

WYDZIAŁ CHEMICZNY POLITECHNIKI WARSZAWSKIEJ

ZAKŁAD TECHNOLOGII NIEORGANICZNEJ I CERAMIKI

Laboratorium „PODSTAWY TECHNOLOGII CHEMICZNEJ”

Instrukcja do ćwiczenia pt.

OCZYSZCZANIE POWIETRZA Z LOTNYCH ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH

Prowadzący: dr inż. Bogdan Ulejczyk

## WSTĘP

Do głównych metod zmniejszania emisji toksycznych związków stosowanych obecnie w skali przemysłowej należą: spalanie bezpośrednie, spalanie katalityczne, kondensacja, adsorpcja na węglu aktywnym, metody absorpcyjne oraz metody biologiczne. Wymienione powyżej metody nie gwarantują jednak całkowitego rozkładu tych substancji, a także wymagają dużych nakładów finansowych związanych z budową urządzeń i prowadzeniem procesu. Główne problemy, które występują w stosowanych metodach to duże przepływy masowe (metody biologiczne), niskie stężenia związków toksycznych w gazach i wysoka temperatura procesu (metody spaleniowe). Atrakcyjną metodą ze względu na możliwość uzyskiwania wysokiego stopnia przemiany toksycznych związków jest katalityczne spalanie na warstwie katalizatora. Zaletą tej metody jest możliwość stosowania niskich stężeń substancji rozkładanej i niska temperatura procesu, co jest bardzo ważne z uwagi na możliwość powstawania innych również toksycznych produktów rozkładu. Niestety nakłady związane z produkcją i eksploatacją katalizatora jak i jego czułość na tzw. trucizny zawarte w oczyszczanym gazie powoduje, że poszukuje się innych metod.

W ostatnich latach pojawiło się wiele prac, w których wykorzystuje się zjawiska elektroplazmowe do zmniejszania emisji toksycznych związków chemicznych. Stosowanie tego typu metod ma w wielu przypadkach uzasadnienie ekonomiczne, mimo znacznych kosztów energii elektrycznej użytej do wytwarzania plazmy. Obecnie prowadzone są badania nad zastosowaniem wiązki elektronów, wyładowania jarzeniowego, koronowego, ślizgowego, cichego, mikrofalowego oraz wyładowania powierzchniowego do rozkładu zanieczyszczeń gazowych.

### PLAZMA [1,2]

Plazmę (czwarty stan skupienia materii) można zdefiniować jako przewodzący gaz, który zawiera tyle dodatnio i ujemnie naładowanych cząstek, że decydują one o jego właściwościach, jednak wypadkowy ładunek jest równy zero. Każda substancja w odpowiednio wysokiej temperaturze może przejść w stan plazmy w wyniku jonizacji.

Wyróżnić można plazmę równowagową i nierównowagową. Plazma równowagowa, to taka, która znajduje się w stanie równowagi termodynamicznej, określenie to jest stosowane również do układów, które warunek równowagi spełniają w przybliżeniu. Plazma, która nie spełnia warunku równowagi, jest to tzw. plazma nierównowagowa. Jej istotną cechą jest to, że średnia energia poszczególnych rodzajów cząstek nie jest jednakowa. W takim układzie średnia energia elektronów może być wielokrotnie większa od średniej energii pozostałych składników. W plazmie nierównowagowej możliwe jest prowadzenie reakcji chemicznych,

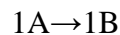
których praktycznie nie można było by prowadzić w innych warunkach.

Hipotetyczny mechanizm zjawisk zachodzących w plazmie nierównowagowej można w ogólnej formie przedstawić następująco. W środowisku plazmy występują nośniki energii - elektrony o energii kilku elektronowoltów, które powodują powstawanie cząstek aktywnych: atomów, rodników, wzbudzonych molekuł, będących produktami przejściowymi wielu możliwych reakcji.

## PODSTAWOWE POJĘCIA STOSOWANE DO OPISU PROCESÓW CHEMICZNYCH

### *Stopień przemiany [2]*

Stopień przemiany określa, jaka część początkowej ilości substratu przereagowała w czasie trwania reakcji. Rozpatrzmy proces, w którym zachodzi tylko jedna reakcja:



Zakładamy, że reakcja zachodzi w reaktorze zamkniętym, tzn. nie wprowadzamy, ani nie odprowadzamy żadnych składników w czasie jej trwania. Reaktor taki działa w trybie okresowym. W takim reaktorze stopień przemiany  $X_{A \rightarrow B}$  substratu A w produkt B można określić następująco:

$$x_{A \rightarrow B} = \frac{n_0[A] - n[A]}{n_0[A]}$$

lub

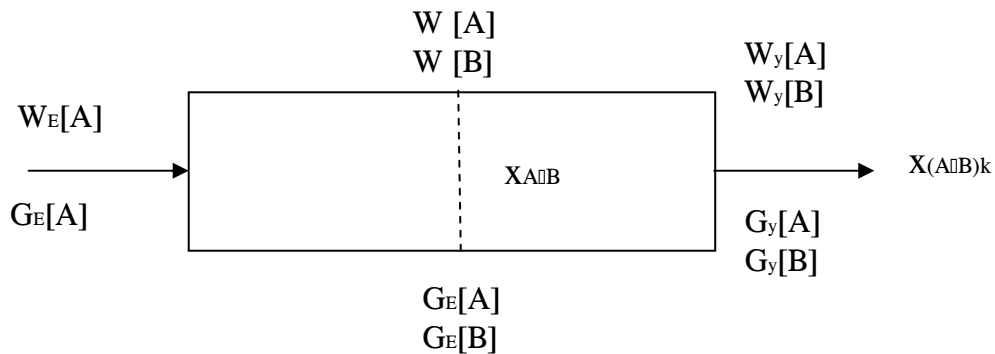
$$x_{A \rightarrow B} = \frac{m_0[A] - m[A]}{m_0[A]}$$

gdzie:  $n_0[A]$ ,  $m_0[A]$  – początkująca liczba moli lub początkowa masa substratu A,

$n[A]$ ,  $m[A]$  – liczba moli lub masa nieprzereagowanego substratu A pozostającego w układzie.

Niezależnie od zastosowanych jednostek (mole, kilogramy lub inne) otrzymuje się taką samą wartość stopnia przemiany, który jest liczbą niemianowaną.

Rozpatrzmy też przypadek, kiedy wspomniana reakcja  $1A \rightarrow 1B$  zachodzi w reaktorze przepływowym, do którego w sposób ciągły doprowadza się strumień substratu A i odprowadza strumień zawierający produkt B. Patrz poniższy rysunek:



gdzie,  $W_E[A]$ ,  $G_E[A]$  – strumień substratu na wlocie do reaktora (wyrażony odpowiednio w mol/s lub w kg/s),

$W[A]$ ,  $B[A]$ ,  $W[B]$ ,  $G[B]$  – strumień substratu A i produktu B w dowolnym miejscu wewnątrz reaktora,

$W_Y[A]$ ,  $G_Y[A]$ ,  $W_Y[B]$ ,  $G_Y[B]$  – strumień substratu A i produktu B odprowadzanego z reaktora,  $x_{A \rightarrow B}$  – stopień przemiany,  $x_{k A \rightarrow B}$  końcowy stopień przemiany.

W miarę jak strumień reagentów przemieszcza się wzdłuż reaktora, stopień przemiany wzrasta, a jego wartość w dowolnie obranym miejscu reaktora można przedstawić jako:

$$x_{A \rightarrow B} = \frac{W_E[A] - W[A]}{W_E[A]}$$

$$x_{A \rightarrow B} = \frac{G_E[A] - G[A]}{G_E[A]}$$

Końcowy stopień przemiany wyraża się jako

$$x_{(A \rightarrow B)k} = \frac{W_E[A] - W_Y[A]}{W_E[A]}$$

$$x_{(A \rightarrow B)k} = \frac{G_E[A] - G_Y[A]}{G_E[A]}$$

Jeśli równanie ma postać  $A + B \rightarrow C$  to definiuje się stopień przemiany dla każdego z obu substratów  $x_{(A \rightarrow C)}$  oraz  $x_{(B \rightarrow C)}$ , przy czym na ogół  $x_{(A \rightarrow C)} \neq x_{(B \rightarrow C)}$ , z wyjątkiem przypadku, gdy stosunek ilości substratów A i B jest stechiometryczny.

Jeśli substrat może ulegać kilku równoczesnym, ale niezależnym od siebie reakcjom chemicznym:



to definiuje się stopień przemiany dla każdej reakcji i  $x_{(A \rightarrow B)} \neq x_{(A \rightarrow C)}$ . Postęp poszczególnych reakcji wynika z ich kinetyki, a więc ich udział w procesie może być różny, zależnie od warunków procesu.

Jeśli równanie ma postać  $x_A + y_B \rightarrow z_C$  to zdefiniować stopnie przemiany A w C oraz B w C. Dla ogólnego wzoru na stopień przemiany współczynniki stechiometryczne równania reakcji nie mają znaczenia. Jeżeli chcemy wykorzystać przy obliczaniu stopnia przemiany strumień produktu reakcji to należy uwzględniając współczynniki stechiometryczne reakcji.

$$x_{A \rightarrow C} = \frac{W_E[A] - W_Y[A]}{W_E[A]} = x_{A \rightarrow C} = \frac{x \cdot W_Y[C]}{z \cdot W_E[A]}$$

$$x_{B \rightarrow C} = \frac{W_E[B] - W_Y[B]}{W_E[B]} = x_{B \rightarrow C} = \frac{y \cdot W_Y[C]}{z \cdot W_E[B]}$$

### *Szybkość reakcji [2]*

Podstawową wielkością, opisującą dynamikę procesu chemicznego jest szybkość zachodzących reakcji. Szybkość reakcji określa się jako ilość przetworzonego substratu lub ilość wytworzonego produktu, w ciągu jednostki czasu i w jednostce objętości układu. Jeśli  $\delta n_R$  oznacza liczbę moli substratu, który przereagował w czasie  $\delta t$  (lub liczbę moli produktu powstałego w tym czasie),  $v_r$  jest czynną objętością reaktora [ $m^3$ ], to szybkość reakcji można wyrazić jako

$$r = \pm \frac{1}{v_r} \frac{\delta n_r}{\delta t} \left[ \frac{mol}{m^3 s} \right]$$

Gdy proces biegnie w układzie przepływowym i znajduje się on w stanie stacjonarnym (wszystkie parametry są niezmiennie w czasie). Jeżeli w układzie zachodzi reakcja, to ubytek substratów jest uzupełniany przez strumień E (substratów) wchodzący do reaktora, a wytworzone produkty i nieprzereagowane substraty są odprowadzane w strumieniu Y wychodzącym z reaktora. W takim wypadku ilość substratów w reaktorze nie zmienia się w czasie, czyli  $dn[A]/dt = 0$ . Wynika z tego, że dla układu przepływowego o

zupelnym wymieszaniu reagentów w warunkach stanu stacjonarnego średnią szybkość reakcji można obliczyć następującym wzorem

$$r = \frac{W_E[A] - W_y[A]}{\nu_r} = r = \frac{W_E[A] \cdot x_A}{\nu_r}$$

### *Średnia moc wyładowania*

Zależności  $U = f(t)$  oraz  $I = f(t)$  zarejestrować można oscyloskopem. Znajomość tych zależności pozwala na obliczenie energii pojedynczego impulsu

$$E_{im} = \int_0^t U(t) \cdot I(t) dt$$

$E_{im}$  – Energia pojedynczego impulsu, mJ

$U(t)$  – Napięcie pojedynczego impulsu, V

$I(t)$  – Natężenie pojedynczego impulsu, mA

$t$  – Czas trwania impulsu, s

Częstotliwość powtarzania impulsów można określić przy użyciu oscyloskopu. Znając częstotliwość i energię pojedynczego impulsu można obliczyć średnią moc wyładowania

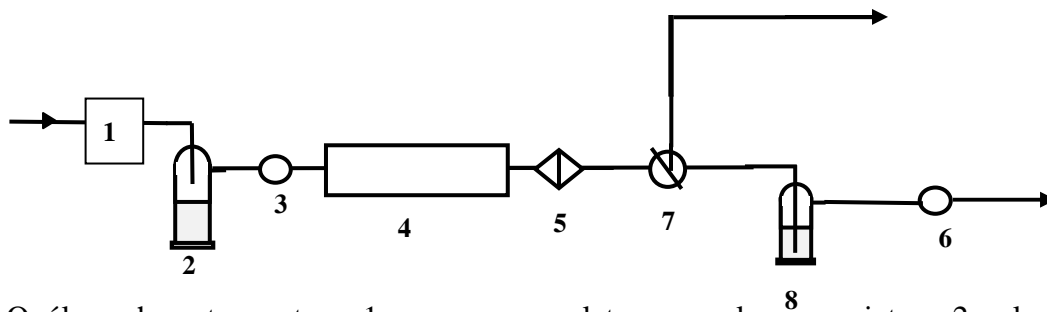
$$P = E_{im} \cdot f$$

$P$  – Moc wyładowania, W

$f$  – Częstotliwość impulsu, Hz

## APARATURA

Schemat aparatury i układu elektrycznego do prowadzenia badań rozkładu lotnych związków organicznych w plazmie nierównowagowej przedstawiono na rysunku 1



Rys. 1. Ogólny schemat aparatury: 1 – masowe regulatory przepływu powietrza; 2 – płuczka z rozkładanym związkiem; 3, 6 – pobór gazów do analizy; 4 – reaktor; 5 – filtr; 7 – zawór trójdrożny; 8 – płuczka

Proces prowadzi się pod ciśnieniem atmosferycznym. Zanieczyszczone powietrze wprowadzane jest do reaktora. Do reaktora doprowadzane jest napięcie z zasilacza elektrycznego. Przebiegi impulsów są rejestrowane oscyloskopem. Moc impulsu wyładowania oblicza się jako całka z iloczynu napięcia i natężenia prądu w impulsie. Średnią moc wyładowania oblicza się jako iloczyn częstości powtarzania impulsów i mocy impulsu.

Zawartość rozkładanego związku w gazach doprowadzanych do reaktora i w gazach po reakcji oznacza się chromatografem z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (FID). Na podstawie tych oznaczeń oblicza się strumień substratu na wejściu i na wyjściu z reaktora. Następnie oblicza się całkowity stopień przemiany.

Produkty rozkładu zależą od rodzaju zanieczyszczenia. Węglowodory rozkładać się będą do CO, CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O. Związki chloroorganiczne rozkładać się będą do CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, Cl<sub>2</sub> i HCl. Stężenia produktów reakcji często nie można określić chromatografem z FID, wówczas stosuje się inne metody określenia stężenia tych produktów.

Na przykład, stężenia CO i CO<sub>2</sub> określone są chromatografem z TCD lub spektroskopem FTIR. Zawartość Cl<sub>2</sub> i HCl wyznacza się metodą jodometryczną i alkacymetryczną. Na podstawie tych oznaczeń oblicza się stopień przemiany do poszczególnych produktów.

## SZCZEGÓŁOWY CEL ĆWICZENIA

Badania prowadzone w ramach ćwiczenia są elementem prac badawczych prowadzonych w Zakładzie Technologii Nieorganicznej i Ceramiki nad opracowaniem technologii rozkładu lotnych związków organicznych. Celem ćwiczenia jest wyznaczenie:

- a) całkowitego stopnia przemiany w funkcji mocy,
- b) stopni przemiany do wybranych produktów,
- c) Wyznaczenie szybkości reakcji.

## SPOSÓB OPRACOWANIA I ANALIZA WYNIKÓW

1. Na podstawie zarejestrowanych charakterystyk prądowo-napięciowych obliczyć średnia moc wyładowania.
2. Na podstawie uzyskanych wyników analizy chromatograficznej obliczyć całkowity stopień przemiany rozkładanego związku.
3. Obliczyć stopnie przemiany rozkładanego związku do poszczególnych produktów reakcji.
4. Wykonać wykres zależności stopni przemiany od średniej mocy wyładowania oraz określić zużycie energii.
5. Wyznaczyć zależność szybkość reakcji rozkładu od średniej mocy wyładowania i wykonać wykres.

## OMÓWIENIE ZASAD BHP I PRZECIWPOŻAROWYCH

1. Wszystkie czynności związane z montażem aparatury należy prowadzić po wyłączeniu napięcia zasilającego i przepływu gazu.
2. Szczególną ostrożność zachować pobierając gazy do analizy.
3. Wszelkie usterki pracy reaktora i układu elektrycznego zgłosić prowadzącemu.
4. Badania należy prowadzić pod sprawnym wyciągiem.
5. W razie niebezpieczeństwa natychmiast wyłączyć zasilanie układu elektrycznego.

## LITERATURA

- [1] Z. Celiński, Plazma, PWN, Warszawa 1980
- [2] K. Schmidt-Szałowski, J. Sentek, Jraabe, E. Bobryk Podstawy technologii chemicznej, OWPW, Warszawa 2004