwas N-metyloaminopropionowy, taurynę i inne. Stosowany aktywowany roztwór węglanu alkalicznego powinien wykazywać stosunek alkaliów do aktywatora w zakresie 0,5 - 2,0. Proces absorpcji prowadzi się gorącym roztworem absorpcyjnym przy podwyższonym ciśnieniu a regenerację roztworu prowadzi się w kolumnach desorpcyjnych przez rozprężenie do niższego ciśnienia.

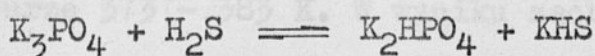
Benson³⁸ opisuje dwustopniową metodę oczyszczania gorących mieszanin gazowych z H_2S i CO_2 w obecności pary wodnej w cyklu absorpcji i regeneracji. Proces absorpcji prowadzony jest w kolumnie absorpcyjnej o nadciśnieniu rzędu $7 - 105 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$ i w temperaturach odpowiadających temperaturom wrzenia roztworu absorpcyjnego przy ciśnieniu normalnym. Zazwyczaj stosowany jest jako roztwór absorpcyjny wodny roztwór węglanu potasowego o stężeniu 15 do 45% wag. aktywowany takimi dodatkami jak: borany, As_2O_3 , aminy, aminokwasy i inne w ilości 1 do 10% wag. Regenerację roztworu przeprowadza się w kolumnie desorpcyjnej pod zmniejszonym ciśnieniem rzędu $0,35 - 2,46 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$. Znaczna ilość ciepła potrzebna w tym stopniu jest dostarczana przez gorące mieszaniny gazów.

Modyfikacją metody usuwania H_2S i CO_2 roztworem węglanu potasu jest sposób absorpcji H_2S w pęcherzyku piany³⁹. W celu

otrzymania piany do roztworu absorpcyjnego dodawano środka powierzchniowo-czynnego /saponin techniczny/ w ilości 2 kg/m^3 .

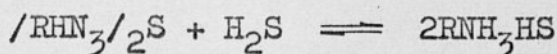
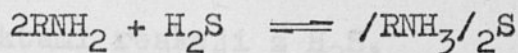
Plit prowadził doświadczenia z mieszaniną siarkowodoru /3 - 24% obj./ z czystym azotem w temperaturze 289 - 294 K przy prędkości ruchu pęcherzyków /2,3; 3,8; $5,8 \cdot 10^{-2}$ m/s. Stężenie roztworu absorpcyjnego wynosiło 150 i 215 kg/m^3 . Autor stwierdza, że absorpcja H_2S roztworem węglanu potasowego w pęcherzyku piany przebiega bardziej efektywnie niż w kolumnach z wypełnieniem, a CO_2 w tych warunkach sorbuje się z prędkością zbliżoną do H_2S , mimo istotnych różnic w rozpuszczalności H_2S i CO_2 w węglanie potasowym.

Do oczyszczania gazów rafineryjnych i gazów do syntezy wykorzystuje się metodę fosforanową³⁴, w której cieczą absorbującą jest fosforan potasowy wykazujący własności selektywne wobec H_2S w obecności CO_2 . Absorpcję siarkowodoru przez fosforan potasowy może wyrazić równanie:



Regenerację cieczy absorpcyjnej prowadzi się parą wodną w kolumnie odpędowej.

Najczęściej siarkowodór usuwany jest z gazów odlotowych drogą absorpcji w roztworach etanoloamin^{34,40,41,42}. Największe zastosowanie znalazły tu etanoloamina $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ i dwuetanoloamina $[\text{HOCH}_2\text{CH}_2]_2\text{NH}$. Zachodzące w tym procesie /proces Girbotol/ reakcje można przedstawić następującymi równaniami:



Powstający w wyniku reakcji kwaśny siarczek aminy rozkłada się podczas ogrzewania dając siarkowodór i zregenerowaną aminę.

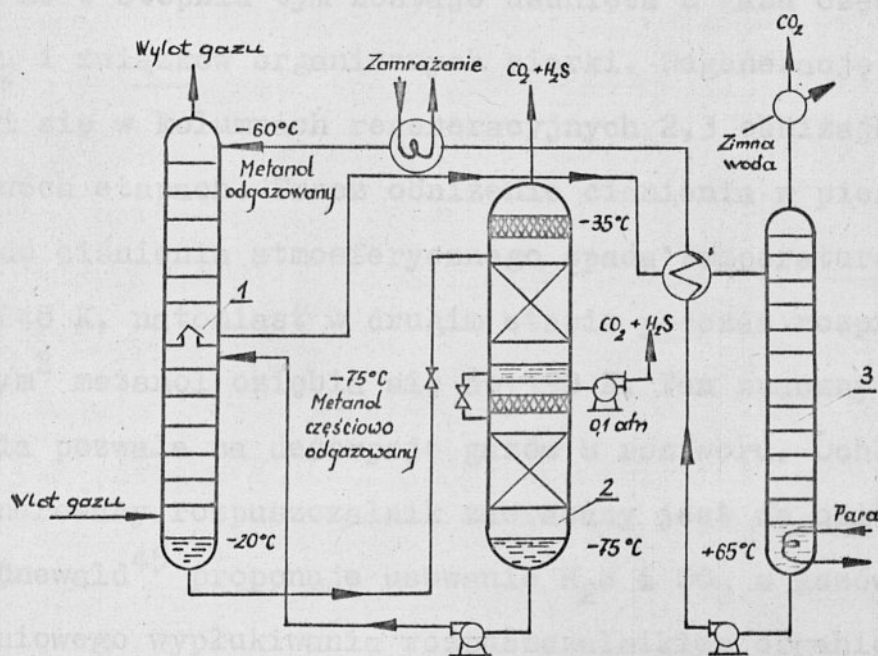
Proces alkacydowy polega na absorpcji siarkowodoru w roztworach soli mocnych zasad nieorganicznych i słabych nietlotnych kwasów organicznych.

Firma Badische Anilin u. Soda opatentowała⁴³ metodę unieszkodliwiania siarkowodoru z gazów, która polega na reakcji tlenku etylenu lub propylenu z siarkowodorem, przy czym w zależności od temperatury prowadzenia procesu powstają: β -hydroksyalkilotioalkohole /do 333 K/ lub β - β' -dwyhydroksyalkilotioetery /ponad 373 K/. Oczyszczany gaz o składzie: H_2S - 15,4%, CO_2 - 9,7%, CH_4 - 69,1%, węglowodory - 5,1%, tioalkohole - 0,05%, COS - 0,05%, woda - 0,6% przepuszczano przez wieżę wypełnioną pierścieniami z aluminium. Do gazu wprowadzono tlenek etylenu w ilości 1 m³ na 100 m³ oczyszczanego gazu. W przeciwnym kierunku do gazu podawano przez dysze zraszające roztwór tioglikolu o temperaturze 373 - 383 K. W wyniku zachodzącej reakcji tlenku etylenu z siarkowodorem powstawał tioglikol z wydajnością ok. 100 %. Oczyszczony gaz odprowadzano z górnej części wieży. Podobny proces prowadzony w temperaturze 333 - 338 K prowadził do otrzymania produktów reakcji składających się w 57 % z β -hydroksyetylotioalkoholu i w 43 % z tioglikolu. Metoda ta odznacza się prostotą procesu i instalacji oraz wysoką sprawnością. Istotnym mankamentem jest konieczność podgrzewania mieszaniny gazów przed oczyszczaniem oraz duże ceny substancji absorbującej w porównaniu z produktami reakcji z H_2S .

4.1.2. Absorpcja fizyczna siarkowodoru w rozpuszczalnikach organicznych

W metodach polegających na absorpcji fizycznej, t.j. rozpuszczania gazu w cieczy nie reagującej z nim chemicznie, wykorzystuje się dużą rozpuszczalność zanieczyszczeń gazowych w niektórych rozpuszczalnikach organicznych w niskich temperaturach pod zwiększonymi ciśnieniami oraz łatwość z jaką substancje te wydzielają się z roztworu przy obniżeniu ciśnienia.

Do usuwania siarkowodoru, dwutlenku węgla i związków organicznych siarki z gazu do syntezy firma Lurgi⁴⁴ stosuje metodę znaną jako metoda Rectisol, przedstawioną schematycznie na rysunku 4.3.



Rys.4.3. Schemat instalacji oczyszczania gazów w metodzie Rectisol firmy Lurgi.

W metodzie tej zanieczyszczenia gazowe są wychwytywane w procesie absorpcji fizycznej metanolem w niskich temperaturach.

Oczyszczane gazy wchodzi pod zwiększonym ciśnieniem, rzędu $1/2-3 \cdot 10^6 \text{ N/m}^2$, dołem do dwustopniowego absorbera. W pierwszym stopniu gaz styka się w przeciwpłądzie z metanolem doprowadzanym do środkowej części kolumny 1 w temperaturze 198 K. W tych warunkach zostaje usunięty prawie całkowicie siarkowodór oraz w znacznej części dwutlenek węgla i związki organiczne siarki. Temperatura metanolu na skutek wydzielania się ciepła absorpcji wzrasta, osiągając u wylotu z kolumny 253 K. Częściowo oczyszczony gaz opuszczający dolną część kolumny 1 wchodzi do górnej części kolumny, spełniającej rolę drugiego stopnia oczyszczania gazu, gdzie zostaje wymyty w przeciwpłądzie niewielką ilością odgazowanego w kolumnie regeneracyjnej 3 metanolu o temperaturze 213 K. W stopniu tym zostaje usunięta z gazu część pozostałego CO_2 i związków organicznych siarki. Regenerację metanolu prowadzi się w kolumnach regeneracyjnych 2,3 obniżając ciśnienie w dwóch etapach. Przez obniżenie ciśnienia w pierwszym etapie do ciśnienia atmosferycznego spada temperatura metanolu do ok. 248 K, natomiast w drugim etapie podczas rozprężania do $1 \cdot 10^4 \text{ N/m}^2$ metanol oziębia się do 198 K. Ten znaczny spadek ciśnienia pozwala na desorpcję gazów z roztworu. Ochłodzony i zregenerowany rozpuszczalnik zawracany jest do obiegu.

Grünwald⁴⁵ proponuje usuwanie H_2S i CO_2 z gazów na drodze dwustopniowego wypłukiwania rozpuszczalnikiem organicznym, np. metanolem, acetonem, ksylenem lub toluenem. W pierwszym stopniu związki siarkowe zanieczyszczające gaz są ekstrahowane, po czym zatężane w kolumnie przeciwpłądowej w celu poddania ich

dalszemu procesowi przeróbki do siarki elementarnej lub do kwasu siarkowego. Natomiast w drugim stopniu pod ciśnieniem jest wmywany z gazu dwutlenek węgla.

Według firmy Badische Anilin u.Soda⁴⁶ siarkowodór i dwutlenek węgla można usunąć z gazów stosując jako rozpuszczalnik organiczny N- ω -metoksyalkilopirolidon, zawierający od 1 do 6 atomów węgla w łańcuchu alkiłowym. Proces oczyszczania gazu prowadzi się w przeciwprądowej kolumnie absorpcyjnej z wypełnieniem w temperaturze otoczenia i w zakresie ciśnień $/0,5-20/ \cdot 10^6 \text{ N/m}^2$, najczęściej między $/1,5-5/ \cdot 10^6 \text{ N/m}^2$. Na 1000 Nm^3 gazu zużywa się średnio od 5 do 25 m^3 rozpuszczalnika, najczęściej $10-20 \text{ m}^3$. Regenerację rozpuszczalnika przeprowadza się przez rozprężenie do ciśnienia $2 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$ oraz działając na niego w kolumnie przeciwprądowej powietrzem. Metoda ta charakteryzuje się tym, że stosowany rozpuszczalnik jest trwały w wysokich temperaturach, nie zmydla się w czasie trwania procesu i pozwala na usunięcie H_2S i CO_2 z gazów przemysłowych o zawartości do 0,1% obj. gazu poddawanego oczyszczaniu.

Kutscher i współpr⁴⁷ proponują zastosowanie rozpuszczalnika organicznego typu dwumetyloeteru polietylenu glikolu /DMPEG/ do oczyszczania gazu naturalnego z H_2S , CO_2 , COS i merkaptanów. Związek ten jest bardzo dobrym rozpuszczalnikiem wyżej wymienionych zanieczyszczeń. Natomiast bardzo niskie rozpuszczalności metanu i węglowodorów w tym rozpuszczalniku są korzystne nie tylko ze względu na zachowanie czystości odzyskiwanych kwaśnych gazów, ale także ze względu na zmniejszenie strat gazu naturalnego. Autorzy prowadzili doświadczenia na gazie o składzie: $\text{H}_2\text{S} - 25\%$; $\text{CO}_2 - 10\%$; COS - 0,11%; $\text{CH}_3\text{SH} - 0,02$ w przeciwprądo-

wej kolumnie absorpcyjnej pod ciśnieniem $3,45 \cdot 10^6$ N/m². Zużycie 1 m³ rozpuszczalnika do oczyszczenia 820 m³ gazu pozwala na zredukowanie w gazie siarkowodoru do 0,0001 % obj., COS + CH₃SH do 0,00015% obj., a CO₂ do 7,5% obj. Zwiększenie intensywności obiegu rozpuszczalnika w układzie sorpcyjnym /obciążenie 360 m³ gazu/ 1 m³ rozpuszczalnika/ prowadzi do usunięcia z gazu H₂S poniżej 0,0001% obj., a CO₂ do 0,3% obj. W tych warunkach COS + CH₃SH usuwano do 0,00015% obj. Regenerację rozpuszczalnika prowadzono powietrzem w kolumnie odpędowej zużywając 0,135 m³ powietrza na kg rozpuszczalnika. Autorzy stwierdzają, że zapotrzebowanie powietrza wzrastało wraz ze spadkiem ciśnienia w kolumnie odpędowej. Zapotrzebowanie pary wodnej wynosiło 0,22 kg na kg gazu kwaśnego. W trakcie prowadzenia procesu nie zauważyli żadnej degradacji rozpuszczalnika, co gwarantuje małe jego straty.

Autor patentu⁴⁸ podaje sposób usuwania siarkowodoru i merkaptanów z gazu, polegający na zastosowaniu roztworów estru kwasu fosfoniowego lub jego pochodnych w procesie ciśnieniowej absorpcji fizycznej. Stosowane przez autora estry kwasu fosfoniowego są bardzo trwałe, a oprócz niskiego ciśnienia par oraz niskiej lepkości, które są cechą wymaganą od rozpuszczalnika, charakteryzują się cenną zaletą, a mianowicie rozpuszczają większe ilości H₂S i CO₂ w porównaniu z innymi rozpuszczalnikami organicznymi. Regenerację rozpuszczalnika prowadzi się obniżając ciśnienie w układzie do ciśnienia atmosferycznego.

Do głównych zalet metod wykorzystujących rozpuszczanie fizyczne gazów należy zaliczyć: 1/ znacznie mniejsze zużycie energii w porównaniu z innymi metodami usuwania kwaśnych składników

gazu, 2/ wysoka sprawność sorpcji w czasie jednej operacji, 3/ bardzo mała zawartość wody w gazie oczyszczonym.

Do najważniejszych wad należą: 1/ duże straty rozpuszczalników organicznych w czasie odpędzania gazów, rozprężania i przedmuchu powietrzem.

4.1.3. Adsorpcja siarkowodoru na powierzchni stałych adsorbentów

Procesy adsorpcyjne stosowane są do usuwania zanieczyszczeń gazowych o wyjątkowo niskich stężeniach. Wynika to z możliwości rozdzielania mieszanin gazowych przez zatrzymanie określonych jej składników na ciałach o bardzo rozwiniętej powierzchni, posiadających zdolność pochłaniania tych składników.

Do usuwania siarkowodoru z gazów przemysłowych w podwyższonych temperaturach używano tlenek żelaza, który w tych warunkach pracy ulegał rozkładowi do drobnego, bardzo kłopotliwego pyłu. Autorzy patentu⁴⁹ stwierdzili na podstawie badań, że to niekorzystne zjawisko może być usunięte przez zastosowanie adsorbenta, składającego się ze spiekanych granulek uzyskiwanych ze zmieszania koksiku / SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , TiO_2 , MgO , Na_2O , K_2O / z tlenkiem żelazowym, przy czym koksik stanowi ok. 50 do 100% ciężaru całej mieszanki. Adsorbent ten regeneruje się pod działaniem tlenu lub powietrza. Gaz generatorowy o składzie: N_2 - 50,5%, CO - 20%, H_2 - 17%, CO_2 - 5% oraz H_2S - 1,5% przepuszczano przez warstwę granulek adsorbentu /25 kg Fe_2O_3 i 75 g koksiku/ o średniej wielkości ziaren rzędu $5 \cdot 10^{-5}$ m w temperaturze 810 - 1090 K. Natężenie przepływu gazu wynosiło $1,18 \cdot 10^{-4}$ m³/s. Regenerację adsorbentu prowadzono w temperaturze 810 - 950 K przedmuchując przez jego warstwę powietrze.

Największą pojemność adsorpcyjną - 42 kg siarki/kg adsorbentu uzyskano dla temperatury 1090 K, podczas gdy dla 950 K wynosiła ok. 17 kg siarki/kg adsorbentu, a dla 810 K - 8,5 kg siarki na kg adsorbentu. Autorzy zalecają stosowanie adsorpcji i regeneracji w tych samych temperaturach, ponieważ nie występują wówczas istotne straty w pojemności adsorpcyjnej i w ścieraniu się granulek.

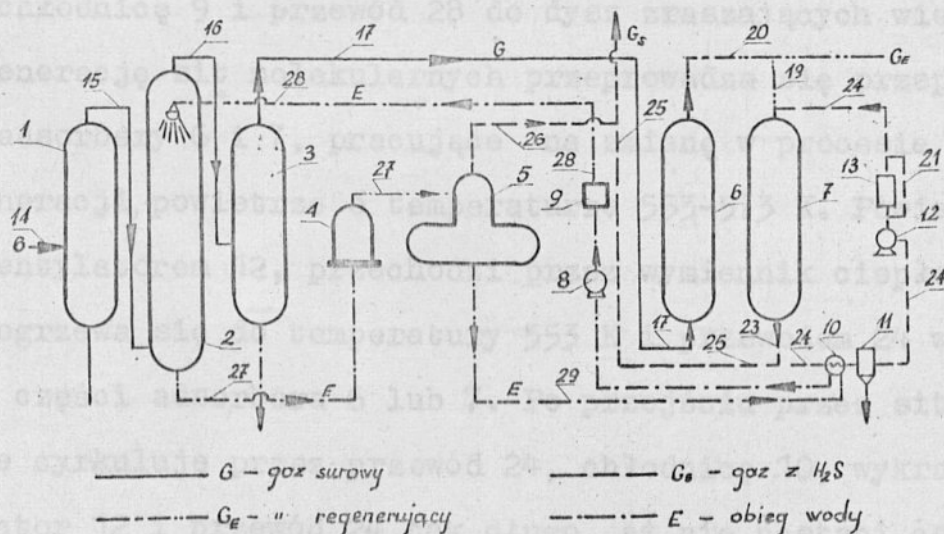
Kovalskij⁵⁰ proponuje następujący sposób oczyszczania gazu generatorowego z siarkowodoru. Gaz poddawany oczyszczaniu o składzie: N_2 - 64%, CO - 23%, H_2 - 11% oraz H_2S - 1,4% przechodzi przez warstwę boksytu o ziarnach $2-2,5 \cdot 10^{-3}$ m w temperaturze 623-773 K. Czas kontaktu gazu z boksytem 0,1 - 0,2 s, sprawność adsorpcji w tej temperaturze - 99%, w temperaturze 973 K - 97 do 98%, a w temperaturze 1173 K wynosiła 95%. Na każdy kilogram zaadsorbowanej siarki zużywano 10 kg boksytu. Najbardziej reaktywnym okazał się boksyt zawierający 20% Fe_2O_3 . Regenerację boksytu autor zaleca prowadzić w temperaturze od 623 do 1173 K przedmuchując powietrzem. Otrzymuje się wówczas dwutlenek siarki, który może być przerabiany na kwas siarkowy. Prowadzenie procesu adsorpcji i regeneracji w tej samej temperaturze pozwala na wielokrotne wykorzystanie boksytu do oczyszczania gazu generatorowego z siarkowodoru.

W wysokich temperaturach /powyżej 1300 K/ do usuwania siarkowodoru z gazu stosowano reagenty stałe, które w tych warunkach tworzą z siarkowodorem trwałe związki siarczków. Badania porównawcze prowadzone przez Topse'a⁵¹ na masach Lux, tlenku cynku i aktywowanym tlenku cynku /tak spreparowany produkt, aby reagował z H_2S dając ZnS / wykazały, że najmniejszy stopień odsiarczania uzyskuje się na masach Lux, średni na tlenku cynku, a bardzo wysoki na aktywowanym tlenku cynku. Największe jednak

zastosowanie mają wapń, magnez i bar, których tlenki topnieją powyżej 2773 K, a ich siarczany i siarczki - w temperaturach powyżej 1373 K. Za wykorzystaniem ich do wysokotemperaturowego oczyszczania gazów przemawia fakt występowania tych metali jako składowych elementów szeroko rozpowszechnionych tanich naturalnych substancji mineralnych, takich jak kamień wapienny CaCO_3 , dolomit $\text{CaMg/CO}_3/2$, magnezyt MgCO_3 . Badania aktywności siarkowodoru ze stałymi reagentami⁵² prowadzono w reaktorze kwarcowym o średnicy $18 \cdot 10^{-3}$ m w temperaturze 1373 K. Jako reagentów stałych używano tlenki metali: CaO, MgO, CaO + MgO /po 50%/ i kaolin. Naważka reagentów stałych o wymiarze ziaren $0,25-0,5 \cdot 10^{-3}$ m wynosiła $0,825 \cdot 10^{-3}$ kg. Badania wykazały, że najbardziej efektywnym reagentem z H_2S w temperaturze 1373 K, przy prędkości liniowej $9,9 \cdot 10^{-4}$ m/s i czasie kontaktu 1,56 s jest CaO oraz mieszanina CaO i MgO /50%. Dla tych reagentów stopień przemiany H_2S w ciągu 30 min jest wielkością stałą równą 100%. Badanie aktywności stałych reagentów z H_2S /3,06%/ w nadmiarze pary wodnej w temperaturze 1373 K, prędkości mieszanki parowo-gazowej równej $3,2 \cdot 10^{-2}$ m/s i czasie kontaktu 0,218 sek wykazało, że CaO jest jednym z najbardziej efektywnych reagentów przy wzajemnym oddziaływaniu z H_2S . Stały stopień przemiany H_2S równy 100% zachowuje się w ciągu 16-18 min, następnie po 30 minutach spada do 75-78%. Pomimo wysokiej aktywności CaO nie znalazł zastosowania w technice oczyszczania gazów z siarkowodoru. Związane jest to m.in. z trudnościami zagospodarowania otrzymanych produktów.

Głównymi adsorbentami stosowanymi w skali przemysłowej były do niedawna węgiel aktywowany, aktywowany tlenek glinu, tlenki metali i inne. Ostatnio znajdują coraz to szersze zastosowanie tzw. sita molekularne, syntetyczne zeolity o strukturze

porowatej powstałej w wyniku utraty wody krystalizacyjnej. Adsorpcja odbywa się w porach ciała. Rozdział cząstek odbywa się na podstawie ich wielkości, stopnia polarności i nasycenia związku węgla. Odznaczają się one selektywną zdolnością adsorpcji takich substancji gazowych jak H_2S , CO_2 , NH_3 , SO_2 , para wodna i węglowodory. Schemat instalacji metody oczyszczania gazów zawierających 2-10% H_2S , opracowanej przez firmę Opcis⁵³ został przedstawiony na rysunku 4.4. Metoda ta oparta jest na



Rys.4.4 Schemat instalacji oczyszczania gazów z H_2S w metodzie firmy Opcis.

wstępnym oczyszczaniu gazu w wodzie oraz na adsorpcji zasadniczej na sitach molekularnych. Oczyszczany gaz wchodzi przewodem 14 do zbiornika 1, gdzie oczyszcza się z zanieczyszczeń mechanicznych /cząstki ciał stałych/. Temperatura gazu waha się w granicach 293-303 K, zaś ciśnienie od $1,5-30 \cdot 10^6$ N/m². Po wstępnym oczyszczeniu gaz przechodzi przewodem 15 do dolnej części wieży myjącej 2, gdzie w przeciwnym kierunku spotyka się z wodą. Gaz zawierający niewielkie ilości H_2S i CO_2 przechodzi

dalej przewodem 16 do wykraplacza 3 w celu oddzielenia porwanych kropel wody, a następnie przewodem 17 wchodzi dołem do adsorbera 6 wypełnionego sitami molekularnymi. Na sitach zostają usunięte z gazu resztki H_2S , CO_2 i H_2O . Oczyszczony gaz przewodem 10 wydalanany jest do atmosfery. Spływająca z wieży 2 woda, która zawiera H_2S i CO_2 , przewodem 27 wchodzi do filtra 4 a następnie do odgazowywacza 5, gdzie w wyniku znacznego spadku ciśnienia uwalnia się od siarkowodoru, który przewodami 26 i 25 podawany jest do dalszej przeróbki. Woda z odgazowywacza przewodem 29 przechodzi do chłodnicy 10 a następnie przez pompę recyrkulacyjną 8, chłodnicę 9 i przewód 28 do dysz zraszających wieżę myjącą 2. Regenerację sit molekularnych przeprowadza się przepuszczając przez adsorbery 6 i 7, pracujące na zmianę w procesie sorpcji i regeneracji, powietrze o temperaturze 553-573 K. Powietrze zasane wentylatorem 12, przechodzi przez wymiennik ciepła 13, gdzie ogrzewa się do temperatury 553 K i przewodem 24 wchodzi do górnej części adsorbera 6 lub 7. Po przejściu przez sita molekularne cyrkuluje przez przewód 24, chłodnicę 10, wykrapacz 11, wentylator 12 i przewód 24 tak długo, aż nie nastąpi całkowita regeneracja sit molekularnych. W czasie tej cyrkulacji odprowadza się część gazu poregeneracyjnego /5-10%/ przez rurociąg 25 do utylizacji H_2S , a uzupełnia gazem oczyszczonym przez przewód 19. Czas trwania regeneracji - ok. 8 godzin. Przy chłodzeniu adsorbera po regeneracji powietrze przechodzi przewodem 21 z ominięciem wymiennika 13.

Na oczyszczenie gazu zawierającego 3,5% H_2S przy natężeniu przepływu $0,55 \text{ m}^3/\text{s}$ należy użyć wg metody firmy Opcis $3,5 \cdot 10^3 \text{ kg}$ sit molekularnych.

Zaletą metod adsorpcji jest prostota procesu oczyszczania gazów i łatwość regeneracji adsorbentów /termiczna lub przez wymycie/. Jedną z istotnych wad są duże opory przepływu gazów, konieczność budowania dużych kolumn adsorpcyjnych oraz cykliczność prowadzenia operacji adsorpcji i regeneracji.

4.1.4. Katalityczne utlenianie siarkowodoru do tlenków siarki i do siarki elementarnej

Procesy usuwania siarkowodoru lub innych związków siarki z gazu przez utlenianie, ze względu na wysoką selektywność procesu oczyszczania, znalazły zastosowanie do odsiarczania gazu ziemnego, gazu koksowniczego, gazu wodnego i gazu do syntezy. Procesy te przeprowadza się na sucho lub w ciekłych układach sorpcyjnych za pomocą katalizatorów w temperaturach podwyższonych lub stosując nośniki tlenu /utleniacze/, które łatwo reagują ze związkami siarki w temperaturach normalnych.

Znanym sposobem usuwania siarkowodoru z gazów jest stosowanie rudy darniowej, masy "Lux" lub innych stałych sorbentów zawierających w swym składzie tlenek żelazowy, który w wyniku reakcji z siarkowodorem tworzy siarczek żelazowy. Pod działaniem tlenu z powietrza siarczek żelazowy zostaje utleniony do siarki elementarnej, a zregenerowany tlenek żelazowy może reagować ponownie z siarkowodorem. Proces przebiega najlepiej w temperaturze 311 K w środowisku alkalicznym. Aby masa absorbująca posiadała odpowiednie pH przed granulacją dodaje się substancje alkaliczne, najczęściej NaOH lub Na_2CO_3 . Teoretycznie 1 kg tlenku żelazowego może zaabsorbować 0,64 kg siarkowodoru /do czasu jego przejścia w siarczek żelazowy/. W praktyce w czasie prowadzenia procesu bez dopływu tlenu uzyskuje się nasycenie

rzędu 0,56 kg siarki/kg tlenku⁵⁴. Zazwyczaj w pierwszym cyklu procesu osiąga się 50% teoretycznej pojemności sorpcyjnej w stosunku do siarki, a w następnych cyklach pojemność spada progresywnie. Gdy równocześnie z pochłanianiem siarkowodoru prowadzi się regenerację sorbentu przez dodanie tlenu do gazu, można wówczas znacznie zwiększyć jego pojemność sorpcyjną, nawet do 2,5 kg siarki/kg tlenku⁵⁴.

Fujita⁵⁵ prowadził badania przemysłowe na sorbencie o następującym składzie: wióry drewniane - 170 m³, woda - 4,1 m³, pył żelaza - 5460 kg, węglan sodu - 4920 kg. Przez 3 szeregowo połączone zbiorniki, z których każdy zawierał po 60 m³ sorbentu, przepuszczał gaz o stężeniu $1,14 \cdot 10^{-2}$ kg/m³ H₂S. Przed wprowadzeniem gazu do zbiornika dozował 5% powietrza w stosunku do całkowitej objętości gazu. Stężenie H₂S w gazie oczyszczonym było rzędu $2,29 \cdot 10^{-6}$ kg/m³. W czasie procesu oczyszczania co 12 godzin zmieniał kolejność pracy zbiorników, aby uzyskać właściwe nasycenie materiału sorbującego i odpowiednią wilgotność. Po 2 miesiącach pracy w każdym zbiorniku zebrała się na sorbencie siarka w ilości 60% wagowych sorbentu. Zbiorniki zostały wyłączone z obiegu i jedną trzecią zużytego sorbentu zastąpiono nową porcją. Po dokładnym wymieszaniu zawartości każdego zbiornika włączone zostały ponownie do obiegu. Przy identycznej sprawności procesu uzyskał 70% zaabsorbowania siarki w każdym zbiorniku. Zużyty sorbent autor proponuje ze względu na niską cenę spalić w piecach wytwarzających dwutlenek siarki do produkcji kwasu siarkowego. Usuwanie siarkowodoru z wykorzystaniem tlenków żelaza jest jednak bardzo pracochłonne, a nowsze jej rozwiązania zużywają znaczne ilości energii, dlatego metoda

ta jest obecnie praktycznie zarzucona.

Zastosowanie węgla aktywowanego do oczyszczania gazów z siarkowodoru, opracowane przez Engelharda⁵⁶, rozpowszechniło się w przemyśle jako metoda oczyszczania gazów koksowniczych. W procesie tym prowadzonym w temperaturze 293 K wykorzystano katalityczne oddziaływanie węgla aktywowanego na reakcje utleniania siarkowodoru do siarki elementarnej. Szybkość utleniania w tym procesie w znacznym stopniu zależy od obecności w gazie pary wodnej oraz niewielkiej ilości amoniaku $\text{NH}_3:\text{H}_2\text{S} = 1:20\%$ obj./, która zwiększa dość znacznie aktywność katalityczną węgla^{56,57}. Dlatego przed doprowadzeniem gazu do złoża węgla aktywowanego wzbogaca się oczyszczany gaz w parę wodną i amoniak. Siarkę wydzieloną na węglu aktywowanym ekstrahuje się wielostopniowo 15%-ym siarczkiem amonu, a węgiel przedmuchuje się parą nasyconą w temperaturze 373 K w celu usunięcia resztek siarkowodoru, po czym można go ponownie stosować do oczyszczania gazu. Aby uzyskać całkowite usunięcie H_2S z gazu oczyszczanego zalecane jest utrzymywanie temperatury złoża węgla aktywowanego poniżej 333 K. Istotną zaletę metody stanowi uzyskanie siarki o bardzo dużej czystości, zaś stosunkowo szybka dezaktywacja węgla wskutek osiadania na powierzchni ziarn smoły i polimerów ogranicza szerokie stosowanie tej metody. Ponadto bardzo kłopotliwy jest przerób roztworów po regeneracji złóż węgla aktywowanego, gdyż medium to, stanowiące wodny roztwór wielosiarczku amonu jest agresywne chemicznie.

W oryginalnej metodzie Clausa, pracującej bez katalizatorów, jedna trzecia H_2S zostaje spalona w piecu na SO_2 , który reaguje z pozostałym H_2S tworząc siarkę elementarną. W późniejszych modyfikacjach tego procesu gazy po ochłodzeniu przepuszczano przez katalizator /boksyt, tlenek glinu/. Przy zastosowa-

niu w procesie boksytu odzysk siarki wynosił 78-85%, dlatego gaz odlotowy z pieca Clausa ulegał w stopniu dopalania przemianie na dwutlenek siarki, a następnie na drodze katalizy mokrej był przerabiany na 78% H_2SO_4 . Uruchomienie nowego urządzenia Clausa, pracującego w dwóch stopniach z zastosowaniem aktywowanego Al_2O_3 jako katalizatora zwiększyło odzysk siarki do 97%⁵⁸. Odpadła więc konieczność uzyskiwania kwasu siarkowego, a gaz z pieca Clausa mógł być odprowadzany do atmosfery.

Palm⁵⁹ opracował proces odzysku siarki na drodze bezkatalizowanego spalania w komorze spalań gazów, zawierających co najmniej 45% molowych siarkowodoru. Do spalania wykorzystuje się paliwo węglowodorowe, np. gaz ziemny, stanowiące 20% ilości gazów kwaśnych wprowadzanych do układu odzysku siarki. W przypadku, gdy ilość gazów jest niższa o 50% od nominalnej ilości gazów wyrzucanych przez zakład do atmosfery autor zaleca $1/3$ H_2S przekonwertować do SO_2 . Temperatura spalania węglowodorów jest wyższa niż temperatura spalania siarkowodoru, dlatego piec do spalania węglowodorów winien pracować w temperaturach do 2118 K. W piecu do spalania gazów kwaśnych temperatura wynosi 1644 K. Ilość powietrza dostarczanego do układu spalania wystarcza do spalania całej ilości węglowodorów do CO_2 i H_2O oraz do konwersji $1/3$ H_2S do SO_2 . Po spaleniu oba strumienie gazów są łączone przed doprowadzeniem ich do konwertora, w którym znajduje się katalizator ułatwiający reakcję wytworzenia siarki elementarnej z siarkowodoru i dwutlenku siarki. Odzysk siarki prowadzi się na drodze jej kondensacji z mieszaniny reakcyjnej gazów. Szybkość przepływu mieszaniny reakcyjnej gazów przez konwertor i kondensator regulowana jest natężeniem przepływu spalin. Tak prowadzony proces pozwala zapobiec obniżeniu temperatury gazów a tym samym zmniejszyć tworzenie mgieł siarki

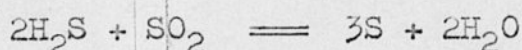
oraz straty ciepła w systemie produkcyjnym zakładu pracy.

Ilość odzyskiwanej w tym procesie siarki wynosi około 90% całkowitej jej zawartości w gazie oczyszczanym.

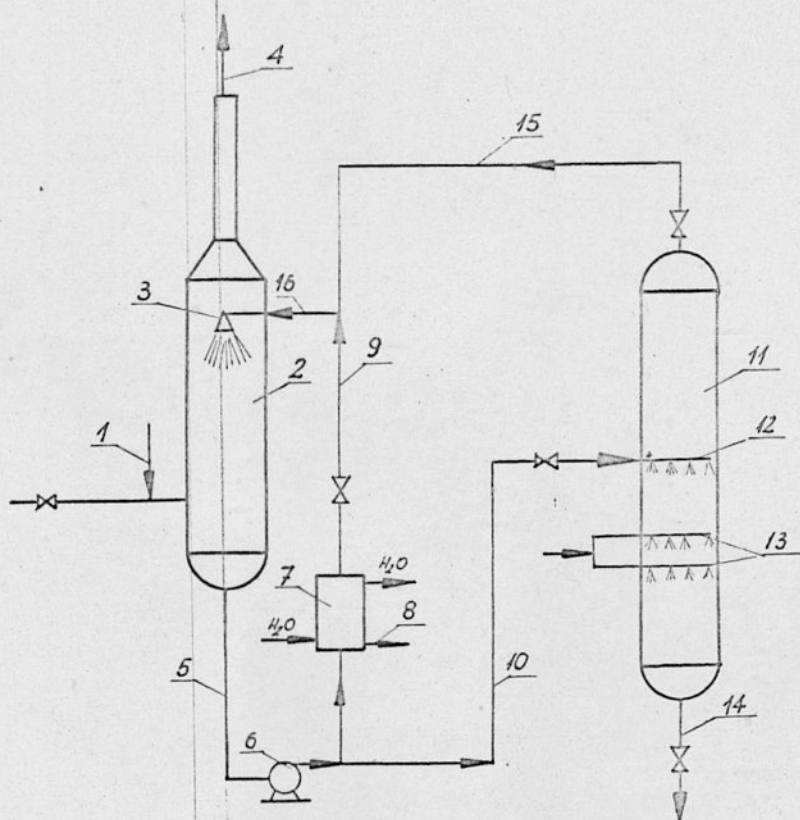
Innym procesem oczyszczania siarkowodoru i amoniaku z gazu koksowniczego jest metoda znana pod nazwą Katasulf³⁴, wg której siarkowodor zostaje utleniony katalitycznie tlenem do dwutlenku siarki w obecności wodoru w temperaturze 673 K. Katalizatorem może być boksyt, węgiel aktywny, mieszanina dwóch metali, z których jeden jest nośnikiem tlenu, np. chrom i miedź. Gaz uchodzący z aparatu kontaktowego jest częściowo chłodzony /oddaje ciepło uzyskane w czasie egzotermicznej reakcji utleniania strumieniowi gazu wlotowego/, po czym jest wprowadzany do wieży absorpcyjnej, gdzie w przeciwprądzie jest zraszany wodnym roztworem siarczynu i kwaśnego siarczynu amonowego absorbującego SO_2 i NH_3 . Następnie na odprowadzany z obiegu cyrkulującego roztwór absorpcyjny działa się kwasem siarkowym, a siarczyn, kwaśny siarczyn i tiosiarczan amonowy przetwarza się przy tym podczas ogrzewania pod ciśnieniem w temperaturze 418 K w siarczan amonowy i siarkę elementarną. W czasie oczyszczania gazu zawierającego poniżej $5 \text{ g H}_2\text{S/m}^3$ wymagane jest użycie znacznych ilości ciepła. Ponadto, gdy stosunek H_2S do NH_3 w gazie oczyszczanym przekracza 1,5, wówczas tworzą się duże ilości kwaśnego siarczynu, zaś duża prężność SO_2 nad takim roztworem jest przyczyną ograniczenia sprawności usuwania SO_2 , co prowadzi do zwiększenia korozji instalacji oczyszczającej.

Autor patentu⁶⁰ proponuje usuwanie zanieczyszczeń siarkowych typu H_2S i SO_2 z gazów w przeciwprądowej kolumnie absorpcyjnej wodnym roztworem soli kwasu fosforowego, węglowego, arsenowego lub aminami, przy czym woda spełnia w tym procesie

rolę katalizatora przemiany siarkowodoru i dwutlenku siarki do siarki elementarnej zgodnie z reakcją:



zaś sole nieorganiczne metali ziem alkalicznych oraz aminy przyspieszają reakcję $\text{H}_2\text{S} - \text{SO}_2$ w fazie ciekłej. Schemat instalacji pokazano na rysunku 4.5.



Rys.4.5. Schemat instalacji usuwania H_2S i SO_2 z gazów w metodzie Schmidta.

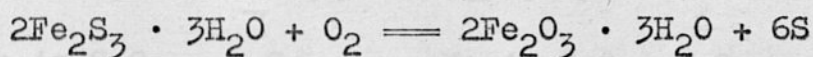
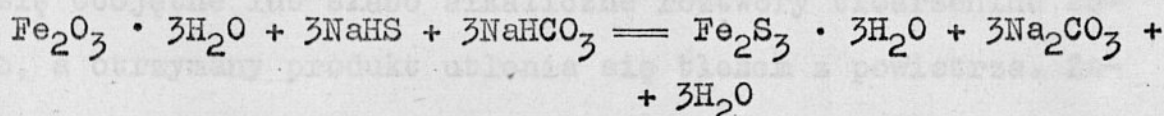
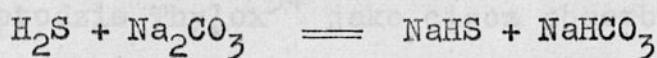
Mieszanina gazowa H_2S i SO_2 w stosunku 2:1 o temperaturze 400-450 K jest doprowadzana przewodem 1 do kolumny absorpcyjnej 2, gdzie w przeciwnym kierunku jest zraszana roztworem absorpcyjnym 3. W absorberze najpierw reaguje z roztworem absorpcyjnym siarkowódór tworząc sole. W czasie sorpcji SO_2 zachodzi regeneracja

roztworu absorpcyjnego z jednoczesnym uwolnieniem siarki. Oczyszczony gaz przewodem 4 jest odprowadzany do atmosfery, zaś wytworzona siarka tworzy w roztworze wodnym szlam, który prawie w całości przewodem 5 jest przetłaczany przez pompę 6 do wymiennika ciepła 7, skąd kondensat jest odprowadzany, a roztwór absorpcyjny przewodem 9 i 16 jest zawracany do cyrkulacji. Pozostała część szlamu przewodem 10 zostaje podana do separatora 11 na rozdzielacz 12. Tutaj siarka pod działaniem pary wodnej rozpraszanej przez dysze 13 w temperaturze 393-408 K zostaje stopiona i w postaci płynnej odprowadzona przewodem 14, zaś roztwór absorpcyjny jest zawracany przewodem 15 i 16 do absorbera 2.

Doświadczenia nad katalitycznym utlenianiem H_2S z gazów z wykorzystaniem zawiesiny węgla aktywnego w wodzie lub w roztworach alkaliów /NaOH, KOH, NH_4OH , $NaHCO_3$, $KHCO_3$, Na_2CO_3 , K_2CO_3 / przeprowadził Hamprecht⁶¹. Proces ten był prowadzony w dwóch etapach. W etapie pierwszym zawiesina węgla aktywnego o stężeniu 5-60 kg węgla/ m^3 roztworu /średnica cząstek węgla /1-10/ $\cdot 10^{-5}$ m/ była podawana u szczytu kolumny z wypełnieniem, w której spotykała się w przeciwnym kierunku z gazem zawierającym H_2S . Temperatura sorpcji wahała się od 273-293 K. Oczyszczony gaz opuszczał wieżę, a zawiesinę węgla aktywnego w roztworze alkalicznym o stężeniu od 0,1 do 4% wagowych podawano do drugiej kolumny, gdzie zachodził drugi etap procesu - katalityczne utlenianie siarkowodoru do siarki elementarnej tlenem z powietrza w temperaturze 333 K. Zużyty węgiel zawierający do 20% siarki był spalany w instalacjach produkujących H_2SO_4 lub regenerowany roztworem siarczku amonowego i przemywano wodą, a roztwór poregeneracyjny odparowywano w celu odzysku siarki. Zregenerowany węgiel po dodaniu odpowiedniej ilości wody lub alkaliów

powracał do kolumny sorpcyjnej.

W metodach wykorzystujących zawiesinę tlenku żelazowego w roztworach alkaliów³⁴ w czasie oczyszczania gazu z siarkowodoru tworzy się wodorosiarczek, który reaguje z tlenkiem żelazowym dając siarczek żelazowy. Przez utlenianie siarczku żelazowego tlenem z powietrza otrzymuje się elementarną siarkę. Liczne modyfikacje tego procesu były znane i stosowane na skalę przemysłową pod nazwami Burkheiser, Ferrox, Manchester i Glund. W procesie Ferrox jako ciecz absorbującą stosuje się rozcieńczony roztwór węglanu sodowego. Mechanizm procesu można opisać następującymi równaniami:

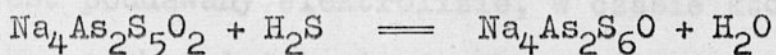


W metodzie Manchester gaz myje się wielokrotnie świeżym roztworem doprowadzanym oddzielnie do każdego ze stopni absorpcji, podczas gdy w instalacji Ferrox gaz styka się z cieczą jednorazowo. Na tym polega główna różnica między obydwoma procesami. W procesie Guuda zachodzą takie same reakcje chemiczne, jakie przebiegają w procesie Ferrox, z tą tylko różnicą, że roztworem absorbującym jest rozcieńczony roztwór węglanu amonowego.

Zufniček⁶² proponuje jednostopniowy sposób usuwania siarkowodoru z gazów gorących na wiórach żelaznych zraszanych wodnymi roztworami substancji, które z żelazem tworzą związki typu kompleksowego lub chelatowego zdolne do przenoszenia tlenu. Na powierzchni żelaza dochodzi do powstawania aktywnych ośrodków, które powodują utlenienie siarkowodoru do siarki. Cieczą

zraszającą stosowaną w procesie oczyszczania siarkowodoru z gorącego gazu jest wodny roztwór soli sodowej kwasu etylenodwuamino-tetraoctowego o stężeniu 1 kg/m^3 roztworu. Oczyszczany z H_2S gaz o temperaturze 383 K w czasie zraszania ulega ochłodzeniu do temperatury 293 K . Efektywność oczyszczania gazu jest rzędu 80% . Autorzy patentu stwierdzają, że efektywność ta uzależniona jest od prędkości objętościowej gazu $/\text{m}^3 \text{ gazu}/\text{m}^3 \text{ wiórów/}$. Maksymalną prędkość objętościową uzyskuje się w temperaturze $313 - 323 \text{ K}$. Zaletą metody jest obniżenie kosztów inwestycyjnych i energetycznych w porównaniu z innymi metodami stosującymi układ dwustopniowego oczyszczania gazu.

W metodzie Thylox³⁴ jako ciecz absorbującą siarkowodor stosuje się obojętne lub słabo alkaliczne roztwory tioarseninu sodowego, a otrzymany produkt utlenia się tlenem z powietrza. Zachodzące reakcje można ująć następującymi równaniami:



Do właściwego przebiegu procesu absorpcji potrzeba od 4 do 5 moli tioarseninu /oznaczanego jako $\text{As}_2\text{O}_3/$ na 1 mol H_2S , zaś do procesu regeneracji ok. 5 moli tlenu na 1 mol H_2S . Z danych literaturowych wynika, że można usunąć ok. 95% H_2S w jednym stopniu absorpcji, natomiast dwa absorbery pracujące szeregowo pozwalają na prawie całkowite usunięcie H_2S z gazów.

Pozin i wsp.⁶³ przeprowadzili badania szybkości i sprawności usuwania siarkowodoru z gazu przez roztwór arsenowo-sodowy w jednopółkowym aparacie pianowym o średnicy $4 \cdot 10^{-2} \text{ m}$ i powierzchni swobodnej półki 17% . Inne parametry procesu: szybkość gazu - $0,5$ do $2,5 \text{ m/s}$, wysokość warstwy piany na półce - $0,08$

do 0,3 m, stężenie As_2O_3 w roztworze zraszającym - 0,5 do 20 kg na m^3 , wartość pH - 7,9 do 8,2, stężenie H_2S w gazie do $35 \cdot 10^{-3}$ kg/ m^3 oraz temperaturą w aparacie - 308 do 313 K. Na podstawie przeprowadzonych badań autorzy stwierdzają, że do osiągnięcia tego samego stopnia usuwania H_2S z gazu koksowniczego wystarczy aparat pianowy o objętości 7,5 razy mniejszy od skrubera z wypełnieniem.

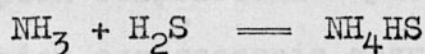
Wadą metody usuwania H_2S z gazu alkalicznymi roztworami tioarseninu sodowego jest tworzenie się w czasie trwania procesu niepożądanych reakcji ubocznych i związane z tym straty aktywnego tioarseninu.

Do unieszkodliwiania siarkowodoru z gazów odlotowych wykorzystano również własności utleniające żelazocyjaneków. W znanej metodzie Fischera stosuje się wodny roztwór zawierający 20% żelazocyjanu potasowego i 6% kwaśnego węglanu potasowego. Roztwór jest poddawany elektrolizie, w czasie której część żelazocyjanu przechodzi w żelazicyjanek, a równoważna ilość kwaśnego węglanu w sól obojętną, przy czym wydziela się wodór. Roztwór zawierający żelazicyjanek i węglan absorbuje gwałtownie H_2S , z którego od razu powstaje siarka elementarna o bardzo drobnym uziarnieniu. Regenerację roztworu absorpcyjnego przeprowadza się w elektrolizerach, po uprzednim oddzieleniu siarki na prasie filtracyjnej. Roztwór zregenerowany jest zawracany do aparatury absorpcyjnej.

W metodzie Autopurification oraz Staatsmijnem-Otto ciecz absorbująca stanowi zawiesina żelazocyjanu żelazowego w roztworze alkalicznym, która regeneruje się przy zetknięciu z powietrzem. Metodami tymi prawie całkowicie usuwa się siarkowódor uzyskując stosunkowo czystą siarkę, lecz ze względu na ko-

nieczność zużycia znacznych ilości powietrza do regeneracji roztworu absorpcyjnego nie znalazły szerszego zastosowania w skali przemysłowej.

W metodzie Perox³⁴ siarkowodór absorbuje się w wodnych roztworach amoniaku, zawierających utleniający katalizator organiczny /zazwyczaj hydrochinon/, a powstający wodosiarczek amonu utlenia się tlenem z powietrza do siarki elementarnej:



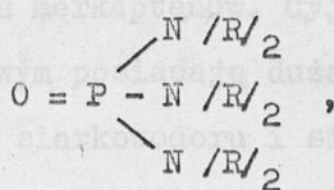
Istotną zaletą zastosowania metody zasadowo-hydrochinonowej²⁰ jest możliwość otrzymania w procesie oczyszczania z siarkowodoru gazów odlotowych czystej siarki elementarnej i tiosiarczanu sodu. Przy niskiej zawartości H_2S w gazie oczyszczanym i nie-dużych objętościach gazu cały siarkowodór można przeprowadzić w tiosiarczan sodu regulując pH roztworu, co w znacznym stopniu upraszcza sam proces i obniża koszty procesu oczyszczania.

Autorzy patentu⁶⁴ opracowali metodę przemiany siarkowodoru i dwutlenku siarki w siarkę elementarną w takich rozpuszczalnikach organicznych jak: alkohole, glikole, glikole poliestrów, a bardziej ogólnie: glikole polialkilenu i ich mieszaniny. Ze względu na dużą trwałość tych związków /nawet w temperaturach wyższych od temperatury topnienia siarki/ proces ten może być prowadzony w szerokim zakresie temperatur, od 293-413 K oraz dla szerszego zakresu objętościowego składu H_2S i SO_2 w mieszaninie gazowej, od 0,1 - 40% obj. Katalizatorami są alkalia i sole metali ziem alkalicznych kwasów monokarboksylowych, kwasów polikarboksylowych lub ich estrów.

Proces przemiany H_2S i SO_2 w siarkę elementarną autorzy patentu prowadzili w przeciwprądowej kolumnie, wypełnionej płytami

perforowanymi. Średnica kolumny wynosiła 0,04 m, zaś prędkość przepływu gazu - $1,4 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$. Gaz o składzie obj.%: SO_2 - 0,5; H_2S - 1; H_2O - 25; CO_2 - 16; N_2 - 57,5 spotykał się w przeciwnym kierunku z $3 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$ roztworu glikolu polietylenowego o ciężarze cząsteczkowym 400, który zawierał 2g benzoesu potasu. Uzyskano 80% stopień oczyszczenia gazu. Po zmianie składu gazu: SO_2 - 8; H_2S - 16; N_2 - 76% obj. i przy zachowaniu pozostałych warunków procesu, stopień oczyszczania wynosił 98%. Bez użycia benzoesu potasu stopień oczyszczania gazu wynosił tylko 40%. Jeżeli katalizator pozostaje aktywny w szerokim zakresie stężeń, wówczas /wg autorów patentu/ należy użyć 1-50 g katalizatora na 1 dm^3 rozpuszczalnika. Najbardziej wskazanymi do zastosowania katalizatorami są: benzoesan potasu, salicylan potasu, nikotynian sodu, furan potasu.

Schulze⁶⁵ proponuje przeprowadzenie oksydacji siarkowodoru tlenem lub dwutlenkiem siarki w obecności trójamidu kwasu ortofosforowego, jako katalizatora, o ogólnym wzorze:



gdzie R występuje dla atomów wodoru lub grup alkilowych w ilości do 3 atomów węgla.

Najbardziej odpowiednimi okazały się trójamidy kwasu heksametylo- i heksaetylofosforowego. Wymienione organiczne środki rozpuszczające mogą być stosowane w szerokim zakresie z innymi środkami rozpuszczającymi, np. 0,1 - 70% wody domieszanej do trójamidu nie zmienia jego absorbujących właściwości. Zaproponowana przez Schulzego metoda pozwala na odsiarczenie mieszaniny gazowej o zawartości 0,0001% obj. jak i powyżej 5% obj. siarkowodoru. Szczególnie korzystne jest zastosowanie metody do gazów zawierających obok H_2S także SO_2 , np. do gazów odlotowych pieca Clausa.

Jako środek oksydujący autor zaleca stosować tlen względnie powietrze lub dwutlenek siarki, przy czym tlen w nadmiarze a SO_2 w ilościach stechiometrycznych. Proces powinien być prowadzony pod normalnym ciśnieniem w temperaturach od 288 do 393 K, przy czym najlepszy efekt uzyskuje się w zakresie temperatur od 333 do 393 K. Proces może być prowadzony w kolumnie barbotażowej, z wypełnieniem itp. Utworzona w czasie trwania procesu oczyszczania siarkę poddaje się procesowi filtracji, wirowania lub dekantacji. Czynnik absorbujący jakim jest rozpuszczalnik organiczny regeneruje się przez mycie wodą. Uzyskuje się siarkę o czystości 99,9%.

Suzuki i wsp.⁶⁶ opatentowali sposób usuwania siarkowodoru i merkaptanów z gazów przez ich kontakt z cyjanopirydyną i wodorosiarczkiem metalu alkalicznego w obecności bezhydroksylowego rozpuszczalnika organicznego. W metodzie tej następuje wymiana siarczków z cyjanopirydyną na tioamid - w wypadku usuwania siarkowodoru lub na pochodne tioamidu - w wypadku usuwania merkaptanów. Cyjanopirydyny zastosowane w roztworze kontaktowym posiadają dużą chemiczną zdolność reakcyjną w stosunku do siarkowodoru i siarczków organicznych. Uprzywilejowana jest ortocyjanopirydyna, a ze względu na dużą zdolność reakcyjną, zdolność regeneracyjną produktów reakcji, rozpuszczalność i odporność termiczną, szczególnie uprzywilejowaną jest mieszanina orto i metacyjanopirydyny. Używany w roztworze kontaktowym wodorosiarczek metalu alkalicznego działa jako katalizator wymiany siarczków na tioamidy lub ich pochodne. Ilość wodorosiarczku powinna być taka, aby 1 gramorównoważnik wodorosiarczku przypadał na 1 gramorównoważnik cyjanopirydyny. Rozpuszczalnik powinien być cieczą bezhydroksylową, ponieważ grupy hydroksylowe hamują proces. Ponadto powinien utrzymać cyjanopirydynę

i wodorosiarczek oraz produkty reakcji w stanie rozpuszczonym. Ze względu na powinowactwo do siarkowodoru, niską temperaturę krystalizacji, niską prężność pary i zdolność rozpuszczania środka reakcyjnego i produktu reakcji szczególnie uprzywilejowany jest N-metylo-2-pirolidon. Dla zapewnienia właściwego kontaktu używa się kolumny półkowe, kolumny z wypełnieniem z pierścieniami Raschiga, siodełkami Berla itp.

Regenerację zużytego roztworu kontaktowego prowadzi się przez podgrzewanie roztworu do temperatur przekraczających temperaturę rozkładu produktów reakcji, zaś cyjanopirydynę odzyskuje się na drodze destylacji. Temperatura regeneracji pod normalnym ciśnieniem atmosferycznym zamyka się w przedziale 363 do 473 K. Ważną zaletą tego sposobu jest prawie całkowite usunięcie H_2S z gazu, niezależna od jego początkowego stężenia, realizowanie procesu przy stosunkowo niskim ciśnieniu /np. ciśnieniu atmosferycznym i poniżej/ i przy względnie wysokiej temperaturze.

Z procesów katalitycznego utleniania siarkowodoru do siarki elementarnej na uwagę zasługuje metoda opracowana przez Kobe⁶⁷. Stwierdził on, że roztwory lub sole kwasu nitrohuminowego są doskonałym sorbentem i utleniaczem siarkowodoru do siarki zarówno z roztworów jak i z gazów. Proces ten prowadzi się w temperaturze 293 - 303 K w przeciwprądowych kolumnach z wypełnieniem, wieżach zraszających, płuczkach mechanicznych itp. Roztwór zraszający o pH od 8 do 10,8 zawiera kwas nitrohuminowy w formie soli sodowej, potasowej lub amonowej. Proces przebiega najczęściej dwustopniowo. W pierwszej fazie następuje zetknięcie siarkowodoru z oczyszczanego gazu z alkalicznym roztworem kwasu nitrohuminowego, zaś w drugiej fazie roztwór przechodzi do strefy regeneracyjnej, gdzie następuje regeneracja kwasu nitrohuminowego tlenem z powietrza i wytrącenie siarki.

Po oddzieleniu wytrąconej siarki zregenerowany roztwór kwasu nitrohuminowego ponownie wykorzystuje się w procesie oczyszczania siarkowodoru z gazu koksowniczego. Podstawowe parametry procesu usuwania siarkowodoru z gazu koksowniczego są następujące:

- natężenie przepływu gazu przez kolumnę $7,2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$
- natężenie zraszania 8,5% roztworem kwasu nitrohuminowego $6,95 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$
- prędkość liniowa gazu w kolumnie $3,68 \cdot 10^{-2} \text{ m/s}$
- czas kontaktu 19 sec
- wysokość kolumny 1 m
- średnica kolumny 0,05 m
- wysokość wypełnienia pierścieniami Raschiga 0,7 m
- stężenie H_2S w oczyszczanym gazie $4,8 \cdot 10^{-3} \text{ kg/m}^3$
- efektywność oczyszczania 100 %

Metoda ta sprawdzona przez autorów patentu w skali laboratoryjnej wymaga dopracowania i przebadania w szerokim zakresie parametrów procesu /m.in. w kierunku zwiększenia prędkości przepływu gazu i zmniejszenia czasu kontaktu fazy gazowej z fazą ciekłą/, aby mogła być z powodzeniem stosowana w skali przemysłowej, do czego upoważnia łatwość wytwarzania i regeneracji kwasu nitrohuminowego oraz jego stabilność w wysokich temperaturach i ciśnieniach.

4.1.5. Ocena możliwości zastosowania opisanych metod do oczyszczania gazów odlotowych powstających przy produkcji włókien sztucznych metodą wiskozową

Opisane wyżej metody oczyszczania powietrza z zanieczyszczeń gazowych dają szeroki przegląd stosowanych technologii unieszkodliwiania siarkowodoru z gazów technicznych jak gaz ziemny, gaz koksowniczy, gaz generatorowy z koksu oraz z gazów

odlotowych. Polegają one na absorpcji siarkowodoru z równoczesną reakcją chemiczną, na absorpcji fizycznej siarkowodoru w rozpuszczalnikach organicznych, na adsorpcji siarkowodoru na powierzchni stałych adsorbentów oraz na katalitycznym utlenianiu do tlenków siarki i do siarki elementarnej. Większość z omawianych metod oczyszczania gazów, to metody przemysłowe oparte na zasadzie ekonomiczności procesów oczyszczania gazów odlotowych. Nie wszystkie jednak z przedstawionych metod mogą być zastosowane w procesie oczyszczania z siarkowodoru gazów odlotowych powstających przy produkcji włókien sztucznych metodą wiskozową.

Dobór najwłaściwszego układu oczyszczającego dla rozpatrywanego źródła emisji jest uwarunkowany własnościami fizykochemicznymi oczyszczanego gazu $/\text{H}_2\text{S}$ i $\text{CS}_2/$, wielkością emisji rzędu milionów m^3 na godzinę, a co za tym idzie i niezbędną skutecznością oczyszczania oraz rozwiązaniem utylizacji ścieków posorpcyjnych.

Zaletą omawianych metod adsorpcyjnych jest prostota procesu oczyszczania gazów i łatwość regeneracji adsorbentów /termiczna lub przez mycie/, natomiast istotną wadą są duże opory przy przepływie gazów, konieczność budowy dużych kolumn adsorpcyjnych oraz cykliczność prowadzenia operacji adsorpcji i regeneracji. Z metod tych na uwagę zasługuje metoda firmy Opcis wykorzystująca sita molekularne jako selektywne sorbenty siarkowodoru z gazu ziemnego. Po przeprowadzeniu uzupełniających badań w celu określenia przydatności metody może być z powodzeniem zastosowana do oczyszczania siarkowodoru z gazów odlotowych zakładów produkujących włókna sztuczne metodą wiskozową. Nie można tego powiedzieć o metodach absorpcji fizycznej siarkowodoru w rozpuszczalnikach organicznych, które

cechują duże ograniczenia związane ze stratami rozpuszczalników organicznych w czasie odpędzania gazów, rozprężania i przedmuchu powietrzem, co wiąże się z dodatkowymi niepożądanymi zanieczyszczeniami powietrza atmosferycznego.

Znacznie bardziej ekonomiczne okazały się metody mokre oparte na absorpcji siarkowodoru z równoczesną reakcją chemiczną, chociaż i te metody nie są pozbawione szeregu wad, np. stosowane etanoloaminy częściowo utleniają się i ulegają polimeryzacji, powiększając koszty procesu oczyszczania gazów odlotowych. Metody unieszkodliwiania H_2S z gazów odlotowych związkami cynku odznaczają się wysoką sprawnością, prostotą i stosunkowo małą objętością aparatury. Ograniczeniem możliwości ich stosowania jest jednak wysoka cena i trudność regeneracji związków. Urzeczywistnienie oddzielnego oczyszczania gazów odlotowych z siarkowodoru i ścieków z cynku prowadzi w zakładzie włókien wiskozowych do konieczności budowania oddzielnych instalacji, ich oddzielnej obsługi oraz zużycia dużych ilości reagentów na każdy proces.

Baročina⁶⁸ proponuje kompleksowe oczyszczanie przez wykorzystanie ścieków /zawierają $0,03 - 1,0 \text{ kg Zn/m}^3$ / do usunięcia H_2S z gazów odlotowych z równoczesnym wydzieleniem cynku ze ścieków w postaci słaborozpuszczalnego siarczku cynku. Oczyszczanie gazów odlotowych z siarkowodoru prowadzono w przeciwnym prądowym skruberze zraszany alkalicznym roztworem cynku o pH - 10, do całkowitego usunięcia jonów cynku z roztworu. Wartość pH=10 gwarantowała efektywność oczyszczania. Wyniki uzyskane przez Baročinę na instalacji o wydajności $50 \text{ m}^3/\text{h}$ pozwalają stwierdzić, że kontynuacja badań w większej skali może przyczynić się do kompleksowego rozwiązania problemu unieszkodliwiania siarkowodoru i cynku w zakładach włókien

wiskozowych.

Z przedstawionych metod katalitycznego utleniania siarkowodoru do siarki elementarnej znalazły zastosowanie w zakładach włókien wiskozowych do oczyszczania gazów odlotowych metody, w których medium odsiarczającym jest zawiesina wodorotlenku żelazowego w roztworze alkalicznym. Regeneracja następuje przez przedmuchiwanie roztworu powietrzem. Wydzielająca się siarka elementarna zanieczyszczona jest siarczkami piroforycznymi, co uniemożliwia jej magazynowanie czy też suszenie. Niemożliwość wykorzystania siarki, ogromne nakłady pracy ręcznej, a przy nowych rozwiązaniach zużycie znacznych ilości energii przyczyniły się do zarzucenia metody i szukania nowych sposobów usuwania siarkowodoru z gazów odlotowych zakładów włókien wiskozowych. Również metoda arsenowo-sodowa, znana jako metoda Tylox, w której medium odsiarczającym jest alkaliczny roztwór tlenku arsenu nie znalazła szerokiego zastosowania do usuwania siarkowodoru z gazów odlotowych zakładów włókien wiskozowych. Wadą tej metody jest tworzenie się w czasie trwania procesu niepożądanych reakcji ubocznych i związane z tym straty aktywnego tioarseninu. Ponadto siarkę pochodzącą z tego procesu, zanieczyszczoną związkami arsenu, trudno jest utylizować na terenie samego zakładu. Należy wskazać również na trujące właściwości stosowanych roztworów arsenowych. W latach 60-tych w Związku Radzieckim opracowano bardziej efektywną metodę absorpcji siarkowodoru, wykorzystując hydrochinon w procesie katalitycznego utleniania siarkowodoru do siarki elementarnej. Istotną zaletą metody zasadowo-hydrochinonowej jest możliwość otrzymania w procesie oczyszczania gazów odlotowych z siarkowodoru czystej siarki elementarnej, jako końcowego produktu utylizacji. Prototypowa instalacja do absorpcji siarkowodoru

metodą zasadowo-hydrochinonową na podstawie dokumentacji otrzymanej ze Związku Radzieckiego uruchomiona została w roku 1972 w Tomaszowie Mazowieckim. Obecnie wszystkie działające w Związku Radzieckim instalacje do oczyszczania z siarkowodoru gazów odlotowych zakładów włókien wiskozowych pracują wg metody zasadowo-hydrochinonowej²⁰. Jednak i ta metoda nie jest pozbawiona wad. Istotną wadę stanowi znaczne zużycie podstawowego surowca: wodorotlenku sodowego i hydrochinonu.

Dlatego perspektywicznymi metodami usuwania siarkowodoru z gazów odlotowych zakładów włókien wiskozowych mogą okazać się metody /po odpowiednim przystosowaniu/, które wykorzystują w procesie katalitycznego utleniania siarkowodoru do siarki katalizatory organiczne⁶⁴⁻⁶⁷ oraz związki metalo-organiczne typu chelatowego.

4.2. Metody oczyszczania gazów odlotowych z dwusiarczku węgla

Stosowane w ostatnich latach metody usuwania dwusiarczku węgla i innych organicznych związków siarki, jak tlenosiarczku węgla, merkaptanów z przemysłowych gazów odlotowych można podzielić na następujące grupy:

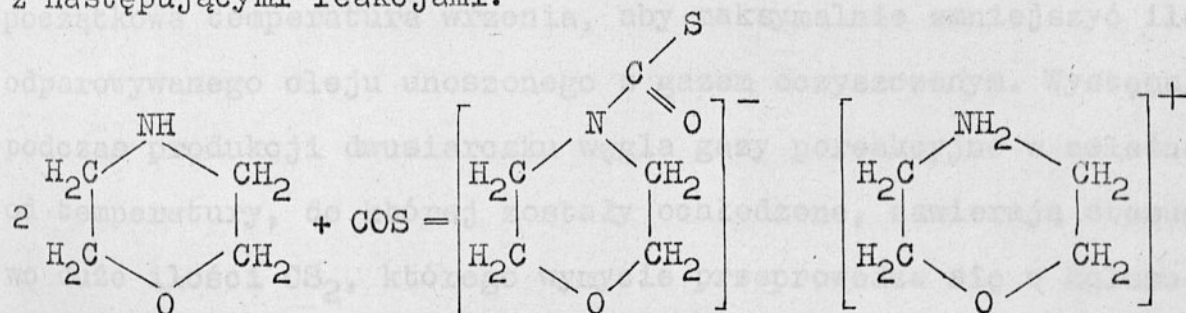
1. Metody absorpcyjne /w roztworze morfoliny, w różnego rodzaju olejach i in./.
2. Metody adsorpcyjne na węglu aktywnym w złożu stałym i ruchomym.
3. Konwersja katalityczna do tlenków siarki i siarkowodoru.

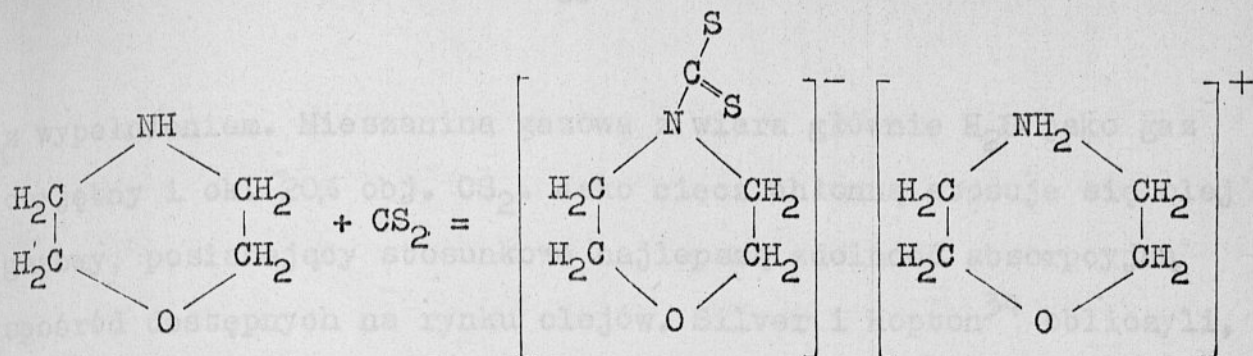
4.2.1. Metody absorpcyjne

Dwusiarczek węgla oraz inne organiczne związki siarki są o wiele mniej aktywne chemicznie niż siarkowodór. Z tego względu nie można ich nieraz usunąć zwykłymi metodami stosowanymi do oczyszczania gazów odlotowych. Stanowią więc jeden z najtrudniejszych problemów do rozwiązania w zakresie ochrony naturalnego środowiska człowieka w zakładach produkujących gaz węglowy i gaz do syntezy oraz włókna sztuczne metodą wiskozową.

Autor patentu⁶⁹ opracował proces usuwania tlenosiarczku węgla i dwusiarczku węgla z gazów przemysłowych na drodze ich absorpcji z równoczesną reakcją chemiczną w roztworze morfoliny lub morfoliny C-podstawnej, z których największe zastosowanie znalazły 2-metylomorfolina oraz 2,5-dwumetylomorfolina. Proces ten jest prowadzony w kolumnie przeciwprądowej pod normalnym ciśnieniem w zakresie temperatur 288-358 K, najczęściej w temperaturze 293 K. Roztwór absorpcyjny jest podawany na kolumnę w postaci rozcieńczonej lub nierozcieńczonej. Jeżeli stosuje się roztwór wodny, to ilość wody w tym roztworze nie powinna przekroczyć 25% wagowych. Dla przygotowania podobnych roztworów organicznych autor zaleca używać rozpuszczalniki organiczne typu: monoalkohole, polialkohole lub morfoliny N-podstawne, np. N-formylmorfolinę.

Stały produkt reakcji tworzący się w czasie procesu, zgodnie z następującymi reakcjami:



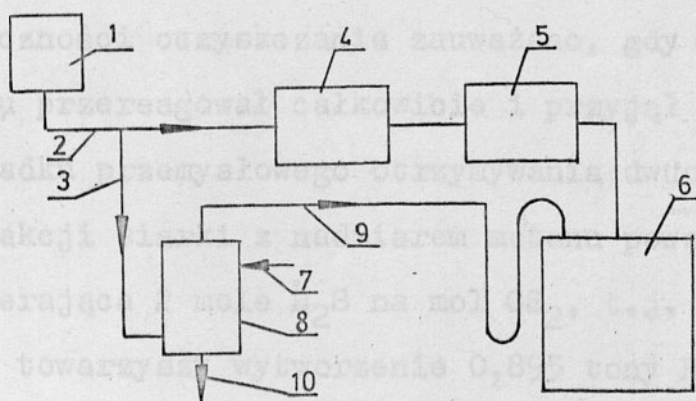


zostaje oddzielony od roztworu absorpcyjnego w nadmiarze, po czym jest hydrolizowany w temperaturze 473 K i pod ciśnieniem $2 \cdot 10^6 \text{ N/m}^2$ w obecności wody /lub substancji o charakterze zasadowym/ w ilości zbliżonej do ilości stechiometrycznej CO_2 i H_2S oraz stosowanej morfoliny, która jest zwracana do procesu.

Przeprowadzone przez Gouvernala badania wykazały prawie całkowite usunięcie tlenosiarczku węgla, dwusiarczku węgla i siarkowodoru z gazów. Zasadniczą korzyścią metody zaproponowanej przez autora jest unieszkodliwianie COS i CS_2 w normalnych warunkach i uzyskiwanie stałego produktu reakcji. Również koszty regeneracji i cyrkulacji roztworu absorpcyjnego stosowanego w procesie w niewielkim nadmiarze nie zwiększają istotnie kosztów oczyszczania gazów.

Usuwanie z gazów par dwusiarczku węgla przez absorpcję w olejach stanowi bardzo istotną część wielu procesów przemysłowych. Najczęściej używanymi olejami są oleje pochodzenia naftowego /olej gazowy zwykły/ oraz pewne frakcje smoły węglowej /olej kreo-zotowy/. O doborze odpowiedniego oleju absorpcyjnego decydują oprócz jego pojemności, gęstość oleju, jego lepkość oraz wysoka początkowa temperatura wrzenia, aby maksymalnie zmniejszyć ilość odparowywanego oleju unoszonego z gazem oczyszczanym. Występujące podczas produkcji dwusiarczku węgla gazy poreakcyjne w zależności od temperatury, do której zostały ochłodzone, zawierają stosunkowo duże ilości CS_2 , którego wymycie przeprowadza się w kolumnach

z wypełnieniem. Mieszanina gazowa zawiera głównie H_2S jako gaz obojętny i ok. 20% obj. CS_2 . Jako ciecz chłonną stosuje się olej gazowy, posiadający stosunkowo najlepszą zdolność absorpcyjną spośród dostępnych na rynku olejów. Silver i Hopton³⁴ obliczyli, że aby prawie zupełnie usunąć CS_2 w temperaturze 298 K potrzeba ok. $4,7 \text{ m}^3$ oleju na 100 m^3 gazu. Koch⁷⁰ zbadał możliwości intensyfikacji procesu absorpcji CS_2 z mieszaniny gazowej za pomocą oleju gazowego /PNC-96048/ przez zastosowanie absorbera mechanicznego tarczowego. Stwierdził on, że w aparatach tych uzyskuje się silny wzrost szybkości absorpcji. Zawartość CS_2 w oleju po absorpcji zbliżała się do wartości równowagowych dla danej temperatury prowadzenia procesu. Firma Courtlands Limited⁷¹ przeprowadziła doświadczenia absorpcji CS_2 na instalacji schematycznie przedstawionej na rys.4.6. wykorzystując naftę świetlną jako roztworu



Rys.4.6. Schemat instalacji usuwania CS_2 z gazów odlotowych w metodzie firmy Courtlands Limited.

absorbującego CS_2 , H_2S i resztki siarki znajdujące się w mieszaninie gazowej. W zbiorniku 1 oddziela się na drodze destylacji dwusiarczek węgla od nafty, którą odciąga się rurociągiem 2 z natężeniem $9,1 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$ przy temperaturze 433 K. $1,26 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$

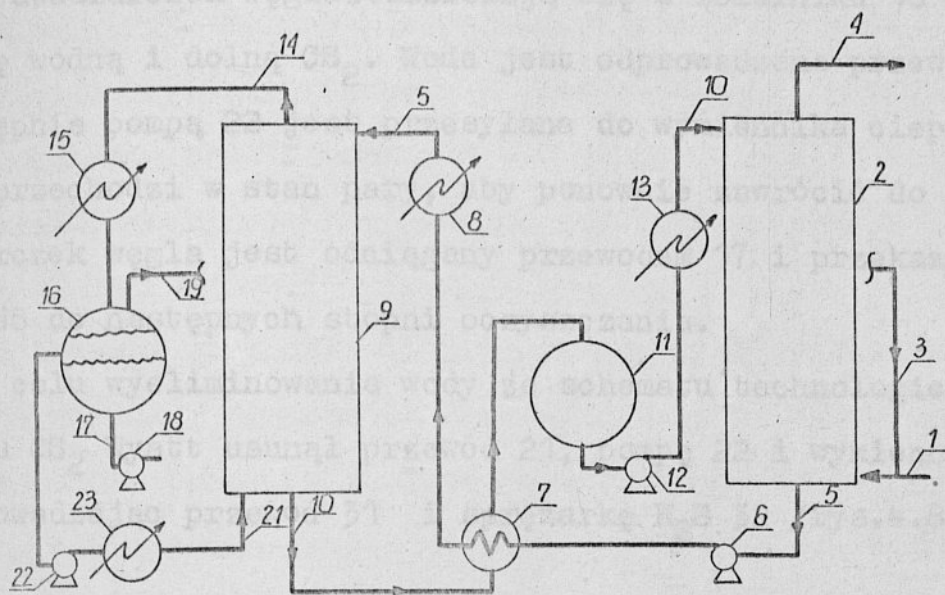
nafty przepływa przez odgałęzienie 3, zaś reszta przepływa przez wymienniki ciepła 4 i 5 do zbiornika magazynującego 6, z którego jest doprowadzana do obiegu zamkniętego. Część nafty jest doprowadzana rurą 3 do kolumny 8, gdzie przeprowadza się wymywanie siarki wodnym roztworem siarczku sodu, wodorotlenku sodu lub siarczynu sodu. Stężenie stosowanego roztworu może zamykać się w zakresie 1-20 % wagowych, zaś jego pH powyżej 9, najlepiej 12. Alkaliczny roztwór wodny doprowadza się do kontaktu z naftą świetlną w temperaturze 323 K. Autorzy patentu zastosowali 5%-wy roztwór siarczku sodu, który doprowadzano wejściem 7 do kolumny 8 z natężeniem $1,26 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$. Masa siarki zawarta w nafcie zostaje pochłonięta przez Na_2S . Siarczek sodu służy ponadto do ochłodzenia nafty, która przewodem 9 przepływa do zbiornika 6. Otrzymany roztwór wielosiarczku spuszczało z kolumny przewodem 10. Gdy zawartość siarki w nafcie w przewodzie 3 osiągała 1% wag., to opuszczająca kolumnę 8 nafta zawierała tylko 0,1% wag. siarki. Spadek skuteczności oczyszczania zauważano, gdy alkaliczny roztwór siarczku przereagował całkowicie i przyjął postać $\text{Na}_2\text{S}_{2,5}$.

W przypadku przemysłowego otrzymywania dwusiarczku węgla na drodze reakcji siarki z nadmiarem metanu powstaje mieszanina gazowa, zawierająca 2 mole H_2S na mol CS_2 , t.j. wytworzeniu każdej tony CS_2 towarzyszy wytworzenie 0,895 tony H_2S . Mieszaninę tę oczyszcza się z dwusiarczku węgla w procesie absorpcji w oleju mineralnym w temperaturze 300 do 305 K, ponieważ zdolność absorpcyjna oleju wzrasta wraz ze spadkiem temperatury. Olej absorpcyjny wychwytuje z oczyszczanej mieszaniny gazowej ponad 99% CS_2 . Zużywa się wówczas około 3,8 do 5,7 m^3 oleju na tonę dwusiarczku węgla⁷². Uzyskana mieszanina olej - CS_2 zawiera poniżej 1% H_2S . Dwusiarczek węgla może być odzyskany z mieszaniny

olej - CS_2 przez ogrzanie mieszaniny powodujące zmniejszenie zdolności absorpcyjnej oleju względem CS_2 i wydzielenie go z oleju. Jednak ze względów ekonomicznych celowym jest szybkie wydzielenie CS_2 z oleju absorpcyjnego. Dokonuje się to przez kontakt mieszaniny olej - CS_2 , ogrzanej do temperatury 420 K i wyżej z parą wodną, która oddziela CS_2 od oleju z efektywnością 99,5%. Otrzymaną mieszaninę pary wodnej i dwusiarczku węgla ochładza się uzyskując wykroplenie CS_2 i wody. Niepożądanym zanieczyszczeniem wprowadzanym do instalacji jest woda absorbowana przez olej a następnie przez H_2S zawarty w mieszaninie gazowej. Wchłonięta przez olej woda powoduje osadzanie się emulsji olejowo-wodnej na aparaturze chłodzącej, co obniża sprawność aparatury chłodzącej i zwiększa spadek ciśnienia na tym elemencie schematu technologicznego, zaś wilgotny H_2S oznacza się silnymi właściwościami korodującymi.

W celu wyeliminowania wody z układu oczyszczania Wyatt⁷² stosuje zamiast pary wodnej jako środka oddzielającego CS_2 od oleju, suchy gazowy H_2S pobierany z wylotu aparatury absorbującej. Skroplony produkt z oddzielnika pozbawiony jest wilgoci i zawiera siarkowodór w ilości zbliżonej do tej, jaką otrzymuje się przy użyciu pary wodnej.

Schemat technologiczny odzysku CS_2 z oleju absorpcyjnego przy użyciu pary wodnej przedstawiono na rysunku 4.7. Oczyszczany gaz, zawierający ok. 2 moli H_2S na mol CS_2 , jest doprowadzany przewodem 1 w ilości 72 tony CS_2 na dzień do absorbera 2, gdzie wchodzi w kontakt z olejem absorpcyjnym doprowadzanym przewodem 10 na górę absorbera w ilości ok. $5,4 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$. Gazowy H_2S jest odprowadzany przewodem 4, zaś olej absorpcyjny nasycony dwusiarczkiem węgla jest odprowadzany przewodem 5. Recyrkulująca miesza-

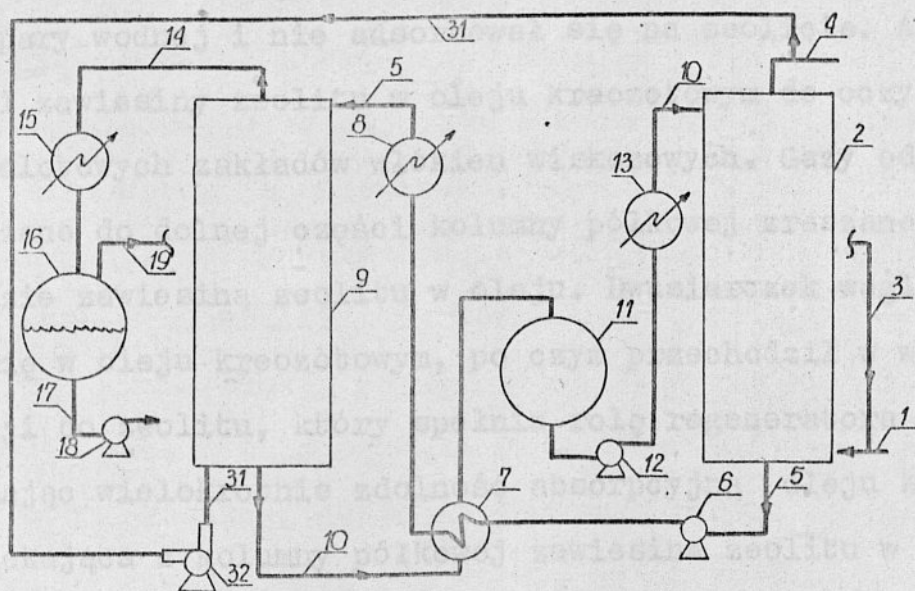


Rys.4.7. Schemat instalacji odzysku CS_2 parą wodną w metodzie Wyatt'a.

nina gazów o zawartości ok. 40% H_2S i 60% CS_2 przechodzi przewodem 3 do przewodu 1. Olej wchodząc do absorbera ma temperaturę ok. 305 K, a wychodząc z absorbera osiąga temperaturę ok. 327K. Następnie jest pompowany pompą 6 do wymiennika ciepła 7, gdzie pobiera ciepło od oleju powracającego z kolumny 9 rozdziału mieszaniny olej - CS_2 . Przed wejściem do górnej części kolumny 9 olej przechodzi przez grzejnik 8, gdzie ogrzewa się do temperatury ok. 455 K. W kolumnie rozdziału 9 wchodzi w kontakt z parą wodną wprowadzaną do kolumny przewodem 21 w ilości $5,3 \cdot 10^{-2}$ kg/s. Para wodna oddziela CS_2 od oleju. Olej jest zawracany przewodem 10 przez wymiennik ciepła 7, zbiornik 11, pompę 12 do chłodnicy oleju 13, a następnie na górę absorbera. Olej opuszczający kolumnę rozdziału ma temperaturę 430 K. Strumień gazowy CS_2 opuszczający kolumnę rozdziału 9 zawiera domieszki H_2S , oleju i parę wodną. Przewodem 14 jest przeprowadzany do wymiennika ciepła 15, skąd po skropleniu jest zbierany w zbiorniku 16 przewodem 19.

Woda i dwusiarczek węglarozdzielają się w zbiorniku 16 na górną warstwę wodną i dolną CS_2 . Woda jest odprowadzana przewodem 21 a następnie pompą 22 jest przesyłana do wymiennika ciepła 23, gdzie przechodzi w stan pary, aby ponownie zawrócić do procesu. Dwusiarczek węgla jest odciągany przewodem 17 i przekazywany pompą 18 do następnych stopni oczyszczania.

W celu wyeliminowania wody ze schematu technologicznego odzysku CS_2 Wyatt usunął przewód 21, pompę 22 i wymiennik ciepła 23 wprowadzając przewód 31 i sprężarkę H_2S 32 /rys.4.8./.



Rys.4.8. Schemat instalacji odzysku CS_2 gazowym H_2S w metodzie Wyatt'a.

Następnie przeprowadził identyczne doświadczenia jak opisane wyżej, z tą tylko różnicą, że H_2S pobierany z przewodu 4 jest doprowadzany przewodem 31 przez sprężarkę 32 do dolnej części kolumny rozdziału 9 w ilości ok. $0,66 \text{ m}^3/\text{s}$.

Autor stwierdza, że gazowy siarkowodór efektywnie usuwa dwusiarczek węgla z ogrzanego oleju. Problemy spotykane przy

oddzielaniu dwusiarczku węgla z oleju absorpcyjnego przy użyciu pary wodnej, t.j. korozja, zamarzanie, porywanie wody, emulsja wodno-olejowa nie mają miejsca w przedstawionym schemacie technologicznym odzysku CS_2 przy użyciu gazowego H_2S , a otrzymany produkt charakteryzuje się podobną czystością /ciekły CS_2 zawiera poniżej 2% H_2S /.

Astachov⁷³ na podstawie przeprowadzonych doświadczeń doszedł do wniosku, że dodatek krystalicznych zeolitów do olejów zwiększa stokrotnie ich zdolność absorpcyjną. Według autora olej spełnia rolę nośnika zawiesiny zeolitu, która jest adsorbentem dwusiarczku węgla. Rodzaj oleju należy tak dobrać, aby nie pochłaniał pary wodnej i nie adsorbował się na zeolicie. Astachov stosował zawiesiny zeolitu w oleju krezotowym do oczyszczania gazów odlotowych zakładów włókien wiskozowych. Gazy odlotowe wprowadzano do dolnej części kolumny półkowej zraszanej w przeciwnym kierunku zawiesiną zeolitu w oleju. Dwusiarczek węgla adsorbował się w oleju krezotowym, po czym przechodził w wyniku adsorpcji do zeolitu, który spełnia rolę regeneratora oleju zwiększając wielokrotnie zdolność absorpcyjną oleju krezotowego. Ściekająca z kolumny półkowej zawiesina zeolitu w oleju przechodzi przez wymiennik ciepła do kolumny desorpcyjnej, gdzie w temperaturze 573 K przeprowadza się regenerację zeolitu i oleju. Spływająca z góry kolumny zawiesina spotyka się w przeciwnym kierunku z azotem wprowadzanym od dołu. Zregenerowaną zawiesinę zawraca się po ochłodzeniu do kolumny półkowej a gaz zawierający CS_2 i azot przechodzi przez chłodnicę do kolumny absorpcyjnej. Oczyszczony azot powraca do kolumny desorpcyjnej a dwusiarczek węgla z oleju cyrkulującego w kolumnie absorpcyjnej odzyskuje się w wyniku desorpcji parą wodną. Otrzymana mieszanina pary wodnej

i CS_2 przechodzi przez kondensator do odstoju, gdzie oddziela się CS_2 od wody.

Przedstawiony sposób oczyszczania gazów odlotowych z dwusiarczku węgla ma tę zaletę, że prowadzi do odzysku CS_2 , natomiast sam proces przebiega przez wiele etapów pośrednich, które ograniczają możliwość stosowania tej metody do oczyszczania znacznych ilości /mln m^3 /h/ gazów odlotowych z zakładów włókien sztucznych pracujących metodą wiskozową.

4.2.2. Metody adsorpcyjne

Adsorpcja par substancji organicznych znalazła szerokie zastosowanie przemysłowe przy usuwaniu i odzyskiwaniu lotnych rozpuszczalników występujących w powietrzu lub w gazach w ilościach śladowych. Najodpowiedniejszym adsorbentem okazał się węgiel aktywny, który selektywnie wychwytuje pary substancji organicznych w obecności pary wodnej.

Przy przemysłowym otrzymywaniu dwusiarczku węgla jego zawartość w gazach odlotowych z reaktorów waha się w zależności od sposobu produkcji od 30 do 90% obj. Metodą kondensacyjną można wydobyć z tej ilości nie więcej niż $2/3$. Dlatego mieszaninę parowo-gazową z kondensatorów przepuszcza się przez instalację absorpcji olejowej, po wyjściu z której gazy odlotowe zawierają jeszcze do 4% ogólnej ilości dwusiarczku węgla, otrzymywanego w reaktorze. Odzysk dwusiarczku węgla z tych gazów odlotowych prowadzi się w adsorberach z nieruchomym złożem węgla aktywnego^{20,22,74}. Wyniki badań laboratoryjnych i na instalacji półprzemysłowej⁷⁴ wykazały, że z mieszaniny gazowej, zawierającej H_2S , CS_2 i gaz naturalny, można usunąć metodą adsorpcyjną praktycznie cały dwusiarczek węgla.

Technologicznie proces adsorpcji dwusiarczku węgla na węglu aktywnym składa się z czterech zasadniczych faz: adsorpcji i desorpcji gazu oraz suszenia i chłodzenia węgla. Do ciągłego prowadzenia procesu potrzeba więc kilku adsorberów. Najbardziej racjonalną instalacją do usuwania CS_2 z gazów odlotowych zakładów włókien wiskozowych jest instalacja składająca się z 4 adsorberów, dwa z nich pracują w fazie adsorpcji, jeden - w fazie desorpcji i jeden - w fazie suszenia i chłodzenia /rezerwowy/.

Uzyskuje się wówczas większą oszczędność kosztów własnych instalacji przez obniżenie kosztów związanych z systemem automatyzacji, która w wielu wypadkach przewyższa połowę kosztów całej instalacji. W ostatnich latach w celu podwyższenia wydajności procesu zaproponowano prowadzenie oczyszczania gazów w dwóch fazach adsorpcji i desorpcji pomijając fazę suszenia i chłodzenia węgla^{75,76}. Dla pochłaniania CS_2 na węglu aktywnym stosuje się adsorbery o średnicy 5-6 m, o wysokości złoża węgla - 1,5 do 1,6 m i prędkości przepływu oczyszczanego gazu do 0,34 m/s.

Stężenie CS_2 w oczyszczanym gazie może być dowolne, chociaż większość autorów stwierdza, że najbardziej ekonomiczne jest oczyszczanie gazów odlotowych o stężeniu dwusiarczku węgla powyżej 5 g/m³. Zdaniem Simko⁷⁷ najbardziej przydatnymi do adsorpcji CS_2 są węgle aktywne produkcji radzieckiej marki ART-2 i SKT-3.

Regenerację węgla przeprowadza się przepuszczając przez złożo parę wodną. Temperatura złoża wzrasta, wskutek czego maleje jego równowagowa pojemność w stosunku do zaadsorbowanych par dwusiarczku węgla. Uchodzącą z adsorbera mieszaninę pary wodnej i dwusiarczku węgla kondensuje się w celu odzysku CS_2 . W czasie regeneracji węgla zużywa się ok. 3-3,5 kg pary wodnej na 1 kg

CS_2 ⁷⁴. W czasie eksploatacji adsorberów na węglu gromadzi się siarka oraz niewielkie ilości kwasu siarkowego. Związki te zmniejszają zdolność adsorpcyjną węgla. Kiedy zawartość siarki na węglu osiąga 10-12 %, wówczas poddaje się go dodatkowej regeneracji działając 8-10% roztworem Na_2S lub $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ przez 24 godziny. Następnie przemywa się złożę wodą do zaniku w niej jonu siarczkowego, przepuszcza się parę wodną przez złożę, przeprowadza suszenie i chłodzenie, po którym węgiel ponownie gotowy jest do adsorpcji. Według publikowanych danych stopień oczyszczania gazów odlotowych z dwusiarczku węgla w adsorberach ze stałym złożem węgla wynosi 95-98 %. Niewysoka prędkość przepływu gazu w adsorberach ze stałym złożem węgla ogranicza wydajność tego typu adsorberów /stosowane adsorbery miały maksymalną wydajność $30000 \text{ m}^3/\text{h}$ /. W zakładach włókien wiskozowych emitujących znaczne ilości gazów odlotowych do atmosfery Cicerin²² proponuje zastosować adsorbery pierścieniowe charakteryzujące się dużą powierzchnią rozwinięcia warstwy węgla aktywnego. Proces technologiczny autor realizował w absorberze pierścieniowym o maksymalnej wydajności $50000 \text{ m}^3/\text{h}$ w czterech cyklach: adsorpcji, przedmuchu złoża azotem, desorpcji parą wodną i suszeniu złoża gorącym powietrzem. Przeprowadzone przez Cicerina badania wykazały prawie całkowitą adsorpcję CS_2 z gazów odlotowych.

Zastosowanie instalacji z nieruchomym złożem węgla aktywnego do oczyszczania gazów odlotowych ograniczone jest wydajnością rzędu 300-400 tys. m^3/h przy wykorzystaniu 8-10 adsorberów. Ze względu na 5 do 10 razy większe prędkości przepływu

gazu oraz zwartość konstrukcyjną całej instalacji proces adsorpcji dwusiarczku węgla w ruchomym złożu węgla aktywnego^{20,78} pozwalał przypuszczać, że znajdzie szerokie zastosowanie do oczyszczania gazów odlotowych w zakładach włókien wiskozowych.

Rowson⁷⁸ oczyszczał gazy odlotowe zakładów włókien wiskozowych, zawierające 1000 cz/mln CS_2 i 30 cz/mln H_2S w instalacji o działaniu ciągłym ze złożem węgla aktywnego rozmieszczonym na pięciu półkach sitowych. Oczyszczany gaz podawany był w przeciwnym kierunku do węgla aktywnego, który przesuwiał się przez rury opadające na poszczególne półki adsorbera. Węgiel podawany był następnie do desorbera. Suszenie i chłodzenie zdesorbowanego węgla przeprowadzano w oddzielnej aparaturze, po czym węgiel ponownie zwracano do obiegu, zaś mieszaninę CS_2 i pary wodnej skierowano do kondensatorów, separatorów i odstożników w celu oddzielenia dwusiarczku węgla od wody. Doświadczenia autor przeprowadził przy następujących parametrach: średnica adsorbera - 11,6 m, wysokość warstwy fluidalnej węgla na poszczególnych półkach - 0,05-0,08 m, porowatość złoża - 0,4 do 0,6, gęstość spadania węgla - 0,4 do 1 $\text{m}^3/\text{m}^2\text{h}$, zaś jego natężenie - 25000 kg/h, natężenie przepływu gazu - 425000 m^3/h , temperatura desorpcji - 393 do 473 K, zużycie pary na desorpcję - 5500 kg/h, zaś odzysk dwusiarczku węgla dochodził do 1200 kg/h. Przeprowadzone doświadczenia pozwoliły na oczyszczenie gazów odlotowych ze sprawnością rzędu 90-95 %.

Uruchomienie przemysłowych instalacji z ruchomym złożem węgla aktywnego o wydajności około 1 mln m^3/h odkryło cały szereg poważnych wad tego procesu.

Trudności eksploatacyjne adsorbera z ruchomym złożem węgla aktywnego, mechaniczne ścieranie węgla, prowadzące do istotnych

jego strat, silna korozja aparatury na skutek cyrkulacji w układzie węgla aktywnego, nasyconego produktami utlenienia H_2S i częściowo rozkładu CS_2 , to tylko niektóre wady, które nie pozwoliły opanować metody i wprowadzić jej do szerszej przemysłowej eksploatacji.

4.2.3. Konwersja katalityczna dwusiarczku węgla do tlenków siarki i siarkowodoru

Procesy katalityczne^{34,79,80} stosowane do unieszkodliwiania zanieczyszczeń znajdujących się w przemysłowych gazach odlotowych charakteryzują się tym, że niepożądane zanieczyszczenia gazowe są przetwarzane na związki nieszkodliwe (CO_2 , H_2O itp.), względnie mniej szkodliwe, które można łatwiej usunąć niż związki występujące pierwotnie. W pierwszym przypadku cały proces oczyszczania składa się tylko z przemiany katalitycznej, natomiast w drugim do osiągnięcia pożądanej efektywności oczyszczania gazów odlotowych potrzebne są dodatkowe etapy, np. absorpcja lub adsorpcja. Do najistotniejszych procesów katalitycznego oczyszczania gazów odlotowych należą zachodzące w obecności katalizatorów procesy utleniania lub redukcji niepożądanych substancji organicznych, m.in. dwusiarczku węgla, tlenosiarczku węgla, merkaptanów. Oczyszczany z wyżej wymienionych zanieczyszczeń gaz za pomocą katalizy nie powinien zawierać siarkowodoru, który powoduje zatrucie katalizatora zmniejszając jego aktywność. Zastosowanie odpowiednich katalizatorów umożliwia utlenienie CS_2 do tlenków siarki w temperaturach ok. 523 K i w niższych. Uzyskane tlenki siarki usuwa się z gazu za pomocą roztworów wodnych, przerabiając je następnie na siarczany i siarkę elementarną. Najkorzystniejszym katalizatorem okazał się pod-

siarczek niklu zastosowany przez firmę Nort Thames Gas Board na skalę przemysłową. Regenerację katalizatora przeprowadzano przez wypalanie gazem zawierającym regulowaną ilość tlenu.

W metodzie żelazowo-sodowej proces oczyszczania gazów polega na utlenieniu siarki ze związków organicznych do tlenków siarki. Proces ten przebiega w podwyższonej temperaturze w obecności katalizatora składającego się z uwodnionego tlenku żelazowego i węglanu sodowego. Tlenki siarki reagują z węglanem sodowym tworząc siarczan sodowy. Natomiast tlen potrzebny do utlenienia siarki ze związków organicznych dostarcza się z powietrzem dodawanym w niewielkiej ilości przed aparatem kontaktowym. Z opublikowanych danych wynika, że proces żelazowo-sodowy z powodzeniem stosowano do usuwania tlenosiarczku węgla, dwusiarczku węgla i merkaptanów z gazów do syntezy.

W obecności pewnych katalizatorów związki te ulegają również stosunkowo łatwo przemianie na siarkowodór na drodze ich uwodornienia i hydrolizy. Usuwanie związków organicznych siarki z gazu węglowego, głównie dwusiarczku węgla na drodze uwodornienia zastosowali na skalę przemysłową Carpenter i Evans. Katalizatorem w tym procesie był podsiarczek niklu o wzorze Ni_3S_2 . Prowadzili oni proces pod ciśnieniem atmosferycznym w temperaturze 693 K do 723 K. Oczyszczany gaz przed wprowadzeniem do aparatu kontaktowego był podgrzewany do temperatury procesu, zaś otrzymany siarkowodór usuwano w adsorberach wypełnionych tlenkiem żelaza. Regenerację katalizatora przeprowadzano przedmuchując aparat kontaktowy powietrzem. Sprawność usuwania związków organicznych siarki z gazu wynosiła ok. 80%. W zmodyfikowanej metodzie stosowanej do usuwania niewielkich ilości związków organicznych siarki z gazu węglowego wykorzystywano

wióry niklowe jako katalizator, uzyskując 90% przemiany dwusiarczku węgla w siarkowodór. Katalizator regenerowano okresowo, przedmuchując powietrzem.

Najszerzej stosowaną na skalę przemysłową metodą unieszkodliwiania dwusiarczku węgla i innych związków organicznych siarki jest metoda firmy Holmes, znana pod nazwą Holmes-Maxted. W procesie tym katalizatorem uwodornienia związków organicznych siarki jest tiomolibdenian, zazwyczaj miedzi, żelaza, cynku, kobaltu lub niklu. Proces prowadzi się pod ciśnieniem atmosferycznym w zakresie temperatur 578-653 K, przy czym optymalną temperaturą jest 618 K. Odpowiednią temperaturę reakcji osiąga się przez doprowadzenie ciepła do układu z zewnątrz lub wykorzystując ciepło reakcji przebiegającej w konwertorze, jeżeli gaz zawiera dostateczną ilość tlenu. Na sprawność procesu oczyszczania nie wpływa obecność pary wodnej /do 50% obj./ i amoniaku /do 16 g/m³/ w gazie oczyszczanym. Również siarkowodór do stężenia 4,5 g/m³ nie zmienia w zasadniczy sposób sprawności katalizatora. W metodzie tej uzyskuje się 90-95% przemiany dwusiarczku węgla w siarkowodór.

Mieszanina siarczku miedzi i tlenku chromu osadzona na węglu aktywnym pozwala na skuteczne usunięcie dwusiarczku węgla i tlenosiarczku węgla z gazu wodnego. Katalizator ten, opracowany przez British Gas Research Board, przyspiesza hydrolizę COŚ i CS₂. Zastosowanie tego katalizatora w temperaturze 523 K pozwala usunąć 98% związków organicznych siarki z gazu wodnego. Jego aktywność nie zmniejsza się w obecności stosunkowo dużych ilości siarkowodoru w gazie oczyszczanym /5,7 g/m³/, natomiast wyraźnie wzrasta wskutek dodania pary wodnej. Do usuwania tlenosiarczku i dwusiarczku węgla z gazów do

syntezy zawierających duże ilości tlenku węgla stosuje się katalizator sporządzony z tlenków chromu i glinu. Katalizator przyspiesza w sposób selektywny hydrolizę związków siarki nie działając prawie na tlenek węgla, przy czym obecność siarkowodoru w gazie oczyszczanym nie wpływa na przebieg procesu. CS_2 i COS ulegają prawie zupełnej przemianie na H_2S w zakresie temperatur od 588 do 698 K pod zwiększonym ciśnieniem. Zastosowanie katalizatora Huffa /tlenki miedzi, chromu i wanadu/ w procesie przemysłowej konwersji dwusiarczku węgla i merkaptanów na siarkowódor, pozwala na równoczesne usuwanie w jednym stopniu siarkowodoru zawartego w gazie i otrzymanego w procesie.

Procesy katalityczne przebiegają całkowicie, o ile dotrzymane zostają dwa zasadnicze parametry pracy złożeń: temperatura reakcji i obciążenie katalizatora. Urządzenia służące do prowadzenia procesów katalitycznego utleniania i redukcji zanieczyszczeń gazowych powinny dodatkowo odznaczać się małymi oporami hydraulicznymi, możliwością przepuszczania przez nie dużych ilości gazów, dużą odpornością na działanie ciepła i na zmiany temperatury.

4.2.4. Ocena możliwości zastosowania wymienionych metod do oczyszczania gazów odlotowych powstających przy produkcji włókien sztucznych metodą wiskozową

Z przedstawionych danych dotyczących metod oczyszczania z dwusiarczku węgla gazu węglowego, gazu do syntezy oraz gazów odlotowych zakładów produkujących włókna sztuczne metodą wiskozową widać, że dwusiarczek węgla ze względu na swoje specyficzne własności fizykochemiczne nie zawsze może być usunięty zwykłymi metodami stosowanymi do oczyszczania silnie kwaśnych zanieczysz-

czeń gazowych, takich jak np. dwutlenek siarki, tlenki azotu i inne. Wykorzystanie zaś znanych metod oraz opracowanie skutecznych a jednocześnie tanich sposobów usuwania dwusiarczku węgla z gazów odlotowych zakładów włókien wiskozowych napotyka na dodatkowe trudności, głównie wobec niewielkich stężeń siarkowodoru i dwusiarczku węgla oraz znacznych objętości gazów, które należy oczyszczać.

Z omawianych metod absorpcyjnych na uwagę zasługuje metoda przedstawiona przez Gouvernala⁶⁹, w której autor stosował do absorpcji dwusiarczku węgla roztwór morfoliny, uzyskując usunięcie CS_2 z gazów oczyszczanych w postaci stałego produktu reakcji.

Zastosowanie metod absorpcji CS_2 w oleju do oczyszczania gazów odlotowych napotyka na ograniczenia związane ze stratami oleju w czasie trwania procesu wskutek porywania, z porywaniem wody w czasie regeneracji oleju parą wodną, z tworzeniem się emulsji wodno-olejowej, z korozją aparatury, a przede wszystkim z niskimi stężeniami CS_2 w gazach odlotowych zakładów włókien wiskozowych. Natomiast stosowanie zawiesiny zeolitu w oleju krezotowym do unieszkodliwiania CS_2 w tych zakładach eliminuje głównie zbyt dużą ilość etapów pośrednich procesu, które ograniczają przepustowość instalacji.

Jedyną skuteczną metodą usuwania CS_2 z gazów odlotowych zakładów włókien wiskozowych jest adsorpcja na węglu aktywnym. Z opublikowanych danych wynika, że ekonomiczne oczyszczanie ga-

zów odlotowych można przeprowadzić dla stężeń dwusiarczku węgla w gazie nie mniejszych niż 5 g/m^3 . Zastosowanie instalacji z nieruchomym złożem węgla aktywnego do oczyszczania gazów odlotowych jest ograniczone małą prędkością przepływu gazu, oporami hydraulicznymi oraz zdolnością adsorpcyjną węgla. Do chwili obecnej usunięcie siarki z węgla pozostaje bardzo pracochłonnym procesem. Zwiększenie prędkości przepływu gazu w instalacji z ruchomym złożem węgla aktywnego nie rozwiązało istniejącego problemu ze względu na trudności eksploatacyjne, mechaniczne ścieranie węgla, korozję aparatury i niebezpieczeństwo wybuchu.

W obecnym stanie techniki szanse na rozwiązanie tego problemu mogą mieć metody konwersji katalitycznej CS_2 do tlenków siarki i siarkowodoru. Wymagane są jednak dodatkowe etapy oczyszczania, jak adsorpcja lub absorpcja. Istotnym ograniczeniem jest obecność w oczyszczanym gazie H_2S , który powoduje zatrucie katalizatora oraz wysokie temperatury prowadzenia procesu /500 - 700 K/, które wymagają doprowadzenia do układu dużych ilości ciepła z zewnątrz. Natomiast konwertory powinny cechować się możliwością przepuszczania dużych ilości gazów odlotowych, małymi oporami hydraulicznymi oraz odpornością na działanie ciepła i na zmiany temperatury.

4.3. Metody kombinowane oczyszczania gazów odlotowych z H_2S i CS_2

W czasach obecnych w zakładach produkujących włókna sztuczne metodą wiskozową najbardziej rozpowszechnionymi metodami do oczyszczania gazów odlotowych z siarkowodoru i z dwusiarczku węgla są metody ich oddzielnego usuwania w układzie dwustopniowego oczyszczania z wykorzystaniem metod kombinowanych, np. absorpcji i adsorpcji, adsorpcji i katalitycznego utleniania itp.

Przykładem praktycznego stosowania kombinowanej metody oczyszczania gazów odlotowych jest metoda unieszkodliwiania siarkowodoru i dwusiarczku węgla emitowanych przez zakłady włókien wiskozowych firmy Courtlands w Anglii. Konieczność stosowania dwustopniowego oczyszczania wynika z różnych własności fizykochemicznych obu wyżej wymienionych zanieczyszczeń gazowych, co warunkuje zdolności sorpcyjne substancji, które je pochłaniają, a z tym wiąże się fakt, że w przypadku użycia np. tylko węgla aktywnego jako pochłaniacza adsorbowany byłby związek o wyższej temperaturze wrzenia. W związku z powyższym w pierwszym stopniu oczyszczania stosuje się wymywanie siarkowodoru za pomocą alkalicznego roztworu siarczanu żelaza i dopiero uwolnione w ten sposób od siarkowodoru gazy wprowadza się do urządzeń adsorpcyjnych wypełnionych węglem aktywnym, gdzie następuje aktywne pochłanianie dwusiarczku węgla.

W Związku Radzieckim do niedawna w pierwszym stopniu oczyszczania gazów odlotowych zakładów włókien wiskozowych usuwano siarkowodor metodą żelazowo-sodową, która obecnie została całkowicie wyparta przez metodę sodowo-hydrochinonową, opisaną w rozdziale 4.1. Oczyszczone z siarkowodoru gazy podaje się następnie na drugi stopień oczyszczania, gdzie dwusiarczek węgla zostaje zaadsorbowany na węglu aktywnym.

Złożoność dwustopniowego oczyszczania z siarkowodoru i z dwusiarczku węgla gazów odlotowych zakładów włókien wiskozowych zmusza wielu autorów do poszukiwania nowych rozwiązań procesów technologii oczyszczania. Zachodnioniemiecka firma Lurgi przedstawiła metodę Sulfosorbon⁷⁶. Istota metody polega na równoczesnym usuwaniu siarkowodoru i dwusiarczku węgla z gazów odlotowych w jednym aparacie z nieruchomym złożem węgla aktywnego marki

Sulfosorbon i Supersorbon. Do adsorpcji siarkowodoru wykorzystuje się pierwsze złożo węgla aktywnego marki Sulfosorbon, które jest poddawane przez kilka cykli adsorpcja - desorpcja, specjalnemu działaniu roztworem, zawierającym katalizator. Natomiast drugie złożo węgla aktywnego marki Supersorbon służy do adsorpcji dwusiarczku węgla. W wyniku tak prowadzonego procesu uzyskano zwiększenie pojemności sorpcyjnej węgla aktywnego względem siarkowodoru oraz utlenienie siarkowodoru do siarki elementarnej. W przedstawionej metodzie regenerację węgla aktywnego prowadzono na drodze ekstrakcji ciekłym dwusiarczkiem węgla, po czym w celu reaktywacji węgla przepuszczano przegrzaną parę wodną. Na podstawie przeprowadzonych badań nad sorpcją siarkowodoru i dwusiarczku węgla na węglach aktywnych autorzy⁸¹ stwierdzają, że nagromadzenie siarki i kwasu siarkowego na węglach aktywnych wskutek blokowania porów węgla znacznie zmniejsza jego pojemność sorpcyjną względem dwusiarczku węgla i jego aktywność katalityczną względem siarkowodoru, przy czym kwas siarkowy bardziej pogarsza własności sorpcyjne węgla niż siarka lub siarczany. Prowadzi to do konieczności wstępnego oczyszczania gazów z siarkowodoru, co znacznie komplikuje i podraża proces oczyszczania gazów odlotowych.

Storp⁸² opatentował metodę usuwania siarkowodoru i dwusiarczku węgla z gazów odlotowych zakładów włókien wiskozowych na drodze katalitycznego utleniania siarki i adsorpcji dwusiarczku węgla na węglu aktywnym. Proces ten prowadzono w jednym urządzeniu na dwóch oddzielnych warstwach węgla aktywnego. Oczyszczane gazy wprowadzano od dołu urządzenia na dolną warstwę węgla aktywnego o zawartości jodu od 0,25 do 1,5% i średnicy porów 6 do 8 Å. Na warstwie tej zachodzi katalityczne utlenianie siarkowo-

doru /w obecności tlenu znajdującego się w gazie/ do siarki elementarnej. Oczyszczone z siarkowodoru gazy przechodzą do górnej części urządzenia, gdzie na hydrofobowej warstwie węgla aktywnego o średnicy porów 4 do 6 Å, zachodzi adsorpcja dwusiarczku węgla, skąd gazy pozbawione zanieczyszczeń wydalone są do atmosfery. Obie warstwy węgla aktywnego regeneruje się oddzielnie ze względu na konieczność częstszej regeneracji górnej warstwy węgla, ponieważ pojemność dolnej warstwy węgla aktywnego impregnowanego jodem jest dla siarki większa niż górnej warstwy węgla aktywnego dla dwusiarczku węgla. Wobec powyższego częstotliwość regeneracji górnej warstwy węgla jest wielokrotnością regeneracji dolnej warstwy węgla w zależności od stosunku H_2S do CS_2 w gazach odlotowych. Autor patentu przeprowadzał desorpcję górnej warstwy węgla używając pary wodnej, zaś wymywanie siarki z dolnej warstwy węgla realizował na drodze ekstrakcji ciekłym dwusiarczkiem węgla. Następnie obie warstwy węgla aktywnego poddawano regeneracji parą wodną w celu ich reaktywacji, natomiast suszenie i chłodzenie prowadzono świeżym powietrzem doprowadzanym do układu z zewnątrz.

Zastosowanie ozonu do unieszkodliwiania H_2S i CS_2 w gazach odlotowych emitowanych przy produkcji włókien sztucznych wykorzystał Kostrikov⁸³. Przed wprowadzeniem gazów odlotowych, zawierających $(3-4) \cdot 10^{-4}$ kg H_2S/m^3 i $(5-6) \cdot 10^{-4}$ kg CS_2/m^3 , na adsorber z węglem aktywnym AR-3 autor dozował do nich ozon w stosunku 1 mol ozonu na każde 2 mole siarkowodoru. Prędkość liniowa przepuszczanego gazu w temperaturze 310 K przez warstwę węgla aktywnego o wysokości 0,2 m wynosiła 0,2 - 0,25 m/s. W tych warunkach siarkowodor utleniał się do siarki elementarnej a dwusiarczek węgla adsorbował się na węglu. Po nasyceniu węgla aktywnego

dwusiarczkiem węgla w temperaturze 393 - 403 K prowadzono regenerację węgla parą wodną, zaś wymywanie siarki z węgla realizowano na drodze ekstrakcji trójchloroetylenem. Po odparowaniu rozpuszczalnika siarka nadawała się do sprzedaży. Metoda ta w podanych parametrach prowadzenia procesu prowadzi do 100% oczyszczania gazów odlotowych z siarkowodoru i z dwusiarczku węgla. O możliwości jej zastosowania zadecyduje cena ozonu. Zasadniczym ograniczeniem przemysłowego zastosowania metody do oczyszczania gazów odlotowych zakładów włókien wiskozowych jest stosunkowo mała prędkość przepływu gazów wobec znacznych ilości emitowanych gazów z tego typu zakładów.

Próby prowadzone nad adsorpcją siarkowodoru i dwusiarczku węgla na węglu aktywnym w jednym aparacie wykazały, że nasycanie węgla roztworami tlenków i alkaliów jest utrudnione i nie daje spodziewanych efektów⁸⁴.

Na podstawie przeprowadzonych badań Kostrikov⁸⁵ proponuje prowadzenie procesu oczyszczania z siarkowodoru i z dwusiarczku węgla gazów odlotowych zakładów włókien wiskozowych na węglu aktywnym AR-3 lub ART w obecności niewielkiej ilości amoniaku dodawanego do oczyszczanego gazu. Doświadczenia prowadzono w adsorberze półkowym, w którym na 4 półkach znajdowała się warstwa węgla o grubości po 0,2 m każda, a na piątej półce 0,4 m, przy następujących parametrach:

Natężenie przepływu gazu przez adsorber	- $5,5 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3/\text{s}$
Prędkość liniowa gazu w adsorberze	- 0,3 m/s
Czas kontaktu gazu z węglem	- 4 s
Ciężar węgla w adsorberze	- 150 kg
Grahulacja węgla	- $(3-5) \cdot 10^{-3} \text{ m}$
Opór całkowity w adsorberze	- $1,2 \cdot 10^4 \text{ N/m}^2$

Wysokość adsorbera	- 2,0 m
Średnica adsorbera	- 0,5 m
Stężenie H_2S w oczyszczanym gazie	- $(3-4) \cdot 10^{-4} \text{ kg/m}^3$
Stężenie CS_2 w oczyszczanym gazie	- $(8-10) \cdot 10^{-4} \text{ kg/m}^3$
Stężenie NH_3 w oczyszczanym gazie	- $(3-4) \cdot 10^{-5} \text{ kg/m}^3$
Wilgotność oczyszczanego gazu	- 50-60 %
Temperatura oczyszczanego gazu	- 310 K

Po nasyceniu węgla aktywnego przerywano adsorpcję i regenerowano adsorbent parą wodną w temperaturze 383-403 K. Po desorpcji dwusiarczku węgla węgiel przedmuchiwano gorącym powietrzem /363-373 K/ i chłodzono do temperatury 308-315 K. Po nagromadzeniu się na adsorbencie ok. 20% siarki przeprowadzano jej usuwanie na drodze ekstrakcji tróchloroetylenem. W miarę jak na węglu osadzała się siarka w wyniku utleniania siarkowodoru spadała jego zdolność adsorpcyjna w stosunku do dwusiarczku węgla. Przy zawartości siarki na węglu równej 10% spadała adsorpcja CS_2 o 2,3 - 4%, a przy zawartości siarki większej od 10% - obniżała się aż o 50%. Czas pracy adsorbera przy podanych parametrach prowadzenia procesu wynosił 30 godzin. Autor stwierdza, że przy oczyszczaniu gazów odlotowych z siarkowodoru i dwusiarczku węgla na węglu aktywnym w obecności niewielkich ilości amoniaku zachodzi reakcja katalitycznego utleniania siarkowodoru z wydzielaniem się siarki elementarnej oraz adsorpcja dwusiarczku węgla na węglu aktywnym. Przeprowadzone przez Kostrikova badania porównawcze nad sorpcją H_2S i CS_2 na węglu aktywnym w identycznych warunkach lecz bez dodawania amoniaku do oczyszczanego gazu wykazują, że dodatek amoniaku do oczyszczanego gazu powoduje dwukrotny wzrost pojemności sorpcyjnej węgla aktywnego.

Spichal⁸⁶ opisuje dwustopniowy proces usuwania siarkowodoru

i związków organicznych siarki, jak tlenosiarczku węgla i dwusiarczku węgla. Węgiel aktywny otrzymany z półkoksu sporządzonego z węgla brunatnego, służy do usuwania siarkowodoru w pierwszym stopniu procesu, natomiast w drugim do usuwania związków organicznych siarki używa się węgla aktywnego, otrzymanego z antracytu. Autor zaznacza, że sprawne działanie instalacji oczyszczającej związki organiczne siarki można uzyskać po zupełnym usunięciu^z gazu siarkowodoru i węglowodorów. Spichal twierdzi, że dodając do gazu nasyconego parą wodną amoniak i tlen w ilościach przekraczających trochę stosunki stechiometryczne, można uzyskać ilościową przemianę tlenosiarczku węgla na siarczan amonowy i tiomocznik, dwusiarczku węgla w siarczan amonowy i tiosiarczan amonowy. Proces prowadzi się w zakresie 300-310 K. Węgiel aktywny może zaadsorbować siarkę ze związków organicznych w ilości 10% swojego ciężaru. Regenerację prowadzi się parą przegrzaną w temperaturze 673 K pod ciśnieniem $5 \cdot 10^4 \text{ N/m}^2$.

Mechanizm reakcji przedstawiony przez Spichala jest dość wątpliwy, ponieważ powstawanie tiomocznika z tlenosiarczku węgla i amoniaku oraz innych związków jest bardzo mało prawdopodobne, jeżeli wziąć pod uwagę małe prężności cząstkowe reagentów i niskie temperatury prowadzenia procesu. Bardziej słuszną wydaje się adsorpcja związków organicznych siarki na węglu aktywnym. Wskazuje na to konieczność stosowania pary przegrzanej w procesie regeneracji węgla.

Appleby-Frodingham Steel Company⁸⁷ do oczyszczania gazu koksowniczego z siarkowodoru i związków organicznych siarki zastosowała tlenek żelazowy, pracujący jako adsorbent w ciągłym układzie fluidyzacyjnym. Proces prowadzono w temperaturze około 613 K. Dziennie oczyszczano w instalacji 71 tys. m^3 gazu zawierającego

13,7 g $\text{H}_2\text{S}/\text{m}^3$ i 0,46 g siarki w związkach organicznych/ m^3 ze skutecznością oczyszczania 80% dla instalacji jednostopniowej i 98% dla instalacji dwustopniowej. Tlenek żelazowy zawierający ok. 10% wagowych siarki w postaci siarczku żelaza poddaje się regeneracji przez wypalanie w strumieniu powietrza w temperaturze 873-1073 K, po czym zawraca się go do układu adsorpcyjnego.

Tetzner⁸⁸ opracował metodę oczyszczania przemysłowych gazów odlotowych z dwutlenku siarki, merkaptanów, tlenosiarczku i dwusiarczku węgla w temperaturze 273-373 K pod ciśnieniem normalnym lub wyższym na drodze katalitycznego utleniania do siarki elementarnej. Metoda ta polega na absorpcji związków siarki w wodnym roztworze organicznych przenośników tlenu, np. w kwasie dwuetylenotrójaminopięciooctowym, w kwasie betahydrometyloimino-dwuoctowym, na metalach tworzących z organicznymi przenośnikami tlenu kompleksy, jak np. żelazo, miedź. Proces ten prowadzi się w przeciwpływowych kolumnach absorpcyjnych wypełnionych wiórami metali. W zależności od stężenia związków siarki w oczyszczanym gazie czas kontaktu gazu z roztworem absorpcyjnym wynosi od 0,5 do 30 sec. Autor proponuje stosować stężenia organicznych nośników tlenu w roztworze absorpcyjnym w szerokim zakresie stężeń od 0,01 do 50%. Skuteczność odsiarczania gazu nie zależy od pH roztworu absorpcyjnego. Tlen potrzebny do utleniania związków siarki w ilości 0,5% obj. dodaje się do oczyszczanego gazu przed wprowadzeniem do kolumny absorpcyjnej. Oddzielenie siarki elementarnej z roztworu absorpcyjnego przeprowadza się na drodze redukcji chemicznej lub elektrolitycznej, co pozwala na zregenerowanie roztworu absorpcyjnego.

Z procesów katalitycznego utleniania na uwagę zasługuje metoda opracowana przez Zaka^{89,90}, która polega na spalaniu siarkowodoru i dwusiarczku węgla do dwutlenku siarki w paleniskach.

kach kotłów elektrociepłowni lub kotłowni lokalnych. Metoda ta pozwala na obniżenie zawartości siarkowodoru i dwusiarczku węgla do norm dopuszczalnych w powietrzu atmosferycznym w okolicy zakładów produkujących włókna sztuczne metodą wiskozową przy minimalnym zużyciu dodatkowej energii, ponieważ najwyższe dopuszczalne stężenia SO_2 są około 16 razy wyższe niż odpowiednio najwyższe dopuszczalne stężenia dla H_2S i CS_2 . Gazy odlotowe z zakładów włókien wiskozowych, zawierające H_2S i CS_2 , podaje się ogrzewaniu do 353-363 K, po czym są transportowane rurociągiem do wentylatora lokalnej kotłowni, który przekazuje je /zamiast czystego powietrza/ do podgrzewacza powietrza, gdzie są podgrzewane do 623 K, a następnie skierowane do paleniska kotła o temperaturze 1273 K, skąd są wydalone z gazami kominowymi do atmosfery. Do podgrzewania podawanych gazów w podgrzewaczu powietrza wykorzystuje się ciepło gazów kominowych. Badania przeprowadzone przez autora wykazały, że zawartość SO_2 w gazach kominowych wychodzących z kotłowni lokalnych w czasie spalania gazów odlotowych, zawierających H_2S i CS_2 , zwiększa się do 10% i przy wysokich kominach /100-120 m/ nie stanowi zagrożenia dla otoczenia. Nagrzewanie tych gazów odlotowych do temperatury 353-363 K, t.j. do temperatury przewyższającej temperaturę punktu rosy pary wodnej i pary kwasu siarkowego, wyklucza korozję rurociągów i aparatury. Metoda ta może znaleźć zastosowanie szczególnie w tych zakładach włókien wiskozowych, w pobliżu których lub na terenie których rozlokowane są kotłownie lokalne. Istotną zaletą tej metody jest możliwość spalania gazów o niskich stężeniach H_2S i CS_2 i znacznych ilościach emitowanych przez te zakłady.

Autorzy²⁰ proponują wykorzystanie katalizatorów do utleniania siarkowodoru i dwusiarczku węgla do dwutlenku siarki w procesie oczyszczania gazów odlotowych zakładów włókien wiskozowych. Sposób ten polega na selektywnym katalitycznym dopalaniu siarkowodoru, dwusiarczku węgla i tlenosiarczku węgla, jeśli jest obecny, w temperaturze 673 K w dowolnym połączeniu tych związków. Wykorzystanie wysokoefektywnego katalizatora NIIOGAZ-2 pozwoliło autorom na prowadzenie procesu dopalania, przy natężeniu przepływu oczyszczanych gazów do 50 tys. m³/h, ze skutecznością oczyszczania 100% praktycznie bez tworzenia się dwutlenku siarki. Autorzy stwierdzają, że zastosowanie metody katalitycznego dopalania pozwoli znacznie obniżyć koszty procesu oczyszczania przemysłowych gazów odlotowych.

Analizując stosowane techniki równoczesnego usuwania siarkowodoru i dwusiarczku węgla z gazów odlotowych zakładów włókien wiskozowych, a mianowicie metodę adsorpcyjną, spalanie w piecach kotłowni, dopalanie katalityczne do dwutlenku siarki oraz oczyszczanie gazów w obiegu zamkniętym z otrzymaniem kwasu siarkowego Zak⁹⁰ stwierdza, że najbardziej ekonomiczną metodą, uwzględniając wskaźniki inwestycyjne i eksploatacyjne, jest całkowite lub częściowe spalanie gazów odlotowych /bez konieczności wstępnego oczyszczania/ w piecach kotłowni lokalnych.

4.4. Ekonomia procesów oczyszczania gazów odlotowych z siarkowodoru i dwusiarczku węgla

W ostatnich latach w procesach oczyszczania przemysłowych gazów odlotowych z zanieczyszczeń gazowych widoczny jest znaczny postęp zmierzający w dwu zasadniczych kierunkach, t.j. poszukiwania nowych, bardziej skutecznych metod oraz modyfikacji

metod znanych.

Należy przy tym zauważyć, że z reguły najnowsze a zarazem najbardziej skuteczne rozwiązania są zarazem rozwiązaniami wymagającymi najniższych kosztów inwestycyjnych i eksploatacyjnych.

Z punktu widzenia możliwości zastosowania omawianych w rozdziale 4 metod do usuwania siarkowodoru i dwusiarczku węgla z gazów odlotowych zakładów produkujących włókna sztuczne metodą wiskozową zachodzi konieczność rozpatrzenia szeregu czynników decydujących o efektywności poszczególnych rozwiązań koncepcyjnych.

Konieczne jest więc dokładne przeanalizowanie technologii produkcji, ze szczególnym uwzględnieniem ilości emitowanych gazów oraz ilości i rodzajów powstających zanieczyszczeń. Znajomość bowiem pełnej charakterystyki emitowanych zanieczyszczeń pozwala prawidłowo połączyć w jedną całość stosowane różne metody oczyszczania, przy jednoczesnym zapewnieniu optymalnych warunków oczyszczania, co niewątpliwie przyczynia się do zmniejszenia ponoszonych kosztów inwestycyjnych i eksploatacyjnych instalacji.

Z przedstawionego materiału literaturowego widać, że poszczególne metody unieszkodliwiania siarkowodoru i dwusiarczku węgla z gazów odlotowych nie zawsze mogą być z powodzeniem wykorzystane do oczyszczania gazów odlotowych zakładów produkujących włókna sztuczne metodą wiskozową. Większość z omawianych metod stawia jako warunek opłacalności prowadzenia procesu oczyszczania gazów duże stężenia dwusiarczku węgla /powyżej 5 g/m^3 / w emitowanych gazach. Natomiast w warunkach naszego przemysłu włókien sztucznych stężenia te wahają się w granicach

0,05 do 0,6 g/m³. Obecność siarkowodoru w gazach odlotowych determinuje w metodach tradycyjnych stosowanie dwustopniowego procesu usuwania siarkowodoru i dwusiarczku węgla. Istotnym ograniczeniem zastosowania instalacji oczyszczających, pracujących zgodnie z omówionymi technologiami, do usuwania siarkowodoru i dwusiarczku węgla z gazów odlotowych zakładów włókien wiskozowych jest znaczna ilość emitowanych gazów z tego typu zakładów, co pociąga za sobą wzrost kosztów eksploatacyjnych. Znaczne zużycie energii na ogrzanie gazów odlotowych do temperatury 493 K i wyższej obserwuje się w procesie katalitycznego utleniania dwusiarczku węgla do dwutlenku siarki.

Potęgujące się zanieczyszczenie atmosfery w okolicach zakładów włókien wiskozowych zmusza więc do sięgnięcia po nowe techniki oczyszczania gazów odlotowych.

Do takich nowych technik opartych na stosowaniu materiałów polimerycznych zalicza się stosowanie sorpcji w procesie unieszkodliwiania i utylizacji odlotowych gazów przemysłowych. W ostatnim dziesięcioleciu ukazało się kilkanaście publikacji, w których przedstawiono wyniki wstępnych badań laboratoryjnych nad sorpcją gazów kwaśnych na anionitach. Zastosowanie wymieniaczy jonowych do wychwytywania lotnych substancji toksycznych pozwala nie tylko na redukcję ich zawartości w przemysłowych gazach odlotowych, ale również na zawrócenie przeważnie cennych surowców do produkcji lub wykorzystanie ich do innych celów. Pozytywne wyniki uzyskane w naszym Instytucie^{91,92} w czasie sprawdzania możliwości wykorzystania właściwości sorpcyjnych anionitów do usuwania dwutlenku siarki, fluorowodoru i tlenków azotu z gazów odlotowych pozwalają przypuszczać, że również siarkowódór i dwusiarczki węgla będą skutecznie usuwane na anionitach.

Technologia ta, wykorzystująca materiały polimeryczne do unieszkodliwiania odlotowych gazów przemysłowych, oznacza się prostotą procesu, wysoką skutecznością i możliwością utylizacji produktów sorpcji. Również efekty ekonomiczne są przeważnie konkurencyjne w stosunku do rozwiązań tradycyjnych oczyszczania odlotowych gazów przemysłowych.

5. Zastosowanie jonitów do usuwania kwaśnych zanieczyszczeń gazowych z odlotowych gazów przemysłowych

5.1. Uwagi ogólne

Z licznych metod zmierzających do usuwania kwaśnych zanieczyszczeń gazowych z odlotowych gazów przemysłowych największe znaczenie mają metody sorpcyjne, wśród których coraz częściej proponuje się niezależnie od stosowania tradycyjnych sorbentów wykorzystanie wymienniaczy jonowych.

Wymienniczem jonowym /jonitem/ nazywamy wielkodrobinowy, nierozpuszczalny związek chemiczny o charakterze polielektrolitu /kwasu lub zasady/ zdolny do wymiany jonów⁹³. Ze względu na rodzaj wymienianych jonów dzielimy jonity na kationity i anionity.

Jonity charakteryzują się obecnością grup funkcyjnych, którymi są zazwyczaj:

a/ dla kationitów:

$/-SO_3^-/H^+$ - sulfonowe, $/-O^-/H^+$ - fenolowe,
 $/-COO^-/H^+$ - karboksylowe, $/-S^-/H^+$ - tiofenolowe.

b/ dla anionitów:

$/-NH_3^+/OH^-$ - aminy I-rzędowe, $/\equiv NH^+/OH^-$ - aminy III-rzędowe
 $/=NH_2^+/OH^-$ - aminy II-rzędowe, $/\equiv N^+/OH^-$ - IV-rzędowe grupy amoniowe

Ze względu na rodzaj tych grup rozróżniamy:

- a/ kationity słabo- i silnie kwaśne,
- b/ anionity słabo-, średnio- i silnie zasadowe.

Ilość jonów, która może być pochłonięta przez jednostkę masy lub objętości jonitu, nazywamy zdolnością wymienną. Wielkość ta wyrażona w valach /gramorównoważnikach/ na 1 kg lub na $1m^3$ jonitu jest miarą ilości grup funkcyjnych w jonicie.

Jonity wykazują nie tylko zdolność wymiany jonów, ale posiadają również własności sorpcyjne, ponieważ mają dobrze rozwiniętą powierzchnię czynną, zarówno zewnętrzną, jak i wewnętrzną. Szczególnie powierzchnia wewnętrzna jonitu, której rozwinięcie zależy od porowatości, t.j. usieciowania struktury jonitu, wywiera decydujący wpływ na proces sorpcji⁹⁴.

Stosunkowo niewielkie zróżnicowanie własności produkowanych jonitów oraz brak jonitów o rozwiniętej powierzchni czynnej ograniczały do niedawna stosowanie jonitów wyłącznie w gospodarce wodno-ściekowej do zmiękczenia i odmineralizowania wody oraz do oczyszczania ścieków przemysłowych. Dopiero rozwój prac nad syntezą jonitów o rozwiniętej powierzchni czynnej pozwolił na rozszerzenie tradycyjnego ich zastosowania do sorpcji gazów.

5.2. Selektowność wymiany anionowej

Pomiar selektywności anionitów jest dość szybką oceną ich przydatności w procesach technologicznych, a równocześnie metodą fizykochemiczną opartą na zasadach termodynamiki, pozwalającą na wyciągnięcie prawidłowych wniosków. Do lat 60-tych możliwość sterowania selektywnością wymiany jonowej ograniczona była do zmiany stopnia usieciowania jonitu i rodzaju grupy jonowymiennej.

Możliwości zmian wzrosły ogromnie z chwilą opublikowania prac na temat syntezy kopolimerów typu "intermesh"⁹⁵, a szczególnie kopolimerów o strukturze makroporowatej typu "sol" i "nonsol"⁹⁶⁻⁹⁹. Na temat równowagi wymiany anionowej dla anionitów o strukturze makroporowatej ukazało się do chwili obecnej bardzo niewiele prac, przy czym tylko jedna uwzględnia szerszy wachlarz struktur badanych jonitów i grup jonowymiennych¹⁰⁰. Autorzy tej pracy zbadali równowagi jonowymienne w układach OH^-/Cl^- , $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$, $\text{SO}_3^-/\text{Cl}^-$ na jonitach o strukturze izoporowatej, makroporowatej typu sol, słabo makroporowatej typu nonsol i konwencjonalnej żelowej, przy czym aby określić wpływ zasadowości czwartorzędowej amoniowej grupy jonowymiennej, kopolimery te po chlorometylacji aminowano trójmetyloaminą, dwumetyloaminą i metyldwu-etanoloaminą. Najwyraźniejszy wpływ rodzaju grupy anionowymiennej zaobserwowano w układzie OH^-/Cl^- . Ustalono także, że współczynnik selektywności jest tym większy, im większa jest niejednorodność fazy jonitu.

5.2.1. Selektywność silnie zasadowych porowatych anionitów

Na podstawie badań selektywności anionitów w stosunku do określonych anionów Trochimczuk i Kolarz¹⁰¹ wyciągają wnioski odnośnie przydatności badanych anionitów do sorpcji gazów kwaśnych.

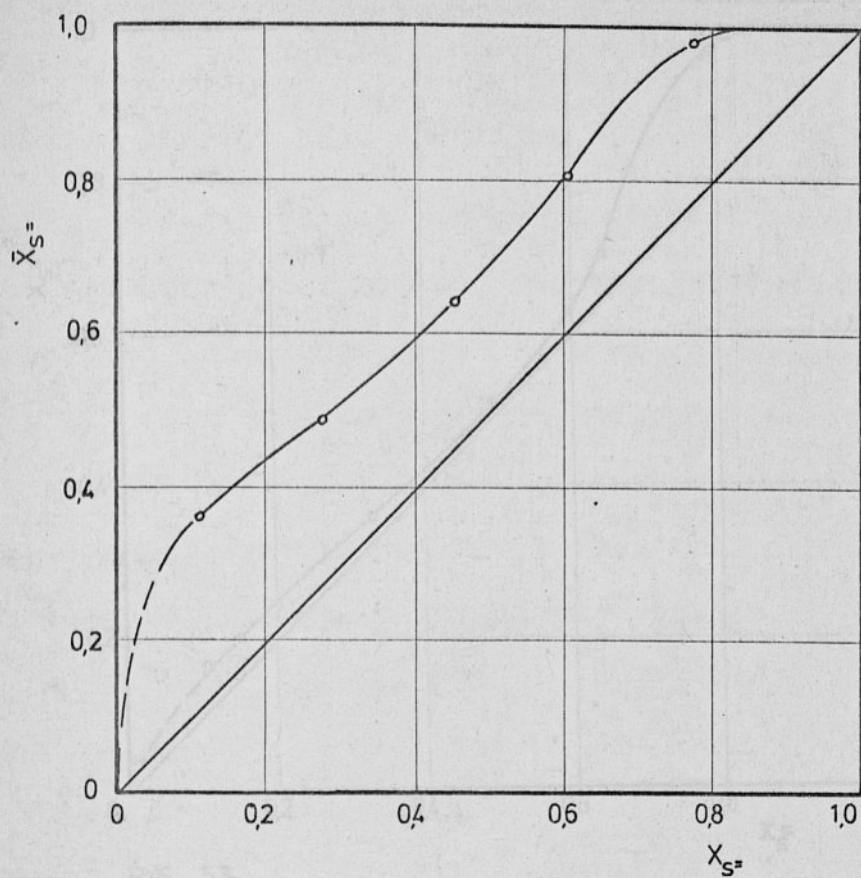
W ramach współpracy z Instytutem Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej autorzy wykonali syntezy makroporowatych silnie zasadowych i słabozasadowych anionitów o zwiększonym ziarnie $/1-4/ \cdot 10^{-3}$ m i wykonali pomiary selektywności anionitów. Do oznaczania selektywności autorzy używali

silnie zasadowe anionity SPM-13, SHM-14 i SNM-15 o średnicy ziarn $/0,3-0,6/ \cdot 10^{-3}$ m. Oznaczenia wykonano metodą statyczną na anionitach w formie Cl^- .

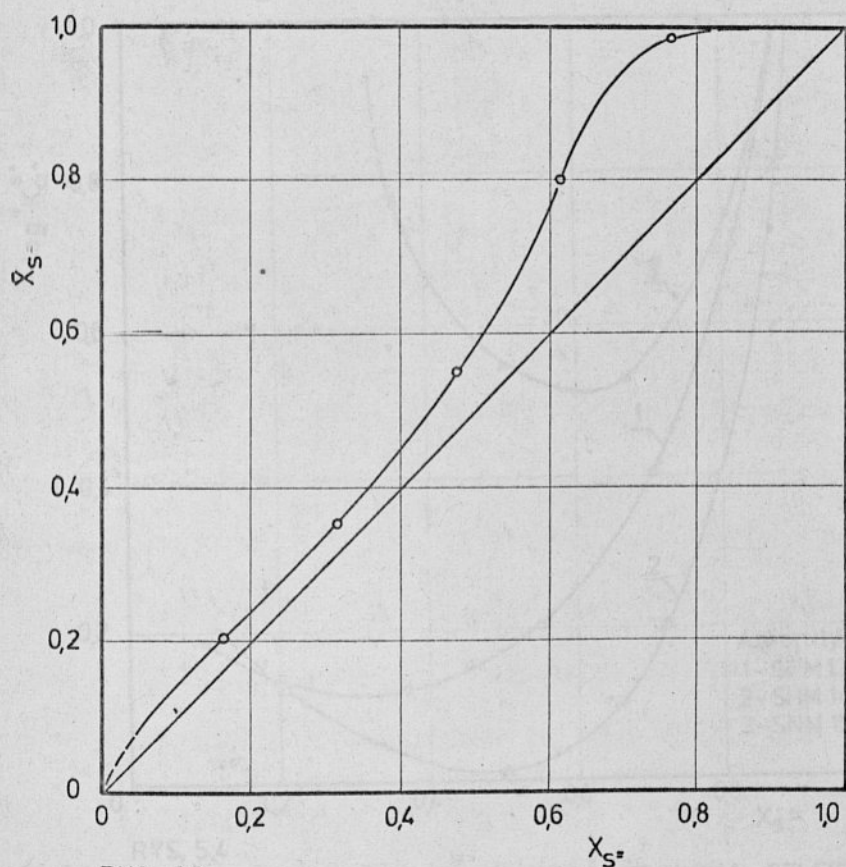
Przeprowadzone przez autorów oznaczenia selektywności silnie zasadowych anionitów o różnej strukturze porowatej w układzie $\text{NO}_2^-/\text{Cl}^-$, $\text{HSO}_3^-/\text{Cl}^-$, S^-/Cl^- , F^-/Cl^- i F^-/OH^- wykazały, że anionity są selektywne w stosunku do anionów NO_2^- , S^- i HSO_3^- , natomiast nie wykazują selektywności w stosunku do anionu F^- .

Izotermy wymiany anionów w układzie S^-/Cl^- na badanych anionitach zostały przedstawione na rysunkach 5.1 - 5.3, natomiast na rysunku 5.4 przedstawiono zależność racjonalnego współczynnika selektywności od ułamka równoważnikowego anionu S^- w fazie anionitu dla badanych anionitów. Z przedstawionych rysunków widać, że dla anionu S^- selektywność jest największa dla małych i dużych ułamków równoważnikowych tego jonu w fazie jonitu. Z trzech przebadanych anionitów SPM-13, SHM-14 i SNM-15 największą selektywność w stosunku do anionów NO_2^- , HSO_3^- i S^- wykazuje anionit SHM-14, charakteryzujący się największą zawartością mikroporów i najbardziej rozwiniętą powierzchnią właściwą.

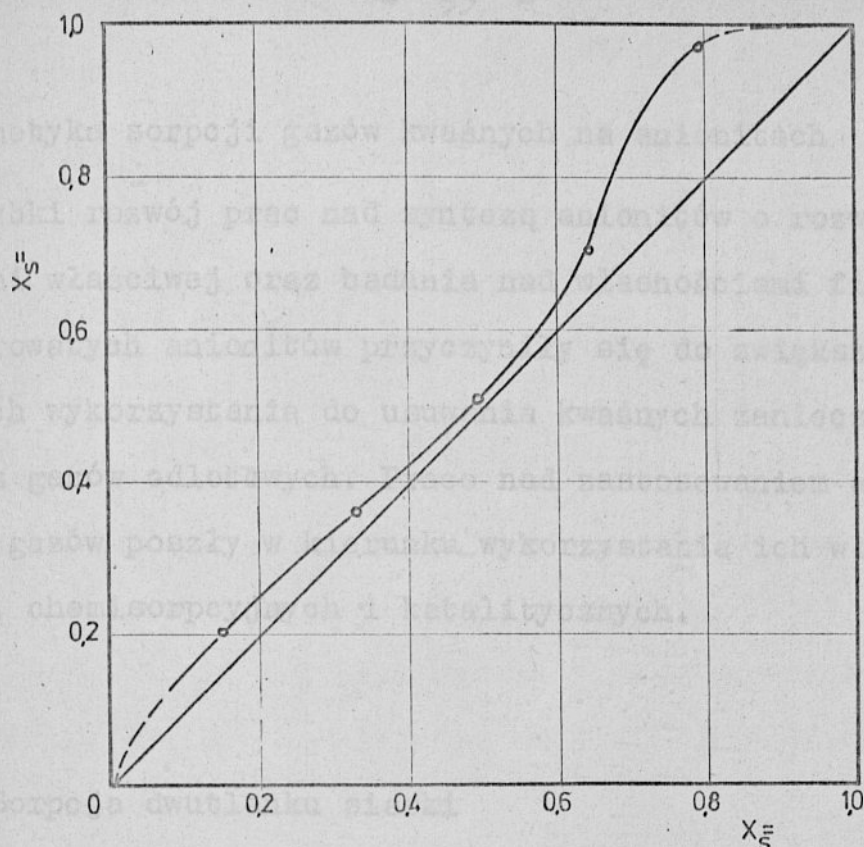
Na podstawie przeprowadzonych badań autorzy pracy¹⁰¹ stwierdzili, że pomiar selektywności jest reprezentatywny do sorpcji kwaśnych gazów na anionitach. Selektywność anionitów zależy od rodzaju anionów, struktury anionitu, a szczególnie od rozwinięcia powierzchni właściwej mikroporów tych anionitów oraz w mniejszym stopniu od rodzaju i stężenia grup jonowymiennych w anionicie.



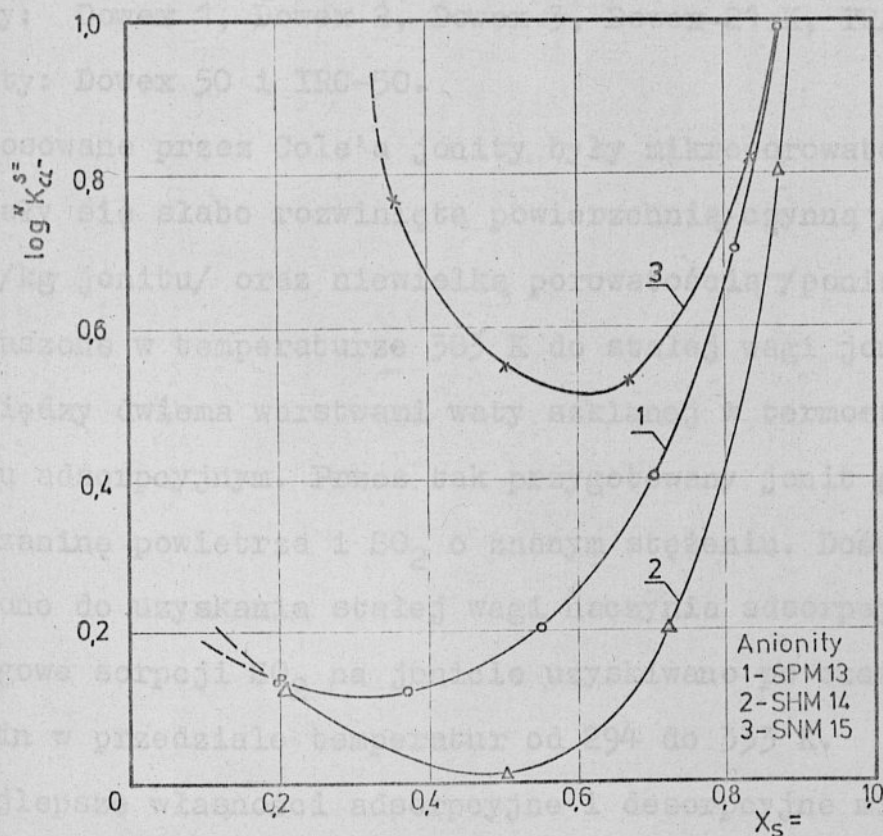
RYS 5.1
IZOTERMA WYMIANY ANIONÓW W UKŁADZIE S^{2-}/Cl^{-}
NA ANIONICIE SPM-13.



RYS 5.2
IZOTERMA WYMIANY ANIONÓW W UKŁADZIE S^{2-}/Cl^{-}
NA ANIONICIE SHM-14.



RYS. 53
IZOTERMA WYMIANY ANIONÓW W UKŁADZIE S^{2-}/Cl^{-}
NA ANIONICIE SNM-15.



RYS. 5.4
ZALEŻNOŚĆ RACJONALNEGO WSPÓŁCZYNNIKA SELEKTYW-
NOŚCI K_{Cl-S}^{r} OD UŁAMKA RÓWNOWAŻNIKOWEGO
ANIONU S^{2-} W FAZIE ANIONITU.

5.3. Kinetyka sorpcji gazów kwaśnych na anionitach

Szybki rozwój prac nad syntezą anionitów o rozwiniętej powierzchni właściwej oraz badania nad własnościami fizykochemicznymi porowatych anionitów przyczyniły się do zwiększenia możliwości ich wykorzystania do usuwania kwaśnych zanieczyszczeń gazowych z gazów odlotowych. Prace nad zastosowaniem anionitów do sorpcji gazów poszły w kierunku wykorzystania ich własności sorpcyjnych, chemisorpcyjnych i katalitycznych.

5.3.1. Sorpcja dwutlenku siarki

W celu sprawdzenia własności adsorpcyjnych jonitów Cole¹⁰² prowadził doświadczenia nad sorpcją dwutlenku siarki na suchych jonitach, wykorzystując do badań:

anionity: Dowex 1, Dowex 2, Dowex 3, Dowex 21-K, IRA-400, IRA-410,
kationity: Dowex 50 i IRC-50.

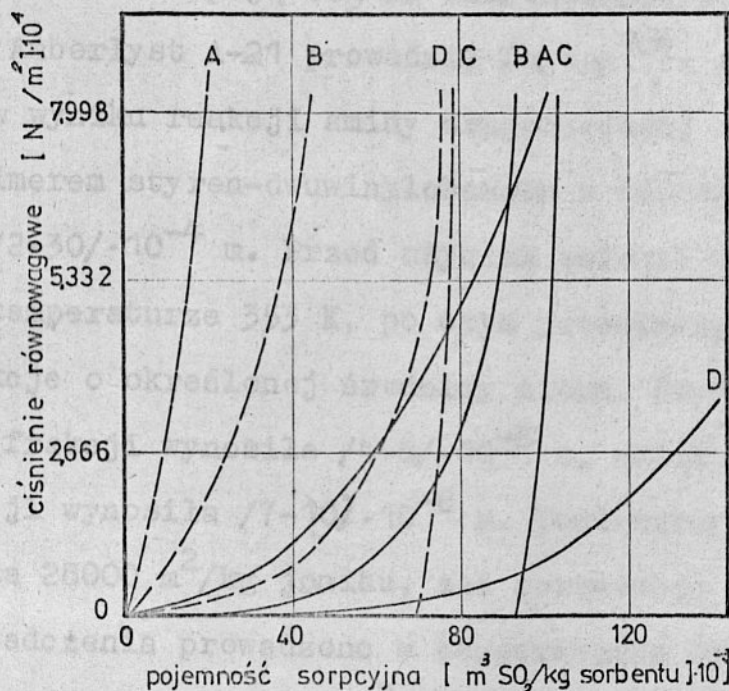
Stosowane przez Cole'a jonity były mikroporowate i charakteryzowały się słabo rozwiniętą powierzchnią czynną /mniejszą od 1000 m²/kg jonitu/ oraz niewielką porowatością /poniżej 1% /.

Osuszone w temperaturze 383 K do stałej wagi jonity umieszczano między dwiema warstwami waty szklanej w termostатовanym naczyniu adsorpcyjnym. Przez tak przygotowany jonit przepuszczano mieszaninę powietrza i SO₂ o znanym stężeniu. Doświadczenie prowadzono do uzyskania stałej wagi naczynia adsorpcyjnego. Dane równowagowe sorpcji SO₂ na jonicie uzyskiwano po czasie od 6 do 20 godzin w przedziale temperatur od 294 do 333 K.

Najlepsze własności adsorpcyjne i desorpcyjne miał anionit IRA-400 w formie Cl⁻. Gorsze własności w kolejności uszeregowania

cechowały anionity Dowex 21-K, Dowex 1, IRA-410 i Dowex 2. Na podstawie badań sorpcji SO_2 na anionitach w formie chlorkowej i wodorotlenowej oraz na kationitach Cole stwierdza, że pojemność sorpcyjna jonitu uzależniona jest od rodzaju grup funkcyjnych jonitu.

Porównanie własności anionitu IRA-400 z tradycyjnymi sorbentami, takimi jak żel kwasu krzemowego, węgiel aktywowany, sita molekularne przedstawia rysunek 5.5. Uzyskane przez Cole'a wyniki badań sorpcji SO_2 na jonitach wykazały, że własności adsorpcyjne i desorpcyjne jonitów są niejednokrotnie lepsze od własności sorbentów tradycyjnych.



RYS.5.5

ZALEŻNOŚĆ POJEMNOŚCI SORPCYJNEJ SORBENTÓW
OD CIŚNIENIA.

A—ŻEL KWASU KRZEMOWEGO

B—WĘGIEL AKTYWOWANY

C—SITA MOLEKULARNE

D—ANIONIT AMBERLITE IRA-400 W FORMIE Cl^-

———— 298 K

----- 373 K

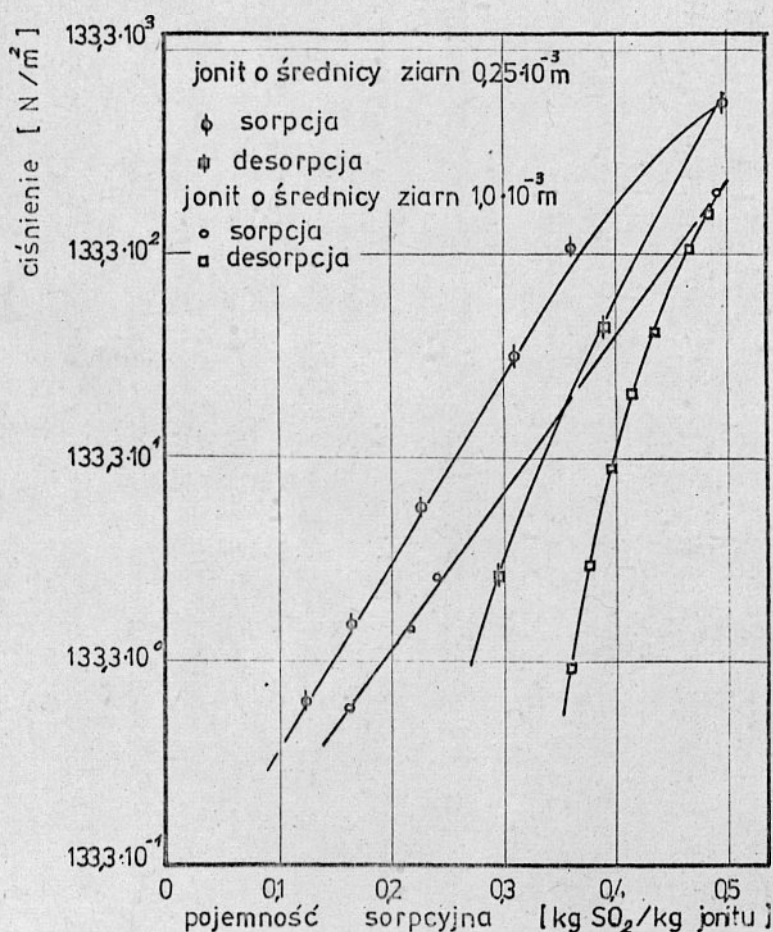
Stosunkowo niską efektywność sorpcji SO_2 obserwowaną przez Cole'a na mikroporowatych jonitach można przypisać powolnej dyfuzji SO_2 do wnętrza porów niespęcnionego szkieletu polimeru suchych jonitów.

Zwiększenie efektywności sorpcji gazów kwaśnych na jonitach uzyskano po zastosowaniu do sorpcji, otrzymanych przez Kuna¹⁰³, jonitów makroporowatych o znacznie bardziej rozwiniętej powierzchni czynnej i dużo większej porowatości w porównaniu z jonitami mikroporowatymi. Średnica porów jonitów makroporowatych rzędu $3-12 \cdot 10^{-8}$ m ułatwia dyfuzję gazu do wnętrza porów oraz pozwala na zwiększenie efektywności sorpcji dodatkowo o adsorpcję na ściankach w porach.

Badania nad sorpcją SO_2 na słabozasadowym makroporowatym anionicie Amberlyst A-21 prowadził Layton¹⁰⁴. Anionit ten otrzymuje się w wyniku reakcji aminy drugorzędowej z chlorometylowanym kopolimerem styren-dwuwinylbenzen w kształcie perełek o średnicy $2-30 \cdot 10^{-4}$ m. Przed użyciem anionit suszono przez 12 godzin w temperaturze 353 K, po czym przesiewano przez sita uzyskując frakcje o określonej średnicy ziarn. Średnica porów w najmniejszej frakcji wynosiła $4-8 \cdot 10^{-8}$ m, natomiast w największej frakcji wynosiła $7-10 \cdot 10^{-8}$ m. Powierzchnia czynna anionitu wynosiła $28000 \text{ m}^2/\text{kg}$ jonitu, zaś porowatość 35 -45%.

Doświadczenia prowadzono w temperaturze 298 K i w zakresie ciśnień od 46,66 do 71982 N/m^2 , eliminując możliwość zawilgoce-
nia jonitu. Do pomiarów prędkości sorpcji SO_2 na anionicie wykorzystano elektrowagę Cahn'a. Na rysunku 5.6. przedstawiono zależność pojemności sorpcyjnej anionitu Amberlyst A-21 od średnicy ziarn i ciśnienia w kolumnie sorpcyjnej. Pojemności sorpcyjne anionitu Amberlyst A-21 w stosunku do dwutlenku siarki są bardzo

wysokie i wynoszą powyżej $0,5 \text{ kg SO}_2/\text{kg jonitu}$, przy stosowaniu najwyższych ciśnień w kolumnie sorpcyjnej oraz powyżej $0,1 \text{ kg SO}_2/\text{kg jonitu}$, przy stosowaniu ciśnień mniejszych niż $133,3 \text{ N/m}^2$. Pojemność sorpcyjna anionitu o większych średnicach ziarn była większa, co wynika z większej powierzchni czynnej i porowatości tych ziarn.



RYS. 5.6
ZALEŻNOŚĆ POJEMNOŚCI SORPCYJNEJ
ANIONITU AMBERLYST A-21 OD ŚREDNICY
ZIARN I CIŚNIENIA W KOLUMNIE.

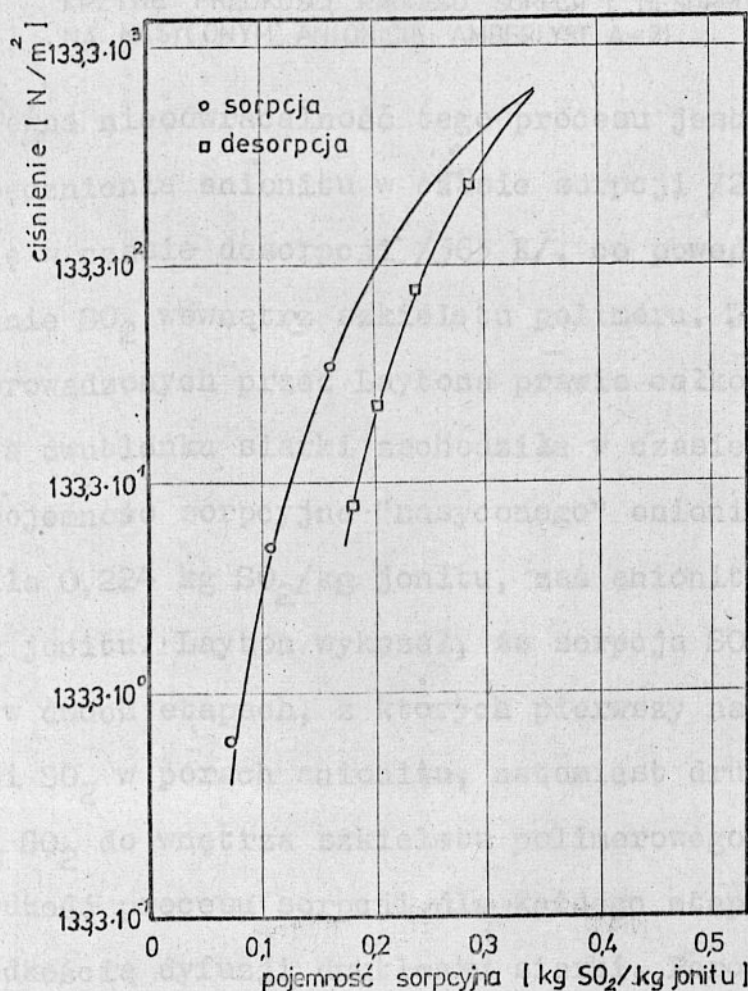
W czasie regeneracji anionitu okazało się, że proces sorpcji SO_2 nie jest w pełni odwracalny. Nawet przy znacznej redukcji ciśnienia /do $0,1333 \text{ N/m}^2$ / nie można było usunąć z anionitu całej ilości zasorbowanego SO_2 , pomimo że regenerację prowadzono przez 12 godzin, przepuszczając azot o temperaturze 363 K .

Pozostałość dwutlenku siarki po desorpcji anionitu dla ziarn o średnicy $1,0 \cdot 10^{-3}$ m wynosiła 5,5 vala/kg jonitu, co odpowiada w przybliżeniu jego zdolności wymiennej równej 4,8-5,0 vala/kg jonitu. Świadczy to o dużym prawdopodobieństwie obsadzania grup funkcyjnych anionitu dwutlenkiem siarki. Ilość dwutlenku siarki zatrzymana po desorpcji anionitu dla ziarn o średnicy $0,25 \cdot 10^{-3}$ m wynosiła 3,6 val/kg jonitu. Mniejszą od zdolności wymiennej, nieodwracalną sorpcję SO_2 na anionitach o tej granulacji Layton tłumaczy własnościami fizycznymi małych ziarn anionitu. Cole¹⁰² również zaobserwował, że SO_2 nie może być całkowicie zdesorbowany z jonitów, lecz nie znalazł on wyraźnej zależności pomiędzy nieodwracalną sorpcją SO_2 a zdolnością wymienną badanych jonitów.

Zaobserwowane przez Laytona obsadzanie grup funkcyjnych anionitu dwutlenkiem siarki w ilości równej jego zdolności wymiennej autor sprawdził przeprowadzając porównawcze badania sorpcji SO_2 na anionicie świeżym i tzw. "nasyconym dwutlenkiem siarki". Próbkę anionitu o granulacji $1 \cdot 10^{-3}$ m, zawierającą 100 ziarenek jonitu świeżego i pracującego ponad rok w cyklach sorpcji i desorpcji dwutlenku siarki suszył on do stałej wagi w temperaturze 363 K. Różnica mas obydwu próbek wskazywała na obsadzanie dwutlenkiem siarki grup funkcyjnych jonitu pracującego. Uzyskana różnica równa 5,05 val/kg jonitu była zgodna z doświadczeniami sorpcji SO_2 na anionicie oraz z jego zdolnością wymienną. Porównawcze badania w podczerwieni obu próbek wykazały obecność grup SO_3^{-2} w anionicie po desorpcji termicznej, potwierdzając obsadzanie grup funkcyjnych anionitu dwutlenkiem siarki w czasie sorpcji. Podobne zachowanie anionitów zaobserwował Krejcar¹⁰⁵, który zauważył, że dwutlenek siarki sorbuje się jako SO_3^- na słabozasadowych anionitach poliaminowych, jako HSO_3^- na silnie

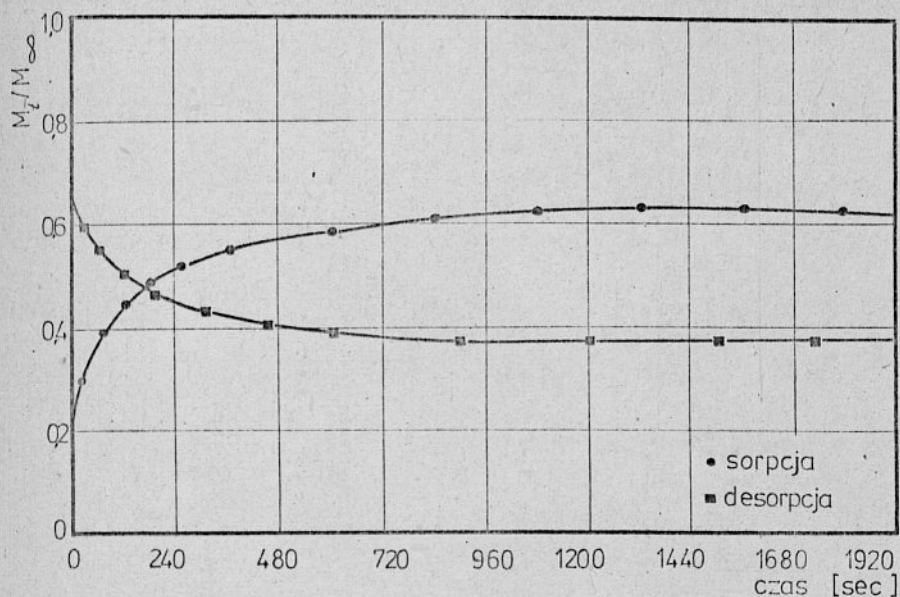
zasadowych anionitach otrzymanych z kopolimeru styren-dwuwinylbenzen oraz jako SO_3^- i HSO_3^- na czterech innych anionitach.

W dalszej części doświadczeń nad sorpcją SO_2 na anionitach Layton stosował wyłącznie anionit "nasycony SO_2 ". Zależność pojemności sorpcyjnej "nasyconego" anionitu Amberlyst A-21 od ciśnienia w kolumnie sorpcyjnej przedstawiono na rysunku 5.7., natomiast na rysunku 5.8. pokazano krzywe prędkości procesu sorpcji i desorpcji SO_2 na "nasyconym" anionicie Amberlyst A-21.



RYS. 5.7

ZALEŻNOŚĆ POJEMNOŚCI SORPCYJNEJ „NASYCONEGO”
ANIONITU AMBERLYST A-21 OD CIŚNIENIA
W KOLUMNIE.



RYS. 5.8

KRZYWE PRĘDKOŚCI PROCESU SORPCJI I DESORPCJI SO_2
NA „NASYCONYM” ANIONICIE AMBERLYST A-21.

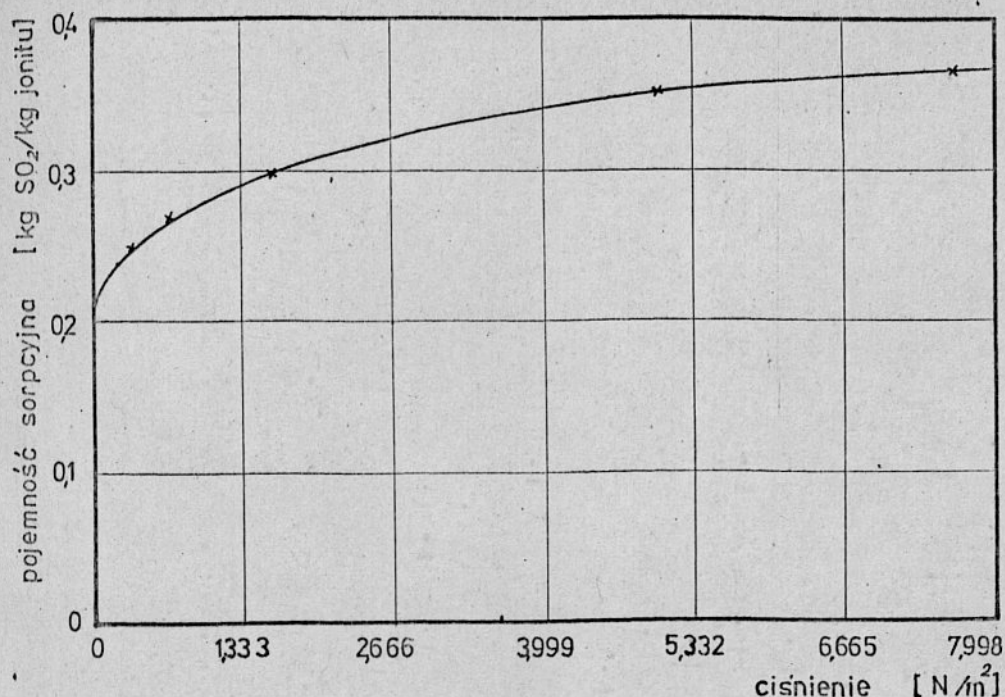
Pewna nieodwracalność tego procesu jest wynikiem nieznacznego pęcznienia anionitu w czasie sorpcji /298 K/ i jego kurczenia się w czasie desorpcji /363 K/, co powoduje /wg Laytona/ zatrzymanie SO_2 wewnątrz szkieletu polimeru. W warunkach doświadczeń prowadzonych przez Laytona prawie całkowita sorpcja i desorpcja dwutlenku siarki zachodziła w czasie 120 - 240s, przy czym pojemność sorpcyjna "nasyconego" anionitu Amberlyst A-21 wynosiła 0,224 kg SO_2 /kg jonitu, zaś anionitu świeżego 0,35 kg SO_2 /kg jonitu. Layton wykazał, że sorpcja SO_2 na anionicie przebiega w dwóch etapach, z których pierwszy należy przypisać adsorpcji SO_2 w porach anionitu, natomiast drugi - procesowi penetracji SO_2 do wnętrza szkieletu polimerowego. Ponadto stwierdził, że prędkość procesu sorpcji dla każdego etapu była determinowana prędkością dyfuzji dwutlenku siarki. Porównanie własności sorpcyjnych "nasyconego" anionitu Amberlyst A-21 z sorbentami tradycyjnymi jak żel kwasu krzemowego i węgiel aktywowany wypadło na korzyść anionitu, który przewyższa wspomniane sorbenty prędkością i prostotą desorpcji. Możliwość wykorzystania anionitów

jako sorbentów ogranicza się do niskich temperatur, ponieważ ich pojemność sorpcyjna maleje ze wzrostem temperatury.

Doświadczenia nad sorpcją SO_2 na makroporowatym anionicie Amberlyst A-21 prowadził również Shulman¹⁰⁶. W celu zmniejszenia oporów przepływu gazu przez złożę sorbenta autor prowadził badania w obrotowej kolumnie sorpcyjnej z ruchomą warstwą anionitu, która przesuwiała się w przeciwnym kierunku przepływu mieszaniny gazowej, zawierającej 7,6% SO_2 . Badania te prowadzono w kolumnie o średnicy 0,0175 m nachylonej pod kątem 36° . W obracającej się kolumnie przesuwiała się z góry w dół warstwa anionitu o długości od 0,0762 m do 0,1016 m. Całkowity czas przebywania tej warstwy w kolumnie wynosił 240 s, zaś masa anionitu wynosiła od 0,014 kg do 0,037 kg. Natężenie przepływu mieszaniny gazowej zmieniano od $0,31 \cdot 10^{-4}$ kg/s do $1,73 \cdot 10^{-4}$ kg/s. Anionit regenerowano w temperaturze 360 K powietrzem.

Poprawienie kontaktu gazu z sorbentem Shulman uzyskał przez zastosowanie w kolumnie sorpcyjnej przegród i przewężeń.

Zależność pojemności sorpcyjnej anionitu Amberlyst A-21 od ciśnienia w temperaturze 298 K przedstawiono na rysunku 5.9. Większą prędkość sorpcji SO_2 na badanym anionicie w porównaniu z badaniami Cole'a¹⁰² Shulman tłumaczy makroporowatą strukturą anionitu Amberlyst A-21. Uzyskane przez Shulmana wyniki doświadczeń wskazują na możliwość wzrostu współczynnika przenikania masy przy sorpcji SO_2 na anionicie Amberlyst A-21 o 11 do 100 % w zależności od rodzaju stosowanych przegród i przewężeń w kolumnie. Dzięki zastosowaniu kolumn ze złożem ruchomym Shulman ponadto osiągnął zmniejszenie oporów przepływu gazu przez kolumny sorpcyjne oraz znaczne zmniejszenie objętości złoża.

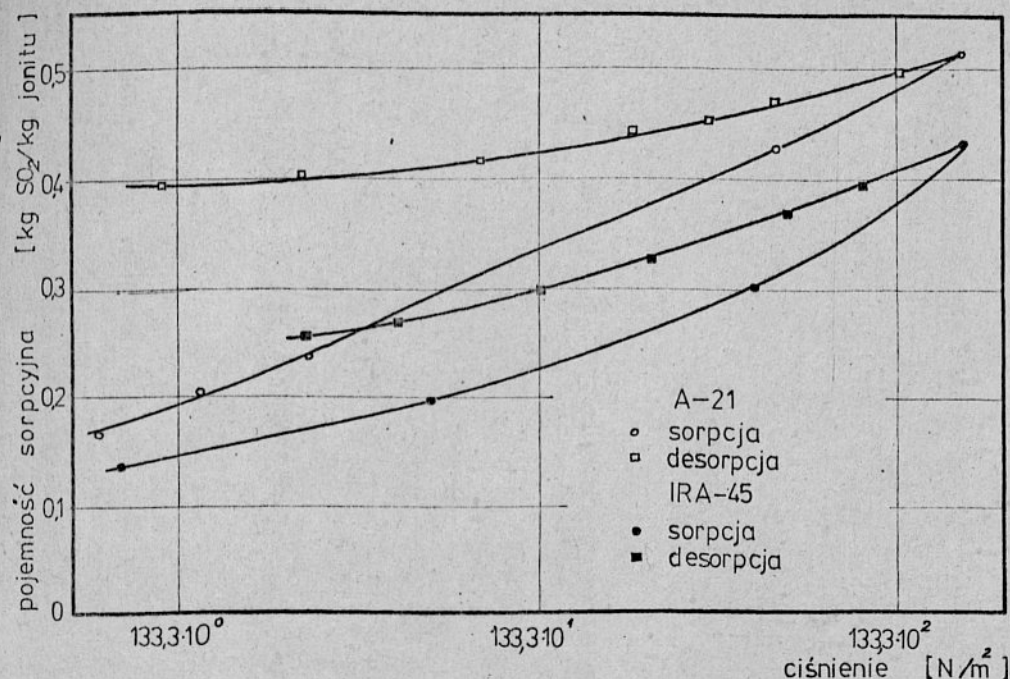


RYS. 5.9

ZALEŻNOŚĆ POJEMNOŚCI SORPCYJNEJ ANIONITU AMBERLYST A-21
OD CIŚNIENIA W KOLUMNIE.

W celu sprawdzenia wpływu powierzchni i porowatości na kinetykę i równowagę procesu sorpcji Youngquist¹⁰⁷ przeprowadził badania nad sorpcją SO₂ na mikroporowatym anionicie Amberlyst IRA-45. Anionit ten jest słabozasadowym kopolimerem styren-dwuwinylobenzen o bardzo słabo rozwiniętej powierzchni czynnej /poniżej 1000 m²/kg/ i minimalnej porowatości. Pomiaru prędkości sorpcji i warunków równowagi procesu sorpcji wykonano metodą gravimetryczną z wykorzystaniem elektrowagi Cahn z zapisem automatycznym. Przed użyciem anionit suszono przez kilka dni w temperaturze 353 K. Doświadczenia sorpcji i desorpcji SO₂ prowadzono na anionicie o średnicy ziarn 0,42·10⁻³ m w temperaturze 298 K i w zakresie ciśnień od 86,65 do 19995 N/m².

Na rysunku 5.10 przedstawiono zależności pojemności sorpcyjnej anionitu Amberlyst A-21 i anionitu Amberlyst IRA-45 od ciśnienia.

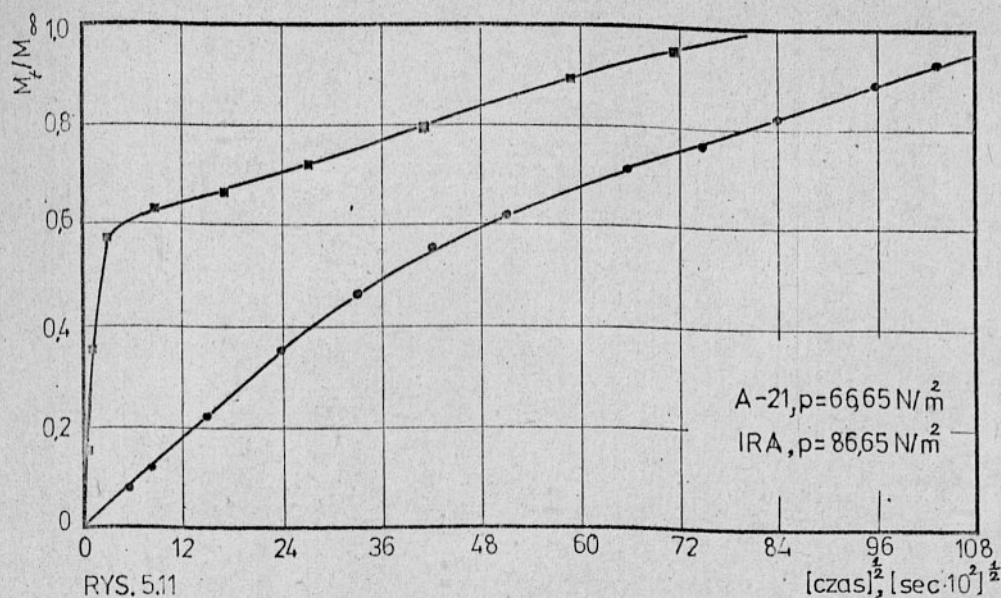


RYS. 5.10

ZALEŻNOŚĆ POJEMNOŚCI SORPCYJNEJ ANIONITU A-21, IRA-45
OD CIŚNIENIA W KOLUMNIE.

Z rysunku widać, że pojemności sorpcyjne anionitu Amberlyst A-21 są znacznie wyższe od pojemności sorpcyjnych anionitu Amberlyst IRA-45. Autor tłumaczy to bardziej rozwiniętą powierzchnią czynną anionitu Amberlyst A-21. Zaobserwowana przez Youngquista w czasie desorpcji SO₂ z anionitów histereza potwierdza wyniki badań uzyskane przez Cole'a¹⁰², Laytona¹⁰⁴ i Krejczara¹⁰⁵, którzy wykazali, że SO₂ reaguje nieodwracalnie z grupami funkcyjnymi słabozasadowych anionitów.

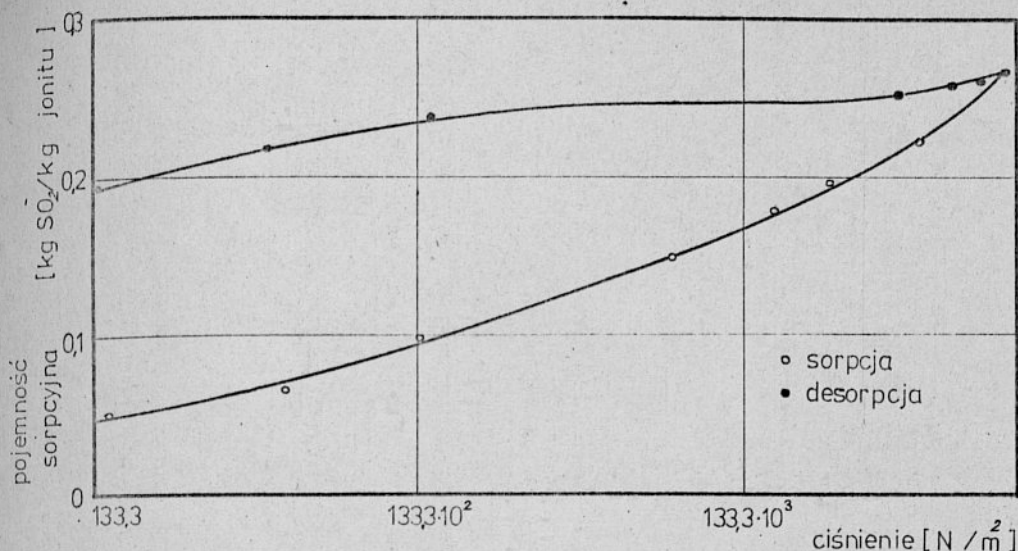
Porównanie prędkości procesu sorpcji SO₂ na anionitach Amberlyst IRA-45 i Amberlyst A-21 /rys.5.11/ dla tych samych warunków prowadzenia doświadczeń, potwierdziło przypuszczenie Youngquista, że na nieporowatym anionicie Amberlyst IRA-45 sorpcję SO₂ determinuje dyfuzja SO₂ do wnętrza szkieletu polimerowego, a więc jest analogiczna do drugiego etapu dwustopniowej sorpcji SO₂, obserwowanego przez Laytona¹⁰⁴ na makroporowatym anionicie Amberlyst A-21.



RYS. 5.11
KRZYWE PRĘDKOŚCI PROCESU SORPCJI SO₂ NA ANIONICIE
A-21; IRA-400.

Z rysunku 5.11 widać, że początkowa prędkość sorpcji SO₂ na anionicie Amberlyst IRA-45 jest dużo mniejsza niż na anionicie Amberlyst A-21. I tak na przykład 50% całkowitej sorpcji SO₂ uzyskano na anionicie A-21 po czasie 300 sekund, podczas gdy na anionicie IRA-45 po czasie 18·10⁴ sekund. Jednak czas potrzebny do osiągnięcia stanu równowagi procesu sorpcji SO₂ był zbliżony dla obu anionitów. Różnice w prędkości procesu sorpcji Youngquist tłumaczy różną strukturą anionitów A-21 i IRA-45. Na anionicie Amberlyst A-21 zachodzi szybka adsorpcja SO₂ w porach oraz wolna dyfuzja SO₂ do wnętrza szkieletu polimeru, natomiast na anionicie Amberlyst IRA-45 zachodzi tylko dyfuzja SO₂ do wnętrza szkieletu polimeru, która jest dużo wolniejsza od adsorpcji SO₂ w porach, a więc determinuje prędkość procesu sorpcji.

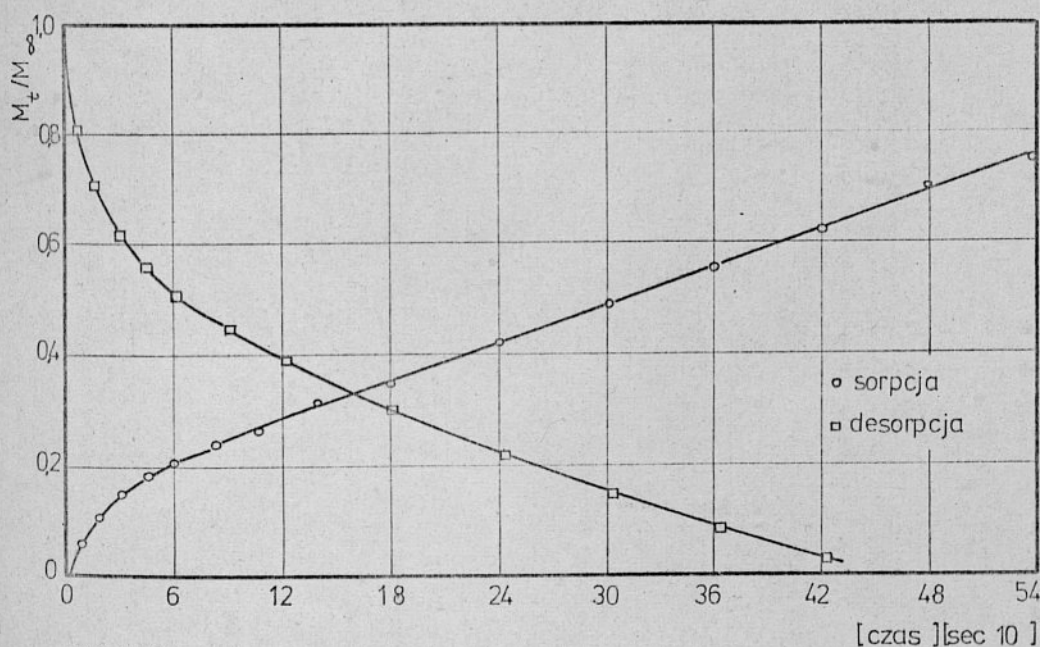
Sorpcję SO₂ na anionicie Duolite A-6 badał Vaidyanathan¹⁰⁸. Anionit ten otrzymywany w reakcji aminy trzeciorzędowej z kondensatem fenolowoformaldehydowym charakteryzuje się bardzo dużą porowatością. Zależność pojemności sorpcyjnej anionitu Duolite A-6 od ciśnienia przedstawiono na rysunku 5.12.



RYS 5.12

ZALEŻNOŚĆ POJEMNOŚCI SORPCYJNEJ ANIONITU DUOLITE A-6
OD CIŚNIENIA W KOLUMNIE.

Krzywe sorpcji i desorpcji SO_2 na anionicie Duolite A-6 są podobne do krzywych otrzymanych przez Laytona¹⁰⁴ na anionicie Amberlyst A-21. Uzyskane przez Vaidyanathana wyniki sorpcji i desorpcji SO_2 na anionicie Duolite A-6 /rys.5.13/ potwierdzają dwustopniowy charakter procesu sorpcji SO_2 na makroporowatych anionitach.

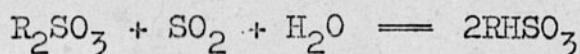
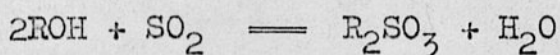


RYS. 5.13

KRZYWE PRĘDKOŚCI PROCESU SORPCJI I DESORPCJI SO_2 NA ANIONICIE DUOLITE A-6.

Niezależnie od doświadczeń prowadzonych nad wykorzystaniem własności adsorpcyjnych anionitów do sorpcji SO_2 były prowadzone prace nad zbadaniem mechanizmu i możliwości wykorzystania własności chemisorpcyjnych anionitów.

Vulich^{109,110,111} prowadził badania nad sorpcją SO_2 na anionitach AV-17, EDE-10P i AN-2F w formie wodorotlenowej i węglanowej. Proces sorpcji SO_2 na anionitach zachodzi według następujących reakcji:



gdzie: R - rodnik grupy funkcyjnej anionitu.

Doświadczenia prowadzono w skali laboratoryjnej, przepuszczając mieszaninę oczyszczanego gazu z powietrzem lub z azotem przez kolumnę sorpcyjną wypełnioną anionitem. Parametrami zmiennymi były: stężenie początkowe gazu, prędkość liniowa gazu, wilgotność gazu i jonitu oraz wysokość warstwy jonitu.

Zakres parametrów zmiennych:

stężenie gazu	- 0,5 - 20 g/m ³
wilgotność	- 0 - 100%
prędkość liniowa gazu	- 0,03 - 0,5 m/s
wysokość warstwy jonitu	- 0,01 - 0,20 m
średnica ziarn jonitu	- /0,2-0,5/ · 10 ⁻³ m; /0,5-1,0/ · 10 ⁻³ m
temperatura	- 293 - 298 K

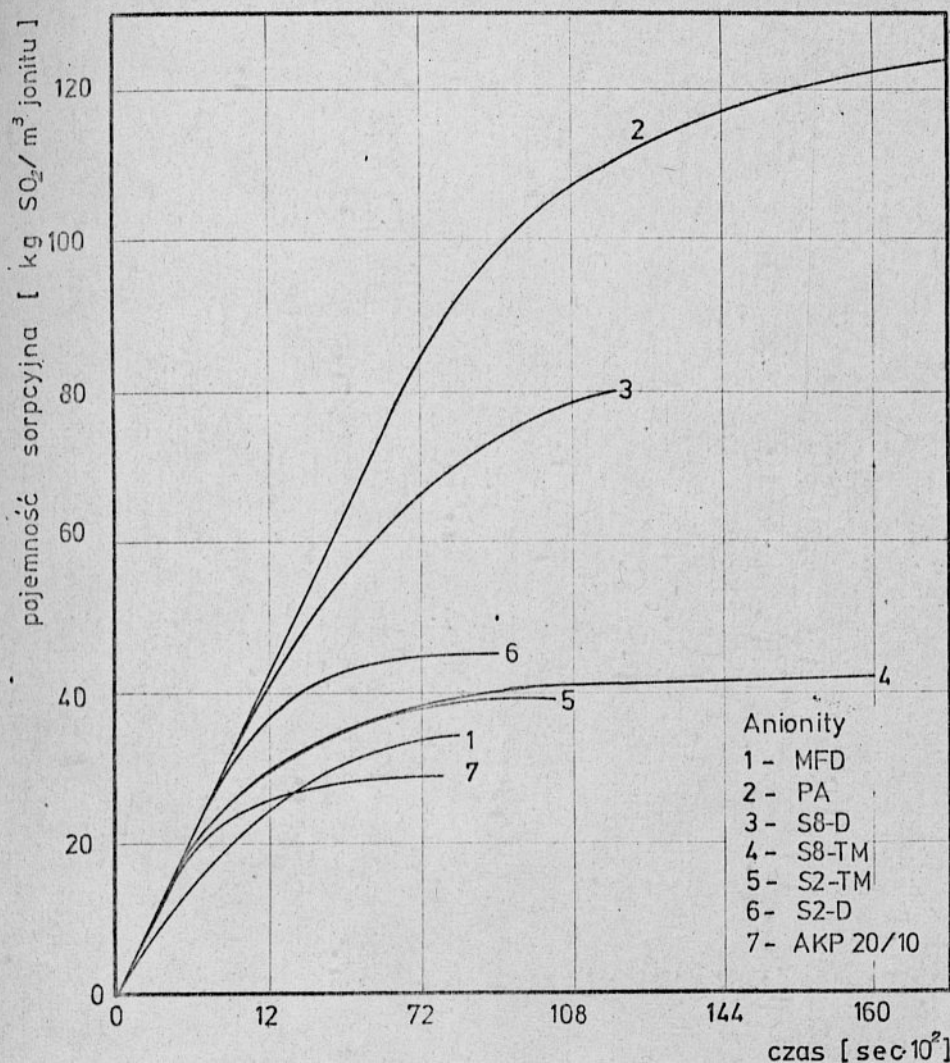
Pojemność sorpcyjna w stosunku do SO_2 anionitu AV-17 w formie OH^- i $\text{CO}_3^{=}$ wynosiła około 0,25 kg SO_2 /kg jonitu. Zauważono, że pojemność sorpcyjna maleje proporcjonalnie do zmniejszania równowagowej wilgoci w układzie. Największą efektywność sorpcji uzyskiwano dla gazu nasyconego parą wodną. Stosunkowo mniejszy

wpływ na pojemność sorpcyjną anionitów miało stężenie i temperatura gazu.

Istnienie minimum wilgoci w układzie, poniżej którego sorpcja gazu na jonitach ulega pogorszeniu obserwowano w większości pracach dotyczących sorpcji gazów i par na jonitach.

Krejcar^{105,112} badał sorpcję SO_2 na anionitach w zależności od czasu trwania procesu sorpcji, wilgotności anionitu i prędkości liniowej gazu. Autor wykorzystał do badań silnie zasadowe anionity otrzymane w reakcji kopolimeru styren-dwuwinylobenzen z czwartorzędowymi grupami amoniowymi w formie wodorotlenowej oraz średnio- i słabozasadowe anionity otrzymane przez polikondensację epichlorohydryny i poliamin. Przed badaniami anionity regenerowano 4% roztworem NaOH i przemywano wodą destylowaną. Przez kolumnę sorpcyjną o średnicy $2,25 \cdot 10^{-2}$ m, wypełnioną anionitem w ilości $4 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$ przepuszczano z prędkością 0,04 m/s nawilżoną mieszaninę gazową. Mieszanina gazowa zawierała 1% obj. SO_2 . Zależności pojemności sorpcyjnych badanych anionitów od czasu i wilgotności pokazano na rysunkach 5.14 i 5.15.

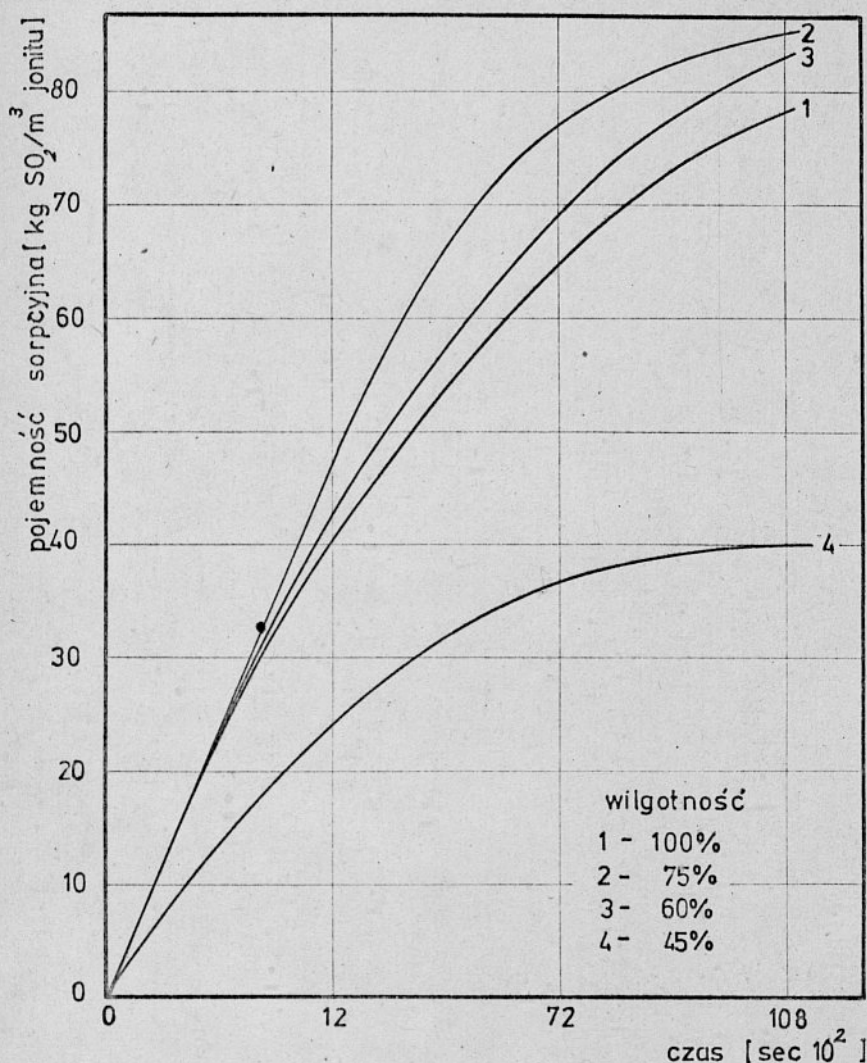
Efektywność procesu sorpcji SO_2 zależy głównie od zawartości wilgoci w przepuszczanym gazie, przy czym największą efektywność sorpcji uzyskiwano dla gazu nasyconego parą wodną. Zmiany wilgotności powietrza w przedziale 60 do 100% obniżają nieznacznie pojemność sorpcyjną anionitu, natomiast przy wilgotności 45% notowano znaczny spadek pojemności sorpcyjnej anionitu /rys.5.15/. Stężenie SO_2 w gazie /0,02 - 2,5% obj./ nie miało większego wpływu na roboczą pojemność sorpcyjną anionitów /do momentu przebicia/, przy czym czas ochronnego działania anionitu /czas pracy anionitu bez regeneracji/ był odwrotnie propor-



RYS 5.14

ZALEŻNOŚĆ POJEMNOŚCI SORPCYJNEJ ANIONITÓW
OD CZASU TRWANIA PROCESU SORPCJI SO_2
/zawartość wilgoci w anionicie - 100 % /.

cyjny do stężenia SO_2 w oczyszczanej mieszaninie gazowej. Dla mieszaniny gazowej o stężeniu 2,5% obj. SO_2 i prędkości liniowej gazu 0,4 m/s pojemność sorpcyjna silnie zasadowego anionitu wynosiła $80 \text{ kg SO}_2/\text{m}^3 \text{ jonitu}$ / $\approx 0,12 \text{ kg SO}_2/\text{kg jonitu}$ /. Natomiast dla mieszaniny gazowej o stężeniu 0,02% obj. SO_2 i prędkości liniowej gazu 1 m/s pojemność sorpcyjna średniozasadowego anionitu otrzymanego przez polikondensację epichlorohydryny z poliaminami wynosiła $120 \text{ kg SO}_2/\text{m}^3 \text{ jonitu}$ / $\approx 0,18 \text{ kg SO}_2/\text{kg jonitu}$ /. Anionity regenerował Krejcar¹¹² 30% roztworami NH_4Cl i NH_4OH otrzymując 15% roztwory posorpcyjne siarczynu amonowego. W czasie



RYS. 5.15
ZALEŻNOŚĆ POJEMNOŚCI SORPCYJNEJ ANIONITU S8-D
OD ZAWARTOŚCI WILGOCI I CZASU TRWANIA
PROCESU SORPCJI SO_2 .

badani autor obserwował występowanie bardzo dużych oporów przepływu gazu przez warstwę anionitu, dlatego zaleca stosowanie anionitów do oczyszczania gazów z SO_2 w małej skali przy niewielkich prędkościach liniowych gazu.

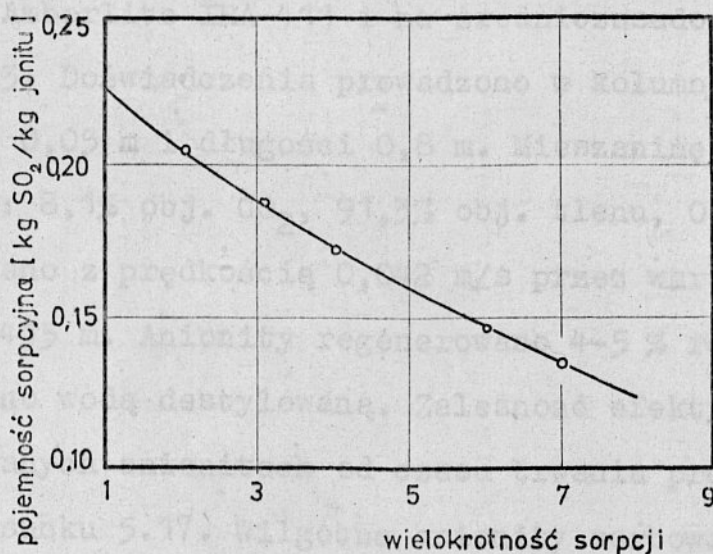
Plutenko¹¹³ opisuje instalację pełnoprzemysłową do oczyszczania gazów z SO_2 . Wstępnie odpylone i ochłodzone do temperatury 303 - 313 K w skrubierze zraszany wodą zanieczyszczone gazy, zawierające 0,06% obj. SO_2 podawano na kolumnę jonitową o wysokości 4,6 m i średnicy 0,6 m, wypełnioną średniozasadowym anionitem AN-2F w formie OH^- . Jego zdolność wymienna wynosi 10 val

na kg jonitu. Anionit pracował w cyklu sorpcji i regeneracji. W procesie sorpcji SO_2 zraszano go wodą, natomiast regenerację anionitu prowadzono 5% roztworem NaOH . Uzyskano całkowite oczyszczenie gazu.

Kalaušin¹¹⁴ przepuszczał mieszaninę gazową o stężeniu 0,3 - 0,8% SO_2 z prędkością 0,08 - 0,32 m/s przez złożę wilgotnych anionitów EDE-10P i AN-1, uzyskując efektywność sorpcji w granicach 93,7 - 96,9%. Rezultaty te były gorsze od wyników uzyskanych w czasie analogicznych prób prowadzonych przy użyciu alkalicznych adsorbentów chemicznych /efektywność sorpcji 99,4 - 99,9%/ oraz węgla aktywowanego /efektywność sorpcji 97,0 - 99,4%/.

Pinajev¹¹⁵ prowadził badania nad sorpcją SO_2 na anionitach EDE-10P, AV-17, AN-1 i AN-2F w formie wodorotlenowej i węglanowej w temperaturze 323 K i wilgotności przepuszczanego gazu przez kolumnę sorpcyjną równej 95 - 98%. Badania polegały na przepuszczaniu przez kolumnę sorpcyjną, wypełnioną anionitem w ilości $11 \cdot 10^{-4}$ kg, mieszaniny powietrza i SO_2 , zawierającej 0,2% SO_2 z prędkością 0,6 m/s. Pojemność sorpcyjną danego anionitu określał autor na podstawie wyników analizy gazu przed i po kolumnie sorpcyjnej i czasu sorpcji SO_2 do momentu przebicia kolumny. Pinajev stwierdził, że pojemność sorpcyjna badanych anionitów nie zależy od formy jonowej jonitu OH^- czy $\text{CO}_3^{=}$ /. Największą pojemność sorpcyjną w stosunku do SO_2 wykazywały średniozasadowe anionity EDE-10P i AN-2F /0,20 i 0,18 kg SO_2 /kg jonitu/. Silnie zasadowy anionit AV-17 sorbował 0,1 kg SO_2 /kg jonitu, natomiast słabozasadowy anionit AN-1 sorbował 0,04 kg SO_2 /kg jonitu. Określenie zależności pojemności sorpcyjnej od prędkości mieszanki gazowej Pinajev prowadził na anionicie EDE-10P. Autor wykazał że ze wzrostem prędkości liniowej pojemność sorpcyjna zmieniała

się nieznacznie /przy prędkości 0,3 m/s wynosiła 0,22 kg SO₂/kg jonitu, zaś przy prędkości 0,9 m/s wynosiła 0,188 kg SO₂/kg jonitu/, natomiast efektywność sorpcji w analogicznych warunkach zmalała z 95 do 52%. Próby regeneracji anionitu wodą destylowaną nie dały spodziewanych efektów. Całkowitą regenerację anionitu EDE-10P autor uzyskał stosując 1n roztwór NaOH, zużywając 0,3 kg NaOH/kg jonitu. Zmiany pojemności sorpcyjnej anionitu EDE-10P od wielokrotności jego wykorzystania w procesie sorpcji SO₂ pokazano na rysunku 5.16. Po ośmiu cyklach: sorpcja - regeneracja, pojemność sorpcyjna anionitu EDE-10P zmniejszała się o 40%.



RYS.5.16

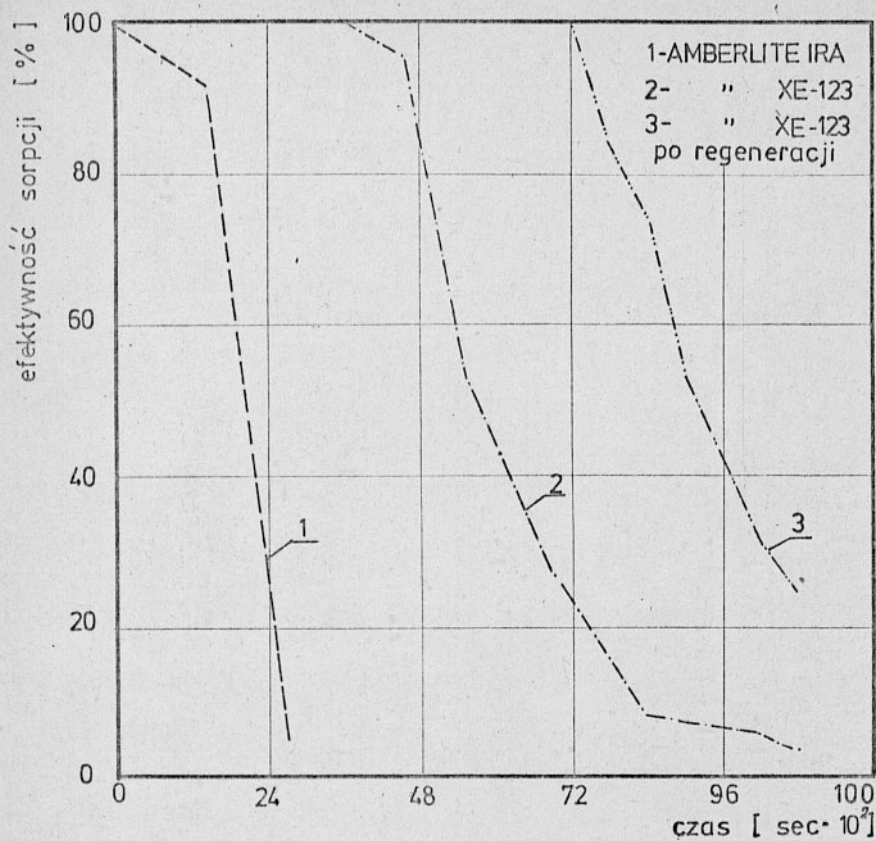
ZALEŻNOŚĆ POJEMNOŚCI SORPCYJNEJ ANIONITU EDE-10P W FORMIE OH⁻ OD WIELOKROTNOŚCI WYKORZYSTANIA ANIONITU W PROCESIE SORPCJA - REGENERACJA.

Specjalne anionity pirydynowe mają pojemność sorpcyjną rzędu 0,3 kg/kg jonitu, przy czym pojemność sorpcyjna nie zależy ani od wilgotności, ani od stężenia SO₂ w gazie [110,111]. Optymalna temperatura procesów sorpcji na anionitach jest rzędu 198 - 333K. Autorzy stwierdzają, że w czasie sorpcji SO₂ na anionitach w obecności tlenu z powietrza zachodzi częściowe utlenianie SO₂ do SO₃, przy czym stopień utleniania wzrasta z podwyższe-

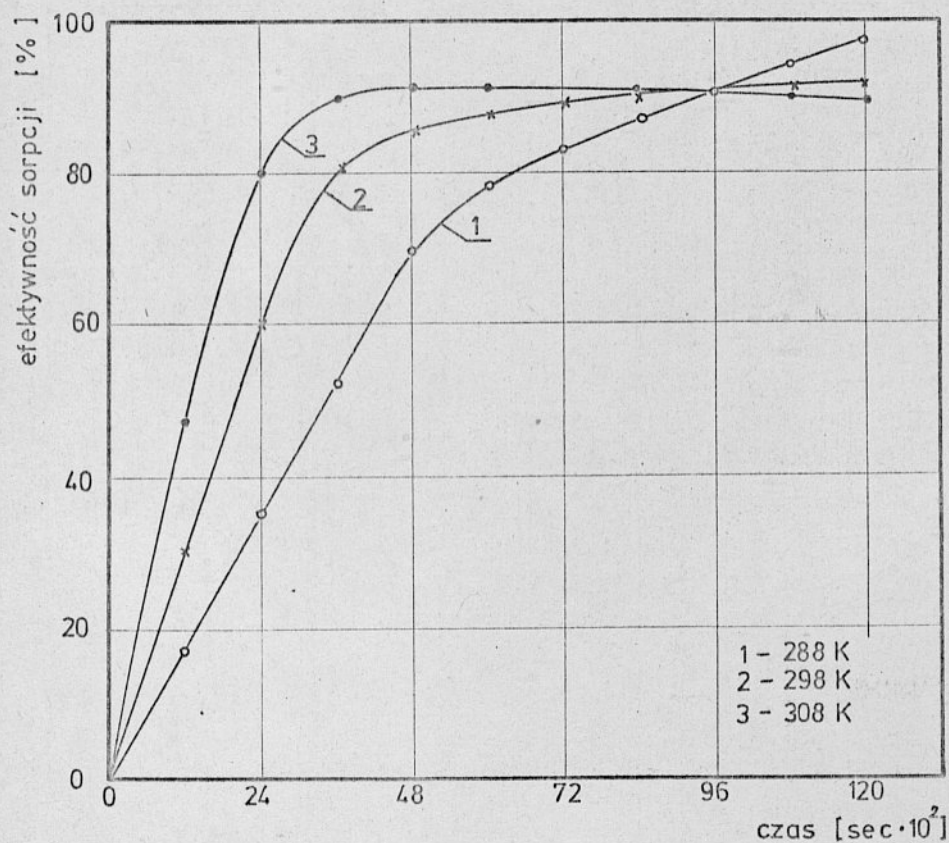
niem temperatury. Całkowite utlenienie SO_2 do SO_3 uzyskano prowadząc proces sorpcji SO_2 na anionicie w temperaturze 353 K. Anionity regenerowano roztworem NH_4OH otrzymując roztwory siarczyny amonowego. W czasie sorpcji SO_2 na anionicie obserwowano znaczne wydzielanie się ciepła, wzrastające w wyniku egzotermicznej reakcji utleniania SO_2 do SO_3 .

5.3.2. Sorpcja dwutlenku węgla

Smart¹¹⁶ badał sorpcję dwutlenku węgla na silnie zasadowym anionicie Amberlite IRA-411 i na średniozasadowym anionicie Amberlite XE-123. Doświadczenia prowadzono w kolumnie sorpcyjnej o średnicy 0,05 m i długości 0,8 m. Mieszaninę badanego gazu o składzie: 8,1% obj. CO_2 , 91,3% obj. tlenu, 0,6% obj. azotu przepuszczano z prędkością 0,042 m/s przez warstwę anionitu o wysokości 0,415 m. Anionity regenerowano 4-5 % roztworem NaOH i przemywano wodą destylowaną. Zależność efektywności sorpcji CO_2 na badanych anionitach od czasu trwania procesu sorpcji pokazano na rysunku 5.17. Wilgotne anionity sorbowały CO_2 zadowalająco tylko przez pierwsze kilkadziesiąt minut. Uzyskane wyniki pozwoliły autorowi wyciągnąć wniosek stwierdzający możliwość wykorzystania wilgotnych anionitów do usuwania CO_2 z mieszanin gazowych. Ponadto Smart stwierdził, że przy stosowaniu anionitów o większym ziarnie zmniejszyły się opory przepływu gazu przez kolumnę sorpcyjną, lecz efektywność sorpcji CO_2 spadła, ponieważ zmniejszała się powierzchnia czynna anionitu. Wzrost porowatości anionitu powinien zwiększyć jego pojemność sorpcyjną, lecz może obniżyć jego selektywność.



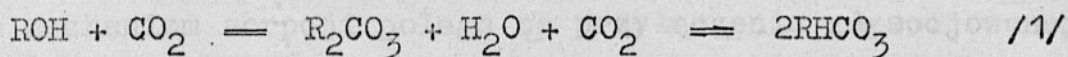
RYS. 5.17
ZALEŻNOŚĆ EFEKTYWNOŚCI SORPCJI CO₂ NA ANIONICIE AMBERLITE XE-123 OD CZASU TRWANIA PROCESU.



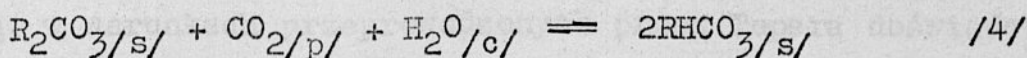
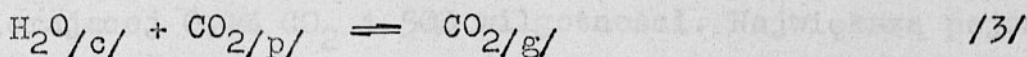
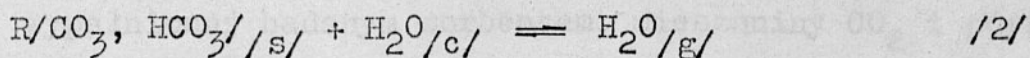
RYS. 5.18
ZALEŻNOŚĆ EFEKTYWNOŚCI SORPCJI CO₂ NA ANIONICIE AV-17 W FORMIE CO₃⁼ OD TEMPERATURY I CZASU TRWANIA PROCESU.

Autor patentu¹¹⁷ badał sorpcję CO_2 na silnie zasadowym anionicie Amberlite IRA-400 w formie OH^- , uzyskując całkowite usunięcie CO_2 z mieszaniny gazowej przy ciągłym nawilżaniu gazu i jonitu.

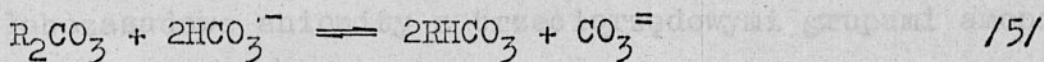
Vulich¹¹⁸ prowadził doświadczenia nad sorpcją CO_2 na silnie zasadowym anionicie AV-17 w formie węglanowej. Węglanową formę anionitu autor uzyskiwał działając na niego 10% roztworem Na_2CO_3 . Pojemność sorpcyjna anionitu wynosiła 0,088 kg CO_2 /kg jonitu. Całkowitą regenerację anionitu osiągnięto przepuszczając przez złożę gorące powietrze. Zależność efektywności sorpcji CO_2 na anionicie AV-17 w formie $\text{CO}_3^{=}$ od temperatury i czasu trwania procesu przedstawiono na rysunku 5.18. Z rysunku widać, że szybkość sorpcji CO_2 na anionicie rosła ze wzrostem temperatury. Mechanizm procesu sorpcji CO_2 na anionitach Vulich przedstawia następująco:



Proces przejścia anionitu z formy OH^- do $\text{CO}_3^{=}$ autor uważa jako nieodwracalny, natomiast dalszą karbonizację jako typową przemianę odwracalną. Podwyższenie stężenia CO_2 w gazie sprzyja powstawaniu formy dwuwęglanowej, natomiast podwyższenie temperatury - jego dysocjacji. Wilgoć zawarta w anionicie stanowi fazę pośrednią, przez którą zachodzi wymiana CO_2 między anionitem i gazem. Współistnieją więc ze sobą 3 fazy: anionit, wodny roztwór kwasu węglowego i faza gazowa $[\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}]$. Dlatego reakcję /1/ Vulich proponuje przedstawić trzema sprzężonymi procesami pośrednimi:

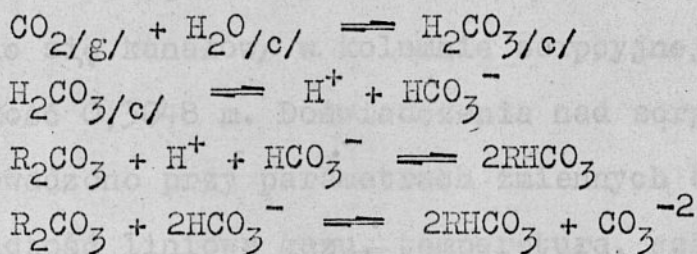


Ostatnią reakcję można także przedstawić jako reakcję wymiany w środowisku wodnym:



Przyjmując, że rozpuszczalność CO_2 w wodzie pochłanianej przez anionit nie zależy od zawartości wody w anionicie, tzn. że stała równowagi procesu /3/ nie zależy od stanu równowagi w procesie /2/ autor stwierdza, że przy stałej temperaturze równowaga reakcji /4/ jest określona tylko ciśnieniem parcjalnym CO_2 i nie zależy od zawartości wody w układzie. Ma to miejsce tylko przy bardzo dużej zawartości wilgoci w układzie.

Archipov¹¹⁹ badał stałe równowagi i mechanizm procesu sorpcji na układzie: anionit AV-17 w formie CO_3^{2-} - dwutlenek węgla - woda. Badania prowadzono w warunkach statycznych stosując $1 \cdot 10^{-3}$ kg anionitu AV-17. Uzyskane dane pozwoliły autorowi na stwierdzenie, że mechanizm sorpcji polega na przyłączeniu zdysocjowanej cząsteczki H_2CO_3 do R_2CO_3 według następujących reakcji:



Teper¹²⁰ przeprowadził badania porównawcze pojemności sorpcyjnych w stosunku do CO_2 takich sorbentów jak węgiel aktywowany, sita molekularne i anionity o różnej zasadowości. Doświadczenia polegały na przepuszczaniu przez kolumnę sorpcyjną o średnicy 0,0254 m, wypełnionej badanym sorbentem, mieszaniny CO_2 i powietrza, zawierającej 0,4% CO_2 i 50% wilgotności. Największą pojemność sorpcyjną, w warunkach przeprowadzonych przez Tepera doświadczeń, wykazały silnie zasadowe anionity IRA-400 i IRA-910. Autor

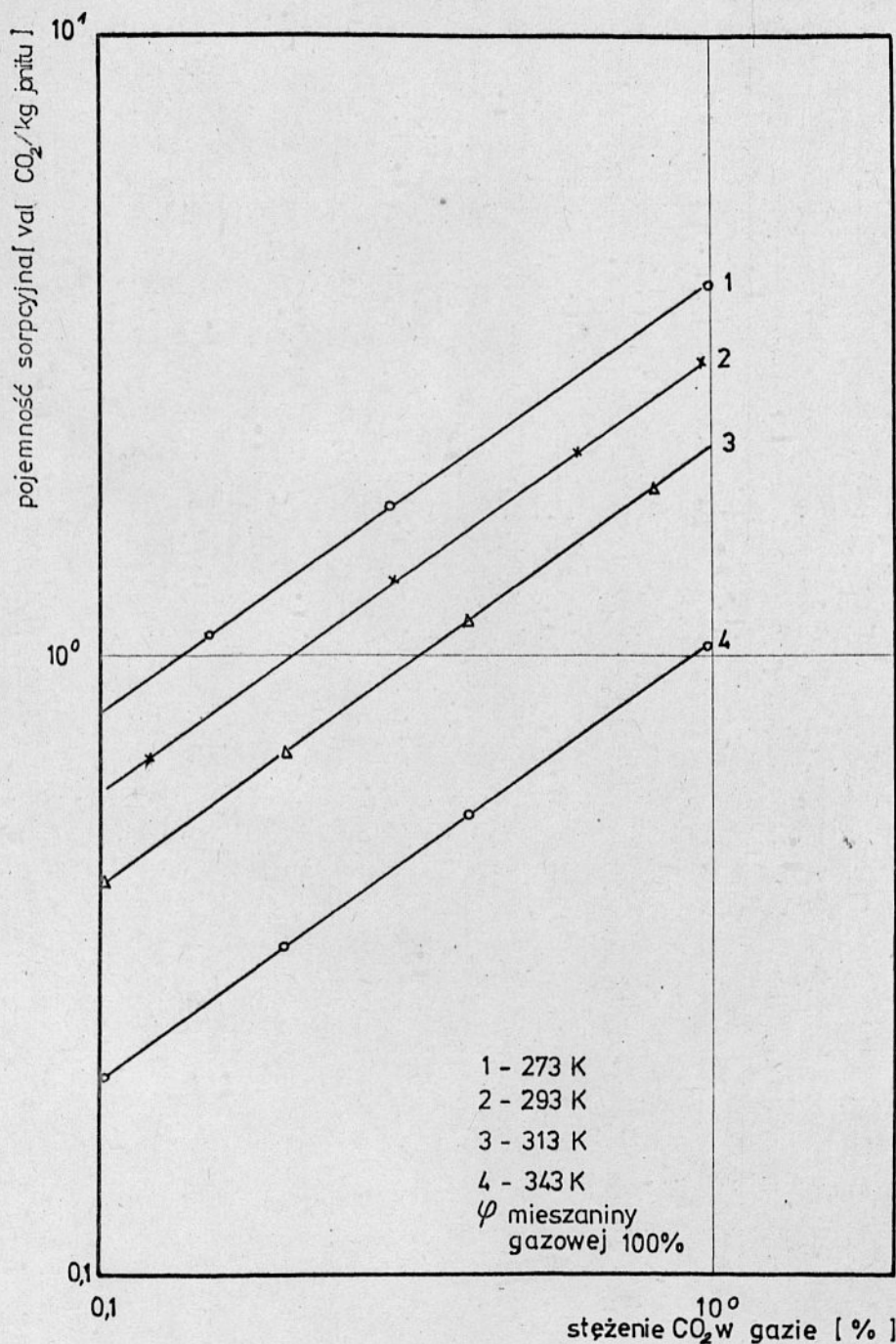
stwierdził, że słabozasadowe anionity z drugorzędowymi grupami amoniowymi IRA-45, XE-236, XE-233 mają lepsze pojemności sorpcyjne niż słabozasadowe anionity z trzeciorzędowymi grupami amoniowymi IRA-68 i IRA-93. Sita molekularne 5A wykazały pojemność sorpcyjną zbliżoną do pojemności sorpcyjnej słabozasadowych anionitów XE-233 i XE-236, natomiast pojemność sorpcyjna węgla aktywowanego była najniższa z wszystkich przebadanych sorbentów. Teper zauważył, że pojemność sorpcyjna anionitów rośnie ze wzrostem zawartości wilgoci w anionicie.

Weber^{121,122} prowadził doświadczenia nad sorpcją CO_2 na anionitach: Dowex WGR, Dowex-3, Dowex-4, Amberlite IRA-93 i PEI-ECH, otrzymanych w wyniku reakcji polietyloiminy i epichlorohydryny w stosunku 4,2:1. Przed użyciem anionit zalewano 1n roztworem KOH na okres 12 godzin, następnie przemywano wodą do $\text{pH}=11$ i zwilżano 1n roztworem KCl /katalizuje reakcję hydratacji CO_2 /. Po wstępnym przygotowaniu anionitu do procesu sorpcji umieszczano go na specjalnych sitach /tak, aby uniemożliwić tworzenie się kanałów/ w kolumnie sorpcyjnej o średnicy 0,044 m na wysokość 0,3048 m. Doświadczenia nad sorpcją CO_2 na anionitach prowadzono przy parametrach zmiennych takich jak: stężenie CO_2 , prędkość liniowa gazu, temperatura, czas kontaktu i zawartość wilgoci w przepuszczanym przez anionit gazie.

Zakres parametrów zmiennych:

stężenie CO_2 w gazie	- 0 - 1,0 %
natężenie przepływu gazu	- /2,36-14,16/ $\cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$
prędkość liniowa	- 0,016 - 0,093 m/s
czas kontaktu	- 3,3 - 19 s
wilgotność gazu	- 0 - 100 %
temperatura	- 273 - 343 K

Z przebadanych przez Webera anionitów najlepiej sorbował dwutlenek węgla anionit PEI-ECH. Zależność pojemności sorpcyjnej anionitu PEI-ECH od temperatury i stężenia CO_2 w gazie, przy wilgotności 100 % przedstawiono na rysunku 5.19.



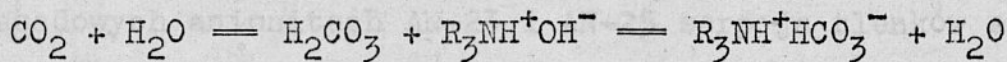
RYS 5.19

ZALEŻNOŚĆ POJEMNOŚCI SORPCYJNEJ ANIONITU PEI-ECH
OD TEMPERATURY I STĘŻENIA CO_2 W GAZIE /wilgotność-100% /.

Autor uważa, że anionit ten z powodzeniem może konkurować z innymi metodami sorpcyjnymi oczyszczania gazów z dwutlenku węgla, zapewniając wysoką efektywność sorpcji.

Na podstawie przeprowadzonych doświadczeń postuluje Weber czterostopniowy mechanizm sorpcji CO_2 na anionicie:

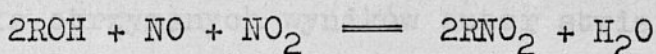
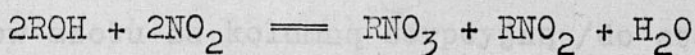
1. Absorpcja CO_2 ze strumienia gazu przez błonkę cieczy otaczającą kuleczki anionitu.
2. Przejście CO_2 przez błonkę cieczy do powierzchni anionitu.
3. Dyfuzja cząsteczek CO_2 z powierzchni jonitu do jego wnętrza zgodnie z prawem Ficka.
4. Szybka reakcja cząsteczek CO_2 z grupami funkcyjnymi anionitu.



Otrzymane przez Webera dane kinetyczne bardzo dobrze korelują z postulowanym modelem sorpcji CO_2 na anionitach, opartym na dyfuzyjnym przenikaniu CO_2 przez warstwę gazu, warstwę wody i cząstkę anionitu, z tym że dyfuzja w obrębie cząstki anionitu jest procesem determinującym szybkość całego procesu sorpcji.

5.3.3. Sorpcja tlenków azotu

Sorpcję tlenków azotu $/\text{NO}_2$ lub $\text{NO}+\text{NO}_2/$ z mieszanin gazowych prowadzono na anionitach w formie wodorotlenowej. Mechanizm tego procesu wg Vulicha^{110,111} można przedstawić następującymi reakcjami:



Autor przepuszczał przez wilgotny anionit AV-17 mieszaninę gazową o stężeniu $0,01 - 0,1 \text{ kg NO}_2/\text{m}^3$ z prędkością liniową gazu $0,05 \text{ m/s}$, osiągając efektywność sorpcji $99,4 - 100\%$.

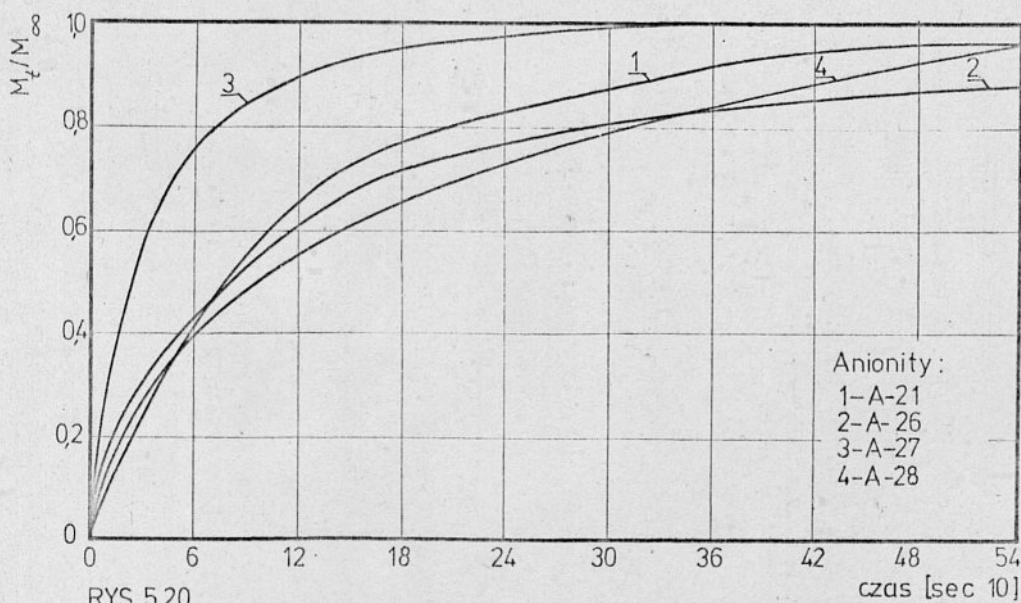
Również Türkölmez¹²³ prowadząc badania nad sorpcją tlenków azotu na silnie zasadowym anionicie Amberlite IRA-410 uzyskał całkowite usunięcie tlenków azotu z mieszaniny gazowej.

Rozajev¹²⁴ prowadził doświadczenia nad sorpcją tlenków azotu z przemysłowych gazów odlotowych zakładów kwasu azotowego na anionitach AN-23, AN-25, AV-16 i AV-17. Autor stwierdził, że sorpcja tlenków azotu na silnie zasadowych anionitach AV-16 i AV-17 zachodzi całkowicie z utworzeniem kwasu azotowego, natomiast na słabozasadowych anionitach AN-23 i AN-25 sorpcja tlenków azotu nie była zupełna, o czym świadczyła obecność NO w gazie po kolumnie sorpcyjnej. Do przeskoku sorbowało się 60% tlenków azotu zawartych w gazie, natomiast 40% uchodziło w postaci NO do atmosfery. Rizajev tłumaczy takie zachowanie się anionitów rozkładem kwasu azotynowego z wydzielaniem NO. Całkowita pojemność sorpcyjna anionitów AN-23 i AN-25 wynosiła $0,47 \text{ kg HNO}_3/\text{kg jonitu}$, co odpowiada $0,3 \text{ kg N}_2\text{O}_3/\text{kg jonitu}$. Regenerację anionitów prowadzono najpierw wodą, odzyskując 40% zasorbowanego HNO_3 , a następnie $0,2 - 0,5\text{n}$ roztworem NaOH.

Plechotkin¹²⁵ badał sorpcję tlenków azotu na wilgotnych anionitach AV-17 i EDE-10P. Mieszaninę powietrza i tlenków azotu przepuszczał autor przez warstwę anionitu o wysokości $0,04 - 0,1\text{m}$ z prędkością od $0,005$ do $0,06 \text{ m/s}$. Doświadczenie trwało do przeskoku tlenków azotu za kolumną sorpcyjną /do stężenia $0,005 \text{ g/m}^3/$. Na podstawie otrzymanych wyników autor stwierdził, że anionit EDE-10P w procesie sorpcji tlenków azotu ma lepsze własności sorpcyjne od anionitu AV-17 a proces sorpcji tlenków azotu jest naj-

bardziej efektywny przy małych prędkościach liniowych gazu i stężeniach tlenków azotu poniżej 4 g/m^3 . Ujemny wpływ wysuszania się anionitu w czasie procesu sorpcji na jego pojemność sorpcyjną Plechotkin eliminuje przez wstępne nawilżanie mieszaniny gazowej podawanej na kolumnę sorpcyjną.

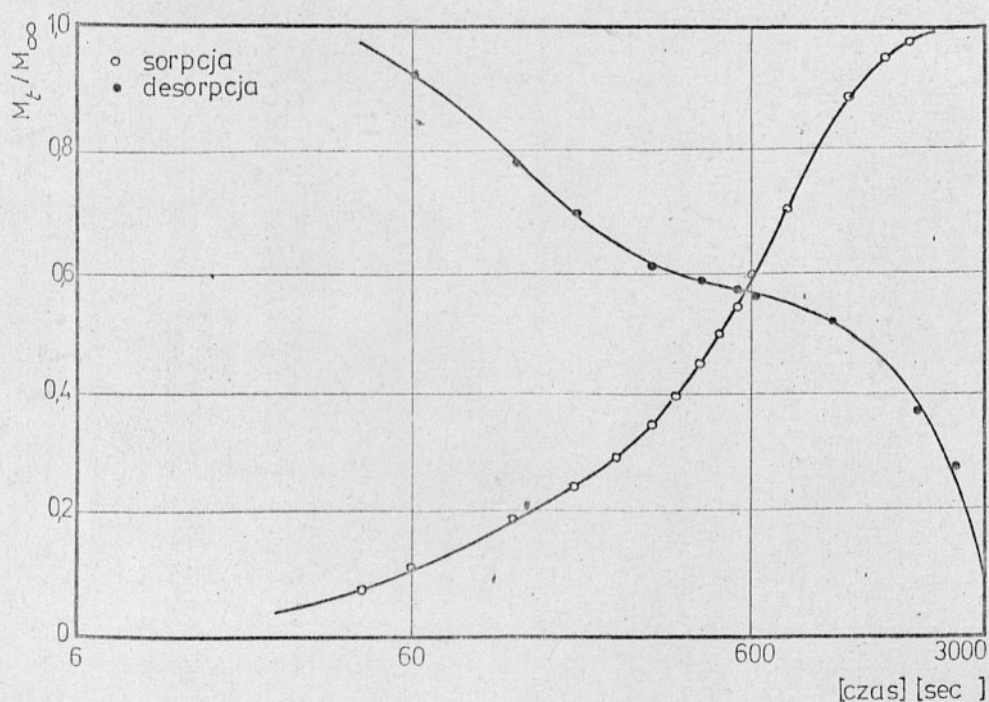
Doświadczenia nad sorpcją NO_2 na anionitach typu Amberlyst: A-21, A-26, A-27 i A-29 oraz na anionicie Duolite A-6 w temperaturze 308 K i przez co najmniej 24 godziny prowadził Vaidyanathan [108]. Porównanie krzywych prędkości sorpcji NO_2 badanych anionitów przedstawiono na rysunku 5.20.



PORÓWNANIE KRZYWYCH PRĘDKOŚCI SORPCJI NO_2 NA ANIONITACH;
 TEMPERATURA 308 K; CIŚNIENIE $1066,4 \text{ N/m}^2$.

Z danych doświadczalnych otrzymanych przez autora wynika, że wszystkie przebadane anionity charakteryzują się bardzo dobrymi własnościami sorpcyjnymi w stosunku do NO_2 . Najlepiej jednak sorbuje NO_2 anionit Amberlyst A-27, pomimo że jego pojemność sorpcyjna $/0,214 \text{ kg NO}_2/\text{kg jonitu}/$ nie była największa w porównaniu z pojemnością sorpcyjną pozostałych anionitów $/\text{A-21} - 0,273, \text{A-26} - 0,309, \text{A-29} - 0,187 \text{ i Duolite A-6} - 0,419 \text{ kg NO}_2/\text{kg jonitu}/$.

Zachowanie się anionitów w czasie desorpcji NO_2 pokazano na przykładzie krzywych prędkości sorpcji i desorpcji NO_2 na anionicie Duolite A-6 /rys.5.21/. Anionit Duolite A-6, posiadający największą pojemność sorpcyjną w stosunku do NO_2 zatrzymuje w procesie desorpcji 87% dwutlenku azotu, natomiast Amberlyst A-29, który miał najmniejszą pojemność sorpcyjną zatrzymuje 57% dwutlenku azotu. Te niekorzystne charakterystyki desorpcji NO_2 przebadanych anionitów Vaidyanathan tłumaczy nieodwracalnością procesu sorpcji determinowaną obsadzeniem grup funkcyjnych anionitu.



RYS. 5.21

KRZYWE PRĘDKOŚCI SORPCJI I DESORPCJI NO_2 NA ANIONICIE DUOLITE A-6 ; TEMPERATURA 308 K, CIŚNIENIE 1006,4 N/m².

5.3.4. Sorpcja chlorowcowodorów

Richter¹²⁶ przepuszczając mieszaninę powietrza i par kwasu solnego o stężeniu 350 g HCl/m^3 przez wilgotny silnie zasadowy anionit w formie wodorotlenowej OH^- osiągnął 99,8 - 99,9 % efektywność sorpcji par kwasu solnego. Robocza pojemność sorpcyjna anionitu /do przeskoku/ w stosunku do chlorowodoru była rzędu $0,34 \text{ kg HCl/kg jonitu}$. W czasie regeneracji anionitu roztworem wodorotlenku sodowego 85% zawartego w anionicie HCl przechodziło do roztworu, a anionit ponownie używano do sorpcji HCl.

Vulich¹²⁷ prowadził badania nad sorpcją chlorowodoru z mieszaniny gazowej na silnie zasadowym anionicie AV-17 w formie chlorkowej Cl^- . Przez kolumnę sorpcyjną o średnicy $0,014 \text{ m}$, wypełnioną anionitem w ilości $6,5 \cdot 10^{-3} \text{ kg}$ przepuszczał mieszaninę powietrza i chlorowodoru o stężeniu $25 \cdot 10^{-3} \text{ kg HCl/m}^3$ i o zawartości wilgoci $15 \cdot 10^{-3} \text{ kg H}_2\text{O/m}^3$ z prędkością liniową gazu $0,17 \text{ m/s}$. Średnica ziarn anionitu wynosiła $0,5-0,7 \cdot 10^{-3} \text{ m}$. Pojemność sorpcyjna anionitu AV-17 w formie Cl^- wynosiła $0,14 - 0,18 \text{ kg HCl/kg jonitu}$ [128]. W czasie regeneracji anionit przemycano wodą osiągając całkowite zdesorbowanie zawartego w anionicie HCl. Po pięciokrotnym cyklu sorpcja - regeneracja Vulich nie obserwował spadku efektywności sorpcji, sorpcja chlorowodoru była całkowita.

Podobne zjawiska obserwował Vulich¹²⁸ badając sorpcję fluorowodoru na anionicie AV-17 w formie fluorkowej F^- . Robocza pojemność sorpcyjna anionitu AV-17 w formie F^- była rzędu $0,26 \text{ kg HF/kg jonitu}$, zaś jego całkowita pojemność sorpcyjna była rzędu $0,44 \text{ kg HF/kg jonitu}$. Doświadczenia prowadzono na anionicie o wysokości $0,05 - 0,07 \text{ m}$ z prędkością liniową gazu $0,2 \text{ m/s}$.

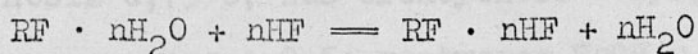
W pracy [129] Vulich prowadził badania nad sorpcją fluorowodoru z mieszaniny gazowej na anionitach AV-17, AV-17P, EDE-10P, AN-2F, AN-1. Średniozasadowe anionity EDE-10P i AN-2F wykazywały roboczą pojemność sorpcyjną w stosunku do fluorowodoru rzędu 0,32 kg HF/kg jonitu oraz całkowitą pojemność sorpcyjną rzędu 0,84 kg HF/kg jonitu. Autor stwierdził, że zmiany stężenia HF w mieszaninie gazowej $/2-7/ \cdot 10^{-3}$ kg HF/m³, natężenia przepływu gazu $/3,3 - 13,3/ \cdot 10^{-5}$ m³/s i wysokości warstwy anionitu $/0,04 - 0,12$ m/ nie powodują zmian pojemności sorpcyjnych anionitu o więcej niż $\pm 10\%$. Również Zagorskaja¹³⁰ otrzymała stałe wartości pojemności sorpcyjnych w stosunku do fluorowodoru na anionitach AV-17 i AV-17P przy zmiennych stężeniach fluorowodoru w gazie od $0,5 \cdot 10^{-3}$ do $5 \cdot 10^{-3}$ kg HF/m³. Autorka uważa, że ta stałość pojemności sorpcyjnej potwierdza chemiczny charakter sorpcji HF.

Baranovskij¹³¹ na podstawie przeprowadzonych badań nad sorpcją HF z roztworów wodnych na anionitach AV-17 i EDE-10P stwierdził, że pochłanianie HF zachodzi według mechanizmu sorpcji molekularnej z utworzeniem kompleksów HF z amoniowymi grupami funkcyjnymi anionitów.

W celu określenia pojemności sorpcyjnych anionitów w różnych formach jonowych $/OH^{-}$, CO_3^{-} , F^{-} , Cl^{-} , Br^{-} , J^{-} , SO_4^{-} , $ClO_4^{-}/$ w stosunku do fluorowodoru Zagorskaja¹³⁰ badała proces sorpcji fluorowodoru z gazu na anionitach AV-17, AV-17P, AN-2F, EDE-10P, AN-1 i AN-21. Formę wodorotlenową i węglanową anionitu uzyskiwano przemywając anionit w warunkach dynamicznych roztworami NaOH i Na₂CO₃, natomiast pozostałe formy otrzymano działając na anionit w formie węglanowej odpowiednim kwasem w warunkach statycznych. Doświadczenia prowadzono przepuszczając mieszaninę gazową

o stężeniu $/3,5-4,0/ \cdot 10^{-3}$ kg HF/m³ i wilgotności $/11-12/ \cdot 10^{-3}$ kg H₂O/m³ przez kolumnę sorpcyjną o średnicy 0,023 m, wypełnioną anionitem $/0,01$ kg/. Natężenie przepływu gazu wynosiło $8,3 \cdot 10^{-5}$ m³/s, temperatura 298 K. Największe pojemności sorpcyjne wykazywały silnie zasadowe anionity w formie F⁻. Robocza pojemność sorpcyjna anionitów o różnej formie jonowej wynosiła od 0,25 kg HF/kg jonitu do 0,4 kg HF/kg jonitu.

Mechanizm sorpcji chlorowcowodorów Zagorskaja i Vulich¹¹⁰ przedstawili na przykładzie sorpcji fluorowodoru na anionicie w formie F⁻:



Z równania tego widać, że pojemność sorpcyjna anionitu w formie F⁻ zależy od stopnia nawilgocenia anionitu. Anionity regenerowano przemywając je wodą i 0,1n roztworem Na₂CO₃, przy czym można uzyskać nawet 10% roztwory HF lub HCl. Zregenerowane anionity całkowicie odzyskują pierwotną pojemność sorpcyjną.

5.3.5. Sorpcja siarkowodoru i dwusiarczku węgla

Krejcar¹⁰⁵ prowadził badania nad sorpcją siarkowodoru na silnie zasadowych anionitach S8-D i S8-TM w formie OH⁻, otrzymanych z kopolimeru styren-dwuwinylbenzen. Przepuszczając mieszaninę gazową o stężeniu 0,2% obj. H₂S i wilgotności 75 - 100% z prędkością 0,5 m/s przez warstwę anionitu Krejcar uzyskał całkowitą sorpcję siarkowodoru przez okres ponad $18 \cdot 10^3$ sekund.

Również Türkölmez¹²³ prowadząc badania nad sorpcją H₂S na silnie zasadowym anionicie Amberlite IRA-410 w formie OH⁻ uzyskał całkowite usunięcie H₂S z mieszaniny gazowej przepuszczanej

przez warstwę anionitu. Pojemność sorpcyjna anionitu Amberlite IRA-410 w stosunku do siarkowodoru wynosiła 0,05 kg H_2S /kg jonitu.

Prowadzone przez Vulicha^{109-111,132} doświadczenia nad sorpcją H_2S na anionitach o różnych formach jonowych wykazały, że najlepszym sorbentem siarkowodoru jest poliaminowy anionit EDE-10P w formie OH^- , otrzymany przez polikondensację epichlorohydryny z poliaminami. Przez kolumnę sorpcyjną o średnicy 0,046 m, wypełnioną wilgotnym anionitem o wysokości 0,15 m, przepuszczano z prędkością 0,2 m/s mieszaninę gazową azotu i siarkowodoru, o stężeniu 0,01 kg H_2S/m^3 i wilgotności 0,02 kg H_2O/m^3 . Czas kontaktu gazu z anionitem wynosił 0,75 s, zaś efektywność sorpcji H_2S wynosiła 99,9%. Anionit regenerowano 0,5n roztworem NaOH o natężeniu przepływu $0,5 \cdot 10^{-3} m^3/s$, otrzymując roztwór posorpcyjny siarczku sodowego. Analogiczne wyniki uzyskał Vulich przy sorpcji H_2S z mieszaniny gazowej z powietrzem. Na podstawie przeprowadzonych doświadczeń Vulich stwierdził, że pojemność sorpcyjna anionitów w formie wodorotlenowej zależy od stężenia H_2S w mieszaninie gazowej. Przy zawartości ok. 1% obj. H_2S w mieszaninie gazowej całkowita pojemność sorpcyjna anionitu EDE-10P w stosunku do H_2S wynosiła 0,07 kg H_2S /kg jonitu, natomiast jego robocza pojemność sorpcyjna - 0,035 kg H_2S /kg jonitu.

Paez¹³³ prowadził badania nad sorpcją H_2S z mieszaniny gazowej z powietrzem, o stężeniu $1-20 \cdot 10^{-9}$ kg H_2S/m^3 . Pojemności sorpcyjne przebadanych anionitów w stosunku do H_2S były następujące:

Amberlite IRA-400- 0,047 kg H_2S /kg jonitu,

Amberlite IRA-410- 0,040 kg H_2S /kg jonitu,

Dowex 1x8 - 0,029 kg H_2S /kg jonitu,

Dowex 2x8 - 0,026 kg H_2S /kg jonitu.

Stężenie siarkowodoru w gazie przed i po kolumnie sorpcyjnej oznaczano kolorymetrycznie jako błękit metylenowy. Regenerację anionitu prowadzono 4n roztworem NaOH. We wszystkich przypadkach desorpcja H_2S z anionitów wynosiła 100%.

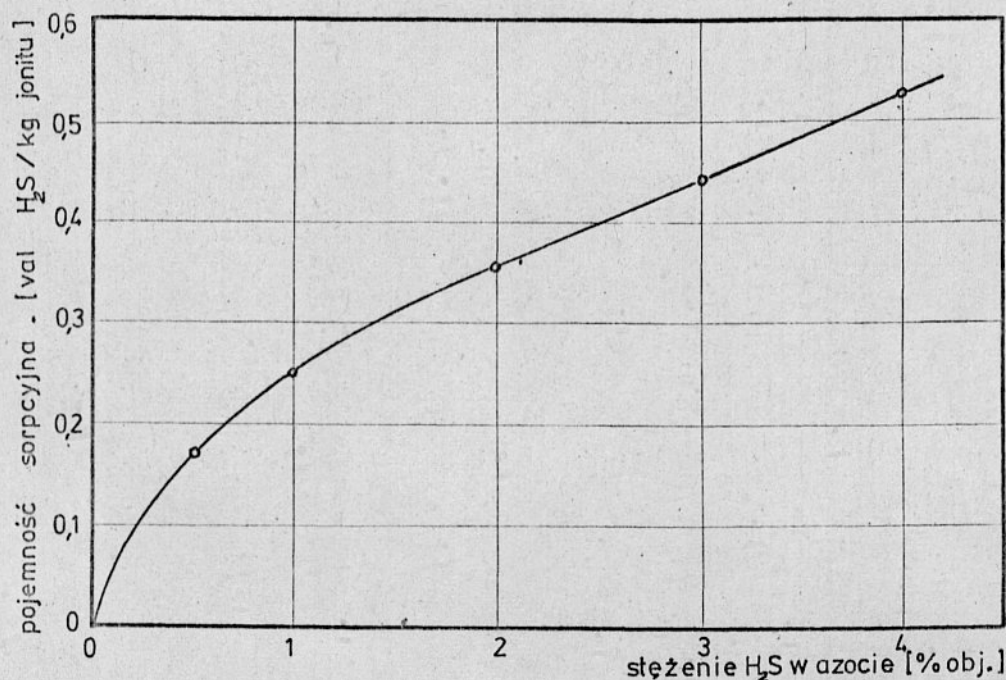
Pollio^{134,135} prowadził doświadczenia nad sorpcją H_2S na anionitach makroporowatych Amberlyst XN-1007 i Amberlyst A-27, otrzymanych w reakcji kopolimeru styren-dwuwinylbenzen z czwartorzędowymi grupami amoniowymi w formie Cl^- . Anionity te charakteryzowały się następującymi własnościami:

	Amberlyst XN-1007	Amberlyst A-27
Gęstość nasypowa /kg/m ³ /	810	550
Powierzchnia czynna /m ² /kg/	$3 \cdot 10^4$	$4,6 \cdot 10^4$
Porowatość /m ³ por/m ³ jonitu/	0,29	0,51
Średnica por /m/	$4,8 \cdot 10^{-8}$	$8,1 \cdot 10^{-8}$
Pojemność sorpcyjna /val/kg jonitu/	4,2	2,5

Doświadczenia polegały na przepuszczaniu przez kolumnę sorpcyjną, wypełnioną suchym anionitem, mieszaniny siarkowodoru i osuszonego azotu, zawierającej 0,5 - 4,0% obj. H_2S przy następujących parametrach:

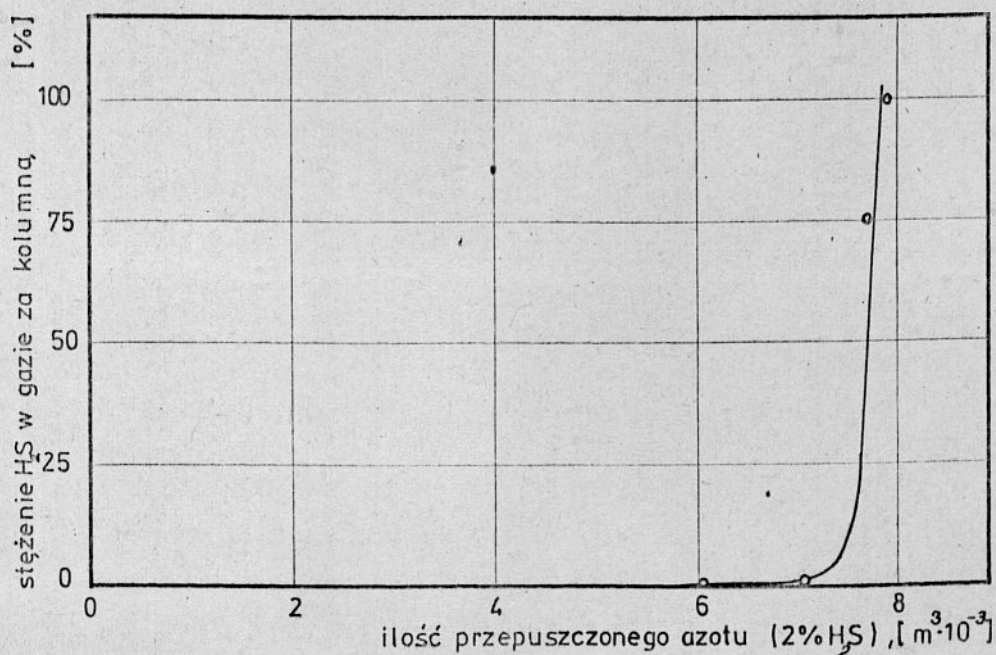
Średnica kolumny sorpcyjnej	- $12,7 \cdot 10^{-3}$ m
Objętość anionitu w kolumnie	- $8 \cdot 10^{-5}$ m ³
Wysokość warstwy anionitu	- 0,63 m
Natężenie przepływu gazu w czasie adsorpcji	- $1,67 \cdot 10^{-6}$ m ³ /s
Prędkość liniowa gazu	- 0,013 m/s
Czas kontaktu gazu z anionitem	- 48 s
Natężenie przepływu gazu w czasie desorpcji	- $1,67 \cdot 10^{-7}$ m ³ /s
Temperatura adsorpcji	- 293 - 298 K
Temperatura desorpcji	- 373 - 383 K

Stężenie siarkowodoru w gazie oznaczano jodometrycznie. Badania adsorpcji prowadzono do chwili wyrównania się stężeń w strumieniu dopływającym i odpływającym z kolumny sorpcyjnej. Desorpcja H_2S z anionitu zachodziła w wyniku przepuszczania przez kolumnę gorącego powietrza



RYS. 5.22

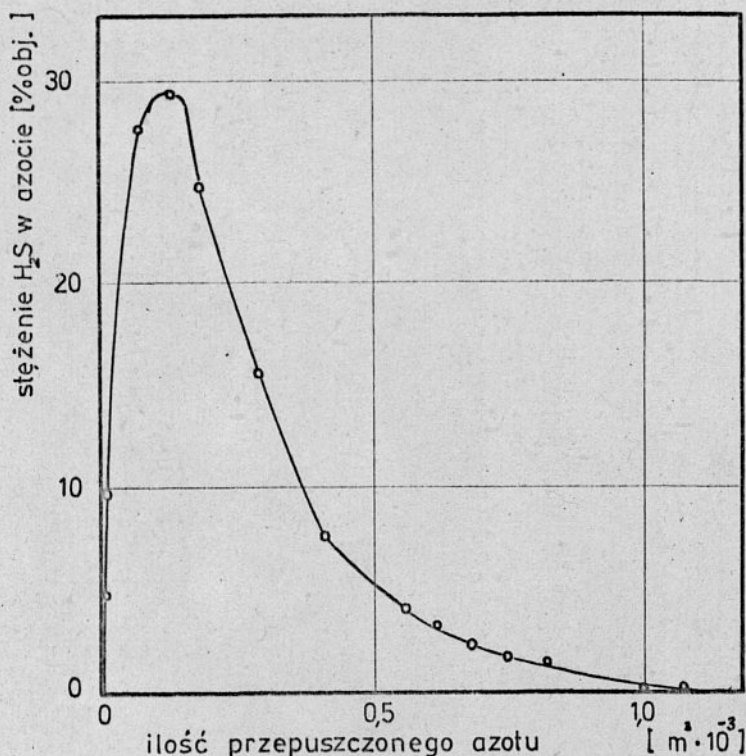
ZALEŻNOŚĆ ADSORPCJI H_2S NA ANIONICIE AMBERLYST A-27
OD STĘŻENIA H_2S W STRUMIENIU AZOTU.



RYS. 5.23

ZALEŻNOŚĆ ADSORPCJI H_2S NA ANIONICIE AMBERLYST A-27
OD STOPNIA OBSADZENIA KOLUMNY.

Wyniki sorpcji siarkowodoru na anionicie Amberlyst A-27 w zależności od stężenia w strumieniu przepuszczanego gazu przedstawia rysunek 5.22, natomiast zależność adsorpcji siarkowodoru od stopnia obsadzenia kolumny na anionicie Amberlyst A-27 przedstawia rysunek 5.23. Charakterystykę pracy kolumny z anionitem Amberlyst A-27 w czasie desorpcji siarkowodoru przedstawia rysunek 5.24. Wyniki adsorpcji i desorpcji siarkowodoru na anionitach Amberlyst XN-1007 i Amberlyst A-27 zebrano w tabeli 5.1.



RYS. 5.24

DESORPCJA H₂S AZOTEM W TEMP. 373 K,
NATĘŻENIE PRZEPŁYWU AZOTU $-1,7 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3/\text{s}$.

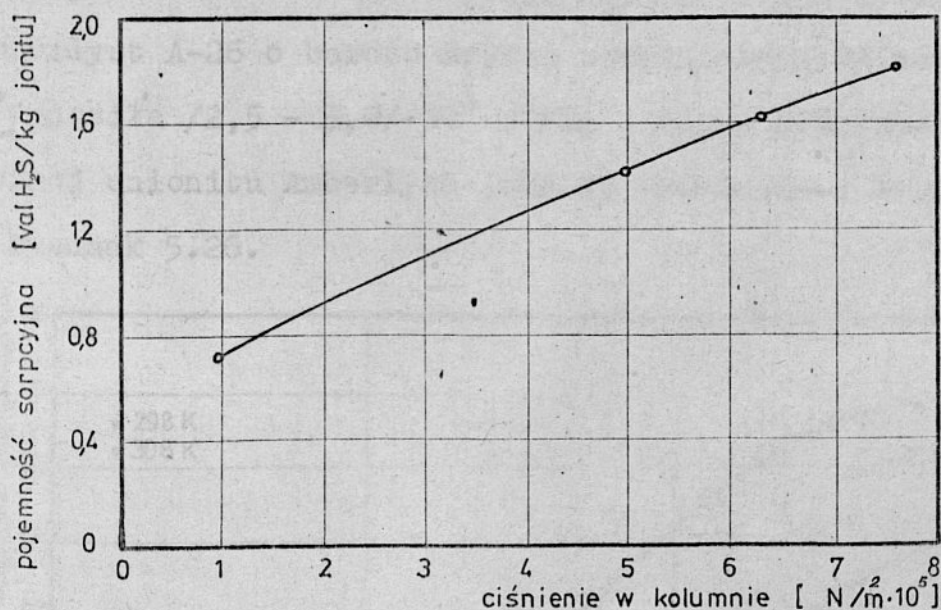
Z przedstawionych danych wynika, że anionit Amberlyst XN-1007 wykazuje znacznie większe pojemności sorpcyjne w stosunku do H₂S niż anionit Amberlyst A-27. Niski procent desorpcji H₂S z anionitu w czasie pierwszego cyklu jego regeneracji gorącym powietrzem Pollio tłumaczy nieodwracalnością procesu sorpcji determinowaną obsadzaniem grup funkcyjnych anionitu siarkowodore. Natomiast

Tabela 5.1

Sorpcja H_2S na anionitach Amberlyst XN-1007 i Amberlyst A-27

Anionit	Cykl	Tempe- ratura K	Ilość ga- zu 2% H_2S m^3	Adsorpcja H_2S val / kg	Desorpcja H_2S val / kg	Procent desorpcji %
Amberlyst XN-1007	1	297	0,0137	0,57	0,39	69
	2	298	0,0096	0,39	0,32	82
	3	298	0,0106	0,43	0,37	86
Amberlyst A-27	1	299	0,0050	0,31	0,18	58
	2	299	0,0050	0,30	0,26	87
	3	299	0,0050	0,30	0,24	80

brak całkowitej desorpcji w kolejnych cyklach regeneracji anionitu autor tłumaczy stratami siarkowodoru do otoczenia w czasie prowadzenia procesu desorpcji. Wpływ ciśnienia na adsorpcję H_2S na anionitach ilustruje izoterma adsorpcji H_2S na anionicie Amberlyst XN-1007 przedstawiona na rysunku 5.25.



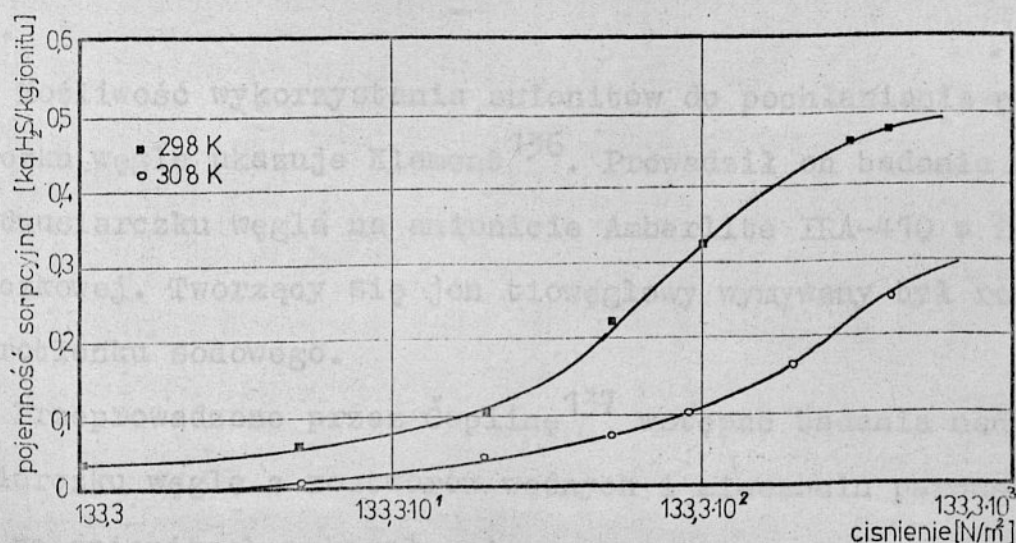
RYS. 525

ZALEŻNOŚĆ POJEMNOŚCI SORPCYJNEJ ANIONITU AMBERLYST XN-1007 OD CIŚNIENIA W KOLUMNIE.

z rysunku wynika, że pojemność sorpcyjna anionitu Amberlyst XN-1007 rośnie ze wzrostem ciśnienia w kolumnie. W czasie określania wpływu natężenia przepływu gazu na pojemność sorpcyjną anionitu Amberlyst XN-1007 Pollio zaobserwował spadek jego pojemności sorpcyjnej ze wzrostem natężenia przepływu gazu.

Na podstawie przeprowadzonych doświadczeń Pollio stwierdza, że proces sorpcji siarkowodoru na anionitach nie ogranicza się wyłącznie do adsorpcji fizycznej, lecz znaczny udział w tym procesie mają grupy funkcyjne anionitu. Osiągnięte przy ciśnieniu $7,3 \cdot 10^5$ N/m² obsadzenie siarkowodorek anionitu Amberlyst XN-1007 było rzędu 40% pojemności sorpcyjnej, t.j. ponad 2 razy więcej niż w warunkach normalnych. Pollio spodziewa się przez odpowiedni dobór warunków prowadzenia procesu sorpcji osiągnąć obsadzenie siarkowodoru na anionicie Amberlyst XN-1007 w granicach 100% jego pojemności sorpcyjnej.

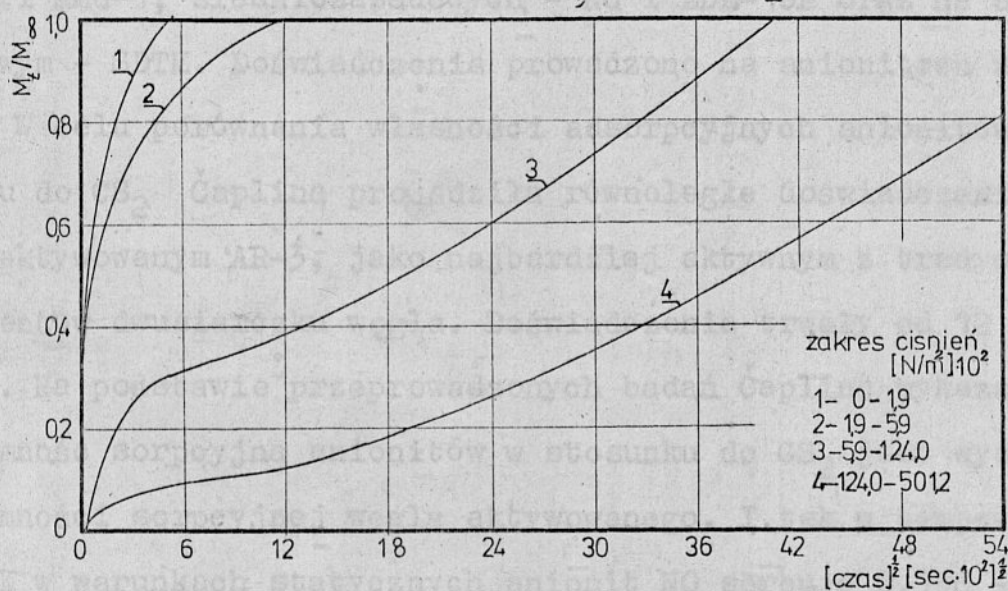
Vaidyanathan¹⁰⁸ badał sorpcję H₂S na silnie zasadowym anionicie Amberlyst A-26 o bardzo dobrze rozwiniętej powierzchni czynnej, która wynosiła $2,5 - 3,0 \cdot 10^4$ m²/kg jonitu. Zależność pojemności sorpcyjnej anionitu Amberlyst A-26 od ciśnienia w kolumnie przedstawia rysunek 5.26.



RYS. 5.26

ZALEŻNOŚĆ POJEMNOŚCI SORPCYJNEJ ANIONITU AMBERLYST A-26
OD CIŚNIENIA W KOLUMNIE.

Z rysunku widać, że pojemność sorpcyjna anionitu Amberlyst A-26 spada ze wzrostem temperatury i przy ciśnieniu $5,33 \cdot 10^4 \text{ N/m}^2$ wynosi $0,47 \text{ kg H}_2\text{S/kg jonitu}$ w temperaturze 298 K oraz $0,24 \text{ kg H}_2\text{S/kg jonitu}$ w temperaturze 308 K . Krzywe prędkości sorpcji H_2S na anionicie Amberlyst A-26 przedstawione na rysunku 5.27 wskazują na złożoność mechanizmu procesu sorpcji H_2S na anionitach.



RYS. 5.27

KRZYWE PRĘDKOŚCI SORPCJI H_2S NA ANIONICIE AMBERLYST A-26.

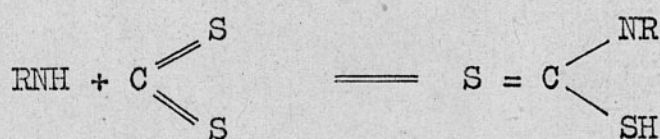
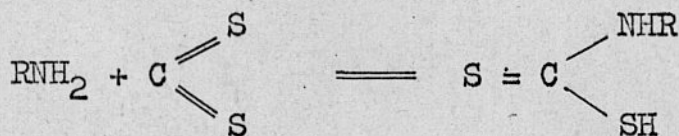
Pomimo wysokich pojemności sorpcyjnych w stosunku do H_2S anionit Amberlyst A-26 wykazuje bardzo niskie charakterystyki prędkości procesu sorpcji w zakresie ciśnień $/5,9 - 501,2/ \cdot 10^2 \text{ N/m}^2$, co zdaniem autora ogranicza możliwość szerszego zastosowania anionitu.

Możliwość wykorzystania anionitów do pochłaniania par dwusiarczku węgla ukazuje Klement¹³⁶. Prowadził on badania nad sorpcją dwusiarczku węgla na anionicie Amberlite IRA-410 w formie siarczkowej. Tworzący się jon tiowęglowy wymywany był roztworem wodorotlenku sodowego.

Przeprowadzone przez Čaplinę¹³⁷ wstępne badania nad usuwaniem dwusiarczku węgla z roztworów wodnych i mieszanin parowo-powietrznych na anionitach wykazały, że pary dwusiarczku węgla przechodząc

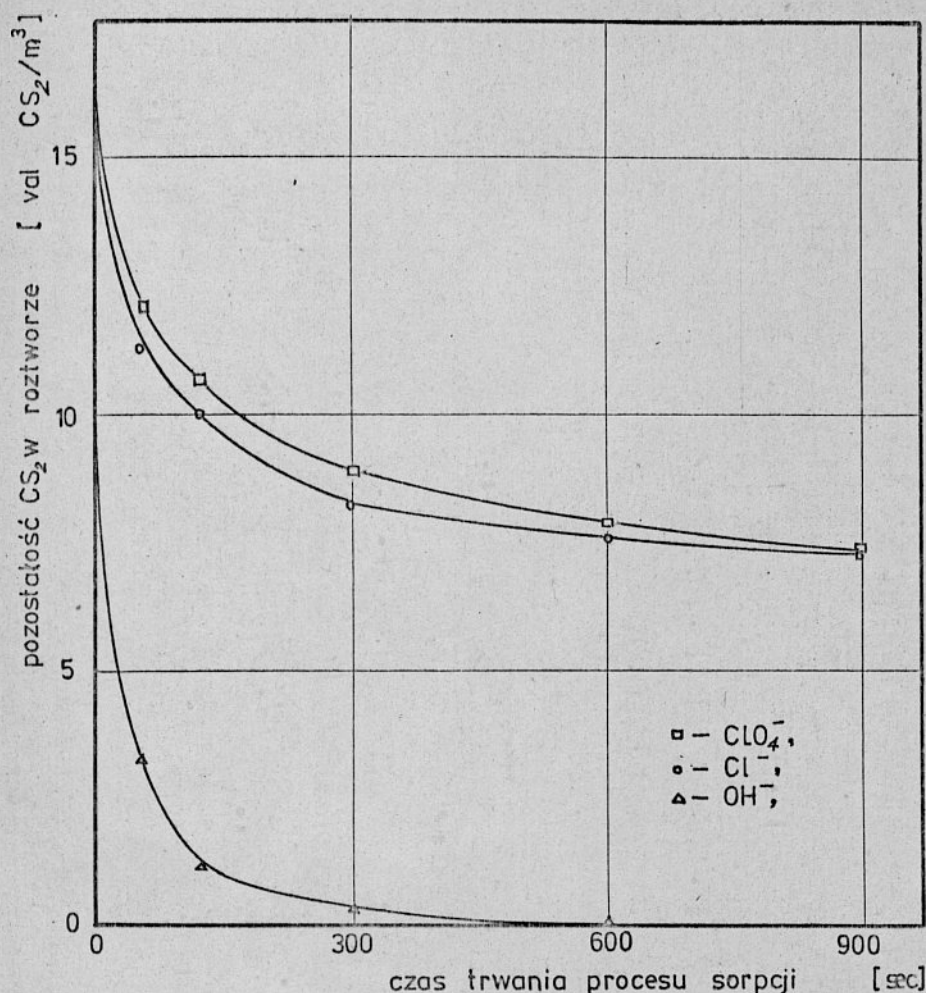
przez kolumnę sorpcyjną wypełnioną anionitem NO sorbują się całkowicie, zmieniając przy tym barwę anionitu na żółtą. Przy dłuższym czasie kontaktu mieszaniny powietrza i dwusiarczku węgla z anionitem jego górne warstwy zmieniały barwę na zieloną. Systematyczne badania nad sorpcją CS_2 Čaplina¹³⁸ prowadziła z roztworów wodnych w warunkach statycznych na anionitach: słabozasadowych AN-1 i MMG-1, średniozasadowych - NO i EDE-10P oraz na silnie zasadowym - SDTM. Doświadczenia prowadzono na anionitach w formie OH^- . W celu porównania własności adsorpcyjnych anionitów w stosunku do CS_2 Čaplina prowadziła równoległe doświadczenia z węglem aktywowanym AR-3, jako najbardziej aktywnym z tradycyjnych sorbentów dwusiarczku węgla. Doświadczenia trwały od 12 do 48 godzin. Na podstawie przeprowadzonych badań Čaplina wykazała, że pojemność sorpcyjna anionitów w stosunku do CS_2 jest wyższa od pojemności sorpcyjnej węgla aktywowanego. I tak w temperaturze 293 K w warunkach statycznych anionit NO sorbuje 0,136 - 0,14 kg CS_2 /kg jonitu, podczas gdy węgiel aktywowany AR-3 pochłania 0,102 - 0,117 kg CS_2 /kg sorbentu. Stwierdzono ponadto, że sorpcja dwusiarczku węgla na anionitach nie zależy od zasadowości anionitu, natomiast jego pojemność sorpcyjna rośnie ze zwiększeniem stężenia CS_2 w roztworze. Przy stężeniu 0,37 - 0,46 kg CS_2/m^3 w roztworze pojemność sorpcyjna badanych anionitów wynosiła 0,05 - 0,075 kg CS_2 /kg jonitu, natomiast przy stężeniu 1,25 - 1,34 kg CS_2/m^3 była rzędu 0,2 - 0,25 kg CS_2 /kg jonitu. Čaplina wykazała, że przy stężeniu 1,5 kg CS_2/m^3 w roztworze w warunkach statycznych prowadzenia badań i w temperaturze 293 K pojemność sorpcyjna badanych anionitów osiągała wartość 0,25 - 0,33 kg CS_2 /kg jonitu. Równocześnie stwierdzono, że efektywność sorpcji dwusiarczku węgla zmalała z 77 do 44% ze wzrostem stężenia CS_2 w roztworze. Zmiany

barwy w czasie trwania procesu sorpcji Čaplina tłumaczy reakcją dwusiarczku węgla z grupami funkcyjnymi anionitu z utworzeniem ksantogenianów:



Regenerację anionitów, która polegała na rozłożeniu ksantogenianów do CS_2 i H_2S prowadzono działając na anionit 1% roztworem kwasu solnego lub parą wodną. Pojemność sorpcyjna anionitów nie pogarszała się po ich regeneracji. Zbadano także wpływ czasu i temperatury na proces sorpcji dwusiarczku węgla na anionitach stwierdzając, że sorpcja CS_2 na średniozasadowych anionitach NO i EDE-10P zmienia się nieznacznie w czasie, natomiast na słabozasadowych anionitach AN-1 i MMG-1 podwyższa się w czasie. Zmiana temperatury procesu wykazuje istotny wpływ na sorpcję dwusiarczku węgla. Przy temperaturze 313–318 K pojemność sorpcyjna anionitów wzrasta o 50% /do 0,33 kg CS_2 /kg jonitu/ w porównaniu z pojemnościami uzyskanymi w temperaturze 273 K.

Na rysunku 5.28 przedstawiono wyniki sorpcji CS_2 uzyskane przez Dolby'ego¹³⁹ na silnie zasadowym anionicie Dowex 1x8 w formie ClO_4^- , Cl^- i OH^- z roztworów wodnych w warunkach statycznych. Roztwory wodne dwusiarczku węgla przygotowywano w ten sposób, że przez kolbę z wodą przepuszczano azot nasycony dwusiarczkiem węgla. Wilgotny anionit /0,02 kg/ mieszano z 10^{-4} m^3



RYS. 5.28

ZALEŻNOŚĆ POZOSTAŁOŚCI CS_2 W ROZTWORZE OD CZASU TRWANIA PROCESU SORPCJI CS_2 NA ANIONICIE DOWEX 1x8 W FORMIE ClO_4^- , Cl^- , OH^- .

roztworu w temperaturze 293 K. Po różnych okresach czasu od rozpoczęcia procesu sorpcji roztwór uwalniano od anionitu, przepuszczano azot i analizowano kolorymetrycznie dwusiarczek węgla jako ksantogonian etylu. Z wyników sorpcji CS_2 przedstawionych na rysunku 5.28 wynika, że proces sorpcji CS_2 na anionicie w formie OH^- kończy się po 600 sekundach. Również w znacznych ilościach sorbuje dwusiarczek węgla anionit w formie ClO_4^- i Cl^- . W doświadczeniach z anionitem w formie Cl^- Dolby nie wykrył żadnych chlorków w roztworze, co jego zdaniem wskazywałoby, że mechanizm procesu sorpcji CS_2 na anionitach jest typu niejonowego.

Na podstawie otrzymanych wyników Dolby stwierdził, że proces sorpcji dwusiarczku węgla na anionitach ma charakter adsorpcji molekularnej oraz że istotny udział w procesie ma struktura anionitu. Natomiast fakt, że sorpcja dwusiarczku węgla na anionicie w formie wodorotlenowej jest skuteczniejsza w porównaniu z anionitem o innych formach jonowych Dolby tłumaczy reakcjami wtórnymi, które zachodzą między dwusiarczkiem węgla i jonami wodorotlenowymi anionitu z utworzeniem siarczków, węglanów, dwutlenowęgla i trójtlenowęgla.

5.4. Omówienie wyników badań nad sorpcją gazów kwaśnych na anionitach

Analiza przedstawionych publikacji pozwala na stwierdzenie, że obecnie mimo dość znacznej ilości prac dotyczących sorpcji gazów kwaśnych na anionitach nie można jednoznacznie określić mechanizmu tego procesu. Większość z tych prac była wykonywana w skali laboratoryjnej i ograniczała się do określenia względnie poprawienia jednego tylko parametru procesu sorpcji, a mianowicie pojemności sorpcyjnej anionitu, nie podając pozostałych parametrów procesu. Wpływ prędkości liniowej gazu, natężenia przepływu gazu i wysokości warstwy anionitu na jego pojemność sorpcyjną nie jest jednoznacznie interpretowany przez autorów przedstawionych prac. Natomiast z przeglądu danych literaturowych wynika, że pojemność sorpcyjna anionitów:

- a/ zależy od grup funkcyjnych anionitu,
- b/ rośnie ze wzrostem ciśnienia,
- c/ rośnie ze wzrostem zawartości wilgoci w układzie sorpcyjnym.

Graniczną wartość wilgotności w mieszaninie gazowej lub w anionicie, poniżej której pojemność sorpcyjna gwałtownie maleje obserwowano w większości pracach nad sorpcją gazów kwaśnych na anionitach. Szczegółowo przedstawił wpływ zawartości wilgoci w układzie sorpcyjnym na proces sorpcji Krejcar¹⁰⁵. Również Vulich^{111,118}, Archipov¹¹⁹ i Zagorskaja¹³⁰ interpretując wyniki doświadczeń nad sorpcją dwutlenku siarki, dwutlenku węgla, tlenków azotu i chlorowcowodorów potwierdzają, że decydującą rolę w procesie sorpcji odgrywa odpowiednia wysoka wilgotność anionitów i oczyszczanych gazów, przy czym proponowane przez autorów mechanizmy procesu sorpcji są niekompletne i ograniczają się do reakcji końcowych lub zachodzących w niewielkim stopniu z pominięciem wyjaśnienia udziału cząsteczki wody w reakcjach pośrednich.

Przekonywujący mechanizm omawianych procesów sorpcji gazów kwaśnych na anionitach przedstawił Weber^{121,122}, który na podstawie przeprowadzonych doświadczeń postuluje czterostopniowy mechanizm sorpcji CO_2 na anionitach, oparty na dyfuzyjnym przenikaniu CO_2 przez warstwę gazu, warstwę wody i cząstkę anionitu, z tym że dyfuzja w obrębie cząstki anionitu jest procesem determinującym szybkość całego procesu sorpcji.

Również Cole¹⁰² i Youngquist¹⁰⁷ prowadząc badania nad możliwością wykorzystania własności adsorpcyjnych anionitów do sorpcji SO_2 na suchych jonitach mikroporowatych, o słabo rozwiniętej powierzchni czynnej oraz niewielkiej porowatości stwierdzili, że proces sorpcji SO_2 jest determinowany dyfuzją SO_2 do wnętrza szkieletu polimerowego.

Natomiast Layton¹⁰⁴ prowadząc badania nad sorpcją SO_2 na makroporowatych anionitach o znacznie bardziej rozwiniętej powierzchni czynnej i dużo większej porowatości w porównaniu

z anionitami mikroporowatymi wykazał, że sorpcja SO_2 przebiega w dwóch etapach, z których pierwszy należy przypisać adsorpcji SO_2 w porach, natomiast drugi - dyfuzji SO_2 do wnętrza szkieletu polimerowego.

Porównanie własności adsorpcyjnych i desorpcyjnych anionitów z sorbentami tradycyjnymi, takimi jak żel kwasu krzemowego, węgiel aktywowany czy sita molekularne wykazało, że własności anionitów są niejednokrotnie lepsze od własności sorbentów tradycyjnych.

W czasie prowadzenia badań autorzy przedstawionych prac obserwowali duże opory przepływu gazu przez warstwę anionitu, pomimo że stosowane prędkości liniowe gazu były niewielkie.

Z przeglądu danych literaturowych widać, że sorpcja gazów kwaśnych na anionitach ma charakter procesu periodycznego, przy czym w badaniach nad wykorzystaniem własności adsorpcyjnych anionitów można wyodrębnić dwa etapy procesu: sorpcję i regenerację, natomiast w badaniach nad wykorzystaniem własności chemisorpcyjnych anionitów - trzy etapy procesu, a mianowicie sorpcję, regenerację i przemycanie.

Wynika stąd ogólny wniosek, że możliwość zastosowania anionitów w procesie unieszkodliwiania i utylizacji gazów odlotowych zależy od postępu badań nad kinetyką procesu sorpcji oraz nad regeneracją zasorbowanych na anionitach kwaśnych zanieczyszczeń gazowych.

6. Część doświadczalna i wyniki badań

Jak już szeroko przedstawiono, z sorpcją gazów kwaśnych na anionitach, w szczególności dwusiarczku węgla, wiąże się cały kompleks zjawisk o zasadniczym znaczeniu dla przebiegu procesu unieszkodliwiania przemysłowych zanieczyszczeń gazowych. Z tych względów nieodzowne staje się dokładne zbadanie kinetyki procesu sorpcji dwusiarczku węgla na anionitach.

W eksperymentach, których wyniki zostaną przedstawione i przedyskutowane w niniejszym rozdziale, skoncentrowano się na zbadaniu wpływu istotnych parametrów procesu sorpcji na efektywność sorpcji oraz na pojemność sorpcyjną anionitów handlowych jak i specjalnie syntezowanych. Doświadczenia przeprowadzono w skali laboratoryjnej i ćwierćtechnicznej, przy czym badano gazy sztucznie preparowane jak i emitowane przez zakład produkujący włókna sztuczne metodą wiskozową.

6.1. Sorpcja dwusiarczku węgla na anionitach w skali laboratoryjnej

6.1.1. Program badań

Założeniem tej serii badań było:

1. Sprawdzenie możliwości wykorzystania własności sorpcyjnych i chemisorpcyjnych anionitów do usuwania dwusiarczku węgla z przemysłowych gazów odlotowych.

2. Przebadanie anionitów handlowych i specjalnie syntezowanych /mikro- oraz makroporowatych, słabo- i silnie zasadowych/; porównanie parametrów procesu sorpcji CS_2 na poszczególnych anionitach oraz wytypowanie anionitu o najlepszych własnościach sorp-

cyjnych w stosunku do dwusiarczku węgla.

3. Zbadanie zależności kinetyki procesu sorpcji CS_2 na anionitach od stężenia CS_2 w gazie oczyszczanym, od prędkości przepływu gazu przez kolumnę sorpcyjną, od stężenia i rodzaju wodorotlenku w roztworze zraszającym anionit oraz od gęstości zraszania.

4. Zbadanie wpływu granulacji uziarnienia anionitu i wysokości złoża na opory przepływu gazu, determinujące zastosowanie anionitów w przemysłowej technice oczyszczania gazów odlotowych.

6.1.2. Charakterystyka stosowanych anionitów

W badaniach stosowano anionity syntezowane w Instytucie Technologii Organicznej i Tworzyw Sztucznych Politechniki Wrocławskiej¹⁰¹ /SNE, SHE, SNM, SHM/ oraz anionity handlowe firm amerykańskich Rohm and Haas Company Philadelphia /Amberlite/ i The Dow Chemical Company Midland /Dowex/, firmy angielskiej The Permutit Company Ltd /zerolit/ oraz firm niemieckich VEB Farbenfabriken Wolfen /Wofatit SBW/ i Farbenfabriken Bayern A.G. Leverkusen /Lewatit/.

Są to anionity typu polimeryzacyjnego o różnym stopniu usieciowania, otrzymane z kopolimeru styrenu z dwuwinylobenzenem, odpowiednio chlorometylowane i aminowane monoetanoloaminą lub trójmetyloaminą w celu przyłączenia anionowymiennej grupy funkcyjnej. W pierwszym przypadku otrzymuje się anionity ze słabozasadowymi grupami funkcyjnymi $-\text{[NH}_2\text{ CH}_2\text{ CH}_2\text{ OH]}$, natomiast w drugim - z silnie zasadowymi grupami funkcyjnymi $-\text{[N}^+\text{/CH}_3\text{/}_3\text{]}$.

Oprócz anionitów o szkielecie styrenowo-dwuwinylobenzenowym stosowano również anionit polikondensacyjny /FFD/, syntezowany

przez autora z formaldehydu i metafenylenodwuaminy w warunkach laboratoryjnych¹⁴⁰.

Stosowane w doświadczeniach anionity charakteryzowały się następującymi własnościami^{101, 141}:

- SNE - słabozasadowy, makroporowaty, 80% por o średnicy rzędu 0,03 - 0,6 μm , zdolność wymienna 1,8 val/kg, granulacja $/2-3/ \cdot 10^{-3}$ m, perełkowy.
- SNM - silnie zasadowy, makroporowaty, 80% por o średnicy rzędu 0,03 - 0,6 μm , zdolność wymienna 1,7 val/kg, granulacja $/2-3/ \cdot 10^{-3}$ m, perełkowy.
- SHE - słabozasadowy, makroporowaty, 80% por o średnicy rzędu 0,01 - 0,09 μm , zdolność wymienna 1,8 val/kg, granulacja $/2-3/ \cdot 10^{-3}$ m, perełkowy.
- SHM - silnie zasadowy, makroporowaty, 80% por o średnicy rzędu 0,01 - 0,09 μm , zdolność wymienna 1,7 val/kg, granulacja $/2-3/ \cdot 10^{-3}$ m, perełkowy.
- Amberlite IRA-400 - silnie zasadowy, ok. 8% dwuwinylobenzenu /DWB/ zdolność wymienna 3,7 val/kg, kształt kulisty.
- Dowexy - silnie zasadowe anionity o różnym stopniu usieciowania /od 1 do 10% DWB/, zdolność wymienna od 3,0 - 3,5 val/kg, granulacja $/0,04 - 0,84/ \cdot 10^{-3}$ m, kształt kulisty.
- Zerolit S-1095 - silnie zasadowy, makroporowaty o granulacji $/0,35-1,2/ \cdot 10^{-3}$ m.
- Wofatył SBW - silnie zasadowy, mikroporowaty o zdolności wymiennej 3,5 val/kg i granulacji $/0,3-1,2/ \cdot 10^{-3}$ m, kształt kulisty.
- Lewatit MP-600 - silnie zasadowy, o zdolności wymiennej 3,3 val na kg, granulacja $/0,3-0,5/ \cdot 10^{-3}$ m, kształt kulisty.
- FFD - słabozasadowy, mikroporowaty, 80% por o średnicy 0,001 - 0,003 μm , zdolność wymienna 4,2 val/kg, przełom muszlowy, kształt nieregularny.

6.1.3. Stosowana aparatura i metodyka badań

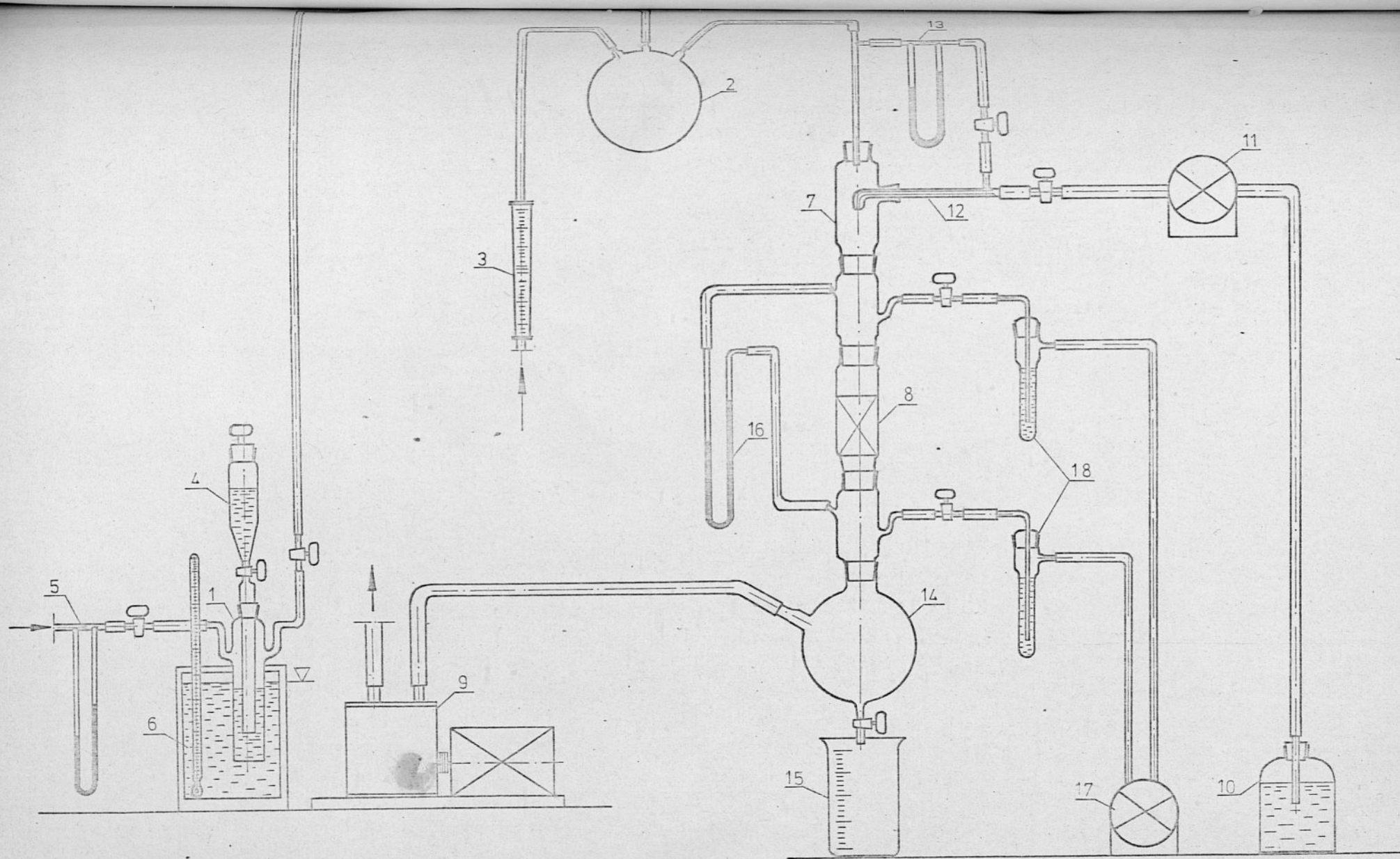
Z przeglądu danych literaturowych dotyczących sorpcji gazów kwaśnych na jonitach wynika, że większość badaczy stosowała technikę pracy na jonitach w cyklach sorpcji, regeneracji i przemywania. Z punktu widzenia technologii, operacja odmywania jest niekorzystna, gdyż powstaje problem alkalicznych ścieków, zużywa się znaczne ilości wody i nie wykorzystuje się możliwości zwiększenia pojemności sorpcyjnej jonitu.

Badania własne sorpcji dwusiarczku węgla na anionitach prowadzono według opracowanej przez Gostomczyka^{92,142} techniki, która polega na ciągłej regeneracji warstwy jonitu roztworem wodorotlenku sodowego w czasie sorpcji. Takie prowadzenie procesu sorpcji gazów kwaśnych /wg autora/ pozwala na zwielokrotnienie pojemności sorpcyjnej jonitu.

Doświadczenia przeprowadzono na instalacji laboratoryjnej własnej konstrukcji, której schemat przedstawiono na rysunku 6.1.

6.1.3.1. Opis instalacji doświadczalnej

Dwusiarczek węgla z płuczki 1 przechodził do mieszalnika 2, gdzie mieszał się z powietrzem zasysanym przez rotametr 3 z otoczenia. Część powietrza przepływającą przez płuczkę 1, która zawierała dwusiarczek węgla dozowany z rozdzielacza 4, mierzono kryzą 5. Żądaną emisję par dwusiarczku węgla uzyskiwano zachowując stałą ilość odparowywanego CS_2 przez utrzymywanie odpowiedniej temperatury w termostacie 6 i odpowiedniego natężenia przepływu powietrza przez płuczkę 1. Mieszaninę powietrza i par dwusiarczku węgla wprowadzano następnie do kolumny sorpcyjnej 7, o średnicy 0,036 m, gdzie była oczyszczana na złożu sorbenta 8.



RYŚ 6.1

SCHEMAT INSTALACJI LABORATORYJNEJ DO SORPCJI DWUSIARCZKU WĘGLA.

Następnie gaz przechodził do pompy próżniowej 9, skąd był wydala-
ny do atmosfery.

W przypadku prowadzenia prób ze zraszaniem złoża sorbenta
roztwór zraszający dostarczano ze zbiornika 10 pompą perystaltycz-
ną 11 /typ 315/ i dyszki zraszające 12. Rozproszenie roztworu
zraszającego uzyskiwano przepuszczając część gazu z układu przez
kryzę pomiarową 13. Ściekający z półki roztwór zbierał się w roz-
dzielaczu 14, skąd był okresowo odbierany do zlewki miarowej 15.

6.1.3.2. Metodyka pomiarów

6.1.3.2.1. Pomiar natężenia przepływu gazu przez kolumnę sorp- cyjną

Przepływ mieszaniny powietrza i par dwusiarczku węgla przez
kolumnę sorpcyjną wywołany był pompą ssąco-tłoczącą typ MP-10.
Powietrze zasysano z otoczenia przez dwa wloty. Natężenie główne-
go strumienia powietrza mierzono rotametrem 3, natomiast kryzą
pomiarową 5 mierzono natężenie powietrza przepływającego przez
płuczkę, która zawierała dwusiarczek węgla. Taki układ zapewniał
możliwość regulacji stężenia CS_2 na wlocie do kolumny. Całkowite
natężenie przepływu mieszaniny powietrza i par dwusiarczku węgla
przez kolumnę sorpcyjną było sumą natężeń przepływu obu strumieni
powietrza. Na podstawie znajomości natężenia przepływu gazu oraz
powierzchni przekroju kolumny sorpcyjnej obliczano prędkość li-
niową gazu ze wzoru:

$$w_0 = \frac{Q_1 + Q_2}{A}$$

/6.1/

gdzie: w_0 - prędkość liniowa gazu /liczona na pusty przekrój kolumny/, m/s,

Q_1 - objętościowe natężenie przepływu gazu przez rotametr, m^3/s ,

Q_2 - objętościowe natężenie przepływu gazu przez kryzę, m^3/s ,

A - powierzchnia przekroju kolumny, m^2 .

Czas trwania doświadczenia mierzono stoperem.

6.1.3.2.2. Pomiar oporów przepływu gazu przez kolumnę sorpcyjną

Pomiaru spadku ciśnienia w kolumnie sorpcyjnej dokonywano U-rurką manometryczną 16, wypełnioną wodą lub rtęcią. Różnicę poziomów w U-rurce odczytywano na skali milimetrowej z dokładnością 10^{-3} m. W czasie doświadczenia notowano okresowo /co 600 s/ opory przepływu gazu, a po jego zakończeniu obliczano średni opór przepływu gazu danej serii pomiarowej. Ten sposób obliczania oporów przepływu gazu przez kolumnę sorpcyjną stosowano we wszystkich doświadczeniach.

6.1.3.2.3. Pomiar efektywności sorpcji, pojemności sorpcyjnej i czasu kontaktu

Stężenie dwusiarczku węgla w gazie przed i po kolumnie sorpcyjnej określano kolorymetrycznie /PN65Z-04032/, zasysając znaną ilość gazu mikropompką 17 /typ 335A/ przez płuczki 18, które zawierały roztwór pochłaniający dwusiarczek węgla /alkoholowy roztwór dwuetyloaminy, trójetanoloaminy i octanu miedzi/¹⁴³.

Efektywność sorpcji obliczano jako średnią arytmetyczną z kilku pomiarów w ustalonych okresach czasu, stosując następujące przeliczenia:

$$\eta = \left(1 - \frac{C_{\text{śr}}}{C_0} \right) \cdot 100\%, \quad /6.2/$$

$$C_{\text{śr}} = \frac{\sum_{n=1}^n C_n}{n} \quad /6.3/$$

gdzie:

- η - efektywność sorpcji, %
- C_0 - stężenie CS_2 w gazie przed kolumną, kg/m^3
- $C_{\text{śr}}$ - średnie stężenie CS_2 w gazie po kolumnie, kg/m^3
- n - ilość próbek oczyszczanego gazu pobrana do analizy.

Na podstawie znajomości stężeń CS_2 przed i po kolumnie sorpcyjnej oraz ogólnego objętościowego natężenia przepływu gazu $/Q/$ i czasu $/\tau/$ trwania eksperymentu określano pojemność sorpcyjną anionitów według następującego wzoru:

$$Z_A = \frac{(C_0 - C_{\text{śr}}) \cdot \tau \cdot Q}{m_A} \quad /6.4/$$

gdzie:

- Z_A - pojemność sorpcyjna anionitu, kg/kg
- m_A - masa anionitu w kolumnie, kg
- τ - czas trwania eksperymentu, s
- Q - ogólne objętościowe natężenie przepływu gazu, m^3/s
- $C_0, C_{\text{śr}}$ - stężenie CS_2 w gazie przed i po kolumnie, kg/m^3

Czas kontaktu gazu z anionitem określano ze wzoru:

$$t = \frac{h_a}{w_o} \quad /6.5/$$

gdzie:

t - czas kontaktu, s

h_a - wysokość warstwy anionitu, m

w_o - prędkość liniowa gazu, m/s

6.1.3.2.4. Pomiar natężenia przepływu roztworu zraszającego i gęstości zraszania kolumny

W doświadczeniach prowadzonych ze zraszaniem złoża anionitu roztwór zraszający podawano ze zbiornika 10 pompą perystaltyczną 11, o znanym natężeniu przepływu roztworu. Wartość natężenia przepływu roztworu zraszającego przez kolumnę sorpcyjną sprawdzano po zakończeniu doświadczenia obliczając ze wzoru:

$$q = \frac{V_c}{\tau} \quad /6.6/$$

gdzie:

q - objętościowe natężenie roztworu zraszającego, m^3/s

V_c - objętość roztworu zraszającego, m^3

τ - czas trwania eksperymentu, s.

Gęstość zraszania kolumny sorpcyjnej obliczano ze wzoru:

$$L = \frac{3600 \cdot q}{A} \quad /6.7/$$

gdzie:

L - gęstość zraszania, m^3/m^2h

q - objętościowe natężenie przepływu roztworu zraszającego, m^3/s

A - powierzchnia przekroju kolumny, m^2

6.1.3.3. Technika przygotowania anionitów do badań

Przed przystąpieniem do zasadniczych eksperymentów anionity wstępnie regenerowano przez 24 godziny 5% roztworem NaOH, prze- mywano wodą destylowaną /o przewodnictwie rzędu 15-20 μs / do uzyskania w wycieku obojętnego odczynu oraz prze mywano alkoholem metylowym. Następnie anionity suszono w suszarce próżniowej przez 12 godzin w temperaturze 313 K, po czym rozfrakcjonowano je w zależności od średnicy ziarn. Próbkę anionitów w stanie powietrzno-suchym umieszczano w kolumnie sorpcyjnej na spieku otrzymanym w wyniku sprasowania proszku polietylenu i chlorku sodowego. Po umieszczeniu anionitu w kolumnie przystępowano do właściwych eksperymentów.

6.1.4. Badania własności sorpcyjnych anionitów handlowych i anionitów specjalnie syntezowanych

Celem doświadczeń w tej serii badań było sprawdzenie możliwości wykorzystania własności sorpcyjnych i chemisorpcyjnych dostępnych anionitów handlowych oraz anionitów specjalnie syntezowanych w Instytucie Technologii Organicznej i Tworzyw Sztucznych Politechniki Wrocławskiej, do sorpcji dwusiarczku węgla.

Prowadzone eksperymenty miały charakter rozpoznawczo- porównawczy, pozwalający na wytypowanie anionitów /o najlepszych własnościach sorpcyjnych i chemisorpcyjnych w stosunku do dwusiarczku węgla/ do dalszych badań, których celem było określenie podstawowych parametrów kinetyki procesu sorpcji CS_2 na anionitach.

Uzyskanie tego typu danych uzależnione jest w dużym stopniu od metodyki badań i właściwego sposobu prowadzenia eksperymentów.

W tej serii badań należało bowiem uwzględnić kilka istotnych parametrów, takich jak natężenie przepływu gazu, opory przepływu gazu, wysokość warstwy anionitu oraz natężenie zraszania roztworem wodorotlenku sodowego warstwy anionitu.

Dopiero określenie zależności zachodzących pomiędzy powyższymi parametrami, a więc zależności pojemności sorpcyjnej od czasu kontaktu gazu z anionitem, zależności oporów przepływu gazu od prędkości liniowej gazu w kolumnie sorpcyjnej oraz zależności efektywności sorpcji od natężenia zraszania roztworem wodorotlenku sodowego warstwy anionitu, umożliwi przeprowadzenie analizy własności sorpcyjnych i chemisorpcyjnych poszczególnych anionitów oraz wytypowanie anionitów o najlepszych własnościach w stosunku do dwusiarczku węgla.

6.1.4.1. Sorpcja dwusiarczku węgla na anionitach handlowych

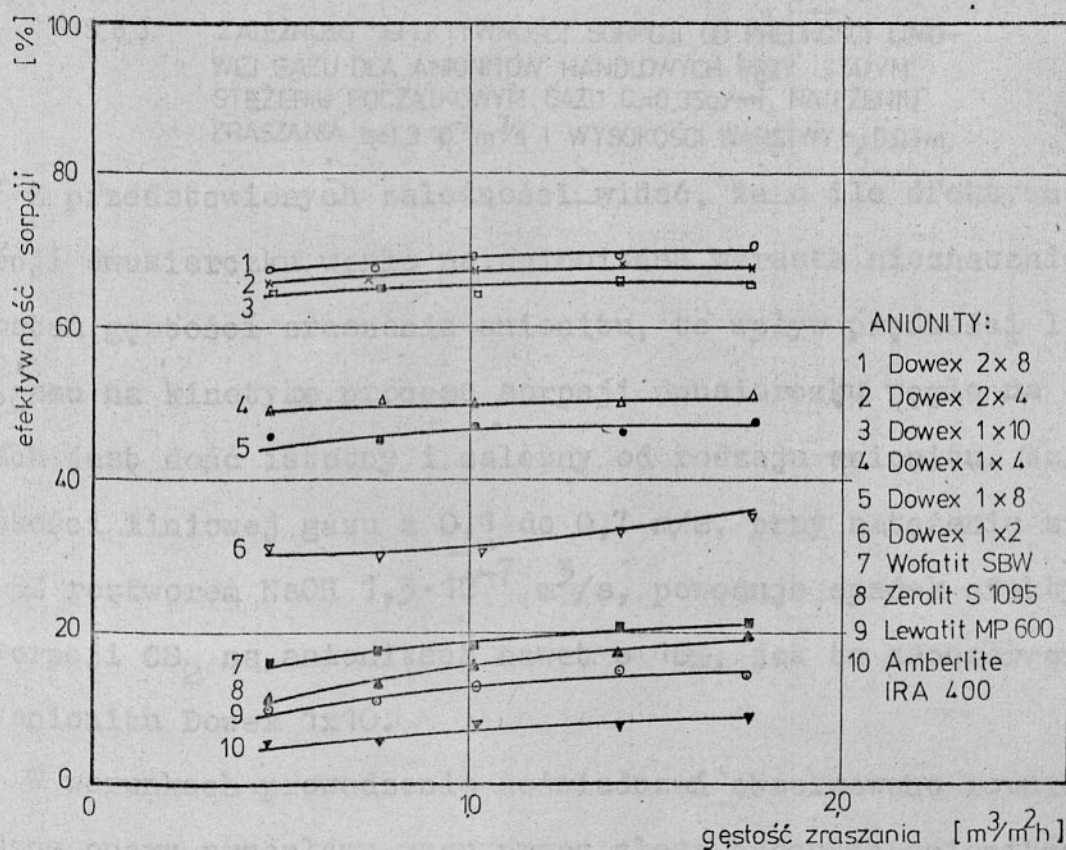
Określenie powyższych zależności wymagało utrzymywania na stałym poziomie pozostałych parametrów procesu, a przede wszystkim stężenia CS_2 w gazie oczyszczanym oraz zdolności wymiennej kolumny sorpcyjnej. Założono, że doświadczenia w tej serii badań prowadzone będą z gazem zawierającym $0,35 \text{ g CS}_2/\text{m}^3$ /stężenie CS_2 w gazach odlotowych zakładów włókien wiskozowych przyjmuje wartości w granicach od $0,05$ do $0,65 \text{ g/m}^3$ / na warstwie anionitu o wysokości $0,03 \text{ m}$, regenerowanej w sposób ciągły 5% roztworem wodorotlenku sodowego.

Do przyjęcia takiej wysokości warstwy anionitu upoważniały wyniki badań Gostomczyka⁹², który stwierdził, że warstwa anionitu o wysokości $0,03 \text{ m}$ zraszana w sposób ciągły roztworem wodorotlenku sodowego zapewnia całkowite usunięcie kwaśnych zanieczysz-

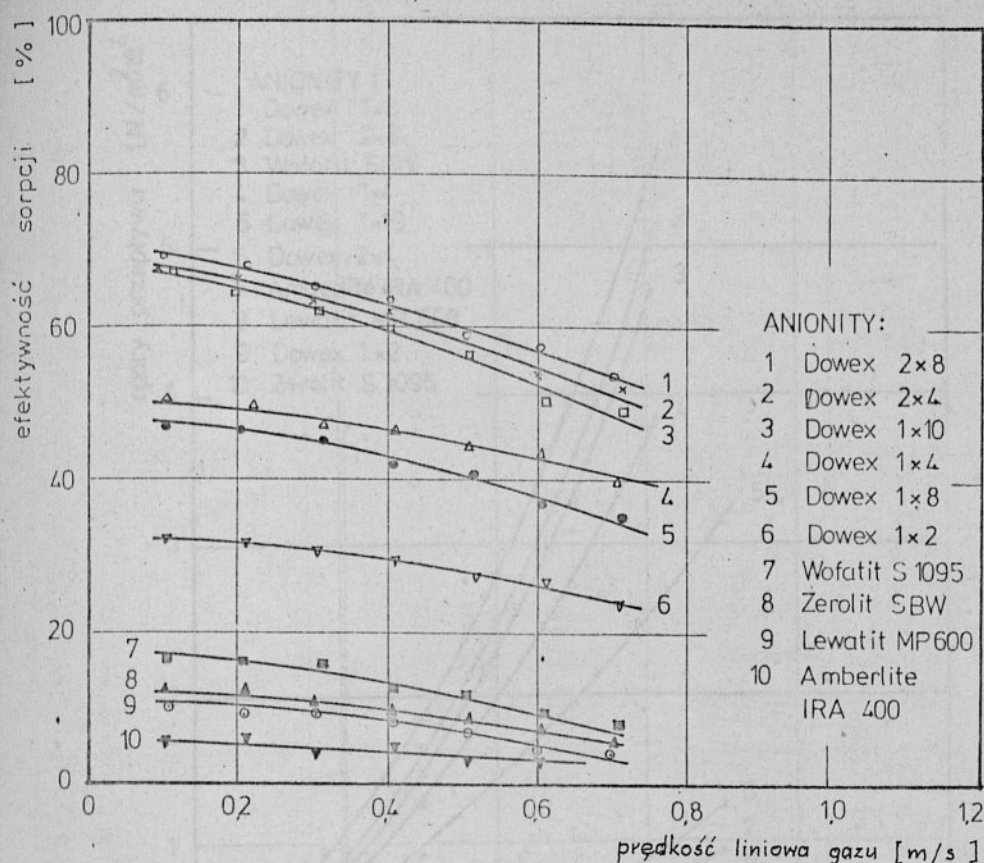
czeń gazowych z odlotowych gazów przemysłowych.

Parametrami zmiennymi prowadzonych doświadczeń były: gęstość zraszania anionitu 5% roztworem NaOH w przedziale od 0,46 do 1,76 m³/m²h oraz prędkość liniowa gazu w przedziale od 0,1 do 0,7 m/s.

Bezpośrednim odwzorowaniem graficznym uzyskanych z badań wyników, charakteryzujących kinetykę sorpcji CS₂ na poszczególnych anionitach handlowych, są pokazane na rysunkach 6.2 i 6.3 wykresy zależności efektywności sorpcji od gęstości zraszania anionitu oraz zależności efektywności sorpcji od prędkości liniowej gazu.



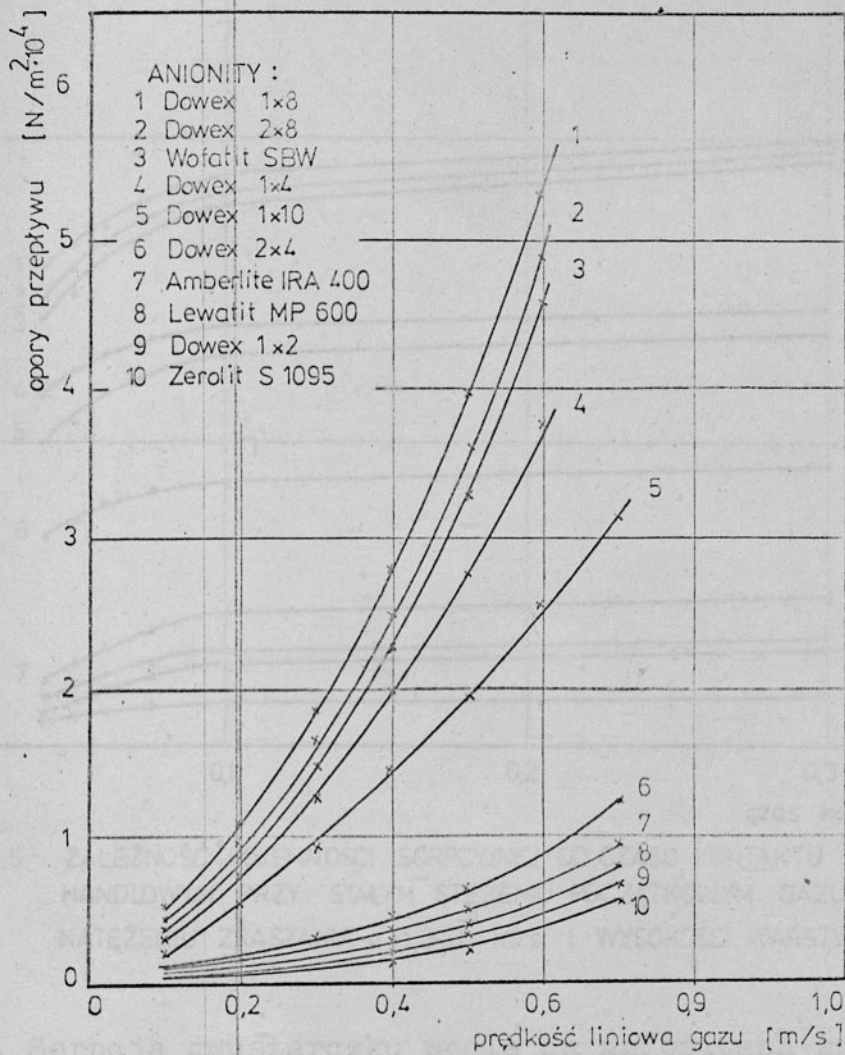
RYS. 6.2. ZALEŻNOŚĆ EFEKTYWNOŚCI OD GĘSTOŚCI ZRASZANIA DLA ANIONITÓW HANDLOWYCH PRZY STAŁYM STĘŻENIU POCZĄTKOWYM GAZU $C_0=0,35\text{g/m}^3$, PRĘDKOŚCI GAZU $W_0=0,2\text{m/s}$ I WYSOKOŚCI WARSTWY ANIONITU $h_A=0,03\text{m}$.



RYS. 6.3 ZALEŻNOŚĆ EFEKTYWNOŚCI SORPCJI OD PRĘDKOŚCI LINIOWEJ GAZU DLA ANIONITÓW HANDLOWYCH PRZY STAŁYM STĘŻENIU POCZĄTKOWYM GAZU $C_0 = 0,35 \text{ g/m}^3$, NATĘŻENIU ZRASZANIA $q = 1,3 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ I WYSOKOŚCI WARSTWY $h_A = 0,03 \text{ m}$.

Z przedstawionych zależności widać, że o ile efektywność sorpcji dwusiarczku węgla na anionitach wzrasta nieznacznie ze wzrostem gęstości zraszania anionitu, to wpływ prędkości liniowej gazu na kinetykę procesu sorpcji dwusiarczku węgla na anionitach jest dość istotny i zależy od rodzaju anionitu. Wzrost prędkości liniowej gazu z 0,1 do 0,7 m/s, przy natężeniu zraszania 5% roztworem NaOH $1,3 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$, powoduje spadek efektywności sorpcji CS_2 na anionitach nawet o 18%, jak to zaobserwowano dla anionitu Dowex 1x10.

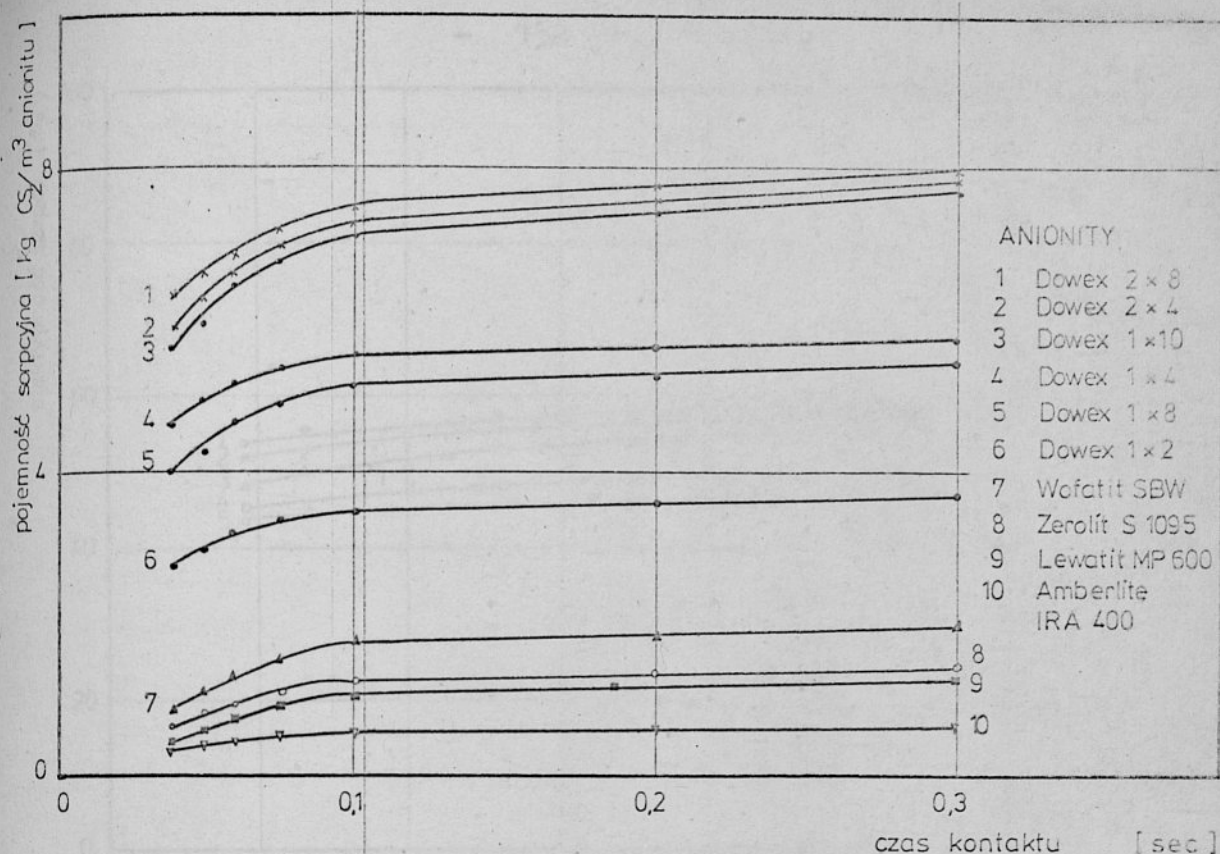
W warunkach prowadzenia doświadczeń obserwowano również znaczne opory przepływu gazu przez złoża badanych anionitów handlowych /rys. 6.4/, osiągające maksymalne wartości rzędu $5,3 \cdot 10^4 \text{ N/m}^2$ przy prędkości liniowej gazu 0,6 m/s. Opory te uwarunkowane były granulacją ziarn anionitów, rzędu $0,1 - 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ m}$.



RYŚ. 6.4 ZALEŻNOŚĆ OPORÓW PRZEPŁYWU OD PRĘDKOŚCI LINIOWEJ GAZU DLA ANIONITÓW HANDLOWYCH PRZY STAŁYM NATĘŻENIU ZRASZANIA $q=1,3 \cdot 10^{-3} m^3/s$ I WYSOKOŚCI WARSTWY $h_A=0,03m$.

Z wykresu zależności pojemności sorpcyjnej od czasu kontaktu gazu z anionitem /rys.6.5/ widać, że w przebadanym zakresie parametrów zmiennych wśród atestowanych anionitów handlowych najlepsze własności sorpcyjne w stosunku do dwusiarczku węgla wykazywał silnie zasadowy anionit Dowex 2x8.

Na podstawie analizy powyższych zależności przedstawionych na rysunkach 6.2-6.5 wytypowano anionit Dowex 2x8 do dalszych badań podstawowych parametrów kinetyki procesu sorpcji CS_2 na anionitach.



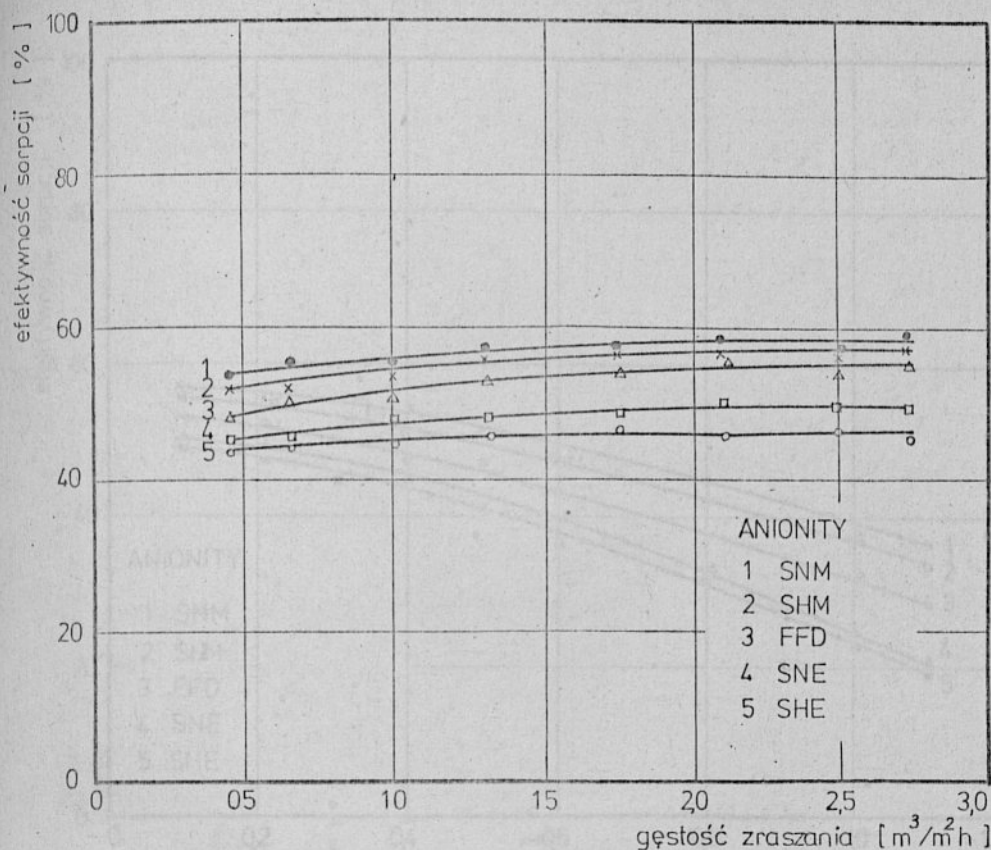
RYS. 6.5 ZALEŻNOŚĆ POJEMNOŚCI SORPCYJNEJ OD CZASU KONTAKTU GAZU Z ANIONITEM HANDLOWYM PRZY STAŁYM STĘŻENIU POCZĄTKOWYM GAZU $C_0 = 0,35 \text{ g/m}^3$, NATĘŻENIU ZRASZANIA $q = 1,3 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ I WYSOKOŚCI WARSTWY $h_A = 0,03 \text{ m}$.

6.1.4.2. Sorpcja dwusiarczku węgla na anionitach specjalnych

Określenie zależności parametrów procesu sorpcji CS_2 , które pozwolą na wytypowanie anionitu do dalszych szczegółowych badań nad sorpcją CS_2 na anionitach prowadzono w tej serii badań na anionitach specjalnych o granulacji $2-3 \cdot 10^{-3} \text{ m}$ w szerokim zakresie parametrów zmiennych.

W czasie trwania eksperymentów zmieniano prędkość liniową gazu w przedziale od 0,1 do 1,16 m/s oraz gęstość zraszania anionitu 5% roztworem NaOH w przedziale 0,46 do $2,5 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$, utrzymując na stałym poziomie stężenie początkowe dwusiarczku węgla na wlocie do kolumny sorpcyjnej $C_0 = 0,35 \text{ g/m}^3$ oraz wysokość warstwy anionitu $h_A = 0,03 \text{ m}$.

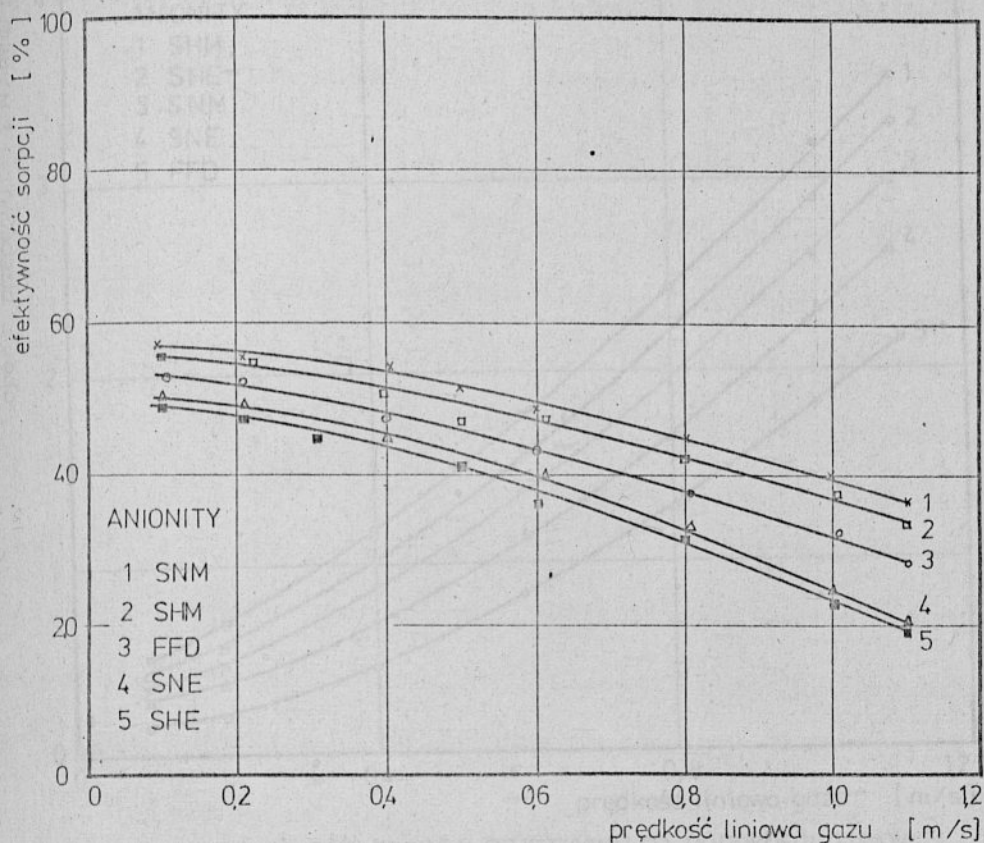
Z wykresu zależności efektywności sorpcji dwusiarczku węgla od gęstości zraszania przedstawionej na rysunku 6.6 widać,



RYŚ. 6.6 ZALEŻNOŚĆ EFEKTYWNOŚCI SORPCJI OD GĘSTOŚCI ZRASZANIA DLA ANIONITÓW SPECJALNYCH PRZY STAŁYM STEŻENIU POCZĄTKOWYM GAZU $C_0=0,035g/m^3$, PRĘDKOŚCI GAZU $w_0=0,4m/s$ I WYSOKOŚCI WARSTWY $h_A=0,03m$.

że efektywność sorpcji CS_2 wzrasta wraz ze wzrostem gęstości zraszania do wartości $1,5 m^3/m^2h$, po czym praktycznie nie zależy od gęstości zraszania przy zachowaniu stałej prędkości liniowej gazu $w_0 = 0,4 m/s$ oraz pozostałych parametrów procesu.

Wpływ prędkości liniowej gazu na kinetykę procesu sorpcji CS_2 na anionitach specjalnych przedstawiono na rysunku 6.7. Z przedstawionej zależności widać, że efektywność sorpcji CS_2 na anionitach specjalnych maleje gwałtownie ze wzrostem prędkości liniowej gazu. Najlepszą efektywność sorpcji CS_2 wykazuje anionit SNM. Przy prędkości $0,1 m/s$ efektywność sorpcji CS_2 na anionicie SNM wynosiła $57,1\%$, natomiast przy prędkości $1,1 m/s$ efektywność sorpcji CS_2 na tym anionicie zmalała o ponad 20% osiągając wartość $36,7\%$.

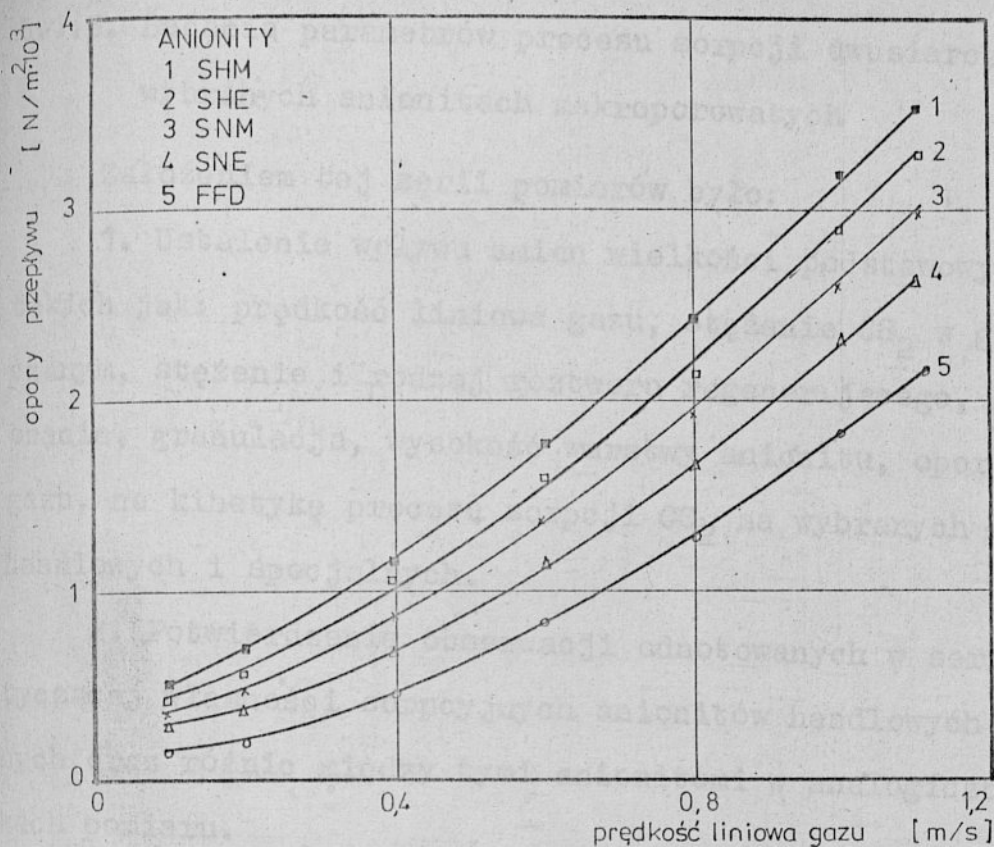


RYŚ. 6.7 ZALEŻNOŚĆ EFEKTYWNOŚCI SORPCJI OD PRĘDKOŚCI LINIOWEJ GAZU DLA ANIONITÓW SPECJALNYCH PRZY STAŁYM STĘŻENIU POCZĄTKOWYM GAZU $C_0 = 0.35 \text{ g/m}^3$, NATĘŻENIU ZRASZANIA $q = 1.3 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ I WYSOKOŚCI ANIONITU $h_A = 0.03 \text{ m}$.

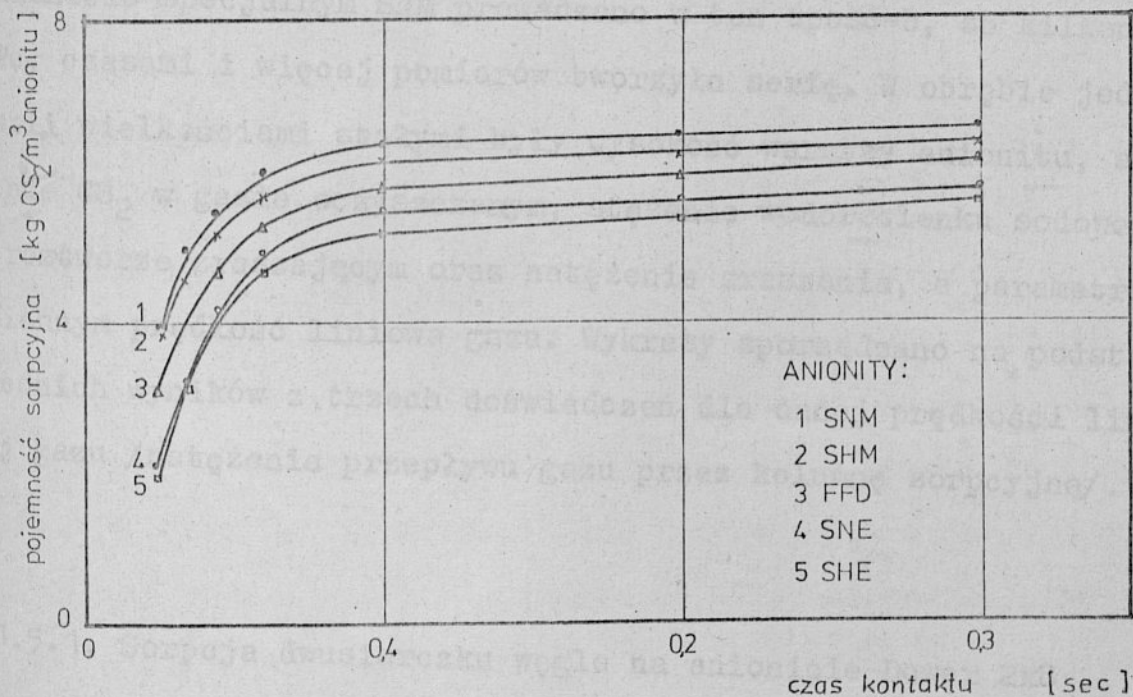
Zależność oporów przepływu gazu od prędkości liniowej gazu, przy stałym natężeniu zraszania $q = 1.3 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ pokazano na rysunku 6.8. Widoczne jest wyraźne zmniejszenie oporów przepływu gazu w porównaniu z anionitami handlowymi. Tę zauważalną poprawę podstawowego parametru ruchowego procesu sorpcji uzyskano dzięki zwiększonej granulacji anionitów specjalnych.

Z analizy zależności przedstawionych na rysunkach 6.6 - 6.8 oraz zależności pojemności sorpcyjnej od czasu kontaktu gazu z anionitem /rys.6.9/ w przebadanym zakresie parametrów zmiennych wynika, że anionitem wykazującym najlepsze własności sorpcyjne w stosunku do dwusiarczku węgla jest silnie zasadowy anionit SNM. Anionit ten wytypowano do dalszych badań nad sorpcją dwusiarczku

węglu na anionitach.



RYS. 6.8 ZALEŻNOŚĆ OPORÓW PRZEPŁYWU OD PRĘDKOŚCI LINIOWEJ GAZU DLA ANIONITÓW SPECJALNYCH PRZY STAŁYM NATĘŻENIU ZRASZANIA $q=1,3 \cdot 10^{-7} m^3/s$ I WYSOKOŚCI WARSTWY ANIONITU $h_A=0,03 m$.



RYS. 6.9. ZALEŻNOŚĆ POJEMNOŚCI SORPCYJNEJ OD CZASU KONTAKTU GAZU Z ANIONITEM DLA ANIONITÓW SPECJALNYCH PRZY STAŁYM STĘŻ. POCZ. GAZU $C_0=0,35 g/m^3$, NATĘŻENIU ZRASZANIA $q=1,3 \cdot 10^{-7} m^3/s$ I WYSOKOŚCI WARSTWY ANIONITU $h_A=0,03 m$.

6.1.5. Badania parametrów procesu sorpcji dwusiarczku węgla na wybranych anionitach makroporowatych

Założeniem tej serii pomiarów było:

1. Ustalenie wpływu zmian wielkości podstawowych parametrów takich jak: prędkość liniowa gazu, stężenie CS_2 w gazie oczyszczanym, stężenie i rodzaj roztworu regenerującego, gęstość zraszania, granulacja, wysokość warstwy anionitu, opory przepływu gazu, na kinetykę procesu sorpcji CS_2 na wybranych anionitach handlowych i specjalnych.

2. Potwierdzenie obserwacji odnotowanych w serii badań dotyczącej własności sorpcyjnych anionitów handlowych i specjalnych oraz różnic między tymi anionitami w analogicznych warunkach pomiaru.

Doświadczenia nad sorpcją CS_2 na wybranych anionitach: silnie zasadowym anionicie handlowym Dowex 2x8 i na silnie zasadowym anionicie specjalnym SNM prowadzono w ten sposób, że kilkanaście, czasami i więcej pomiarów tworzyło serię. W obrębie jednej serii wielkościami stałymi były wysokość warstwy anionitu, stężenie CS_2 w gazie oczyszczanym, stężenie wodorotlenku sodowego w roztworze zraszającym oraz natężenie zraszania, a parametrem zmiennym prędkość liniowa gazu. Wykresy sporządzano na podstawie średnich wyników z trzech doświadczeń dla danej prędkości liniowej gazu /natężenia przepływu gazu przez kolumnę sorpcyjną/.

6.1.5.1. Sorpcja dwusiarczku węgla na anionicie Dowex 2x8

W czasie wykonywania badań nad sorpcją CS_2 na anionicie Dowex 2x8 zakresy zmian parametrów niezależnych kształtowały się następująco:

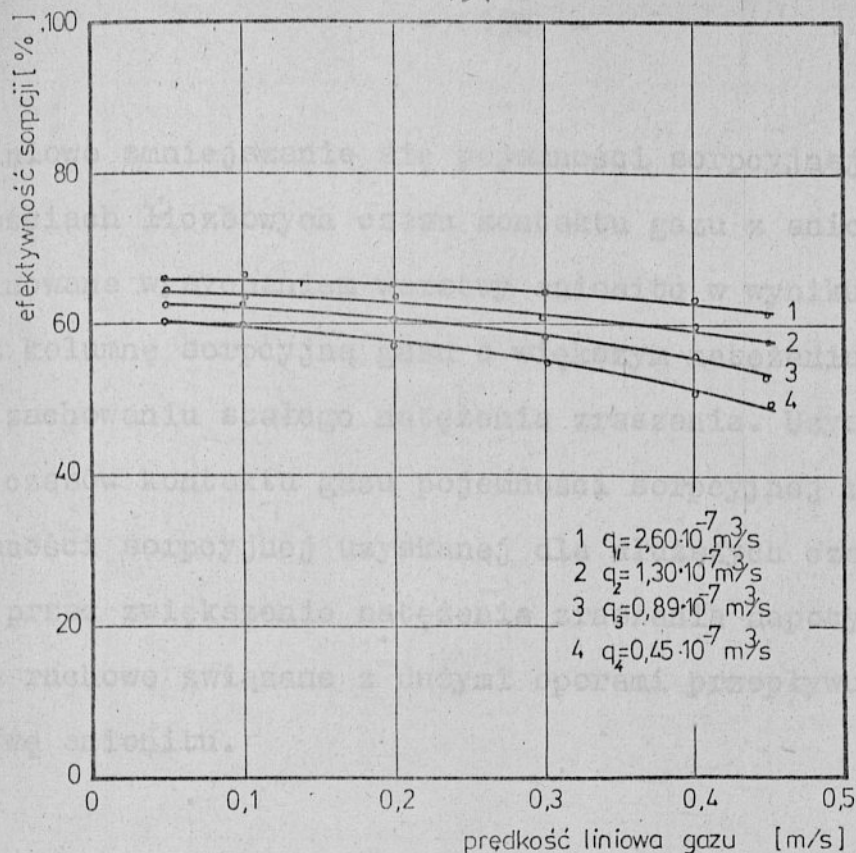
stężenie CS_2 w gazie	- 0,08-1,1 g/m ³
prędkość liniowa gazu	- 0,05-0,45 m/s
czas kontaktu gazu	- 0,03-0,3 s
natężenie zraszania	- /0,45-2,6/·10 ⁻⁷ m ³ /s
gęstość zraszania	- 0,16-0,95 m ³ /m ² h
stężenie NaOH w roztworze zraszającym	- 2-10 %wag.
wysokość warstwy anionitu	- 0,015m /10g/ i 0,03m /20g/

6.1.5.1.1. Wpływ prędkości liniowej gazu i czasu kontaktu gazu na kinetykę procesu sorpcji CS_2 na anionitach

W celu określenia wpływu prędkości liniowej gazu oraz czasu kontaktu gazu na kinetykę procesu sorpcji CS_2 na anionicie Dowex 2x8 prowadzono doświadczenia na 0,015 m warstwie anionitu, przy stałym stężeniu początkowym CS_2 w gazie 0,19 g/m³ dla różnych natężeń przepływu gazu przez kolumnę sorpcyjną oraz różnych natężeń zraszania 5% roztworem wodorotlenku sodowego.

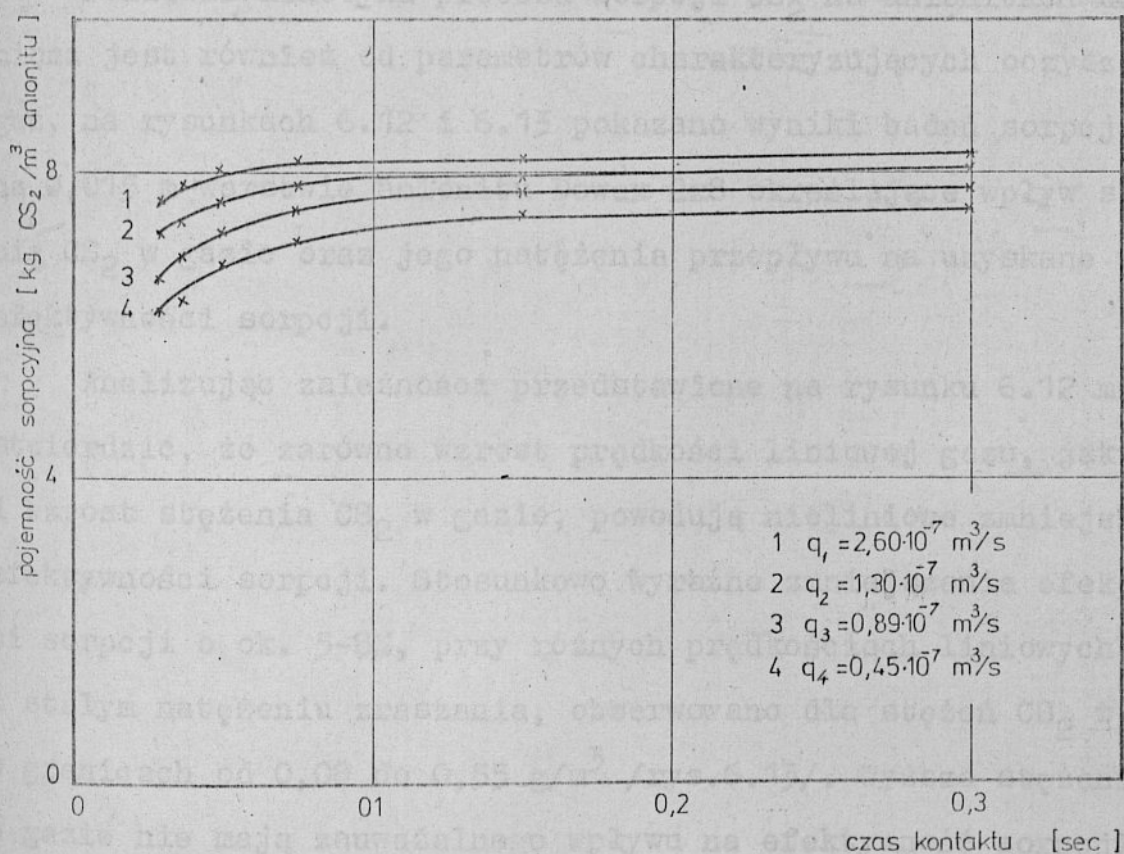
Przebieg zależności efektywności sorpcji od prędkości liniowej gazu dla różnych natężeń zraszania przedstawiono na rys. 6.10. Analizując przebieg tych zależności zauważono, że w przebadanym zakresie efektywność sorpcji dwusiarczku węgla na anionicie Dowex 2x8 malała nieznacznie ze wzrostem prędkości liniowej gazu dla wszystkich wartości liczbowych natężeń zraszania.

Wpływ czasu kontaktu gazu na kinetykę procesu sorpcji CS_2 na anionicie Dowex 2x8 pokazano na wykresie zależności pojemności sorpcyjnej od czasu kontaktu gazu /rys. 6.11/. Pojemność sorpcyjna anionitu Dowex 2x8 w warunkach doświadczeń była rzędu 7,4-8,2 kg CS_2 / m³ anionitu i nie zależała od czasu kontaktu gazu powyżej 0,075 s, przy natężeniu zraszania 2,6·10⁻⁷ m³/s oraz powyżej 0,125 s, przy natężeniu zraszania 0,45·10⁻⁷ m³/s.



RYS. 6.10

WPŁYW PRĘDKOŚCI LINIOWEJ GAZU NA
EFEKTYWNOŚĆ SORPCJI CS_2 PRZECZ 0,015m
WARSTWĘ ANIONITU DOWEX 2×8 , PRZY
STAŁYM STĘŻENIU POCZĄTKOWYM GAZU
 $C_0=0,19 \text{ g/m}^3$, DLA RÓŻNYCH NATĘŻEŃ
ZRASZANIA 5% ROZTWOREM NaOH.



RYS. 6.11

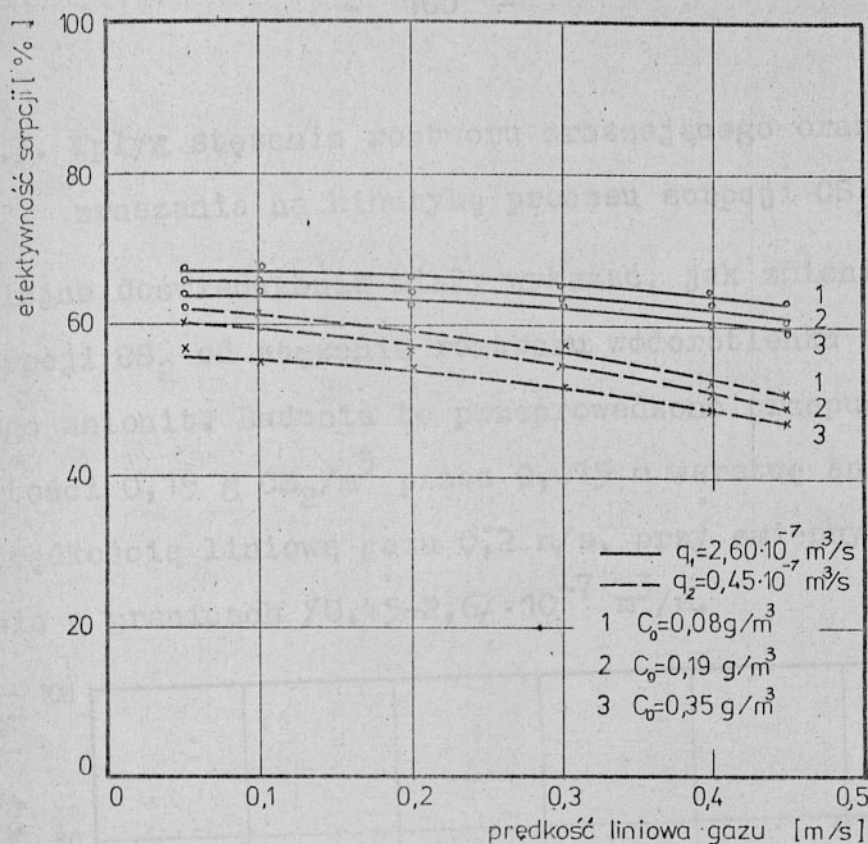
ZALEŻNOŚĆ POJEMNOŚCI SORPCYJNEJ ANIONITU DOWEX 2×8
OD CZASU KONTAKTU GAZU, PRZY STAŁYM STĘŻENIU POCZĄTKO-
WYM GAZU $C_0=0,19 \text{ g/m}^3$ I WYSOKOŚCI WARSTWY $h_a=0,015 \text{ m}$,
DLA RÓŻNYCH NATĘŻEŃ ZRASZANIA 5% ROZTWOREM NaOH.

Nieliniowe zmniejszanie się pojemności sorpcyjnej przy niższych wartościach liczbowych czasu kontaktu gazu z anionitem jest determinowane wysychaniem warstwy anionitu w wyniku przepuszczania przez kolumnę sorpcyjną gazu o większym natężeniu przepływu, przy zachowaniu stałego natężenia zraszania. Uzyskanie dla krótkich czasów kontaktu gazu pojemności sorpcyjnej równej wartości pojemności sorpcyjnej uzyskanej dla dłuższych czasów kontaktu gazu przez zwiększenie natężenia zraszania napotykało na trudności ruchowe związane z dużymi oporami przepływu gazu przez warstwę anionitu.

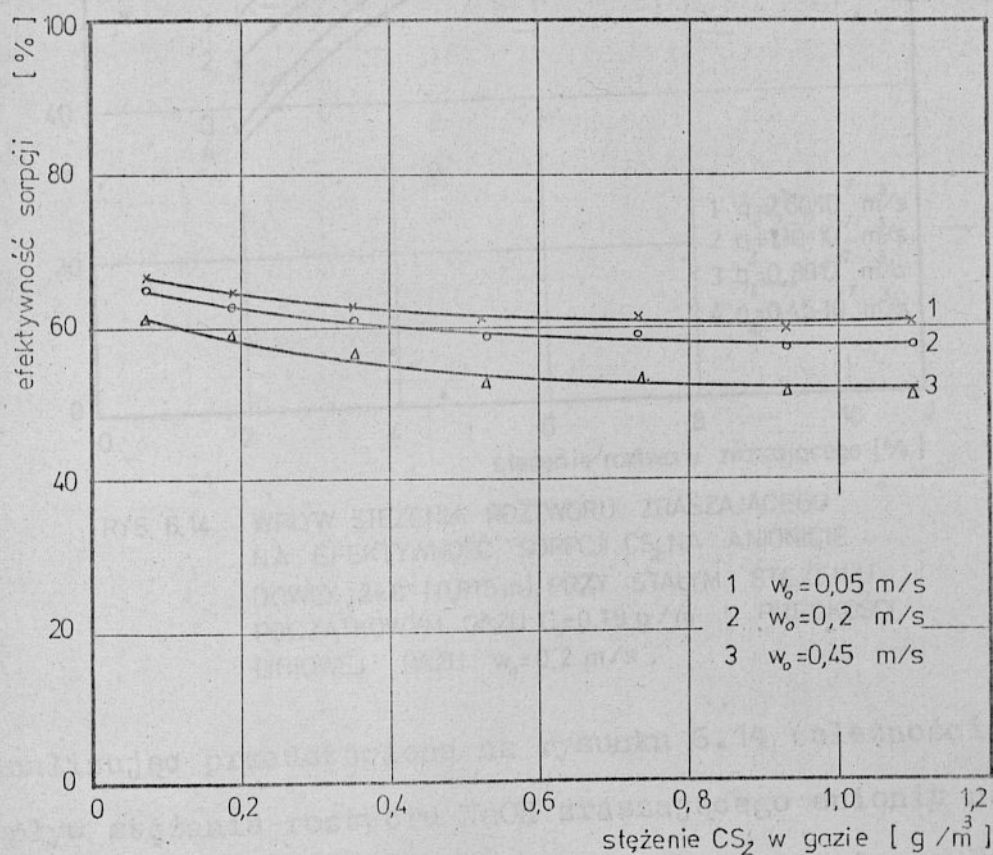
6.1.5.1.2. Wpływ stężenia dwusiarczku węgla w gazie na efektywność sorpcji

Ponieważ kinetyka procesu sorpcji CS_2 na anionitach uzależniona jest również od parametrów charakteryzujących oczyszczany gaz, na rysunkach 6.12 i 6.13 pokazano wyniki badań sorpcji CS_2 na 0,015 m warstwie anionitu Dowex 2x8 określające wpływ stężenia CS_2 w gazie oraz jego natężenia przepływu na uzyskane wyniki efektywności sorpcji.

Analizując zależności przedstawione na rysunku 6.12 można stwierdzić, że zarówno wzrost prędkości liniowej gazu, jak i wzrost stężenia CS_2 w gazie, powodują nieliniowe zmniejszenie efektywności sorpcji. Stosunkowo wyraźne zmniejszanie efektywności sorpcji o ok. 5-8%, przy różnych prędkościach liniowych gazu i stałym natężeniu zraszania, obserwowano dla stężeń CS_2 w gazie w granicach od 0,08 do 0,55 g/m³ /rys.6.13/. Wyższe stężenia CS_2 w gazie nie mają zauważalnego wpływu na efektywność sorpcji CS_2 na anionicie Dowex 2x8.



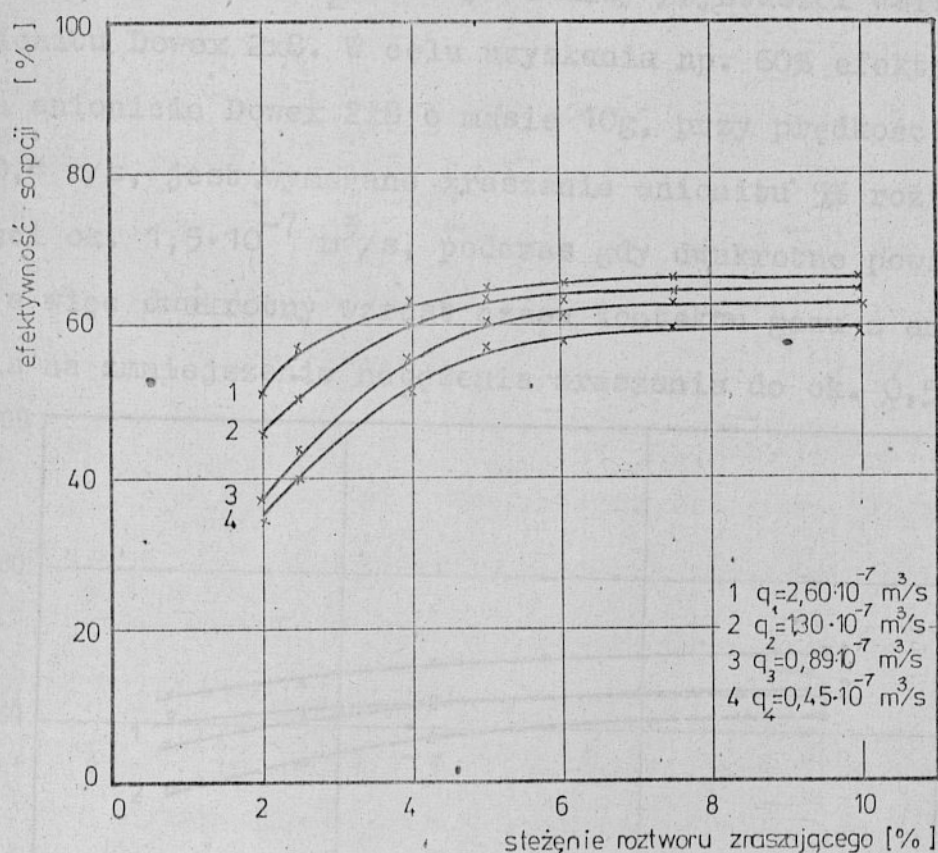
RYS. 6.12 WPŁYW STEŻENIA CS_2 W GAZIE NA EFEKTYWNOŚĆ SORPCJI PRZEZ $0,015 \text{ m}$ WARSTWĘ ANIONITU DOWEX 2×8 ZRASZANĄ 5% ROZTWOREM $NaOH$



RYS. 6.13 ZALEŻNOŚĆ EFEKTYWNOŚCI SORPCJI OD STEŻENIA CS_2 W GAZIE DLA RÓŻNYCH PRĘDKOŚCI LINIOWYCH GAZU, PRZY STAŁYM NATĘŻENIU ZRASZANIA $q = 1.7 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ I WYSOKOŚCI WARSTWY ANIONITU DOWEX 2×8 $h_a = 0,015 \text{ m}$

6.1.5.1.3. Wpływ stężenia roztworu zraszającego oraz natężenia zraszania na kinetykę procesu sorpcji CS_2 na anionitach

Kolejne doświadczenia miały wykazać, jak zmienia się efektywność sorpcji CS_2 od stężenia roztworu wodorotlenku sodowego zraszającego anionit. Badania te przeprowadzono przepuszczając gaz o zawartości $0,19 \text{ g CS}_2/\text{m}^3$ przez $0,015 \text{ m}$ warstwę anionitu Dowex 2×8 z prędkością liniową gazu $0,2 \text{ m/s}$, przy zmiennym natężeniu zraszania w granicach $0,45-2,6 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$.

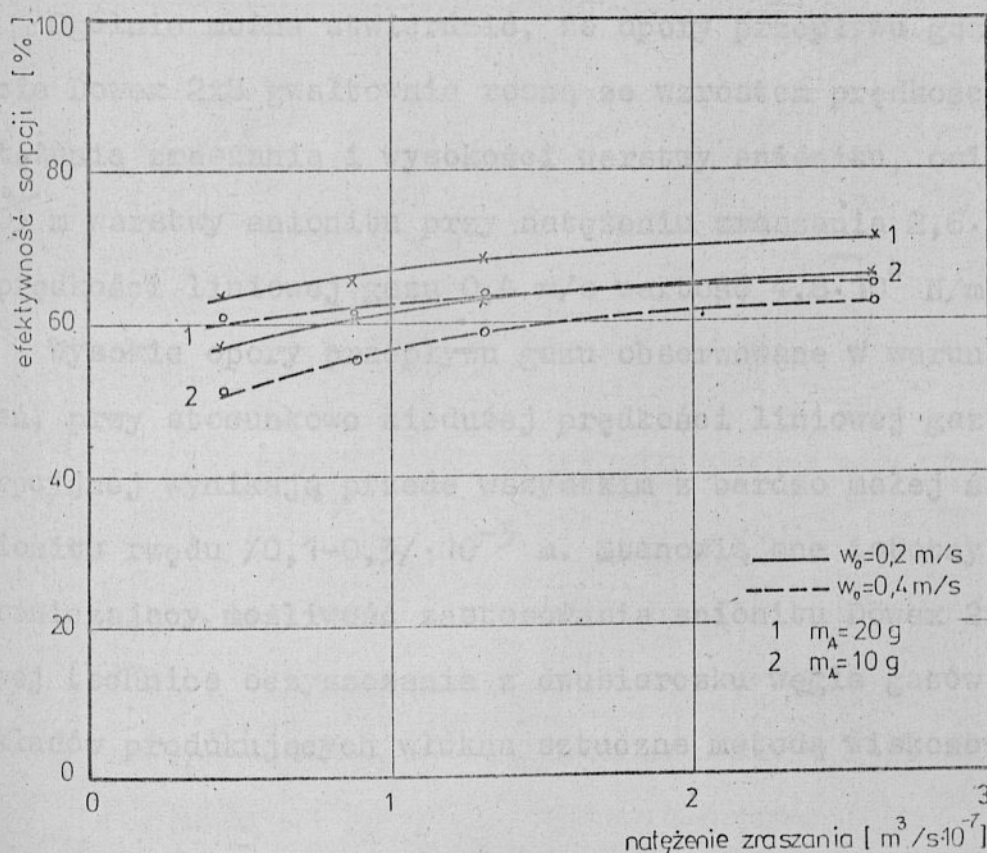


RYS. 6.14 WPŁYW STĘŻENIA ROZTWORU ZRASZAJĄCEGO NA EFEKTYWNOŚĆ SORPCJI CS_2 NA ANIONICIE DOWEX 2×8 ($0,015 \text{ m}$), PRZY STAŁYM STĘŻENIU POCZĄTKOWYM GAZU $C_0=0,19 \text{ g/m}^3$ I PRĘDKOŚCI LINIOWEJ GAZU $w_0=0,2 \text{ m/s}$.

Analizując przedstawione na rysunku 6.14 zależności obrazujące wpływ stężenia roztworu NaOH zraszającego anionit na efektywność sorpcji CS_2 widać, że wzrost stężenia roztworu NaOH powyżej 5% praktycznie nie wpływa na zwiększenie ilości pochłaniania-

nych par dwusiarczku węgla. Wobec tego 5% roztwór NaOH może być uznany jako dostatecznie efektywny roztwór regenerujący anionit Dowex 2x8 w procesie sorpcji CS_2 z gazów na zraszonym złożu anionitów.

Wpływ natężenia zraszania i ilości anionitu na efektywność sorpcji CS_2 dla gazu o stężeniu początkowym CS_2 $0,19 \text{ g/m}^3$ i przy zmiennych prędkościach liniowych gazu $0,2$ i $0,4 \text{ m/s}$ przedstawiono na rysunku 6.15. Z przebiegu otrzymanych zależności wynika, że efektywność sorpcji CS_2 zależy od masy /wysokości warstwy/ użytego anionitu Dowex 2x8. W celu uzyskania np. 60% efektywności sorpcji na anionicie Dowex 2x8 o masie 10 g , przy prędkości liniowej gazu $0,4 \text{ m/s}$, jest wymagane zraszanie anionitu 5% roztworem NaOH w ilości ok. $1,5 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$, podczas gdy dwukrotne powiększenie masy, a więc dwukrotny wzrost czasu kontaktu gazu z anionitem pozwala na zmniejszenie natężenia zraszania do ok. $0,5 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$.



RYŚ. 6.15 ZALEŻNOŚĆ EFEKTYWNOŚCI SORPCJI CS_2 OD NATĘŻENIA ZRASZANIA DLA RÓŻNYCH ILOŚCI ANIONITU DOWEX 2x8, PRZY STAŁYM STĘŻENIU POCZĄTKOWYM GAZU $C_0 = 0,19 \text{ g/m}^3$.

6.1.5.1.4. Wpływ wysokości warstwy anionitu, prędkości liniowej gazu i natężenia zraszania na opory przepływu

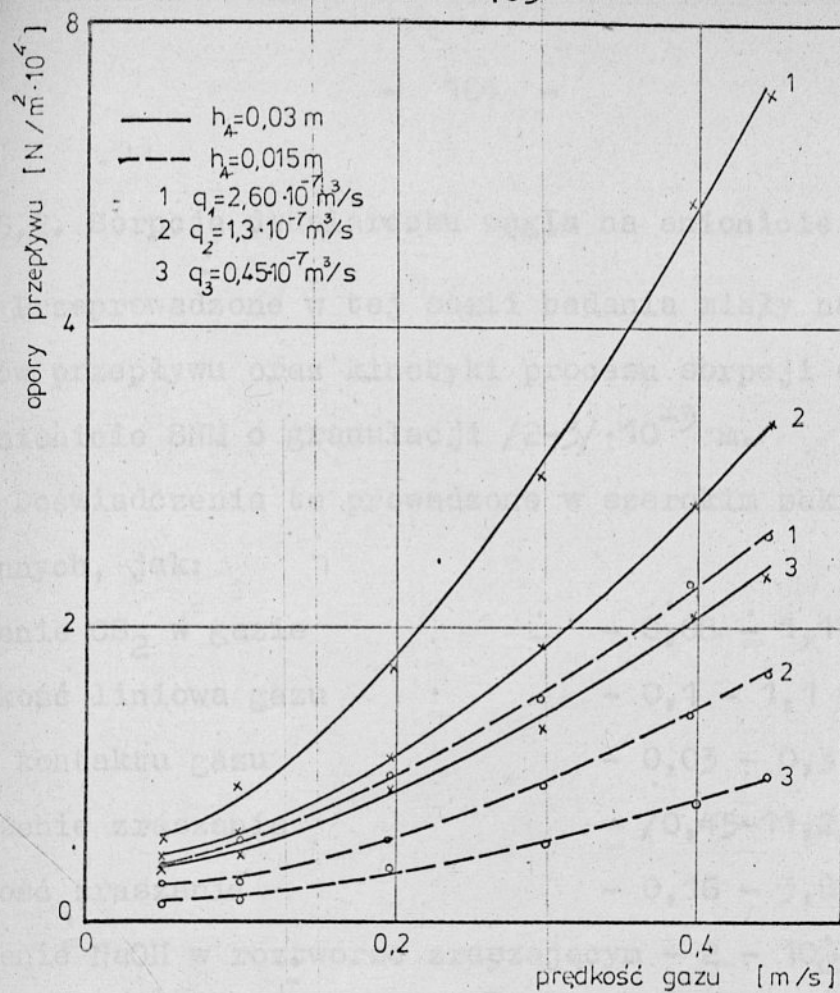
Opory przepływu gazu przez warstwę anionitu są tym parametrem procesu sorpcji CS_2 , który determinuje możliwość zastosowania anionitów w przemysłowej technice oczyszczania gazów odlotowych.

W czasie wykonywania eksperymentów opory przepływu gazu mierzono dla poszczególnych parametrów zmiennych danej serii pomiarowej, nanosząc na wykresy wartości średnie oporów przepływu z trzech pomiarów.

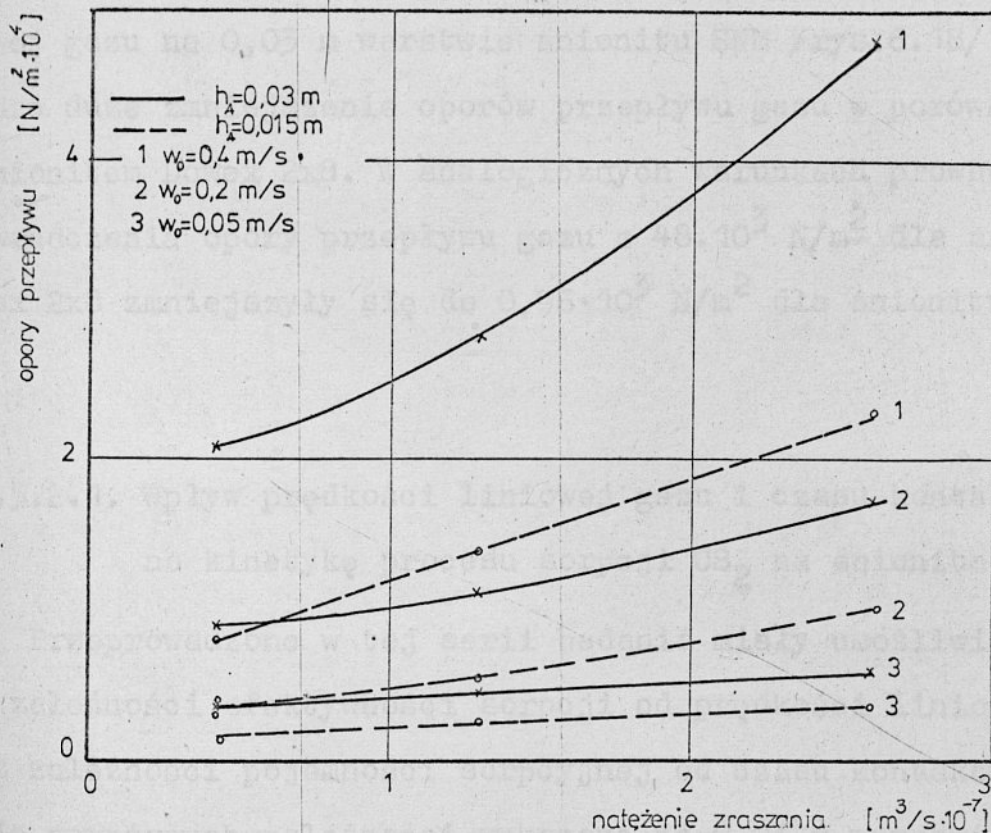
Zależność oporów przepływu gazu od prędkości liniowej gazu dla różnych natężeń zraszania i wysokości warstwy anionitu przedstawiono na rysunku 6.16, natomiast zależność oporów przepływu gazu od natężenia zraszania dla różnych wysokości warstw anionitu i prędkości liniowych gazu pokazano na rysunku 6.17.

Ogólnie można stwierdzić, że opory przepływu gazu na anionicie Dowex 2x8 gwałtownie rosną ze wzrostem prędkości liniowej, natężenia zraszania i wysokości warstwy anionitu, osiągając dla 0,03 m warstwy anionitu przy natężeniu zraszania $2,6 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ i prędkości liniowej gazu 0,4 m/s wartość $4,8 \cdot 10^4 \text{ N/m}^2$.

Wysokie opory przepływu gazu obserwowane w warunkach doświadczeń, przy stosunkowo niedużej prędkości liniowej gazu w kolumnie sorpcyjnej wynikają przede wszystkim z bardzo małej średnicy ziarn anionitu rzędu $/0,1-0,3/ \cdot 10^{-3} \text{ m}$. Stanowią one istotny mankament ograniczający możliwość zastosowania anionitu Dowex 2x8 w przemysłowej technice oczyszczania z dwusiarczku węgla gazów odlotowych zakładów produkujących włókna sztuczne metodą wiskozową.



RYS. 6.16 ZALEŻNOŚĆ OPORÓW PRZEPŁYWU OD PRĘDKOŚCI LINIOWEJ GAZU DLA RÓŻNYCH NATEŻEŃ ZRASZANIA I RÓŻNYCH WYSOKOŚCI WARSTW ANIONITU DOWEX 2×8 .



RYS. 6.17 ZALEŻNOŚĆ OPORÓW PRZEPŁYWU GAZU OD NATEŻENIA ZRASZANIA DLA RÓŻNYCH PRĘDKOŚCI LINIOWYCH GAZU I RÓŻNYCH WYSOKOŚCI WARSTW ANIONITU DOWEX 2×8 .

6.1.5.2. Sorpcja dwusiarczku węgla na anionicie SNM

Przeprowadzone w tej serii badania miały na celu określenie oporów przepływu oraz kinetyki procesu sorpcji dwusiarczku węgla na anionicie SNM o granulacji $/2-3/ \cdot 10^{-3}$ m.

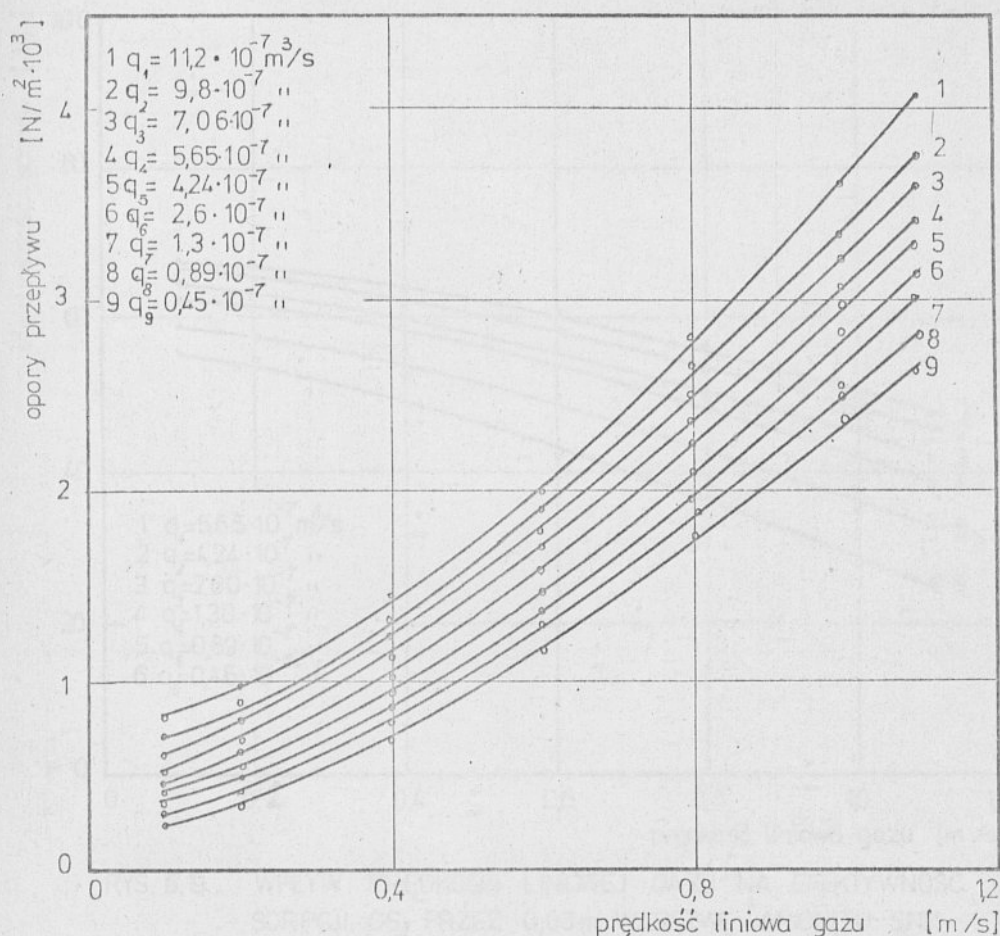
Doświadczenia te prowadzono w szerokim zakresie parametrów zmiennych, jak:

stężenie CS_2 w gazie	- 0,08 - 1,17 g/m ³
prędkość liniowa gazu	- 0,1 - 1,1 m/s
czas kontaktu gazu	- 0,03 - 0,3 s
natężenie zraszania	- $/0,45-11,2/ \cdot 10^{-7}$ m ³ /s
gęstość zraszania	- 0,16 - 3,86 m ³ /m ² h
stężenie NaOH w roztworze zraszającym	- 2 - 10% wag.
naważka anionitu	- 10, 20, 30g
wysokość warstwy anionitu	- 0,03 - 0,10 m

Z wykresu zależności oporów przepływu gazu od prędkości liniowej gazu na 0,03 m warstwie anionitu SNM /rys.6.18/ widać bardzo duże zmniejszenie oporów przepływu gazu w porównaniu z anionitem Dowex 2x8. W analogicznych warunkach prowadzenia doświadczenia opory przepływu gazu z $48 \cdot 10^3$ N/m² dla anionitu Dowex 2x8 zmniejszyły się do $0,96 \cdot 10^3$ N/m² dla anionitu SNM.

6.1.5.2.1. Wpływ prędkości liniowej gazu i czasu kontaktu gazu na kinetykę procesu sorpcji CS_2 na anionitach

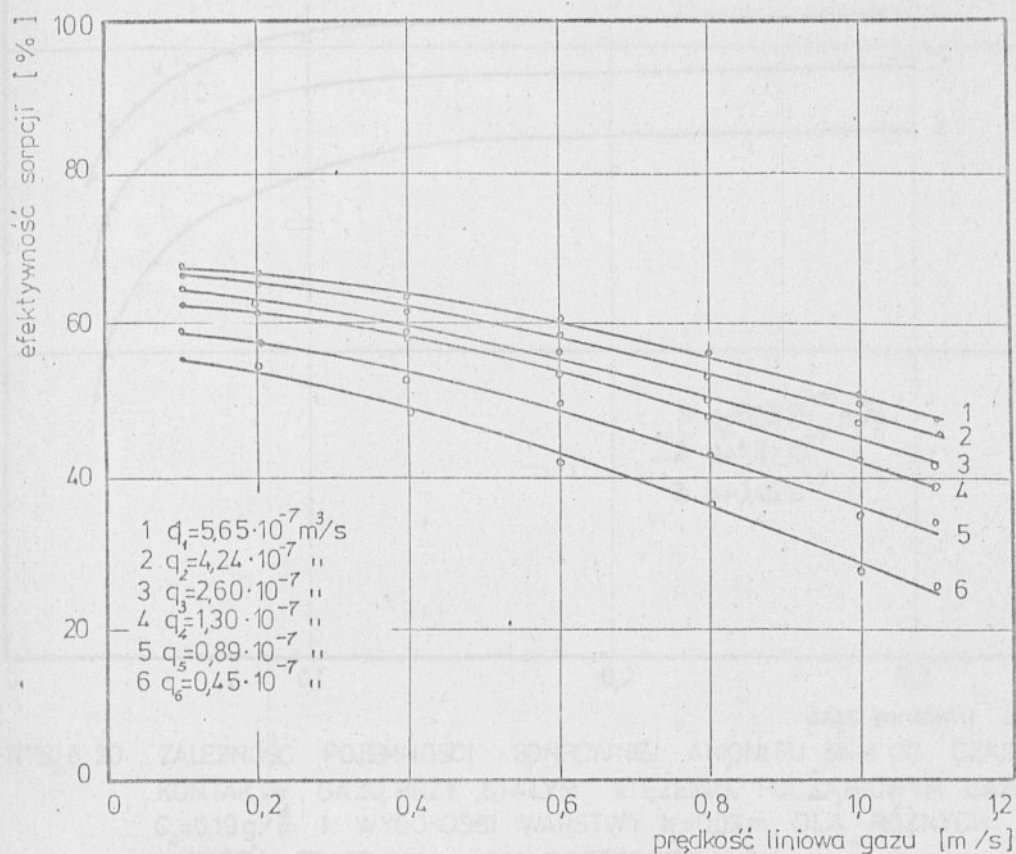
Przeprowadzone w tej serii badania miały umożliwić określenie zależności efektywności sorpcji od prędkości liniowej gazu oraz zależności pojemności sorpcyjnej od czasu kontaktu. Określenie powyższych zależności wykonano na 0,03 m warstwie anionitu,



RYS. 6.18 ZALEŻNOŚĆ OPORÓW PRZEPŁYWU OD PRĘDKOŚCI LINIOWEJ GAZU NA 0,03m WARSTWIE ANIONITU SNM DLA RÓŻNYCH NATĘŻEŃ ZRASZANIA.

przy stałym stężeniu początkowym gazu $0,19 g CS_2/m^3$ dla natężeń zraszania 5% roztworem NaOH w granicach od $0,45 \cdot 10^{-7} m^3/s$ do $5,65 \cdot 10^{-7} m^3/s$, a więc w zakresie oporów przepływu mniejszych od $3 \cdot 10^3 N/m^2$. Założono bowiem, że ta wartość ze względów technologicznych nie może być przekroczona w instalacjach przemysłowych.

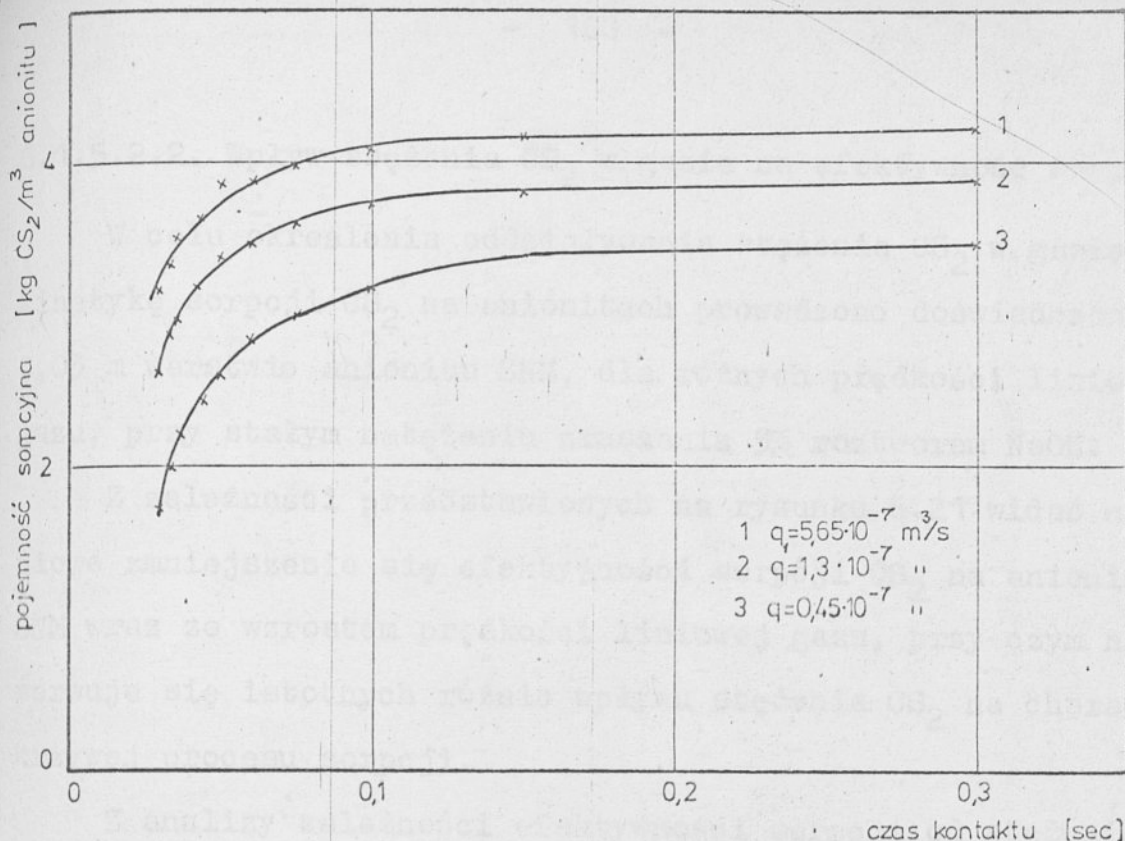
Analizując przebieg zależności przedstawionych na rysunku 6.19 zauważono stosunkowo niewielki spadek efektywności w zakresie niskich prędkości liniowych gazu /do 0,4 m/s/ pogłębiający się ze wzrostem prędkości liniowej gazu. Widoczny jest wyraźny wpływ natężenia zraszania 5% roztworem NaOH na przebieg sorpcji CS_2 na anionicie SNM. Przykładowo: ze wzrostem prędkości liniowej gazu z 0,1 do 1,1 m/s efektywność sorpcji zmniejszała się



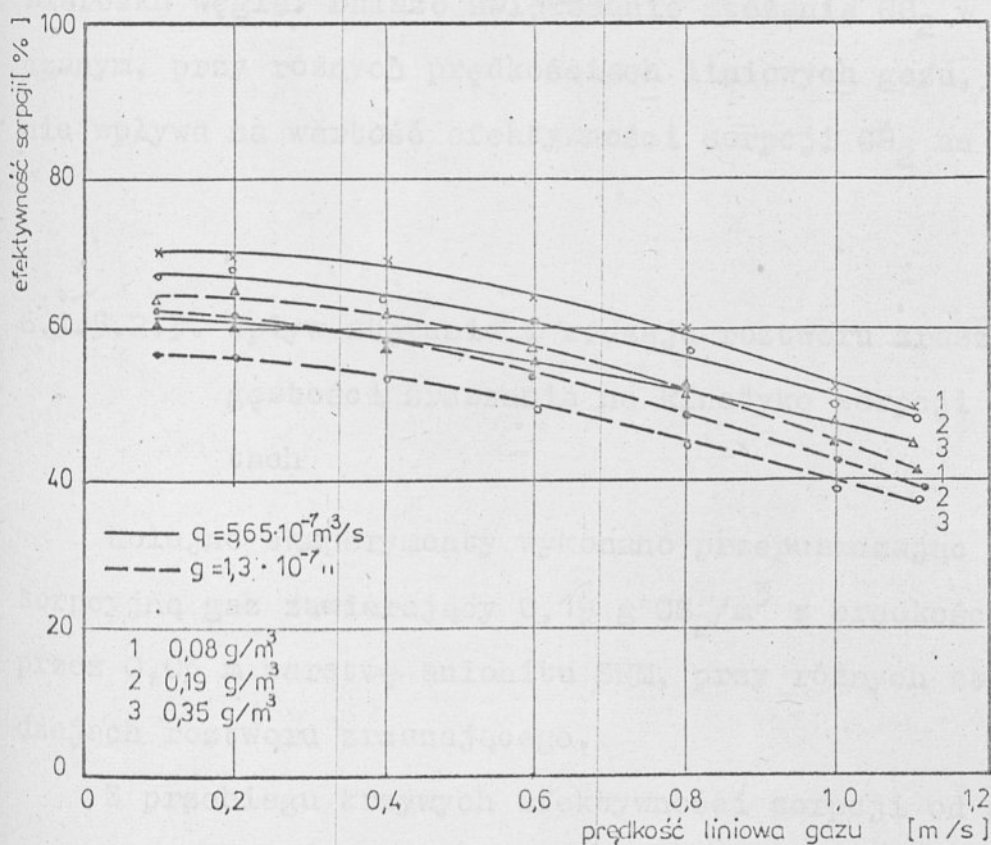
RYS. 6.19 WPŁYW PRĘDKOŚCI LINIOWEJ GAZU NA EFEKTYWNOŚĆ SORPCJI CS_2 PRZEZ 0,03m WARSTWĘ ANIONITU SNM, PRZY STAŁYM STĘŻENIU POCZĄTKOWYM GAZU $C_0 = 0,19 \text{ g/m}^3$ DLA RÓŻNYCH NATĘŻEŃ ZRASZANIA 5% ROZTWOREM NaOH.

o ok. 20%, przy natężeniu zraszania $5,65 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$, natomiast przy natężeniu zraszania $0,45 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ obserwowano spadek efektywności sorpcji aż o ok. 30%.

Wpływ czasu kontaktu gazu na kinetykę procesu sorpcji CS_2 na anionicie pokazano na rysunku 6.20. Z przebiegu krzywych zależności pojemności sorpcyjnej od czasu kontaktu widać, że skrócenie czasu kontaktu wyraźnie pogarsza pojemność sorpcyjną anionitu, przy czym obserwowany spadek pojemności sorpcyjnej anionitu jest większy dla natężeń zraszania mniejszych od $1,3 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$.



RYS. 6.20 ZALEŻNOŚĆ POJEMNOŚCI SORPCYJNEJ ANIONITU SNM OD CZASU KONTAKTU GAZU, PRZY STAŁYM STĘŻENIU POCZĄTKOWYM GAZU $C_0 = 0,19 \text{ g/m}^3$ I WYSOKOŚCI WARSTWY $h_2 = 0,03 \text{ m}$, DLA RÓŻNYCH NATĘŻEŃ ZRASZANIA 5% ROZTWOREM NaOH.



RYS. 6.21 WPŁYW STĘŻENIA CS₂ W GAZIE NA EFEKTYWNOŚĆ SORPCJI PRZEZ WARSTWĘ (0,03 m), ANIONITU SNM ZRASZANĄ 5% ROZTWOREM NaOH.

6.1.5.2.2. Wpływ stężenia CS_2 w gazie na efektywność sorpcji

W celu określenia oddziaływania stężenia CS_2 w gazie na kinetykę sorpcji CS_2 na anionitach prowadzono doświadczenia na 0,03 m warstwie anionitu SNM, dla różnych prędkości liniowych gazu, przy stałym natężeniu zraszania 5% roztworem NaOH.

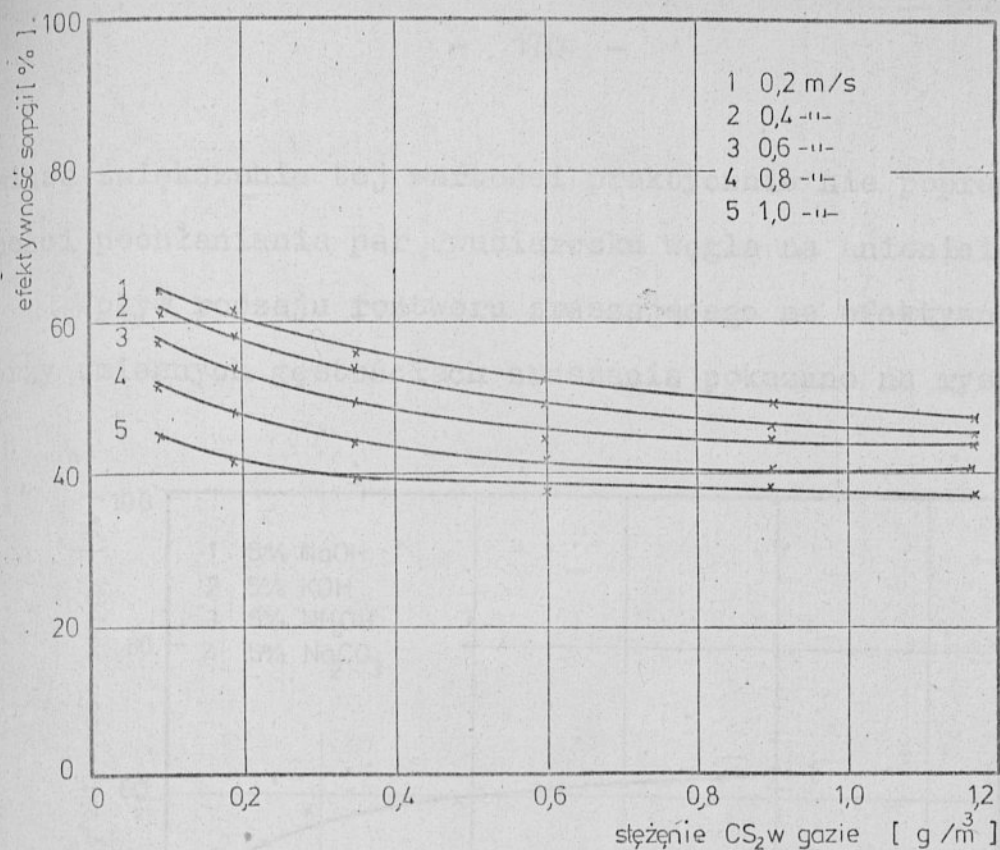
Z zależności przedstawionych na rysunku 6.21 widać nieliniowe zmniejszenie się efektywności sorpcji CS_2 na anionicie SNM wraz ze wzrostem prędkości liniowej gazu, przy czym nie obserwuje się istotnych różnic wpływu stężenia CS_2 na charakter krzywej procesu sorpcji.

Z analizy zależności efektywności sorpcji od stężenia CS_2 w gazie /rys.6.22/ wynika ponadto, że wzrost stężenia CS_2 w gazie do wartości 0,5 - 0,8 g/m³ obniża efektywność sorpcji dwusiarczku węgla. Dalsze zwiększanie stężenia CS_2 w gazie oczyszczanym, przy różnych prędkościach liniowych gazu, praktycznie nie wpływa na wartość efektywności sorpcji CS_2 na anionicie SNM.

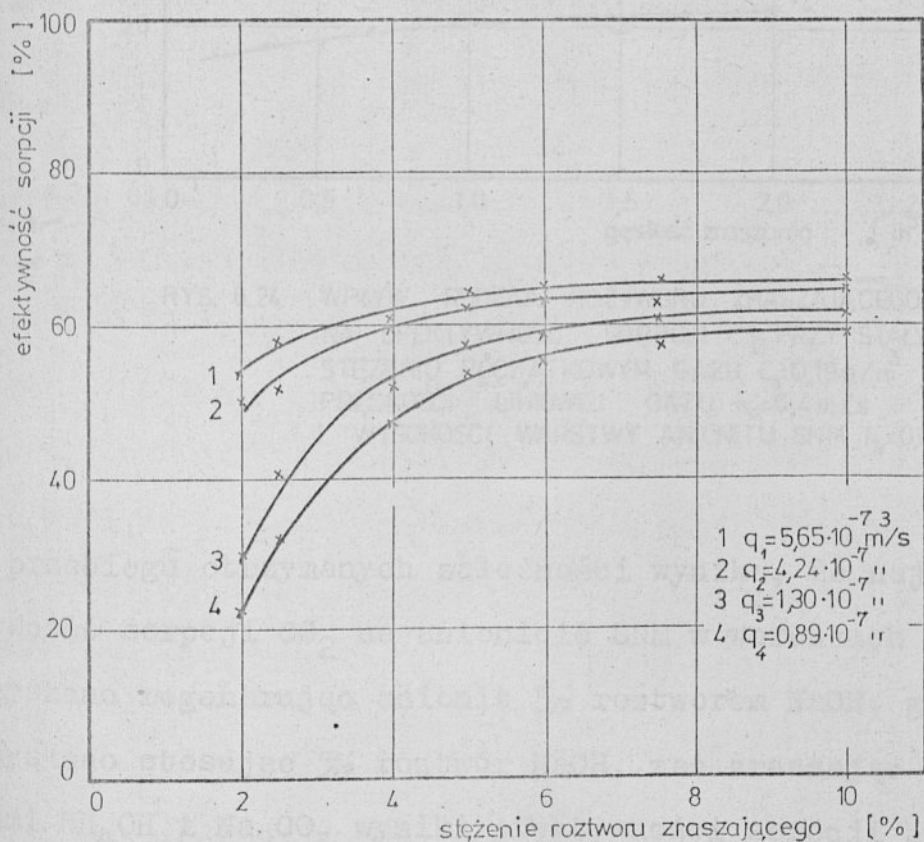
6.1.5.2.3. Wpływ stężenia i rodzaju roztworu zraszającego oraz gęstości zraszania na kinetykę sorpcji CS_2 na anionitach

Kolejne eksperymenty wykonano przepuszczając przez kolumnę sorpcyjną gaz zawierający 0,19 g CS_2 /m³ z prędkością 0,4 m/s przez 0,03 m warstwę anionitu SNM, przy różnych stężeniach i rodzajach roztworu zraszającego.

Z przebiegu krzywych efektywności sorpcji od stężenia roztworu zraszającego anionit /rys.6.23/ widać, że zastosowanie w procesie sorpcji roztworu wodorotlenku sodowego o stężeniu poniżej 5-6% powoduje gwałtowny spadek efektywności sorpcji, nato-



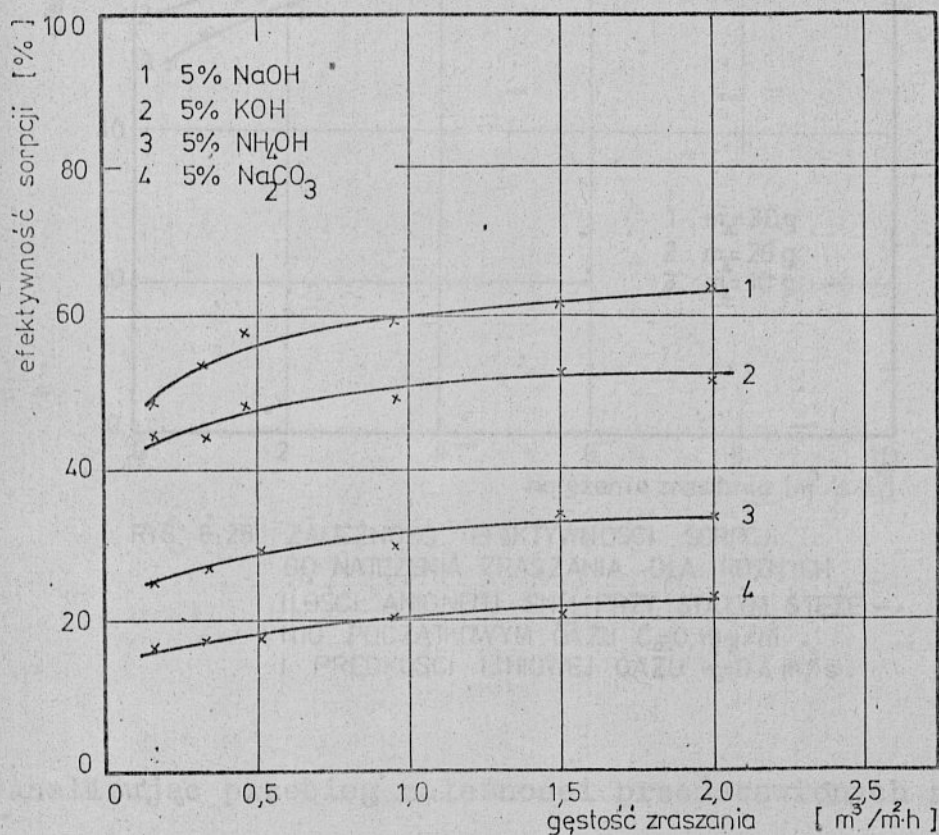
RYS. 6.22 ZALEŻNOŚĆ EFEKTYWNOŚCI SORPCJI OD STĘŻENIA CS_2 W GAZIE DLA RÓŻNYCH PRĘDKOŚCI LINIOWYCH GAZU, PRZY STAŁYM STĘŻENIU ZRASZANIA 5% ROZTWOREM NaOH $q=1,3 \cdot 10^{-7} m^3/s$ I WYSOKOŚCI WARSTWY ANIONITU SNM $h_a=0,03m$.



RYS. 6.23 WPŁYW STĘŻENIA ROZTWORU ZRASZAJĄCEGO NA EFEKTYWNOŚĆ SORPCJI CS_2 NA ANIONICIE SNM (0,03 m), PRZY STAŁYM STĘŻENIU POCZĄTKOWYM GAZU $C_0=0,19 g/m^3$ I PRĘDKOŚCI LINIOWEJ GAZU

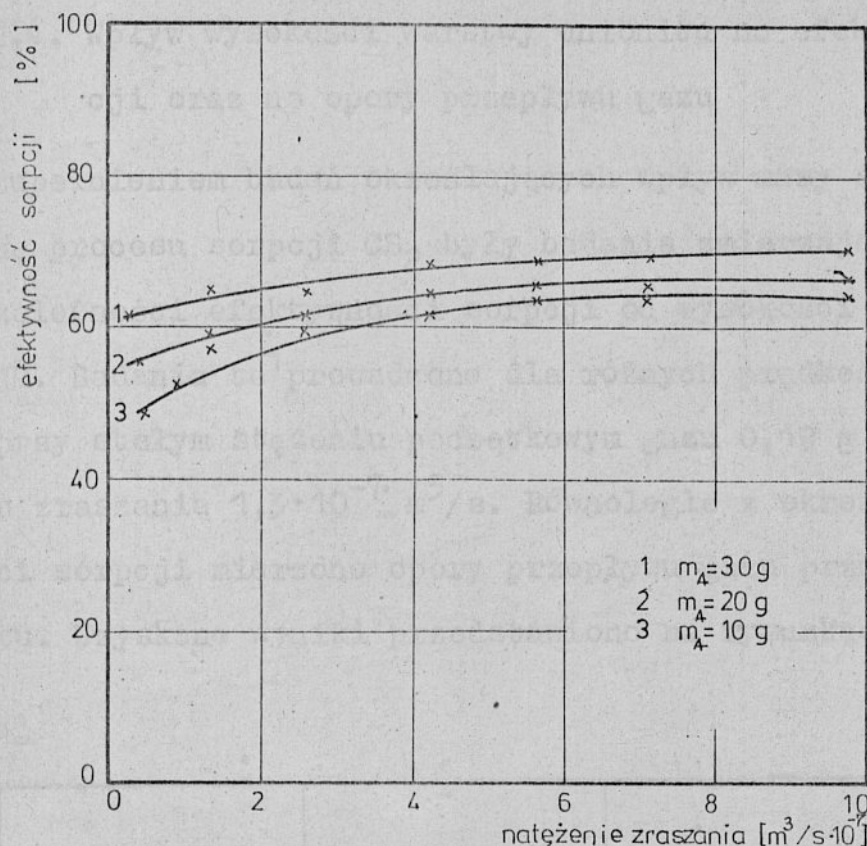
miast zwiększenie tej wartości praktycznie nie poprawia efektywności pochłaniania par dwusiarczku węgla na anionicie SNM.

Wpływ rodzaju roztworu zraszającego na efektywność sorpcji, przy zmiennych gęstościach zraszania pokazano na rysunku 6.24.



RYS. 6.24 WPŁYW RODZAJU ROZTWORU ZRASZAJĄCEGO NA EFEKTYWNOŚĆ SORPCJI CS₂ PRZY STAŁYM STĘŻENIU POCZĄTKOWYM GAZU $C_0=0,19\text{g/m}^3$, PRĘDKOŚCI LINIOWEJ GAZU $w_0=0,4\text{m/s}$ I WYSOKOŚCI WARSTWY ANIONITU SNM $h_k=0,03\text{m}$.

Z przebiegu otrzymanych zależności wynika, że największą efektywność sorpcji CS₂ na anionicie SNM w warunkach doświadczeń uzyskano regenerując anionit 5% roztworem NaOH, gorsze wyniki uzyskano stosując 5% roztwór NaOH, zaś zraszając anionit roztworami NH₄OH i Na₂CO₃ wyniki efektywności sorpcji były o ponad 50% mniejsze.

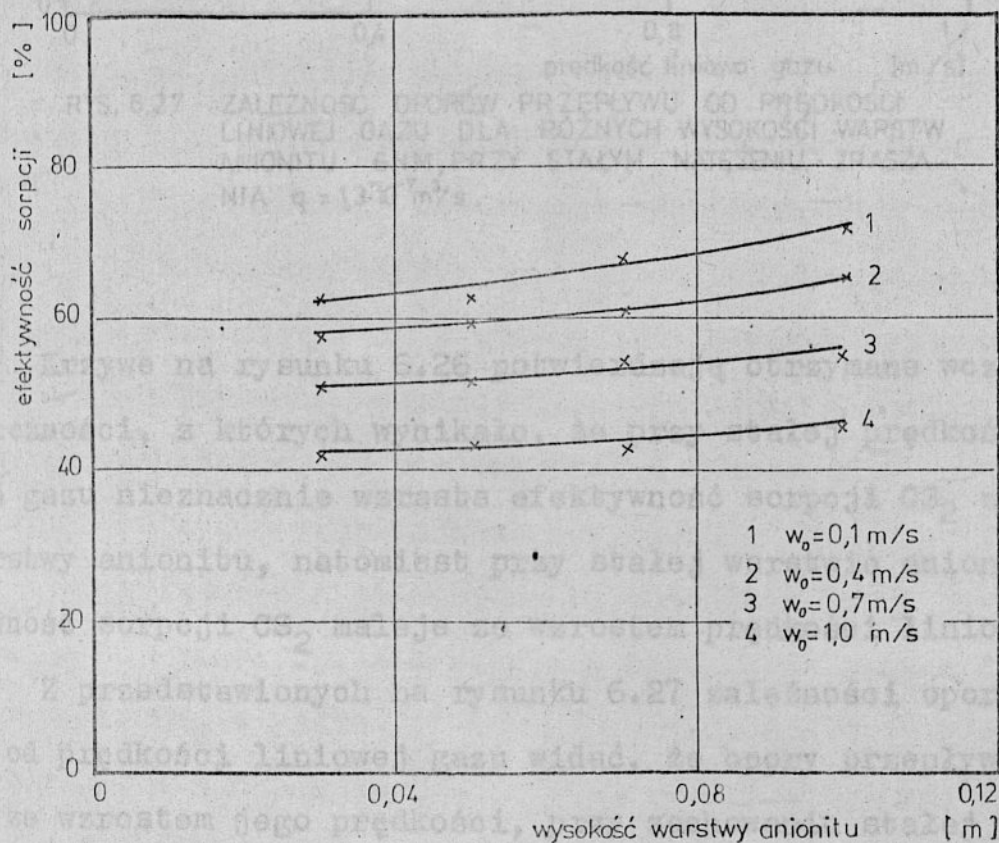


RYS. 6.25 ZALEŻNOŚĆ EFEKTYWNOŚCI SORPCJI OD NATĘŻENIA ZRASZANIA DLA RÓŻNYCH IŁOŚCI ANIONITU SNM, PRZY STAŁYM STĘŻENIU POCZĄTKOWYM GAZU $C_0 = 0,19 \text{ g/m}^3$ I PRĘDKOŚCI LINIOWEJ GAZU $w_0 = 0,4 \text{ m/s}$.

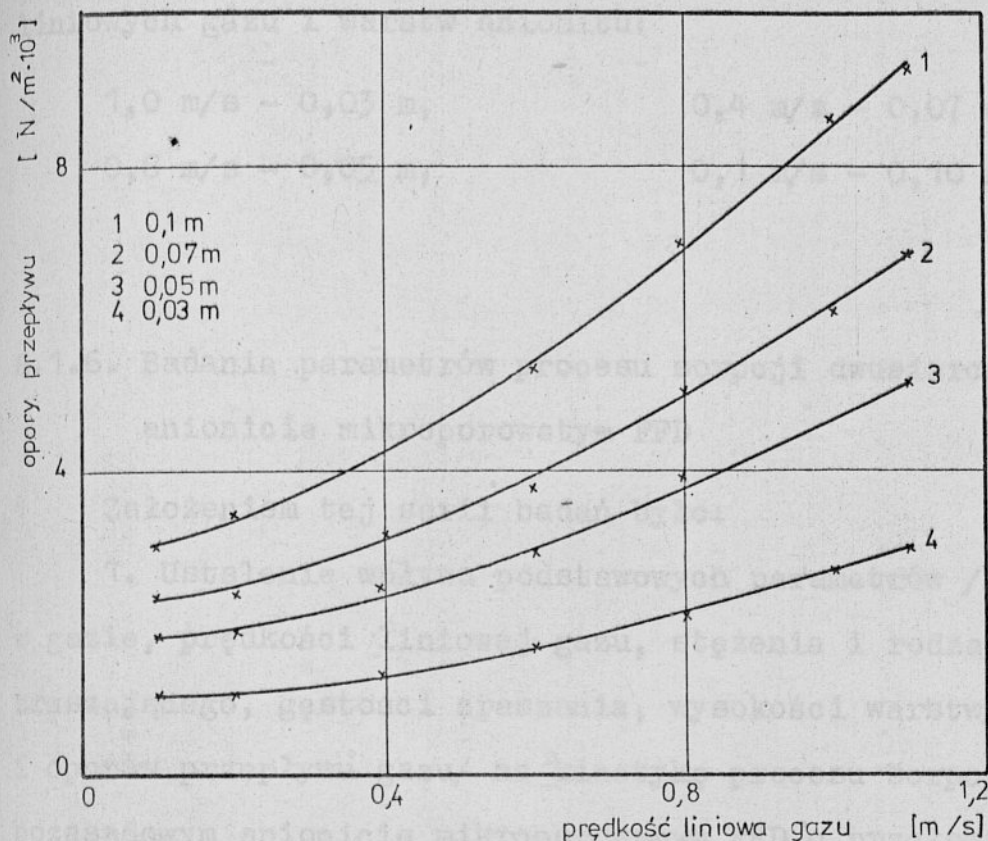
Analizując przebieg zależności przedstawionych na rysunku 6.25 widać, że równie istotnym parametrem jak stężenie, rodzaj i natężenie zraszania, mającym zauważalny wpływ na kinetykę procesu sorpcji jest masa anionitu. W przebadanym zakresie natężeń zraszania i ilości anionitu obserwowano nieliniowy wzrost efektywności sorpcji do wartości natężenia zraszania $5,65 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$, po czym efektywność sorpcji praktycznie nie zależała od wzrostu natężenia zraszania.

6.1.5.2.4. Wpływ wysokości warstwy anionitu na efektywność sorpcji oraz na opory przepływu gazu

Uzupełnieniem badań określających wpływ masy anionitu na kinetykę procesu sorpcji CS_2 były badania zmierzające do określenia zależności efektywności sorpcji od wysokości warstwy anionitu SNM. Badania te prowadzono dla różnych prędkości liniowych gazu, przy stałym stężeniu początkowym gazu $0,19 \text{ g CS}_2/\text{m}^3$ i natężeniu zraszania $1,3 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$. Równolegle z określeniem efektywności sorpcji mierzono opory przepływu gazu przez warstwę anionitu. Uzyskane wyniki przedstawiono na rysunkach 6.26 i 6.27.



RYS. 6.26 ZALEŻNOŚĆ EFEKTYWNOŚCI SORPCJI OD WYSOKOŚCI WARSTWY ANIONITU SNM DLA RÓŻNYCH PRĘDKOŚCI LINIOWYCH GAZU, PRZY STAŁYM STĘŻENIU POCZĄTKOWYM GAZU $C_0=0,19 \text{ g}/\text{m}^3$ I NATĘŻENIU ZRASZANIA $q=1,3 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$.



RYS. 6.27 ZALEŻNOŚĆ OPORÓW PRZEPŁYWU OD PRĘDKOŚCI LINIOWEJ GAZU DLA RÓŻNYCH WYSOKOŚCI WARSTW ANIONITU SNM, PRZY STAŁYM NATĘŻENIU ZRASZANIA $q = 1,3 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$.

Krzywe na rysunku 6.26 potwierdzają otrzymane wcześniejsze zależności, z których wynikało, że przy stałej prędkości liniowej gazu nieznacznie wzrasta efektywność sorpcji CS_2 ze wzrostem warstwy anionitu, natomiast przy stałej warstwie anionitu efektywność sorpcji CS_2 maleje ze wzrostem prędkości liniowej gazu.

Z przedstawionych na rysunku 6.27 zależności oporów przepływu od prędkości liniowej gazu widać, że opory przepływu gazu rosną ze wzrostem jego prędkości, przy zachowaniu stałej warstwy anionitu oraz rosną ze wzrostem warstwy anionitu, przy stałej prędkości liniowej gazu w kolumnie sorpcyjnej.

Opory przepływu gazu poniżej wartości $3 \cdot 10^3 \text{ N/m}^2$, założonej jako wartości opłacalnej ekonomicznie w instalacji przemysłowej, uzyskano w warunkach doświadczeń dla następujących prędkości

liniowych gazu i warstw anionitu:

1,0 m/s - 0,03 m,

0,4 m/s - 0,07 m,

0,6 m/s - 0,05 m,

0,1 m/s - 0,10 m.

6.1.6. Badania parametrów procesu sorpcji dwusiarczku węgla na anionicie mikroporowatym FFD

Założeniem tej serii badań było:

1. Ustalenie wpływu podstawowych parametrów /stężenia CS_2 w gazie, prędkości liniowej gazu, stężenia i rodzaju roztworu zraszającego, gęstości zraszania, wysokości warstwy anionitu i oporów przepływu gazu/ na kinetykę procesu sorpcji CS_2 na słabozasadowym anionicie mikroporowatym FFD o przekłomie muszlowym, syntezowanym z metafenylenodwuaminy i formaldehydu.

2. Potwierdzenie obserwacji odnotowanych w serii badań dotyczącej własności sorpcyjnych anionitów specjalnych oraz różnic między tymi anionitami w analogicznych warunkach pomiaru.

3. Określenie możliwości zastosowania anionitu FFD w skali ówieraćotechnicznej do oczyszczania z dwusiarczku węgla gazów odłotowych zakładów włókien wiskozowych.

Doświadczenia prowadzono na anionicie FFD o granulacji $2-4 \cdot 10^{-3}$ m w szerokim zakresie parametrów zmiennych, jak:

stężenie CS_2 w gazie

- 0,08 - 1,15 g/m³

prędkość liniowa gazu

- 0,1 - 1,1 m/s

czas kontaktu

- 0,03 - 0,3 s

natężenie zraszania

/0,45-11,2/ $\cdot 10^{-7}$ m³/s

gęstość zraszania

0,16 - 3,86 m³/m²h

stężenie NaOH w roztworze zraszającym - 2 - 10% wag.

naważka anionitu

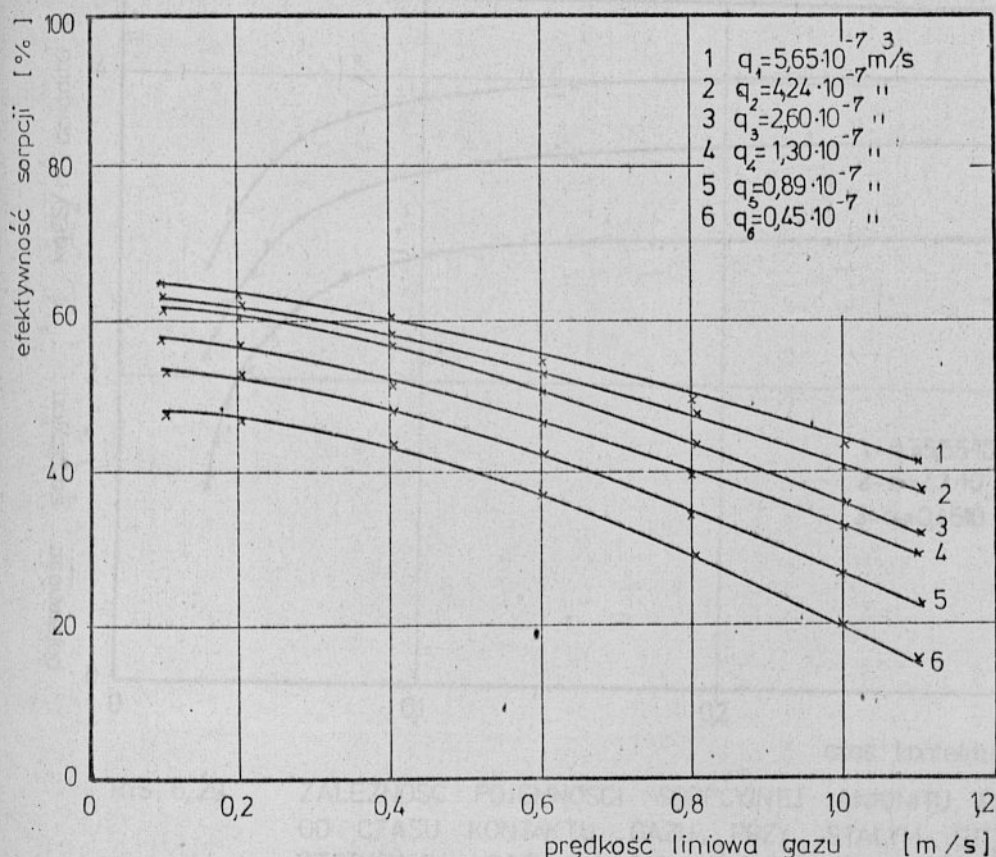
- 10, 20, 30g

wysokość warstwy anionitu

- 0,03 - 0,10 m.

6.1.6.1. Wpływ prędkości liniowej gazu, czasu kontaktu i wysokości warstwy anionitu na kinetykę procesu sorpcji CS_2 na anionitach

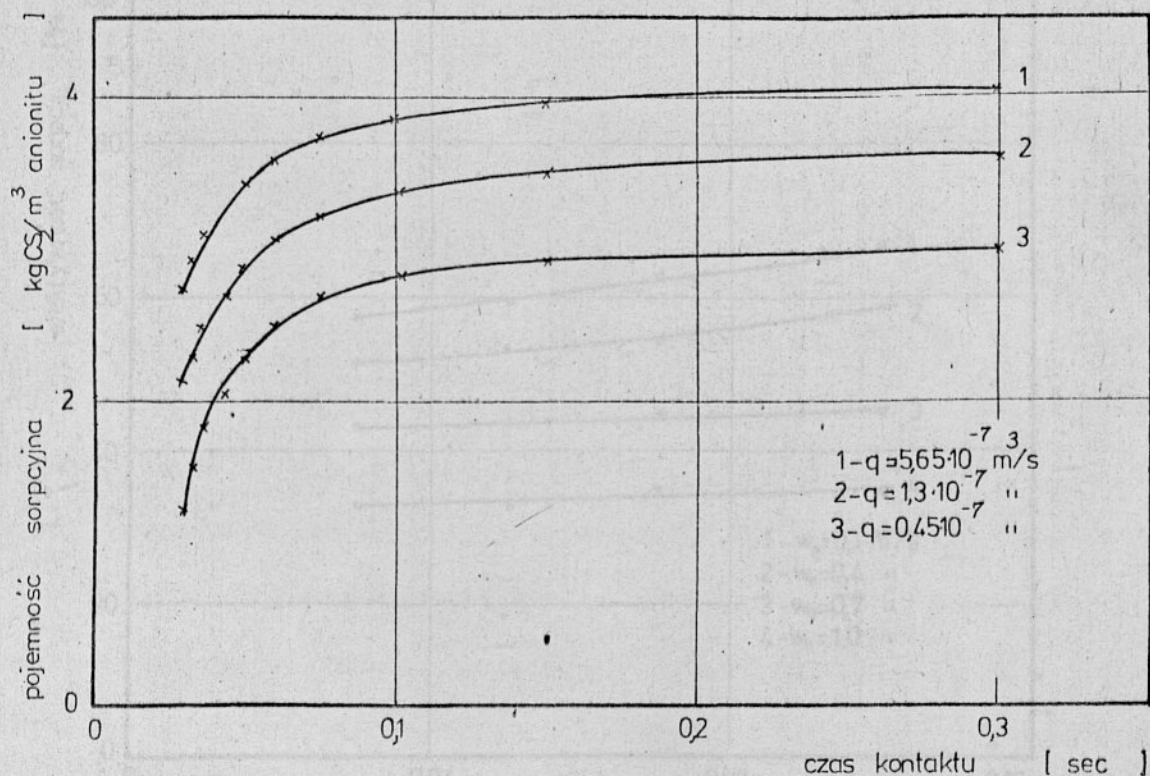
Wpływ/prędkości liniowej gazu na kinetykę procesu sorpcji CS_2 na anionicie FFD pokazano na rysunku 6.28.



RYŚ. 6.28 WPŁYW PRĘDKOŚCI LINIOWEJ GAZU NA EFEKTYWNOŚĆ SORPCJI CS_2 PRZEZ 0,03m WARSTWĘ ANIONITU FFD, PRZY STAŁYM STĘŻENIU POCZĄTKOWYM GAZU $C_0 = 0,19 \text{ g/m}^3$, DLA RÓŻNYCH NATĘŻEŃ ZRASZANIA 5% NaOH :

Przedstawione na rysunku zależności efektywności sorpcji od prędkości liniowej gazu dla różnych natężeń zraszania uzyskano przepuszczając ze stałą prędkością liniową gaz o stężeniu $0,19 \text{ g CS}_2/\text{m}^3$ przez $0,03 \text{ m}$ warstwę anionitu zraszana 5% roztworem NaOH w przedziale natężeń zraszania $/0,45-5,65/ \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$. Widać wyraźny spadek efektywności sorpcji pogłębiający się w miarę zwiększania się prędkości liniowej gazu powyżej $0,4 \text{ m/s}$, przy czym spadek ten jest większy dla mniejszych natężeń zraszania.

Zależność pojemności sorpcyjnej anionitu FFD od czasu kontaktu gazu w warunkach doświadczeń przedstawia rysunek 6.29.



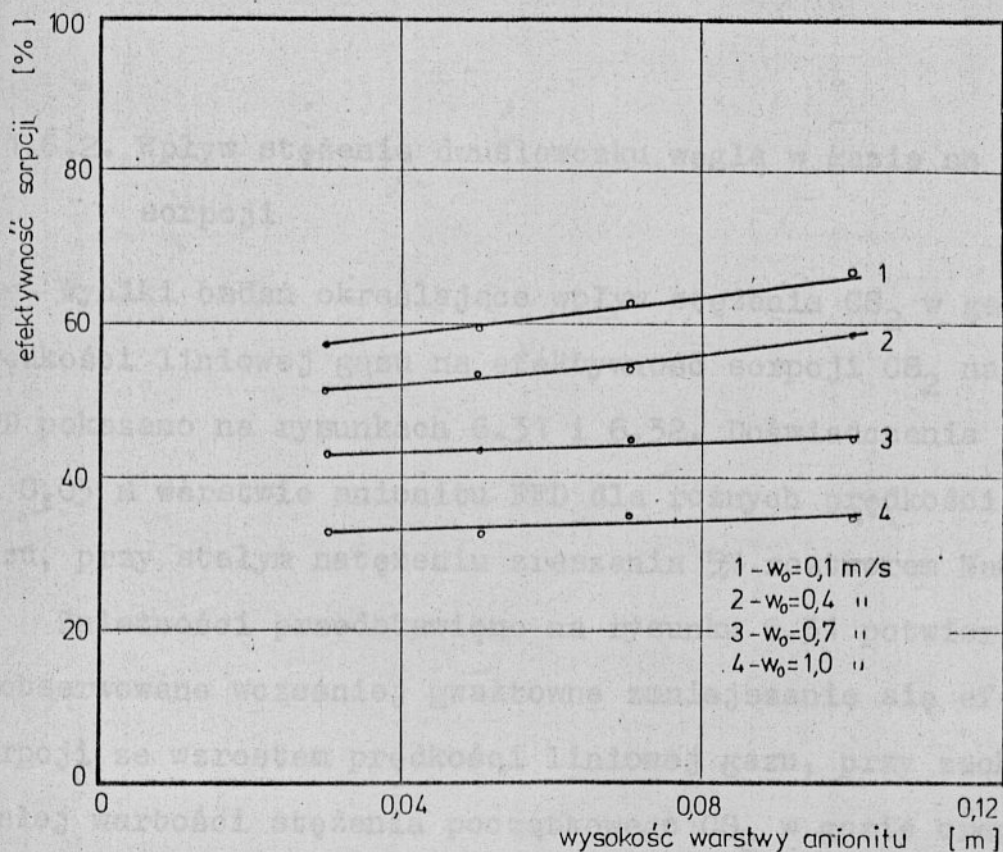
RYŚ. 6.29

ZALEŻNOŚĆ POJEMNOŚCI SORPCYJNEJ ANIONITU FFD OD CZASU KONTAKTU GAZU, PRZY STAŁYM STĘŻENIU PO-CZĄTKOWYM GAZU $C_0 = 0,19 \text{ g}/\text{m}^3$, WYSOKOŚCI WARSTWY ANIONITU $h_a = 0,03 \text{ m}$, DLA RÓŻNYCH NATĘŻEŃ ZRASZANIA $5\% \text{ NaOH}$.

Analizując przebieg zależności przedstawionych na rysunku zauważono wyraźny wzrost pojemności sorpcyjnej w miarę zwiększania się czasu kontaktu gazu. Skrócenie czasu kontaktu gazu z $0,15$ do

0,03 s dla natężenia zraszania $0,45 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ pogarsza pojemność sorpcyjną anionitu FFD o $1,67 \text{ kg CS}_2/\text{m}^3$, natomiast dla natężeń zraszania większych od $1,3 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ spadek pojemności sorpcyjnej anionitu FFD o $1,2 \text{ kg CS}_2/\text{m}^3$ jest spowodowany skróceniem czasu kontaktu gazu z 0,125 do 0,03 s. Przy dłuższych czasach kontaktu gazu z anionitem jego pojemność sorpcyjna była praktycznie stała.

Wpływ wysokości warstwy anionitu na sorpcję CS_2 na anionicie FFD przedstawiono na rysunku 6.30.



RYS. 6.30 ZALEŻNOŚĆ EFEKTYWNOŚCI SORPCJI OD WYSOKOŚCI WARSTWY ANIONITU FFD DLA RÓŻNYCH PRĘDKOŚCI LINIOWYCH GAZU PRZY STAŁYM STĘŻENIU POCZĄTKOWYM GAZU $C_0 = 0,19 \text{ g/m}^3$ I NATĘŻENIU ZRASZANIA $q = 1,3 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$.

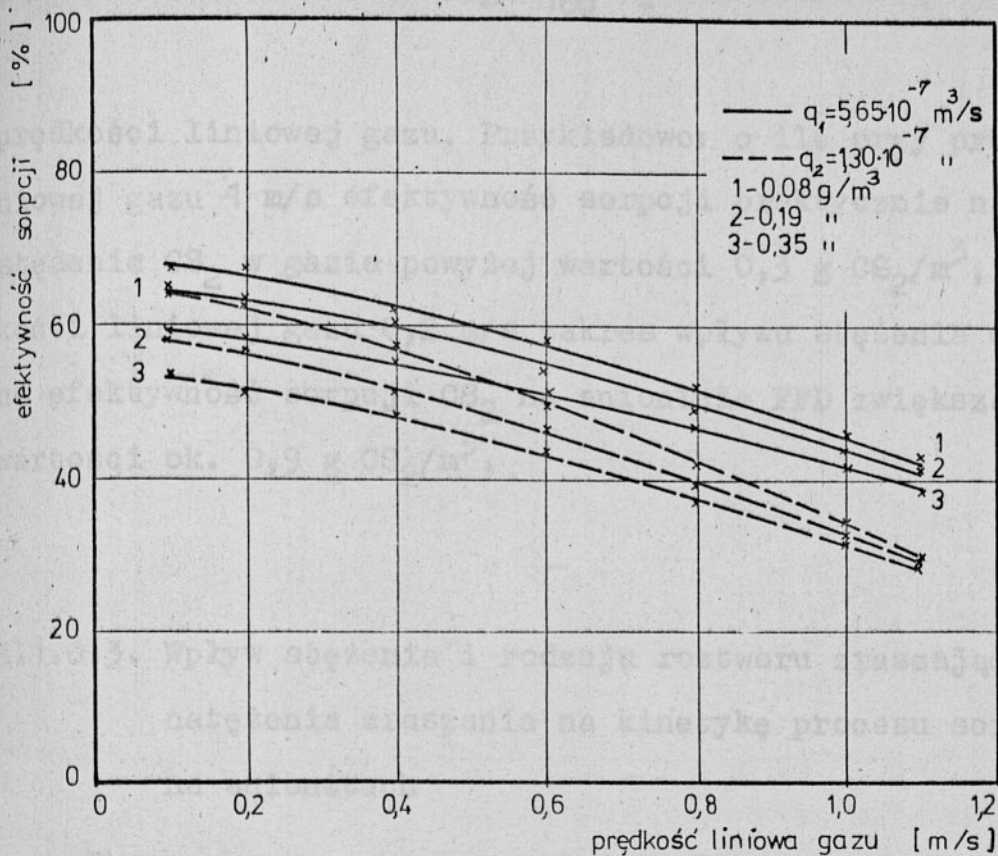
Badanie tej serii pomiarowej prowadzono dla różnych prędkości liniowej gazu, przy zachowaniu stałego stężenia początkowego gazu $C_0 = 0,19 \text{ g/m}^3$, natężenia zraszania $q = 1,3 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ i wysokości warstwy anionitu. Z przedstawionych zależności wynika, że efektywność sorpcji bardziej zależy od wysokości warstwy anionitu dla prędkości liniowych gazu mniejszych od $0,4 \text{ m/s}$, natomiast dla większych prędkości liniowych gazu praktycznie nie zależy od wysokości warstwy anionitu. Przy zachowaniu stałej warstwy anionitu w kolumnie sorpcyjnej obserwowano gwałtowny spadek efektywności sorpcji ze wzrostem prędkości liniowej gazu.

6.1.6.2. Wpływ stężenia dwusiarczku węgla w gazie na efektywność sorpcji

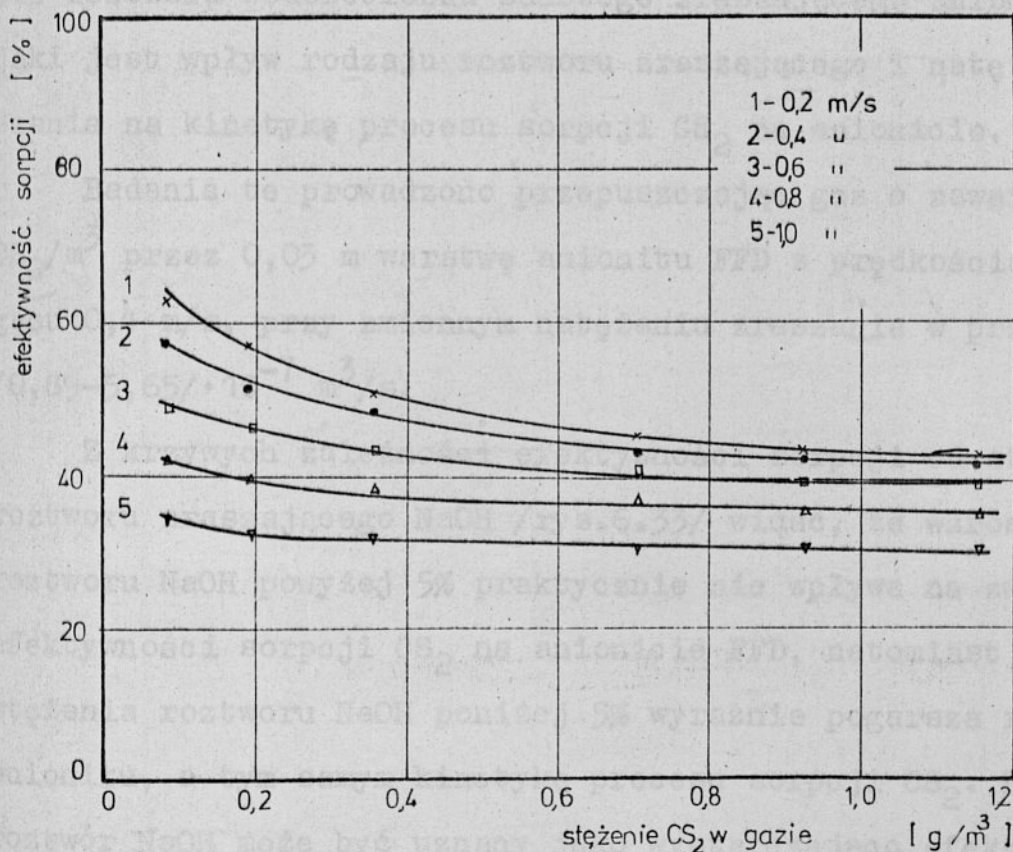
Wyniki badań określające wpływ stężenia CS_2 w gazie oraz prędkości liniowej gazu na efektywność sorpcji CS_2 na anionicie FFD pokazano na rysunkach 6.31 i 6.32. Doświadczenia prowadzono na $0,03 \text{ m}$ warstwie anionitu FFD dla różnych prędkości liniowych gazu, przy stałym natężeniu zraszania 5% roztworem NaOH .

Zależności przedstawione na rysunku 6.31 potwierdzają zaobserwowane wcześniej gwałtowne zmniejszanie się efektywności sorpcji ze wzrostem prędkości liniowej gazu, przy zachowaniu stałej wartości stężenia początkowego CS_2 w gazie oraz natężenia zraszania. Ponadto w przebadanym zakresie parametrów zmiennych jest widoczny wzrost efektywności sorpcji wraz ze zmniejszaniem się stężenia początkowego CS_2 w gazie.

Z analizy zależności przedstawionych na rysunku 6.32 widać, że oddziaływanie stężenia CS_2 w gazie na kinetykę procesu sorpcji CS_2 na anionicie FFD zwiększa się wraz ze zmniejszaniem



RYS. 6.31 WPŁYW STĘŻENIA CS_2 W GAZIE NA EFEKTYWNOŚĆ SORPCJI PRZEZ 0,03m WARSTWĘ ANIONITU FFD ZRASZANĄ 5% ROZTWOREM NaOH.



RYS. 6.32 ZALEŻNOŚĆ EFEKTYWNOŚCI SORPCJI OD STĘŻENIA CS_2 W GAZIE DLA RÓŻNYCH PRĘDKOŚCI LINIOWYCH GAZU PRZY STAŁYM NATĘŻENIU ZRASZANIA 5% ROZTWOREM NaOH $q=1,3 \cdot 10^{-7} m^3/s$ I WYSOKOŚCI WARSTWY ANIONITU FFD $h_a=0,03 m$.

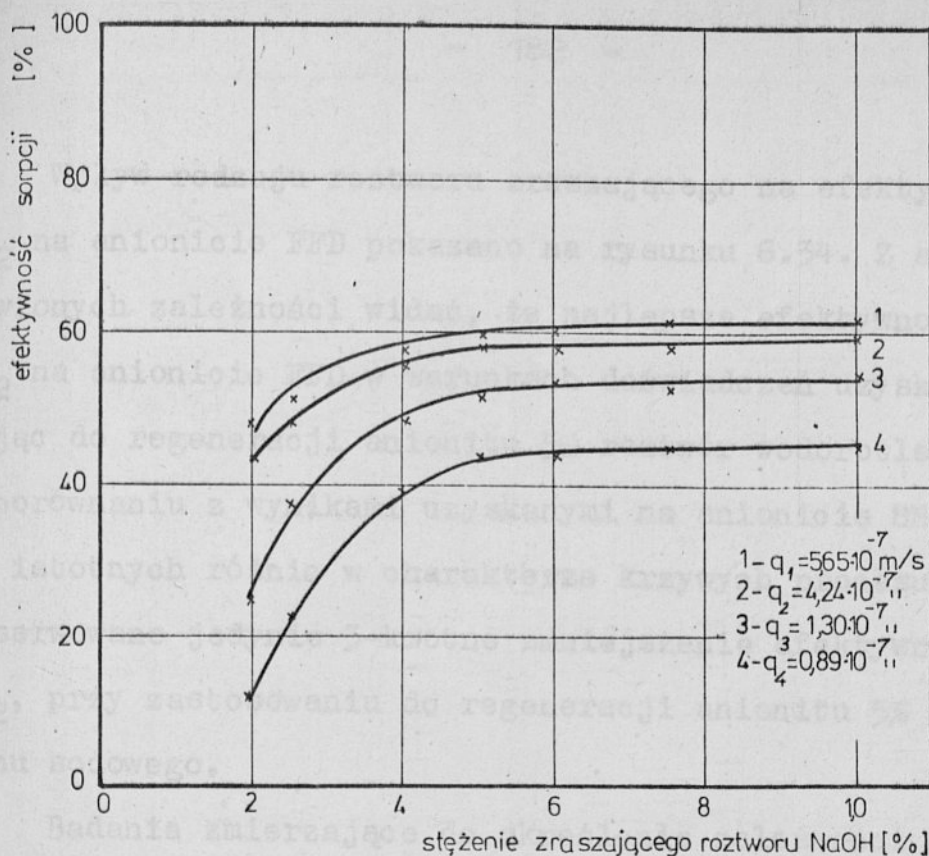
prędkości liniowej gazu. Przykładowo: o ile przy prędkości liniowej gazu 1 m/s efektywność sorpcji praktycznie nie zależy od stężenia CS_2 w gazie powyżej wartości $0,3 \text{ g CS}_2/\text{m}^3$, to przy prędkości liniowej gazu 0,2 m/s zakres wpływu stężenia CS_2 w gazie na efektywność sorpcji CS_2 na anionicie FFD zwiększa się do wartości ok. $0,9 \text{ g CS}_2/\text{m}^3$.

6.1.6.3. Wpływ stężenia i rodzaju roztworu zraszającego oraz natężenia zraszania na kinetykę procesu sorpcji CS_2 na anionitach

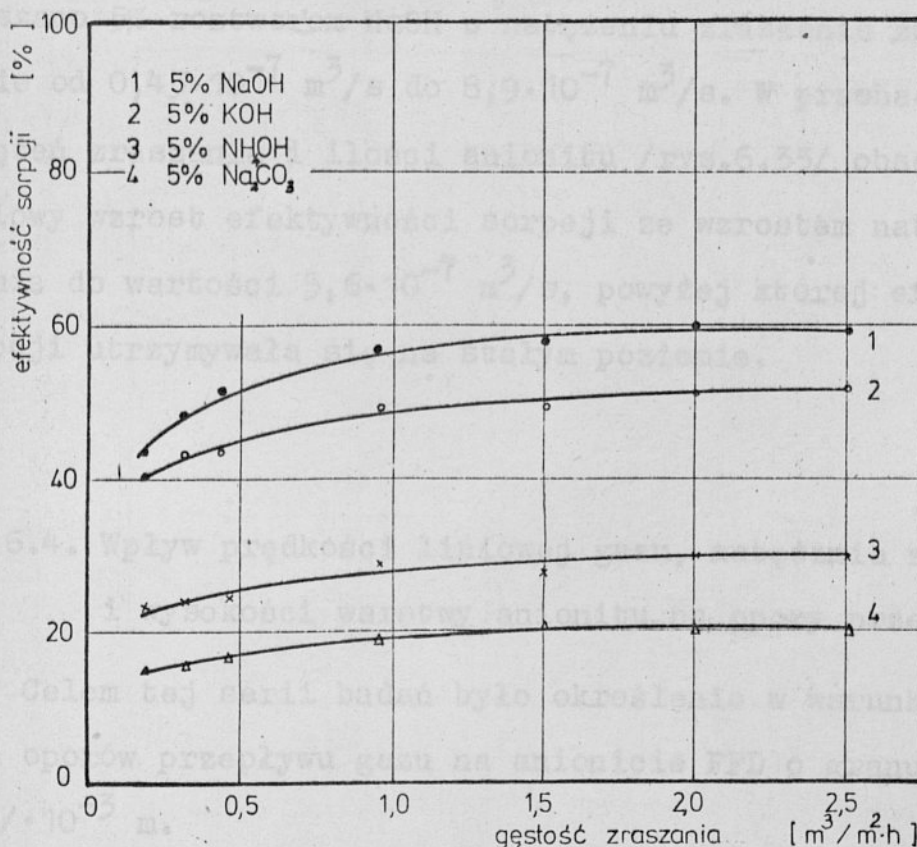
Eksperymenty wykonane w tej serii pomiarowej miały wykazać, jak zmienia się efektywność sorpcji wraz ze zwiększaniem stężenia roztworu wodorotlenku sodowego zraszającego anionit FFD oraz jaki jest wpływ rodzaju roztworu zraszającego i natężenia zraszania na kinetykę procesu sorpcji CS_2 na anionicie.

Badania te prowadzono przepuszczając gaz o zawartości $0,19 \text{ g CS}_2/\text{m}^3$ przez 0,03 m warstwę anionitu FFD z prędkością liniową gazu 0,4 m/s, przy zmiennym natężeniu zraszania w przedziale $/0,89-5,65/ \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$.

Z krzywych zależności efektywności sorpcji od stężenia roztworu zraszającego NaOH /rys.6.33/ widać, że wzrost stężenia roztworu NaOH powyżej 5% praktycznie nie wpływa na zwiększenie efektywności sorpcji CS_2 na anionicie FFD, natomiast zmniejszenie stężenia roztworu NaOH poniżej 5% wyraźnie pogarsza regenerację anionitu, a tym samym kinetykę procesu sorpcji CS_2 . Dlatego 5% roztwór NaOH może być uznany jako wystarczająco efektywne medium ciekłe w procesie oczyszczania z dwusiarczku węgla przemysłowych gazów odlotowych na zraszonym złożu anionitu.



RYS. 6.33 WPŁYW STĘŻENIA ROZTWORU ZRASZAJĄCEGO NA EFEKTYWNOŚĆ SORPCJI CS_2 NA ANIONICIE FFD (0,03m), PRZY STAŁYM STĘŻENIU POCZĄTKOWYM GAZU $C_0=0,19 \text{ g/m}^3$ I PRĘDKOŚCI LINIOWEJ GAZU $W_0=0,4 \text{ m/s}$.



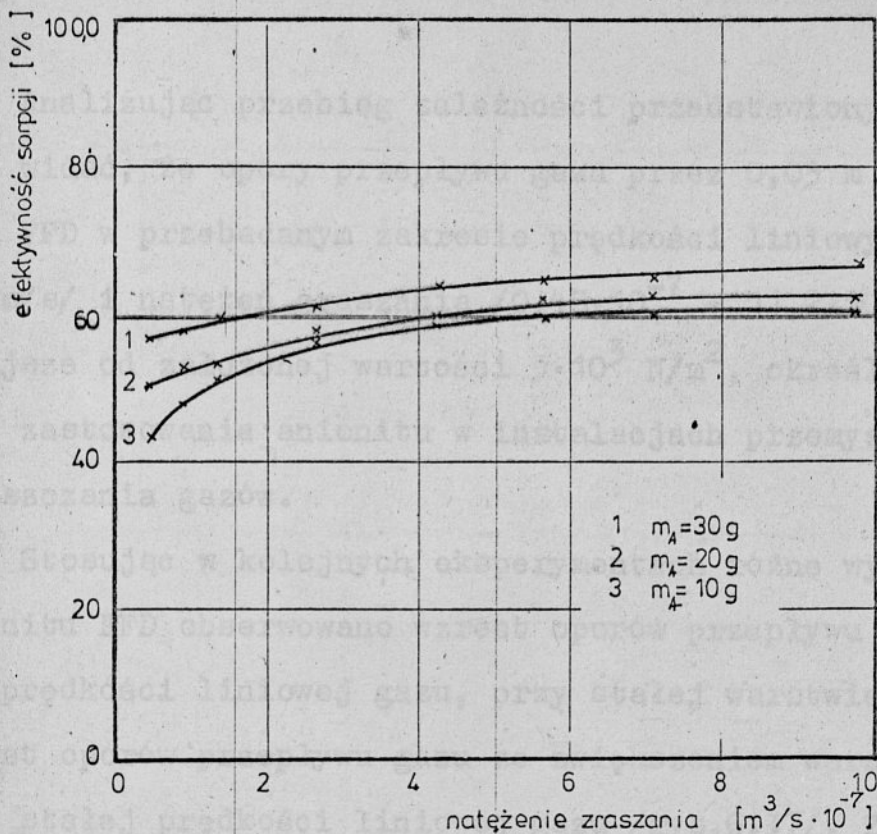
RYS. 6.34 WPŁYW RODZAJU ROZTWORU ZRASZAJĄCEGO NA EFEKTYWNOŚĆ SORPCJI CS_2 PRZY STAŁYM STĘŻENIU POCZĄTKOWYM GAZU $C_0=0,19 \text{ g/m}^3$, PRĘDKOŚCI LINIOWEJ GAZU $w_0=0,4 \text{ m/s}$ I WYSOKOŚCI WARSTWY ANIONITU $h=0,03 \text{ m}$.

Wpływ rodzaju roztworu zraszającego na efektywność sorpcji CS_2 na anionicie FFD pokazano na rysunku 6.34. Z analizy przedstawionych zależności widać, że najlepsze efektywności sorpcji CS_2 na anionicie FFD w warunkach doświadczeń uzyskano wykorzystując do regeneracji anionitu 5% roztwór wodorotlenku sodowego. W porównaniu z wynikami uzyskanymi na anionicie SNM nie zauważono istotnych różnic w charakterze krzywych procesu sorpcji. Obserwowano jedynie 3-krotne zmniejszenie efektywności sorpcji CS_2 , przy zastosowaniu do regeneracji anionitu 5% roztworu węglanu sodowego.

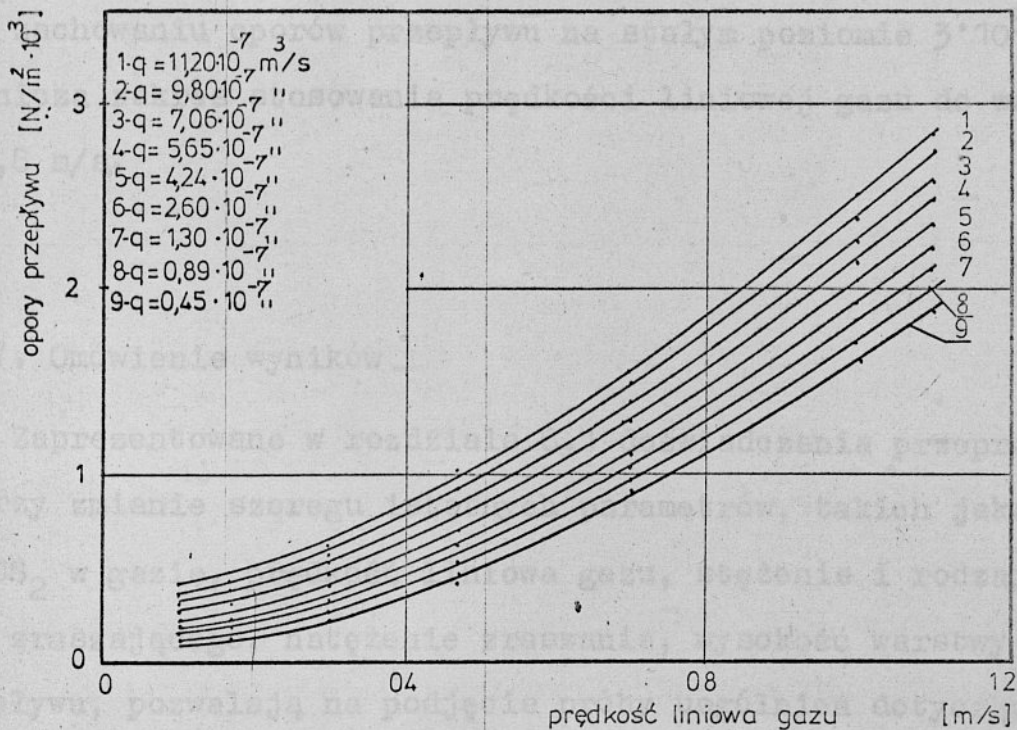
Badania zmierzające do określenia zależności efektywności sorpcji od natężenia zraszania dla różnych ilości anionitu FFD prowadzono przy stałym stężeniu początkowym CS_2 w gazie $C_0 = 0,19 \text{ g/m}^3$ z prędkością liniową gazu $w_0 = 0,4 \text{ m/s}$. Anionit zraszano 5% roztworem NaOH o natężeniu zraszania zmiennym w zakresie od $0,45 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ do $8,9 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$. W przebadanym zakresie natężeń zraszania i ilości anionitu /rys.6.35/ obserwowano nieliniowy wzrost efektywności sorpcji ze wzrostem natężenia zraszania do wartości $5,6 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$, powyżej której efektywność sorpcji utrzymywała się na stałym poziomie.

6.1.6.4. Wpływ prędkości liniowej gazu, natężenia zraszania i wysokości warstwy anionitu na opory przepływu

Celem tej serii badań było określenie w warunkach doświadczeń oporów przepływu gazu na anionicie FFD o granulacji $/2-4/ \cdot 10^{-3} \text{ m}$.



RYS. 6.35 ZALEŻNOŚĆ EFEKTYWNOŚCI SORPCJI OD NATĘŻENIA ZRASZANIA DLA RÓŻNYCH IŁOŚCI ANIONITU FFD, PRZY STAŁYM STĘŻENIU POCZĄTKOWYM GAZU $C_0 = 0,19 \text{ g/m}^3$ I PRĘDKOŚCI LINIOWEJ GAZU $W_0 = 0,4 \text{ m/s}$.



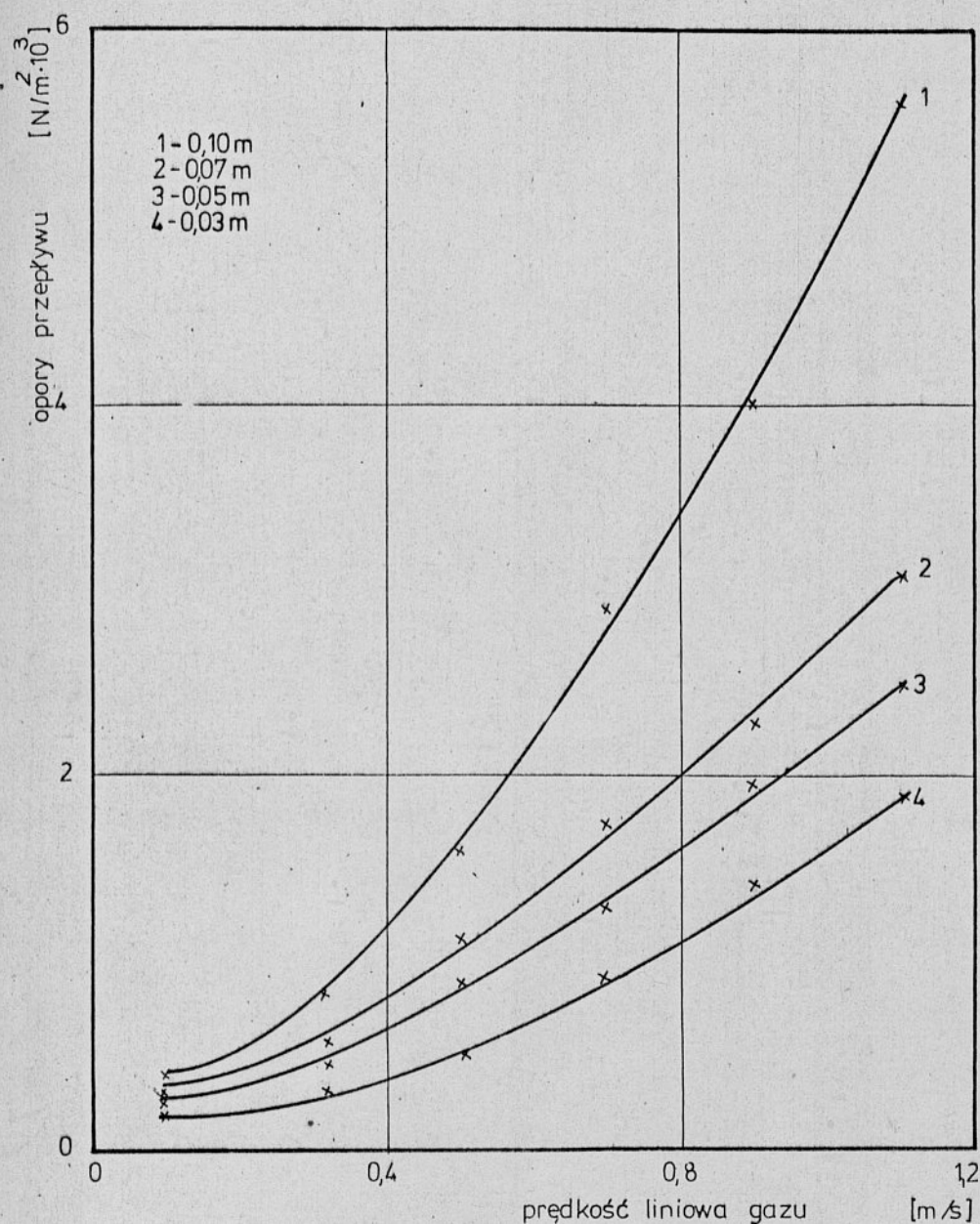
RYS. 6.36 ZALEŻNOŚĆ OPORÓW PRZEPŁYWU OD PRĘDKOŚCI LINIOWEJ GAZU NA $0,03 \text{ m}$ WARSTWIE ANIONITU FFD, DLA RÓŻNYCH NATĘŻEŃ ZRASZANIA.

Analizując przebieg zależności przedstawionych na rysunku 6.36 widać, że opory przepływu gazu przez 0,03 m warstwę anionitu FFD w przebadanym zakresie prędkości liniowych gazu /0,1 - 1,1 m/s/ i natężeń zraszania / $0,45 \cdot 10^{-7}$ - $11,2 \cdot 10^{-7}$ m³/s/ są mniejsze od założonej wartości $3 \cdot 10^3$ N/m², określającej możliwość zastosowania anionitu w instalacjach przemysłowych do oczyszczania gazów.

Stosując w kolejnych eksperymentach różne wysokości warstw anionitu FFD obserwowano wzrost oporów przepływu gazu ze wzrostem prędkości liniowej gazu, przy stałej warstwie anionitu oraz wzrost oporów przepływu gazu ze zwiększeniem warstwy anionitu, przy stałej prędkości liniowej gazu /rys.6.37/. Zauważono, że zastosowanie anionitu o wysokości poniżej 0,07 m nie powoduje przekroczenia oporów przepływu powyżej wartości $3 \cdot 10^3$ N/m², natomiast zastosowanie większych wysokości warstw anionitu, przy zachowaniu oporów przepływu na stałym poziomie $3 \cdot 10^3$ N/m², ogranicza zakres stosowania prędkości liniowej gazu do wartości 0,8 m/s.

6.1.7. Omówienie wyników

Zaprezentowane w rozdziale 6.1 doświadczenia przeprowadzone przy zmianie szeregu istotnych parametrów, takich jak: stężenie CS₂ w gazie, prędkość liniowa gazu, stężenie i rodzaj roztworu zraszającego, natężenie zraszania, wysokość warstwy i opory przepływu, pozwalają na podjęcie próby uogólnień dotyczących kinetyki procesu sorpcji CS₂ na anionitach oraz na sprecyzowanie zależności między niektórymi wielkościami występującymi w układzie



RYS 6.37 ZALEŻNOŚĆ OPORÓW PRZEPŁYWU OD PRĘDKOŚCI LINIOWEJ GAZU DLA RÓŻNYCH WYSOKOŚCI WARSTW ANIONITU FFD, PRZY STAŁYM NATĘŻENIU ZRASZANIA $q=1,3 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$.

Zebrany materiał doświadczalny umożliwił również wytypować anionit do dalszych badań nad sorpcją CS_2 w skali ówiercotechnicznej na gazach emitowanych przez zakład produkujący włókna sztuczne metodą wiskozową.

Z obserwacji odnotowanych w serii badań dotyczącej określenia wpływu istotnych parametrów procesu na kinetykę sorpcji CS_2 na anionitach handlowych i specjalnych wynika, że najlepsze własności sorpcyjne w stosunku do dwusiarczku węgla ma anionit handlowy Dowex 2x8 o granulacji ziarn $0,1 - 1,2 \cdot 10^{-3}$ m.

Z punktu widzenia techniki i ekonomiki anionit ten wykazuje w tych samych warunkach doświadczeń gorsze parametry ruchowe w porównaniu z anionitami specjalnymi o granulacji $2-3 \cdot 10^{-3}$ m, charakteryzującymi się dużo mniejszymi oporami przepływu, a więc znacznie mniejszym zużyciem energii elektrycznej, rzutującej na wielkość kosztów eksploatacyjnych instalacji oczyszczającej.

W przebadanym zakresie parametrów zmiennych dla wybranych anionitów Dowex 2x8, SNM i FFD efektywność sorpcji nieznacznie zmalała ze wzrostem prędkości liniowej gazu do wartości 0,4 m/s, po czym w miarę zwiększania prędkości liniowej gazu obserwowano gwałtowny spadek efektywności sorpcji. Zauważono, że spadek ten jest większy dla mniejszych natężeń zraszania, co można wytłumaczyć wysychaniem warstwy anionitu ze wzrostem prędkości liniowej gazu, a więc niedostateczną regeneracją anionitu oraz zmniejszeniem czasu kontaktu gazu z anionitem. Minimalny czas kontaktu gazu na anionicie Dowex 2x8 wynosił 0,075 s, a na anionitach SNM i FFD 0,125 s, dla natężeń zraszania $0,45 \cdot 10^{-7}$ m³/s i 0,15 s, dla natężeń zraszania powyżej $1,3 \cdot 10^{-7}$ m³/s. Skrócenie czasu kontaktu gazu poniżej tych wartości pogarsza wyraźnie roboczą pojemność sorpcyjną anionitów. Zauważalny wpływ skrócenia czasu kontaktu gazu na obniżenie wartości pojemności sorpcyjnej obserwowano przede wszystkim na anionitach SNM i FFD. Zanieczyszczony dwusiarczkiem węgla gaz przepychając się przez ciasno upakowane perełki anionitu Dowex 2x8 ma więcej szans na efektywne zetknięcie

się z grupą jonogenną anionitu aniżeli przy przejściu przez warstwę anionitu SNM lub FFD o większej granulacji z licznymi widocznymi wolnymi przestrzeniami między poszczególnymi ziarnami.

Z wykresów zależności efektywności sorpcji od prędkości liniowej gazu i stężenia CS_2 w gazie /rys. 6.12, 6.21, 6.31/ widoczne jest nieliniowe zmniejszenie efektywności sorpcji ze wzrostem prędkości liniowej gazu, przy stałym stężeniu początkowym CS_2 w gazie i przy stałym natężeniu zraszania. W czasie doświadczeń nie obserwowano istotnych różnic w charakterze krzywych zależności efektywności sorpcji od stężenia CS_2 w gazie. Z przedstawionych na rysunkach 6.13, 6.22, 6.32 zależności można określić dla poszczególnych anionitów graniczne wartości stężeń CS_2 w gazie, powyżej których nie obserwuje się zauważalnego wpływu stężenia CS_2 w gazie na kinetykę procesu sorpcji. Na anionicie Dowex 2x8 wpływ stężenia CS_2 w gazie na efektywność sorpcji widoczny jest do wartości $0,55 \text{ g CS}_2/\text{m}^3$, na anionicie SNM - do wartości $0,5 \text{ g CS}_2/\text{m}^3$, a na anionicie FFD - do wartości $0,4 \text{ g CS}_2/\text{m}^3$.

Analizując zależności przedstawione na rysunkach 6.14, 6.23 i 6.33 stwierdzono, że wzrost stężenia NaOH w roztworze zraszającym anionit powyżej 5% praktycznie nie wpływa na zwiększenie efektywności sorpcji CS_2 na przebadanych anionitach.

Natomiast nieliniowy wzrost efektywności sorpcji obserwowano ze wzrostem natężenia zraszania, przy czym odnotowano graniczne wartości, powyżej których efektywność sorpcji utrzymuje się na stałym poziomie. Przy stałej prędkości liniowej gazu efektywność sorpcji nieznacznie wzrastała ze wzrostem warstwy anionitu,

natomiast przy stałej warstwie anionitu efektywność sorpcji malała ze wzrostem prędkości liniowej gazu. Uzyskanie 60% efektywności sorpcji w czasie przepuszczania przez kolumnę sorpcyjną gazu o zawartości $0,19 \text{ g CS}_2/\text{m}^3$ z prędkością liniową gazu $0,4 \text{ m/s}$ wymaga następującej ilości anionitu i natężeń zraszania:

Nazwa anionitu	10g anionitu	20g anionitu
Dowex 2x8	$1,5 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$	$0,5 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$
SNM	$3,0 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$	$2,0 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$
FFD	$6,0 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$	$4,0 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$

Opory przepływu gazu przez kolumnę sorpcyjną zależą od prędkości liniowej gazu, wysokości warstwy anionitu, granulacji anionitu i natężenia zraszania.

Przepuszczając gaz o stężeniu $0,19 \text{ g CS}_2/\text{m}^3$ przez $0,03 \text{ m}$ warstwę anionitu uzyskano w warunkach doświadczeń następujące wartości efektywności sorpcji i oporów przepływu:

Nazwa anionitu	Prędkość liniowa m/s	Natężenie zraszania $\text{m}^3 \text{ s}$	Opory przepływu N/m^2	Efektywność sorpcji $\%$
Dowex 2x8	0,4	$2,6 \cdot 10^{-7}$	$48,0 \cdot 10^3$	65,1
SNM	0,4	$2,6 \cdot 10^{-7}$	$0,9 \cdot 10^3$	59,3
FFD	0,4	$2,6 \cdot 10^{-7}$	$0,5 \cdot 10^3$	55,9

Z przedstawionej tabeli wynika, że anionit FFD w warunkach doświadczeń wykazuje mniejsze efektywności sorpcji CS_2 w porównaniu z anionitem handlowym Dowex 2x8 i anionitem specjalnym SNM oraz bardzo małe opory przepływu, które w szerokim zakresie parametrów zmiennych są niższe od wartości $3 \cdot 10^3 \text{ N/m}^2$, założonej jako wartości granicznej dla instalacji przemysłowej.

Niskie opory przepływu gazu oraz łatwość syntezy w warunkach laboratoryjnych dowolnej ilości anionitu FFD o różnej granulacji zdecydowały o wyborze anionitu FFD do dalszych badań nad sorpcją dwusiarczku węgla w skali ćwierćtechnicznej na gazach emitowanych przez zakład produkujący włókna sztuczne metodą wiskozową.

6.2. Sorpcja dwusiarczku węgla na anionicie FFD w skali ćwierćtechnicznej

6.2.1. Program badań

Założeniem tej serii badań było:

1. Sprawdzenie możliwości wykorzystania własności sorpcyjnych i chemisorpcyjnych mikroporowatego anionitu FFD do usuwania dwusiarczku węgla z gazów emitowanych przez zakład produkujący włókna sztuczne metodą wiskozową.

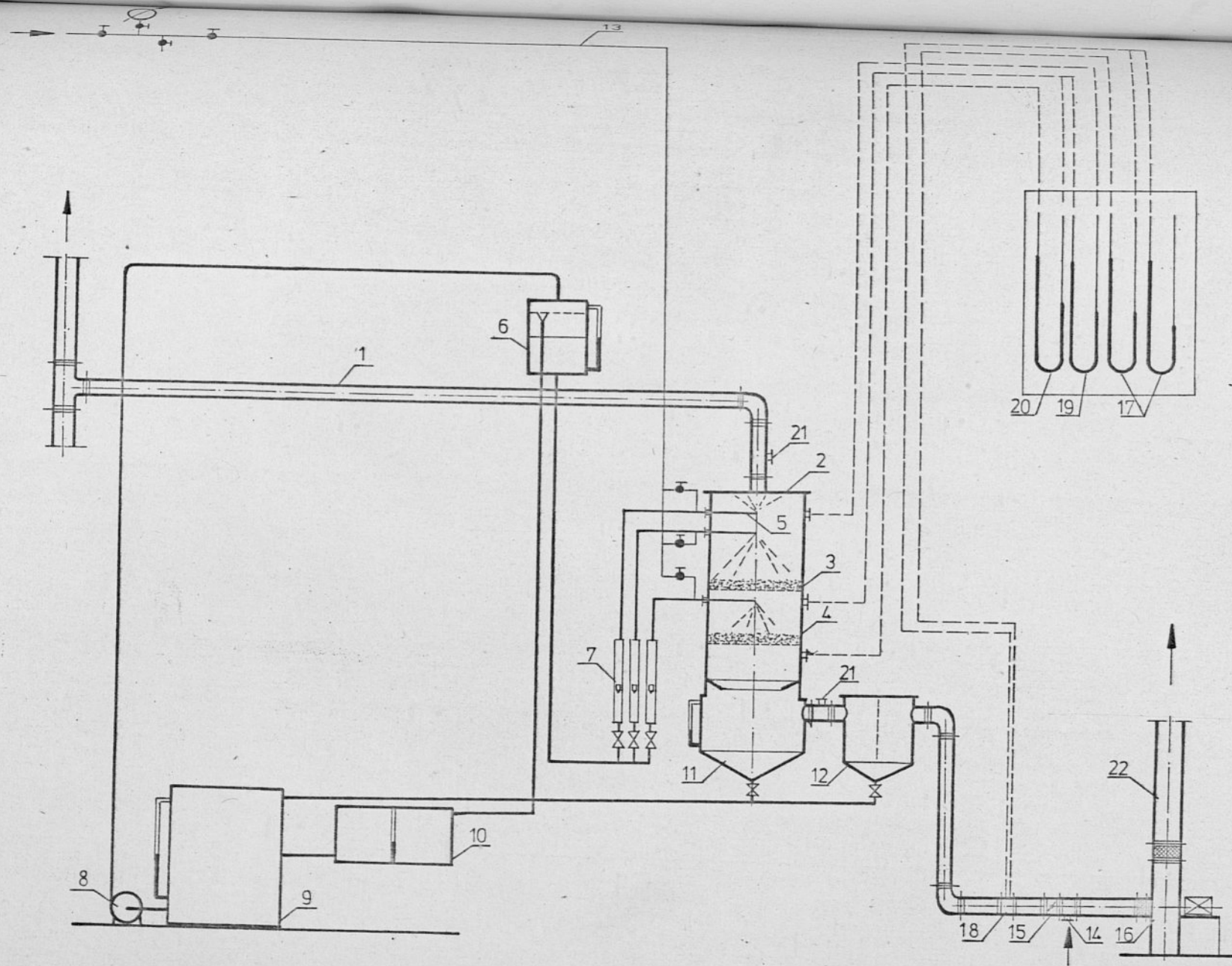
2. Zbadanie w warunkach pracy ciągłej na instalacji ćwierćtechnicznej zależności kinetyki procesu sorpcji CS_2 na anionitach od stężenia CS_2 w gazie oczyszczanym, od prędkości przepływu gazu przez kolumnę sorpcyjną, od stężenia roztworu wodorotlenku sodowego zraszającego anionit, od gęstości zraszania i od oporów przepływu gazu.

3. Określenie wpływu obecności siarkowodoru w gazie oczyszczanym oraz cyrkulacji roztworu zraszającego na kinetykę procesu sorpcji dwusiarczku węgla na anionitach.

6.2.2. Badania parametrów procesu sorpcji dwusiarczku węgla i siarkowodoru na jednej kolumnie sorpcyjnej

Doświadczenia w tej serii badań wykonano na instalacji schematycznie przedstawionej na rysunku 6.38. Gaz, zanieczyszczony siarkowodorem i dwusiarczkiem węgla doprowadzono przewodem 1 do kolumny sorpcyjnej 2 o średnicy 0,23 m, gdzie na półkach 3 umieszczono dwie warstwy anionitu 4. Przez dysze 5 rozpylano w czasie sorpcji roztwór wodorotlenku sodowego, spływający hydrostatycznie ze zbiornika górnego 6 przez rotametry 7. Zbiornik 6 napełniano przy pomocy pompy 8 roztworem ze zbiornika 9 i zbiornika pośredniego 10, do którego spływały z dolnej części kolumny 11 i odkraplacza 12 roztwory posorpcyjne. Rozpylenie wodorotlenku sodowego uzyskano w wyniku doprowadzenia do dysz przewodem 13 znanej ilości sprężonego powietrza. Przepływ gazów przez kolumnę sorpcyjną regulowano za pomocą przepustnicy 14 zaworem 15, umieszczonym na przewodzie łączącym wentylator 16 z kolumną i odkraplaczem. Natężenie przepływu gazu wskazywały U-rurki manometryczne 17 połączone z kryzą pomiarową 18.

Stężenie H_2S i CS_2 przed i za kolumną sorpcyjną 21 określano przy pomocy zestawu analizującego. Zestaw ten składał się z mikropompek zasysających gaz oraz z płuczek z roztworami pochłaniającymi siarkowodór /roztwór octanu kadmu/ i dwusiarczek węgla /alkoholowy roztwór dwuetyloaminy, trójetanoloaminy



RYC. 6.38 SCHEMAT INSTALACJI DOŚWIADCZALNEJ DO SORPCJI CS_2 I H_2S W SKALI CWIERĆTECHNICZNEJ.

i octanu miedzi/. Oczyszczone gazy wydalało do atmosfery przewodem tłocznym 22 wentylatora 16.

Doświadczenia prowadzono na anionicie FFD o granulacji $/4-6/ \cdot 10^{-3}$ m w szerokim zakresie parametrów zmiennych, jak:

prędkość liniowa gazu	- 0,3 - 1,5 m/s
czas kontaktu gazu	- 0,04 - 0,2 s
stężenie początkowe H_2S w gazie	- 0,35 g/m ³
stężenie początkowe CS_2 w gazie	- 0,19 g/m ³
natężenie zraszania	- $/1,15-11,5/ \cdot 10^{-6}$ m ³ /s
gęstość zraszania	- 0,1 - 1,0 m ³ /m ² h
stężenie NaOH w roztworze zraszającym	- 5% wag.
wysokość warstwy anionitu na półce	- 0,03; 0,06 m

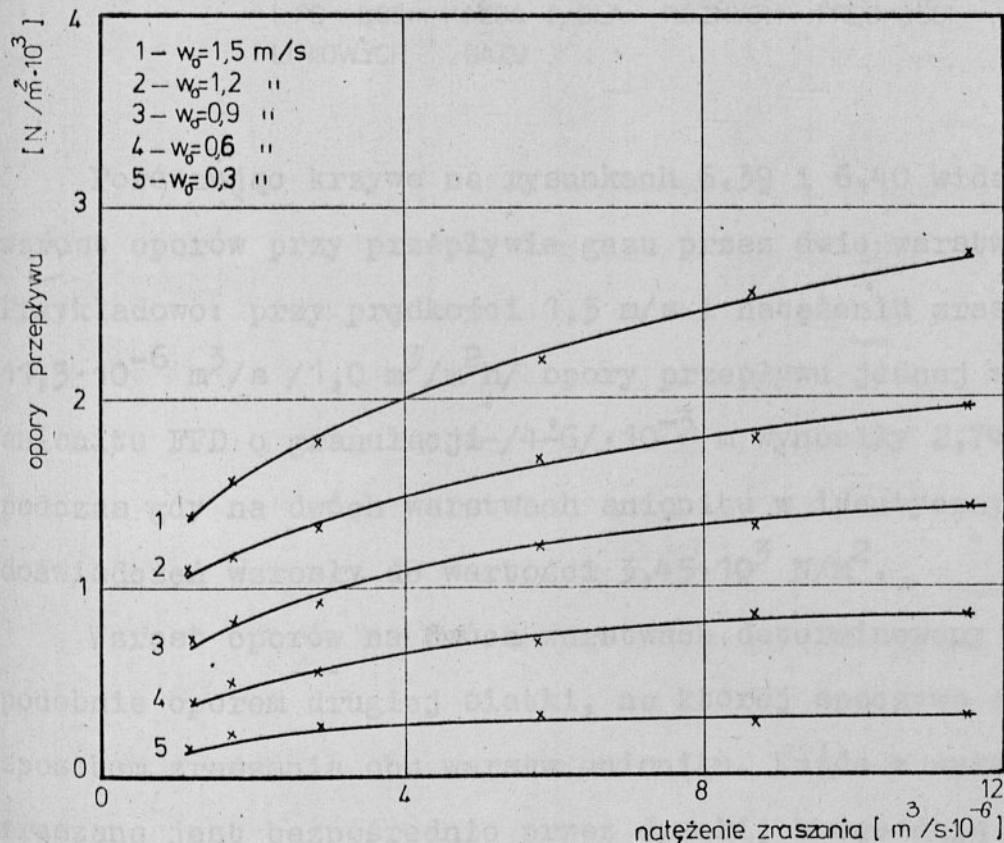
Opory przepływu gazu przez kolumnę sorpcyjną odczytywano na manometrach cieczowych 19 i 20 co 600 sekund. Po zakończeniu doświadczenia obliczano średni opór przepływu dla danej serii pomiarowej. Efektywność sorpcji oraz inne wielkości występujące w badanym układzie mierzono i obliczano według metodyki pomiarowej przedstawionej w punkcie 6.1.3.2.

We wszystkich poprzednich doświadczeniach nad sorpcją CS_2 gazy przepuszczano przez jedną warstwę anionitu. Na podstawie analizy teoretycznej wyników doświadczeń przedstawionych w punktach 6.1.5 i 6.1.6 można sądzić, że niektóre parametry procesu ulegną poprawie, jeżeli sorpcję prowadzić się będzie na dwóch lub więcej warstwach anionitu. Badania w tej serii pomiarowej przeprowadzono w sposób umożliwiający bezpośrednie porównanie wyników sorpcji na jednej i dwóch warstwach anionitu. Przyjęto minimalną wysokość warstwy anionitu na jednej półce równą 0,03m. O takiej wysokości warstwy zdecydowała analiza wyników badań zależności oporów przepływu od prędkości liniowej gazu i od

wysokości warstwy anionitu /rys.6.37/, uzyskanych w skali laboratoryjnej na anionicie FFD o granulacji $2-4 \cdot 10^{-3}$ m. Eksperymenty w tej serii przeprowadzono na jednej warstwie anionitu o wysokości 0,06 m, a następnie na dwóch warstwach o wysokości 0,03 m każda.

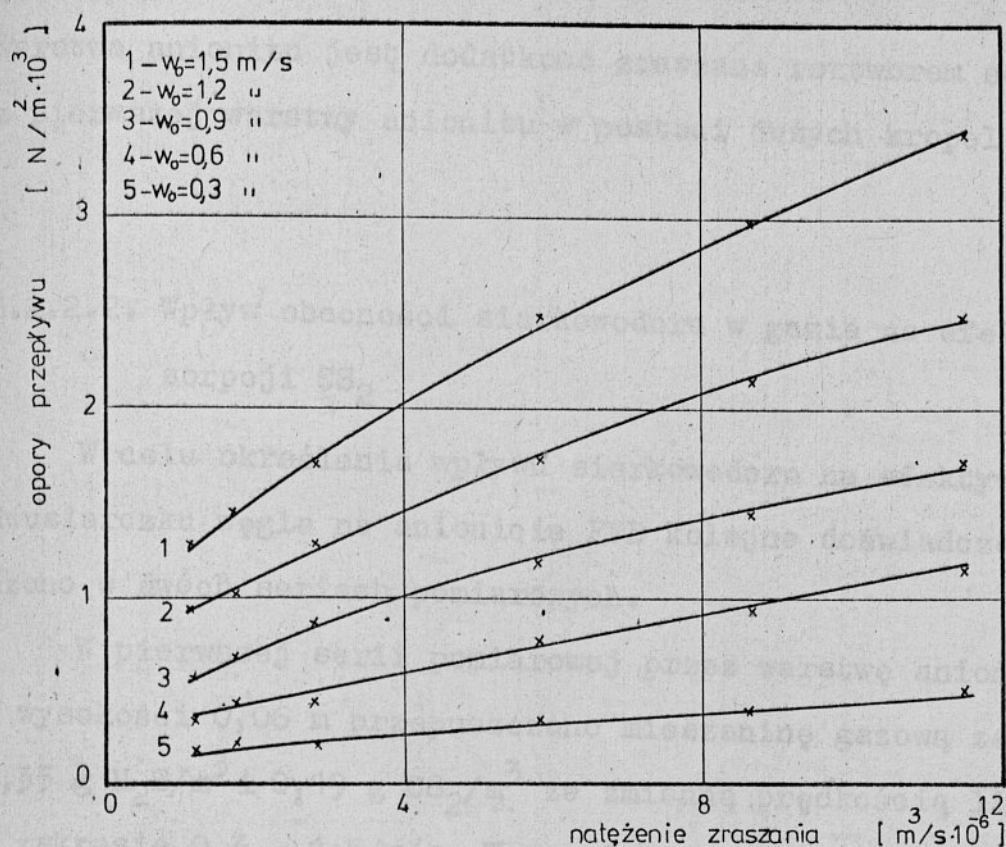
6.2.2.1. Opory przepływu gazu

Zależność oporów przepływu gazu od natężenia zraszania dla różnych prędkości liniowych gazu w szerokim zakresie parametrów zmiennych dla jednej warstwy anionitu o wysokości 0,06 m oraz dla dwóch warstw anionitu o wysokości 0,03 m każda przedstawiono na rysunkach 6.39 i 6.40.



RYC. 6.39

ZALEŻNOŚĆ OPORÓW PRZEPŁYWU OD NATĘŻENIA ZRASZANIA NA JEDNEJ WARSTWIE ANIONITU FFD (0,06 m), DLA RÓŻNYCH PRĘDKOŚCI LINIOWYCH GAZU.



RYS. 6.40 ZALEŻNOŚĆ OPORÓW PRZEPŁYWU OD NATĘŻENIA ZRASZANIA NA DWÓCH WARSTWACH ANIONITU FFD (PO 0,03m KAŻDA), DLA RÓŻNYCH PRĘDKOŚCI LINIOWYCH GAZU.

Porównując krzywe na rysunkach 6.39 i 6.40 widać nieznaczny wzrost oporów przy przepływie gazu przez dwie warstwy anionitu. Przykładowo: przy prędkości 1,5 m/s i natężeniu zraszania $11,5 \cdot 10^{-6} m^3/s$ / $1,0 m^3/m^2h$ opory przepływu jednej warstwy anionitu FFD o granulacji $4,6 \cdot 10^{-3} m$ wynosiły $2,74 \cdot 10^3 N/m^2$, podczas gdy na dwóch warstwach anionitu w identycznych warunkach doświadczeń wzrosły do wartości $3,45 \cdot 10^3 N/m^2$.

Wzrost oporów na dwóch warstwach determinowany jest prawdopodobnie oporem drugiej siatki, na której spoczywa anionit oraz sposobem zraszania obu warstw anionitu. Każda z warstw anionitu zraszana jest bezpośrednio przez dyszki, które dają równomierne rozproszenie roztworu zraszającego w formie drobnych kropeł na całej powierzchni półki kolumny sorpcyjnej. Natomiast druga

warstwa anionitu jest dodatkowo zraszana roztworem ściekającym z pierwszej warstwy anionitu w postaci dużych kropel.

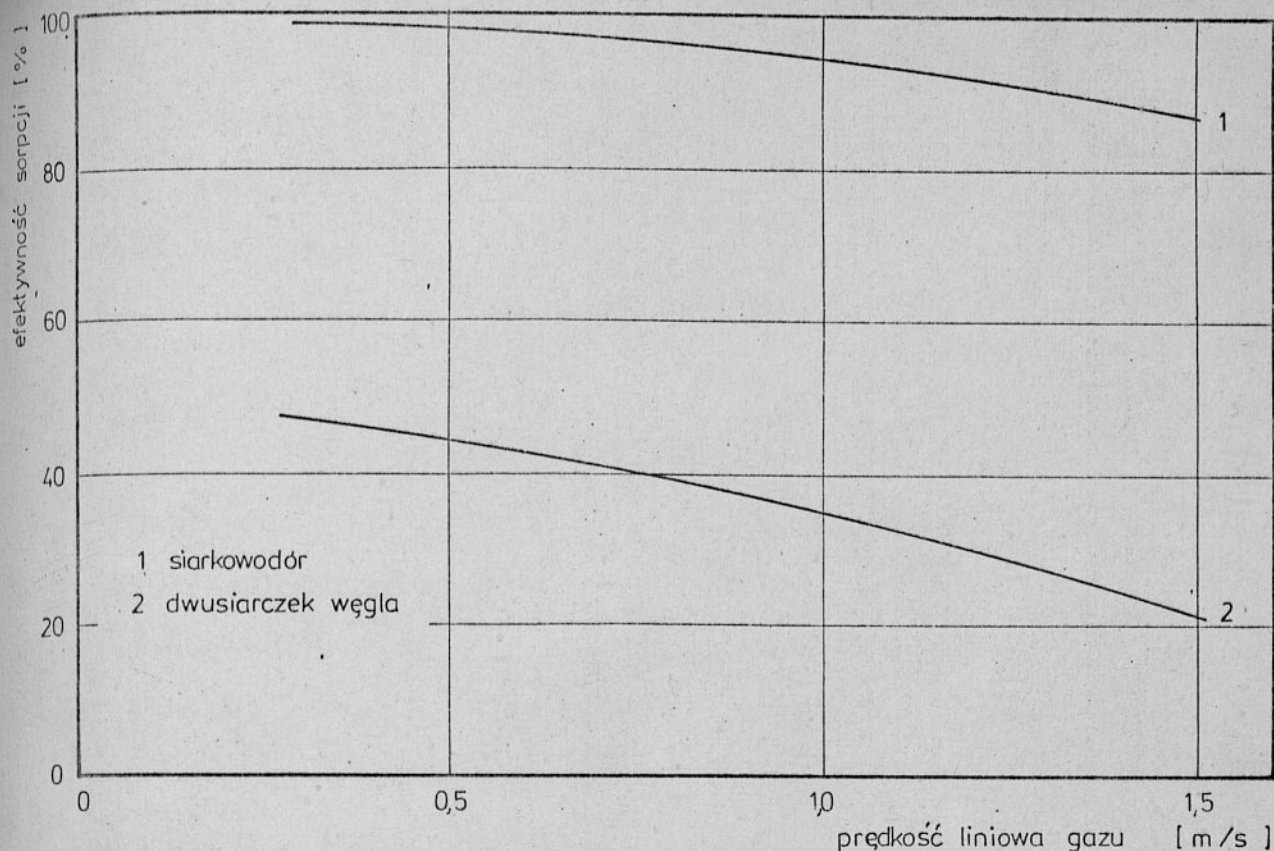
6.2.2.2. Wpływ obecności siarkowodoru w gazie na efektywność sorpcji CS_2

W celu określenia wpływu siarkowodoru na efektywność sorpcji dwusiarczku węgla na anionicie FFD kolejne doświadczenia prowadzono w dwóch seriach pomiarowych.

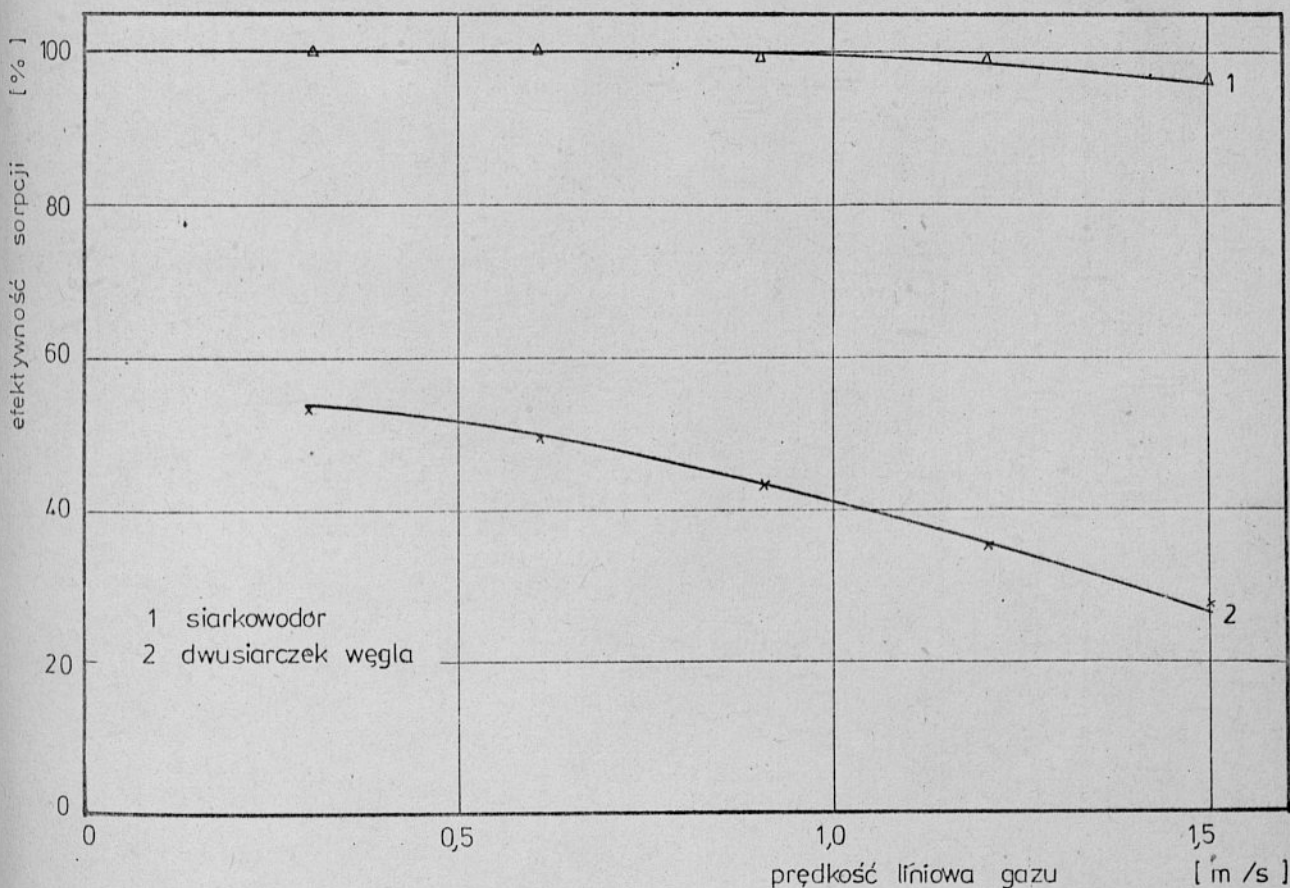
W pierwszej serii pomiarowej przez warstwę anionitu FFD o wysokości 0,06 m przepuszczano mieszaninę gazową zawierającą 0,35 g $\text{H}_2\text{S}/\text{m}^3$ i 0,19 g CS_2/m^3 ze zmienną prędkością liniową gazu w zakresie 0,3 - 1,5 m/s. W czasie sorpcji anionit zraszano we współprądzie do kierunku przepływu gazu 5% roztworem NaOH o natężeniu zraszania $5,78 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$. Wyniki doświadczeń przedstawiono graficznie na rysunku 6.41.

W drugiej serii pomiarowej mieszaninę gazową H_2S i CS_2 przepuszczano w warunkach doświadczeń przez dwie 0,03 m warstwy anionitu FFD, które zraszano we współprądzie 5% roztworem NaOH przez dwie dyszki, przy czym natężenie zraszania przez jedną dyszkę było o połowę mniejsze od analogicznego z pierwszej serii. Równocześnie wstępnie nawilżano gaz, wtryskując część roztworu NaOH przez dyszkę skierowaną w przeciwnym kierunku przepływu gazu. Wyniki wykonanych eksperymentów przedstawiono na rysunku 6.42.

Z przedstawionych na rysunkach 6.41 i 6.42 zależności efektywności sorpcji siarkowodoru i dwusiarczku węgla od prędkości liniowej gazu na 0,06 m warstwie anionitu FFD oraz na dwóch 0,03 m warstwach anionitu FFD, przy stałym natężeniu zraszania



RYS. 6.41 ZALEŻNOŚĆ EFEKTYWNOŚCI SORPCJI H_2S I CS_2 NA ANIONICIE FFD O WYSOKOŚCI WARSTWY $h_A=0,06$ m, PRZY STAŁYM STĘŻENIU POCZĄTKOWYM MIESZANINY GAZOWEJ ($0,35 \text{ g } H_2S/\text{m}^3$ i $0,19 \text{ g } CS_2/\text{m}^3$) I NATĘŻENIU ZRASZANIA $q=5,78 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$.



RYS. 6.42 ZALEŻNOŚĆ EFEKTYWNOŚCI SORPCJI H_2S I CS_2 NA ANIONICIE FFD O DWÓCH WARSTWACH (KAŻDA PO $0,03$ m), PRZY STAŁYM STĘŻENIU POCZĄTKOWYM MIESZANINY GAZOWEJ ($0,35 \text{ g } H_2S/\text{m}^3$; $0,19 \text{ g } CS_2/\text{m}^3$) I NATĘŻENIU ZRASZANIA $q=5,78 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$.

widać wyraźny wzrost efektywności sorpcji CS_2 przy przepływie gazu przez dwie warstwy anionitu. W przebadanym zakresie prędkości liniowych gazu obserwowano również istotną poprawę efektywności sorpcji H_2S na dwóch warstwach anionitu. Do prędkości liniowej gazu 0,9 m/s uzyskano całkowite oczyszczenie mieszaniny gazowej z siarkowodoru, po czym efektywność sorpcji H_2S zmalała do 96,1% ze wzrostem prędkości liniowej gazu do 1,5 m/s.

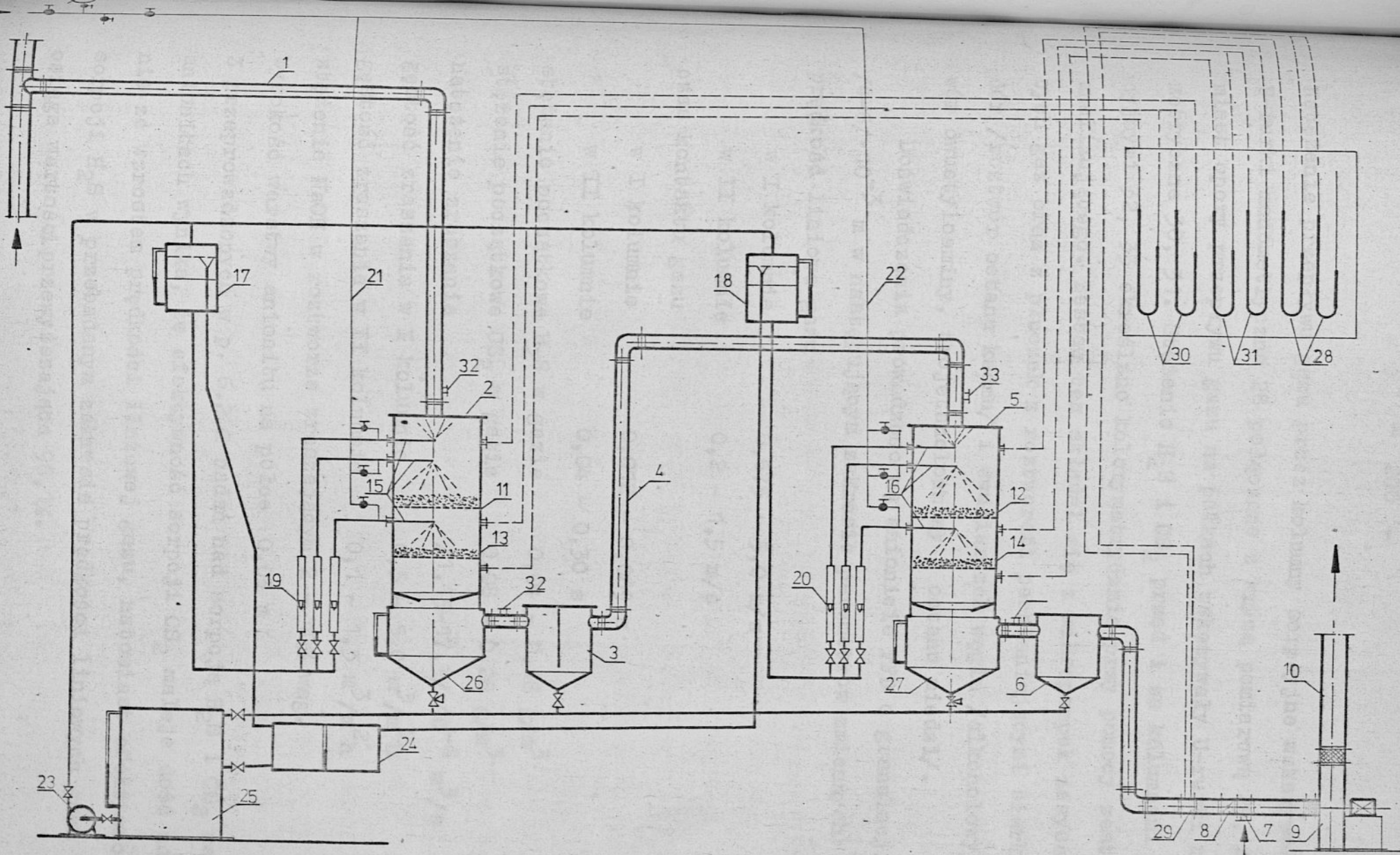
Korzystny wpływ na poprawę efektywności sorpcji H_2S i CS_2 na dwóch warstwach anionitu ma wstępne nawilżanie gazu podawanego na kolumnę sorpcyjną, przez co zwiększa się powierzchnię wymiany masy o dodatkowy kontakt w fazie gazowej obu składników mieszaniny gazowej z kropelkami roztworu wodorotlenku sodowego. W odróżnieniu od dwusiarczku węgla w fazie wstępnego nawilżania gazu przebiega bowiem bardzo szybko sorpcja siarkowodoru, a chemizm procesu sorpcji H_2S sprowadza się do wymiany jonowej między siarkowodorem i wodorotlenkiem sodowym z utworzeniem wodorosiarczku sodowego i siarczku sodowego. Ponadto zwiększenie ilości półek zmniejsza prawdopodobieństwo przejścia części gazu przez kanaliki w warstwie anionitu oraz umożliwia przereagowanie części siarkowodoru i dwusiarczku węgla w fazie gazowej między półkami z kropelkami roztworu wodorotlenku sodowego.

Na podstawie analizy wyników uzyskanych w tej serii badań można stwierdzić, że obecność siarkowodoru w mieszaninie gazowej obniża efektywność sorpcji CS_2 na anionicie. Związane jest to z łatwiejszym obsadzaniem grup funkcyjnych anionitu przez cząsteczki siarkowodoru. Natomiast wstępny kontakt mieszaniny gazowej H_2S i CS_2 z roztworem wodorotlenku sodowego oraz zwiększenie ilości półek ze złożem anionitu przyczynia się do wzrostu skuteczności oczyszczania z dwusiarczku węgla gazów odloto-

wych zakładów włókien wiskozowych.

6.2.3. Badania parametrów procesu sorpcji CS_2 i H_2S na dwóch szeregowo połączonych kolumnach sorpcyjnych

Kolejne doświadczenia miały na celu poprawę niektórych parametrów procesu sorpcji CS_2 na anionitach w warunkach pracy instalacji ćwierćtechnicznej. Przez zastosowanie w tej serii badań instalacji o dwóch szeregowo połączonych kolumnach sorpcyjnych /rys. 6.43/ zamierzano wyeliminować z mieszaniny gazowej siarkowodór, który obniża efektywność sorpcji CS_2 na anionitach. Gaz zanieczyszczony siarkowodorem i dwusiarczkiem węgla doprowadzano przewodem 1 do kolumny sorpcyjnej 2, o średnicy 0,125 m. Następnie gaz przez odkraplacz 3 przepływał przewodem 4 do kolumny sorpcyjnej 5, o średnicy 0,230 m. Natężenie przepływu gazu przez kolumny regulowano przepustnicą 7 i zaworem 8, umieszczonym na przewodzie łączącym wentylator 9 z kolumną sorpcyjną 5 i odkraplaczem 6. Oczyszczone gazy wydalały do atmosfery przewodem tłocznym 10 wentylatora 9. W każdej z kolumn sorpcyjnych umieszczono na półkach 11 i 12 po dwie warstwy anionitu 13, 14. W czasie sorpcji warstwy anionitu zraszano przez dysze rozpryskowe 15, 16 roztworem wodorotlenku sodowego, który spływał hydrostatycznie ze zbiorników górnych 17, 18 przez rotametry 19, 20. Rozpylenie wodorotlenku sodowego uzyskano w wyniku doprowadzenia do dysz przewodem 21, 22 sprężonego powietrza, o znanym natężeniu przepływu. Zbiorniki 17, 18 napełniano przy pomocy pompy 23 roztworem ze zbiornika pośredniego 24 i zbiornika dolnego 25, do którego spływały z dolnej części kolumn sorpcyjnych 26, 27 oraz odkraplaczy 3 i 6 roztwory posorpcyjne.



RYC.6.43. SCHEMAT INSTALACJI DOŚWIADCZALNEJ DO SORPCJI CS_2 I H_2S W SKALI ĆWIERCOTECNICZNEJ.

Natężenie przepływu gazu przez kolumny sorpcyjne wskazywały U-rurki manometryczne 28 połączone z kryzą pomiarową 29, natomiast opory przepływu gazu na półkach wskazywały U-rurki manometryczne 30, 31. Stężenie H_2S i CS_2 przed i za kolumnami sorpcyjnymi 32, 33 określano kolorymetrycznie przy pomocy zestawu analizującego. Zestaw ten składał się z mikropompek zasysających gaz oraz z płuczek z roztworami pochłaniającymi siarkowodor /roztwór octanu kadmu/ i dwusiarczek węgla /alkoholowy roztwór dwuetyloaminy, trójetanolaminy i octanu miedzi/.

Doświadczenia prowadzono na anionicie FFD o granulacji $/4-6/ \cdot 10^{-3}$ m w następującym zakresie parametrów zmiennych:

w I kolumnie	0,675 - 5,0 m/s
w II kolumnie	0,2 - 1,5 m/s
czas kontaktu gazu	
w I kolumnie	0,012 - 0,089 s
w II kolumnie	0,04 - 0,30 s
stężenie początkowe H_2S w gazie	0,04 - 0,16 g/m ³
stężenie początkowe CS_2 w gazie	0,08 - 0,28 g/m ³
natężenie zraszania	$/1,15-17,3/ \cdot 10^{-6}$ m ³ /s
gęstość zraszania w I kolumnie	0,5 - 5,0 m ³ /m ² h
gęstość zraszania w II kolumnie	0,1 - 1,5 m ³ /m ² h
stężenie NaOH w roztworze zraszającym	2 - 10% wag.
wysokość warstwy anionitu na półce	0,03 m

Z przeprowadzonych w p. 6.2.2 badań nad sorpcją H_2S i CS_2 na anionitach wynika, że efektywność sorpcji CS_2 maleje dość znacznie ze wzrostem prędkości liniowej gazu, natomiast efektywność sorpcji H_2S w przebadanym zakresie prędkości liniowych gazu osiąga wartości przewyższające 96,1%.

W tej serii badań, przy zachowaniu stałego natężenia przepływu gazu w instalacji doświadczalnej zakres prędkości liniowych gazu w I kolumnie sorpcyjnej był dużo większy niż w II kolumnie sorpcyjnej. Dlatego wstępne pomiary tej serii badań miały wykazać, że zastosowanie dwóch szeregowo połączonych kolumn sorpcyjnych pozwoli na usunięcie siarkowodoru z mieszaniny gazowej po pierwszym stopniu oczyszczania, a tym samym umożliwi poprawę efektywności sorpcji CS_2 na anionicie FFD w warunkach pracy instalacji ówierćtechnicznej.

Na instalację podawano w warunkach doświadczeń mieszaninę gazową H_2S i CS_2 ze zmiennym natężeniem przepływu gazu. Warstwy anionitu na półkach zraszano we współprądzie 5% roztworem NaOH . Równocześnie w obu kolumnach sorpcyjnych w przeciwpłądzie do kierunku przepływu wstępnie nawilżano gaz. Gęstość zraszania I kolumny zmieniano w zakresie od 0,5 do 5,0 $\text{m}^3/\text{m}^2\text{h}$, natomiast gęstość zraszania II kolumny utrzymywano na stałym poziomie równym 0,5 $\text{m}^3/\text{m}^2\text{h}$.

W warunkach prowadzenia doświadczeń nie obserwowano na kolumnach sorpcyjnych oporów przepływu gazu większych od wartości $3 \cdot 10^3 \text{ N/m}^2$, założonej jako wartości granicznej w instalacjach przemysłowych.

Zebrany materiał doświadczalny potwierdził słuszność wysuniętej koncepcji dwustopniowego procesu oczyszczania mieszaniny gazowej H_2S i CS_2 na anionitach w skali ówierćtechnicznej.

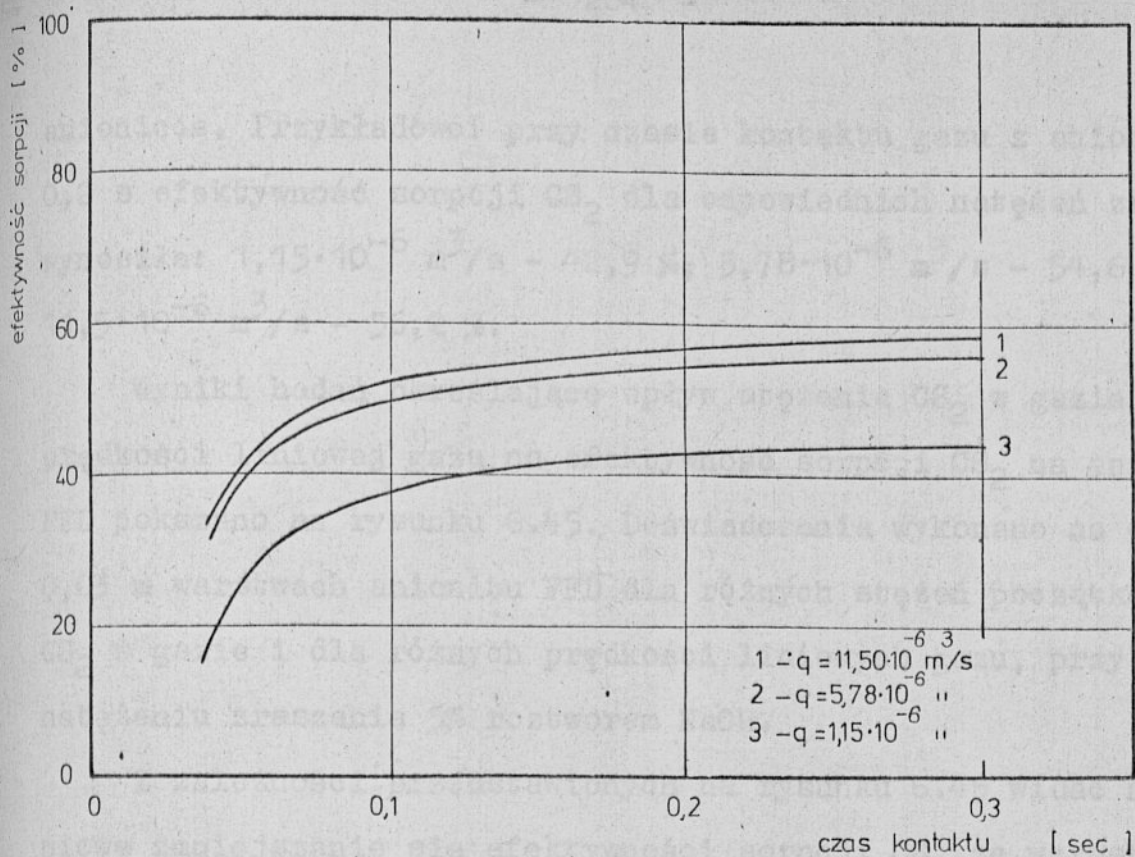
W czasie wykonywania doświadczeń obserwowano w całym zakresie parametrów zmiennych całkowitą sorpcję siarkowodoru w pierwszym stopniu oczyszczania mieszaniny gazowej. W tych warunkach efektywność sorpcji CS_2 po I kolumnie sorpcyjnej zgodnie z przewidywaniami była bardzo mała /rzędu kilkunastu procent/. Niskie

efektywności sorpcji CS_2 determinowane były głównie dużymi prędkościami przepływu gazu w I kolumnie sorpcyjnej, a więc bardzo krótkim czasem kontaktu z anionitem. Dlatego w kolejnych doświadczeniach do badań kinetyki procesu sorpcji CS_2 w warunkach pracy instalacji ćwierćtechnicznej wykorzystano jedynie wyniki uzyskane w drugim stopniu procesu oczyszczania mieszaniny gazowej H_2S i CS_2 , uważając pierwszy stopień procesu oczyszczania jako wstępny etap całkowitego usunięcia siarkowodoru z badanego układu.

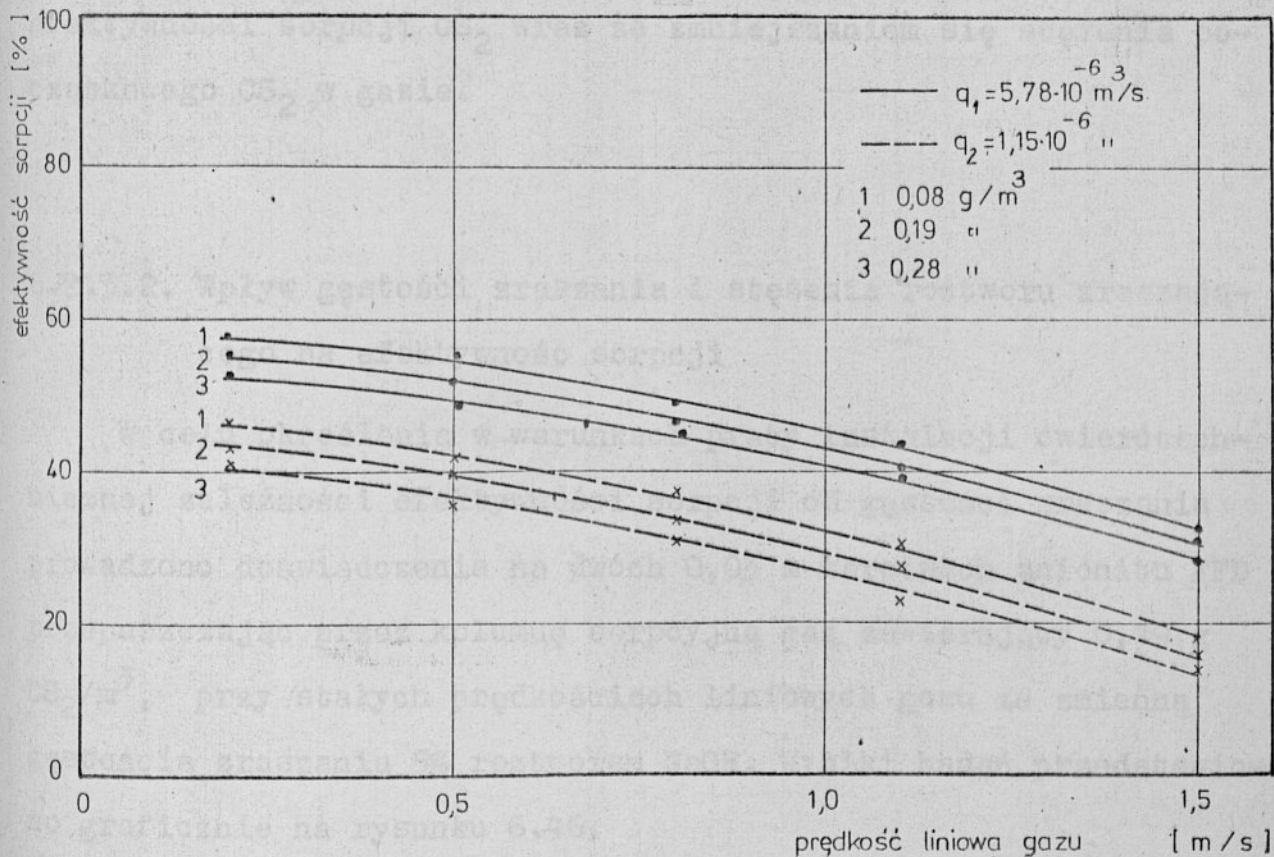
6.2.3.1. Wpływ czasu kontaktu gazu i stężenia CS_2 w gazie na efektywność sorpcji

Doświadczenia nad określeniem zależności efektywności sorpcji CS_2 od czasu kontaktu gazu i natężenia zraszania przeprowadzono na dwóch 0,03 m warstwach anionitu FFD, przepuszczając gaz zawierający 0,19 g CS_2/m^3 ze zmienną prędkością w zakresie 0,2 - 1,5 m/s. Anionit w czasie sorpcji zraszano we współprądzie 5% roztworem NaOH. Równocześnie w przeciwpądzie do kierunku przepływu wstępnie nawilżano gaz. Stężenie CS_2 w gazie przed i po kolumnie sorpcyjnej oznaczano przy danej prędkości liniowej gazu i przy danym natężeniu zraszania, które zmieniano w poszczególnych doświadczeniach w zakresie $/1,15-11,5/\cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$. Wyniki doświadczeń przedstawiono graficznie na rysunku 6.44.

Analizując przebieg zależności przedstawionych na rysunku 6.44 widać, że efektywność sorpcji CS_2 na anionicie FFD maleje gwałtownie dla czasów kontaktu gazu krótszych od 0,15 s. W warunkach prowadzenia doświadczeń odnotowano również wyraźny wpływ natężenia zraszania na kinetykę procesu sorpcji CS_2 na



RYS. 6.44 ZALEŻNOŚĆ EFEKTYWNOŚCI SORPCJI CS_2 OD CZASU KONTAKTU NA DWÓCH WARSTWACH ANIONITU FFD (KAŻDA PO 0,03 m), DLA RÓŻNYCH NATĘŻEŃ ZRASZANIA, PRZY STAŁYM STĘŻENIU CS_2 W GAZIE, $c_0 = 0,19 \text{ g/m}^3$.



RYS. 6.45 ZALEŻNOŚĆ EFEKTYWNOŚCI SORPCJI CS_2 OD PRĘDKOŚCI LINIOWEJ GAZU NA DWÓCH WARSTWACH ANIONITU FFD (KAŻDA PO 0,03 m), DLA RÓŻNYCH STĘŻEŃ POCZĄTKOWYCH CS_2 W GAZIE I RÓŻNYCH NATĘŻEŃ ZRASZANIA 5% ROZTWOREM NaOH.

anionicie. Przykładowo: przy czasie kontaktu gazu z anionitem 0,2 s efektywność sorpcji CS_2 dla odpowiednich natężeń zraszania wynosiła: $1,15 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ - 42,9 %; $5,78 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ - 54,6 %; $11,5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ - 56,2 %.

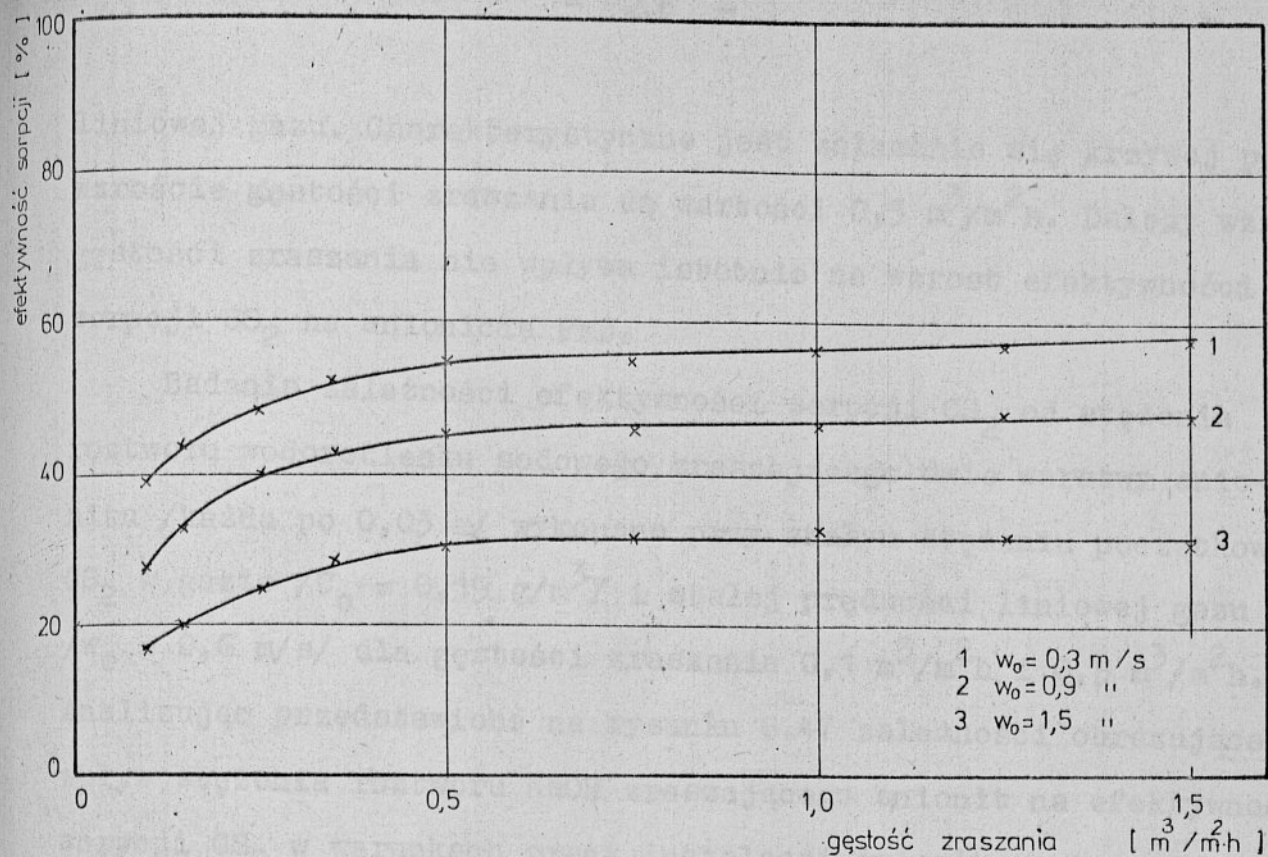
Wyniki badań określające wpływ stężenia CS_2 w gazie oraz prędkości liniowej gazu na efektywność sorpcji CS_2 na anionicie FFD pokazano na rysunku 6.45. Doświadczenia wykonano na dwóch 0,03 m warstwach anionitu FFD dla różnych stężeń początkowych CS_2 w gazie i dla różnych prędkości liniowych gazu, przy stałym natężeniu zraszania 5% roztworem NaOH.

Z zależności przedstawionych na rysunku 6.45 widać nieliniowe zmniejszanie się efektywności sorpcji CS_2 ze wzrostem prędkości liniowej, przy zachowaniu stałej wartości stężenia początkowego CS_2 w gazie i natężenia zraszania oraz wzrost spadku efektywności sorpcji CS_2 wraz ze zmniejszaniem się stężenia początkowego CS_2 w gazie.

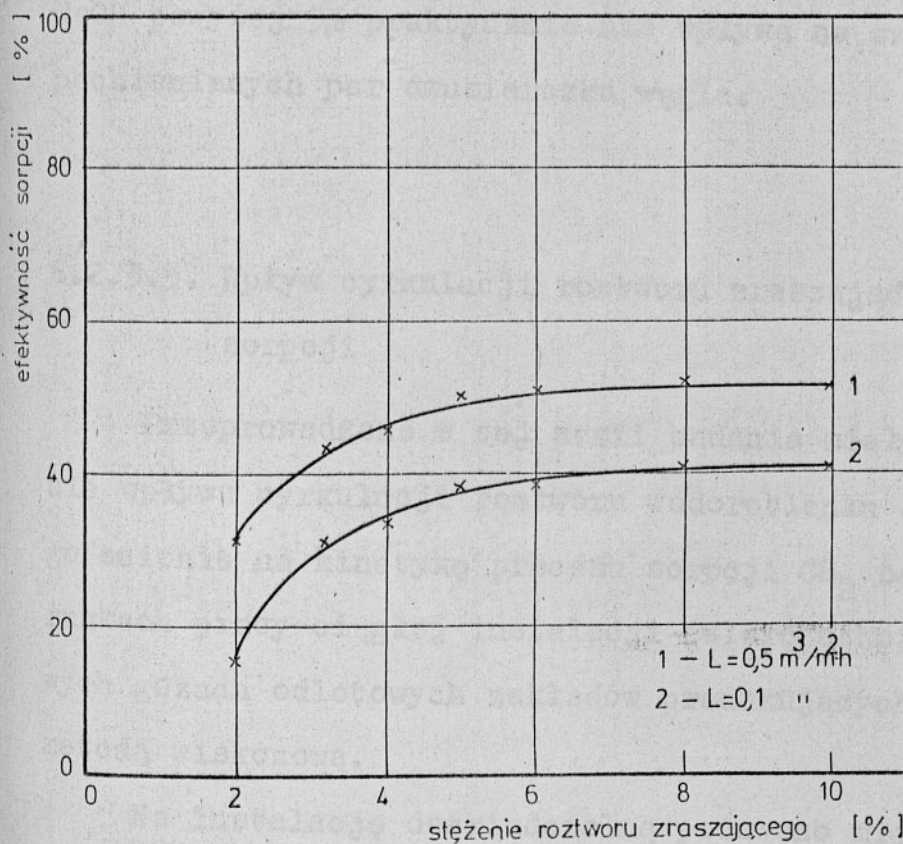
6.2.3.2. Wpływ gęstości zraszania i stężenia roztworu zraszającego na efektywność sorpcji

W celu określenia w warunkach pracy instalacji ówiero technicznej zależności efektywności sorpcji od gęstości zraszania prowadzono doświadczenia na dwóch 0,03 m warstwach anionitu FFD przepuszczając przez kolumnę sorpcyjną gaz zawierający $0,19 \text{ g CS}_2/\text{m}^3$, przy stałych prędkościach liniowych gazu ze zmienną gęstością zraszania 5% roztworem NaOH. Wyniki badań przedstawiono graficznie na rysunku 6.46.

Widać wyraźny wzrost efektywności sorpcji CS_2 w miarę zwiększania gęstości zraszania, przy zachowaniu stałej prędkości



RYS. 6.46 ZALEŻNOŚĆ EFEKTYWNOŚCI SORPCJI CS_2 OD GĘSTOŚCI ZRASZANIA NA DWÓCH WARSTWACH ANIONITU FFD (KAŻDA PO $0,03 \text{ m}$), PRZY STAŁYM STĘŻENIU POCZĄTKOWYM CS_2 W GAZIE $c_0 = 0,19 \text{ g/m}^3$, DLA RÓŻNYCH PRĘDKOŚCI LINIOWYCH GAZU.



RYS. 6.47 ZALEŻNOŚĆ EFEKTYWNOŚCI SORPCJI CS_2 OD STĘŻENIA ROZTWORU NaOH ZRASZAJĄCEGO DWIE WARSTWY ANIONITU FFD (KAŻDA PO $0,03 \text{ m}$), PRZY STAŁYM STĘŻENIU CS_2 W GAZIE, $c_0 = 0,19 \text{ g/m}^3$ I STAŁEJ PRĘDKOŚCI LINIOWEJ GAZU $w_0 = 0,6 \text{ m/s}$.

liniowej gazu. Charakterystyczne jest załamanie się krzywej po wzroście gęstości zraszania do wartości $0,5 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$. Dalszy wzrost gęstości zraszania nie wpływa istotnie na wzrost efektywności sorpcji CS_2 na anionicie FFD.

Badania zależności efektywności sorpcji CS_2 od stężenia roztworu wodorotlenku sodowego zraszającego dwie warstwy anionitu /każda po $0,03 \text{ m}$ / wykonano przy stałym stężeniu początkowym CS_2 w gazie $/C_0 = 0,19 \text{ g/m}^3/$ i stałej prędkości liniowej gazu $/w_0 = 0,6 \text{ m/s}/$ dla gęstości zraszania $0,1 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$ i $0,5 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$. Analizując przedstawione na rysunku 6.47 zależności obrazujące wpływ stężenia roztworu NaOH zraszającego anionit na efektywność sorpcji CS_2 w warunkach pracy instalacji ćwierćtechnicznej widać, że /podobnie jak obserwowano w czasie badań nad sorpcją CS_2 na anionitach w skali laboratoryjnej/ wzrost stężenia roztworu NaOH powyżej 5% praktycznie nie wpływa na zwiększenie ilości pochłanianych par dwusiarczku węgla.

6.2.3.3. Wpływ cyrkulacji roztworu zraszającego na efektywność sorpcji

Przeprowadzone w tej serii badania miały na celu określenie wpływu cyrkulacji roztworu wodorotlenku sodowego zraszającego anionit na kinetykę procesu sorpcji CS_2 na anionitach w warunkach pracy ciągłej instalacji ćwierćtechnicznej na przemysłowych gazach odlotowych zakładów produkujących włókna sztuczne metodą wiskozową.

Na instalację doświadczalną podawano mieszaninę gazową H_2S i CS_2 o początkowym stężeniu H_2S $0,12 \text{ g/m}^3$ i CS_2 $0,19 \text{ g/m}^3$ ze stałym natężeniem przepływu gazu. Prędkość liniowa gazu

w I kolumnie wynosiła 1,35 m/s, natomiast prędkość liniowa w II kolumnie wynosiła 0,4 m/s. Warstwy anionitu umieszczone na półkach w obu kolumnach sorpcyjnych zraszano 3,2% roztworem NaOH. Roztwór NaOH o takim stężeniu wykorzystano w doświadczeniu, ponieważ stosowano go w procesie wytwarzania włókien wiskozowych. Roztwór ten w ilości po 0,1 m³ cyrkulował w obiegu zamkniętym w obu kolumnach sorpcyjnych. Gęstość zraszania I kolumny utrzymywano na stałym poziomie 1,5 m³/m²h, natomiast gęstość zraszania II kolumny wynosiła 0,5 m³/m²h. Co dwie godziny pobierano z obu kolumn próbki roztworu posorpcyjnego do analizy na zawartość NaOH, Na₂S, Na₂S₂O₃ i Na₂CO₃. Równocześnie w jednogodzinnych odstępach czasu prowadzono analizę gazu przed i po kolumnach sorpcyjnych.

W czasie 36 godzin prowadzenia badań nad sorpcją CS₂ na anionitach przy ciągłej cyrkulacji w obiegu zamkniętym roztworu regenerującego anionit zaobserwowano jedynie niewielki spadek efektywności sorpcji CS₂ w zależności od czasu trwania procesu sorpcji. W warunkach prowadzenia doświadczeń efektywność sorpcji CS₂ spadła bowiem z 47,8% do 42,1%, co determinowane było przede wszystkim zmniejszeniem się stężenia NaOH w roztworze zraszającym z 3,2 do 2,0%. W czasie wykonywania doświadczeń obserwowano całkowite usunięcie siarkowodoru z mieszaniny gazowej po I kolumnie sorpcyjnej.

6.2.4. Omówienie wyników

Powiększenie skali doświadczeń oraz obecność siarkowodoru w przemysłowych gazach odlotowych zakładów włókien wiskozowych wymagało określenia podstawowych parametrów procesu sorpcji CS₂

na anionitach oraz przeprowadzenia dodatkowych badań pozwalających na poprawę niektórych parametrów procesu.

Zebrany w rozdziale 6.2 materiał doświadczalny pozwala na podjęcie próby uogólnień kinetyki procesu sorpcji CS_2 na anionitach w warunkach pracy ciągłej instalacji ćwierćtechnicznej.

Wyniki badań uzyskane w szerokim zakresie parametrów zmienianych na jednej i na dwóch warstwach anionitu /przy tej samej objętości anionitu w obu przypadkach/ wykazały, że obecność siarkowodoru w mieszaninie gazowej obniża efektywność sorpcji CS_2 na jednej warstwie anionitu. Natomiast wstępny kontakt mieszaniny gazowej H_2S i CS_2 z roztworem wodorotlenku sodowego oraz zwiększenie ilości pólek ze złożem anionitu przyczynia się do wzrostu skuteczności oczyszczania z dwusiarczku węgla i z siarkowodoru gazów odlotowych zakładów włókien wiskozowych.

Na podstawie analizy wyników dotychczasowych badań wysunięto koncepcję dwustopniowego procesu oczyszczania mieszaniny gazowej H_2S i CS_2 na anionitach w skali ćwierćtechnicznej. Zastosowanie w kolejnych doświadczeniach instalacji o dwóch szeregowo połączonych kolumnach sorpcyjnych /w każdej kolumnie po dwie warstwy anionitu/ pozwoliło w pierwszej kolumnie sorpcyjnej w przebadanym zakresie parametrów zmiennych całkowicie usunąć siarkowódór z badanego układu, a tym samym umożliwiło określenie parametrów procesu sorpcji CS_2 na anionicie FFD w drugiej kolumnie sorpcyjnej.

W warunkach prowadzenia doświadczeń odnotowano gwałtowne zmniejszanie się efektywności sorpcji CS_2 dla czasów kontaktu gazów krótszych od 0,15 s oraz wyraźny wpływ natężenia zraszania na kinetykę procesu sorpcji CS_2 na anionicie FFD /rys. 6.44/. Zaobserwowano charakterystyczne załamanie się krzywej zależności

efektywności sorpcji od gęstości zraszania, przy zachowaniu stałej prędkości liniowej gazu /rys. 6.46/. Zwiększenie gęstości zraszania powyżej wartości $0,5 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$ nie powoduje istotnego wzrostu efektywności sorpcji dwusiarczku węgla.

Z wykresów zależności przedstawionych na rysunkach 6.45 i 6.47 można stwierdzić, że powiększenie skali doświadczeń nie zmieniło charakteru krzywych zależności efektywności sorpcji od stężenia CS_2 w gazie i od prędkości liniowej gazu oraz zależności efektywności sorpcji od stężenia roztworu NaOH zraszającego anionit. W czasie prowadzenia badań przy ciągłej cyrkulacji w obiegu zamkniętym roztworu regenerującego anionit zaobserwowano jedynie niewielki spadek efektywności sorpcji CS_2 /rzędu 5%/ w zależności od czasu trwania procesu sorpcji.

W warunkach prowadzenia doświadczeń nie odnotowano na kolumnach sorpcyjnych oporów przepływu gazu większych od wartości $3 \cdot 10^3 \text{ N/m}^2$, założonej jako granicznej w instalacjach przemysłowych.

6.3. Badania porównawcze kinetyki sorpcji CS_2 na sorbentach stałych

6.3.1. Program i metodyka badań

Przeprowadzone w tej serii badania nad sorpcją CS_2 na sorbentach stałych miały wykazać w jakim stopniu w stosunku do dwusiarczku węgla własności sorpcyjne anionitów są konkurencyjne z własnościami sorpcyjnymi takich sorbentów tradycyjnych jak węgle aktywne i sita molekularne.

Uzyskanie tego typu danych uzależnione jest w dużym stopniu od metodyki badań i właściwego sposobu prowadzenia eksperymentów. Badania kinetyki sorpcji CS_2 na sorbentach stałych prowadzono w tej serii pomiarowej metodą wyznaczania krzywych wyjścia, tzn. narastania stężenia dwusiarczku węgla za warstwą sorbentu. Badania te wymagały utrzymania na stałym poziomie stężenia dwusiarczku węgla w gazie oczyszczanym, natężenia przepływu gazu oraz ilości użytego sorbentu. Doświadczenia wykonano w układzie dynamicznym na instalacji laboratoryjnej, schematycznie przedstawionej na rysunku 6.1, dla następujących parametrów zmiennych:

stężenie początkowe CS_2 w gazie	- 0,19 i 0,35 g/m ³
prędkość liniowa gazu	- 0,4 - 1,0 m/s
naważka sorbentu	- 10, 20 i 30 g

Przed rozpoczęciem pomiaru kolumnę sorpcyjną napełniano sorbentem w stanie powietrzno-suchym o znanej naważce. Ustalano stężenie CS_2 w gazie na wlocie do kolumny sorpcyjnej, natężenie przepływu gazu oraz rejestrowano czas rozpoczęcia pomiaru. W odstępach co 180 - 300s pobierano do analizy próbki gazu przed i za kolumną sorpcyjną. Efektywność sorpcji oraz inne wielkości występujące w badanym układzie mierzono i obliczano według metodyki pomiarowej przedstawionej w punkcie 6.1.3.2.

6.3.2. Podstawowe własności stosowanych sorbentów

Stosunkowo częstym sorbentem stosowanym w technice oczyszczania powietrza z par substancji organicznych oraz do odzyskiwania cennych domieszek gazowych są węgle aktywne.

Węgla aktywne stosowane do adsorpcji par i gazów oprócz dużej aktywności będącej ich zasadniczą i niezbędną cechą,

powinny charakteryzować się dostateczną wytrzymałością mechaniczną, odpowiednią granulacją warunkującą niskie opory przepływu gazu przez złożę oraz powinny mieć możliwie jak największy ciężar właściwy, aby do minimum ograniczyć przestrzeń zajmowaną przez złożę adsorpcyjne³⁴.

Spośród wielu materiałów przerabianych na węgiel aktywny, jedynie nieliczne substancje, jak łupiny orzechów kokosowych, czy pestki niektórych owoców, pozwalają na stosunkowo łatwe uzyskanie węgla mających wszystkie własności wymagane w procesach adsorpcji gazów.

W doświadczeniach nad sorpcją dwusiarczku węgla zastosowano aktualnie wytwarzany w kraju węgiel aktywny Carbosorbid T, produkowany przez Zakład Elektrod Węglowych w Raciborzu.

Węgiel aktywny Carbosorbid T jest węglem formowanym, aktywowanym chlorkiem cynku przy jednoczesnym użyciu takich surowców jak torf, krylity, pestki owoców itp. Odznacza się dużą wytrzymałością mechaniczną przy dostatecznie dużym stopniu adsorpcji /chłonność par benzenu - 28 do 33%/¹⁴⁴.

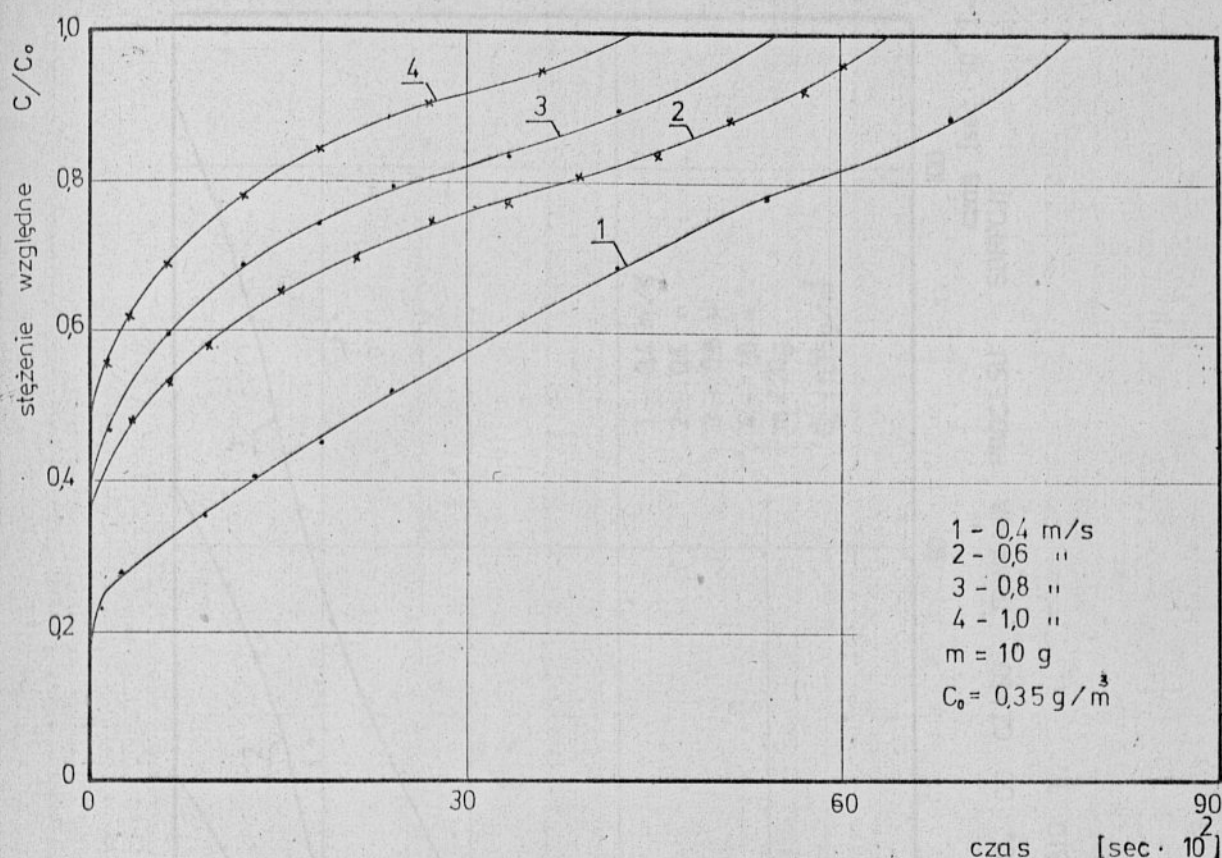
Drugim z sorbentów wykorzystanym do badań porównawczych nad sorpcją dwusiarczku węgla są sita molekularne /cząsteczkowe/. Produkowane na skalę przemysłową sita molekularne są syntetycznymi zeolitami o specyficznej strukturze krystalicznej. Wewnątrz kryształów sit molekularnych istnieją wolne przestrzenie o wymiarach rzędu kilkunastu do kilkudziesięciu angstromów połączone z sobą kanałami o średnicy 3-10 Å. Wolne przestrzenie wewnątrz kryształów spełniają rolę kapilar i nadają sitom molekularnym własności sorpcyjne¹⁴⁵. Średnice kanałów łączących są dokładnie określone przez skład chemiczny i typ struktury krystalicznej, co przy ich wielkości rzędu średnicy cząsteczki gazu

lub pary powoduje efekt selektywnej adsorpcji uwarunkowanej względami przestrzennymi. Z kilkunastu znanych typów sit molekularnych przemysłowe znaczenie posiadają obecnie sita typów A, X i Y. Własności sorpcyjne sit molekularnych określonego typu związane są bezpośrednio z technologią ich otrzymywania /rodzajem i ilością lepiszcza, sposobem formowania/. Do zastosowań adsorpcyjnych podstawowe znaczenie mają aktualnie produkowane w kraju sita molekularne typu A w odmianie sodowej /4A/, wapniowej /5A/ i potasowej /3A/ oraz typu 13X w odmianie sodowej¹⁴⁶. Do badań wykorzystano sita molekularne typ 5A i 13X, charakteryzujące się wysoką zdolnością adsorpcyjną dla bardzo wielu substancji.

6.3.3. Sorpcja dwusiarczku węgla na węglu aktywnym

Wyniki badań kinetyki adsorpcji dwusiarczku węgla na węglu aktywnym Carbosorbid T przedstawiono w postaci krzywych wyjścia, w układzie stężenie względne C/C_0 - czas trwania procesu adsorpcji /rys. 6.48 - 6.50/.

Z wykresów przedstawionych na rysunkach 6.48 - 6.50 widać, że czas trwania procesu adsorpcji CS_2 na węglu aktywnym Carbosorbid T rośnie ze wzrostem ilości węgla w kolumnie sorpcyjnej, przy zachowaniu stałego stężenia początkowego CS_2 w gazie oczyszczanym i stałego natężenia przepływu gazu przez złożę, natomiast zmniejsza się ze wzrostem prędkości liniowej gazu, przy zachowaniu pozostałych parametrów procesu na stałym poziomie. Dla pełniejszego scharakteryzowania kinetyki adsorpcji CS_2 na węglu aktywnym Carbosorbid T na rysunkach 6.51 i 6.52 przedstawiono wyniki badań określające wpływ stężenia początkowego CS_2 w gazie

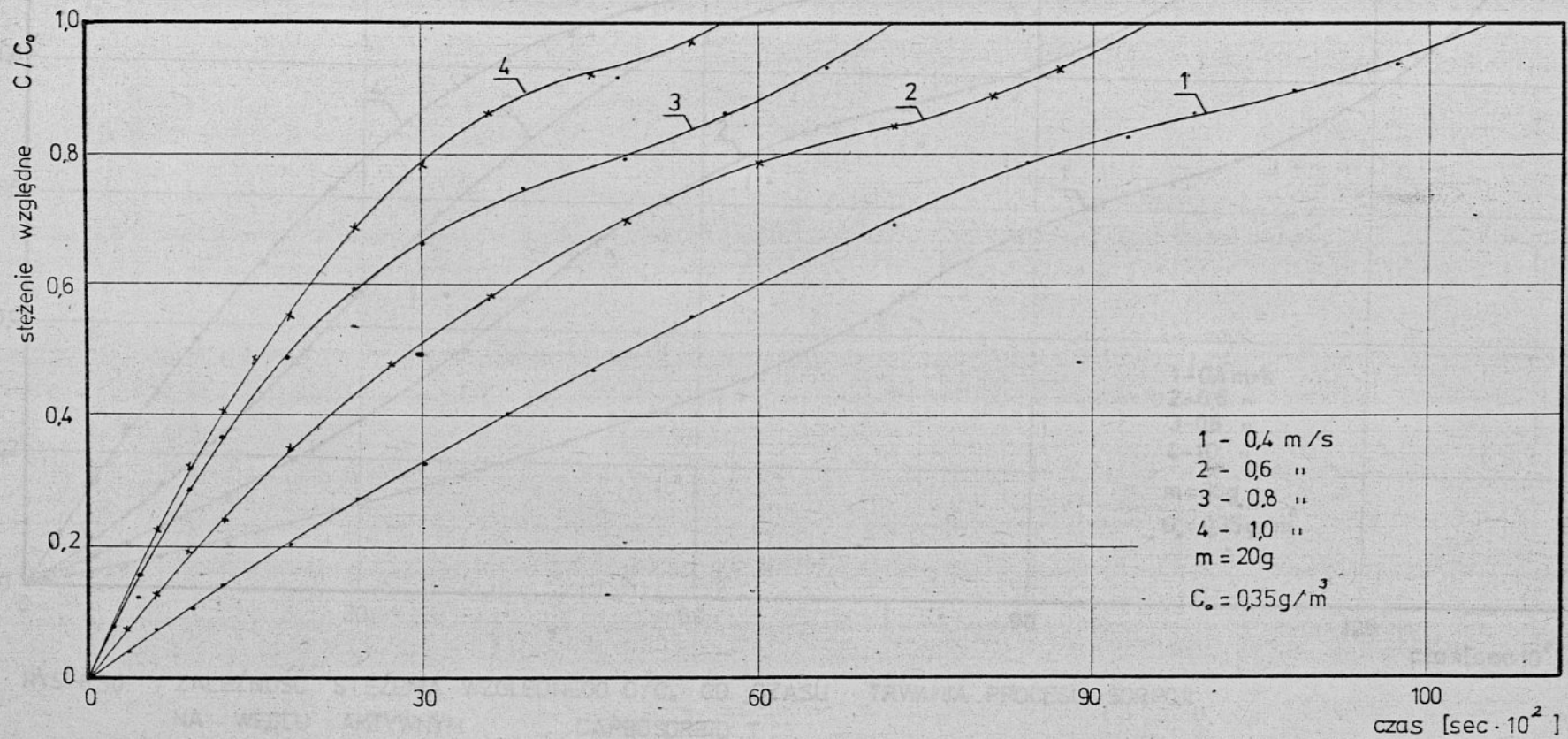


RYŚ. 6.48.

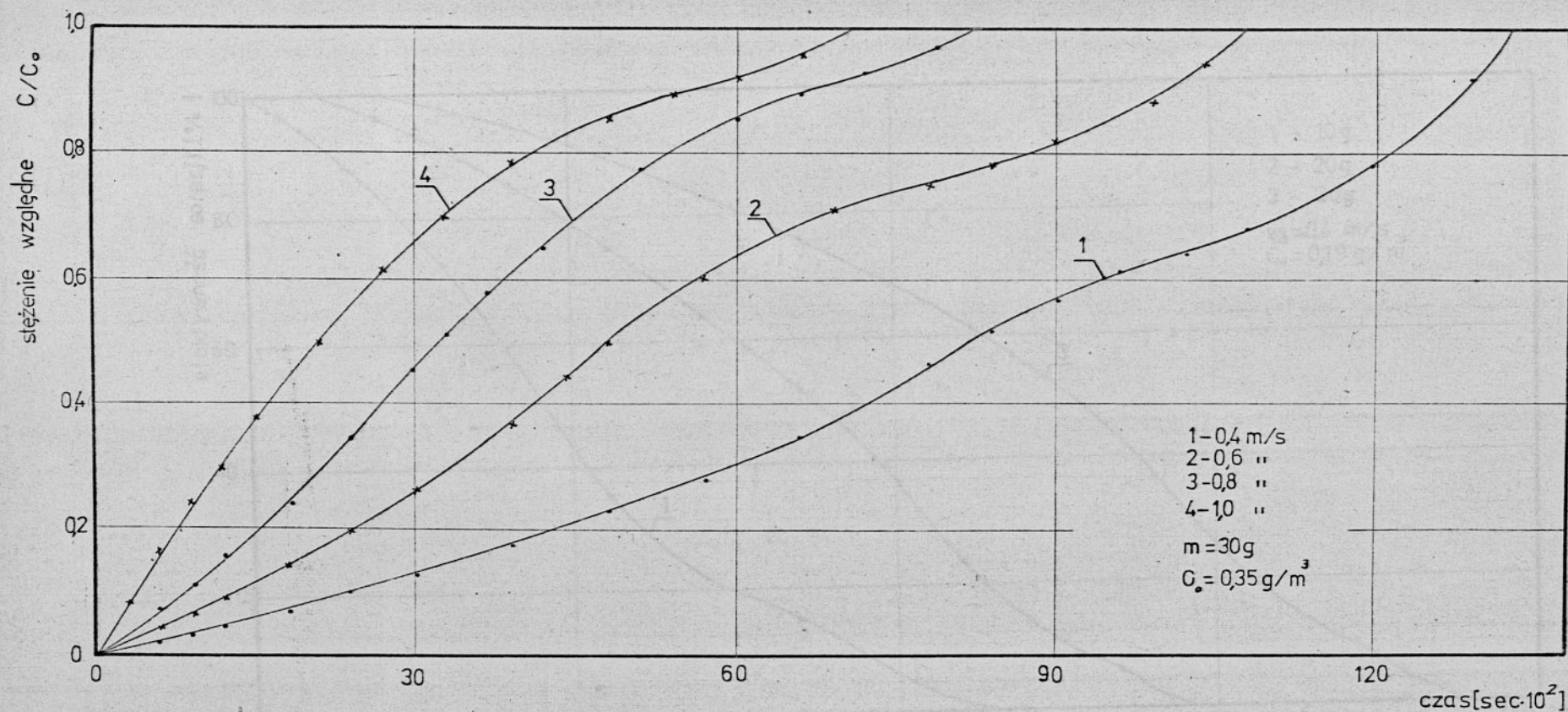
ZALEŻNOŚĆ STĘŻENIA WZGLĘDNEGO C/C_0 OD CZASU TRWANIA PROCESU SORPCJI NA WĘGLU AKTYWNYM CARBOSORBID T.

oczyszczanym na przebieg procesu adsorpcji dwusiarczku węgla, przy zachowaniu stałej prędkości liniowej gazu dla różnych naważek złoża węgla aktywnego.

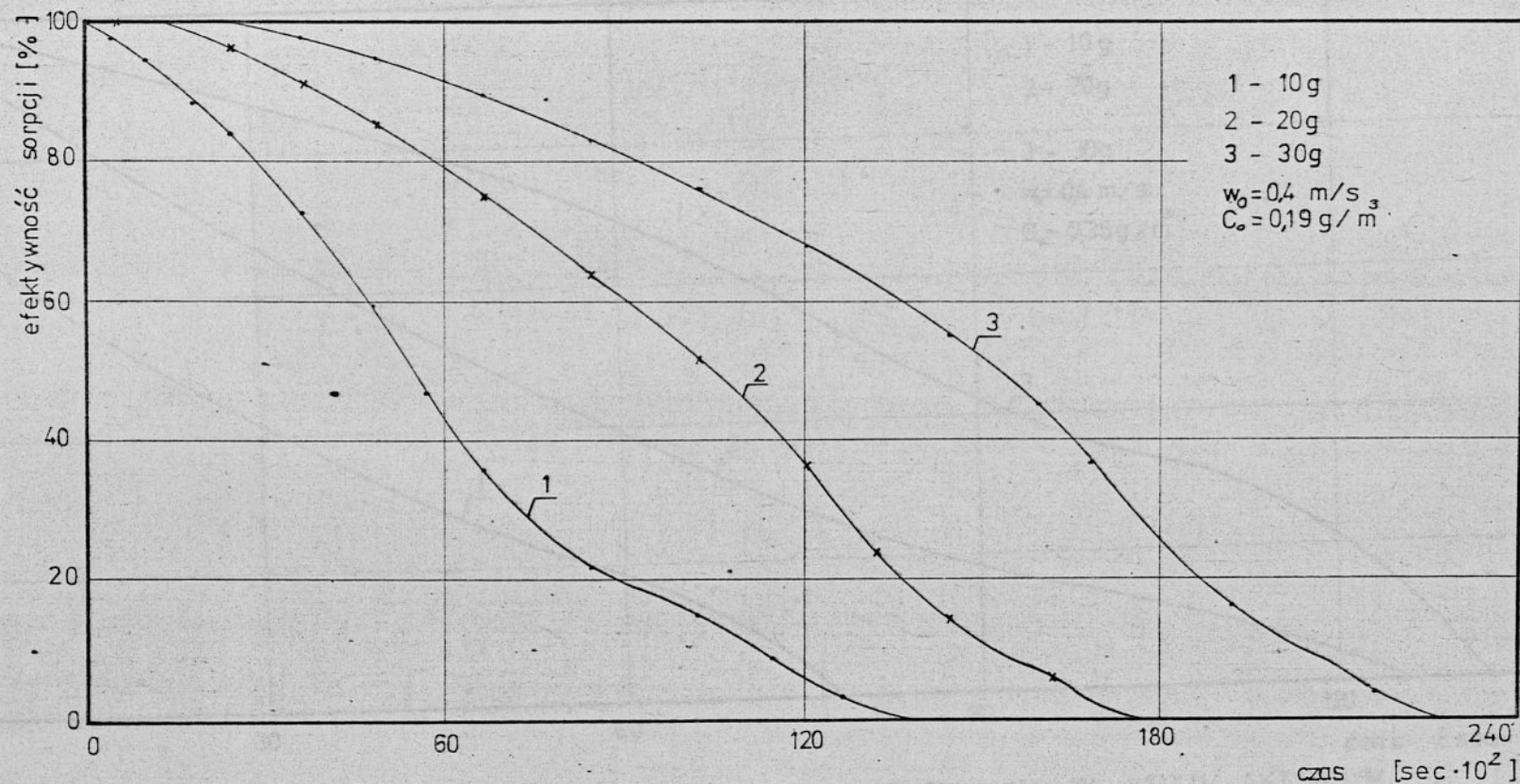
Z przedstawionych na rysunkach 6.51 i 6.52 wykresów zależności efektywności sorpcji od czasu trwania procesu adsorpcji widać, że czas trwania procesu adsorpcji wydłuża się przy mniejszym stężeniu początkowym CS_2 w gazie oczyszczanym, co można tłumaczyć tym, że pojemność sorpcyjna złoża węgla aktywnego przy stałej jego ilości pozostaje niezmienna w jednostce czasu. Zwiększa się natomiast ze wzrostem zawartości węgla aktywnego w kolumnie sorpcyjnej.



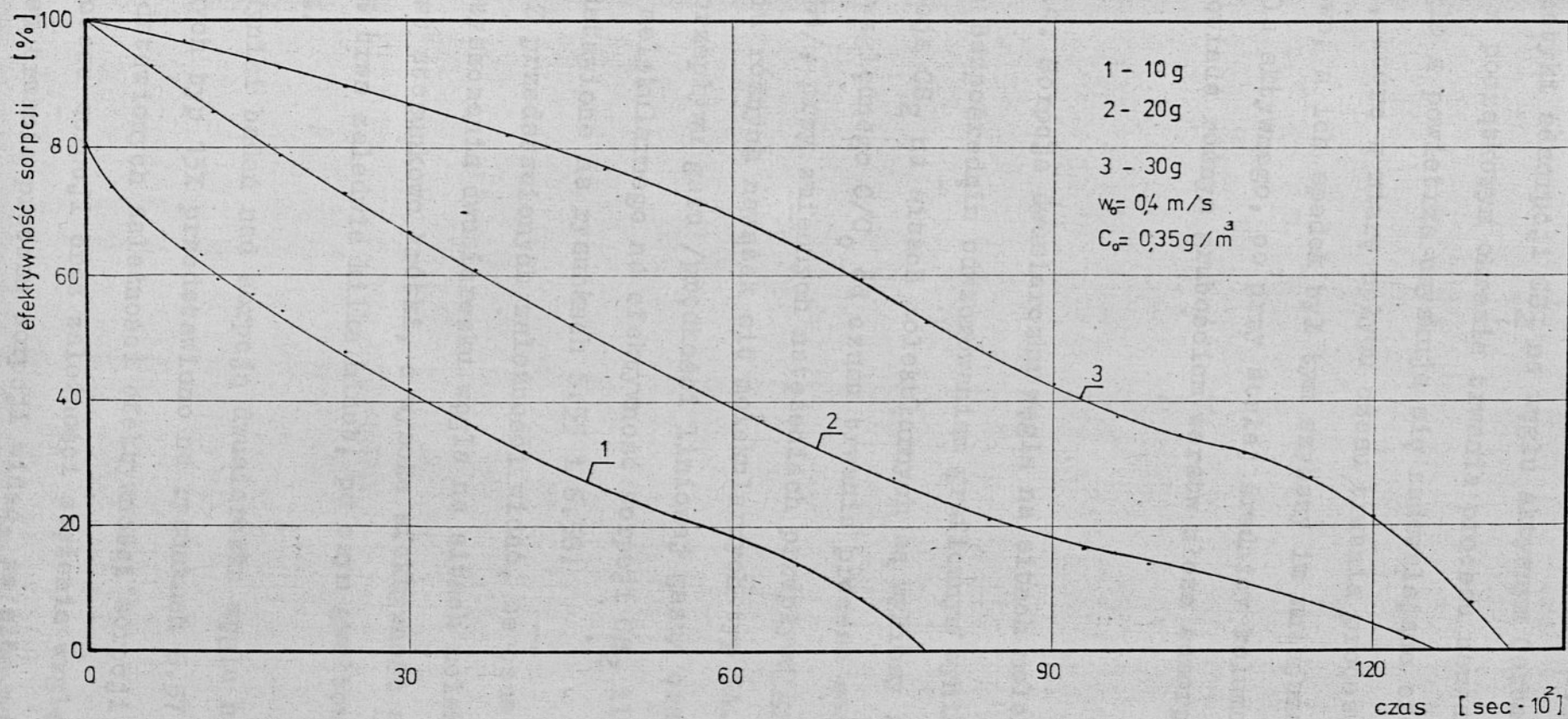
RYS. 6.49. ZALEŻNOŚĆ STĘŻENIA WZGLĘDNego C/C_0 OD CZASU TRWANIA PROCESU SORPCJI
 NA WĘGLU AKTYWNYM CARBOSORBID T.



RYC. 6.50. ZALEŻNOŚĆ STĘŻENIA WZGLĘDNEGO C/C_0 OD CZASU TRWANIA PROCESU SORPCJI NA WĘGLU AKTYWNYM CARBOSORBID T.



RYS. 6.51. ZALEŻNOŚĆ EFEKTYWNOŚCI SORPCJI OD CZASU JEJ TRWANIA NA WĘGLU AKTYWNYM CARBOSORBID T, PRZY STAŁYM NATĘŻENIU PRZEPŁYWU GAZU.



RYS. 6.52. ZALEŻNOŚĆ EFEKTYWNOŚCI SORPCJI OD CZASU JEJ TRWANIA NA WĘGLU AKTYWNYM CARBOSORBID T PRZY STAŁYM NATĘŻENIU PRZEPŁYWU GAZU.

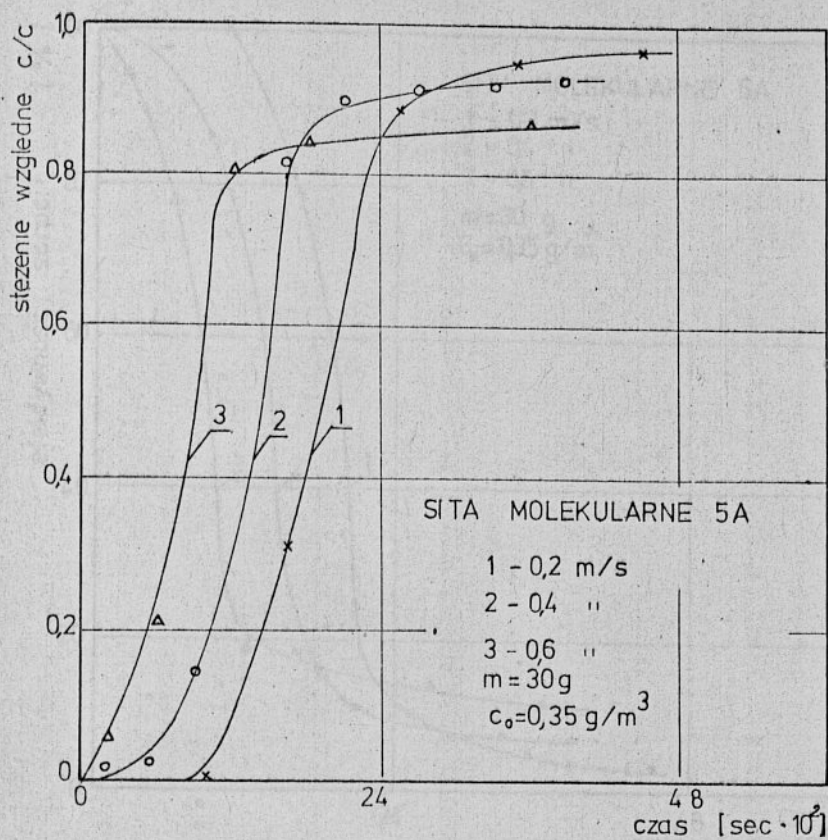
Z przedstawionych na rysunkach 6.48 - 6.52 wyników badań kinetyki adsorpcji CS_2 na węglu aktywnym Carbosorbid T wynika, że w początkowym okresie trwania procesu usuwania dwusiarczku węgla z powietrza uzyskuje się zadowalające efektywności sorpcji, które w miarę upływu czasu trwania procesu malały nieliniowo, a ich spadek był tym szybszy im mniejsza była naważka węgla aktywnego, co przy stałej średnicy kolumny sorpcyjnej odpowiada różnym grubościom warstw złoża adsorpcyjnego.

6.3.4. Sorpcja dwusiarczku węgla na sitach molekularnych

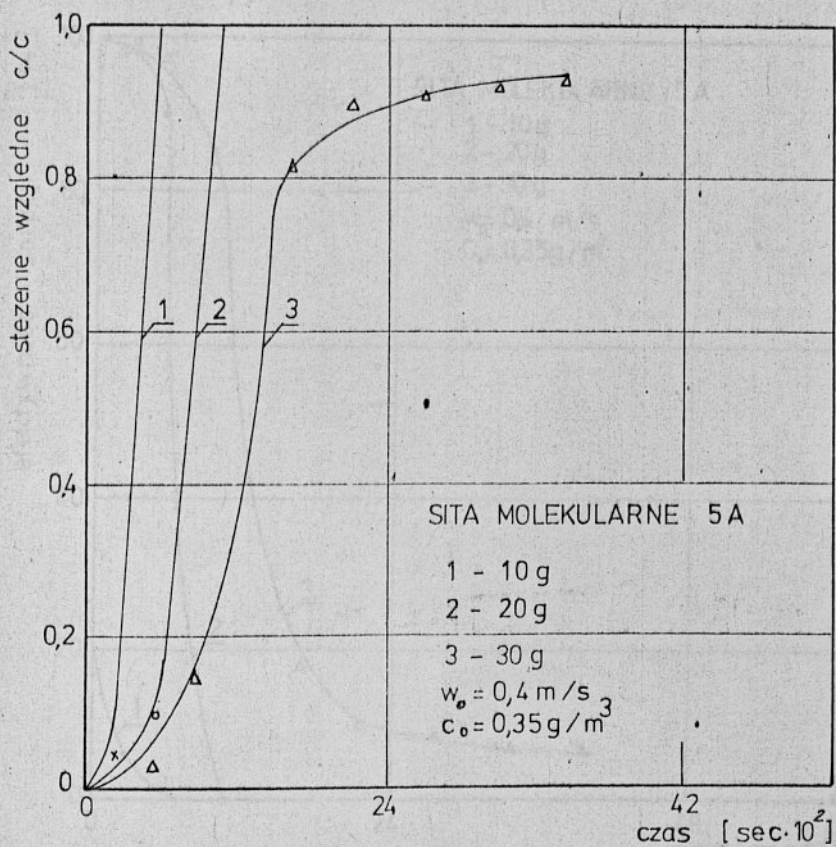
Bezpośrednim odwzorowaniem graficznym wyników badań nad sorpcją CS_2 na sitach molekularnych są wykresy zależności stężenia względnego C/C_0 od czasu trwania procesu sorpcji /rys. 6.53 i 6.54/, przy zmiennych natężeniach przepływu gazu oraz przy użyciu różnych naważek sit molekularnych typ 5A. Wpływ natężenia przepływu gazu /prędkości liniowej gazu/ oraz masy złoża sita molekularnego na efektywność sorpcji CS_2 ilustrują wykresy przedstawione na rysunkach 6.55 i 6.56.

Z przedstawionych zależności widać, że czas trwania procesu oczyszczania dwusiarczku węgla na sitach molekularnych typ 5A jest stosunkowo krótki, a wysoka efektywność sorpcji rzędu 80-90% trwa zaledwie kilka minut, po czym gwałtownie spada do 10-20%.

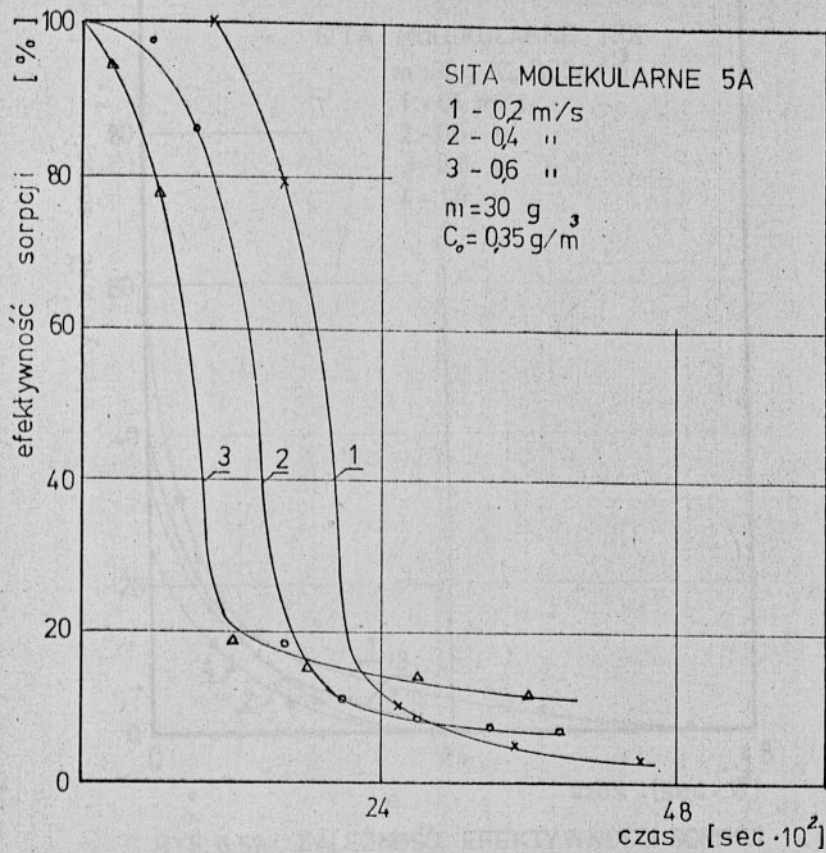
Wyniki badań nad sorpcją dwusiarczku węgla na sitach molekularnych typ 13X przedstawiono na rysunkach 6.57 i 6.58. Z przedstawionych zależności efektywności sorpcji od czasu trwania procesu sorpcji oraz zależności stężenia względnego C/C_0 od czasu trwania procesu sorpcji widać, że sita molekularne



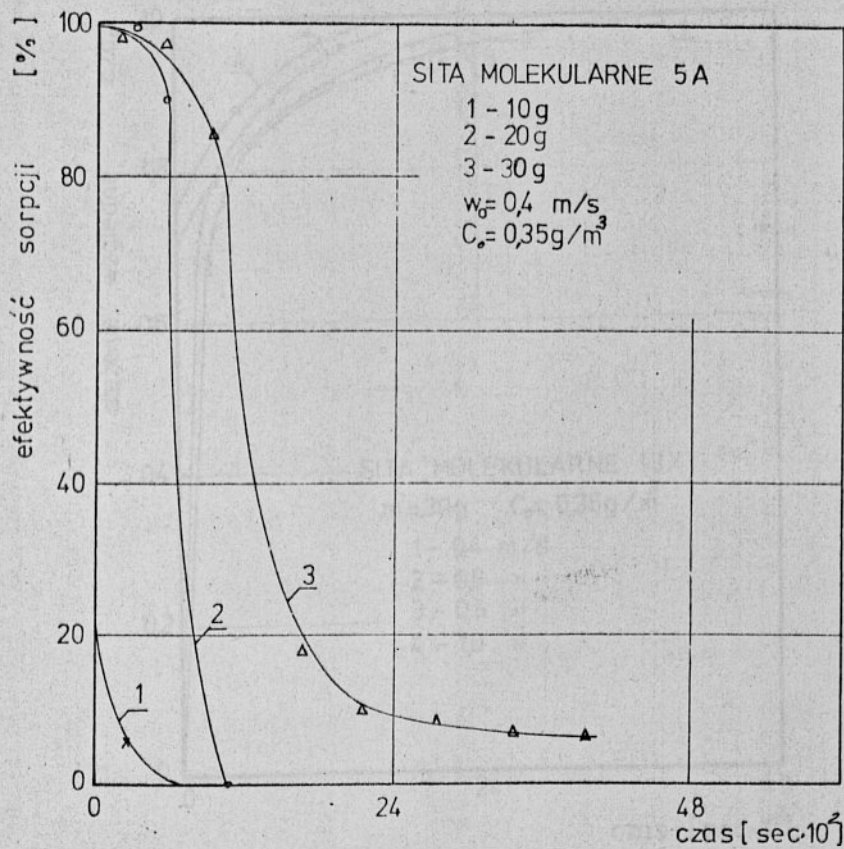
RYS. 6.53. ZALEŻNOŚĆ STĘŻENIA WZGLĘDNEGO C/C_0 OD CZASU TRWANIA PROCESU SORPCJI.



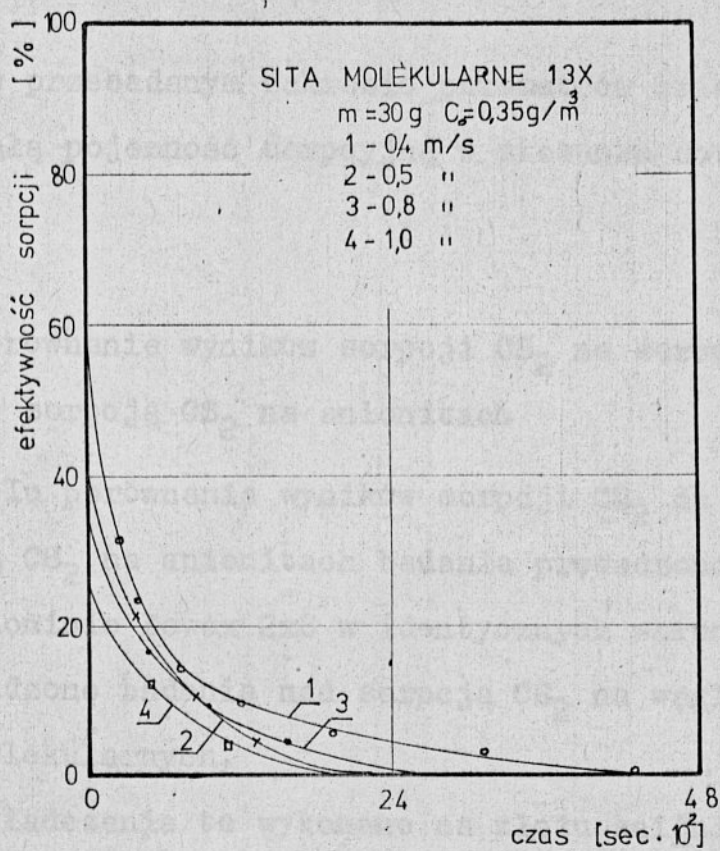
RYS. 6.54. ZALEŻNOŚĆ STĘŻENIA WZGLĘDNEGO C/C_0 OD CZASU TRWANIA PROCESU SORPCJI.



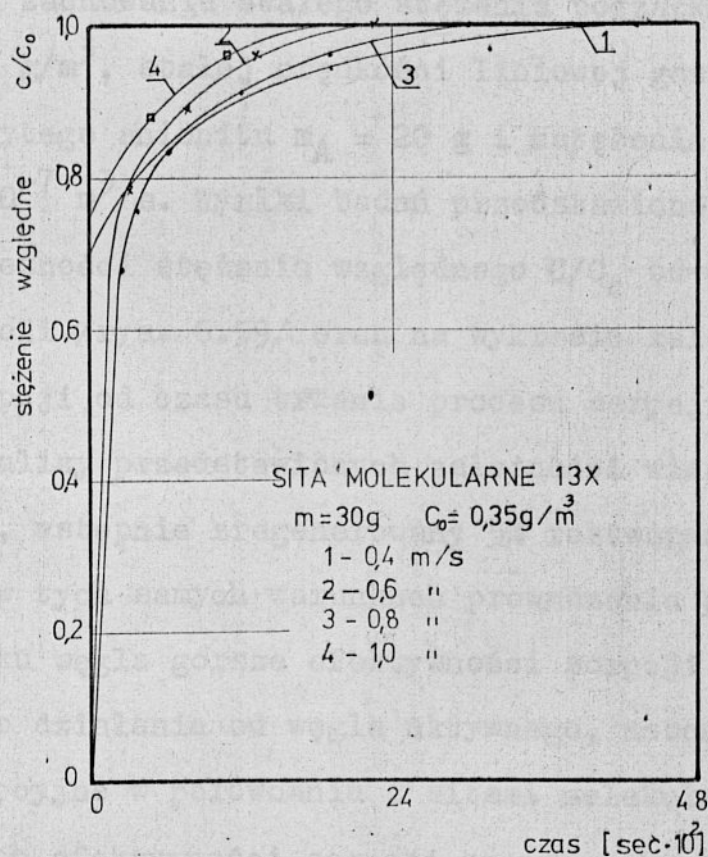
RYS. 6.55. ZALEŻNOŚĆ EFEKTYWNOŚCI SORPCJI CS_2 OD CZASU JEJ TRWANIA .



RYS. 6.56. ZALEŻNOŚĆ EFEKTYWNOŚCI SORPCJI CS_2 OD CZASU JEJ TRWANIA .



RYS. 6.57. ZALEŻNOŚĆ EFEKTYWNOŚCI SORPCJI CS_2 OD CZASU TRWANIA PROCESU SORPCJI.



RYS. 6.58. ZALEŻNOŚĆ STĘŻENIA WZGLĘDNEGO c/c_0 OD CZASU TRWANIA PROCESU SORPCJI.

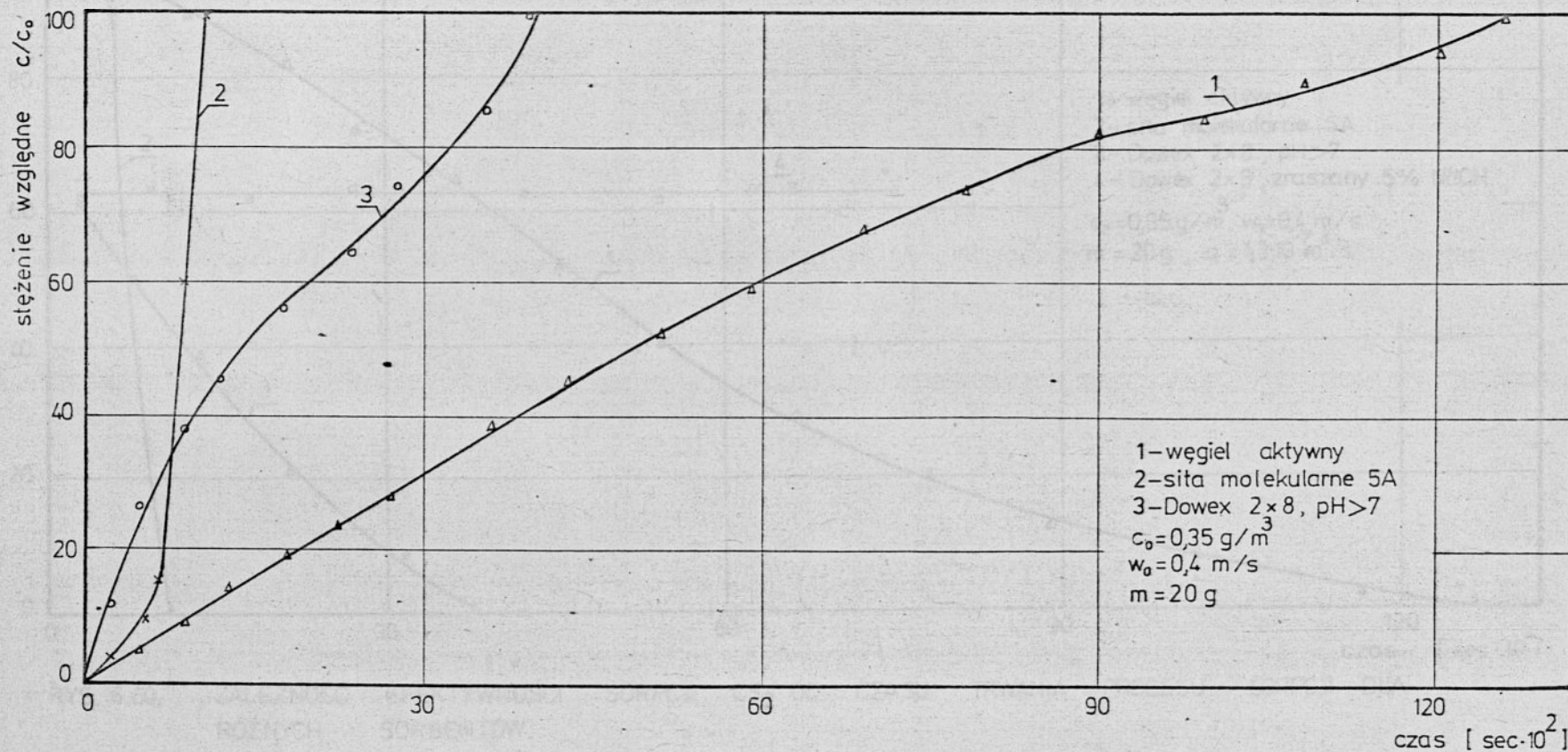
typ 13X w przebadanym zakresie parametrów zmiennych wykazują bardzo małą pojemność sorpcyjną w stosunku do dwusiarczku węgla.

6.3.5. Porównanie wyników sorpcji CS_2 na sorbentach stałych z sorpcją CS_2 na anionitach

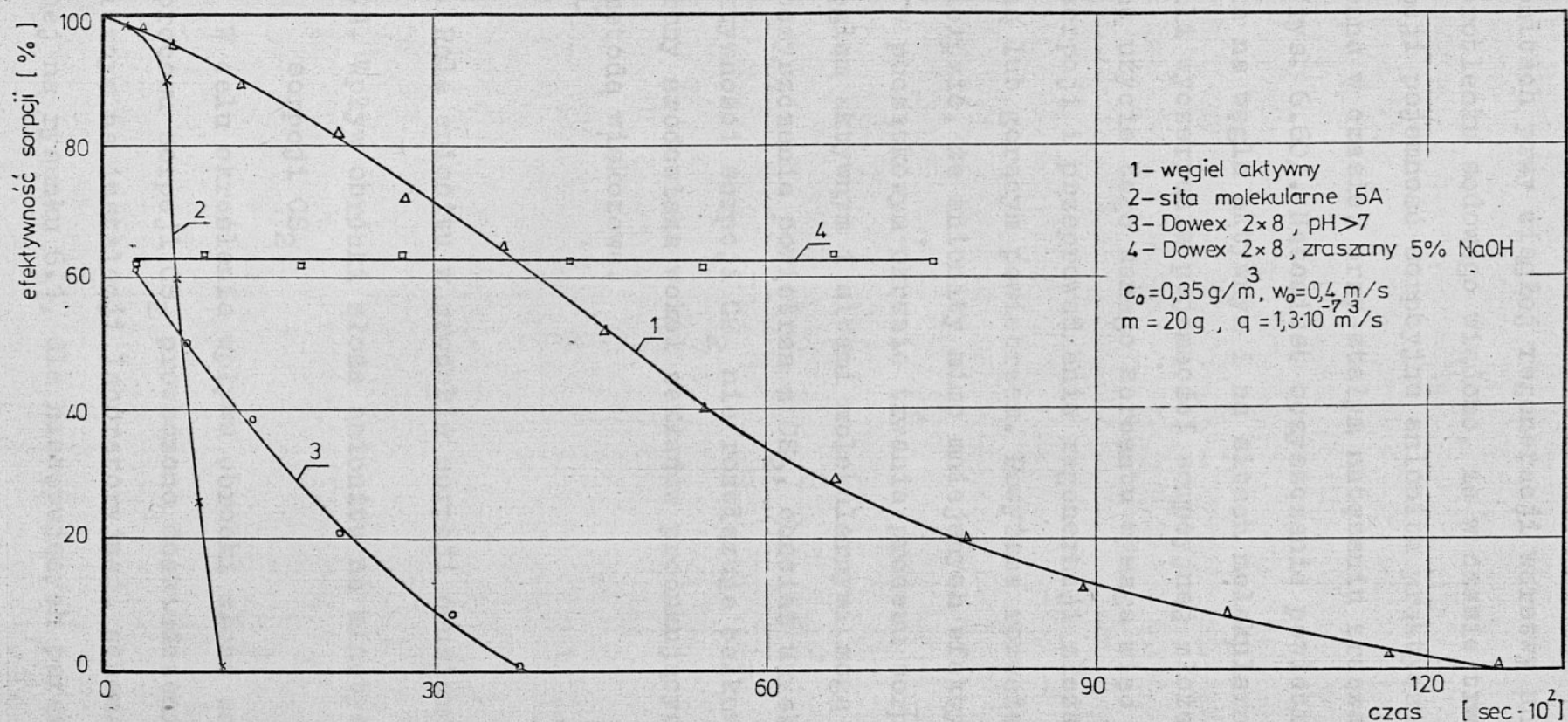
W celu porównania wyników sorpcji CS_2 na sorbentach stałych z sorpcją CS_2 na anionitach badania prowadzono na silnie zasadowym anionicie Dowex 2x8 w identycznych warunkach w jakich przeprowadzono badania nad sorpcją CS_2 na węglu aktywnym i na sitach molekularnych.

Doświadczenia te wykonano na złożu anionitu wstępnie zregenerowanym 5% roztworem NaOH oraz na złożu anionitu zraszany 5% roztworem NaOH w sposób ciągły w czasie trwania procesu sorpcji, przy zachowaniu stałego stężenia początkowego CS_2 w gazie $C_0 = 0,35 \text{ g/m}^3$, stałej prędkości liniowej gazu $w_0 = 0,4 \text{ m/s}$, ilości użytego anionitu $m_A = 20 \text{ g}$ i natężenia zraszania $q = 1,3 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$. Wyniki badań przedstawiono graficznie na wykresie zależności stężenia względnego C/C_0 od czasu trwania procesu sorpcji /rys. 6.59/ oraz na wykresie zależności efektywności sorpcji od czasu trwania procesu sorpcji /rys. 6.60/.

Z analizy przedstawionych zależności widać, że anionit Dowex 2x8, wstępnie zregenerowany 5% roztworem NaOH / $\text{pH} > 7$ / wykazuje w tych samych warunkach prowadzenia procesu sorpcji dwusiarczku węgla gorsze efektywności sorpcji oraz krótszy czas ochronnego działania od węgla aktywnego, natomiast lepsze własności sorpcyjne w porównaniu z sitami molekularnymi, które mimo wysokich efektywności sorpcji na początku procesu wykazują bardzo krótki czas ochronnego działania.



RYS. 6.59. ZALEŻNOŚĆ STĘŻENIA WZGLĘDNEGO c/c_0 OD CZASU TRWANIA PROCESU SORPCJI DLA RÓŻNYCH SORBENTÓW.



RYS. 6.60. ZALEŻNOŚĆ EFEKTYWNOŚCI SORPCJI CS₂ OD CZASU TRWANIA PROCESU SORPCJI DLA RÓŻNYCH SORBENTÓW.

Z rezultatów dotychczasowych badań nad sorpcją CS_2 na anionitach przy ciągłej regeneracji warstwy anionitu roztworem wodorotlenku sodowego wiadomo, że w czasie trwania procesu sorpcji pojemność sorpcyjna anionitu praktycznie pozostaje niezmienna w czasie, przy stałym natężeniu zraszania złoża anionitu /rys. 6.60/. Natomiast oczyszczanie powietrza z dwusiarczku węgla na węglu aktywnym i na sitach molekularnych zachodzi do chwili wyczerpania pojemności sorpcyjnej złoża sorbentu. Ponowne użycie tego samego sorbentu wymaga więc przerywania procesu sorpcji i przeprowadzenia regeneracji złoża sorbentu parą wodną lub gorącym powietrzem. Powyższe rozważania pozwalają stwierdzić, że anionity mimo mniejszych efektywności sorpcji CS_2 w początkowym okresie trwania procesu sorpcji w porównaniu z węglem aktywnym i sitami molekularnymi mogą być wykorzystane do oczyszczania powietrza z CS_2 , chociaż uzyskana wielkość efektywności sorpcji CS_2 nie rozwiązuje całkowicie zagadnienia ochrony środowiska wokół zakładów produkujących włókna sztuczne metodą wiskozową.

6.4. Rola anionitu w procesie sorpcji dwusiarczku węgla

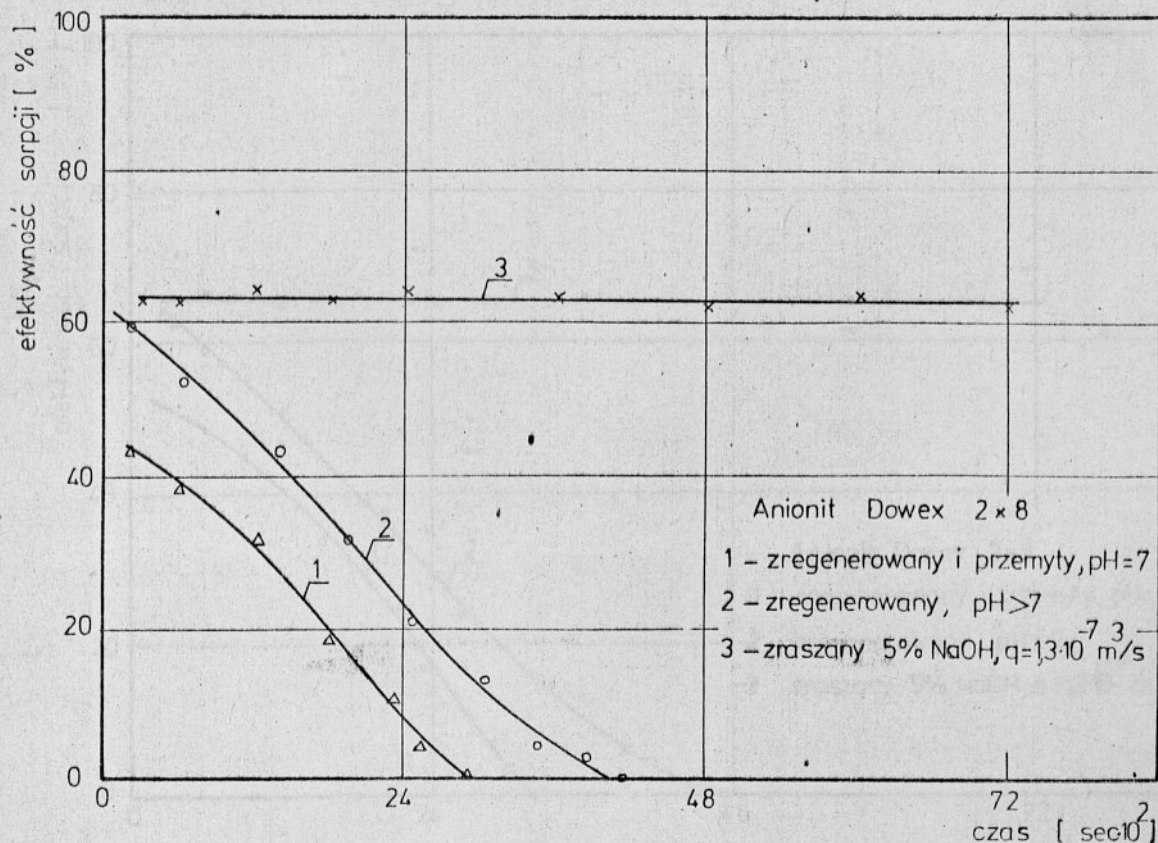
6.4.1. Wpływ obróbki złoża anionitu na kinetykę procesu sorpcji CS_2

W celu określenia wpływu obróbki złoża anionitu na kinetykę procesu sorpcji CS_2 prowadzono doświadczenia w układzie dynamicznym na instalacji laboratoryjnej, schematycznie przedstawionej na rysunku 6.1, dla następujących parametrów zmiennych:

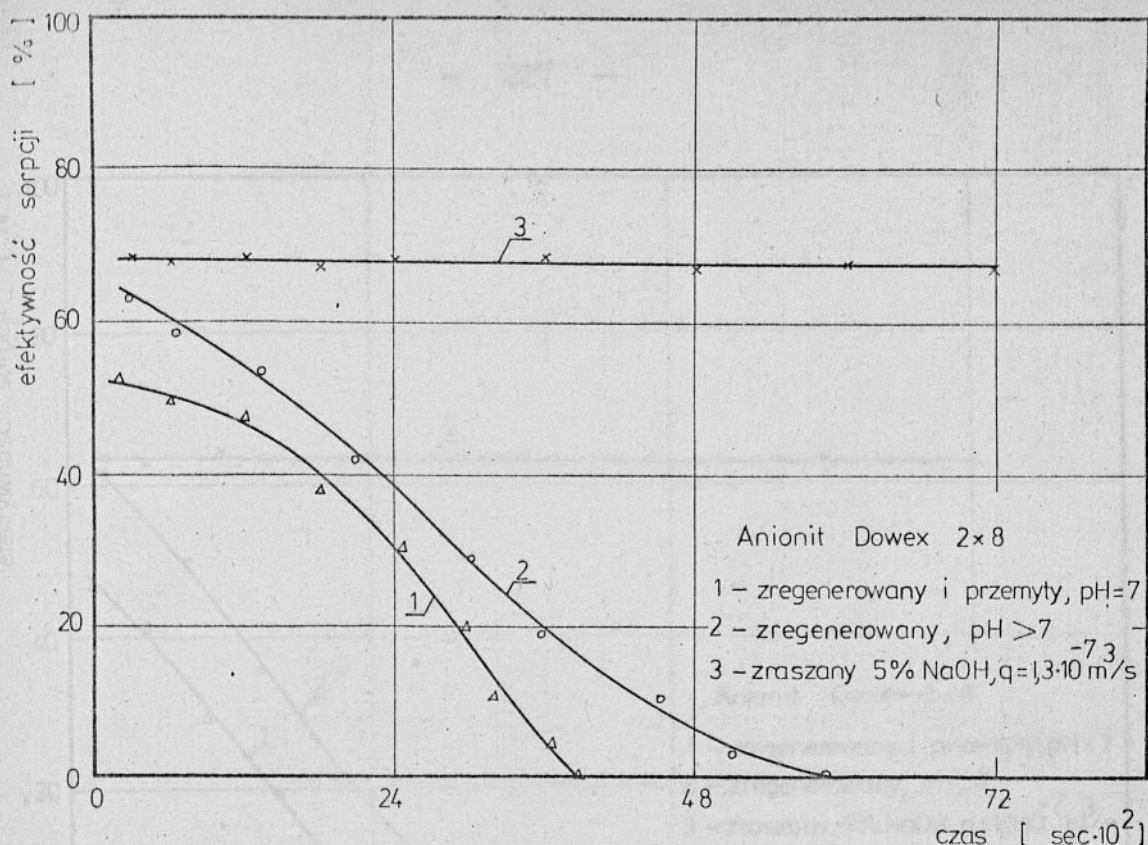
stężenie początkowe CS_2 w gazie - 0,19 i 0,35 g/m^3
 prędkość liniowa gazu - 0,2 i 0,4 m/s
 wysokość warstwy anionitu - 0,015 i 0,03 m

W obrębie jednej serii pomiarowej dwa parametry utrzymywano na stałym poziomie, natomiast jeden parametr zmieniano. Badania te wykonano na złożu anionitu Dowex 2x8 wstępnie zregenerowanym 5% roztworem NaOH i przemytym wodą destylowaną do pH równego 7, na złożu anionitu Dowex 2x8 zregenerowanym 5% roztworem NaOH /pH > 7/ oraz na złożu anionitu Dowex 2x8 zraszany w sposób ciągły 5% roztworem NaOH w czasie procesu sorpcji.

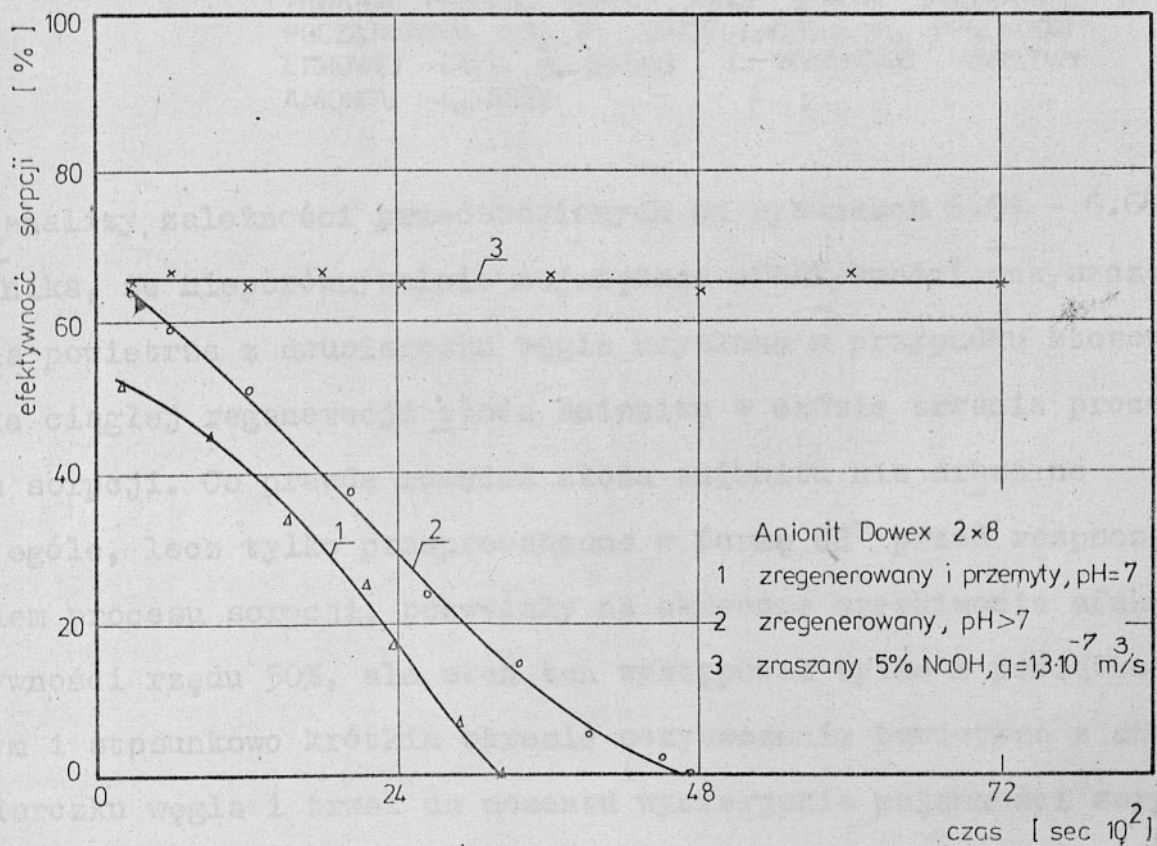
Wyniki badań przedstawiono graficznie na wykresach zależności efektywności sorpcji CS_2 od czasu trwania procesu sorpcji /rys. 6.61 - 6.64/.



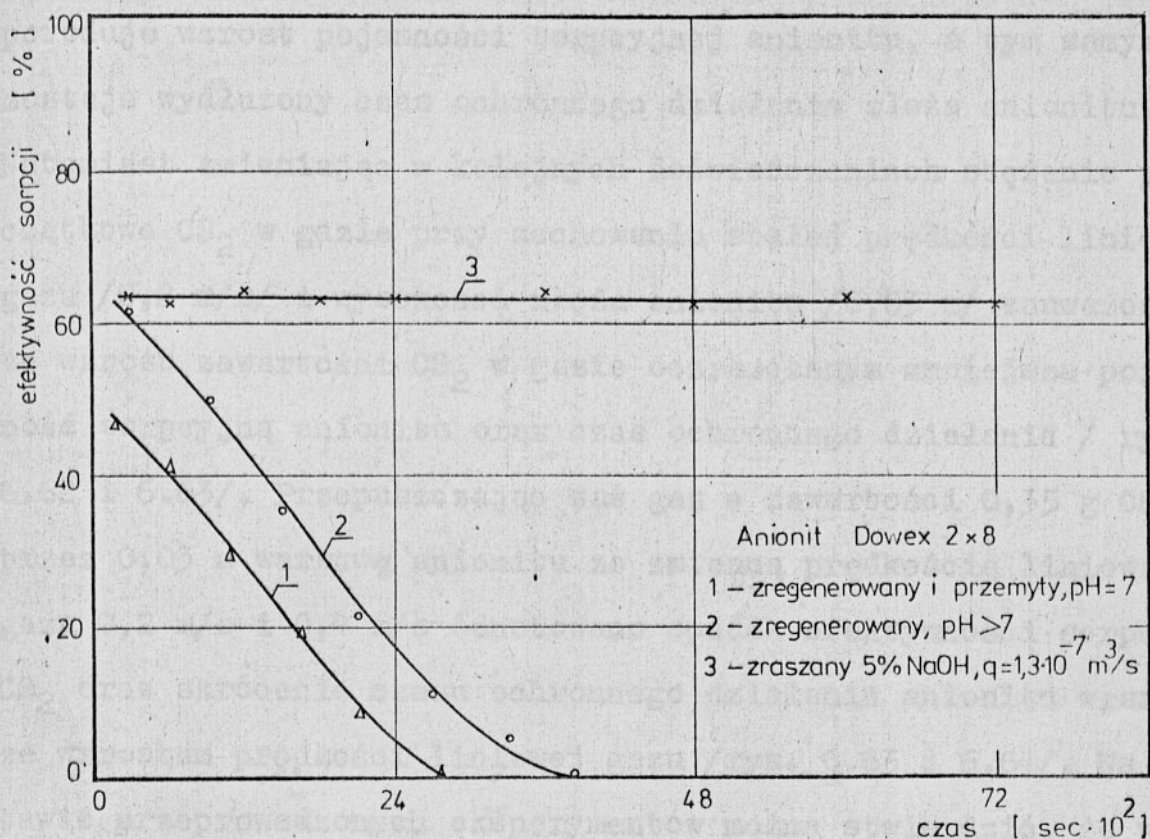
RYS. 6.61. ZALEŻNOŚĆ EFEKTYWNOŚCI SORPCJI CS_2 OD CZASU TRWANIA PROCESU SORPCJI, PRZY STAŁYM STĘŻENIU POCZĄTKOWYM CS_2 W GAZIE $c_0=0,19 \text{ g/m}^3$, PRĘDKOŚCI LINIOWEJ GAZU $w_0=0,2 \text{ m/s}$ I WYSOKOŚCI WARSTWY ANIONITU $h_A=0,015 \text{ m}$.



RYS. 6.62. ZALEŻNOŚĆ EFEKTYWNOŚCI SORPCJI CS₂ OD CZASU TRWANIA PROCESU SORPCJI, PRZY STAŁYM STĘŻENIU POZOSTATKOWYM CS₂ W GAZIE $c_0=0,19 \text{ g/m}^3$, PRĘDKOŚCI LINIOWEJ GAZU $w_0=0,2 \text{ m/s}$ I WYSOKOŚCI WARSTWY ANIONITU $h_A=0,03 \text{ m}$.



RYS. 6.63. ZALEŻNOŚĆ EFEKTYWNOŚCI SORPCJI CS₂ OD CZASU TRWANIA PROCESU SORPCJI, PRZY STAŁYM STĘŻENIU POZOSTATKOWYM CS₂ W GAZIE $c_0=0,35 \text{ g/m}^3$, PRĘDKOŚCI LINIOWEJ GAZU $w_0=0,2 \text{ m/s}$ I WYSOKOŚCI WARSTWY ANIONITU $h_A=0,03 \text{ m}$.



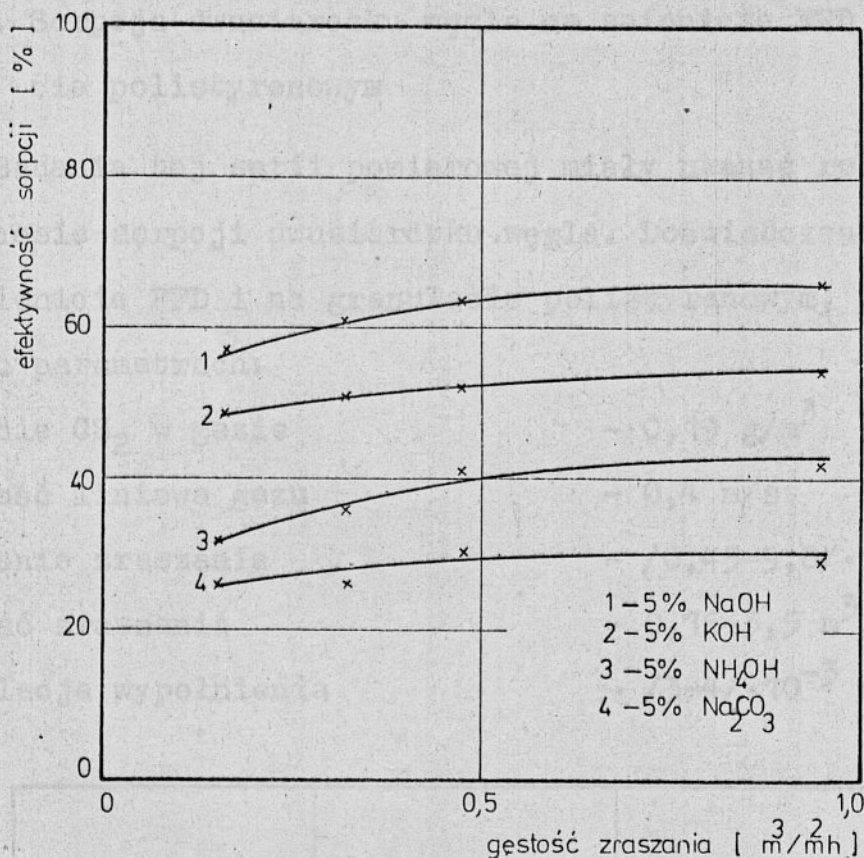
RYS. 6.64. ZALEŻNOŚĆ EFEKTYWNOŚCI SORPCJI CS_2 OD CZASU TRWANIA PROCESU SORPCJI, PRZY STAŁYM STĘŻENIU POCZĄTKOWYM CS_2 W GAZIE $c_0=0,35 \text{ g/m}^3$, PRĘDKOŚCI LINIOWEJ GAZU $w_0=0,4 \text{ m/s}$ I WYSOKOŚCI WARSTWY ANIONITU $h_A=0,03 \text{ m}$.

Z analizy zależności przedstawionych na rysunkach 6.61 – 6.64 wynika, że nieporównywalnie największe efektywności oczyszczania powietrza z dwusiarczku węgla uzyskano w przypadku stosowania ciągłej regeneracji złoża anionitu w czasie trwania procesu sorpcji. Co prawda również złoża anionitu nie zraszane w ogóle, lecz tylko przeprowadzone w formę OH^- przed rozpoczęciem procesu sorpcji, pozwalały na okresowe uzyskiwanie efektywności rzędu 50%, ale stan ten występował tylko w początkowym i stopniowo krótkim okresie oczyszczania powietrza z dwusiarczku węgla i trwał do momentu wyczerpania pojemności sorpcyjnej użytego złoża anionitu. Z zależności pokazanych na rysunkach 6.61 i 6.62 widać, że zwiększenie ilości złoża anionitu

powoduje wzrost pojemności sorpcyjnej anionitu, a tym samym zostaje wydłużony czas ochronnego działania złoża anionitu. Natomiast zmieniając w kolejnych doświadczeniach stężenie początkowe CS_2 w gazie przy zachowaniu stałej prędkości liniowej gazu $/0,2 \text{ m/s/}$ i wysokości złoża anionitu $/0,03 \text{ m/}$ zauważono, że wzrost zawartości CS_2 w gazie oczyszczanym zmniejsza pojemność sorpcyjną anionitu oraz czas ochronnego działania / rys. 6.62 i 6.63/. Przepuszczając zaś gaz o zawartości $0,35 \text{ g CS}_2/\text{m}^3$ przez $0,03 \text{ m}$ warstwę anionitu ze zmienną prędkością liniową gazu $0,2 \text{ m/s}$ i $0,4 \text{ m/s}$ odnotowano spadek efektywności sorpcji CS_2 oraz skrócenie czasu ochronnego działania anionitu wraz ze wzrostem prędkości liniowej gazu /rys. 6.63 i 6.64/. Na podstawie przeprowadzonych eksperymentów można stwierdzić, że wykorzystanie w procesie sorpcji dwusiarczku węgla ciągłej regeneracji anionitu roztworem wodorotlenku sodowego pozwoliło w warunkach doświadczeń na wielokrotnienie pojemności sorpcyjnej anionitu.

6.4.2. Wpływ rodzaju roztworu zraszającego na kinetykę procesu sorpcji dwusiarczku węgla na anionitach

W celu określenia wpływu rodzaju roztworu zraszającego na kinetykę procesu sorpcji CS_2 na anionitach przepuszczano przez kolumnę sorpcyjną gaz zawierający $0,19 \text{ g CS}_2/\text{m}^3$ z prędkością $0,2 \text{ m/s}$ przez $0,015 \text{ m}$ warstwę anionitu Dowex 2x8, przy zmienionych gęstościach zraszania i dla różnych rodzajów roztworu zraszającego.



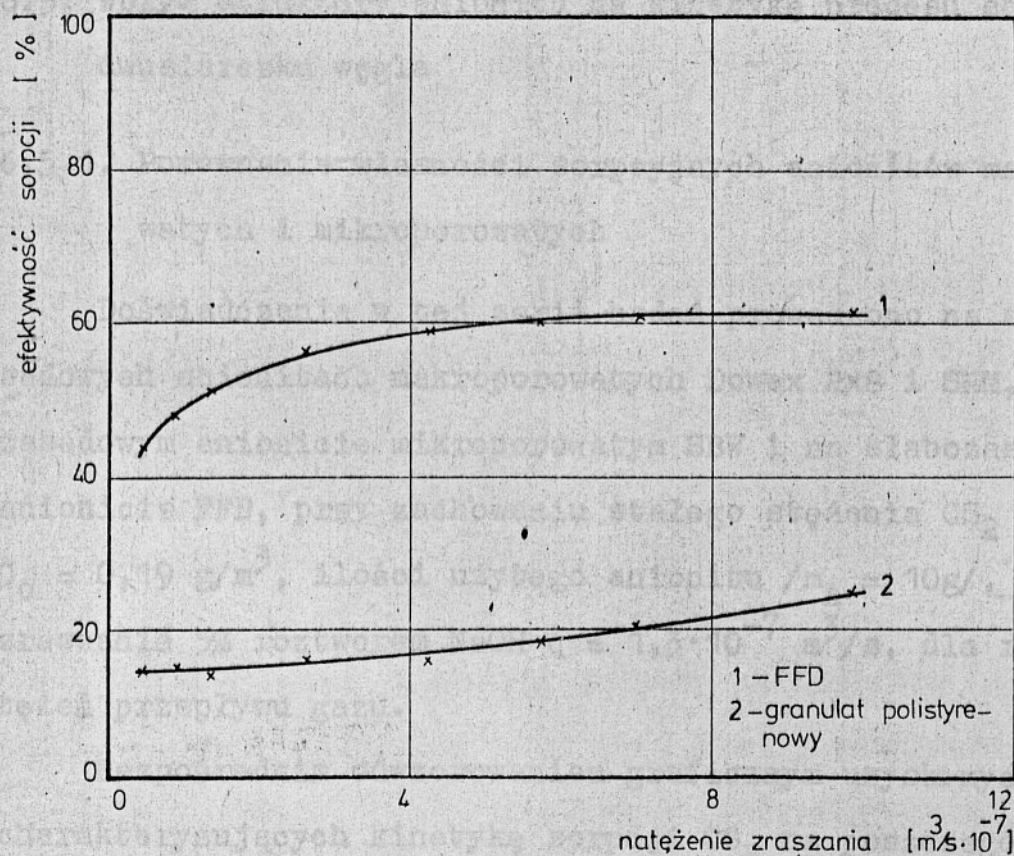
RYŚ. 6.65. WPŁYW RODZAJU ROZTWORU ZRASZAJĄCEGO NA EFEKTYWNOŚĆ SORPCJI CS₂ NA 0,015m WARSTWIE ANIONITU DOWEX 2x8 PRZY STAŁYM STĘŻENIU POČĄTKOWYM CS₂ W GAZIE c₀=0,19 g/m³ I PRĘDKOŚCI LINIOWEJ GAZU w₀=0,2 m/s .

Z przebiegu otrzymanych zależności efektywności sorpcji od gęstości zraszania /rys. 6.65/ wynika, że największą efektywność sorpcji CS₂ na anionicie Dowex 2x8 uzyskano regenerując anionit 5% roztworem NaOH. Wyraźne pogorszenie się wyników efektywności sorpcji przy wykorzystaniu do regeneracji 5% roztworu Na₂CO₃ determinowane jest zmianą formy anionitu /z formy wodorotlenowej na formę węglanową/. W czasie wykonywania doświadczeń nie zauważono istotnych różnic w charakterze krzywych procesu sorpcji w porównaniu z wynikami uzyskanymi na anionitach SNM i FFD.

6.4.3. Sorpcja dwusiarczku węgla na anionicie FFD i na granulacie polistyrenowym

Badania tej serii pomiarowej miały ukazać rolę anionitu w procesie sorpcji dwusiarczku węgla. Doświadczenia prowadzono na anionicie FFD i na granulacie polistyrenowym, przy następujących parametrach:

stężenie CS_2 w gazie	- 0,19 g/m ³
prędkość liniowa gazu	- 0,4 m/s
nateżenie zraszania	- /0,45-9,8/ · 10 ⁻⁷ m ³ /s
gęstość zraszania	- 0,16-3,5 m ³ /m ² h
granulacja wypełnienia	- /3-4/ · 10 ⁻³ m



RYC. 6.66. ZALEŻNOŚĆ EFEKTYWNOŚCI SORPCJI CS_2 OD NATEŻENIA ZRASZANIA I RODZAJU SORBENTU, PRZY POZATKOWYM STĘŻENIU CS_2 W GAZIE $c_0=0,19$ g/m³, PRĘDKOŚCI LINIOWEJ GAZU $w_0=0,4$ m/s I WYSOKOŚCI WARSTWY SORBENTU $h=0,03$ m.

W celu ujednolicenia warunków doświadczeń dobierano tak warstwy wypełnienia, aby opór całkowity złoża przy gęstości zraszania $1 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$ był równy 500 N/m^2 . Wyniki badań przedstawiono na wykresie zależności efektywności sorpcji od natężenia zraszania /rys. 6.66/.

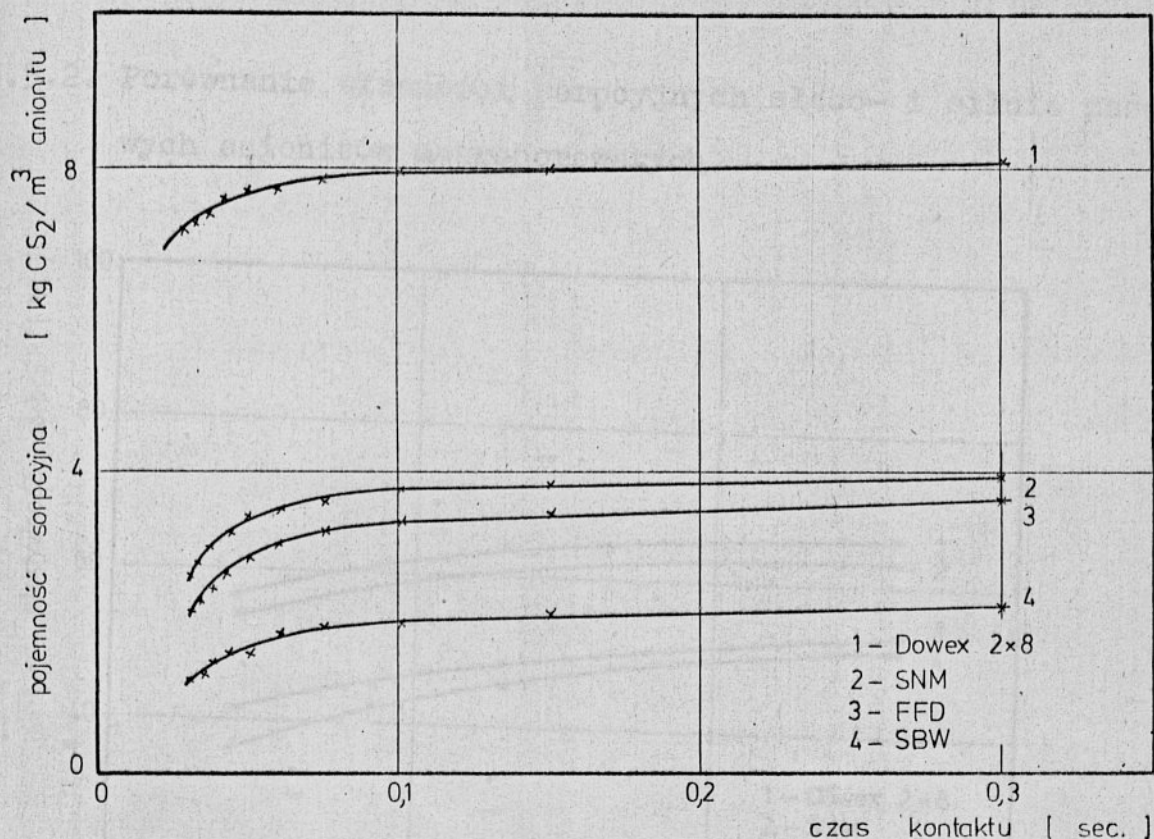
Z analizy przedstawionych zależności wynika, że w identycznych warunkach prowadzenia doświadczeń anionit pozwala na uzyskanie o około 40% wyższych efektywności sorpcji CS_2 niż granulaty polistyrenowy, co potwierdza istotną rolę anionitu w procesie sorpcji dwusiarczku węgla.

6.5. Wpływ struktury anionitu na kinetykę procesu sorpcji dwusiarczku węgla

6.5.1. Porównanie własności sorpcyjnych anionitów makroporowatych i mikroporowatych

Doświadczenia w tej serii badań prowadzono na silnie zasadowych anionitach makroporowatych Dowex 2x8 i SNM, na silnie zasadowym anionicie mikroporowatym SBW i na słabozasadowym anionicie FFD, przy zachowaniu stałego stężenia CS_2 w gazie $C_0 = 0,19 \text{ g/m}^3$, ilości użytego anionitu $m_A = 10\text{g}$, natężenia zraszania 5% roztworem NaOH $q = 1,3 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$, dla różnych natężeń przepływu gazu.

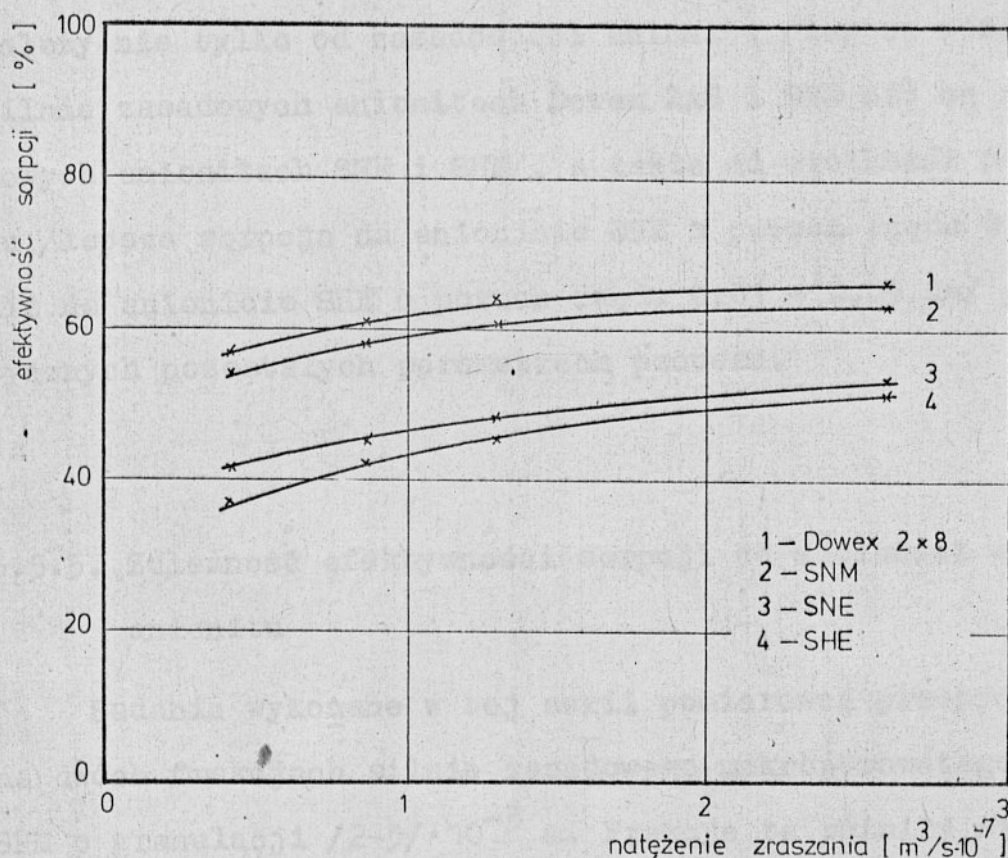
Bezpośrednim odwzorowaniem graficznym uzyskanych wyników, charakteryzujących kinetykę sorpcji CS_2 na poszczególnych anionitach są pokazane na rysunku 6.67 wykresy zależności pojemności sorpcyjnej od czasu kontaktu gazu.



RYS. 6.67. ZALEŻNOŚĆ POJEMNOŚCI SORPCYJNEJ OD CZASU KONTAKTU DLA RÓŻNYCH ANIONITÓW, PRZY STAŁYM STĘŻENIU POCZĄTKOWYM CS_2 W GAZIE $c_0 = 0,19 \text{ g/m}^3$, NATĘŻENIU ZRA - SZANIA $q = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$ I ILOŚCI ANIONITU $m_A = 10 \text{ g}$.

Z przedstawionych zależności wynika, że największą pojemność sorpcyjną w warunkach doświadczeń wykazuje silnie zasadowy anionit Dowex 2x8, przy czym należy zauważyć, że silnie zasadowe anionity makroporowate charakteryzują się lepszymi właściwościami sorpcyjnymi w stosunku do dwusiarczku węgla aniżeli anionity mikroporowate. Z porównania wyników sorpcji CS_2 na anionitach makroporowatych widać, że sorpcja CS_2 na słabozasadowym anionicie FFD jest o około 1,5 razy wyższa niż na silnie zasadowym anionicie SBW. Większa pojemność sorpcyjna słabozasadowego anionitu FFD pomimo znacznie mniejszej powierzchni czynnej anionitu w stosunku do silnie zasadowego anionitu SBW wynika z około 4-krotnie większej zdolności wymiennej anionitu FFD.

6.5.2. Porównanie własności sorpcyjnych słabo- i silnie zasadowych anionitów makroporowatych



RYS. 6.68. ZALEŻNOŚĆ EFEKTYWNOŚCI SORPCJI OD NATĘŻENIA ZRASZANIA DLA RÓŻNYCH ANIONITÓW, PRZY STAŁYM STĘŻENIU POCZĄTKOWYM CS_2 W GAZIE $c_0 = 0,19 \text{ g/m}^3$, PRĘDKOŚCI LINIOWEJ GAZU $w_0 = 0,2 \text{ m/s}$ I ILOŚCI ANIONITU $m_A = 10 \text{ g}$.

Kolejne doświadczenia miały umożliwić określenie wpływu zasadowości i wielkości por anionitu na kinetykę procesu sorpcji dwusiarczku węgla. Doświadczenia wykonano na silnie zasadowych anionitach makroporowatych Dowex 2x8 i SNM oraz na słabozasadowych anionitach makroporowatych SNE i SHE.

Określenie powyższych zależności wykonano na 10g złożu anionitu utrzymując na stałym poziomie stężenie początkowe CS_2 w gazie $C_0 = 0,19 \text{ g/m}^3$ i prędkość liniową gazu $w_0 = 0,2 \text{ m/s}$, przy zmiennych natężeniach zraszania 5% roztworem NaOH

w przedziale od $0,45 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ do $2,6 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$.

Wyniki badań przedstawiono na wykresie zależności efektywności sorpcji od natężenia zraszania /rys. 6.68/. Z analizy przedstawionych zależności wynika, że efektywność sorpcji CS_2 zależy nie tylko od zasadowości anionitu /lepszą sorpcja na silnie zasadowych anionitach Dowex 2x8 i SNM niż na słabozasadowych anionitach SNE i SHE/, a także od wielkości por anionitu /lepszą sorpcja na anionicie SNE o porach rzędu $0,03 - 0,6 \mu\text{m}$, niż na anionicie SHE o porach rzędu $0,01 - 0,09 \mu\text{m}$ / przy identycznych pozostałych parametrach procesu.

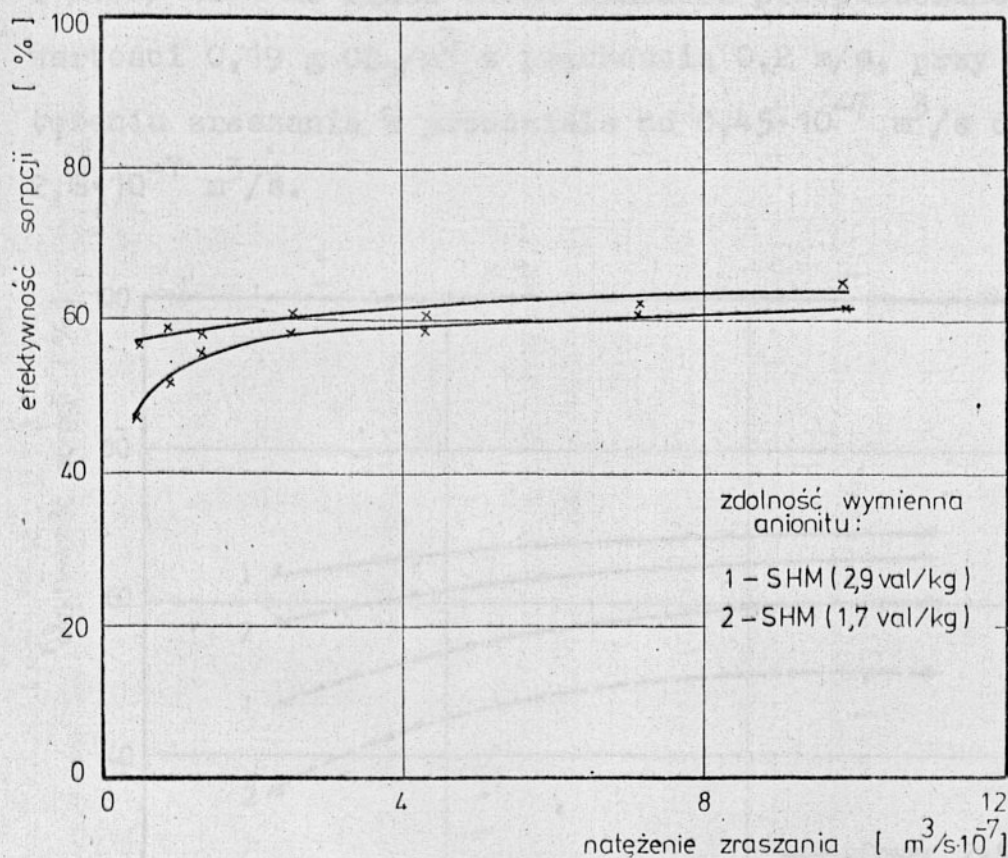
6.5.3. Zależność efektywności sorpcji od zdolności wymiennej anionitu

Badania wykonane w tej serii pomiarowej przeprowadzono na dwóch frakcjach silnie zasadowego makroporowatego anionitu SHM o granulacji $2-3 \cdot 10^{-3} \text{ m}$. Frakcje te różniły się tylko zdolnością wymienną. Pierwsza o zdolności wymiennej $1,7 \text{ val/kg}$, a druga $2,9 \text{ val/kg}$. Doświadczenia prowadzono przy następujących parametrach:

stężenie początkowe CS_2 w gazie	- $0,19 \text{ g/m}^3$
prędkość liniowa gazu	- $0,4 \text{ m/s}$
natężenie zraszania	- $0,45-9,8 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$
gęstość zraszania	- $0,16-3,5 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$
wysokość warstwy anionitu	- $0,03 \text{ m}$

W celu ujednolicenia warunków doświadczeń dobierano tak warstwy anionitu, aby opór całkowity złoża przy gęstości $0,5 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$ był równy 1000 N/m^2 . Zależność efektywności sorpcji

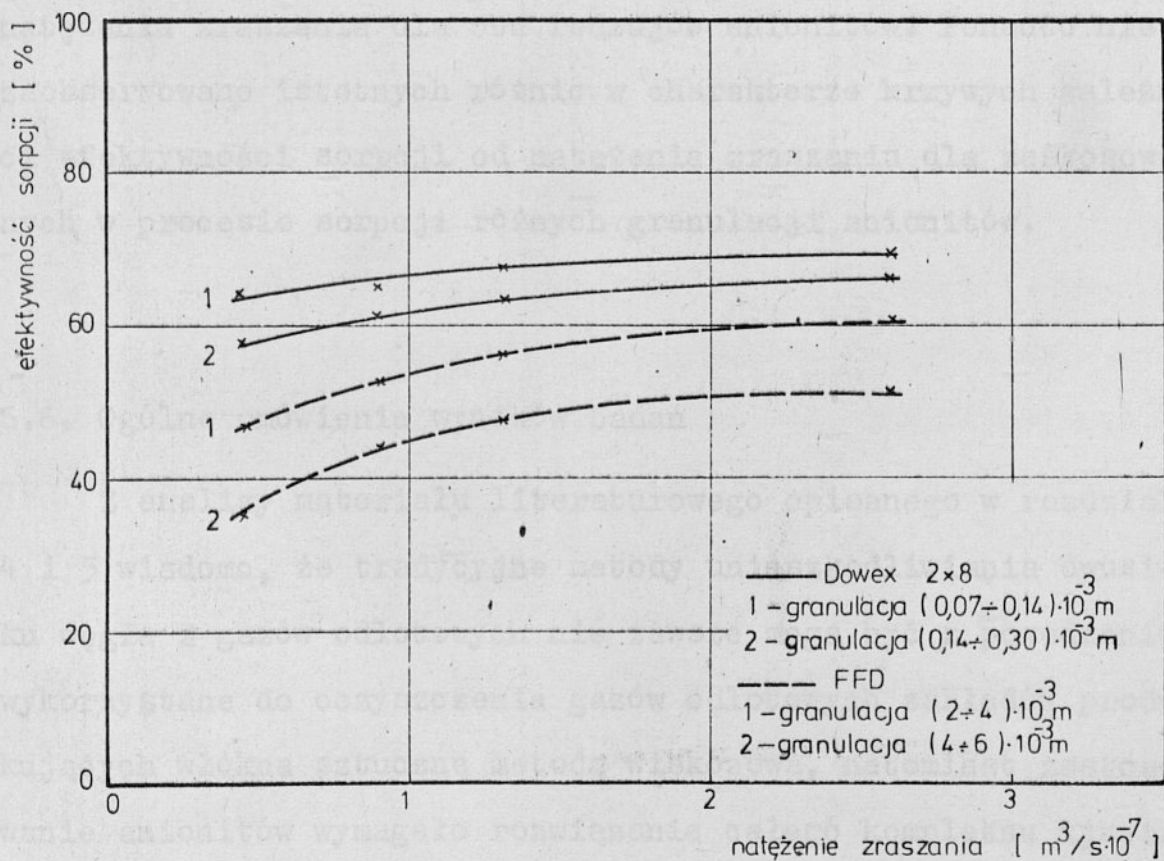
od natężenia zraszania dla różnej zdolności wymiennej anionitu pokazano na rysunku 6.69. Z przedstawionych zależności widać, że anionit SHM o większej zdolności wymiennej jest znacznie lepszym sorbentem CS_2 aniżeli anionit SHM o mniejszej zdolności wymiennej.



RYS. 6.69. ZALEŻNOŚĆ EFEKTYWNOŚCI SORPCJI OD ZDOLNOŚCI WYMIENNEJ ANIONITU DLA RÓŻNYCH NATĘŻEN ZRASZANIA, PRZY STAŁYM STĘŻENIU POCZĄTKOWYM CS_2 W GAZIE $c_0=0,19 g/m^3$, PRĘDKOŚCI LINIOWEJ GAZU $w_0=0,4 m/s$ I WYSOKOŚCI WARSTWY ANIONITU $h_A=0,03 m$.

6.5.4. Zależność efektywności sorpcji od granulacji anionitu

W celu określenia wpływu granulacji anionitu na efektywność sorpcji dwusiarczku węgla przeprowadzono doświadczenia w dwóch seriach pomiarowych. W pierwszej serii wykonano doświadczenia na anionicie Dowex 2x8 o granulacji $/0,07-0,14/ \cdot 10^{-3}$ m i $/0,14-0,3/ \cdot 10^{-3}$ m, natomiast w drugiej serii prowadzono doświadczenia na anionicie FFD o granulacji $/2-4/ \cdot 10^{-3}$ m i $/4-6/ \cdot 10^{-3}$ m. Przez złożę anionitu przepuszczano gaz o zawartości $0,19 \text{ g CS}_2/\text{m}^3$ z prędkością $0,2 \text{ m/s}$, przy zmiennym natężeniu zraszania w przedziale od $0,45 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ do $2,6 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$.



RYS. 6.70. ZALEŻNOŚĆ EFEKTYWNOŚCI SORPCJI OD GRANULACJI ANIONITÓW DLA RÓŻNYCH NATĘŻEŃ ZRASZANIA, PRZY STAŁYM STĘŻENIU POCZĄTKOWYM CS_2 W GAZIE $c_0 = 0,19 \text{ g/m}^3$, PRĘDKOŚCI LINIOWEJ GAZU $w_0 = 0,2 \text{ m/s}$ I ILOŚCI ANIONITU $m_A = 10 \text{ g}$.

W obrębie każdej serii pomiarowej zachowywano warunek równości oporów przepływu gazu przez złożę anionitu.

Na rysunku 6.70 przedstawiono zależności efektywności sorpcji od granulacji anionitu dla różnych natężeń zraszania. Wyniki doświadczeń wskazują na duży udział granulacji anionitu w procesie sorpcji CS_2 , przy czym efektywność sorpcji maleje wraz ze zwiększaniem granulacji anionitu. Spadek efektywności sorpcji CS_2 rzędu 10% ze wzrostem granulacji anionitu, przy stałym natężeniu zraszania obserwowano dla anionitu FFD, natomiast dla anionitu Dowex 2x8 zmniejszenie się efektywności sorpcji CS_2 było rzędu 5%. W warunkach prowadzenia doświadczeń odnotowano nieliniowy wzrost efektywności sorpcji ze wzrostem natężenia zraszania dla obu rodzajów anionitów. Ponadto nie zaobserwowano istotnych różnic w charakterze krzywych zależności efektywności sorpcji od natężenia zraszania dla zastosowanych w procesie sorpcji różnych granulacji anionitów.

6.6. Ogólne omówienie wyników badań

Z analizy materiału literaturowego opisanego w rozdziale 4 i 5 wiadomo, że tradycyjne metody unieszkodliwiania dwusiarczku węgla z gazów odlotowych nie zawsze mogą być z powodzeniem wykorzystane do oczyszczania gazów odlotowych zakładów produkujących włókna sztuczne metodą wiskozową, natomiast zastosowanie anionitów wymagało rozwiązania całego kompleksu zjawisk o istotnym znaczeniu dla przebiegu procesu usuwania dwusiarczku węgla z przemysłowych gazów odlotowych.

Większość bowiem prac dotyczących sorpcji gazów kwaśnych na anionitach została wykonana w skali laboratoryjnej i ograniczała się do określenia względnie poprawienia jednego tylko parametru procesu sorpcji, a mianowicie pojemności sorpcyjnej anionitu, nie podając istotnych parametrów kinetyki procesu sorpcji, determinujących możliwość zastosowania anionitów w przemysłowej technice oczyszczania gazów odlotowych.

Z tych względów w badaniach własnych przedstawionych i przedyskutowanych w rozdziałach 6.1 - 6.5 skoncentrowano uwagę na określeniu wpływu podstawowych parametrów, takich jak: stężenie dwusiarczku węgla w gazie oczyszczanym, prędkość liniowa gazu, stężenie i rodzaj roztworu regenerującego anionit, natężenie zraszania, granulacja, wysokość warstwy anionitu i opory przepływu gazu, na kinetykę procesu sorpcji dwusiarczku węgla na anionitach.

Badania te przeprowadzone w szerokim zakresie parametrów zmiennych w skali laboratoryjnej na gazach sztucznie preparowanych i w skali ćwierćtechnicznej na gazach rzeczywistych emitowanych przez zakład produkujący włókna sztuczne metodą wiskozową przyczyniły się do poznania istotnych zależności zachodzących pomiędzy parametrami procesu sorpcji oraz pozwoliły określić stopień wpływu powiększenia skali doświadczeń na kinetykę procesu sorpcji CS_2 na anionitach, a tym samym sprawdzić w warunkach pracy ciągłej na instalacji ćwierćtechnicznej możliwość wykorzystania anionitów^w przemysłowej technice oczyszczania gazów odlotowych z dwusiarczku węgla.

Na podstawie analizy wyników badań nad sorpcją dwusiarczku węgla w skali laboratoryjnej na anionitach handlowych

i specjalnych stwierdzono, że najlepsze własności sorpcyjne w stosunku do dwusiarczku węgla ma anionit handlowy Dowex 2x8 o granulacji ziarn $/0,1-1,2/ \cdot 10^{-3}$ m, który w tych samych warunkach doświadczeń wykazuje jednak gorsze parametry ruchowe /duże wyższe opory przepływu gazu/ w porównaniu z anionitami specjalnymi o granulacji $/2-3/ \cdot 10^{-3}$ m.

W przebadanym zakresie parametrów zmiennych dla wybranych anionitów Dowex 2x8, SNM i FFD stwierdzono nieliniowe zmniejszenie efektywności sorpcji CS_2 ze wzrostem prędkości liniowej gazu, przy stałym stężeniu początkowym CS_2 w gazie i przy stałym natężeniu zraszania. Efektywność sorpcji nieznacznie malała ze wzrostem prędkości liniowej gazu do wartości 0,4 m/s, po czym w miarę zwiększania prędkości liniowej gazu obserwowano jej gwałtowny spadek. Zmniejszenie więc czasu kontaktu gazu z anionitem obniża wyraźnie pojemność sorpcyjną anionitu. Zauważono, że spadek efektywności sorpcji jest większy dla mniejszych natężeń zraszania. Zwiększenie zaś warstwy anionitu, przy zachowaniu stałej prędkości liniowej gazu i stałego natężenia zraszania, powodowało wzrost efektywności sorpcji dwusiarczku węgla. Nie zauważono natomiast istotnych różnic w charakterze krzywych zależności efektywności sorpcji od stężenia CS_2 w gazie. Dla poszczególnych anionitów określono graniczne wartości stężenia CS_2 w gazie, powyżej którego nie obserwuje się zauważalnego wpływu stężenia CS_2 w gazie na przebieg procesu sorpcji. Na anionicie Dowex 2x8 wpływ stężenia CS_2 w gazie na efektywność sorpcji widoczny jest do wartości $0,55 \text{ g } CS_2/m^3$, na anionicie SNM - do wartości $0,5 \text{ g } CS_2/m^3$, natomiast na anionicie FFD - do wartości $0,4 \text{ g } CS_2/m^3$.

Wzrost stężenia roztworu wodorotlenku sodowego zraszającego anionit powyżej 5 procent praktycznie nie wpływa na zwiększenie ilości pochłanianych par dwusiarczku węgla na przebadanych anionitach. Natomiast wpływ natężenia zraszania na wzrost efektywności sorpcji widoczny jest na anionicie Dowex 2x8 przy zwiększeniu natężenia zraszania do wartości $1,3 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ a na anionitach SNM i FFD, przy zwiększeniu natężenia zraszania do wartości $4,2 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$.

Na podstawie analizy zależności oporów przepływu od prędkości liniowej gazu przy zmiennych natężeniach zraszania i wysokościach warstw anionitu stwierdzono, że w przebadanym zakresie parametrów zmiennych anionit FFD, mimo mniejszych efektywności sorpcji wykazuje najlepsze parametry ruchowe, rzutujące na ekonomiczność instalacji oczyszczających gazy odlotowe. Niskie opory przepływu gazu oraz łatwość syntezy w warunkach laboratoryjnych dowolnej ilości anionitu FFD o dużej granulacji zadecydowały o wyborze anionitu FFD do badań nad sorpcją CS_2 w skali ćwierćtechnicznej.

Uzyskane w warunkach pracy ciągłej instalacji ćwierćtechnicznej wyniki badań nad sorpcją CS_2 na jednej i na dwóch warstwach anionitu FFD /przy zachowaniu tej samej objętości anionitu/ upoważniają do stwierdzenia, że obecność siarkowodoru w gazie oczyszczanym powoduje obniżenie efektywności sorpcji dwusiarczku węgla na jednej warstwie. Natomiast wstępny kontakt obu składników gazu oczyszczanego z roztworem wodorotlenku sodowego oraz zwiększenie ilości pólek ze złożem anionitu przyczynia się do wzrostu skuteczności oczyszczania gazów odlotowych z siarkowodoru i z dwusiarczku węgla.

Natomiast zastosowanie instalacji o dwóch szeregowo połączonych kolumnach sorpcyjnych pozwala w szerokim zakresie parametrów zmiennych całkowicie usunąć siarkowodór z badanego układu po I kolumnie sorpcyjnej, umożliwiając tym samym zwiększenie efektywności sorpcji dwusiarczku węgla po II kolumnie sorpcyjnej.

Na podstawie bogatego materiału doświadczalnego uzyskanego w skali ćwierćtechnicznej można stwierdzić, że powiększenie skali doświadczeń nie pogarsza podstawowych parametrów procesu sorpcji dwusiarczku węgla na anionitach. W warunkach prowadzenia doświadczeń odnotowano jedynie dość wyraźny wpływ gęstości zraszania na kinetykę procesu sorpcji. Zwiększenie bowiem gęstości zraszania powyżej wartości $0,5 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$ nie wpływa na wzrost efektywności sorpcji. Ponadto stwierdzono, że zastosowanie w badaniach ciągłej cyrkulacji w obiegu zamkniętym roztworu NaOH regenerującego anionit powoduje niewielki spadek efektywności sorpcji /rzędu 5%/ w zależności od czasu trwania procesu sorpcji.

Uzyskana w warunkach pracy ciągłej instalacji ćwierćtechnicznej 50% efektywność sorpcji CS_2 , przy prędkości liniowej gazu $0,6 \text{ m/s}$ i gęstości zraszania $0,5 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$ nie rozwiązuje całkowicie zagadnienia ochrony środowiska naturalnego człowieka. Ze względu jednak na fakt, że nawet zmniejszenie emisji dwusiarczku węgla o ok. 50%, przy całkowitej sorpcji siarkowodoru znacznie poprawi istniejący stan zagrożenia wokół zakładów produkujących włókna sztuczne metodą wiskozową należy stwierdzić, że anionity mogą być wykorzystane w przemysłowej technice oczyszczania gazów odlotowych z siarkowodoru i dwusiarczku węgla.

Z przeprowadzonych bowiem badań porównawczych nad sorpcją dwusiarczku węgla na sorbentach stałych, takich jak węgiel aktywny Carbosorbid T i sita molekularne typ 5A i 13X wynika, że anionity wykazują lepsze własności sorpcyjne w stosunku do dwusiarczku węgla, ponieważ ich pojemność sorpcyjna praktycznie pozostaje niezmienna w czasie trwania procesu sorpcji, przy stałym natężeniu zraszania złoża anionitu roztworem wodorotlenku sodowego. Natomiast proces sorpcji dwusiarczku węgla na węglu aktywnym i na sitach molekularnych zachodzi do chwili wy-czerpania pojemności sorpcyjnej złoża. Posługiwanie się więc węglem aktywnym lub sitami molekularnymi w procesie oczyszczania przy zbyt dużych stężeniach CS_2 w gazie powodowałoby bardzo szybką dezaktywację sorbentu. Ponowne użycie tego samego sorbentu wymagałoby po krótkim czasie trwania procesu jego przerwania oraz przeprowadzenia regeneracji złoża sorbentu. Niedopuszczenie zaś do szybkiej dezaktywacji wymagałoby zastosowania bardzo dużych ilości sorbentu, co prowadziłoby do nadmiernego wzrostu oporów przepływu, a sam proces oczyszczania musiałby być prowadzony w nadmiernie rozbudowanych urządzeniach.

Stąd w porównaniu z tradycyjnymi sorbentami zastosowanie anionitów w przemysłowej technice oczyszczania gazów odlotowych z dwusiarczku węgla polega między innymi na prostocie i ekonomiczności procesu, a przede wszystkim na uniwersalności metody przejawiającej się w bardzo dużej tolerancji na stężenia dwusiarczku węgla w gazie oczyszczanym. Większość bowiem znanych metod tradycyjnych stawia jako warunek opłacalności prowadzenia procesu oczyszczania gazów duże stężenia dwusiarczku węgla /powyżej 5 g/m^3 / w emitowanych gazach, podczas

gdy w warunkach naszego przemysłu włókien sztucznych stężenia te wahają się w granicach od 0,05 do 0,6 g/m³. Znaczną ilość danych eksperymentalnych, niezbędnych do projektowania instalacji przeznaczonych do oczyszczania z dwusiarczku węgla gazów odlotowych zakładów produkujących włókna sztuczne metodą wiskozową zawierają przedstawione w pracy badania własne nad kinetyką procesu sorpcji CS₂ na anionitach. Projektowanie instalacji oczyszczającej wymaga wyboru anionitu i warunków prowadzenia procesu sorpcji dwusiarczku węgla oraz określenia wymiarów kolumny sorpcyjnej. Z przedstawionego materiału doświadczalnego wiadomo, że efektywność sorpcji dwusiarczku węgla zależy głównie od wysokości warstwy anionitu, stężenia roztworu zraszającego, natężenia zraszania i czasu kontaktu gazu z anionitem a opory przepływu od granulacji ziarn anionitu, wysokości i ilości warstw anionitu, natężenia zraszania oraz prędkości przepływu gazu przez kolumnę sorpcyjną. Z zależności pomiędzy powyższymi parametrami procesu sorpcji projektant może uzyskać podstawowe dane, przy pomocy których określi warunki pracy i kształt instalacji przemysłowej do sorpcji dwusiarczku węgla z gazów odlotowych. Natomiast o celowości zastosowania anionitów w technice oczyszczania gazów odlotowych z omawianego przemysłu zadecydują głównie możliwości technologiczne i ekonomiczne istniejących zakładów przemysłowych oraz postęp prac nad syntezą anionitów o własnościach sorpcyjnych zbliżonych do anionitu Dowex 2x8 i o granulacji $2-3 \cdot 10^{-3}$ m, która warunkuje opory przepływu gazu poniżej wartości $3 \cdot 10^3$ N/m², założonej jako granicznej w instalacjach przemysłowych.

Skomplikowany charakter procesu sorpcji gazów na anionitach nie pozwolił uzyskać wyników badań nad sorpcją CS₂ na

anionitach ująć w korelacje uogólniające kinetykę procesu sorpcji. Wiedząc o istnieniu szeregu przemian towarzyszących procesowi, jak chemisorpcja, adsorpcja, wymiana jonowa i in. łatwo jest zrozumieć, że rozpatrywanie tych zjawisk w ujęciu jednostronnym byłoby nieścisle i z góry mogło prowadzić do błędnych wniosków. Dlatego uważano, że graficzne przedstawienie wyników eksperymentu pozwoli lepiej zrozumieć i uchwycić wpływ podstawowych parametrów procesu na kinetykę sorpcji dwusiarczku węgla na anionitach oraz w sposób bardziej przystępny umożliwi wykorzystanie niezbędnych danych do projektowania instalacji przemysłowych.

Otrzymane wyniki badań nad sorpcją dwusiarczku węgla wzbogacają również dotychczasowe wiadomości dotyczące roli anionitu oraz wpływu struktury anionitu, wielkości por i granulacji ziarn anionitu na kinetykę procesu sorpcji. Przeprowadzone w identycznych warunkach badania porównawcze sorpcji CS_2 na anionicie i na granulacie polistyrenowym potwierdziły istotną rolę anionitu w procesie sorpcji /o 40% wyższe efektywności sorpcji CS_2 na anionicie/. Wykorzystanie zaś w procesie sorpcji techniki ciągłej regeneracji anionitu roztworem wodorotlenku sodowego pozwoliło zwielokrotnić pojemność sorpcyjną anionitu. Natomiast wyraźne pogorszenie się wyników efektywności sorpcji odnotowano w przypadku zmiany rodzaju roztworu regenerującego anionit na węglan sodowy, co można tłumaczyć gorszą regeneracją anionitu oraz brakiem chemisorpcji dwusiarczku węgla z wodorotlenkiem sodowym na powierzchni anionitu. Produktem bowiem przyłączenia cząsteczki CS_2 do jonu wodorotlenowego OH^- jest jon dwutlenowęglanowy, który ulega

bardzo szybko rozkładowi dając jony $S^{=}$, $CO_3^{=}$ i $CS_3^{=}$. Produktami trwałymi są wówczas Na_2S , Na_2CS_3 i Na_2CO_3 . Dokładna analiza wyników doświadczeń pozwala ponadto określić wpływ struktury anionitu na kinetykę procesu sorpcji dwusiarczku węgla. Stwierdzono, że silnie zasadowe anionity makroporowate charakteryzują się lepszymi własnościami sorpcyjnymi w stosunku do dwusiarczku węgla aniżeli anionity mikroporowate. Również zasadowość anionitu i wielkość por anionitu wpływają na przebieg procesu sorpcji CS_2 . Okazało się, że lepsza sorpcja zachodzi na silnie zasadowych anionitach makroporowatych niż na słabozasadowych anionitach makroporowatych, wśród których anionity o porach rzędu $0,03 - 0,6 \mu m$ wykazywały lepsze własności sorpcyjne w porównaniu z anionitami o porach rzędu $0,01 - 0,09 \mu m$. Na podstawie zaś wyników badań nad sorpcją CS_2 na anionicie o różnej zdolności wymiennej wynika, że anionit makroporowaty o większej zdolności wymiennej jest znacznie lepszym sorbentem dwusiarczku węgla aniżeli podobny anionit makroporowaty o mniejszej zdolności wymiennej. Natomiast zwiększenie granulacji anionitu przy stałym natężeniu zraszania powoduje spadek efektywności sorpcji dwusiarczku węgla. Odnotowując w czasie prowadzenia doświadczeń nieliniowy wzrost efektywności sorpcji ze wzrostem natężenia zraszania dla przebadanych anionitów stwierdzono ponadto, że zastosowanie w procesie sorpcji CS_2 różnych granulacji anionitu nie zmienia charakteru krzywych zależności efektywności sorpcji od natężenia zraszania.

Reasumując należy stwierdzić, że przeprowadzone w pracy badania kinetyki sorpcji dwusiarczku węgla na anionitach pod kątem praktycznego zastosowania procesu w technice oczyszczania

gazów odlotowych zakładów produkujących włókna sztuczne metodą wiskozową stanowią istotne uzupełnienie istniejących wiadomości na temat kinetyki procesu sorpcji gazów na anionitach.

7. Wnioski końcowe

Badania literaturowe i własne doświadczenia przeprowadzone w pracy pozwoliły na wyciągnięcie następujących wniosków:

1. Występujące w przemyśle włókien wiskozowych wzrastające zanieczyszczenie atmosfery silnie toksycznymi substancjami gazowymi, siarkowodorem i dwusiarczkiem węgla, stało się w ostatnich latach bardzo uciążliwe dla człowieka i jego naturalnego środowiska, co stwarza konieczność intensyfikacji badań zdążających do likwidacji lub co najmniej zmniejszenia tego zagrożenia. Niezbędną jest tu więc intensyfikacja badań nad opracowaniem skutecznych a jednocześnie tanich metod oczyszczania gazów odlotowych.

2. Istniejące metody unieszkodliwiania siarkowodoru i dwusiarczku węgla z gazów odlotowych nie zawsze mogą być z powodzeniem wykorzystane do oczyszczania gazów odlotowych zakładów produkujących włókna sztuczne metodą wiskozową. Istotnym ograniczeniem zastosowania przemysłowego znanych technologii są niskie stężenia dwusiarczku węgla, obecność siarkowodoru oraz znaczna ilość emitowanych gazów z tego typu zakładów. Potęgujące się zanieczyszczenie atmosfery w okolicach zakładów włókien wiskozowych wymaga więc opracowania nowej technologii oczyszczania gazów odlotowych.

3. Zastosowanie anionitów w badaniach własnych nad oczyszczaniem przemysłowych gazów odlotowych z H_2S i CS_2 pozwoliło w warunkach pracy ciągłej instalacji ćwierćtechnicznej całkowicie usunąć siarkowodór z oczyszczanego gazu. Natomiast uzyskana ok. 50% efektywność sorpcji dwusiarczku węgla, przy prędkości liniowej gazu 0,6 m/s i gęstości zraszania $0,5 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$ jest niezadowalająca z punktu widzenia ochrony środowiska naturalnego człowieka.

4. Przeprowadzone badania kinetyki procesu sorpcji CS_2 na anionitach w skali laboratoryjnej i w skali ćwierćtechnicznej wykazały, że istnieje możliwość zastosowania anionitów jako aktywnych sorbentów w procesie oczyszczania gazów odlotowych z dwusiarczku węgla pod warunkiem otrzymania w niedalekiej przyszłości sorbentów o własnościach zbliżonych do anionitu Dowex 2x8 i granulacji $/2-3/ \cdot 10^{-3} \text{ m}$.

5. Na podstawie badań porównawczych nad sorpcją dwusiarczku węgla na sorbentach stałych stwierdzono, że anionity charakteryzują się lepszymi własnościami sorpcyjnymi w stosunku do dwusiarczku węgla aniżeli sita molekularne czy węgiel aktywny wykazując równocześnie bardzo dużą tolerancję na zmiany stężenia CS_2 w gazie oczyszczanym.

6. Zastosowanie w procesie sorpcji CS_2 na anionitach ciągłej regeneracji warstwy anionitu roztworem wodorotlenku sodowego pozwoliło na zwielokrotnienie jego pojemności sorpcyjnej. Pojemność sorpcyjna anionitu praktycznie pozostaje niezmienna w czasie trwania procesu, przy stałym natężeniu zraszania warstwy anionitu roztworem $NaOH$ i przy stałej prędkości liniowej gazu.

7. Zbadano wpływ podstawowych parametrów procesu, takich jak: stężenie CS_2 w gazie, prędkość liniowa gazu, stężenie i rodzaj roztworu regenerującego anionit, natężenie zraszania, granulacja, wysokość warstwy anionitu i opory przepływu gazu, na kinetykę sorpcji CS_2 na anionitach w warunkach pracy instalacji laboratoryjnej i ówierótechnicznej stwierdzając, że powiększenie skali doświadczeń nie pogarsza podstawowych parametrów procesu sorpcji CS_2 na anionitach. Z otrzymanych zależności można uzyskać niezbędne dane do zaprojektowania przemysłowej instalacji do oczyszczania gazów odlotowych z dwusiarczku węgla.

8. Wyniki badań określające wpływ struktury różnych typów anionitów na proces sorpcji dwusiarczku węgla pozwalają stwierdzić, że wśród przebadanych anionitów najlepsze własności sorpcyjne w stosunku do dwusiarczku węgla wykazują silnie zasadowe anionity makroporowate. Wydaje się, że zastosowanie silnie zasadowych anionitów o odpowiedniej granulacji i po dobraniu optymalnych parametrów pracy instalacji oczyszczającej pozwoli w niedalekiej przyszłości na uzyskanie zadowalających wyników oczyszczania gazów odlotowych zakładów włókien wiskozowych, przy stosunkowo niewysokich kosztach inwestycyjno-eksploatacyjnych.

Literatura

- 1 - Juda J., Budziński K. - Zanieczyszczenia atmosfery, WNT, Warszawa 1961.
- 2 - Głowiak B. i in. - Inżynieria Ochrony Atmosfery, W-w 1973.
- 3 - Cichowski Z. - Przem.Chem. 1973, 52/6/, 411-412.
- 4 - Łazariew N. - Substancje szkodliwe w przemyśle, W-wa 1956.
- 5 - Moeschlin S. - Zatrucia, klinika i leczenie, W-wa 1960.
- 6 - Szott M. i in. - Polski Tygodnik Lekarski 1969, 12, 438-441.
- 7 - Andruszczak K. - Med.Pracy 1966, 17, 555.
- 8 - Lemańczyk M. - Med.Pracy 1961, 12, 391.
- 9 - Vigliani E. - Med.Pracy 1962, 13, 415.
- 10 - Nofer J. i in. - Med.Pracy 1961, 12, 101-118.
- 11 - Oleniacz W., Plamieniak Z. - Pol.Arch.Med.Wewn. 1963, 33, 1179-82.
- 12 - Drozdowska St. - Klinika oczna 1966, 36, 555-9.
- 13 - Baranowska B., Dutkiewicz T. - Annales Acad.Med., Łódź 1966, 8, 169-174.
- 14 - Adelson L., Sunshine I. - Arch.Path. 1966, 81, 375.
- 15 - Lewiński J., Dyksa K. - Technologia jedwabiu wiskozowego. Szczecin 1970.
- 16 - Lipowska A. i in. - Włókna Sztuczne. Zeszyty Inf. IWSS, Łódź 1971, 2.
- 17 - Kaszycki A. - Włókna Sztuczne. Zeszyty Inf. IWSS, Łódź 1971, 3.
- 18 - Churgina R., Pakszwer A. - Chim.Volokna 1962, 2, 25.
- 19 - Kosiński Wł., Małek D. - Ochrona czystości środowiska. III Konf. Naukowo-Techniczna, W-wa 1970, s.181.
- 20 - Łazariew V. i in. - Chim.Volokna 1973, 15/4/, 9-12.

- 21 - Kośmider J. - Ochrona powietrza 1970, 5, 30.
- 22 - Čičerin Ju. i in. - Chim.Volokna 1973, 15/4/, 21-24.
- 23 - Čivilichina M. i in. - Chim.Volokna 1973, 15/4/, 24-26.
- 24 - Romovaček J., Benes M. - Prace Wyższej Szkoły Chem.-Technol.
w Pradze.
- 25 - Błasiak E. i in. - PRL, Pat. nr 55400 /1968/.
- 26 - Marsh J., Newling W. - W.Brytania, Pat. nr 812428 /1962/.
- 27 - Banks R., Newling W. - W.Brytania, Pat. nr 869131 /1963/.
- 28 - Newling W., Tanner M. - W.Brytania, Pat. nr 878493 /1963/.
- 29 - W.Brytania, Pat. nr 1140339 /1969/.
- 30 - Volmari J. - RFN, Pat. nr 1494790 /1971/.
- 31 - Krebs E. - RFN, Pat. nr 1806003 /1970/.
- 32 - Ganz S., Kosenko V., Braginskaja R. - Chim.Technol.Resp.
Mečvedom Nauč.Techn.Sb. 1965, 1, 25-32.
- 33 - Ivanov D., Kostadinov V. - Rocznik Chim.Techn.Inst. Sofia
1964, 11/3/, 53-63.
- 34 - Kohl A., Riesenfeld F. - Oczyszczanie gazu, W-wa 1965.
- 35 - Oloman C. - Pulp a.Paper Mag. of Canada 1969, 5, 69-74.
- 36 - Mayland B. - USA, Pat. nr 3275403 /1966/.
- 37 - Kraus H., Fischer F. - RFN, Pat. nr 1200259 /1969/.
- 38 - Benson H. - RFN, Pat. nr 2043190 /1971/.
- 39 - Plit I., Nikus S. - Trudy Chim.Technol.Inst. 1962, 16/1/,
161-172.
- 40 - Astarita G., Gioia F., Balzano C. - Chem.Eng.Sci. 1965,
20, 1101-1105.
- 41 - Astarita G., Gioia F. - I.E.C.Fund. 1967, 6/3/, 370-375.
- 42 - Ramachandran P. - Chem.Eng.Sci. 1971, 26, 349-355.
- 43 - F-ma Badische Anilin u.Soda - Francja, Pat. nr 1559145
/1969/.

- 44 - Herbert W. - Erdöl u.Kohle 1956, 9/2/, 77-81.
- 45 - Grünwald Fr., Hochgesand G. - Francja, Pat. nr 1550256 /1969/.
- 46 - F-ma Badische Anilin u.Soda - Francja, Pat. nr 1517518 /1968/.
- 47 - Kutscher G. i in. - Oil Gas J. 1967, 20, 116-118.
- 48 - Wackernagel R. - USA, Pat. nr 3590555 /1971/.
- 49 - Ahultz F., Chidester G. - USA, Pat. nr 3579293 /1971/.
- 50 - Kovalskij A., Korobiejnincev O. - ZSRR, Pat. 176031 /1965/.
- 51 - Topse H. - Francja, Pat. nr 1554271 /1969/.
- 52 - Gavrilova A., Al'tsuler V. - Gazov.Protessy, Poluch.Energ. Tekhnol.Gazov Akad.Nauk SSRR, Inst.Gor.Iskop. 1967, 79-85.
- 53 - F-ma OPCIS - Francja, Pat. nr 1555490 /1969/.
- 54 - Taylor D. - Oil Gas J. 1956, 54/79/, 125; /81/, 260; /83/, 133; /84/, 147.
- 55 - Fujita R., Hole H. - USA, Pat. nr 3199946 /1965/.
- 56 - Engelhardt A. - Gas- u.Wasserfach. 1928, 71/13/, 290.
- 57 - Świniarski A., Siedlewski J., Bukowski Cz. - Chem.Stos. 1964 /4/, 2, 231.
- 58 - Pasternak R. - Brennstoff.Chemie 1969, 7, 200-203.
- 59 - Palm J.W. - USA, Pat. nr 3592602 /1971/.
- 60 - Schmidt M. - RFN, Pat. nr 2001284 /1970/.
- 61 - Hamprecht G. i in. - W.Brytania, Pat. nr 993514 /1965/.
- 62 - Zufniček J. i in. - CSR, Pat. nr 135710 /1969/.
- 63 - Pozin M. i in. - Žurnal Prikl.Chim. 1966, 8, 1712-1718.
- 64 - Deschamps A. i in. - USA, Pat. nr 3598529 /1971/.
- 65 - Schulze G. - RFN, Pat. nr 1942995 /1970/.
- 66 - Suzuki S. - RFN, Pat. nr 2041359 /1970/.

- 67 - Kobe J., Akashi J. - RFN, Pat. nr 1904298 /1970/.
- 68 - Baročina B., Goljand S., Zacharina S. - Chim.Volokna 1963,
5, 46-51.
- 69 - Gouvernal H. - Francja, Pat. nr 2047360 /1971/.
- 70 - Koch R., Lewandowski J., Wolski L. - Przem.Chem. 1959,
38, 502-504.
- 71 - Hirst D., Parr A., Pell H. - RFN, Pat. nr 2040162 /1970/.
- 72 - Wyatt H. - USA, Pat. nr 3345802 /1966/.
- 73 - Astachov V. i in. - ZSRR, Pat. nr 241395 /1969/.
- 74 - Serpionova E. - Promyšlennaja adsorpcja gazov i parov.
Moskwa 1969.
- 75 - Luft - 1968, 28/4/, 111.
- 76 - Chemiefasern - 1969, 18/12/, 956.
- 77 - Šimko I.G. i in. - Chim.Volokna 1973, 15/4/, 12-14.
- 78 - Rowson H. - British Chem.Eng. 1963, 8/3/, 180.
- 79 - Smith J. - Kinetyka procesów chemii stosowanej, FWT,
W-wa 1960.
- 80 - Walas S. - Kinetyka reakcji dla inż.chemików, WNT,
W-wa 1963.
- 81 - Kostrikov V. i in. - Chim.Volokna 1970, 1, 37.
- 82 - Storp K. i in. - RFN, Pat. nr 1952346 /1969/.
- 83 - Kostrikov V. i in. - ZSRR, Pat. nr 203629 /1967/.
- 84 - Bratzler K., Storp K. - Dechem.Monograf. 1963, 48, 835.
- 85 - Kostrikov V., Kielcev N., Nivin P. - Chim.Volokna 1968,
/2/, 45-47.
- 86 - Spichal W. - Gas- u.Wasserfach. 1953, 94, 23, 679-684.
- 87 - Reeve L. - J.Inst.Fuel 1958, 31, 319.
- 88 - Tetzner V. - RFN, Pat. nr 1956197 /1971/.
- 89 - Zak S. - Chim.Volokna 1967, 4, 40.

- 90 - Zak S. - Chim.Volokna 1973, 4, 14.
- 91 - Gostomczyk M.A., Kuropka J. - Prace Nauk.Inst.Technol.
Org. i Tw.Sztucznych Pol.Wr., Konferencje 1973,
2/13/, 356-376.
- 92 - Gostomczyk M.A. - Prace Nauk.Inst.Inż. Ochrony Środowiska
Pol.Wr., W-w 1974, 4/22/.
- 93 - Rabek T. - Teoretyczne podstawy syntezy polielektrolitów
i wymienniaczy jonowych, PWN, W-wa 1960.
- 94 - Helfferich F. - Ion Exchange, McGraw Hill Book Co.,
New York, 1962.
- 95 - Millar J. - J.Chem.Soc. 1960, s.1311.
- 96 - Kunin R. i in. - J.Am.Chem.Soc. 1961, 84, 305.
- 97 - Millar J. i in. - J.Chem.Soc. 1963, s.218.
- 98 - Maliński i in. - Chem.Prumysl 1963, 13, 388.
- 99 - Millar J. i in. - J.Chem.Soc. 1965, s.304.
- 100 - Roberts G., Millar J. - Soc.Chem.Ind. 1970, s.42.
- 101 - Trochimczuk W., Kolarz B. - Raport nr 43 Inst.Technol.
Org. i Tw.Sztucznych Pol.Wr. 1973.
- 102 - Cole R., Shulman H. - Ind.Eng.Chem. 1960, 52, 859.
- 103 - Kun K., Kunin R. - J.Polymer Sci. 1967, 16, 1457.
- 104 - Layton L., Youngquist G. - I.E.C., Proc.Des.Develop.
1969, 8/3/, 317-324.
- 105 - Krejcar E. - Chem.Prumysl. 1965, 15/2/, 77-79.
- 106 - Shulman H. i in. - I.E.C., Proc.Des.Develop. 1968, 7/4/,
493-496.
- 107 - Youngquist G., Garg S. - I.E.C., Proc.Des.Develop. 1972,
11/2/, 259-261.
- 108 - Vaidyanathan A., Youngquist G. - I.E.C., Prod.Res.Develop.
1973, 12/4/, 288-293.

- 109 - Vulich A., Zagorskaja M., i in. - Sb. "Jonoobmiennyje materialy i ich primienienije" 1968, 228-231.
- 110 - Vulich A., Zagorskaja M., Alovjajnikov A. - Sb. Nauc. Tr.Gos.Nauc.Issled.Inst. Cvetnych Metali 1970, 31, 120-133.
- 111 - Vulich A., Bogatyrev V., Alovjajnikov A. - Žurnal Vses. Chim.Obsc. 1970, 15/4/, 425.
- 112 - Krejcar E. - CSR, Pat. nr 107940 /1963/.
- 113 - Plutenko V. - Gorodskoje chozjajstvo Moskvy 1963, 11, 37-38.
- 114 - Kalaušin A., Smelova V. - Azerbajdžanskoje neftjanochozjajstvo 1965, 2, 35.
- 115 - Pinajev V., Muromceva L. - Žurn.Prikl.Chim. 1968, 41/9/, 2092.
- 116 - Smart R., Derrick W. - Anesthesiology 1957, 18/2/, 216-222.
- 117 - Japonia, Pat. nr 17820 /1960/.
- 118 - Vulich A., Archipov S. - Žurn.Prikl.Chim. 1968, 41/1/, 216.
- 119 - Archipov S., Vulich A. - Sb. Termodinamika jonnovo obmie-
nia, Izd.Nauka i Technika, Mińsk 1968, 207-211.
- 120 - Teper F. i in. - Aerospace Medicine 1969, 3, 297-300.
- 121 - Weber O. - Engineering 1960, 66, s.1911B.
- 122 - Weber O., Miller I., Gregor H. - AIChE J. 1970, 16/4/, 609-614.
- 123 - Türkölmez S. - Wasser, Luft u.Betrieb 1968, 9, 737.
- 124 - Rizajev N.L. i in. - Sb. Jonoobmiennyje materialy i ich primienienije 1968, s.232-235.
- 125 - Plechotkin V., Kite A., Garlovskaja S. - Žurn.Prikl.Chim. 1969, 7, 1492.

- 126 - Richter A. - NRD, Pat. nr 9657 /1955/.
- 127 - Vulich A., Zagorskaja M., Alovjajnikov A. - ZSRR, Pat. nr 224878 /1968/.
- 128 - Vulich A., Zagorskaja M., Alovjajnikov A. - Zav.Lab. 1969, 6, 658.
- 129 - Vulich A., Zagorskaja M., Ksenzenko V. - DAN ZSRR 1967, 175/5/, 1059.
- 130 - Zagorskaja M. i in. - Sb.Nauc. Tr.Gos.Nauc.Issled.Inst. Cvetnych Metali 1970, 31, 133-142.
- 131 - Baranovskij V., Nikitin M. - Kolloid.Žurnal 1964, 26/2/, 153.
- 132 - Vulich A., Luk'janova G., Bogatyrev V. - ZSRR, Pat. nr 234595 /1969/.
- 133 - Paez D., Quagnini O. - Microchimica Acta 1971, 220-224.
- 134 - Pollio Fr., Kunin R. - I.E.C. Prod.Res.Develop. 1968, 7/1/, 62-65.
- 135 - Pollio Fr., Kun K., Kunin R. - Francja, Pat. nr 1565581 /1969/.
- 136 - Klement R. - Naturwissenschaften 1955, 42, 154.
- 137 - Čaplina L., Dabankov A. - ZSRR, Pat. nr 141856 /1961/.
- 138 - Čaplina L., Dabankov A. - Žurn.Prikl.Chim. 1966, 3, 608.
- 139 - Dolby I., Samuelson O. - Acta Chem.Scandinavica 1966, 20/3/, 892-894.
- 140 - Praca zbiorowa - Preparatyka tworzyw sztucznych, PWT, W-wa, 1961, s.301.
- 141 - Praca zbiorowa - Poradnik fizykochemiczny, WNT, W-wa, 1974, s.461E.
- 142 - Gostomczyk M.A., Głowiak B.J. - PRL, Zgł.Pat. nr 144872 /1970/.

- 143 - Dutkiewicz T. - Chemia toksykologiczna, PZWL, W-wa 1974,
s.605.
- 144 - Zacharek W. - Węgle aktywne, WKC, W-wa 1968.
- 145 - Ościk J. - Adsorpcja, PWN, W-wa 1973.
- 146 - Chachulski J. i in. - Krajowa Konf. Nauk.-Techn. n.t.
"Technika i perspektywy stosowania sorbentów
krzemianowych w przemyśle" - Inowrocław 1971.

Spis rysunków i tabel

- Rys. 4.1. Schemat instalacji usuwania H_2S z gazów w metodzie firmy Gelsenkirchener.
- Rys. 4.2. Schemat instalacji oczyszczania gazów z H_2S w metodzie Maylanda.
- Rys. 4.3. Schemat instalacji oczyszczania gazów w metodzie Rectisol firmy Lurgi.
- Rys. 4.4. Schemat instalacji oczyszczania gazów z H_2S w metodzie firmy Opcis.
- Rys. 4.5. Schemat instalacji usuwania H_2S i SO_2 z gazów w metodzie Schmidta.
- Rys. 4.6. Schemat instalacji usuwania CS_2 z gazów odlotowych w metodzie firmy Courtlands Limited.
- Rys. 4.7. Schemat instalacji odzysku CS_2 parą wodną w metodzie Wyatta.
- Rys. 4.8. Schemat instalacji odzysku CS_2 gazowym siarkowodorem w metodzie Wyatta.
- Rys. 5.1. Izoterma wymiany anionów w układzie $S^{=}/Cl^{-}$ na anionicie SPM-13.
- Rys. 5.2. Izoterma wymiany anionów w układzie $S^{=}/Cl^{-}$ na anionicie SHM-14.
- Rys. 5.3. Izoterma wymiany anionów w układzie $S^{=}/Cl^{-}$ na anionicie SNM-15.
- Rys. 5.4. Zależność racjonalnego współczynnika selektywności $N_{KCl}^{S^{=}}$ od ułamka równoważnikowego anionu $S^{=}$ w fazie anionitu.
- Rys. 5.5. Zależność pojemności sorpcyjnej sorbentów od ciśnienia A-żel kwasu krzemowego, B-węgiel aktywowany, C-sita

molekularne, D-anionit Amberlite IRA-400 w formie Cl^- .
—— 298 K, ----- 373 K.

- Rys. 5.6. Zależność pojemności sorpcyjnej anionitu Amberlyst A-21 od średnicy ziarn i ciśnienia w kolumnie.
- Rys. 5.7. Zależność pojemności sorpcyjnej "nasyconego" anionitu Amberlyst A-21 od ciśnienia w kolumnie.
- Rys. 5.8. Krzywe prędkości procesu sorpcji i desorpcji SO_2 na "nasyconym" anionicie Amberlyst A-21.
- Rys. 5.9. Zależność pojemności sorpcyjnej anionitu Amberlyst A-21 od ciśnienia w kolumnie.
- Rys. 5.10. Zależność pojemności sorpcyjnej anionitu A-21 i IRA-45 od ciśnienia w kolumnie.
- Rys. 5.11. Krzywe prędkości procesu sorpcji SO_2 na anionicie A-21, IRA-400.
- Rys. 5.12. Zależność pojemności sorpcyjnej anionitu Duolite A-6 od ciśnienia w kolumnie.
- Rys. 5.13. Krzywe prędkości procesu sorpcji i desorpcji SO_2 na anionicie Duolite A-6.
- Rys. 5.14. Zależność pojemności sorpcyjnej anionitów od czasu trwania procesu sorpcji SO_2 /zawartość wilgoci w anionicie - 75%.
- Rys. 5.15. Zależność pojemności sorpcyjnej anionitu S8-D od zawartości wilgoci i czasu trwania procesu sorpcji SO_2 .
- Rys. 5.16. Zależność pojemności sorpcyjnej anionitu EDE-10P w formie OH^- od wielokrotności wykorzystania anionitu w procesie sorpcja - regeneracja.
- Rys. 5.17. Zależność efektywności sorpcji CO_2 na anionicie Amberlite IRA-411 i Amberlite XE-123 od czasu trwania procesu.

- Rys.5.18. Zależność efektywności sorpcji CO_2 na anionicie AV-17 w formie $\text{CO}_3^{=}$ od temperatury i czasu trwania procesu.
- Rys.5.19. Zależność pojemności sorpcyjnej anionitu PEI-ECH od temperatury i stężenia CO_2 w gazie /wilgotność - 100%/.
- Rys.5.20. Porównanie krzywych prędkości sorpcji NO_2 na anionitach.
- Rys.5.21. Krzywe prędkości sorpcji i desorpcji NO_2 na anionicie Duolite A-6. Temperatura 308 K, ciśnienie 1066,4 N/m².
- Rys.5.22. Zależność adsorpcji H_2S na anionicie Amberlyst A-27 od stężenia H_2S w strumieniu azotu.
- Rys.5.23. Zależność adsorpcji H_2S na anionicie Amberlyst A-27 od stopnia obsadzenia kolumny.
- Rys.5.24. Desorpcja H_2S azotem w temperaturze 373 K. Natężenie przepływu azotu wynosiło $1,7 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$.
- Rys.5.25. Zależność pojemności sorpcyjnej anionitu Amberlyst XN-1007 od ciśnienia w kolumnie.
- Rys.5.26. Zależności pojemności sorpcyjnej anionitu Amberlyst A-26 od ciśnienia w kolumnie.
- Rys.5.27. Krzywe prędkości sorpcji H_2S na anionicie Amberlyst A-26.
- Rys.5.28. Zależność pozostałości CS_2 w roztworze od czasu trwania procesu sorpcji CS_2 na anionicie Dowex 1x8 w formie ClO_4^- , Cl^- i OH^- .
- Rys. 6.1. Schemat instalacji laboratoryjnej do sorpcji CS_2 .
- Rys. 6.2. Zależność efektywności sorpcji od gęstości zraszania, dla anionitów handlowych, przy stałym stężeniu początkowym gazu $C_0 = 0,35 \text{ g/m}^3$, prędkości gazu $w_0 = 0,2 \text{ m/s}$ i wysokości warstwy anionitu $h_A = 0,03 \text{ m}$.

Rys. 6.3. Zależność efektywności sorpcji od prędkości liniowej gazu dla anionitów handlowych, przy stałym stężeniu początkowym gazu $C_0 = 0,35 \text{ g/m}^3$; natężeniu zraszania $q = 1,3 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ i wysokości warstwy anionitu $h_A = 0,03 \text{ m}$.

Rys. 6.4. Zależność oporów przepływu od prędkości liniowej gazu dla anionitów handlowych, przy stałym natężeniu zraszania $q = 1,3 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ i wysokości warstwy anionitu $h_A = 0,03 \text{ m}$.

Rys. 6.5. Zależność pojemności sorpcyjnej od czasu kontaktu gazu z anionitem dla anionitów handlowych, przy stałym stężeniu początkowym gazu $C_0 = 0,35 \text{ g/m}^3$, natężeniu zraszania $q = 1,3 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ i wysokości warstwy anionitu $h_A = 0,03 \text{ m}$.

Rys. 6.6. Zależność efektywności sorpcji od gęstości zraszania dla anionitów specjalnych, przy stałym stężeniu początkowym gazu $C_0 = 0,35 \text{ g/m}^3$, prędkości liniowej gazu $w_0 = 0,4 \text{ m/s}$ i wysokości warstwy anionitu $h_A = 0,03 \text{ m}$.

Rys. 6.7. Zależność efektywności sorpcji od prędkości liniowej gazu dla anionitów specjalnych, przy stałym stężeniu początkowym gazu $C_0 = 0,35 \text{ g/m}^3$, natężeniu zraszania $q = 1,3 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ i wysokości warstwy anionitu $h_A = 0,03 \text{ m}$.

Rys. 6.8. Zależność oporów przepływu od prędkości liniowej gazu dla anionitów specjalnych, przy stałym natężeniu zraszania $q = 1,3 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ i wysokości warstwy anionitu $h_A = 0,03 \text{ m}$.

- Rys. 6.9. Zależność pojemności sorpcyjnej od czasu kontaktu gazu z anionitem dla anionitów specjalnych, przy stałym stężeniu początkowym gazu $C_0 = 0,35 \text{ g/m}^3$, natężeniu zraszania $q = 1,3 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ i wysokości warstwy anionitu $h_A = 0,03 \text{ m}$.
- Rys. 6.10. Wpływ prędkości liniowej gazu na efektywność sorpcji CS_2 przez $0,015 \text{ m}$ warstwę anionitu Dowex 2x8, przy stałym stężeniu początkowym gazu $C_0 = 0,19 \text{ g/m}^3$, dla różnych natężeń zraszania 5% roztworem NaOH.
- Rys. 6.11. Zależność pojemności sorpcyjnej anionitu Dowex 2x8 od czasu kontaktu gazu, przy stałym stężeniu początkowym gazu $C_0 = 0,19 \text{ g/m}^3$ i wysokości warstwy $h_A = 0,015 \text{ m}$ dla różnych natężeń zraszania 5% roztworem NaOH.
- Rys. 6.12. Wpływ stężenia CS_2 w gazie na efektywność sorpcji przez $0,015 \text{ m}$ warstwę anionitu Dowex 2x8 zraszaną 5% roztworem NaOH.
- Rys. 6.13. Zależność efektywności sorpcji od stężenia CS_2 w gazie dla różnych prędkości liniowych gazu, przy stałym natężeniu zraszania $q = 1,3 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ i wysokości warstwy anionitu Dowex 2x8 $h_A = 0,015 \text{ m}$.
- Rys. 6.14. Wpływ stężenia roztworu zraszającego na efektywność sorpcji CS_2 na anionicie Dowex 2x8 / $0,015 \text{ m}$ /, przy stałym stężeniu początkowym gazu $C_0 = 0,19 \text{ g/m}^3$ i prędkości liniowej gazu $w_0 = 0,2 \text{ m/s}$.
- Rys. 6.15. Zależność efektywności sorpcji CS_2 od natężenia zraszania dla różnych ilości anionitu Dowex 2x8, przy stałym stężeniu początkowym gazu $C_0 = 0,19 \text{ g/m}^3$.
- Rys. 6.16. Zależność oporów przepływu od prędkości liniowej gazu dla różnych natężeń zraszania i różnych wysokości

warstw anionitu Dowex 2x8.

Rys.6.17. Zależność oporów przepływu od natężeń zraszania dla różnych prędkości liniowych gazu i dla różnych wysokości warstw anionitu Dowex 2x8.

Rys.6.18. Zależność oporów przepływu od prędkości liniowej gazu na 0,03 m warstwie anionitu SNM dla różnych natężeń zraszania.

Rys.6.19. Wpływ prędkości liniowej gazu na efektywność sorpcji CS_2 przez 0,03 m warstwę anionitu SNM, przy stałym stężeniu początkowym gazu $C_0 = 0,19 \text{ g/m}^3$, dla różnych natężeń zraszania 5% roztworem NaOH.

Rys.6.20. Zależność pojemności sorpcyjnej anionitu SNM od czasu kontaktu gazu, przy stałym stężeniu początkowym gazu $C_0 = 0,19 \text{ g/m}^3$ i wysokości warstwy $h_A = 0,03 \text{ m}$, dla różnych natężeń zraszania 5% roztworem NaOH.

Rys.6.21. Wpływ stężenia CS_2 w gazie na efektywność sorpcji przez 0,03 m warstwę anionitu SNM zraszaną 5% roztworem NaOH.

Rys.6.22. Zależność efektywności sorpcji od stężenia CS_2 w gazie dla różnych prędkości liniowych gazu, przy stałym natężeniu zraszania 5% roztworem NaOH $q = 1,3 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ i wysokości warstwy anionitu SNM $h_A = 0,03 \text{ m}$.

Rys.6.23. Wpływ stężenia roztworu zraszającego na efektywność sorpcji CS_2 na anionicie SNM /0,03 m/, przy stałym stężeniu początkowym gazu $C_0 = 0,19 \text{ g/m}^3$ i prędkości liniowej gazu $w_0 = 0,4 \text{ m/s}$.

Rys.6.24. Wpływ rodzaju roztworu zraszającego na efektywność sorpcji CS_2 , przy stałym stężeniu początkowym gazu

$C_0 = 0,19 \text{ g/m}^3$, prędkości liniowej gazu $w_0 = 0,4 \text{ m/s}$ i wysokości warstwy anionitu SNM $h_A = 0,03 \text{ m}$.

Rys.6.25. Zależność efektywności sorpcji od natężenia zraszania, dla różnych ilości anionitu SNM, przy stałym stężeniu początkowym gazu $C_0 = 0,19 \text{ g/m}^3$ i prędkości liniowej gazu $w_0 = 0,4 \text{ m/s}$.

Rys.6.26. Zależność efektywności sorpcji od wysokości warstwy anionitu SNM dla różnych prędkości liniowych gazu, przy stałym stężeniu początkowym gazu $C_0 = 0,19 \text{ g/m}^3$ i natężeniu zraszania $q = 1,3 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$.

Rys.6.27. Zależność oporów przepływu od prędkości liniowej gazu, dla różnych wysokości warstw anionitu SNM, przy stałym natężeniu zraszania $q = 1,3 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$.

Rys.6.28. Wpływ prędkości liniowej gazu na efektywność sorpcji CS_2 przez $0,03 \text{ m}$ warstwę anionitu FFD, przy stałym stężeniu początkowym gazu $C_0 = 0,19 \text{ g/m}^3$, dla różnych natężeń zraszania 5% roztworem NaOH.

Rys.6.29. Zależność pojemności sorpcyjnej anionitu FFD od czasu kontaktu gazu przy stałym stężeniu początkowym gazu $C_0 = 0,19 \text{ g/m}^3$, wysokości warstwy anionitu $h_A = 0,03 \text{ m}$ dla różnych natężeń zraszania 5% roztworem NaOH.

Rys.6.30. Zależność efektywności sorpcji od wysokości warstwy anionitu FFD dla różnych prędkości liniowych gazu, przy stałym stężeniu początkowym gazu $C_0 = 0,19 \text{ g/m}^3$ i natężeniu zraszania $q = 1,3 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$.

Rys.6.31. Wpływ stężenia dwusiarczku węgla w gazie na efektywność sorpcji przez $0,03 \text{ m}$ warstwę anionitu FFD zraszaną 5% roztworem NaOH.

- Rys.6.32. Zależność efektywności sorpcji od stężenia CS_2 w gazie dla różnych prędkości liniowych gazu, przy stałym natężeniu zraszania 5% roztworem NaOH $q = 1,3 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ i wysokości warstwy anionitu FFD $h_A = 0,03 \text{ m}$.
- Rys.6.33. Wpływ stężenia roztworu zraszającego na efektywność sorpcji CS_2 na anionicie FFD $/0,03 \text{ m/}$, przy stałym stężeniu początkowym gazu $C_0 = 0,19 \text{ g/m}^3$ i prędkości liniowej gazu $w_0 = 0,4 \text{ m/s}$.
- Rys.6.34. Wpływ rodzaju roztworu zraszającego na efektywność sorpcji CS_2 , przy stałym stężeniu początkowym gazu $C_0 = 0,19 \text{ g/m}^3$, prędkości liniowej gazu $w_0 = 0,4 \text{ m/s}$ i wysokości warstwy anionitu $h_A = 0,03 \text{ m}$.
- Rys.6.35. Zależność efektywności sorpcji od natężenia zraszania dla różnych ilości anionitu FFD, przy stałym stężeniu początkowym gazu $C_0 = 0,19 \text{ g/m}^3$ i prędkości liniowej gazu $w_0 = 0,4 \text{ m/s}$.
- Rys.6.36. Zależność oporów przepływu od prędkości liniowej gazu na $0,03 \text{ m}$ warstwie anionitu FFD dla różnych natężeń zraszania.
- Rys.6.37. Zależność oporów przepływu od prędkości liniowej gazu dla różnych wysokości warstw anionitu FFD, przy stałym natężeniu zraszania $q = 1,3 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$.
- Rys.6.38. Schemat instalacji doświadczalnej do sorpcji CS_2 i H_2S w skali ćwierćtechnicznej.
- Rys.6.39. Zależność oporów przepływu od natężenia zraszania na jednej warstwie anionitu FFD $/0,06 \text{ m/}$, dla różnych prędkości liniowych gazu.

- Rys.6.40. Zależność oporów przepływu od natężenia zraszania na dwóch warstwach anionitu FFD /po 0,03 m każda/, dla różnych prędkości liniowych gazu.
- Rys.6.41. Zależność efektywności sorpcji H_2S i CS_2 na anionicie FFD o wysokości warstwy $h_A = 0,06$ m, przy stałym stężeniu początkowym mieszaniny gazowej $0,35 \text{ g/m}^3 - H_2S$ i $0,19 \text{ g CS}_2/\text{m}^3$ i natężenia zraszania $q = 5,78 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$.
- Rys.6.42. Zależność efektywności sorpcji H_2S i CS_2 na anionicie FFD o dwóch warstwach /każda po 0,03 m/, przy stałym stężeniu początkowym mieszaniny gazowej $0,35 \text{ g H}_2\text{S}/\text{m}^3$ i $0,19 \text{ g CS}_2/\text{m}^3$ i natężenia zraszania $q = 5,78 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$.
- Rys.6.43. Schemat instalacji doświadczalnej do sorpcji CS_2 i H_2S w skali ćwierćtechnicznej.
- Rys.6.44. Zależność efektywności sorpcji CS_2 od czasu kontaktu na dwóch warstwach anionitu FFD /każda po 0,03 m/, dla różnych natężeń zraszania przy stałym stężeniu początkowym CS_2 w gazie, $C_0 = 0,19 \text{ g/m}^3$.
- Rys.6.45. Zależność efektywności sorpcji CS_2 od prędkości liniowej gazu na dwóch warstwach anionitu FFD /każda po 0,03 m/, dla różnych stężeń początkowych CS_2 w gazie i różnych natężeń zraszania 5% roztworem NaOH.
- Rys.6.46. Zależność efektywności sorpcji CS_2 od gęstości zraszania na dwóch warstwach anionitu FFD /po 0,03 m każda/ przy stałym stężeniu początkowym CS_2 w gazie $C_0 = 0,19 \text{ g/m}^3$, dla różnych prędkości liniowych gazu.

- Rys.6.47. Zależność efektywności sorpcji CS_2 od stężenia roztworu NaOH zraszającego dwie warstwy anionitu FFD /każda po 0,03 m/, przy stałym stężeniu CS_2 w gazie, $C_0 = 0,19 \text{ g/m}^3$ i stałej prędkości liniowej gazu $w_0 = 0,6 \text{ m/s}$.
- Rys.6.48. Zależność stężenia względnego C/C_0 od czasu trwania procesu sorpcji na węglu aktywnym Carbosorbid T.
- Rys.6.49. Zależność stężenia względnego C/C_0 od czasu trwania procesu sorpcji na węglu aktywnym Carbosorbid T.
- Rys.6.50. Zależność stężenia względnego C/C_0 od czasu trwania procesu sorpcji na węglu aktywnym Carbosorbid T.
- Rys.6.51. Zależność efektywności sorpcji od czasu trwania procesu sorpcji na węglu aktywnym Carbosorbid T, przy stałym natężeniu przepływu gazu.
- Rys.6.52. Zależność efektywności sorpcji od czasu trwania procesu sorpcji na węglu aktywnym Carbosorbid T, przy stałym natężeniu przepływu gazu.
- Rys.6.53. Zależność stężenia względnego C/C_0 od czasu trwania procesu sorpcji.
- Rys.6.54. Zależność stężenia względnego C/C_0 od czasu trwania procesu sorpcji.
- Rys.6.55. Zależność efektywności sorpcji CS_2 od czasu trwania procesu sorpcji.
- Rys.6.56. Zależność efektywności sorpcji CS_2 od czasu trwania procesu sorpcji.
- Rys.6.57. Zależność efektywności sorpcji CS_2 od czasu trwania procesu sorpcji.

Rys.6.58. Zależność stężenia względnego C/C_0 od czasu trwania procesu sorpcji.

Rys.6.59. Zależność stężenia względnego C/C_0 od czasu trwania procesu sorpcji dla różnych sorbentów.

Rys.6.60. Zależność efektywności sorpcji CS_2 od czasu trwania procesu sorpcji dla różnych sorbentów.

Rys.6.61. Zależność efektywności sorpcji CS_2 od czasu trwania procesu sorpcji, przy stałym stężeniu początkowym CS_2 w gazie $C_0 = 0,19 \text{ g/m}^3$, prędkości liniowej gazu $w_0 = 0,2 \text{ m/s}$ i wysokości warstwy anionitu $h_A = 0,015 \text{ m}$.

Rys.6.62. Zależność efektywności sorpcji CS_2 od czasu trwania procesu sorpcji, przy stałym stężeniu początkowym CS_2 w gazie $C_0 = 0,19 \text{ g/m}^3$, prędkości liniowej gazu $w_0 = 0,2 \text{ m/s}$ i wysokości warstwy anionitu $h_A = 0,03 \text{ m}$.

Rys.6.63. Zależność efektywności sorpcji CS_2 od czasu trwania procesu sorpcji, przy stałym stężeniu początkowym CS_2 w gazie $C_0 = 0,35 \text{ g/m}^3$, prędkości liniowej gazu $w_0 = 0,2 \text{ m/s}$ i wysokości warstwy anionitu $h_A = 0,03 \text{ m}$.

Rys.6.64. Zależność efektywności sorpcji CS_2 od czasu trwania procesu sorpcji, przy stałym stężeniu początkowym CS_2 w gazie $C_0 = 0,35 \text{ g/m}^3$, prędkości liniowej gazu $w_0 = 0,4 \text{ m/s}$ i wysokości warstwy anionitu $h_A = 0,03 \text{ m}$.

Rys.6.65. Zależność efektywności sorpcji CS_2 od natężenia zraszania i rodzaju sorbentu, przy początkowym stężeniu CS_2 w gazie $C_0 = 0,19 \text{ g/m}^3$, prędkości liniowej gazu $w_0 = 0,4 \text{ m/s}$ i wysokości warstwy sorbentu $h = 0,03 \text{ m}$.

Rys.6.66. Wpływ rodzaju roztworu zraszającego na efektywność sorpcji CS_2 na $0,015 \text{ m}$ warstwie anionitu Dowex 2x8 przy stałym stężeniu początkowym CS_2 w gazie $C_0 =$

$= 0,19 \text{ g/m}^3$ i prędkości liniowej gazu $w_0 = 0,2 \text{ m/s}$.

Rys.6.67. Zależność pojemności sorpcyjnej od czasu kontaktu dla różnych anionitów, przy stałym stężeniu początkowym CS_2 w gazie $C_0 = 0,19 \text{ g/m}^3$, natężeniu zraszania $q = 1,3 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ i ilości anionitu $m_A = 10\text{g}$.

Rys.6.68. Zależność efektywności sorpcji od natężenia zraszania dla różnych anionitów, przy stałym stężeniu początkowym CS_2 w gazie $C_0 = 0,19 \text{ g/m}^3$, prędkości liniowej gazu $w_0 = 0,2 \text{ m/s}$ i ilości anionitu $m_A = 10\text{g}$.

Rys.6.69. Zależność efektywności sorpcji od zdolności wymiennej anionitu dla różnych natężeń zraszania, przy stałym stężeniu początkowym CS_2 w gazie $C_0 = 0,19 \text{ g/m}^3$, prędkości liniowej gazu $w_0 = 0,4 \text{ m/s}$ i wysokości warstwy anionitu $h_A = 0,03 \text{ m}$.

Rys.6.70. Zależność efektywności sorpcji od granulacji anionitów dla różnych natężeń zraszania, przy stałym stężeniu początkowym CS_2 w gazie $C_0 = 0,19 \text{ g/m}^3$, prędkości liniowej gazu $w_0 = 0,2 \text{ m/s}$ i ilości anionitu $m_A = 10\text{g}$.

Tab.5.1. Sorpcja H_2S na anionitach Amberlyst XN-1007 i Amberlyst A-27.