

UNIVERZITET U NOVOM SADU
TEHNOLOŠKI FAKULTET

DOPRINOS ODSUMPORAVANJU OTPADNIH GASOVA
CITRATNIM POSTUPKOM

doktorska disertacija

mr JELENA CVEJANOV

Novi Sad, 2001. godina

Sa velikim zadovoljstvom želim da izrazim zahvalnost svom mentoru dr Biljani Škrbić, redovnom profesoru Tehnološkog fakulteta u Novom Sadu na postavci problema, rukovodjenju, sugestijama, strpljenju i svesrdnoj pomoći u radu na ovoj doktorskoj disertaciji.

Takodje se zahvaljujem i Nataši Đurišić-Mladenović, dipl. inž., na korisnim sugestijama i predlozima.

UNIVERZITET U NOVOM SADU
TEHNOLOŠKI FAKULTET

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

Redni broj :
RBR
Identifikacioni broj :
IBR
Tip dokumentacije : Monografska publikacija
TD
Tip zapisa : Tekstualni štampani materijal
TZ
Vrsta rada : Doktorska disertacija
VR
Autor : Jelena Dj. Cvejariov
AU
Mentor/Komentor : Prof. dr Biljana D. Škrbić
MN
Naslov rada : Doprinosa osdumporavanju
NR otpadnih gasova citratnim
postupkom
Jezik publikacije : Srpski (latinica)
JP
Jezik izvoda : Srpski/Engleski
JI
Zemlja publikovanja : Jugoslavija
ZP
Uže geografsko područje : Vojvodina
UGP
Godina : 2001.
GO
Izdavač : Autorski reprint
IZ
Mesto i adresa : 21000 Novi Sad, YU,
MA Bulevar cara Lazara 1
Fizički opis rada :
(broj poglavlja/strana/lit.citata/slika/grafikona/tabela)
FO 4/116/175/29/0/22
Naučna oblast : Hemijsko-tehnološke nauke
NO
Naučna disciplina: Hemijsko inženjerstvo
ND
Predmet odrednice/ključne reči : Odsumoravanje gasova,
PO kolona sa punjenjem,
citratni pufer
UDK 66.074.37:669.2/.8:697.32

Čuva se :
ČU

U biblioteci Tehnološkog
fakulteta u Novom Sadu, YU,
Bulevar cara Lazara 1

Važna napomena :

VN

Izvod :

IZ

Sumporni oksidi najčešće prisutni polutanti u atmosferi direktno utiču na zdravlje ljudi i stvaranje kiselih kiša ugrožavajući ekosistem. Razvijen je veliki broj postupaka odsumporavanja otpadnih gasova, dok je u najširoj upotrebi mokri neregenerativni postupak apsorpcije koji koristi jeftine hemikalije, kreč ili krečnjak. Zbog toga se posebna pažnja posvećuje i ispitivanju regenerativnih postupaka kod kojih se apsorpciono sredstvo delimično ili u potpunosti regeneriše, a pri čemu su gubici apsorpcionog fluida zanemarljivi. Postupak sa limunskom kiselinom upravo ispunjava poslednji zahtev. Ostale prednosti ovog postupka su fleksibilnost, bez prisustva komplikovanih procesnih postupaka, mali oksidacioni gubici sumpor dioksida i netoksičnost reagensa.

Pri projektovanju kolone za odsumporavanje otpadnih gasova neophodno je poznavanje ravnotežnih podataka para-tečnost, hidrodinamičkih parametara (pad pritiska i količina zadržane tečnosti) i prenosa mase kao jednog od direktnih pokazatelja brzine apsorpcije ili ukupne brzine reakcije.

Izveden je matematički model ravnoteže za predviđanje ravnotežnog parcijalnog pritiska sumpor dioksida iznad vodenog rastvora natrijum citrata za ceo opseg pH vrednosti pufera i temperature na osnovu eksperimentalnih vrednosti. Zaustavnom metodom je određena količina zadržane tečnosti u koloni. Analizirane su jednačine date u literaturi za predviđanje pada pritiska i zapreminskih koeficijenata prenosa mase i odabrane one koje se mogu primeniti na odabrani sistem sumpor dioksid/citratni pufer.

Na osnovu eksperimentalnih podataka para-tečnost, hidrodinamičkih parametara i odabranih jednačina za prenos mase, izvršen je proračun visine apsorpcione kolone sa Raschigovim prstenovima za izdvajanje sumpor dioksida iz otpadnog gasa i pokazano je da pad pritiska za eksperimentalno primenjene protoke gasa i tečnosti odgovara literaturno predloženom opsegu.

Datum prihvatanja teme od strane N N veća Univerziteta :

DP 09.04.1996.

Datum odbrane :

DO 15.03.2002.

Članovi komisije :

(Naučni stepen/ime i prezime/zvanje/fakultet)

KO

Predsednik :

Prof. dr Slobodanka Joksimović-Tjapkin, red.prof.
Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

Član, mentor :

Prof. dr Biljana Škrbić, red.prof.
Tehnološki fakultet, Novi Sad

Član :

Dr Zlatica Predojević, docent
Tehnološki fakultet, Novi Sad

UNIVERSITY OF NOVI SAD
FACULTY OF TECHNOLOGY

KEY WORDS DOCUMENTATION

Accession number :
ANO

Identification number :
INO

Document type : Monographic publication
DT

Type of record : Textual material, printed
TR

Content code : Ph.D. thesis
CC

Author : Jelena Dj. Cvejanov
AU

Menthor/co-Menthor : Prof. dr Biljana D. Škrbić
MN

Title : A contribution to desulphurization of
waste gases by citrate solution
TI

Language of text : Serbian
LT

Language of abstract : Serbian/English
LS

Country of publication : Yugoslavia
CP

Locality of publication : Vojvodina
LP

Publication year : 2001.
PY

Publisher : Author reprint
PB

Publication place : 21000 Novi Sad, YU,
Bulevar cara Lazara 1
PL

Physsical description :
(chapter/pages/literature/tables/pictures/graphs/additional list)
PD 4/116/175/22/29/0/0

Scientific fields : Chemical-technology science
SF

Scientific discipline : Chemical engineering
SD

Subject/Key Words : Desulphurisation, waste gases,
citrate solution, packed column
CX 66.074.37:669.2/.8:697.32
UC

Holding data :
HD

Library of Faculty of Technology,
Novi Sad, YU, Bulevar cara
Lazara 1

Note :
N

Abstract :
AB :

Control of sulfur dioxide emission has a relatively long history, especially in major industrial countries due to its common occurrence and harmful effects. A number of dry and wet process comprising regenerable and throw-away process were investigated, but the wet throw-away process became the most widely accepted. The use of the flue gas desulfurization process with sodium citrate solution is recommended, as it is found that sodium citrate meets the specific needs of reversible sulphur dioxide absorption to buffer range as well as its capacity, chemical and physical stability.

Packed columns are widely used in the chemical industry for gas/liquid mass and heat transfer operations and they have found special use in small fractionating towers. Their use has also been found to be advantageous where corrosion control is essential. Fundamental steps necessary for design of absorption column for sulfur dioxide removal are:

- determination of vapor-liquid equilibrium data for the citrate buffer,
- determination of hydrodynamic parameters, i.e. holdup and pressure drop,
- determination gas-liquid mass transfer coefficients.

On the basis of the experimentally determined vapour pressures data, a model of the gas-equilibria was formulated. Holdups were measured for air/sodium citrate solution using the draining method. Also, literature-proposed equations for determination of pressure drop, volumetric liquid-phase and gas-phase mass transfer coefficient in packed column were presented and chosen those that could be applied to flue gas/citrate buffer system. Therefore, on the basis of obtained results the proposition for the design of packed column is presented.

Accepted by the Scientific Board on :

April 09, 1996.

ASB

Defend on :

DE

Thesis Defend Board :

(Degree/name/surname/title/faculty)

DB

President :

Dr. Slobodanka Joksimović-Tjapkin, professor
Faculty of Technology and Metallurgy, Beograd

Member, mentor :

Dr. Biljana Škrbić, professor
Faculty of Technology, Novi Sad

Member :

Dr. Zlatica Predojević, assistant professor
Faculty of Technology, Novi Sad

SADRŽAJ

UVOD

1. OKSIDI SUMPORA I POSTUPCI NJIHOVOG UKLANJANJA	3
1.1. Oksidi sumpora	3
1.2. Termodinamika i kinetika nastajanja sumpornih oksida u procesima sagorevanja	7
1.3. Metode kontrole emisije	10
1.4. Postupci za uklanjanje sumpor dioksida iz otpadnih gasova	15
1.4.1. Procesi sa zemno alkalnim metalima	16
1.4.1.1. Kreč/krečnjački postupak	16
1.4.1.2. Proces sa magnezijum oksidom	23
1.4.2. Procesi sa alkalnim metalima	25
1.4.2.1. Proces sa natrijum hidroksidom	25
1.4.2.2. Duploalkalni proces	25
1.4.2.3. Sulfit-bisulfitni proces (Wellman-Lordov postupak)	27
1.4.2.4. Citratni postupak	28
1.4.3. Procesi sa jedinjenjima amonijaka	29
1.4.3.1. Neregenerativni postupak sa amonijakom	29
1.4.3.2. Regenerativni postupak sa amonijakom	30
1.4.3.3. Postupci izdvajanja kiselih gasova na bazi električnog snopa i električnog pražnjenja	30
1.4.4. Proces sa vodenim rastvorom aluminijum sulfata	32
1.4.5. Proces sa razblaženom kiselinom	33
1.4.6. Izdvajanje sumpor dioksida postupkom sa aromatičnim aminima	34
1.4.7. Apsorpcija pomoću rastopljenih soli	35
1.4.8. Apsorber (sušnica) sa raspršivanjem	36
1.4.9. Suva apsorpcija sa reakcijom	38
1.4.10. Adsorpcija na aktivnom uglju	41
1.4.11. Katalitička oksidacija	43
1.4.12. Poredjenje postupaka za prečišćavanje gasova	44
2. APSORPCIJA	46
2.1. Ravnotežni podaci	47
2.2. Količina zadržane tečnosti	50
2.2.1. Zaustavna metoda	51
2.2.2. Metoda stepenastog poremećaja	52
2.2.3. Metoda impulsnog poremećaja	53
2.2.4. Jednačine za predviđanje holdupa	55
2.3. Pad pritiska u koloni sa punjenjem	59
2.4. Medjufazni prenos mase	63
2.4.1. Prenos mase odredjen otporom u tečnoj fazi	66

2.4.2. Prenos mase određen otporom u gasnoj fazi	72
2.5. Visina kolone sa punjenjem	81
3. EKSPERIMENTALNI DEO I DISKUSIJA REZULTATA	83
3.1. Ravnotežni podaci	83
3.2. Hidrodinamički parametri	93
3.3. Medjufazni prenos mase	100
3.4. Proračun dimenzija kolone	100
4. ZAKLJUČAK	105
SPISAK OZNAKA	108
LITERATURA	111

UVOD

Zagadjenje vazduha se definiše kao prisustvo jedne ili više nepoželjnih čvrstih, tečnih ili gasovitih materija u određenoj količini, određenih osobina i u određenom vremenskom periodu, koje predstavlja opasnost za čoveka, biljni i životinjski svet ili koje na bilo koji način onemogućavaju komforan život i uživanje u čovekovojoj okolini. Proučavanje zagadjenja vazduha ima za cilj kontrolu i smanjenje koncentracije štetnih supstanci u vazduhu. Potrebno je postići takvu kontrolu izvora zagadjenja da se koncentracije zagadjujućih materija u okolnom vazduhu smanje i budu niže od onih koje su definisane pravilnicima o graničnim vrednostima emisije.

Padavine imaju uticaja na smanjenje stepena zagadjenosti vazduha i omogućavaju uklanjanje već prisutnih zagadjujućih materija i prečišćavanje atmosfere, ali to dovodi do zagadjenja voda i zemljišta. S toga, potrebno je smanjiti koncentraciju zagadjujućih materija u vazduhu, odnosno primeniti takve postupke za smanjenje emisije koji neće dovesti do povećanja zagadjenosti drugih delova životne sredine.

Sumpor dioksid je prisutan u zagadjenom vazduhu. Nastaje pri sagorevanju fosilnih goriva, pri preradi mineralnih ruda sa većim sadržajem sumpornih jedinjenja, proizvodnji stakla, celuloze i papira, sumporne kiseline. U ovom radu dat je pregled postupaka za smanjenje emisije sumpor dioksida iz stacionarnih izvora u atmosferu. Analizom prikazanih postupaka proizilazi da je potrebno primeniti regenerativne postupke, pri čemu prednost imaju oni u kojima se kao krajnji proizvod dobija upotrebljivo jedinjenje. Zbog toga je izabran postupak sa limunskom kiselinom za odsumporavanje otpadnih gasova, jer ispunjava postavljene zahteve.

U ovom radu ispitivanja su bila usmerena na određivanje:

- ravnotežnih podataka sumpor dioksid/citratni pufer, na različitim temperaturama i odabranim pH vrednostima za modelni sistem otpadnog gasa sa različitim sadržajem sumpor dioksida u azotu; izvodjenje matematičkog modela ravnoteže za predviđanje ravnotežnog parcijalnog pritiska sumpor dioksida iznad vodenog rastvora natrijum citrata za ceo ispitivani opseg pH vrednosti pritiska i temperature.
- količine zadržane tečnosti u koloni za sistem citratni pufer/vazduh zaustavnom metodom, i to dinamički i statički zadržane količine tečnosti; poredjenje eksperimentalnih podataka za dinamički zadržanu količinu tečnosti i izračunatih na osnovu literaturno predloženih jednačina.
- pada pritiska kroz kolonu sa punjenjem; analizu jednačina za predskazivanje pada pritiska preko ukupno zadržane količine tečnosti i njihovo poredjenje sa eksperimentalnim vrednostima.



- brzine prenosa mase iz jedne faze u drugu; analizirane su jednačine date u literaturi za predviđanje zapreminskog koeficijenta prenosa mase u gasnoj i tečnoj fazi i odabrane one koje se mogu primeniti na dati sistem.
- teorijskih podova apsorbera pri zadatoj efikasnosti.

Poznavanje ravnotežnih podataka para-tečnost, hidrodinamičkih parametara (pad pritiska i količina zadržane tečnosti) i prenosa mase kao jednog od direktnih pokazatelja brzine apsorpcije, neophodno je za pravilno i uspešno projektovanje uređaja za apsorpciju sumpor dioksida iz otpadnih gasova.



1. OKSIDI SUMPORA I POSTUPCI NJIHOVOG UKLANJANJA

1.1 Oksidi sumpora

Pod atmosferom se podrazumeva tanki sloj vazduha koji okružuje planetu Zemlju. Atmosfera poseduje ogromni kapacitet, tako da može u sebe da primi sve gasovite i čestične polutante, zbog svoje dinamične prirode. Prisutne zagadjujuće materije se razblažuju usled difuzije i mešanja u procesima koji su uslovljeni temperaturnim profilom i vetrom. Medjutim, u izvesnim vremenskim situacijama taj kapacitet je sužen, i ako te situacije duže traju, zagadjujuće materije se nagomilavaju u jednom odredjenom prostoru, što može dovesti do tragičnih posledica. Pošto stalno raste koncentracija zagadjujućih materija, usled njihove emisije iz raznovrsnih izvora (stacionarnih i mobilnih) dolazi do menjanja prirodnog sastava vazduha, ne samo na lokalnom nivou nego i na globalnom.

Oksidi sumpora (sumpor dioksid i sumpor trioksid) su obavezni sastojci zagadjenog vazduha. Sumpor dioksid (SO_2) je nezapaljiv, neeksplozivan gas, oštrog mirisa i bez boje. Zbog svoje gustine, $2,92 \text{ kg/m}^3$ pri $1,013 \text{ bara}$ i 0°C , (tabela 1.1) sumpor dioksid se koncentriše naročito u prizemnim slojevima atmosfere.

Čist vazduh sadrži $0,0002 \text{ ppm}$ sumpor dioksida, dok se pri koncentraciji od $0,3$ do 1 ppm ($790\text{-}2600 \text{ }\mu\text{g/m}^3$) u vazduhu može osetiti njegov karakterističan reski miris. Za SO_2 na 25°C i atmosferskom pritisku važi:

$$1 \text{ ppm} = 2620 \text{ }\mu\text{g/m}^3$$

Tabela 1.1 Fizičke osobine sumpor dioksida [1]

molekulska masa	64,06
gustina na 0°C i atm.pritisaku	$2,9263 \text{ kg/m}^3$
relativna gustina	2,2635
gustina tečne faze (-10°C)	1,4619
tačka ključanja	-10°C
tačka topljenja	-72.7°C
kritična temperatura	$157,3^\circ\text{C}$
kritični pritisak	76,79 bar
rastvorljivost u vodi na 20°C	115 kg/m^3
osetljivost po mirisu	$0,8\text{-}3 \text{ mg/m}^3$

Prema zakonu o zaštiti vazduha od zagadjenja, maksimalno dozvoljena koncentracija* sumpor dioksida, tj. srednja dnevna koncentracija iznosi

* Maksimalno dozvoljena koncentracija predstavlja onu količinu toksičnih ili štetnih materija čijem se dejstvu tokom dužeg vremena može izložiti organizam čoveka, životinje ili biljke, bez štetnih posledica.



150 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. U tabeli 1.2 dat je pregled maksimalno dozvoljenih koncentracija sumpor dioksida u vazduhu radnog prostora, u vodama vodnih tokova i atmosferi naseljenih mesta, prema propisima nekih zemalja (Jugoslavije, Rusije, SAD i Nemačke).

Tabela 1.2 Maksimalno dozvoljene koncentracije sumpor dioksida u pojedinim zemljama

vazduh radnog prostora		voda vodnih tokova mg/dm^3	atmosfera naselja	
ppm	mg/m^3		kratkotrajna mg/m^3	srednja dnevna mg/m^3
4 ¹	10	-	0,5	0,15
4 ²	10	0,5	0,03	0,005
5 ³	13	-	-	-
5 ⁴	13	-	-	-

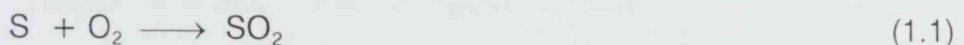
¹-Jugoslavija, ²- Rusija, ³- SAD, ⁴- Nemačka

Izvori zagađenja jedinjenjima sumpora mogu biti prirodni i antropogeni. U ukupnom bilansu sumpornih jedinjenja antropogeni izvori se približavaju prirodnim. Porast emisije sumpor dioksida je posledica potrebe za energijom, primenom nafte i proizvoda nafte i uglja koji imaju veći sadržaj sumpora i razvojem industrije.

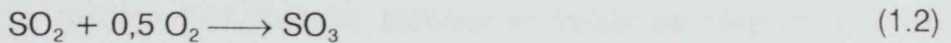
Glavni izvori antropogenog sumpora su: termoelektrane, industrija, individualno grejanje, motori sa unutrašnjim sagorevanjem, deponije urbanog djubreta [2-11]. Znatna količina sumpora u atmosferi (blizu tri četvrtine) potiče od sagorevanja fosilnih goriva (uglja i naftnih derivata) [12]:

- sagorevanje uglja i škriljaca 67,7%
- sagorevanje naftnih derivata 12,0%
- topljenje bakra 13,7%
- ostali izvori 6,6%

Ugalj sadrži od 0,5-5 mas% sumpora (neorganskog i organskog porekla) [2-13], a nafta manje količine [14]. Najveći deo sumpora iz sirove nafte ostaje u mazutu (0,75-2,5 mas%), koji se koristi kao gorivo. U toku procesa sagorevanja sumpor se oksiduje do sumpor dioksida i nešto sumpor trioksida. Ukupna reakcija nastajanja sumpor dioksida iz sumpora u fosilnim gorivima je:



Reakcija je veoma egzotermna, pri čemu se oslobodi 296 MJ/kmol na 25°C. Pored sumpor dioksida i mala količina sumpor trioksida nastaje u procesu sagorevanja.



Pri sagorevanju fosilnih goriva odnos SO_2/SO_3 je od 40/1 do 80/1.

Sledeći značajni izvor sumpornih oksida predstavlja proces topljenja rude prilikom proizvodnje metala. Većina obojenih metala (olovo, bakar, cink) u prirodi se nalazi najčešće u obliku sulfidnih ruda. Proizvodnja tih metala u čvrstom stanju zahteva topljenje sulfidne rude i reakciju sa kiseonikom, pri čemu se izdvaja elementarni metal i velike količine sumpor dioksida.



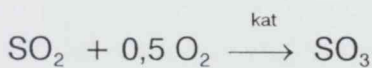
Danas se najčešće pored topionice sulfidnih ruda grade i fabrike sumporne kiseline, pri čemu se ona dobija iz nastalog sumpor dioksida, koji se katalitičkom oksidacijom prevodi u sumpor trioksid. Sumpor dioksid, koji nije preveden u sumpor trioksid, zajedno sa malim količinama neapsorbovanog sumpor trioksida može preći u atmosferu.

Od ostalih industrija kao izvora sumpor dioksida najveći problem predstavljaju fabrike celuloze i papira. Drvo se kuva u rastvoru natrijum sulfida i natrijum hidriksida pod pritiskom ili sa kiselim odnosno neutralnim rastvorom magnezijum ili kalcijum sulfita. Filtrat se uparava nakon odvajanja celuloze, a pri tome se takodje oslobadja znatna količina sumpor dioksida iz magnezijum bisulfita:

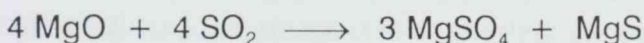


Zagadjenje vazduha zavisi od mogućnosti gasovitog sumpor dioksida da reaguje fotohemijski ili katalitički sa drugim prisutnim česticama u vazduhu, pri čemu nastaje sumpor trioksid, sumporna kiselina kao i različite soli ove kiseline.

Oksidacija sumpor dioksida u sumpor trioksid direktnom reakcijom sa kiseonikom je dosta spora. Medjutim, oksidacija SO_2 u SO_3 u prisustvu čestica u vazduhu (metalne soli) ili sunčeve energije protiče veoma brzo.



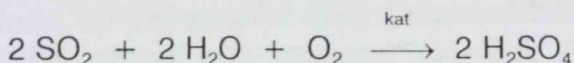
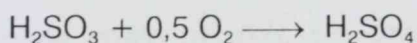
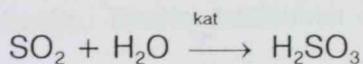
Neki metalni oksidi oksiduju sumpor dioksid direktno u sulfate:



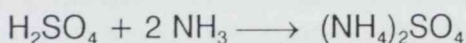
Sumpor trioksid sa vlagom iz vazduha daje veoma fine kapljice sumporne kiseline.



koje isto tako nastaju i iz reakcije sumpor dioksida sa vlagom u prisustvu metalnih soli kao katalizatora:



Nastala kiselina reaguje sa amonijakom ili metalnim solima stvarajući odgovarajuće sulfate:



Na osnovu rečenog, može se zaključiti da su sulfatni aerosoli značajna komponenta aerosola, suspendovanih čvrstih i tečnih čestica koje se javljaju u velikom broju različitih oblika, veličina i hemijskog sastava i koje konstantno cirkulišu u vazduhu, upravljane vazдушnim strujama i gravitacijom. Tipična veličina sulfatnih aerosola je oko 0,5 μm i u mnogim područjima sulfatna komponenta čini od 30 do 50% finijih (od 0,1 do 1 μm) aerosola [15]. Značajni izvor sulfatnih aerosola su dimni gasovi termoelektrana koji sadrže i veliku količinu čestica ugljenika (čadji) i čestica metalnih oksida. Porast vlažnosti i količina metalnih oksida u ukupnoj masi čestica povećava stepen konverzije sumpor dioksida u sulfate. Pokazano je da fotohemijske reakcije mogu značajno uticati na konverziju sumpor dioksida u sulfate, a u zavisnosti od vrste čestica u dimu. Poznato je takodje da je najveća koncentracija sulfatnih aerosola u toku leta, što je posledica povećane oksidacije sumpor dioksida putem fotohemijskih započetih reakcija. Drugi potencijalni izvor sulfatnih aerosola je tzv. morska sumaglica, koja sadrži čestice metalnih sulfata. Otprilike 90% sulfata iz morske vode ponovo se vraća u okeane, dok se 10% vetrom prenese iznad kontinenta i tamo izluči.

Oksidi sumpora zajedno sa čvrstim česticama i vlagom smanjuju vidljivost usled apsorpcije i rasipanja svetlosti. Kapljice nastale sumporne kiseline su veoma korozivne, što dovodi do oštećenja raznih materijala. Korozija metala zavisi od vrste metala, vremena izloženosti, temperature i relativne vlažnosti. Sumporasta i sumporna kiselina utiču i na druge vrste građevinskog materijala, kao što je krečnjak, mermer, crep, malter [16]. Kalcijum karbonat koji je u osnovi građevinskog materijala reaguje sa sumpor dioksidom prelazeći u nerastvorni kalcijum sulfat, što dovodi do pucanja površina izgrađenih objekata i do prodora vode, čime se povećava šteta na njima.

Ove kapljice se vetrom prenose na velika rastojanja i zatim padaju na zemlju i u vodu što postepeno dovodi do smanjenja njihove pH vrednosti. Povećanje kiselosti zemlje utiče na rast biljnog sveta, a povećanje kiselosti voda otežava život riba. Takodje, kisele padavine su jedan od lokalnih efekata zagađenja vazduha.

Prirodne padavine imaju $pH \approx 5,6$, što predstavlja pH čiste vode u ravnoteži sa ugljen dioksidom, ne uzimajući u obzir prisustvo baznih jedinjenja. Kiselost kiše iznad industrijskih oblasti ima vrednost $pH = 3-5$. Analizom kiše primećena je povećana količina sulfatnih i nitratnih jona, što ukazuje da povećana kiselost potiče pretežno od sumporne i azotne kiseline. Uklanjanje jedinjenja sumpora i azota iz atmosfere je uslovljeno brzinama njihove suve i mokre depozicije. Prosečno vreme boravka sumpor dioksida u atmosferi kod suve depozicije iznosi 0,5-2 dana, što odgovara prosečnom transportu od nekoliko stotina kilometara. Sulfati u atmosferi se zadržavaju nešto duže, 3-5 dana, a uklanjaju se pretežno mokrom depozicijom. Transportuju se na udaljenosti od prosečno hiljadu kilometara. Meteorološki uslovi utiču na odnos suve i vlažne depozicije. U krajevima gde je mala količina padavina, vlažna depozicija je zanemarljiva. Oblaci su suviše visoki da bi perjanica dosegla do njih [17].

1.2 Termodinamika i kinetika nastajanja sumpornih oksida u procesima sagorevanja

Sagorevanje različitih vrsta goriva je složen fizičko-hemijski proces u kojem se uporedo sa hemijskim reakcijama, usled velikih gradijenata koncentracije i temperature, odigravaju procesi prenosa mase i toplote [18]. Sagorevanje goriva je proces oksidacije gorivih komponenata u prisustvu kiseonika/vazduha, pri čemu dolazi do oslobađanja određene količine toplote i nastajanje određene zapremine dimnih gasova. Pri potpunom sagorevanju ugljenik iz goriva se oksiduje u ugljen dioksid, a vodonik u vodu, koja može biti u tečnom ili gasnom stanju. Produkti sagorevanja sadrže pored ugljen dioksida, vodene pare, azota i produkte nepotpunog sagorevanja, koji nastaju kao posledica slabog mešanja goriva sa vazduhom i termičke disocijacije. Ukoliko je sumpor prisutan u gorivu, dolazi do nastajanja sumpor dioksida u produktima sagorevanja.

Mehanizam nastajanja sumpornih oksida u homogenim procesima u plamenu je veoma proučavan [5]. Nastajanje sumpor dioksida i sumpor trioksida ne može se kvantitativno objasniti jednačinama (1.1 i 1.2), jer u toku procesa oksidacije se pojavljuju monoksid i S_2O kao nestabilna i reaktivna jedinjenja. Kao konačni produkti sagorevanja goriva, koji sadrže vezani sumpor, na visokoj temperaturi su sumpor dioksid i sumpor trioksid. Konstanta ravnoteže izražena preko parcijalnih pritisaka data je izrazom:

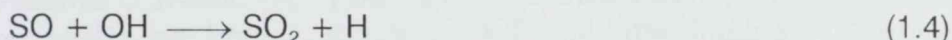
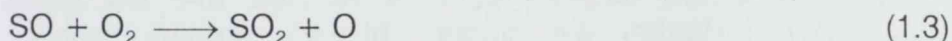
$$K_p = \frac{P_{SO_3}}{P_{SO_2} \cdot P_{O_2}^{0,5}}$$

U tabeli 1.3 date su vrednosti ravnotežne konstante u funkciji temperature. Na osnovu K_p vrednosti proizilazi da se favorizuje nastajanje sumpor trioksida na nižoj, a sumpor dioksida na visokoj temperaturi za siromašnu smešu (ekvivalentni odnos manji od jedinice, što znači da je prisutno više vazduha nego što je teorijski potrebno za potpuno sagorevanje). Na osnovu ovoga bi se zaključilo da nastaju male količine sumpor trioksida u plamenoj zoni, a velike količine u ohladjenim dimnim gasovima, pošto se ravnoteža pomera sa temperaturom. Ali u pećima elektrana uočen je suprotni efekat. U plamenoj zoni, koncentracija sumpor trioksida je veća od predviđene ravnotežne vrednosti, dok je koncentracija sumpor dioksida u ohladjenim dimnim gasovima na izlazu niža od ravnotežne za datu temperaturu.

Tabela 1.3 Ravnotežne konstante za reakciju oksidacije SO_2 u SO_3

T(K)	K_p
298	$2,6 \cdot 10^{12}$
500	$2,6 \cdot 10^5$
1000	1,8
1500	$3,8 \cdot 10^{-2}$
2000	$5,6 \cdot 10^{-3}$

Ovo neuobičajeno ponašanje sumpor trioksida se objašnjava nastajanjem različitih intermedijera, naročito sumpor monoksida, SO , koji se oksiduje u sumpor dioksid a zatim u sumpor trioksid. Osnovne reakcije formiranja sumpor dioksida SO_2 su:



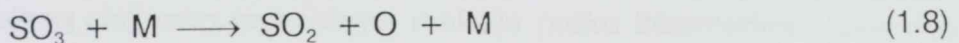
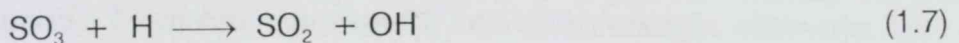
pri čemu nastaju atomi O i H , koji su veoma reaktivni. Reakcija oksidacije sumpora odvija se istovremeno sa oksidacijom goriva, pri čemu nastaju značajne količine intermedijera kao što su O , H i OH koji potpomažu reakciju oksidacije sumpora.

Reakcija nastajanja sumpor trioksida je:



gde je M treće telo.

Reakcije sa trećim telom su veoma spore, ali ova reakcija se odvija brzo u toploj reakcionoj zoni zbog visoke koncentracije atoma O. Reakcije nestajanja sumpor trioksida su:



U toploj reakcionoj zoni gde su visoke koncentracije atoma O, reakcije 1.5 i 1.6 su dominantne. Brzina nastajanja sumpor trioksida je:

$$\frac{d[\text{SO}_3]}{dt} = k_5[\text{SO}_2] \cdot [\text{O}] \cdot [\text{M}] - k_6[\text{SO}_3] \cdot [\text{O}]$$

kada se leva strana izjednači sa nulom, dobija se maksimalna koncentracija sumpor trioksida.

$$[\text{SO}_3]_{\max} = \frac{k_5[\text{SO}_2] \cdot [\text{M}]}{k_6}$$

Brojčana vrednost maksimalne koncentracije može se proceniti na osnovu konstanti brzina reakcija (k_5 i k_6) i koncentracije M. Na osnovu ovih vrednosti nadjeno je da je maksimalna koncentracija sumpor trioksida izmedju 1 i 5% od koncentracije sumpor dioksida. Ona je veća od onih predvidjenih na osnovu konstanti ravnoteže ali se slaže sa eksperimentalnim merenjima.

U plamenu bogatih smeša (ekvivalentni odnos veći od jedinice, tj. sadržaj vazduha je manji od one količine koja je teorijski potrebna za potpuno sagorevanje goriva) sumpor trioksid nestaje po jednačini 1.7, pošto je koncentracija atoma O znatno niža pod ovim uslovima. Posmatrajući reakcije 1.5 i 1.7 iz datog izraza za brzinu, može se odrediti maksimalna koncentracija sumpor trioksida.

$$\frac{d[\text{SO}_3]}{dt} = k_5 \cdot [\text{SO}_2] \cdot [\text{O}] \cdot [\text{M}] - k_7 \cdot [\text{SO}_3] \cdot [\text{H}]$$

$$[\text{SO}_3]_{\max} = \frac{k_5[\text{SO}_2] \cdot [\text{M}] \cdot [\text{O}]}{k_7[\text{H}]}$$

Odnos [O]/[H] određuje vrednost maksimalne koncentracije sumpor trioksida. Pošto je ovaj odnos mali u bogatoj smeši, konverzija sumpor dioksida u sumpor trioksid je otežana.

Kada produkti sagorevanja napuste reakcionu zonu temperatura opada i koncentracije atoma opadaju zbog rekombinacije. Bez značajne koncentracije atoma, reakcije nastajanja i nestajanja sumpor trioksida (1.5, 1.6 i 1.7) postaju zanemarljive. Izvesna količina sumpor trioksida se razlaže po reakciji 1.8 pošto temperatura opada. Međutim, ova reakcija ima veliku energiju aktivacije, tako da njena brzina postaje zanemarljiva ukoliko temperatura znatno opadne. Kao što je već rečeno, zbog složenog mehanizma reakcije preko intermedijera predviđaju se superravnotežne koncentracije sumpor trioksida u plamenoj zoni pri sagorevanju siromašne smeše. Ukoliko se gas hladi dolazi do umerenog pada koncentracije sumpor trioksida. U praksi odnos SO_3/SO_2 je između 1:40 i 1:80, dok je koncentracija sumpor trioksida u bogatoj smeši zanemarljiva.

Znači, u toku procesa sagorevanja uglavnom nastaje sumpor dioksid, iako bi se na osnovu konstanti ravnoteže očekivalo značajnije nastajanje sumpor trioksida. Reakcija oksidacije sumpor dioksida u sumpor trioksid u atmosferi je spora zbog male brzine reakcije na atmosferskoj temperaturi. Međutim, na ovu brzinu utiču suspendovane čestice, čija površina igra ulogu heterogenih katalizatora, što dovodi do porasta brzine reakcije sumpor dioksida u sumpor trioksid, odnosno do povećanog nastajanja aerosola sulfata, koji su opasni po ljudsko zdravlje.

1.3 Metode kontrole emisije

Skoro tri četvrtine emisije sumpor dioksida SO_2 potiču od sagorevanja fosilnih goriva, zbog toga je posebna pažnja posvećena sagorevanju. Postoji više mogućih metoda koje mogu da se koriste za smanjenje emisije sumpor dioksida pri sagorevanju fosilnih goriva, dok se kod drugih industrija (kao što su fabrike sumporne kiseline, topionice i fabrike papira) primenjuje odsumporavanje otpadnih gasova.

Emisija sumpornih oksida može se smanjiti na nekoliko načina [2-12]:

- Korišćenjem goriva sa nižim sadržajem sumpora
- Odsumporavanjem goriva
- Gradnjom visokih dimnjaka
- Odsumporavanjem gasova u ložištu
- Desulfurizacijom izlaznih gasova

Prirodni gas kao gorivo poseduje niz prednosti u odnosu na čvrsta i tečna goriva i predstavlja najpogodniji izvor energije. Sumporna jedinjenja se iz prirodnog gasa relativno lako uklanjaju još na gasnim poljima, pre uvođenja u distributivni

sistem, tako da produkti sagorevanja ne sadrže okside sumpora [19]. Korišćenje tečnih i čvrstih goriva sa niskim procentom sumpora predstavlja jedan od načina smanjenja emisije sumpornih oksida. Pošto su rezerve tih goriva ograničene, njihovim smanjenjem ta goriva postaju sve skuplja i teže pristupačna. Osim toga, znatan deo ukupne emisije sumpora potiče od ostalih industrijskih procesa za koje se ne upotrebljavaju fosilna goriva (topljenje metalnih sulfida, proizvodnja sumporne kiseline).

Praktično rešenje smanjenja emisije sumpor dioksida se sastoji u uklanjanju sumpora iz tečnih i čvrstih goriva. Jedan od načina smanjenja sumpornih jedinjenja u tečnim gorivima je proces hidrodesulfurizacije [14]. Što se tiče čvrstih goriva, više od polovine ukupnog sumpora u uglju se nalazi u neorganskom obliku, najviše u formi metalnih sulfida, pretežno gvoždje sulfida, FeS_2 . Dve forme disulfida su prisutne: pirit (sjajno žute boje, kubne rešetke i relativne gustine 5,2), koji je stabilniji i prisutniji u uglju i markazit (rombične rešetke i relativne gustine 4,8). Sulfid gvoždja se relativno lako može ukloniti fizičkim metodama. Ugalj se prvo smrvi do odgovarajuće veličine, pa se na osnovu različite gustine pirit odvaja ispiranjem ili prosejavanjem. Uklanjanjem pirita iz uglja pomoću elektrostatičkih separatora, emisija sumpor dioksida se može smanjiti na polovinu. Kako se ugalj za gorenje često upotrebljava u sprašenom obliku, to je ovaj način uklanjanja sumpora veoma jednostavan i ekonomičan. Medjutim na ovaj način se ne može ukloniti organski sumpor. Ugalj se sastoji iz kompleksne polimerne matrice na koju je hemijski vezan sumpor. Najveći deo takvog sumpora može se ukloniti odgovarajućom hemijskom preradom uglja ili tek za vreme ili posle sagorevanja uglja. Postoje i različite hemijske metode rafinacije uglja, od kojih je najznačajnija gasifikacija uglja. Gasifikacijom uglja, u odnosu na potpuno sagorevanje, dobija se manja zapremina gasova po jedinici mase uglja i veći parcijalni pritisak jedinjenja sumpora (H_2S) u gasovitoj fazi [20]. Zbog manje zapremine gasa i veće koncentracije, manji su investicioni i pogonski troškovi postrojenja za prečišćavanje gasova. Prečišćeno gasovito gorivo od jedinjenja sumpora zatim potpuno sagoreva u ložištu bez naknadnog prečišćavanja dimnih gasova. Gasifikacija uglja se može primeniti i u sklopu kombinovanih paragasnih postrojenja za proizvodnju električne energije.

Elektrane s većom instalisanom snagom gradjene su sa visokim dimnjacima. Glavna svrha ovako visokih dimnjaka se sastoji u zaštiti neposredne okoline od pojavljivanja visokih koncentracija zagadjujućih materija u prizemnim delovima atmosfere, koje bi mogle štetno delovati na ljude, životinje, vegetaciju i materijalna dobra. Zagadjujuće materije emitovane iz dimnjaka velike visine raspostiru se i difunduju. U poslednje vreme se preispituje politika gradnje visokih dimnjaka. Zbog problema zakiseljavanja dalje okoline, zbog transporta zagadjujućih materija na velike daljine, odustaje se od buduće gradnje visokih dimnjaka.

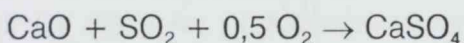
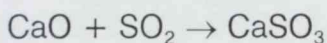
Jedan deo sumpor dioksida koji nastaje sagorevanjem sumpora iz uglja vezuje se već u ložištu za bazne metale, posebno kalcijum, koji je prisutan u gorivu

[21-25]. Ova reakcija prirodnog odsumporavanja karakteristična je za lignite koji imaju veliki procenat kalcijuma, pa emisija sumpor dioksida direktno zavisi od molarnog odnosa Ca/S. Tačan oblik ove zavisnosti ne može se prikazati, jer emisija sumpor dioksida zavisi od vrste goriva, temperature ložišta i konstrukcionih karakteristika ložišta.

Da bi se pospešilo odsumporavanje gasova u ložištu jedinjenja na bazi kalcijuma, krečnjak i kreč, se veštački dodaju uglju. Takođe, u ložište se mogu ubacivati uljni škrljci, jer sadrže i do 50% karbonata [26]. Dodavanje ovih aditiva može da se vrši neposredno pre mlevenja uglja, čime se postiže njihovo dobro mešanje. Na visokoj temperaturi (1000-1100⁰C) glavna komponenta krečnjaka, CaCO₃, razlaže se pri čemu nastaje porozni kalcijum oksid, CaO, uz oslobađanje ugljen dioksida [27-33].

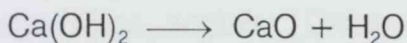


Sumpor iz uglja, koji je u ložištu oksidovan do sumpor dioksida, reaguje sa kalcijum oksidom stvarajući kalcijum sulfid ili sulfat, koji se uklanjaju zajedno sa letećim pepelom u otprašivaču i deponuju sa ostalim proizvodima sagorevanja uglja.



Značajna karakteristika sorbenta je pored frakcionog sastava poroznost. Čestice krečnjaka (specifične površine 2 m²/g i srednjeg prečnika do 2 μm) sastavljene od neporoznih sfernih zrna u uslovima visoke temperature podležu reakciji kalcinacije, pri čemu dolazi do formiranja mikropora u zrnima, pa samim tim dolazi i do povećanja specifične površine (do 12 m²/g). U toku reakcije vezivanja sumpor dioksida nastaje kalcijum sulfat, čija je molarna zapremina (46 cm³/mol) znatno veća od molarne zapremine oksida (16,9 cm³/mol), pa dolazi do blokade ili ispunjavanja pora. Ukoliko je udeo makropora značajan, otežano je njihovo blokiranje ili začepljenje, što direktno utiče na vezivanje sumpor dioksida.

Ukoliko se kao sorbent koristi hidratizani kreč, on se u uslovima visoke temperature razlaže na veoma porozni kalcijum oksid i vodenu paru [34-38]:



Nastali oksid ima znatno veću specifičnu površinu (oko 80 m²/g) u odnosu na polazno jedinjenje (do 20 m²/g), što utiče na znatno bolje vezivanje sumpor dioksida, jer je pokazano da reaktivnost sorbenta raste sa kvadratom specifične površine sorbenta [39].

Ubacivanjem sorbenta na bazi kalcijuma izdvaja se oko 40-50% sumpor dioksida. Pokazano je da je duplo veća količina krečnjaka od stehiometrijske potrebna za uklanjanje 40% sumpor dioksida. Stepem izdvajanja sumpor dioksida je uglavnom funkcija molarnog odnosa doziranog krečnjaka prema prisutnom sumporu, Ca/S (tabela 1.4).

Tabela 1.4 Uticaj molskog odnosa Ca/S na stepen odsumporavanja dimnog gasa

Ca/S (molski odnos)	1	2	2,5	5
stepen odsumporavanja (%)	30	40	45	70

Na taj način, oprema za uklanjanje čestica mora biti najmanje dva puta veća od uobičajenog kapaciteta konvencionalnih peći. Isto tako, uklanjanje povećane količine otpada postaje veliki problem. Jedna od glavnih prednosti ove metode je što se može primeniti na već postojeće bojlere (kotlarnice) bez velikih modifikacija.

Da bi se poboljšala efikasnost sorbenta izvršena su različita ispitivanja dodavanjem modifikatora. Pošto u toku reakcije vezivanja sumpor dioksida nastaje kalcijum sulfat, čija je molarna zapremina znatno veća od molarne zapremine oksida, dolazi do blokade ili ispunjavanja pora sorbenta. Dodatkom nekih aditiva, kao što su relativno jeftin boksit ili silika, pokazano je da je uticaj aditiva fizički, jer utiče na povećanje zapremine makropora, pa je na taj način otežano blokiranje pora ili njeno začepljenje, što direktno utiče na vezivanje sumpor dioksida [34]. Drugi istraživači su poboljšanje karakteristika sorbenta dobili dodavanjem relativno jeftine supstance kalcijum lignosulfonata [36-38]. Pokazano je da modifikator utiče na smanjenje srednje veličine čestice (oko 3 μm) u odnosu na polazni sorbent (12 μm). Ovako modifikovani sorbent brže kalciniše i otporniji je na sinterovanje na temperaturama koje vladaju u ložištu, nego klasični (nemodifikovan) hidratisani kreč. Sinterovanju podležu pore sa najmanjim prečnikom, a one najviše doprinose udelu specifične površine. Prema tome, otežano sinterovanje omogućava da se duže zadrži veća specifična površina i poroznost, što direktno utiče i na bolju efikasnost vezivanja sumpor dioksida.

U laboratorijskim uslovima ispitivana je mogućnost primene i drugih sorbenata (na bazi kalcijuma) za uklanjanje sumpor dioksida. Ispitivana je efikasnost kalcijum magnezijum acetata $[\text{CaMg}_2(\text{CH}_2\text{COOH})_6]$ na 1000⁰C pri molarnom odnosu Ca/S=2 i veličini čestica sorbenta od 50 μm i pokazano je da efikasnost uklanjanja sumpor dioksida iznosi 90% [39, 40]. Na visokim temperaturama kalcijum magnezijum acetat se razlaže, a organski deo isparava što uslovljava poroznost nastalog sorbenta od 70%. Nastala porozna čestica (CaO i MgO) ima specifičnu površinu oko 27 m²/g. Nastajanjem makropora se objašnjava bolja efikasnost sorbenta, jer je otežano začepljenje pora u toku reakcije sa sumpor dioksidom. Ovaj sorbent omogućava istovremeno uklanjanje i azotovih oksida,

što se objašnjava prisustvom organskog dela nastalog pri razlaganju sorbenta. Na povišenoj temperaturi nastaju radikali ugljovodonika koji redukuju azotove okside u azot. Nedostatak pomenutog sorbena je visoka cena, zbog visoke cene dobijanja sirćetne kiseline.

Dodavanje alkalne materije može se vršiti i u kotlovima sa sagorevanjem u fluidizovanom sloju. U ovim sistemima usitnjeno gorivo sagoreva u sloju inertnog materijala (pepela) i alkalne materije koje su u stanju suspenzije. Nastali produkt, kalcijum sulfat zajedno sa pepelom iz procesa sagorevanja može se ukloniti pomoću elektrostatičkih taložnika. Na ovaj način se uklanja 90% sumpornih oksida. Isto tako, zbog nižih temperatura u fluidizovanom sloju, koje iznose 800-900°C, u odnosu na konvencionalne kotlove u kojima je temperatura do 1400-1500°C, znatno je manja emisija azotovih oksida. Medjutim proces zahteva da je maseni odnos krečnjaka prema uglju 1:4, u slučaju da je sadržaj sumpora 3 mas%. Samim tim količina otpadnog materijala je velika. Nedostatak sagorevanja sa fluidizovanim slojem je da se postojeće kotlarnice ne mogu modifikovati za ovaj proces.

Takodje, moguća je primena regeneracije alkalne materije, pri čemu se smanjuje problem odlaganja do 75% otpadnog materijala. Krečnjak se može regenerisati i ponovo koristiti kroz 10 ciklusa bez znatnog smanjenja njegove efikasnosti. U toku regeneracije koristi se ugljen monoksid, dobijen parcijalnim sagorevanjem uglja, koji prelazi preko istrošenog kalcijum sulfata, pri čemu nastaje ugljen dioksid, sumpor dioksid i kalcijum oksid. Ugljen dioksid se oslobadja u atmosferu, sumpor dioksid se može konvertovati u elementarni sumpor, a kalcijum oksid se ponovo koristi u fluidizovanom sloju. Jedan od načina da se smanji količina krečnjaka (tri do četiri puta veća količina u odnosu na steheometrijsku) je dodatak kalcijum hlorida, koji nije skup mineral. Na 700°C, kada se maksimalna transformacija odigrava, konverzija krečnjaka u sulfat je preko 90% kada se koristi hlorid, u odnosu na 20-25% kada se koristi netretirani krečnjak. Na ovoj temperaturi preko 90% sumpor dioksida se uklanja iz otpadnog gasa koji sadrži 0,35% sumpor dioksida. Sadržaj hlorida je oko 2 mol% i uklanjanje SO₂ iz otpadnog gasa je bolje kad je njegov sadržaj manji od 0,5% (5000 ppm).

Uljni škrljci koji mogu takodje da se koriste za proizvodnju električne energije imaju visok sadržaj karbonata, što omogućava vezivanje 40-50% sumpor dioksida pri njihovom sagorevanju. Nastali alkalni pepeo može se koristiti kao jeftin sorbent za dublju desulfurizaciju dimnih gasova ubacivanjem u ložište, jer sadrži do 20% slobodnog kalcijum oksida. Pre upotrebe potrebno je izvršiti aktivaciju pepela mlevenjem ili dodavanjem vode, jer se na taj način uklanja spoljni sloj nastalog sulfata sa čestice pepela, pa je neproreagovali kalcijum oksid ili nastali kalcijum hidroksid ponovo sposoban za vezivanje sumpor dioksida. Na ovaj način se postiže uklanjanje kiselih gasova od 68-85% [42].

1.4 Postupci za uklanjanje sumpor dioksida iz otpadnih gasova

Procesi za uklanjanje sumpor dioksida iz otpadnih gasova mogu se podeliti na (1) neregenerativne i regenerativne, (2) vlažne i suve [2-11]. Kod neregenerativnih procesa kao krajnji produkt, čvrst ili tečni otpadni materijal se mora odlagati, a sveže hemikalije se moraju kontinualno dodavati. Kod regenerativnog procesa, zbog povratnih reakcija moguća je kontinualna regeneracija reagensa koji služi za uklanjanje sumpor dioksida u zatvorenom ciklusu. Zavisno od agregatnog stanja reaktanata i produkata, procesi prečišćavanja gasova mogu se podeliti na vlažne, polusuve i suve. Kod vlažnih i polusuvih postupaka reaktant se u tečnom stanju uvodi u postrojenje za prečišćavanje. Kod suvih postupaka reaktant je u čvrstom stanju. Kod suvih i polusuvih postupaka produkti iz procesa prečišćavanja su u čvrstom stanju, a kod vlažnih postupaka u tečnom stanju. Dati procesi uključuju pri tome apsorpciju (u tečnoj fazi ili pomoću vlažnih čestica), adsorpciju i katalitičku reakciju.

Desulfurizacija otpadnih gasova je veoma složen proces, pri kome se prečišćava velika količina gasa. Pri tome, sadržaj komponente koja se izdvaja je vrlo mali, tako da je i pokretačka sila apsorpcije veoma mala, pa je potrebno povećati kontaktnu površinu gas-tečnost radi boljeg prenosa mase, primenom različitih konstrukcionih rešenja opreme za sorpciju. Pri sagorevanju uglja nastaje i pepeo, koji otežava rad većine procesa, pa ga je potrebno ukloniti iz dimnog gasa obično pomoću taložnika pre ulaska u kolonu za sorpciju. Ponekad je potrebno znatno sniziti temperaturu ulaznog otpadnog gasa sa temperature 140-160°C na 50-60°C (mokri postupci). Hladjenje se izvodi u skruberu pomoću vode, pa u isto vreme dolazi i do kontaminacije vode za hladjenje. Ovakav način snižavanja temperature otpadnog gasa se češće primenjuje, jer je indirektno hladjenje mnogo komplikovanije. Nakon prečišćavanja mokrim postupcima izlazni gasovi su zasićeni vodenom parom, što može dovesti do kondenzacije u slučaju da je temperatura gasa ispod temperature rose. Zbog toga je prečišćen gas potrebno dogrevati, kako bi se sprečila kondenzacija u dimnjaku i kako bi se obezbedila potrebna potisna sila. U prisustvu sumpor dioksida u otpadnom gasu i baznih apsorbenata dolazilo bi do pojave korozije opreme, pa je zbog toga sama konstrukcija apsorbera izvedena od nerđajućeg čelika sa oblogama od gume, poliestera. Svi cevovodi kroz koje struji apsorpciono sredstvo su od nerđajućeg čelika gumiranog sa unutrašnje strane.

Pošto je sumpor dioksid kiseli gas, većina procesa se zasniva na korišćenju vodenih rastvora ili suspenzije alkalija. Neregenerativni procesi su suočeni sa čvrstim otpadnim materijalom, koji se mora odlagati, što zahteva prostor za odlaganje. U slučaju da je otpadni materijal rastvorljiv u vodi, mora se sprečiti njegovo ispiranje sa atmosferskim padavinama, jer bi to dovelo do zagađenja podzemnih voda i reka. Problem se rešava hidroizolacijom deponije ili se otpadni materijal određenim reakcijama stabilizuje u nerastvorne supstance. Zbog toga očito je da prednost treba dati regenerativnim procesima, kod kojih se apsorpciono sredstvo regeneriše i vraća u proces, iako je uvek potrebno

dodavati malu količinu svežeg reagensa. Elementarni sumpor je poželjan kao sporedni proizvod jer se lako može dalje koristiti i transportovati. Ako se kao sporedni proizvod dobija sumporna kiselina, ona se može upotrebiti ako je dovoljno koncentrovana i ako se može koristiti tu gde nastaje. I sam gas sumpor dioksid je pogodan, ako može da se usmeri u postrojenje za proizvodnju kiseline. Poželjan je i amonijum sulfat, koji je sastojak veštačkog đubriva.

Neregenerativni procesi u isto vreme uklanjaju čvrste čestice (leteći pepeo). Kod regenerativnih procesa, moraju se koristiti efikasni taložnici za uklanjanje čvrstih čestica, kao što su elektrostatički taložnici, pošto čestice otežavaju rad procesa uklanjanja sumpor dioksida.

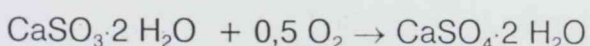
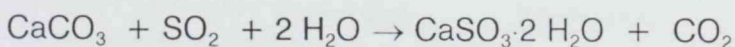
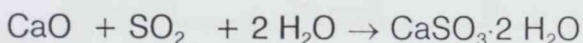
Procesi odsumporavanja otpadnih gasova mogu da se podele i prema vrsti materijala u početnom stupnju procesa (slika 1.1) i to na:

- apsorpciju u tečnoj fazi (mokri postupak)
 - apsorpciju pomoću vlažnih čestica (mokro-suvi postupak)
 - sorpciju pomoću čvrste faze (suvi postupak)
 - oksidaciju u prisustvu katalizatora (suvi postupak)
-
- Apсорpcija u tečnoj fazi obuhvata procese sa zemnoalkalnim metalima; alkalnim metalima; jedinjenjima amonijaka; jedinjenjima aluminijuma; razblaženim kiselinama; organskim jedinjenjima i rastopljenim solima.
 - Apсорpcija pomoću vlažnih čestica (sušnica sa raspršavanjem) obuhvata procese sa natrijum karbonatom i sa krečom.
 - Sorpcija pomoću čvrste faze obuhvata procese sa hemisorpcijom i adsorpcijom pomoću aktivnog uglja.
 - Oksidacija sumpor dioksida u sumpor trioksid vrši se u prisustvu katalizatora.

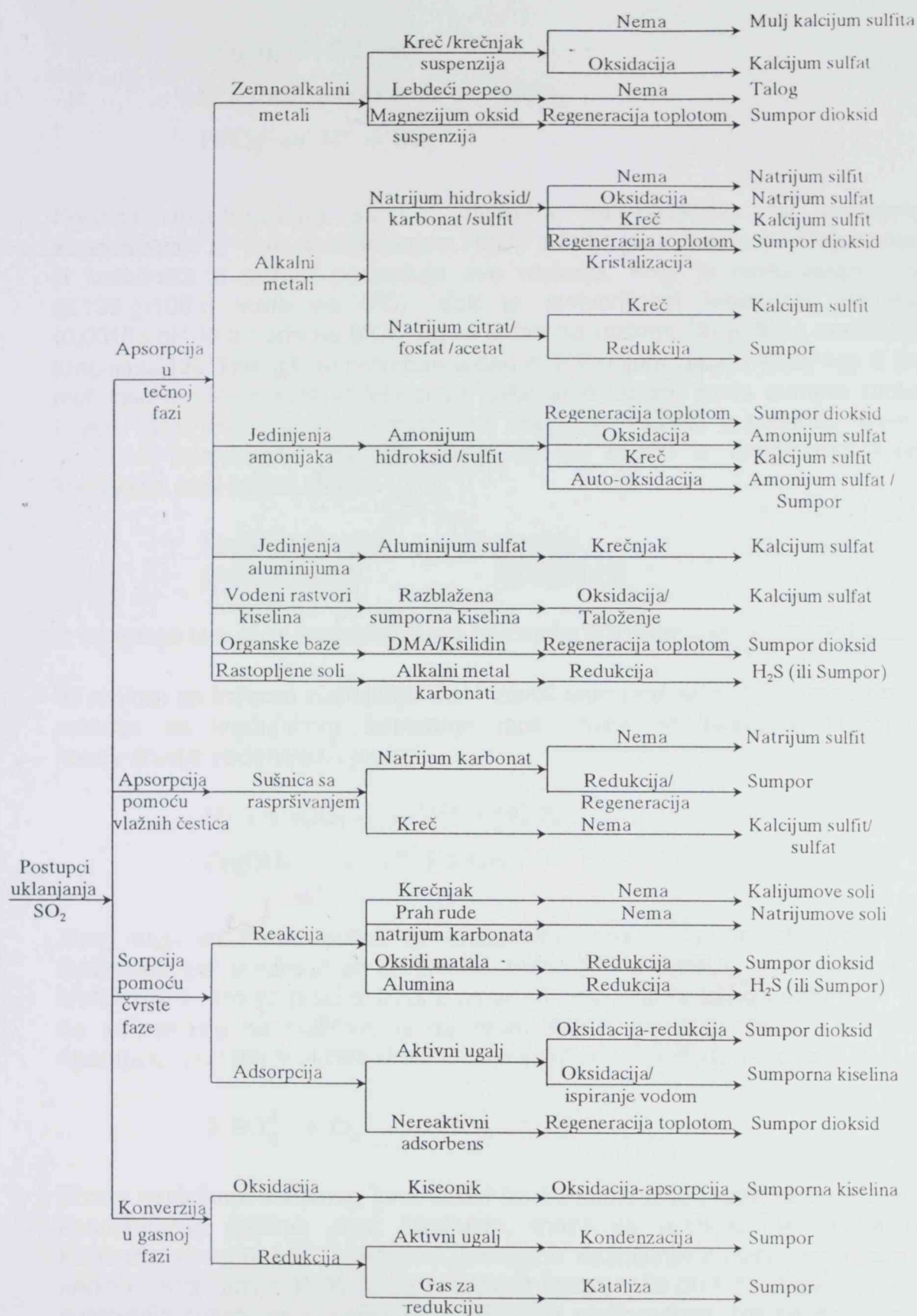
1.4.1. Procesi sa zemno alkalnim metalima

1.4.1.1. Kreč/krečnjački postupak

Ovaj proces ima široku primenu, jer je najjednostavniji i najjeftiniji, a stečena iskustva i mnoštvo raspoloživih podataka su doprineli pouzdanosti rada na ovim sistemima [2-11, 21, 23, 43-47]. Ukupna reakcija uklanjanja sumpor dioksida je:

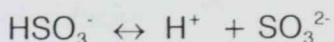
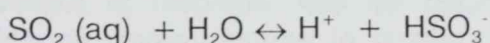


Sumpor dioksid se rastvara u vodi i delimično jonizuje (disocira):



DMA - dimetilanilin

Slika 1.1 Klasifikacija procesa za uklanjanje SO₂

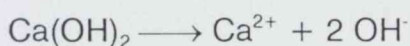
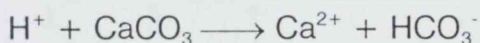


Količina apsorbovanog sumpor dioksida se povećava sa smanjenjem koncentracije H^+ jona ili uklanjanjem HSO_3^- ili SO_3^{2-} jona. Dodatak kalcijum oksida ili karbonata u sistem pospešuje ove reakcije. Kreč je nerastvoran u vodi (0,185 g/100 g vode na 0°C), dok je rastvorljivost krečnjaka još manja (0,00153 g/100 g vode na 0°C), što je jedan od razloga što je kreč reaktivniji od krečnjaka [3]. Teorijski je potreban jedan mol kalcijum oksida (0,88 kg) ili jedan mol kalcijum karbonata (1,56 kg) za uklanjanje jednog mola sumpor dioksida (1 kg), ali u praksi je ovaj odnos veći zbog ograničenja u prenosu mase što sprečava kompletnost reakcije. Zbog znatne razlike u reaktivnosti kreča i krečnjaka, ovaj odnos iznosi:

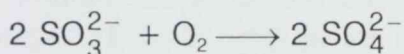


Iz ovoga se vidi da je potrebna masa krečnjaka 2,3 puta veća od mase kreča.

U reakciji sa krečom nastajanje Ca^{++} zavisi samo od prisustva kreča, dok kod reakcije sa krečnjakom formiranje jona zavisi od prisustva krečnjaka i koncentracije vodonikovih jona.

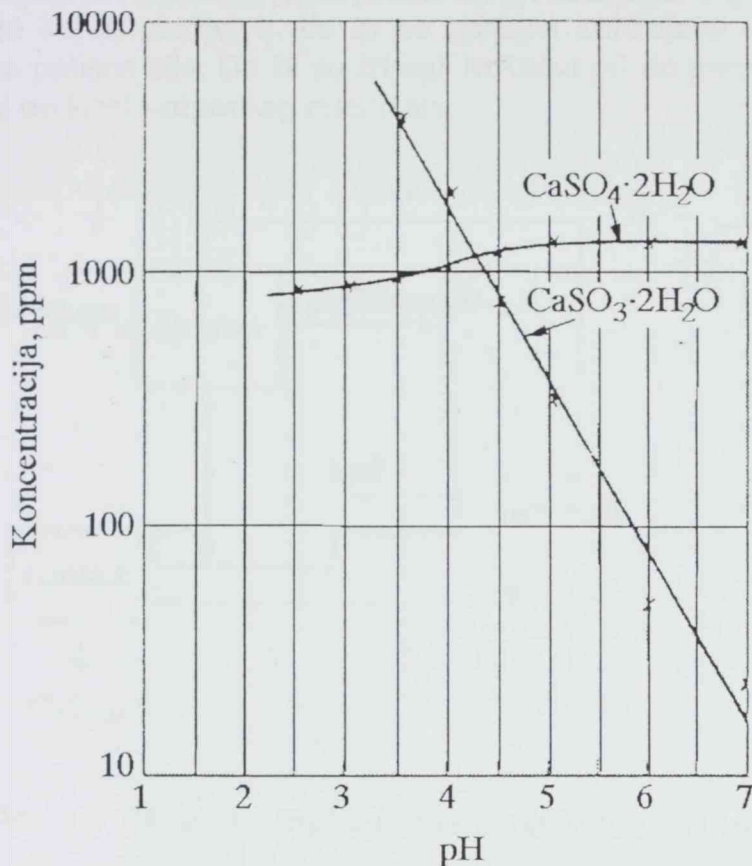


Zbog toga se kod procesa sa krečnjakom radi pri nižim pH vrednostima. Optimalna pH vrednost za krečnjački postupak je 5,8-6,2, a za postupak sa krečom je 8. Ako se procesi izvode na višim vrednostima pH od optimalne dolazi do začepjenja sa sulfitom, a na nižim dolazi do začepjenja sa sulfatom. Apsorpcija sumpor trioksida ili oksidacija sulfita dovodi do formiranja sulfata.



Brzina nastajanja sulfatnog jona zavisi od koncentracije rastvorenog kiseonika i koncentracije sulfitnih jona. Međutim, može se uzeti da je koncentracija kiseonika u suspenziji konstantna, odnosno nastajanje sulfata zavisi samo od koncentracije sulfita. Pošto je rastvorljivost sulfita veća pri nižim vrednostima pH, nastajanje sulfata se povećava pri nižim pH vrednostima, što se vidi i sa slike 1.2.: rastvorljivost kalcijum sulfita se znatno povećava pri opadanju pH vrednosti, dok koncentracija kalcijum sulfata neznatno opada pri sniženju pH vrednosti [3].

Mora se voditi računa da koncentracija sulfata bude znatno manja od vrednosti zasićenja, da ne bi došlo do taloženja na opremi. To se postiže kontinualnim uklanjanjem sulfata iz rastvora, koji se taloži zajedno sa sulfitom. Problem taloženja sulfata na opremi manje je izražen kod postupka sa krečom, zbog manjih brzina oksidacije.

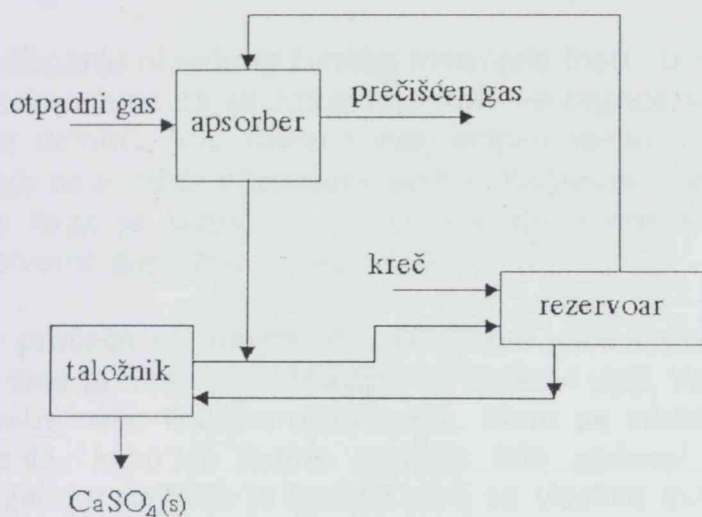


Slika 1.2 Zavisnost rastvorljivosti $\text{CaSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ od pH vrednosti suspenzije

Ulazni gas uvodi se u uređaj za uklanjanje pepela (elektrostatički taložnik), a zatim dolazi u kontakt sa vodenom suspenzijom $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ili CaCO_3 (5-10%) u apsorberu. Sumpor dioksid reaguje sa suspenzijom i formira se sulfit i nešto sulfata zbog oksidacije sumpor dioksida u sumpor trioksid (u prisustvu kiseonika u ulaznom gasu) (slika 1.3). Nastali čvrsti otpadni produkt se mora kontinualno uklanjati iz suspenzije, što se izvodi u taložniku, gde se vrši primarno odvajanje, dok se sekundarno odvajanje vode izvodi vakuum filtracijom, tako da je udeo vode u otpadnom materijalu oko 35%. Moguća je i prinudna oksidacija sulfitnih soli u sulfate uvođenjem vazduha u apsorber pod pritiskom [45]. Nastali sulfati se uklanjaju i predstavljaju relativno inertan otpad, tako da nije potrebna hidroizolacija deponije s obzirom da u otpadnom produktu nema sulfita. Nastali



Nakon odgovarajuće obrade može koristiti u građevinskoj industriji, a sadržaj dobijenog gipsa zavisi od sastava otpadnog gasa i korišćenog krečnjaka. Otpadni rastvor sadrži teške metale (koji potiču iz pepala), suspendovane čestice gipsa, pa je potrebno izvršiti obradu otpadnih voda [48]. Prečišćen gas pre napuštanja apsorbera prolazi kroz eliminator kapi na kojima se izdvaja voda, koju je sa sobom povukao gas pri prolazu kroz raspršenu suspenziju. Temperatura prečišćenog gasa je oko 50°C i neophodno ga je dogrevati da ne bi došlo do kondenzacije, tj. da bi se sprečila korozija u dimnjaku i obezbedila potrebna potisna sila. Da bi se izbegli troškovi pri dogrevanju gasova, grade se dimnjaci od kiselo-otpornog materijala.

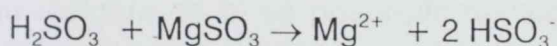


Slika 1.3 Šematski prikaz kreč/krečnjačkog postupka

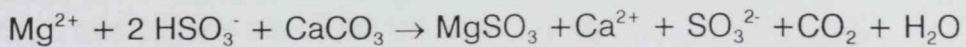
Proces može da se izvodi i sa recirkulacijom. Nastali sulfat se izdvaja u taložniku pažljivim podešavanjem pH vrednosti suspenzije (dodatkom krede, CaCO_3), a izdvojeni filtrat (tečni apsorber) sa dodatkom sveže količine se vraća u kolonu.

Druga mogućnost ovog procesa se zasniva na modifikaciji reakcije dodavanjem aditiva (magnezijumove soli ili neke organske kiseline), jer je pokazano da katjoni kao što su Mg^{2+} ili Na^+ povećavaju brzinu uklanjanja sumpor dioksida. Znači, funkcija magnezijumove soli je da obezbedi dovoljnu koncentraciju jona magnezijuma, tj. koristi se 0,3-1 molarni rastvor date soli.

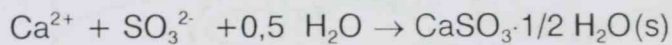
Sumpor dioksid reaguje sa vodom i daje sumporastu kiselinu, koja reaguje sa magnezijum sulfatom:



U prisustvu kalcijum karbonata, MgSO_3 se regeneriše:



Ova reakcija se odigrava u spoljašnjem reaktoru-rezervoaru. Reakcija taloženja kalcijumove soli je:



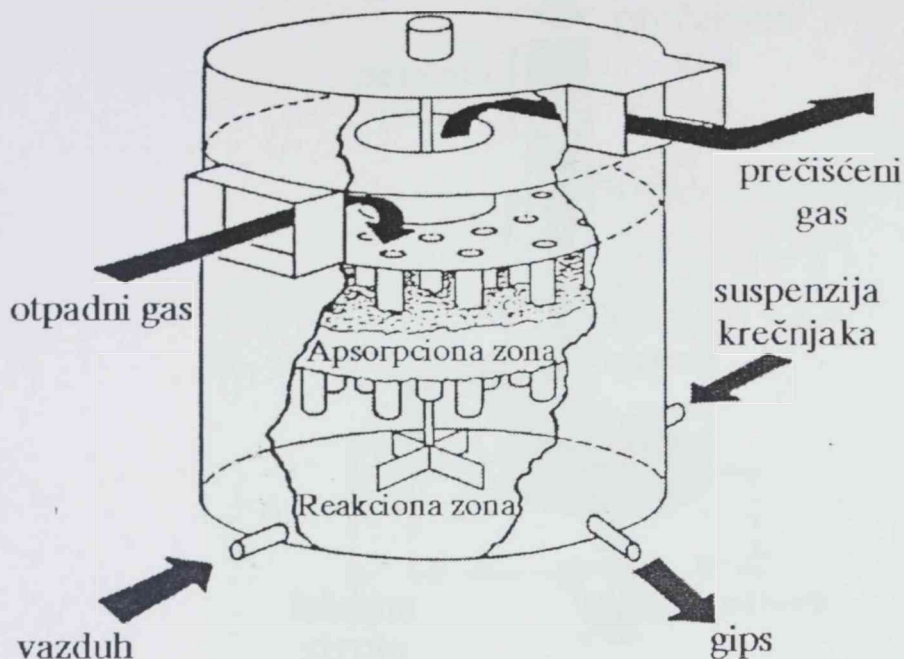
Nešto sulfita u rastvoru se oksiduje do sulfata, pa se istaloži i nešto gipsa. Efikasnost uklanjanja sumpor dioksida na taj način povećava se na 82-94%.

Pri odlaganju otpadnog čvrstog materijala (napr. u napuštenim rudnicima) mora se voditi računa da se podzemne vode ne zagade, naročito ako se kao krečnjak koristi dolomit, koji sadrži i magnezijum karbonat. Zbog prisustva Mg^{2+} koji reaguje sa sumpor trioksidom nastaje magnezijum sulfat koji je rastvorljiv u vodi. Zbog toga je potrebno da se otpadni materijal stabilizuje, tj. prevede u nerastvorne supstance i tako odloži.

Izbor procesa sa krečom ili krečnjakom utiče i na investicione troškove. Cena krečnjaka je niža, ali su transportni troškovi veći. Veći je i gabarit opreme zbog upotrebe veće količine apsorbenta. Mora se voditi računa i o veličini čestica sorbenta, kako bi brzina reakcije bila zadovoljavajuća. Postoji više vrsta krečnjaka a najbolje je koristiti onaj sa visokim sadržajem kalcijum karbonata. Krečnjak se može skladištiti i na otvorenom, dok kreč zbog svoje reaktivnosti mora biti u zatvorenom prostoru i zaštićen od uticaja vlage.

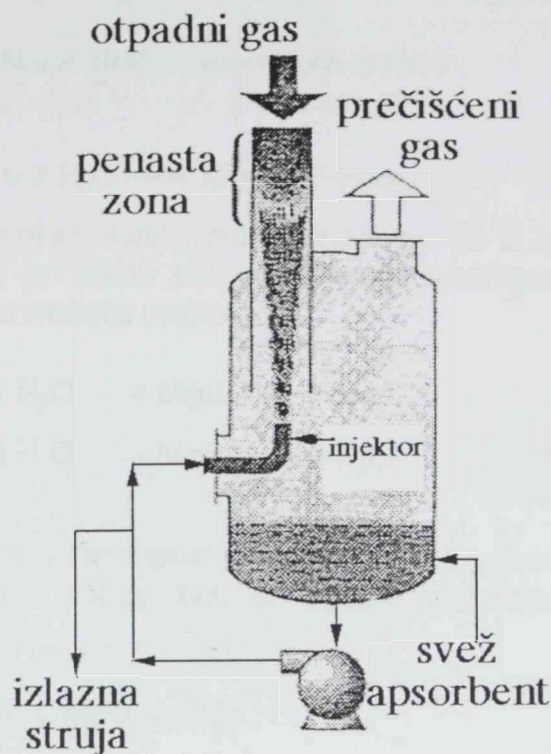
Radi boljeg prenosa mase i toplote uvedena su nova konstrukciona rešenja apsorbera. Jedno od njih omogućava da tečnost bude kontinualna faza, a gas dispergovana, za razliku od kolona sa punjenjem gde je gas kontinualna a tečnost dispergovana faza [6, 49]. Ključni deo ovog procesa je specijalna konstrukcija reaktora (slika 1.4), koja omogućava prisustvo velike količine apsorbenta u reakcionoj zoni, što eliminiše potrebu za reciklom apsorbenta. Niža vrednost pH suspenzije (izmedju 4-5) favorizuje oksidaciju sulfita u sulfate, tako da je moguće kao produkt dobiti čvrst gips. Dimni gas se hladi u razmenjivaču toplote, a zatim ulazi u kolonu (skruber) gde se dodatno hladi vodom, pri čemu se zasićuje vodenom parom, a u isto vreme se uklanja leteći pepeo iz dimnog gasa. Gas zasićen vodenom parom ulazi u reaktor gde barbotira kroz usku zonu apsorbenta. Sumpor dioksid se apsorbuje, oksiduje do sumpor trioksida i reaguje sa jonima kalcijuma (Ca^{2+}) u rastvoru pri čemu se taloži kalcijum sulfat i nastaje gips. Kao apsorber koristi se krečnjak (20% rastvor), vazduh se ubacuje u donju zonu reaktora da bi se pospešila reakcija oksidacije, a nastali gips se kontinualno odvodi, pošto suspenzija sadrži oko 15% $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Suspenzija gipsa se odvodnjava u centrifugi, nastali suvi gips se odlaže, a izdvojeni rastvor se vraća u proces. Efikasnost uklanjanja sumpor dioksida je 97-99%, ukoliko je

njegova koncentracija u ulaznom gasu 1000-2000 ppm. Iskorišćenje krečnjaka je oko 99%, a nastali gips sadrži 99,2% $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.



Slika 1.4 Šematski prikaz nove konstrukcije apsorbera

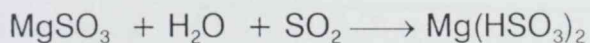
Drugi pristup omogućava prolaz gasa kroz turbulentnu penastu zonu tečnosti, dovodeći do intenzivnog mešanja i velike brzine prenosa mase i toplote [50]. Apsorbent se ubacuje u kolonu odozdo kroz injektor na kome se nalaze otvori prečnika 50 mm (slika 1.5). Ovakva veličina otvora omogućava rad sa suspenzijom, bez začepljenja injektora. Vreo otpadni gas se uvodi u kolonu odozgo. Pošto se gasna i tečna struja uvode u reakcioni prostor odgovarajućom brzinom, stvara se takozvana penasta zona kroz koju gas prolazi. Ova zona je oblast veoma izražene turbulencije sa velikom brzinom obnavljanja površine tečnosti. Ključ operacije je obrazovanje penaste zone, iznad koje postoji samo gasna faza, u penastoj zoni gas je dispergovan u tečnosti, a ispod ove zone je tečnost koja je dispergovana u gasu. Na ovaj način se u isto vreme izdvaja leteći pepeo, odvija apsorpcija sumpor dioksida i hladi otpadni gas.



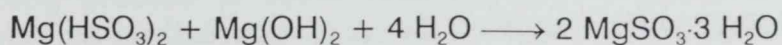
Slika 1.5 Šematski prikaz nove konstrukcije apsorbera

1.4.1.2 Proces sa magnezijum oksidom

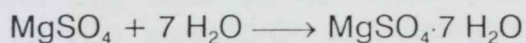
Kao kod svih regenerativnih procesa i u slučaju rada sa suspenzijom magnezijum oksida potrebno je ukloniti leteći pepeo ukoliko je prisutan u otpadnom gasu, pre ulaska gasa u apsorber [4-8, 11, 22]. Moguće varijante regenerativnog procesa sa magnezijum oksidom se zasnivaju na slaboj rastvorljivosti magnezijum sulfita u vodi. Dati apsorbent apsorbuje sumpor dioksid, pri čemu nastaje magnezijum sulfit, a usled prisustva sumpor trioksida u otpadnom gasu nastaje i nešto sulfata zbog reakcije magnezijum oksida sa sumpor trioksidom ili zbog sekundarne oksidacije sulfita.



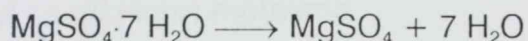
U prihvatnom sudu posle apsorbera, dodaje se izvesna količina svežeg magnezijum oksida i hidroksida radi održavanja odgovarajuće pH vrednosti apsorbenta (pH=6,3), što pospešuje reakciju bisulfita u nerastvorni sulfat.



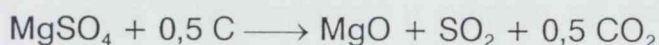
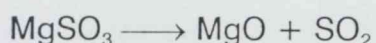
a takodje nastaju i kristalohidrati magnezijum sulfata:



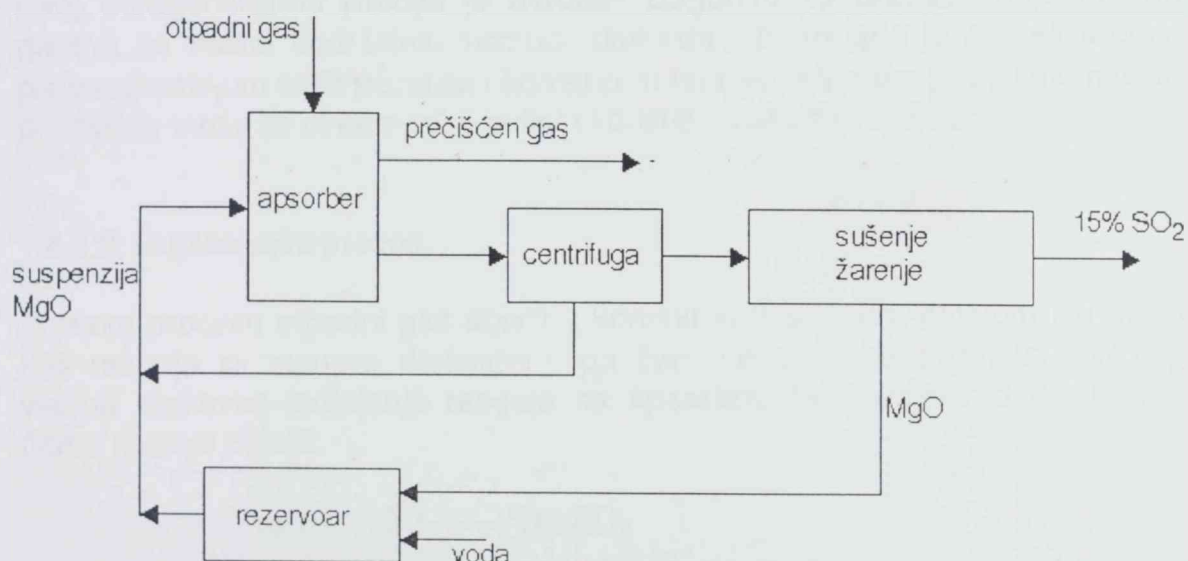
Talog kristala (magnezijum sulfit i sulfat) izdvajaju se iz cirkulacione tečnosti u taložniku ili centrifugi, pri čemu se čvrsta faza (hidratizane soli) transportuju u sušaru gde se odvijaju sledeće reakcije:



Osušeni sulfit uvodi se u kalcinator gde se žari na umerenoj temperaturi od 800-1000°C, u prisustvu koksa, koji se dodaje radi redukcije nastalih sulfata (slika 1.6):



Nastala gasna smeša koja sadrži sumpor dioksida od 8-15%, uvodi se u postrojenje za sumpornu kiselinu ili se upućuje na redukciju u elementarni sumpor.



Slika 1.6 Šematski prikaz procesa sa magnezijum oksidom

Nedostatak ovog procesa je velika potrošnja toplote potrebne za žarenje i ponovno zagrevanje prečišćenog gasa radi postizanja odgovarajuće sile potiska u dimnjaku. Međutim, postoji mogućnost da se oprema za prečišćavanje otpadnog gasa locira uz postrojenje (zagadivač), dok se osušeni kristali mogu na duži period skladištiti i lako transportovati, zahvaljujući stabilnosti magnezijumovih soli, tako da se može planirati centralno postrojenje za regeneraciju, za više postrojenja za odsumporavanje. Time se prečišćavanje otpadnih gasova može rešiti i kod onih postrojenja koja ne raspolažu velikim prostorom.

1.4.2 Procesi sa alkalnim metalima

Mnogi procesi uklanjanja sumpor dioksida bazirani su na apsorpciji sa vodenim rastvorima alkalnih metala. U ove procese spadaju neregenerativni proces sa natrijum hidroksidom i regenerativni, duploalkalni, sa sulfitima, citratni, sa adipinskom [51] i fosfatnom kiselinom [52]. Prednost ovih procesa je:

- rad bez suspenzije, što omogućava veću brzinu reakcije, koja nije ograničena brzinom rastvaranja čvrstih čestica,
- regeneracija na relativno niskoj temperaturi.

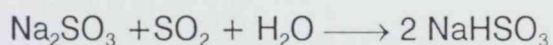
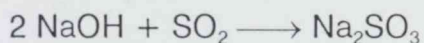
Natrijumova jedinjenja imaju prednost u odnosu na jedinjenja kalcijuma zbog niže cene.

1.4.2.1 Proces sa natrijum hidroksidom

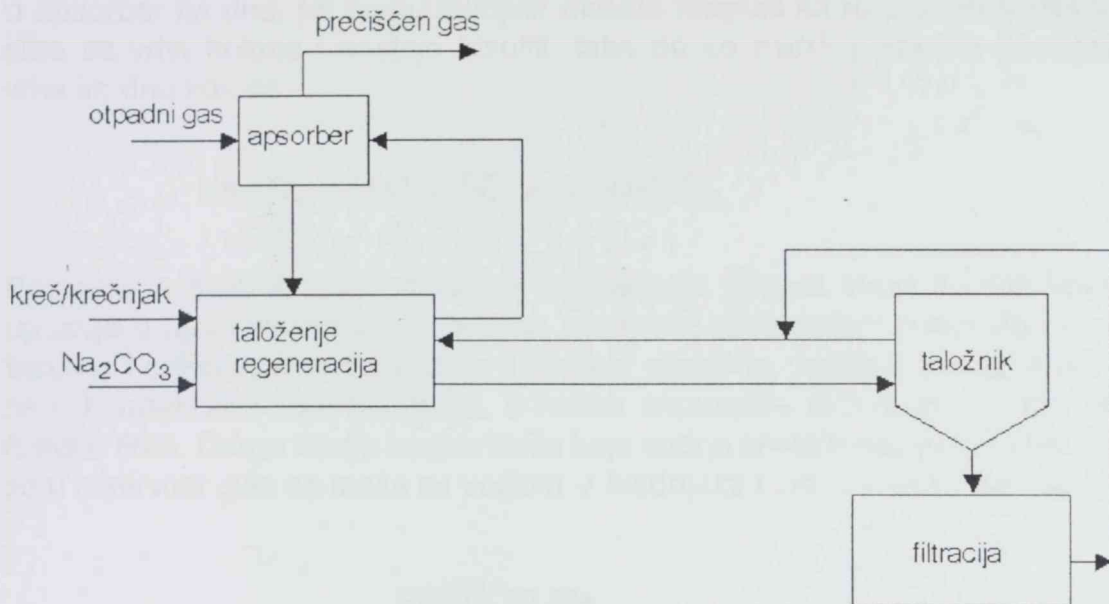
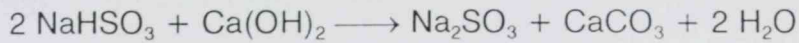
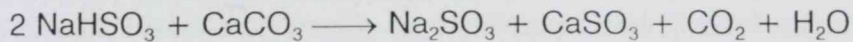
Ovaj neregenerativni proces je naročito pogodan za prečišćavanje otpadnih gasova sa malim sadržajem sumpor dioksida i tamo gde je nastali sporedni proizvod natrijum sulfit poželjan i koristi se u fabrikama papira [5,6]. Deo nastalog proizvoda može se oksidovati u sulfat i koristiti u industriji stakla.

1.4.2.2. Duploalkalni proces

U ovom procesu otpadni gas dolazi u kontakt sa rastvorom natrijum hidroksida, koji reaguje sa sumpor dioksidom, pri čemu nastaje sulfit [5-7,23], koji kao veoma reaktivno jedinjenje reaguje sa apsorbovanim sumpor dioksidom, pri čemu nastaje bisulfit.



Nastali rastvor dolazi u kontakt (izvan apsorbera) sa drugim alkalnim materijalom (kreč ili krečnjak), koji je jeftiniji, i pri tome se taloži nerastvorni CaSO_3 , a polazni apsorber regeneriše i vraća se u proces (slika 1.7).



Slika 1.7 Uprošćena šema duploalkalnog procesa za izdvajanje sumpor dioksida

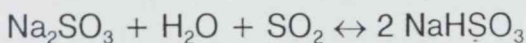
Kalcijum sulfit se uklanja u taložniku, suši i na taj način je pogodan za odlaganje. Moguće je takodje izvršiti u posebnom uređaju oksidaciju sulfita u gips. Filtrat nakon sušenja i tečnost iz taložnika vraćaju se u apsorber ili se upućuju u uređaj gde se odvija regeneracija. U toku rada potrebno je dodati i izvesnu količinu jona Na^+ , što se postiže dodatkom natrijum karbonata.

Pošto upotreba rastvora umesto suspenzije omogućava bolju apsorpciju sumpor dioksida, jer reakcija nije ograničena brzinom rastvaranja čvrstog apsorbera, potrebno je manje apsorpcionog sredstva. Takodje, smanjen je uticaj erozije u cevovodima i pumpama, jer u apsorberu ne nastaje čvrsta faza.

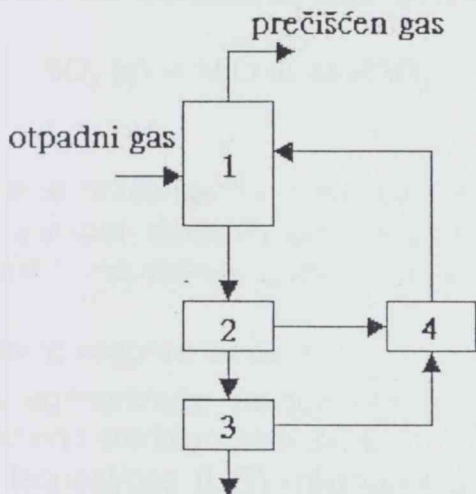
1.4.2.3 Sulfit-bisulfitni proces (Wellman-Lordov postupak)

Wellman-Lordov postupak je do sada najviše primenjivani regenerativni postupak za odsumporavanje gasova. Apsorpcija je prvo izvodjena pomoću sistema kalijum sulfit-bisulfit. Kasnije se prešlo na korišćenje jeftinijih natrijumovih soli [4-6, 8, 11, 23, 53].

Otpadni gas na temperaturi od 120-150°C dolazi u kontakt sa vodom ili rastvorom sumporne kiseline radi izdvajanja letećeg pepela i sumpor trioksida, pri čemu dolazi i do hladjenja gasa na temperaturu oko 50°C. Gasna struja ulazi u apsorber na dnu, pri čemu sumpor dioksid reaguje sa rastvorom sulfita koji se sliva sa vrha kolone i nastaje bisulfit, tako da se sadržaj bisulfita povećava od vrha ka dnu kolone.



Povratna reakcija je zastupljena pri regeneraciji. Izlazna struja sa dna kolone se upućuje u uparivač/kristalizer gde na povišenoj temperaturi dolazi do razlaganja bisulfita i izdvajanja vodene pare i sumpor dioksida. Nastala gasna struja uvodi se u kondenzator radi hladjenja, a nakon separacije dobija se sumpor dioksid čistoće 85%. Druga struja iz uparivača koja sadrži kristale natrijum sulfita upućuje se u rezervoar gde se meša sa vodom iz hladnjaka i vraća u apsorber (slika 1.8).



Slika 1.8 Uprošćena šema Wellman-Lordov-og postupka

- 1- apsorber, 2- kristalizer/uparivač, 3- hladnjak,
- 4- rezervoar

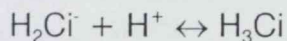
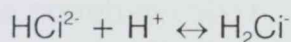
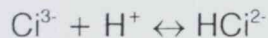
Zbog prisustva kiseonika u ulaznom gasu, dolazi do izvesne oksidacije u sulfate. Takodje na temperaturi regeneracije može doći i do neželjene reakcije:



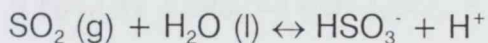
Ovo dovodi do stvaranja neaktivnih soli koje se moraju ukloniti iz recirkulirajućeg apsorbenta. Zbog toga se oksidacija mora svesti na minimum u glavnom procesu, za šta se koriste inhibitori oksidacije.

1.4.2.4 Citratni postupak

Apsorpcija sumpor dioksida veoma zavisi od pH vrednosti rastvora jer ovaj gas u vodenom rastvoru stvara kiselinu, odnosno H^+ jone. pH vrednost sistema opada, što utiče na smanjenje brzine apsorpcije. Smanjivanje pH vrednosti se može sprečiti upotrebom pufera, kao što je napr. limunska kiselina i natrijum hidroksid [5-7]. Pufer je onaj rastvor u koji se mogu dodati veće količine kiseline, pri čemu dolazi do vrlo male promene koncentracije H^+ jona. U ovom slučaju uticaj pufera je veoma izražen zbog tri stepena disocijacije limunske kiseline (H_3Ci).



Apsorpcija sumpor dioksida se kontroliše reakcijom nastajanja bisulfita.

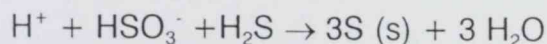


Ovaj proces je primenljiv za uklanjanje sumpor dioksida iz otpadnih gasova sa sadržajem sumpor dioksida od 500 ppm do 5 zapr %, prisutnih u otpadnim gasovima elektrana, rafinerija, industrije obojenih metala.

Prednosti ovog procesa su da je:

- proces regenerativan, pa nema odlaganja otpadnog materijala,
- apsorpciono sredstvo netoksično,
- odnos tečnost/gas (L/G) relativno mali, pa su zbog toga smanjeni troškovi pumpanja cirkulirajućeg apsorbenta.

Iz otpadnog gasa se prvo uklanjaju čvrste materije, pa se tek onda gas uvodi u apsorber, u kome ne dolazi do stvaranja čvrste faze, što je veoma bitno zbog opreme. Regeneracija se izvodi u tečnoj fazi reakcijom bisulfita sa H_2S na temperaturi 60-70°C.



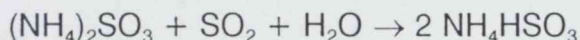
Nastali elementarni sumpor se uklanja iz rastvora, a regenerisana kiselina se vraća u apsorber. Vodoni sulfid se dobija konverzijom nastalog sumpora sa vodonikom, pri čemu se oko 2/3 sumpora konvertuje u vodonik sulfid. Druga prednost ovog procesa je mogućnost dobijanja elementarnog sumpora, čija je čistoća oko 99,5%, zbog čega je pogodna sirovina za brojne industrijske procese.

1.4.3 Procesi sa jedinjenjima amonijaka

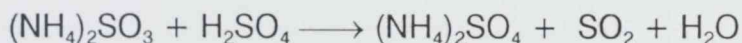
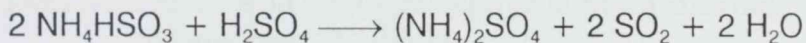
1.4.3.1 Neregenerativni postupak sa amonijakom

Apsorpcija sumpor dioksida iz otpadnog gasa koji sadrži više od 0,3% sumpor dioksida pomoću različitih jedinjenja amonijaka (vodenog rastvora amonijaka, amonijum sulfita) predstavlja mokri neregenerativni postupak. Postupak za uklanjanje sumpor dioksida pomoću amonijaka je veoma pogodan tamo gde je amonijak ili vodeni rastvor amonijaka otpadni materijal (napr. fabrika đubriva) [6-8, 54].

U apsorber je potrebno uvoditi otpadni gas bez kapljica kiseline, ukoliko se radi o otpadnom gasu iz postrojenja za proizvodnju kiseline, jer dolazi do nastajanja aerosola amonijum sulfata, koji se ne može regenerisati u apsorberu, što dovodi do povećanog gubitka amonijaka. Sumpor dioksid se apsorbuje pomoću rastvora amonijum hidroksida i nastalog amonijum sulfita.



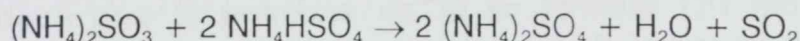
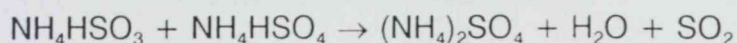
Temperatura apsorpcije treba da bude što niža (<35°C) da bi se smanjili gubici amonijaka usled isparavanja. Svež amonijak se dodaje u cirkulirajuću struju radi održavanja odgovarajuće vrednosti pH. Izlazna struja iz apsorbera uvodi se u striper kolonu gde se dodatkom sumporne kiseline formira amonijum sulfat kao sporedni proizvod, koji se može koristiti kao đubrivo. Na vrhu striper kolone se oslobodja sumpor dioksid.



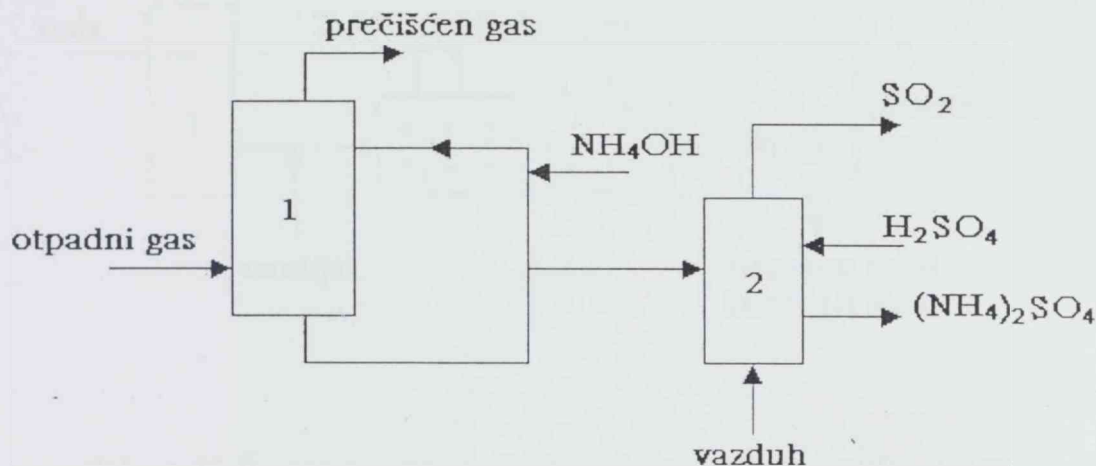
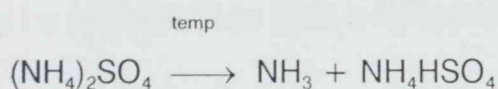
Pošto rastvor sadrži još izvesnu količinu sumpor dioksida, neophodno ga je ukloniti iz rastvora stripovanjem pomoću vodene pare ili vazduha (slika 1.9). Efikasnost uklanjanja SO₂ je od 85-97%.

1.4.3.2 Regenerativni postupak sa amonijakom

Drugi način izdvajanja sumpor dioksida u desorberu iz zasićenog rastvora koji sadrži bisulfit i sulfit je dodavanje bisulfata, koji reaguju prema sledećim reakcijama:



Takodje se u desorber uvodi vazduh radi izdvajanja zaostalog sumpor dioksida, a rastvor se sa dna kolone uvodi u kristalizer, gde se izdvajaju kristali amonijum sulfata, koji se kasnije razlažu na približno 370°C. Pri tome nastaje amonijak koji se vraća u apsorber i bisulfat koji služi u drugom stupnju procesa:

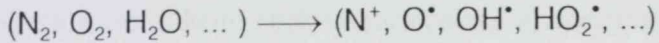


Slika 1.9 Uprošćena šema izdvajanja sumpor dioksida pomoću amonijaka
1- apsorber, 2- striper

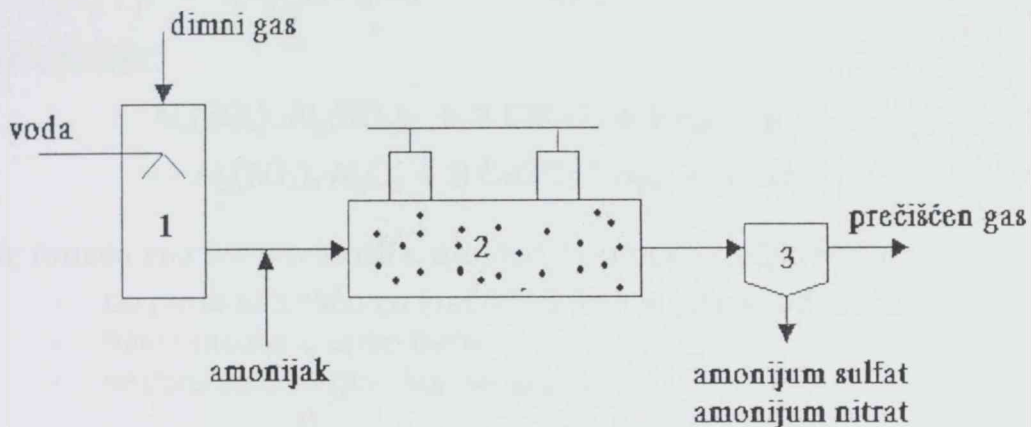
1.4.3.3 Postupci izdvajanja kiselih gasova na bazi električnog snopa i električnog pražnjenja

U poslednjoj deceniji razvijene su dve nove tehnologije uklanjanja sumpor dioksida istovremeno sa azotovim oksidima (NO_x) iz dimnog gasa i to na bazi

električnog snopa i električnog pražnjenja dodatkom amonijaka [55-60]. Otpadni gas oslobodjen letećeg pepela i povećane vlažnosti (prilikom hladjenja sa vodom) izlaže se dejstvu elektrona velike energije, pri čemu atomi i molekuli gasa disosuju ili se jonizuju (slika 1.10). Nastajanje radikala može se uopšteno napisati:



Prisustvo vodene pare je potrebno da bi se formirali OH radikali, koji su neophodni za nastajanje sumporne i azotne kiseline. Prema tome, nastali veoma reaktivni radikali (O, OH, HO₂) reaguju sa sumpor dioksidom i azotovim oksidima, pri čemu nastaje sumporna i azotna kiselina. Ove kiseline se neutrališu dodavanjem amonijaka u dimni gas, pri čemu nastaju amonijum sulfat, amonijum nitrat i amonijum sulfat-nitrat. Smeša ovih soli amonijaka kao čvrste faze se lako izdvaja iz gasa i predstavlja kvalitetno veštačko đubrivo. Količina dodatog amonijaka je tačno određena sadržajem sumpor dioksida i azotovih oksida u dimnom gasu i u potpunosti se troši u toku reakcije neutralizacije.



Slika 1.10 Šematski prikaz odsumporavanja dimnog gasa pomoću snopa elektrona
1- kolona, 2- reaktor, 3- taložnik

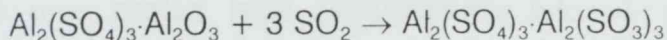
Prednosti ovakvog načina uklanjanja zagađujućih materija su:

- istovremeno izdvajanje SO_x/NO_x
- nema otpadnog materijala
- dobijanje korisnog proizvoda.

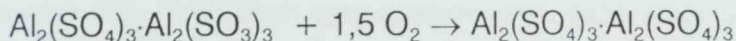
1.4.4 Proces sa vodenim rastvorom aluminijum sulfata

Ako se kao apsorpciono sredstvo koristi rastvor aluminijum sulfata, vazduh se ubacuje radi oksidacije sulfita u sulfate, a krečnjak se koristi za taloženje viška sulfata u obliku gipsa [6, 11]. Rastvor recirkuliše radi postizanja visokog odnosa L/G koji je potreban radi bolje apsorpcije. Deo struje se kontinualno odvodi i reaguje sa krečnjakom radi regeneracije apsorbenta pri čemu dolazi do stvaranja gipsa, koji se uklanja taloženjem i filtriranjem, a bistri rastvor se vraća u proces (slika 1.11). pH rastvora se održava na vrednosti 3-3,5. Zbog niskog pH i kompletne oksidacije celokupni krečnjak reaguje. Prema tome, odsumporavanje otpadnih gasova rastvorom aluminijum sulfata odvija se u tri faze, a svaka faza se odigrava u zasebnom uređaju.

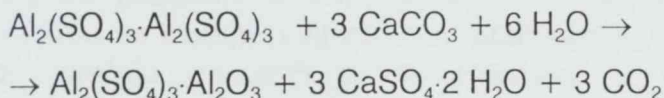
Apsorpcija:



Oksidacija:

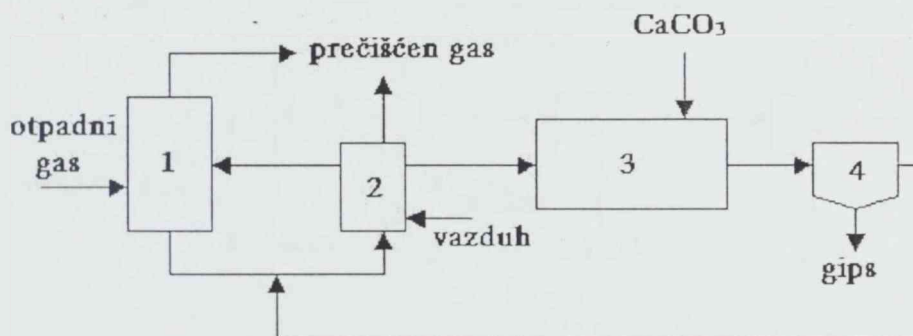


Neutralizacija:



Ovaj proces ima niz prednosti u odnosu na proces kreč/krečnjak:

- potpuno iskorišćenje krečnjaka, koji je jeftiniji od kreča
- nema erozije u apsorberu
- nastaje stabilni gips koji se taloži.

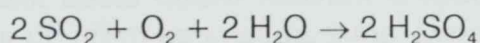


Slika 1.11 Uprošćena šema procesa sa vodenim rastvorom aluminijum sulfata
1- apsorber, 2-kolona, 3-rezervoar za neutralizaciju, 4-taložnik

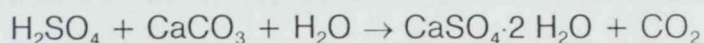
1.4.5 Proces sa razblaženom kiselinom

Sumpor dioksid se apsorbuje pomoću razblažene sumporne kiseline, u prisustvu vazduha koji se uvodi radi njegove oksidacije, a dodatkom krečnjaka izdvaja se gips [6]. Oksidacija se pospešuje dodatkom gvoždja kao katalizatora i održavanjem male vrednosti pH rastvora. Hemijski procesi se mogu opisati sledešim reakcijama:

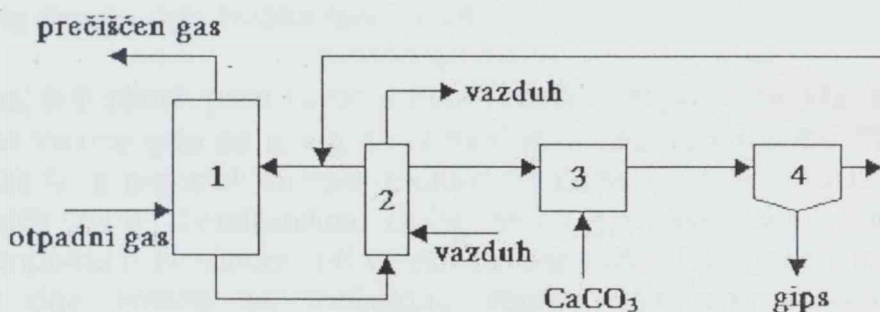
apsorpcija i oksidacija:



kristalizacija:



Otpadni gas prvo prolazi kroz elektrostatički taložnik radi uklanjanja čvrstih čestica, a zatim se u venturi skruberu hladi vodom sa 140° na 60°C i ulazi u apsorber, gde dolazi u kontakt sa razblaženom sumpornom kiselinom koncentracije oko 1%. Prečišćen gas prolazi kroz eliminator vlage, pa se posle zagrevanja izbacuje u atmosferu. Deo sumporne kiseline se kontinualno odvodi u kristalizer, gde se ona neutrališe dodatkom krečnjaka, da bi se dobila 1% kiselina (slika 1.12). Nastali proizvod, kristali gipsa, izdvaja se iz razblažene kiseline u centrifugi, pri čemu se dobija relativno suv prah gipsa, koji se u Japanu dosta koristi za proizvodnju gipsanih ploča. Prednost u odnosu na postupak kreč/krečnjak je odsustvo suspenzije, a nedostatak je korozivnost apsorbera i potreba za velikim odnosom L/G zbog slabe rastvorljivosti sumpor dioksida u rastvoru razblažene kiseline.



Slika 1.12 Pojednostavljena šema izdvajanja sumpor dioksida iz otpadnog gasa pomoću razblažene kiseline

1- apsorber, 2- kolona, 3- kristalizer, 4- taložnik

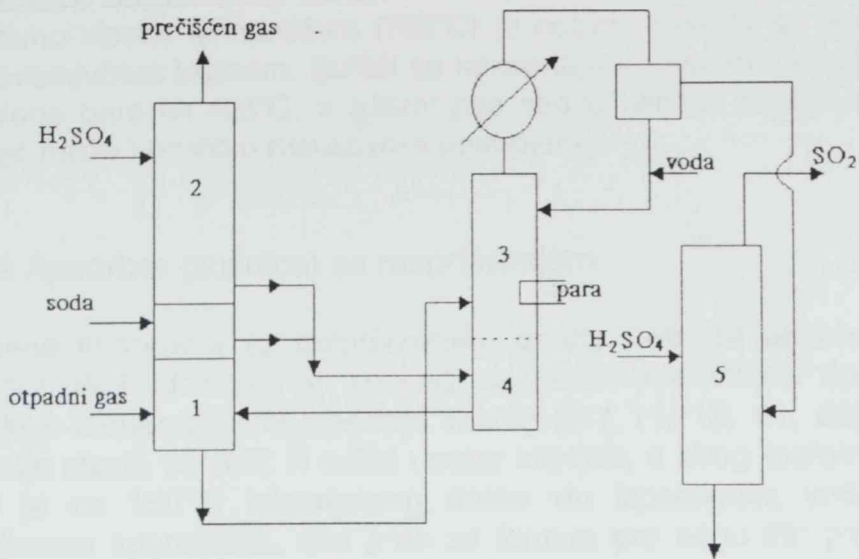
1.4.6 Izdvajanje sumpor dioksida postupkom sa aromatičnim aminima

Aromatični amini koriste se za apsorpciju sumpor dioksida iz otpadnih gasova koji sadrže do 3,5% sumpor dioksida. Primenuju se ksilidin, dimetilanilin i toluidin [6, 8]. Dimetilanilin ima najnižu tačku ključanja, pa zbog odgovarajućeg većeg napona pare u uslovima apsorpcije, može da ima i veće gubitke zbog isparavanja. Ksilidin ima male gubitke pri isparavanju, ali zato su njegove soli, sulfati, (ukoliko dodje do oksidacije sumpor dioksida), umereno rastvorljivi u vodi što dovodi do stvaranja kristala, a samim tim i do prljanja opreme. S obzirom da se ksilidin sulfid dosta dobro rastvara u vodi, koristi se rastvor ksilidina u vodi. Uočeno je da pri nižim koncentracijama sumpor dioksida, različiti odnosi u smeši ksilidin-voda imaju veći kapacitet nego dimetilanilin, dok za više koncentracije sumpor dioksida u otpadnom gasu dimetilanilin ima prednost.

Gas prvo prolazi kroz elektrostatički taložnik, pa se zatim uvodi u kolonu, pri čemu se kao apsorber koristi smeša ksilidin/voda (odnos 1/1). U toku apsorpcije nastaje ksilidin-sulfid, rastvorljiv u vodi. Natrijum karbonat se dodaje rastvoru radi izdvajanja eventualno nastalih sulfata u obliku Na_2SO_4 . Zaostale pare ksilidina u izlaznom gasu se uklanjaju ispiranjem sa razblaženom sumpornom kiselinom pre nego što se gas ispusti u atmosferu. Istrošeni apsorber odlazi u kolonu za stripovanje, gde se izdvaja sumpor dioksid. Pare iz kolone odlaze u kondenzator, gde se kondenzuju pare vode i ksilidina i odvajaju od sumpor dioksida. Voda koja je zasićena sa sumpor dioksidom i sadrži nešto ksilidina vraća se ponovo u strip. Smeša ksilidin/voda sa dna strip kolone odlazi u separator gde se uklanja višak vode i vraća se u apsorber.

Ukoliko je koncentracija sumpor dioksida u otpadnom gasu veća, kao apsorpciono sredstvo koristi se dimetilanilin (DMA), jer ovaj apsorber ima veći apsorpcioni kapacitet od ksilidina. Gas, iz koga se prvo uklone čvrste čestice, hladi se i uvodi u apsorber i dolazi u kontakt sa dimetilanilinom, koji se sliva sa vrha donjeg dela kolone (slika 1.13).

Gas, koji sadrži pare dimetilanilina i nešto sumpor dioksida, prolazi kroz srednji deo kolone gde se ispire sa razblaženim rastvorom sode ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) koji apsorbuje preostali sumpor dioksid pri čemu nastaje sulfid ili bisulfid. Pošto gas sadrži pare dimetilanilina ispire se u gornjem delu kolone razblaženom sumpornom kiselinom, pri čemu nastaje sulfat. Obogaćen rastvor dimetilanilina sa dna kolone se indirektno zagreva sa siromašnom toplom strujom dimetilanilina i ulazi u srednji deo stripa, gde se zagreva ili stripuje parom, pri čemu se oslobadja SO_2 . Regenerisani i topao DMA se hladi i vraća u apsorber. Sumpor dioksid iz stripa prolazi kroz gornji deo kolone gde se ispire vodom koja apsorbuje pare dimetilanilina.

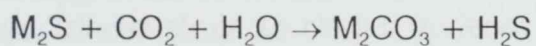
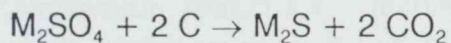
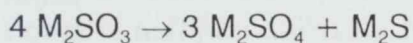


Slika 1.13 Uprošćena šema izdvajanja sumpor dioksida pomoću dimetilamina
1- apsorber, 2- skruber, 3- striper, 4- regenerator, 5- kolona

1.4.7 Apsorpcija pomoću rastopljenih soli

Apsorpcija na povišenoj temperaturi je u fazi istraživanja [6]. Otpadni gas iz kotlarnice na odgovarajućoj temperaturi (430°C) prolazi kroz taložnik za uklanjanje pepela i ulazi u apsorber na istoj temperaturi. Rastopljena smeša sadrži karbonate natrijuma, litijuma i kalijuma. Pri izdvajanju sumpor dioksida ne dolazi do značajnije promene temperature gasa, koji se prečišćen vraća natrag u kotlarnicu.

Osnovne hemijske reakcije:



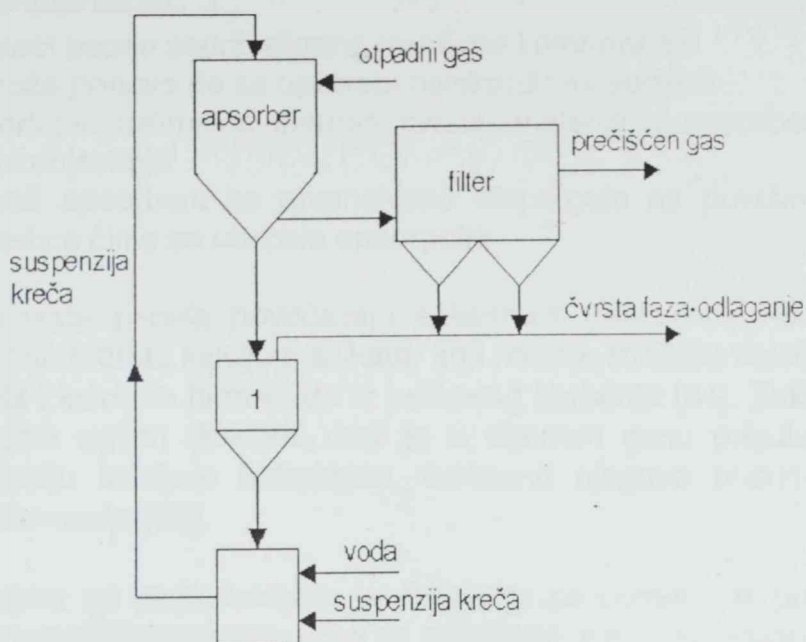
gde je M alkalni metal.

U svojstvu redukcionog sredstva može se koristiti ugljen-monoksid ili vodonik. Relativno visoka temperatura (760°C) je potrebna da bi se redukcija odigravala odgovarajućom brzinom. Sulfidi se konvertuju u prisustvu smeše ugljen-dioksida i vodene pare na 425°C , a izlazni gas sadrži oko 30 zapr.% sumpor vodonika, koji se može koristiti u Klausovom postrojenju.

1.4.8 Apsorber (sušnica) sa raspršivanjem

Primena apsorbera sa raspršivanjem omogućava da otpadni gas koji sadrži sumpor dioksid dodje u kontakt sa sitnim kapljicama apsorbenta (rastvor natrijum karbonata ili suspenzija kreča) [5-7, 11, 12, 61, 62]. Usled hemijske reakcije stvara se sulfit ili sulfat unutar kapljice, a zbog toplotnog sadržaja gasa (koji je na 150°C) istovremeno dolazi do isparavanja vode u atomiziranim kapljicama apsorbenta. Suv prah se formira pre nego što gas, koji je za 30°C iznad svoje tačke rose, napusti apsorber, zbog čega nije potrebno naknadno zagrevanje. Druga karakteristika ovog procesa je konstrukciona izvedba apsorbera, koji je cilindričnog oblika sa koničnim dnom, tako da nije potrebno uklanjanje pepela pre ulaska u apsorber. Zbog toga prah istrošenog apsorbenta sadrži pored sulfita, sulfata, neproreagovanog apsorbenta i pepeo. Čvrsta faza se izbacuje kroz konični deo apsorbera, a izvesna količina nastalog proizvoda nošena suvim gasom se uklanja u elektrostatičkim taložnicima ili vrećastim filterima. Upotreba vrećastih filtera u ovom slučaju ima prednost zbog toga što gas na izlazu iz apsorbera dolazi u kontakt sa neproreagovanim apsorbentom nataloženim na filteru, čime se dodatno uklanja sumpor dioksid (slika 1.14). Prednost ovog procesa nad mokrim postupkom je korišćenje manje opreme i mogućnost istovremenog uklanjanja pepela i otpadnog apsorbenta. Nedostatak ovog procesa je stvaranje velikih količina sporednih proizvoda (CaCO_3 , CaSO_3 , CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$). Krajni proizvod se može tabletirati i koristiti kao sintetski šljunak i podloga za puteve ili se može prevesti oksidacijom u tečnoj fazi u gips, sa ili bez katalizatora [63].

Proces sa natrijum karbonatom može biti neregenerativan i regenerativan. U prvom slučaju istrošeni suvi apsorbent se uklanja iz sistema, a sveža sirovina se kontinualno dovodi u apsorber-sušnicu. U zatvorenom sistemu se iskorišćeni apsorbent skuplja u sistemu taložnika (ciklonski i elektrostatički) i meša sa ugljenikom (ugalj ili naftni koks) i uvodi u rezervoar u kome se nalazi istopljen natrijum karbonat ili natrijum sulfid na temperaturi oko 1000°C . Da bi se sistem održao na temperaturi reakcije i obezbedila toplota potrebna za endotermne reakcije redukcije, uvodi se vazduh radi oksidacije ugljenika u ugljen monoksid i ugljen dioksid. Izlazna struja se hladi u vodenoj suspenziji, u kojoj se rastvorljive komponente rastvaraju u vodi i filtracijom uklanjaju od neproreagovanog ugljenika i pepela. Bistar rastvor se uvodi u kolonu gde reaguje sa ugljen dioksidom pri čemu nastaje rastvor natrijum karbonata, koji se uvodi u apsorber-sušnicu. Nastala gasna struja koja sadrži sumpor vodonik i ugljen dioksid uvodi se u Klausovo postrojenje u kome se H_2S konvertuje u elementarni sumpor.



1- reciklovanje letećeg pepela

Slika 1.14 Uprošćena šema izdvajanja sumpor dioksida u apsorberu sa raspršivanjem

Ipak, većina apsorbera sa raspršivanjem koristi suspenziju kreča, koji je manje efikasan od natrijum karbonata, ali je znatno jeftiniji i zato što su nastale soli kalcijuma manje rastvorljive. Postrojenje se sastoji iz četiri dela: pripreme apsorbera, apsorpcije i sušenja, sakupljanja i uklanjanja čvrste faze. Voda za gašenje kreča treba da bude čista, ali može da se upotrebi i ona koja se koristila za hladjenje.

Na efikasnost apsorpcije utiču karakteristike same kolone, steometrija i razlika temperature gasa na izlazu iz kolone i adijabatske temperature zasićenja. Važan deo apsorbera je mlaznica, koja obezbeđuje odgovarajuću atomizaciju apsorbera, kapljice veličine oko $50 \mu\text{m}$, jer je brzina reakcije proporcionalna dodirnoj površini između tečnosti i gasa. Prema tome, stepen rasprskavanja tečnosti i veličina apsorbera moraju obezbediti takvu veličinu i vlažnost kapljice koja će biti dovoljna za apsorpciju sumpor dioksida, i na kraju procesa nastajanje suvog praha, kako ne bi došlo do njegovog međusobnog slepljivanja ili slepljivanja za zid apsorbera. Vreme zadržavanja gasa u koloni je od 10-12 s. Smanjenje razlike temperature gasa na izlazu iz kolone i adijabatske temperature zasićenja značajno poboljšava apsorpciju sumpor dioksida. Na efikasnost apsorpcije utiče i steometrija odnosno povećanjem koncentracije kreča u

suspenciji ili reciklovanjem dela istrošenog apsorbenta (sa pepelom) pospešuje se izdvajanje sumpor dioksida. Reciklovanje istrošenog sorbenta sa pepelom primenjuje se jer:

- leteći pepeo sadrži alkalne reaktivne komponente
- može ponovo da se upotrebi neiskorišćeni sorbent
- dodatak delimično inertnih čvrstih materija u apsorbent sprečava njegovo stvrdnjavanje
- svež apsorbent se prvenstveno disperguje na površini reciklovanih čvrstih čestica čime se ubrzava apsorpcija.

Neke vrste pepela povećavaju efikasnost (reaktivnost) sorbenta, jer utiču na stvaranje hidrata kalcijum silikata, koji nastaje između kalcijum i aluminata silikata iz pepela i kalcijum hidroksida iz polaznog sorbenta [64]. Takođe, pokazano je da prisustvo ugljen dioksida, koji je u dimnom gasu prisutan do 12%, utiče na konverziju kalcijum hidroksida, odnosno njegovo prisustvo ubrzava reakciju desulfurizacije [65].

Postupak sa raspršivanjem je pogodan za primenu u postrojenjima u kojima sagoreva niskosumporni ugalj sa sadržajem do 1,5% ukupnog sumpora. Tada se može ukloniti i više od 90% sumpor dioksida. Manja efikasnost (70-80%) postiže se sa visokosumpornim ugljevima. Ispitivanja su pokazala da se u ovom slučaju potrošnja kreča može smanjiti za 15-30%, ako su prisutni hloridi u polaznoj suspenciji od oko 0,2-0,3% [46]. Moguće je dodati i druge aditive, napr. higroskopska jedinjenja na bazi natrijuma da bi se povećala efikasnost sorbenta. Ova jedinjenja zadržavaju vlagu na površini čestice kalcijum hidroksida, odnosno smanjuju parcijalni pritisak vodene pare na površini kapljice i samim tim produžavaju reakciju u tečnoj fazi [66].

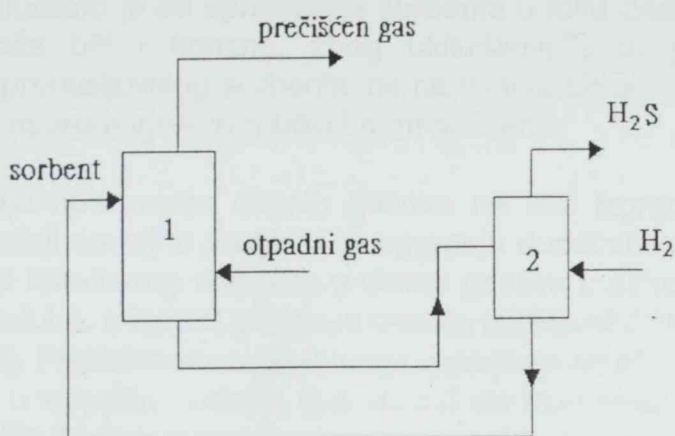
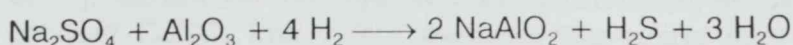
1.4.9 Suva apsorpcija sa reakcijom

Postupak sa suvom apsorpcijom ima prednost nad mokrim postupkom jer omogućava rad na povišenim temperaturama. Ispitivani su oksidi 48 metala i crveni mulj, sporedni proizvod pri proizvodnji aluminijuma (visok sadržaj oksida gvoždja, oko 40% feri oksida) [4, 6, 67-69]. Na osnovu brzine reakcije sa sumpor dioksidom i steometrije, parcijalnog pritiska sumpor trioksida, izabrana su dva oksida metala, Cu i Al. Ispitivanja su vršena sa fluidizovanim slojem u pilot postrojenju jer je na taj način iskorišćenje sorbenta znatno više zbog dobrog mešanja gas/čvrsto unutar apsorbera.

Takođe, kao apsorbent može da se koristi i natrijum aluminat, sorbent velike specifične površine i velike poroznosti, koji reaguje sa otpadnim gasom na temperaturi od 150° do 340°C.



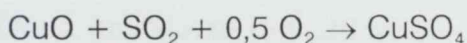
Proreagovani apsorvent koji sadrži natrijum sulfat zagreva se na 650°C i ulazi u regenerator gde se vrši redukcija pomoću vodonika i ugljen monoksida (slika 1.15).



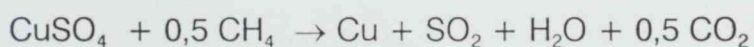
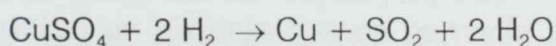
Slika 1.15 Uprošćena šema izdvajanja sumpor dioksida hemisorpcijom
1- reaktor, 2- regenerator

Izlazni gas koji sadrži oko 10-15% sumpor vodonika može da ide u Klausovo postrojenje radi dobijanja elementarnog sumpora, a regenerisani apsorvent se vraća u apsorber. U toku procesa dolazi do degradacije apsorventa, do gubitka natrijuma, verovatno usled isparavanja natrijum hidroksida. Zatim, drugi nedostatak je potreba za velikom količinom gasa za redukciju. Takodje, postoji velika razlika u temperaturama izmedju apsorbera i desorbera. Zbog toga je predložen novi proces, koji ima komercijalnu primenu i koji koristi CuO na nosaču alumini, u kojem nema velike razlike izmedju temperature apsorpcije i desorpcije. Pošto je oksid impregniran na inertan nosač, kapacitet apsorventa je mali, pa je potrebna češća regeneracija.

Sumpor dioksid reaguje sa oksidom bakra u prisustvu kiseonika na temperaturi oko 400°C:



Regeneracija se izvodi na istoj temperaturi u prisustvu vodonika ili metana:



Nastali sumpor dioksid se uvodi u Klausovo postrojenje radi proizvodnje elementarnog sumpora.

U novije vreme ispitivanja se vrše sa kalcijum oksidom. Uklanjanje sumpor dioksida se poboljšava ukoliko se dati sorbent (CaO) vlaži i ukoliko je manja razlika između temperature gasa na izlazu iz kolone i adijabatske temperature zasićenja [70, 71]. Jedan od razloga slabog iskorišćenja sorbenta je taj što novonastali produkt CaSO_4 ima veliku molarnu zapreminu tako da začepљуje pore i sprečava difuziju sumpor dioksida do neproreagovalog jezgra [72]. Pokazano je da spršavanje sorbenta u toku desulfurizacije u fluidizovanom sloju može biti i korisno, zbog uklanjanja sloja produkta koji prekriva česticu neproreagovalog sorbenta, pa na ovaj način sumpor dioksid može doći u kontakt sa neproreagovalom površinom sorbenta.

Odsumporavanje dimnih gasova na već izgradjenim objektima kod kojih ne postoji dovoljno prostora za ugradnju dodatnih uređaja zasniva se na injektiranju fino spršenog sorbenta u dimne gasove u dimnovodnom kanalu iza predgrejača vazduha, a ispred odvajanja pepela (elektrostatičkog taložnika ili vrećastog filtera) [24]. Produkti odsumporavanja uglavnom smeša kalcijum sulfata i sulfita odvajaju se u odvajaju pepela gde dolazi do dodatnog odsumporavanja dimnog gasa. Pošto je vreme zadržavanja sorbenta u dimnovodnom kanalu veoma kratko (oko 1-3 s) razmatra se mogućnost povećanja efikasnosti hidratisanog kreča. Jedan od načina je povećavanje specifične površine sorbenta, dodavanjem metanola [73] ili ubacivanjem pepela koji sadrži i preko 50% silicijum dioksida, pri čemu nastaju hidrati kalcijum silikata. Specifična površina modifikovanog sorbenta zavisi od masenog odnosa pepeo/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [74] (tabela 1.5).

Tabela 1.5 Uticaj masenog odnosa pepeo/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ na specifičnu površinu sorbenta

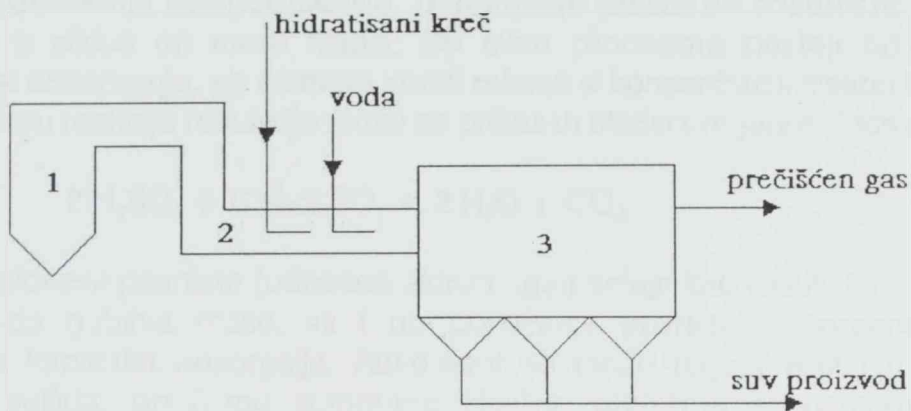
	maseni odnos pepeo/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$	
	2	10
specifična površina, m^2/g	0,9	19,2

A dodatno poboljšanje karakteristika sorbenta je moguće primenom aditiva (NaOH), koji utiče na brzinu rastvaranja pepela za koju se smatra da je limitirajući korak pri nastajanju hidrata kalcijum silikata.

Druga mogućnost povećanja desulfurizacije gasa je vlaženje dimnih gasova do adijabatske temperature zasićenja u koloni sa raspršivanjem vode [74-80] (slika 1.16). Prisustvo vodenih kapljica koje isparavaju znatno utiče na efikasnost odsumporavanja gasa, što se objašnjava interakcijom vodenih kapi i čestica sorbenta, tj. dolazi do vlaženja čestica sorbenta u toku direktnog sudara kap-

čestica. Takvi sudari omogućavaju obrazovanje vlage na površini čestice i povećanja sadržaja vode u čestici sorbenta.

Pokazano je da pri konstantnom molskom odnosu Ca/S dolazi do povećanja apsorpcije sumpor dioksida ukoliko se Δt_s (razlika između temperature gasa na izlazu iz kolone i adijabatske temperature zasićenja) smanjuje sa 25K na 14K, tj. ukoliko se poveća relativna vlažnost gasa. Manja vrednost Δt_s se postiže većom brzinom unete vode, što povećava interakciju sorbent/kapljica. Manja vrednost Δt_s usporava isparavanje kapi vode što omogućava da čestica sorbenta što duže zadrži vlagu. Takodje je pokazano da veće kapljice vode pri istoj vlažnosti, tj. Δt_s , utiče na efikasnije uklanjanje sumpor dioksida, jer takve kapi omogućavaju bolju interakciju sorbent/kapljica. U isto vreme veće kapi vode omogućavaju duže vreme isparavanja. Sa vodom mogu da se ubacuju aditivi, kao što su natrijumova jedinjenja, da bi se povećala aktivnost sorbenta.

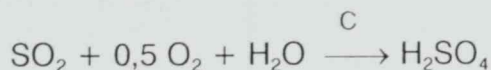


Slika 1.16 Šematski prikaz odsumporavanja dimnog gasa u dimovodnom kanalu
1- ložište, 2- dimovodni kanal, 3- filter

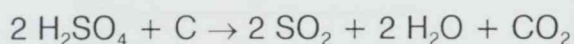
1.4.10 Adsorpcija na aktivnom uglju

Korišćenje adsorbenata velike specifične površine radi uklanjanja sumpor dioksida je primenljivo, naročito zbog jednostavnije regeneracije u odnosu na procese sa apsorpcijom [4, 6-8]. Medjutim, adsorbenti imaju niži kapacitet nego tečni apsorbenti, pa su potrebne visoke kolone da bi se ostvario dobar kontakt sa gasnom fazom. Ispitivanja su vršena na zeolitima [81], silikagelu, jonoizmenjivačkim smolama, ali komercijalnu primenu je našao samo aktivni

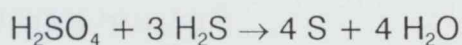
ugalj. Ugljenik deluje kao katalizator, odnosno dolazi do oksidacije sumpor dioksida u sumpor trioksid. Reakcija je spora, ali se ubrzava u prisustvu vode (vodena para je takodje prisutna u otpadnom gasu), pri čemu reakcijom nastaje kiselina.



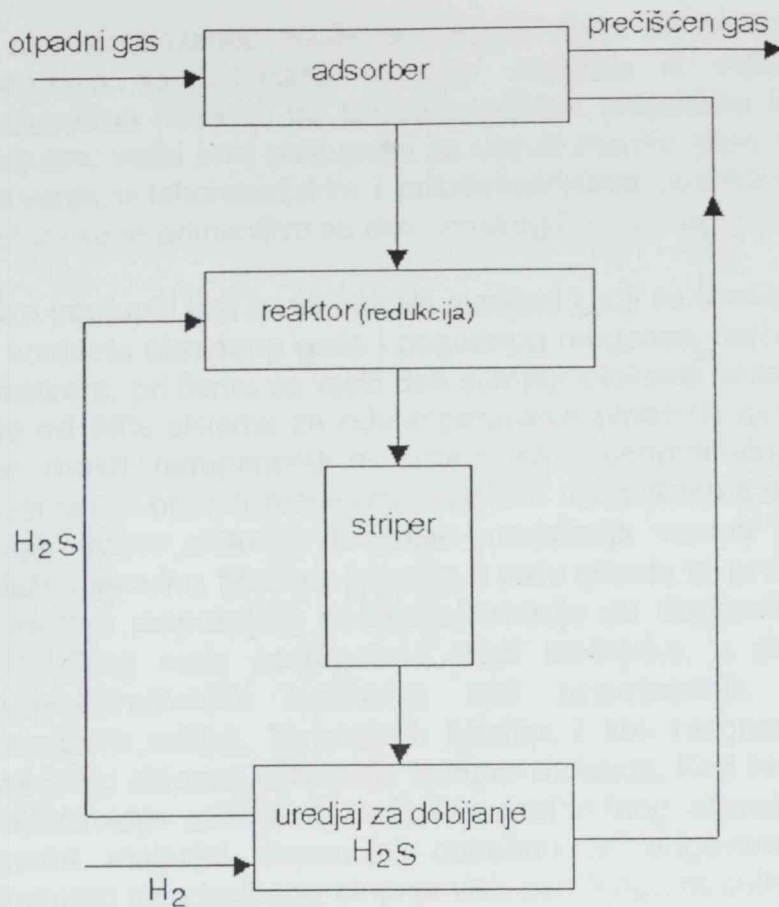
Izlazni gas na temperaturi od 100°C dolazi u kontakt sa adsorbentom (u pokretnom sloju), koji se pre desorpcije uvodi u uređaj za uklanjanje finog praha. U nekim slučajevima izlazni gas pre ulaska u adsorber se hladi sa razblaženom kiselinom, koja nastaje u toku desorpcije. Regeneracija adsorbenta se vrši sa vodom pri čemu se dobija razblažena sumporna kiselina. Pošto je kiselinu ovakve koncentracije otežano odlagati, ona se mora koncentrisati. Regeneracija se može vršiti i zagrevanjem pomoću toplog inertnog gasa, pri čemu se oslobadja sumpor dioksid. Deo toplote prelazi na adsorbent pa se pre vraćanja u ciklus on mora hladiti. Pri ovim procesima postoji opasnost od zapaljenja adsorbenta, pa se mora voditi računa o koncentraciji kiseonika u gasu. U desorberu reakcija redukcije može se prikazati sledećom jednačinom:



Usled oksidacije površine (odnosno aktivni ugalj deluje kao redukciono sredstvo) dolazi i do gubitka mase, ali i do povećanja površine adsorbenta, pa se povećava kapacitet adsorpcije. Adsorbent se može regenerisati i u prisustvu vodonik sulfida, pri čemu sumporna kiselina prelazi u elementarni sumpor (slika 1.17). Deo sumpora se izdvaja i reaguje sa vodonikom, pri čemu nastaje vodonik sulfid potreban za ovu regeneraciju:



U toku procesa mora se dodavati svež adsorbent, jer se jedan deo gubi u toku transporta, a jedan deo troši u toku regeneracije. Kao adsorbent se može koristiti jeftin koks (umesto specijalnog aktivnog uglja) nastao karbonizacijom treseta, lignita. On se ne aktivira pre upotrebe već u toku ciklusa adsorpcija-regeneracija.



Slika 1.17 Šematski prikaz izdvajanja sumpor dioksida pomoću adsorpcije na aktivnom uglju

1.4.11 Katalitička oksidacija

Sumpor dioksid i kiseonik iz otpadnog gasa mogu da reaguju u prisustvu katalizatora V_2O_5 [4, 6, 8]. Da bi se sprečilo trovanje ili prljanje katalizatora, potrebno je ukloniti nečistoće iz otpadnog gasa, koji prolazi kroz taložnik pri čemu se uklanja oko 99,5% pepela. U novijim verzijama elektrostatički taložnik radi na visokoj temperaturi, pa topao gas direktno ulazi u reaktor gde se vrši konverzija na temperaturi 420-480°C. Ukoliko otpadni gas po izlasku iz kotlarnice prolazi kroz taložnik za uklanjanje čvrstih čestica, koji radi na nižim temperaturama (100-200°C), mora se dodatno zagrevati pre ulaska u reaktor gde se odvija reakcija na povišenoj temperaturi. Nastali gas (sumpor trioksid) se hladi (na 230°C) prolazeći kroz izmenjivač toplote, ulazi u apsorber gde dolazi u kontakt sa ohladjenom strujom sumporne kiseline. Gas se hladi na 110°C, a zagrejana kiselina se hladi prolazeći kroz toplotni razmenjivač, pri čemu se jedan deo odvodi kao gotov proizvod. Gas iz apsorbera sadrži izvesnu količinu kapljica kiseline koja se uklanja preko eliminatora kapi, a gas koji izlazi u atmosferu sadrži oko 10% sumpor dioksida od početne vrednosti.

1.4.12 Poredjenje postupaka za prečišćavanje gasova

Na osnovu izloženog, može se zaključiti da je do sada razvijeno veoma mnogo postupaka za izdvajanje sumpor dioksida iz otpadnih gasova, koji se medjusobno razlikuju po fizičko-hemijskim procesima i tehnološkim rešenjima. Medjutim, veliki broj postupaka za desulfurizaciju gasa nalazi se u fazi razvoja i ispitivanja u laboratorijskim i poluindustrijskim postrojenjima, a svega nekoliko postupaka je primenljivo sa ekonomskog i tehničkog aspekta.

Mokri postupci koji su tehnološki razvijeni i koji se široko primenjuju zasnivaju se na kontaktu otpadnog gasa i pogodnog reagensa, najčešće u obliku suspenzije ili rastvora, pri čemu se veliki deo sumpor dioksida veže (efikasnost preko 90%). Više od 90% sistema za odsumporavanje otpadnih gasova izgradjenih u svetu čine mokri neregnerativni sistem sa krečom/krečnjakom kao reagensom. Investicioni i operativni troškovi rada kod ovog sistema su znatno manji nego kod drugih tipova sistema. Krečnjak predstavlja veoma rasprostranjenu i jeftinu polaznu sirovinu. Stečena iskustva u radu otkada su prvi sistemi pušteni u pogon i mnoštvo raspoloživih podataka, takodje su doprineli povećanju pouzdanosti rada. Zbog male apsorpcione moći krečnjaka, u poslednje vreme se vrše naučno-istraživačka ispitivanja radi usavršavanja krečnjačkog postupka, upotrebom aditiva, karbonskih kiselina i soli magnezijuma, što je doprinelo povećanju stepena izdvajanja sumpor dioksida. Kod kreč/krečnjačkog postupka prečišćavanje gasova se vrši bez prethodnog otprašivanja. U slučaju da se otpadni materijal deponuje, potreban je odgovarajući prostor. Medjutim, primenom oksidacionog stupnja veći deo kalcijum sulfita prevodi se u gips, koji je komercijalnog kvaliteta. Na taj način smanjuju se troškovi izgradnje deponija za otpad, a nepotrebna je hidroizolacija deponija s obzirom da u otpadnom materijalu nema sulfita.

Kod vlažnih postupaka prečišćavanja nastaju otpadne vode koje se moraju prečistiti pre ispuštanja u okolinu. Kod vlažnih postupaka sa suspenzijom (krečnjak, magnezijum oksid), pri promeni protoka otpadnih gasova mogu se u apsorberu pojaviti naslage čvrste faze sredstva za apsorpciju, što može dovesti i do zastoja u radu apsorbera. Ovo se može izbeći regulisanjem protoka apsorbenta, u zavisnosti od temperature gasova na izlasku iz apsorbera. U protivnom, potrebno je periodično čišćenje apsorpcionog uređaja usled stvaranja naslaga. Osnovni tehnički problem kod svih mokrih postupaka je da su otpadni gasovi nakon odsumporavanja zasićeni vodenom parom, što može dovesti do kondenzacije ako temperatura gasa opadne ispod tačke rose, što zahteva zagrevanje otpadnog gasa, znatnu potrošnju energije i poskupljenje procesa odsumporavanja.

Investiciono najjeftiniji postupci su sa raspršivanjem i sušenjem, ali nisu pogodni za prečišćavanje otpadnih gasova sa velikim sadržajem sumpor dioksida, jer u tom slučaju se troše velike količine reaktanta, što poskupljuje rad postrojenja i operativne troškove. Konačni proizvod (sulfit, sulfat) može se tabletirati i koristiti

kao sintetski šljunak i podloga za puteve. Ukoliko se krajnji proizvod oksiduje i prevede u sulfate, takav proizvod se može koristiti kao aditiv u različitim tipovima cementa.

U nekim slučajevima moguća je primena čvrstih adsorbenata ili katalizatora, ali ovi postupci nisu pogodni za prečišćavanje većih količina gasa zbog malih brzina gasa u adsorberima i reaktorima. Takođe, potrebno je izvršiti prethodno otprašivanje gasa.

Regenerativni postupci spadaju u investicione najskuplje. Ali su najprihvatljiviji sa aspekta zaštite životne sredine, jer problem zagadjenja rešavaju u potpunosti, ali su vezani za velike investicione i operative troškove, pa su do sada primenjivani u manjoj meri. Proizvodi nastali prečišćavanjem imaju određenu komercijalnu vrednost.

Treba imati u vidu da je tendencija zahteva u vezi emisije sumpor dioksida sve oštrija, pa su prema tome i procesi odsumporavanja otpadnih gasova sve skuplji. Zbog toga će usavršavanjem postupaka i nalaženjem novih, visoki troškovi prečišćavanja biti znatno niži. U svetu se i dalje radi na ovoj problematici, grade se poluindustrijska i industrijska postrojenja za odsumporavanje otpadnih gasova, traga za novim ekonomičnim postupcima.

2. APSORPCIJA

Apsorpcija je tehnološka operacija, pri kojoj se jedna ili više komponenata gasne smeše apsorbuju (rastvaraju ili reaguju) u tečnosti. Apsorpcija može biti čisto fizičke prirode, pri čemu se neki gas iz gasne smeše rastvara u tečnosti, ili može biti praćena hemijskom reakcijom u tečnoj fazi između rastvorenog gasa i reaktanta iz tečnosti. I u jednom i drugom slučaju apsorber ne sme nagrizati aparaturu, treba da bude netoksičan, nezapaljiv, hemijski stabilan i jeftin. Apsorpcija se između ostalog primenjuje za uklanjanje neželjenih zagađujućih materija iz otpadnog gasa. Iz dobijenog rastvora često se apsorbirana komponenta desorbuje i rastvor regeneriše povećanjem temperature ili stripovanjem inertnim gasom [6, 82, 83].

Radi apsorpcije gasa u industrijskoj praksi koriste se aparati konstruisani tako da se u njima između tečne i gasne faze stvara što veća međufazna površina, što se postiže disperzijom jedne faze u drugu. Proces apsorpcije se može sprovesti istostrujno ili protivstrujno: u drugom slučaju, gasna smeša se uvodi na dnu kolone u susret struji tečnosti koja se sliva sa vrha kolone. Zahvaljujući protivstrujnom toku postiže se maksimalna razlika koncentracija duž kolone, na vrhu kolone nezasićen rastvor dolazi u kontakt sa siromašnim otpadnim gasom, a na dnu kolone skoro zasićen rastvor sa ulaznim otpadnim gasom, tako da uvek postoji razlika koncentracija date komponente u tečnoj i gasnoj fazi. Kontakt između faza treba da je što veći, pri čemu razlika između koncentracija rastvorene komponente u obe faze osigurava stalan prelaz komponente koja se izdvaja, iz gasne u tečnu fazu.

Kontaktne uređaji za sistem gas-tečnost mogu se podeliti prema kontaktu faza na:

- uređaje u kojima se ostvaruje slobodna kontaktna površina između faza
- uređaje sa barbotaznim kontaktom mehurova gasa kroz tečnost
- uređaje sa raspršivanjem tečnosti, u vidu kapi u kontinualnoj gasnoj fazi.

U prvu grupu spadaju kolone sa punjenjem, tj. cilindrične posude napunjene specijalnim elementima velike površine preko koje tečnost struji u tankim slojevima i pada u vidu kapi, dok gas prolazi preko tako nastale velike površine. Punjenje može biti nasuto ili složeno kad je u pitanju krupnije punjenje. Oblik punjenja je tako konstruisan da je površina tečnosti koja preko njih pada velika u poredjenju sa njihovim volumenom i između sebe ostavljaju za gas dosta široke prolaze aerodinamički povoljnog oblika. Ovaj prostor je definisan kao poroznost ε . Ako je ukupna zapremina kolone V_T , a zapremina šupljina V_o , poroznost se definiše kao $\varepsilon = V_o/V_T$. Osim toga punjenja treba da su mehanički čvrsta, hemijski otporna, lagana i jeftina. Najčešće se prave od keramičkog materijala, ređe od metala, a u novije vreme od plastične mase. Najčešće primenjivani tipovi punjenja su: Raschigovi i Pallovi prstenovi, Intalox i Berlova sedla.

Prstenovi tipa Raschig su najstariji tip punjenja, koji se zbog niske cene široko primenjuju u industriji. Izradjuju se od raznih materijala. Visina prstena je jednaka prečniku, a debljina zida koje utiče na površinu po jedinici zapremine zavisi od materijala. Kod druge vrste punjenja uvodi se pojam ekvivalentni prečnik punjenja koji se definiše preko prečnika ekvivalentne sfere (sfera koja ima zapreminu kao i element punjenja) ili preko specifične površine punjenja i poroznosti.

Kolone sa punjenjem su prečnika manjeg od 1 m. Odnos prečnika kolone prema prečniku punjenja treba da bude $D/d > 8$. Kod kolona sa punjenjem tečnost ima tendenciju da struji prema zidovima kolone, pa gas struji uglavnom sredinom, gde ima manje tečnosti. Zato su u koloni često umetnute pregrade koje tečnost vraćaju u sredinu i postavljene su na rastojanjima od 1,5-3 m. Kolone sa punjenjem su pogodne za korozivne tečnosti jer se prave od materijala otpornih za razne agresivne sredine, a pristupačnih po ceni, što daje prednost koloni sa punjenjem.

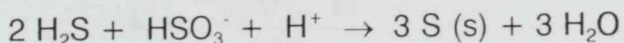
Osnovu za projektovanje i proračun postrojenja za apsorpciju predstavljaju:

- ravnotežni podaci za sistem gas-tečno, što omogućava izračunavanje količine rastvora potrebne za apsorpciju određene količine gasa,
- podaci o hidrodinamici, koji daju potrebnu snagu za pokretanje fluida kroz kolonu,
- podaci o brzini prenosa mase iz jedne faze u drugu, koji omogućavaju izračunavanje dimenzija kolone.

2.1 Ravnotežni podaci

Osnovni nedostaci najviše korišćenog mokrog neregnerativnog postupka apsorpcije sa krečom ili krečnjakom za uklanjanje sumpor dioksida su: potreba za velikim količinama vode, zatim tretman otpadnih voda i prostor za odlaganje velikih količina gipsa kao sporednog proizvoda. Zbog toga se posebna pažnja posvećuje ispitivanju regenerativnih postupaka kod kojih se apsorpciono sredstvo delimično ili u potpunosti regeneriše, a pri čemu su gubici apsorpcionog fluida zanemarljivi. Postupak sa limunskom kiselinom upravo ispunjava poslednji zahtev. Ostale prednosti ovog postupka su: fleksibilnost, bez prisustva komplikovanih procesnih postupaka, mali oksidacioni gubici SO_2 [84] (što se objašnjava uticajem tiosulfata na inhibiciju oksidacije u sulfate [85]) i netoksičnost reagensa.

U ovom postupku SO_2 se apsorbuje pomoću vodenog rastvora natrijum citrata, a regeneracijom sa vodenom parom ponovo se dobija SO_2 . Alternativni način regeneracije je reakcija bisulfita i vodonik sulfida u tečnoj fazi na temperaturi 60-70°C:

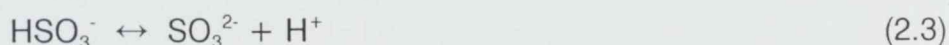


Nastali elementarni sumpor se uklanja iz rastvora, a regenerisana limunska kiselina se vraća u apsorber. Vodonik sulfid koji se koristi pri regeneraciji dobija se konverzijom nastalog sumpora sa vodonikom pri čemu se 2/3 sumpora iskoristi. Nastali sumpor čistoće 99,5% predstavlja značajnu sirovinu za brojne industrijske procese.

Kada se faze nalaze dovoljno dugo u kontaktu, gas prelazi u tečnost sve dok mu se parcijalni pritisak iznad tečnosti ne smanji, a koncentracija u tečnosti ne poveća toliko da se uspostavi ravnoteža, tj. toliko da parcijalni pritisak nad apsorberom odgovara ravnotežnom pritisku za postignutu koncentraciju na datoj temperaturi. Pošto se uspostavlja ravnoteža prestaje proces prenosa mase. Odnosi faznih ravnoteža prikazuju se izotermama apsorpcije, tj. krivama koje pokazuju da svakoj koncentraciji rastvorenog gasa u tečnosti odgovara tačno određen parcijalni pritisak tog gasa u gasnoj fazi, i obrnuto, svakom parcijalnom pritisku gasa u gasnoj fazi odgovara definisana koncentracija tog gasa u tečnosti.

Ravnotežni podaci za sistem gas-tečnost se određuju eksperimentalno. Vrlo je čest slučaj da se ravnotežni parcijalni pritisak gasa u gasnoj fazi menja sa promenom koncentracije gasa u tečnosti po nekoj zakonitosti, kao što je prikazano u daljem tekstu za sistem sumpor dioksid/citratni pufer [86].

Osnovne reakcije u citratnom postupku su sledeće:



Gde Ci predstavlja citratni jon pri čemu je $n=0, 1$ ili 2 . Povratne reakcije zastupljene su u toku regeneracije.

Ako se na sistem sumpor dioksid/vodeni rastvor natrijum citrata pri atmosferskom pritisku primeni zakon o idealnom gasnom stanju, konstante termodinamičke ravnoteže za reakcije (2.1) i (2.2) su [86]:

$$H = a_{\text{SO}_2} / p_{\text{SO}_2} \quad (2.5)$$

$$K = \frac{a_{\text{HSO}_3^-} \cdot a_{\text{H}^+}}{a_{\text{SO}_2}} \quad (2.6)$$

Uvodjenjem relacije $a=f \cdot C$, gde je f koeficijent aktivnosti, C koncentracija, dobija se:

$$K = \frac{C_{\text{HSO}_3^-} \cdot f_{\text{HSO}_3^-} \cdot a_{\text{H}^+}}{a_{\text{SO}_2}} \quad (2.7)$$

Kombinacijom jed. (2.5) i (2.7) dobija se izraz za parcijalni pritisak sumpor dioksida:

$$p_{\text{SO}_2} = K_c \cdot a_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{HSO}_3^-} \quad (2.8)$$

gde je:

$$K_c = \frac{f_{\text{HSO}_3^-}}{H \cdot K} \quad (2.9)$$

Povezujući apsorpciju sumpor dioksida sa puferskom krivom (kriva zavisnosti pH vrednosti pufera od molske koncentracije NaOH), dobija se sledeća relacija za pad pH rastvora zbog disocijacione reakcije (2.2):

$$\text{pH} = \text{pH}_0 - \frac{C_{\text{HSO}_3^-}}{\beta \cdot C_{\text{H}_3\text{Ci}}} \quad (2.10)$$

gde je:

pH_0 pH vrednost pufera pre apsorpcije sumpor dioksida.

β kapacitet pufera, definisan kao $dC_{\text{NaOH}}/d\text{pH}$.

U citratnom postupku skoro celokupni apsorbovani SO_2 prisutan je u obliku HSO_3^- jona. Odgovarajuća koncentracija H^+ jona, koja nastaje reakcijom (2.2), kvantitativno se neutralizuje puferskim sistemom kroz reakciju (2.4). Treba naglasiti da ovaj model ne uključuje dalju disocijaciju HSO_3^- jona (reakcija 2.3), pošto je ona ograničena uslovima procesa [43]. Kombinacijom jed. (2.8) i (2.10) dobija se ravnotežna jednačina:

$$p_{\text{SO}_2} = K_c \cdot C_{\text{HSO}_3^-} \cdot 10^{\left[C_{\text{HSO}_3^-} / (\beta \cdot C_{\text{H}_3\text{Ci}}) - \text{pH}_0 \right]} \quad (2.11)$$

ili u obliku:

$$P_{\text{SO}_2} = C_{\text{HSO}_3^-} \cdot 10^{\left[a - (b/T) - \text{pH}_0 + C_{\text{HSO}_3^-} / (\beta \cdot C_{\text{H}_3\text{C}_i}) \right]} \quad (2.12)$$

Pri izvodjenju matematičkog modela Erga je pretpostavio da je koeficijent aktivnosti konstantan, te da termodinamička konstanta K_c zavisi od temperature:

$$\lg K_c = a - b/T \quad (2.13)$$

pri čemu je kapacitet pufera skoro nezavisan od temperature [86]. Izvedena dvoparametarska jed. (2.12) daje dobru procenu parcijalnog pritiska sumpor dioksida za jedan odredjen puferni rastvor sa definisanom vrednošću molskih koncentracija limunske kiseline i natrijum hidroksida i za različite temperature.

2.2. Količina zadržane tečnosti

Pri projektovanju apsorpcionih i striping uređaja, pored ravnotežnih podataka potrebno je poznavati i njihovo hidrodinamičko ponašanje. Pri istovremenom prolazu gasa i tečnosti kroz apsorpcionu kolonu sa punjenjem veoma je važna raspodela tečnosti preko punjenja čiju površinu čine specijalni elementi, kao što su Raschigovi i Pallovi prstenovi, Intalox i Berlova sedla. Ispitivanje uticaja hidrodinamike na prenos mase i toplote je veoma važno, pošto količina tečnosti u koloni obezbedjuje vreme kontakta faza i obnavljanje površine kontakta. Pored toga, ona utiče na kvašenje punjenja i pad pritiska gasne faze [88-90]. Ukupna količina tečnosti zadržana u koloni sa punjenjem, odnosno ukupni holdup koji je dat relacijom:

$$h_t = h_s + h_d \quad (2.14)$$

izražava se u m^3 tečnosti po jedinici zapremine punjenja, i sastoji se iz dve oblasti [91, 92]:

- relativno brzo kretanje tečnosti koje znatnije doprinosi prenosu rastvorka ili dinamički holdup, h_d ;
- relativno sporo kretanje tečnosti koje doprinosi razmeni mase sa okolnom tečnošću pomoću konvektivno-difuzionog prenosa ili statički zadržana količina tečnosti, h_s .

Na osnovu ovoga, evidentno je da je za potpuni opis tokova tečne faze u koloni sa punjenjem potrebno poznavati ukupnu, dinamički (radnu) i statički zadržanu

količinu tečnosti. Relativni odnos h_d/h_s važan je za projektovanje kolona, budući da određuje potrebnu količinu tečnosti za zahtevani prenos mase.

Metode opisane u literaturi za određivanje statičkog, dinamičkog i ukupnog holdupa su:

- zaustavna metoda
- metoda stepenastog poremećaja i
- metoda impulsnog poremećaja.

2.2.1 Zaustavna metoda

Fenske i sar. [91] još 1934. godine diskontinualno su odredili statički holdup iz razlike količine dodatog kerozina u posudu sa punjenjem i količine isteklog kerozina za 15 min.

Shulman i sar. [92] zaustavnom su metodom eksperimentalno odredili ukupni i statički holdup, a dinamički su izračunali iz njihove razlike. Po njihovoj metodi postoje dva načina određivanja ukupno zadržane količine tečnosti. Jedan od njih je sledeći:

- kolona se ispuni suvim punjenjem i odredi masa,
- podesi se željeni protok tečnosti i očita masa nakon uspostavljanja ravnotežne vrednosti,
- nakon toga se prekine dovod tečnosti.
- Razlika mase kolone pod opterećenjem i kolone sa suvim punjenjem predstavlja ukupni holdup.

S obzirom da ukupna količina tečnosti u koloni zavisi od vremena i raste sa vremenom do postizanja ravnotežne vrednosti, ta vrednost se može postići i za kraće vreme vlaženjem kolone, koja podrazumeva rad sa velikim protocima tečnosti. Nakon vlaženja, h_t se određuje po prethodno opisanom postupku.

Statički holdup određuje se nakon uspostavljanja ravnoteže i prekida dovoda tečnosti. Omogući se isticanje tečnosti iz kolone u periodu od 10 min, nakon čega se meri masa kolone. Razlika između te vrednosti i vrednosti mase kolone sa suvim punjenjem predstavlja statički holdup. Pokazano je da h_s ne zavisi od protoka gasa i tečnosti, ali da je funkcija vrste materijala i oblika punjenja. Od prirode površine punjenja zavisi napon medjufazne površine u tačkama kontakta gas-tečnost-punjenje koji kontroliše stepen vlaženja i količinu sakupljene tečnosti koja čini statički holdup. Zbog toga svaki tip punjenja pokazuje različit uticaj površinskog napona na h_s . Za sva ispitivana punjenja h_s raste sa porastom površinskog napona. Dokazano je da je uticaj gustine i viskoznosti na statički holdup zanemarljiv izuzev za veoma viskozne tečnosti pri malim protocima [93].

Ukupni holdup menja se sa gustinom punjenja i približno je proporcionalan broju komada po jedinici zapremine punjenja. Takođe je pokazano da je uticaj linearne brzine gasa na h_t do tačke opterećenja skoro zanemarljiv. Za veće protoke tečnosti, naročito u slučaju kolona sa malim dimenzijama punjenja i za brzine gasa bliske tački plavljenja, taj se uticaj ne može zanemariti.

Dinamički holdup zavisi od protoka tečnosti [93, 94], odnosno funkcija je promenljivih vezanih za protok tečnosti: brzine proticanja, osobine tečnosti (gustine, viskoznosti i površinskog napona), oblika punjenja i dimenzija kolone. Dinamički holdup opada sa porastom gustine, proporcionalan je viskoznosti tečnosti i nezavisan je od prirode površine punjenja. Uticaj površinskog napona na h_d zavisi od režima proticanja tečnosti. Pri nižim brzinama, smanjenje vrednosti površinskog napona prouzrokuje pad h_d , a pri većim brzinama smanjivanje vrednosti površinskog napona utiče na porast h_d . Takođe je pokazano da h_d skoro ne zavisi od brzine gasa do tačke plavljenja.

2.2.2 Metoda stepenastog poremećaja

Bennet i Goodridge [95] su pomoću metode stepenastog poremećaja određivali ukupni holdup. Kao obeleženu supstancu koristili su 20 mas% rastvor amonijum hlorida, koji se u periodu od tri sata ubacuje u tečnu fazu takvom brzinom da čini 1% ukupnog protoka tečnosti (voda). Nakon tog vremena na izlazu se postiže konstantna koncentracija obeležene supstance i kao takva održava se u periodu od 30 min. Po isteku tog vremena, promena koncentracije tečne faze meri se na izlazu iz kolone konduktometrom. Na odzivnoj krivi, koja predstavlja zavisnost koncentracije od vremena uočavaju se dva linearna dela sa minimumom. Prvi deo krive pripisuje se disperziji obeležene supstance koja se odvija u masi tečnosti, odnosno u dinamički zadržanoj tečnosti. Prelaz između tih linearnih delova krivi ukazuje da je najveći deo obeležene supstance napustio sloj. Tada dinamički zadržana tečnost ne sadrži obeleženu supstancu. Drugi deo krive posledica je napuštanja obeležene supstance iz statički zadržane tečnosti. Površina ispod krive koncentracija-vreme izračunava se numerički i predstavlja h_t . Ekstrapolacijom krive ukupni holdup-protok tečnosti za vrednost protoka gasa $G=0$, određuje se statički holdup. Tako dobijena vrednost za statički holdup niža je od vrednosti dobijene zaustavnom metodom. Primenom zaustavne metode, isticanje tečnosti iz kolone odvija se pod dejstvom gravitacione sile, pri čemu sile površinskog napona utiču na zadržavanje određene količine tečnosti u tačkama kontakta između elemenata punjenja. Za vreme vlaženja te iste tačke kontakta mogu da posluže i kao putevi prenosa tečnosti iz jednog elementa punjenja u drugi, usled čega mora doći do proticanja tečnosti kroz neke od tih do tada stacionarnih oblasti. Zbog dugog vremena vlaženja koje se primenjuje kod metode stepenastog poremećaja, količina statički zadržane tečnosti određena po zaustavnoj metodi je znatno veća.

Metoda stepenastog poremećaja je primenjena i u radu Schuberta i sar. [96]. U tom slučaju kolona je prethodno ispunjena rastvorom soli KCl, a zatim vlažena istim rastvorom 30 minuta brzinom $10 \text{ kg/m}^2\text{s}$. Zatim se protok smanjuje do željene vrednosti, koja se održava u toku jednog časa. Posle toga rastvor se zamenjuje dejonizovanom vodom i prati se konduktivnost na izlazu iz kolone. Tako odredjen ukupni holdup je u saglasnosti sa ranije objavljenim vrednostima [92, 95, 97]. Statički holdup slaže se sa podacima objavljenim u radu [95], a znatno se razlikuje od rezultata odredjenih zaustavnom metodom.

I u radu Kushalkara i Pangarkara [98] primenjena je prethodno opisana metoda [95]. Na osnovu nagiba linijskih delova odzivne krive i odsečka nastalog ekstrapolacijom drugog dela krive izračunava se odnos h_s/h_d . Površina ispod krive koncentracija-vreme predstavlja ukupni holdup. Poznavanjem odnosa h_s/h_d i vrednosti h_t izračunava se h_s . Pokazano je da h_s raste sa brzinom tečnosti zbog toga što se sa porastom brzine, sve veća i veća površina punjenja radijalno prekriva tečnošću. Uticaj brzine tečnosti na h_s do tada nije identifikovan zbog toga što se u opisanim metodama primenjivalo prethodno vlaženje punjenja.

U radu Kushalkara i Pangarkara izvršeno je i poredjenje metode stepenastog poremećaja i zaustavne metode. Ukupan, odnosno dinamički holdup, odredjen metodom stepenastog poremećaja veći je od rezultata Shulmana i sar. za 15-20%, odnosno 60%, respektivno. Takodje, autori su pokazali, za razliku od drugih istraživača, da statički holdup raste sa porastom brzine tečnosti do postizanja konstantne vrednosti. Nastale razlike izmedju statičkog holdupa odredjenog zaustavnom metodom i metodom stepenastog poremećaja potiču ne samo od primene različitih metoda merenja već i od različito definisanih pojmova za statički holdup. Naime, po zaustavnoj metodi pod statičkim holdupom podrazumeva se količina tečnosti koja je sadržana u šupljinama punjenja i tačkama kontakta punjenja, kao i tečnost koja je zadržana na punjenju usled sila površinskog napona. Pod uslovima vlaženja znatni deo tečnosti, koji je zadržan usled sila površinskog napona, pokreće se i smanjuje količinu statički zadržane tečnosti. Taj uticaj do tada nije bio identifikovan zbog toga što se u prethodnim istraživanjima primenjivalo prethodno vlaženje punjenja odnosno plavljenje kolone.

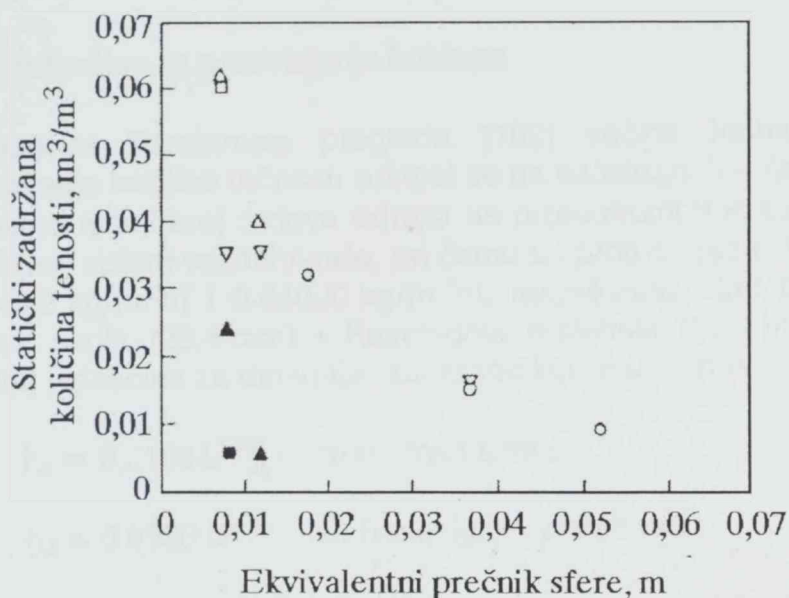
2.2.3 Metoda impulsnog poremećaja

Metoda impulsnog poremećaja može se koristiti samo za odredjivanje ukupno zadržane tečnosti u koloni. Hoogendoorn i Lips [99] upotrebili su kao obeleženu supstancu 10 mas% rastvor amonijum hlorida koji su ubacivali u tečnost (voda) u vremenskom periodu od 2 do 3 sekunde. Merena je promena konduktivnosti rastvora na izlazu iz kolone. Na osnovu odzivne krive izračunava se srednje vreme zadržavanja koje sa brzinom tečnosti služi za izračunavanje ukupnog holdupa tečnosti. Zaustavnom metodom odredjen je dinamički holdup, a statički

je izračunat na osnovu njihove razlike. Pokazano je da h_s ne zavisi od brzine tečnosti i od brzine gasa u intervalu od 0,009-0,09 m/s.

Za odredjivanje h_t , van Swaaij i sar. [97] koristili su kao obeleženu supstancu rastvor soli, koji je ubacivan u centar distributera u periodu manjem od 1 sekunde. Autori su u cilju ispitivanja uticaja koncentracije obeležene supstance na količinu zadržane tečnosti koristili 3 mas% odnosno 9 mas% rastvor NaCl i pokazali da se nezavisno od toga koji se upotrebljava dobijaju skoro identične vrednosti za količinu zadržane tečnosti. Na isti način kao i Hoogendoorn i Lips izračunat je ukupni holdup.

Schubert i sar. [96] odredili su totalni holdup metodama stepenastog i impulsnog poremećaja. Rezultati njihovog odredjivanja su u medjusobnoj saglasnosti sa mogućom greškom od 3%. Takodje su ti rezultati konzistentni i sa rezultatima drugih istraživača. Na slici 2.1. prikazan je statički holdup odredjen opisanim metodama.



Slika 2.1 Statički zadržana količina tečnosti odredjena zaustavnom metodom i metodom stepenastog poremećaja

neispunjen simbol: zaustavna metoda;

ispunjen simbol: metoda stepenastog poremećaja

○ Shulman i sar. [92]

▽ van Swaaij i sar. [97]

▲, △ Bennett i Goodridge [95]

■, □ Schubert i sar. [96]

Podaci sa slike ukazuju da se rezultati Schuberta i sar. slažu sa rezultatima Benneta i Goodridgea [95], ali se razlikuju od rezultata van Swaaija i sar. koji nisu

primenili metodu stepenastog poremećaja. Naime, van Swaaij i sar. primenili su metodu impulsnog poremećaja za ispitivanje hidrodinamike pri čemu su zaključili da je h_s određen tom metodom i zaustavnom metodom jednak, odnosno da je celokupna količina tečnosti dostupna obeleženoj supstanci. Međutim, može se dokazati da je za trenutno ubačenu obeleženu supstancu vreme njenog prisustva u koloni nedovoljno da ona dospe u sve delove statički zadržane tečnosti. Odzivna kriva, naime, ne može da obuhvati sve oblasti u kojima je statički zadržana tečnost.

Rezultati dosadašnjih istraživanja ukazuju da su metode koje upotrebljavaju obeleženu supstancu prihvatljivije, s obzirom da se ne remeti hidrodinamika kolone usled zaustavljanja protoka tečnosti. Međutim, s druge strane u slučaju primene metode impulsnog poremećaja vreme prisustva obeležene supstance u koloni sa punjenjem nije dovoljno da ona dospe u sve delove statički zadržane tečnosti, usled čega su rezultati ukupnog holdupa određeni tom metodom niži od rezultata određenih metodom stepenastog poremećaja.

2.2.4 Jednačine za predviđanje holdupa

Na osnovu literaturnog pregleda [100] većina jednačina predložena za predviđanje količine tečnosti odnosi se na istostrujni tok (nadole ili nagore), dok se znatno manji broj radova odnosi na protivstrujni tok. Lerner i Grove [101] su proučavali sistem vazduh/voda, pri čemu su protoci gasa i tečnosti bili u rasponu od 0-342 kg/(m²h) i 0-64000 kg/(m²h), respektivno. Kao punjenje korišćena su Berlova sedla (25,4 mm) i Raschigovi prstenovi (25,4 mm), a predložene su sledeće jednačine za dinamički zadržanu količinu tečnosti:

$$h_d = 0,0102 \cdot L^{0,537} \quad \text{za Berlova sedla} \quad (2.15a)$$

$$h_d = 0,0099 \cdot L^{0,631} \quad \text{za Raschigove prstenove} \quad (2.15b)$$

Shulman i sar. [93] su u svom eksperimentalnom radu koristili vodu i vodene rastvore sorbitola i kalijum hlorida da bi ispitali uticaj fizičkih osobina tečnosti, kao što su viskoznost, površinski napon i gustina, na dinamički holdup:

- protok tečnosti od 4880-48800 kg/(m²h)
- viskoznost od $6 \cdot 10^{-4}$ - 0,185 Pa·s
- površinski napon od 0,023 - 0,086 N/m.

Izvedene su jednačine za Raschigove prstenove (25,4 mm) i Berlova sedla (25,4 mm) u zavisnosti od ovih fizičkih veličina, i pokazano da se dinamički holdup može korelisati sa protokom tečnosti na stepen 0,57:

$$h_d = 0,284 \cdot L^{0,57} \cdot \mu_L^{0,13} \cdot \left(\frac{1}{\rho_L}\right)^{0,84} \cdot \left(\frac{\sigma_L}{0,073}\right)^{1,1054-0,262 \cdot \lg L} \quad (2.16a)$$

važi za Raschigove prstenove (25,4 mm) i $\mu_L < 0,012$ Pa·s;

$$h_d = 0,2854 \cdot L^{0,57} \cdot \mu_L^{0,31} \cdot \left(\frac{1}{\rho_L}\right)^{0,84} \cdot \left(\frac{\sigma_L}{0,073}\right)^{1,1054-0,262 \cdot \lg L} \quad (2.16b)$$

važi za Raschigove prstenove (25,4 mm) i $\mu_L > 0,012$ Pa·s;

$$h_d = 0,1416 \cdot L^{0,57} \cdot \mu_L^{0,13} \cdot \left(\frac{1}{\rho_L}\right)^{0,84} \cdot \left(\frac{\sigma_L}{0,073}\right)^{1,2134-0,262 \cdot \lg L} \quad (2.16c)$$

važi za Berlova sedla i $\mu_L < 0,020$ Pa·s;

$$h_d = 0,2854 \cdot L^{0,57} \cdot \mu_L^{0,31} \cdot \left(\frac{1}{\rho_L}\right)^{0,84} \cdot \left(\frac{\sigma_L}{0,073}\right)^{1,2131-0,262 \cdot \lg L} \quad (2.16d)$$

važi za Berlova sedla i $\mu_L > 0,020$ Pa·s.

Pokazano je da pri nižim protocima tečnosti, smanjenje površinskog napona utiče na opadanje dinamički zadržane količine tečnosti, dok pri većim protocima smanjenje površinskog napona povećava dinamički holdup; on se također povećava porastom viskoznosti (stepen 0,13-0,31) i opada sa porastom gustine.

Buchanan [94, 102] je izveo jednačinu za dinamički holdup na osnovu literaturnih podataka za oblast ispod tačke opterećenja, datu u obliku bezdimenzionih veličina. U svom radu on je posmatrao dva granična režima slivanja filma tečnosti: u jednom dominira filmski broj (Fi) dok u drugom Froudeov broj. Bezdimenzioni filmski broj se definiše kao odnos sile trenja i gravitacione sile, a Froudeov broj kao odnos inercionih sila prema gravitacionoj. Realni tok je obično između ova dva granična, ali je pokazano da se jednačina za dinamički holdup može prikazati u zavisnosti od oba ova režima:

$$h_d = A \cdot Fi_L^n + B \cdot Fr_L^m \quad (2.17)$$

Pri čemu su vrednosti za koeficijente i eksponente za keramičke Raschigove prstenove:

$$\begin{array}{ll} A=9,25 & n=0,48 \\ B=0,805 & m=0,36 \end{array}$$

Rangwala i sar. [103] su dinamički holdup odredili zaustavnom metodom za sistem vodeni rastvor natrijum hidroksida/vazduh, pri čemu su koristili sledeće protoke fluida:

- protok tečnosti u rasponu od 0,46-4,14 kg/(m²s)
- protok vazduha u rasponu 2,2-6 mol/(m²s).

Oni su ispitivali uticaj materijala punjenja na dinamički zadržanu količinu tečnosti; sloj je bio ispunjen sa hidrofobnim (keramičke sfere prečnika 6 mm, prevučene teflonom), hidrofilnim punjenjem (keramičke sfere) i njihovom kombinacijom. Pokazano je da se eksperimentalni podaci mogu korelisati jednačinom Buchanana (2.17), pri čemu su dobijene sledeće vrednosti za eksponente:

$$n=1/3 \quad m=1/2$$

i konstante:

A=7,50	i	B=0	za hidrofilni sloj
A=3,13	i	B=1,28	za sloj sa 50% hidrofilnih sfera
A=0,80	i	B=1,51	za hidrofobni sloj.

Uočeno je da prisustvo hidrofobnog punjenja u sloju znatno smanjuje dinamički holdup i to 4-7 puta.

Relacija koju su predložili Otake-Okada za sledeće uslove:

- za protok tečne faze u opsegu $10 < Re_L < 2000$
- za sfere (6,4-22 mm), Raschigove prstenove (12,7 i 25,4 mm) i Berlova sedla (12,7 i 25,4 mm)

data je u obliku [94, 104]:

$$h_d = 6,3 \cdot Fr_L^{0,44} \cdot Re_L^{-0,20} \quad (2.18)$$

Saez i Carbonell [105] su predložili jednačinu za predviđanje dinamičkog holdupa na osnovu literaturnih podataka, koja takodje predstavlja sumu dve bezdimenzione veličine, Fi i Fr [102, 105].

$$h_d = (C \cdot Fi_L + D \cdot Fr_L)^{0,41} \quad (2.19)$$

gde je:

$$C = 180 (\epsilon - h_s)^{2,43} (d/d_e)^2 (1-\epsilon)^2 / \epsilon^3$$

$$D = 1,8 (\epsilon - h_s)^{2,43} (d/d_e) (1-\epsilon) / \epsilon^3$$

Jednačina Bemera i Kalisa [103] izvedena na osnovu literaturnih podataka data je u obliku:

$$h_d = 0,34 \cdot a_s \cdot (\mu_L / \rho_L)^{2/3} \cdot Re_L^{2/3} \quad (2.20)$$

Shulman i sar. [93] su predložili sledeću jednačinu za statički zadržanu količinu tečnosti:

$$h_s = c \cdot \mu^m \cdot \left(\frac{l}{\rho}\right)^{0,37} \cdot \sigma^n \quad (2.21)$$

pri čemu su konstante i eksponenti dati u tabeli 2.1:

Tabela 2.1 Konstanta i eksponenti za različita punjenja (jed.2.21)

punjenje	c	m	n
Raschigovi prstenovi (25,4 mm), karbonski	5,984	0,02	0,23
Raschigovi prstenovi (25,4 mm), porcelanski	1,318	0,02	0,99
Berlova sedla (25,4 mm)	0,924	0,04	0,55

Pokazano je da oblik i priroda materijala punjenja utiču na statički holdup. Oblik punjenja određuje broj tačaka kontakta na kojima se skuplja tečnost, dok priroda materijala utiče na površinski napon na mestima kontakta tečnost-punjenje-gas, a samim tim i na stepen vlaženja i skupljanje tečnosti.

Kunugitae i sar. [107] za statički holdup su dali jednačinu u obliku:

$$h_s = s/d \quad (2.19)$$

gde je d nominalni prečnik punjenja, a konstanta $s=0,00038$.

Većina autora je izvela korelacione jednačine za predviđanje dinamički zadržane količine tečnosti na osnovu svojih eksperimentalnih rezultata, koji se odnose na određeni opseg radnih uslova, fizičkih osobina fluida i punjenja, pa se zbog toga predviđene vrednosti za dinamički holdup i razlikuju. Najširu primenu imaju one jednačine koje su date u obliku bezdimenzionih veličina, ali se takodje preporučuje da se za svaki sistem ovaj parametar eksperimentalno odredi i uporedi sa postojećim literaturno-predloženim jednačinama.

2.3 Pad pritiska u koloni sa punjenjem

Pri dvofaznom proticanju, pad pritiska u koloni sa punjenjem predstavlja gubitak usled trenja, gubitak kinetičke energije i gubitak usled sila koje vrši zadržana tečnost. Pri proticanju realnog fluida preko nepokretne površine obrazuje se granični sloj, čija se brzina smanjuje što je strujnica bliža površini, pa usled toga dolazi do prenosa količine kretanja na površinu, odnosno do gubitka energije fluida zbog podužnog površinskog trenja. Do gubitka energije dolazi i kad se menja oblik strujnice, pa dolazi do otcepljenja graničnog sloja, što predstavlja trenje usled oblika. U prisustvu tečne i gasne faze u koloni sa punjenjem, ove dve faze prolaze kroz isti prazan prostor. Ukoliko se poveća brzina tečnosti, poveća se ukupna količina zadržane tečnosti, pa prostor kroz koji prolazi gasna faza je smanjena, što takodje povećava pad pritiska.

Kolone sa punjenjem su projektovane da rade u uslovima koji su 50-80% od uslova u kojima dolazi do plavljenja, tako da je pad pritiska u granicama od 150-600 Pa/m punjenja [108, 109].

U literaturi je predloženo više relacija za predviđanje pada pritiska u kolonama sa protivstrujnim tokom faza [106, 108-112]. One se uglavnom odnose na oblast sa malim opterećenjem, dok izvestan broj može da se primeni na uslove do tačke plavljenja [113,114].

Leva [110] je predložio sledeću jednačinu za pad pritiska u koloni sa punjenjem:

$$\Delta P/Z = a \cdot G^2 \cdot 10^{b \cdot L} / \rho_G \quad (2.23)$$

gde su:

G,L maseni protok gasa i tečnosti, kg/(m²s)

pri čemu su konstanta i eksponent za različita punjenja dati u tabeli 2.2.

Tabela 2.2 Konstanta i eksponent za različita punjenja (jed.2.23)

punjenje	prečnik (mm)	a	b
Raschigovi prstenovi, keramički	12,5	1076,32	0,110
	25	291,07	0,045
	50	131,81	0,029
Raschigovi prstenovi, metalni	25	230,66	0,045
	50	126,31	0,029
Pallovi prstenovi, keramički	25	192,22	0,033
	50	71,30	0,025
Pallovi prstenovi, metalni	25	82,38	0,031
	50	49,43	0,033
Intalox sedla, keramička	50	65,9	0,020

Jednačina je prvobitno izvedena za vodu, a da bi se mogla primeniti na ostale tečnosti potrebno je protok tečnosti, L , pomnožiti sa odnosom gustine vode i date tečnosti.

Pokazano je da kod vlažnog punjenja, prostor kroz koji prolazi gasna faza je smanjen zbog prisustva zadržane tečnosti [111-113]. Prema tome, stvarni udeo šupljina u sloju sa punjenjem za prolaz gasa je $(\varepsilon-h_t)$, gde je h_t ukupno zadržana tečnost. Buchanan [108] je predložio semi-empirijsku jednačinu za pad pritiska na osnovu svojih eksperimentalnih podataka:

$$\left[(\Delta P/Z) \cdot d / (\rho_G \cdot v_G^2) \right] = 7,8 \cdot [1 + 52 \cdot \mu_G / (v_G \cdot d \cdot \rho_G)] \cdot [1 - 2 \cdot (h_t - 0,01)]^{-5} \quad (2.24)$$

Mackowiak [112] i Billet i Schultes [113] su izveli teorijsku jednačinu za predviđanje pada pritiska u koloni sa punjenjem, posmatrajući udeo šupljina kao skup kanala kroz koje protiče tečnost, pri čemu se formira film tečnosti određene debljine, što zavisi od veličine i vrste materijala punjenja i radnih uslova. Na ovaj način se smanjuje prostor za prolaz gasa $(\varepsilon-h_t)$. Ovi modeli pored sile trenja i otpora usled oblika uzimaju u obzir i uticaj zida kolone.

Mackowiak [112] je predložio sledeću jednačinu za pad pritiska:

$$\Delta P/Z = \psi \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \frac{F_v^2}{d_e K_z} \left(1 + \frac{h_t}{1-\varepsilon}\right) \left(1 - \frac{h_t}{\varepsilon}\right)^{-3} \quad (2.25)$$

Da bi se odredio pad pritiska potrebno je odrediti koeficijent ψ , ukupni holdup i karakteristike punjenja (specifičnu površinu i udeo šupljina). Faktor zida je definisan kao:

$$K_z = \left(1 + \frac{2}{3} \frac{1}{1-\varepsilon} \frac{d_e}{\varepsilon D}\right)^{-1} \quad (2.26)$$

gde su d_e i D ekvivalentni prečnik punjenja i prečnik kolone, respektivno.

Gasni faktor je definisan kao:

$$F_v = v_G \cdot \rho_G^{1/2}$$

Koeficijent ψ je funkcija Reynoldsovog broja Re za tečnu fazu:

$$Re_L = v_L \cdot \rho_L / (a_s \cdot \mu_L)$$

i oblika elementa punjenja:

$$0,3 < Re_L < 12,3$$

$$\psi = 5,4 \cdot n \cdot Re_L^{-0,14}$$

$$Re_L > 12,3$$

$$\psi = 3,8 \cdot n$$

pri čemu n predstavlja specifični faktor oblika, dat u tabeli 2.3. Faktor oblika je najveći za Raschigove prstenove (koji nemaju otvore na zidu elementa), dok su znatno niže vrednosti dobijene za elemente sa otvorima.

Da bi se proverila tačnost predloženog modela za predviđanje pada pritiska, izvršeno je poredjenje eksperimentalnih vrednosti, odredjenih za veliki broj klasičnih i novo uvedenih punjenja (od keramike, metala i plastike) i izračunatih na osnovu modela, pri čemu je odstupanje bilo $\pm 15\%$.

Fizičke osobine sistema koji su korišćeni za proveru predloženog modela su:

$$0,1 < D < 1,4 \text{ m}$$

$$0,3 < Re_L < 200$$

$$0,008 < d < 0,09 \text{ m}$$

$$0,63 < \varepsilon < 0,187$$

$$0,6 < Z < 4 \text{ m}$$

$$0,2 < 10^3 \cdot \mu_L < 8 \text{ kg/ms}$$

$$0,03 < \rho_G < 3,6 \text{ kg/m}^3$$

$$660 < \rho_L < 1260 \text{ kg/m}^3$$

$$6,5 < 10^6 \cdot \mu_G < 18,2 \text{ kg/ms}$$

Tabela 2.3 Vrednosti faktora oblika za različita punjenja

element	materijal	prečnik (mm)	ε	faktor oblika
Pallovi prstenovi	plastični	25	0,89	0,572
	metalni	58	0,97	0,3
	keramički	25	0,73	0,572
Rashigovi prstenovi	keramički	12,5	0,60	1,25
	keramički	15	0,667	1
	metalni	15	0,92	2
Intalox sedla	keramički	25	0,704	0,705
	plastični	25	0,89	0,652
Glitschovi prstenovi	metalni	25	0,971	0,247
Bialeckievi prstenovi	metalni	25	0,945	0,5
Hiflowovi prstenovi	keramički	20	0,763	0,408
	keramički	38	0,831	0,502
	plastični	50	0,93	0,276
Hiflowova sedla	plastični	50	0,938	0,297
Raluovi prstenovi	plastični	38	0,934	0,293

Jednačina Billeta i Schultesa [113] data je u obliku:

$$\frac{\Delta P}{Z} = C_p \cdot \frac{Re_L}{200} \cdot \left(\frac{64}{Re_G} + \frac{1,8}{Re_G^{0,08}} \right) \cdot \frac{a_s}{\varepsilon} \cdot \frac{1}{(\varepsilon - h_t)^{1,5}} \cdot \frac{F_v}{2} \cdot \frac{1}{K_z} \quad (2.27)$$

pri čemu se Re broj za tečnu i gasnu fazu definišu kao:

$$Re_L = \frac{v_L \cdot \rho_L}{\mu_L \cdot a_s} \quad Re_G = \frac{v_G \cdot d}{(1 - \varepsilon) \cdot \mu_G} \cdot K_z$$

gde je K_z faktor zida, a C_p konstanta data u tabeli 2.4.

Ova teorijska relacija proverena je za 54 vrste punjenja i 24 različita sistema, pri čemu je odstupanje od eksperimentalnih vrednosti bilo u granicama $\pm 20\%$.

Tabela 2.4 Vrednosti specifične površine (a_s), udeo šupljina (ε) i konstante C_p za različite vrste nasutog punjenja

punjenje	materijal	prečnik (mm)	a_s (m^2/m^3)	ε	C_p
Pallovi prstenovi	keramički	50	116,5	0,783	0,669
	plastični	50	111,1	0,919	0,698
	plastični	35	151,1	0,906	0,927
	plastični	25	225,0	0,887	0,867
	metalni	50	112,6	0,951	0,763
	metalni	35	139,4	0,965	0,967
	metalni	25	223,5	0,954	0,957
	metalni	15	368,4	0,933	0,990
Raschigovi prstenovi	keramički	25	185,4	0,662	1,329
Intalox sedla	keramički	50	114,6	0,761	0,747
	plastični	50	122,1	0,908	0,758
Raluovi prstenovi	plastični	50	94,3	0,936	0,439
Hiflowovi prstenovi	plastični	90	69,7	0,968	0,236
	plastični	50	117,1	0,925	0,327
	plastični	25	194,5	0,918	0,741
	metalni	50	92,3	0,977	0,421
	metalni	25	202,9	0,962	0,689
	keramički	75	54,1	0,868	0,435
	keramički	50	89,1	0,809	0,538
	keramički	35	108,3	0,833	0,621
Rafluxovi prstenovi	plastični	15	307,9	0,894	0,595

U literaturi je predloženo više relacija za predviđanje pada pritiska u kolonama sa protivstrujnim tokom faza koji se odnose na određeni opseg radnih uslova,

fizičkih osobina fluida i punjenja. Najširu primenu imaju one jednačine koje su izvedene na osnovu teorijskih razmatranja, i uzimaju u obzir da je stvarni udeo šupljina u sloju sa punjenjem smanjen za ukupno zadržanu količinu tečnosti. Takođe se preporučuje da se za svaki sistem ovaj parametar eksperimentalno odredi i uporedi sa postojećim literaturno-predloženim jednačinama.

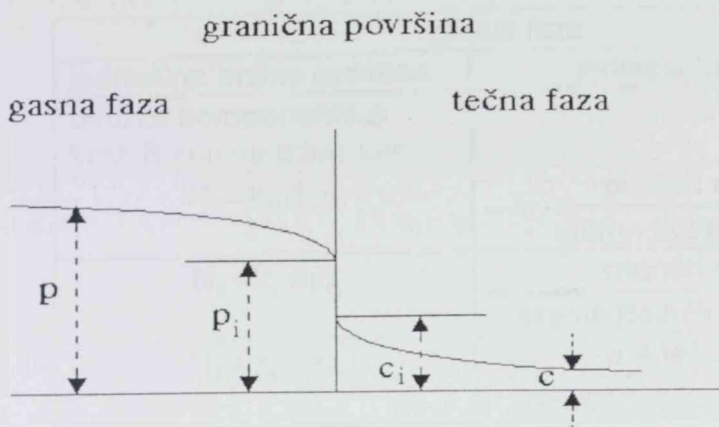
2.4. Medjufazni prenos mase

Pri projektovanju kolone sa punjenjem potrebno je poznavati brzinu prenosa mase iz jedne faze u drugu. Uprkos velikom broju eksperimentalnih podataka u vezi karakteristika prenosa mase u kolonama sa punjenjem, nema potpunog teorijskog opisa medjufaznog prenosa mase za procese koje su do sada razvijeni. Da bi se pojednostavila situacija, koliko je to moguće, većina istraživača se pre opredeljuje za rad sa sistemima bez hemijske reakcije tokom apsorpcije ili sa sistemima gde je hemijska reakcija brza i nepovratna, tako da je uticaj otpora tečne faze eliminisan ($K_G \approx k_G$). Nasuprot toga postoje sistemi gde se koriste čisti gasovi, pri čemu se eliminiše otpor gasne faze ($K_L \approx k_L$).

Predložene su dve teorije [6, 83, 115-118] o mehanizmu prenosa mase iz gasne u tečnu fazu (i obrnuto), odnosno dva modela za matematičku interpretaciju odvijanja kontinualne apsorpcije gasa u tečnosti: teorija dva filma i teorija obnavljanja površine (teorija penetracije).

Teorija dva filma. Model dva filma pretpostavlja da se u blizini granične površine između faza formiraju slojevi određene debljine, takozvani filmovi kako sa strane gasa tako i sa strane tečnosti. Kroz ove filmove prenos mase odigrava se čisto molekulskom difuzijom, ukoliko je reč o fizičkoj apsorpciji i u kojima postoji gradijent koncentracija, dok su koncentracije u masi fluida uniformne. Prema navedenoj teoriji za medjufazni prenos mase, brzina prenosa mase između dve faze u kontaktu kontrolisana je brzinama difuzije sa svake strane granične površine (slika 2.2). Pretpostavljeno je da sama granična površina ne pruža otpor prenosu difundujuće komponente. Ukupni koeficijent prenosa mase uzima u obzir otpore difuziji u obe faze.

Ako se pogonska sila difuzije izrazi preko parcijalnog pritiska p date komponente u gasnoj fazi i vrednosti parcijalnog pritiska na granici filмова, p_i , ili njene koncentracije c u tečnoj fazi i koncentracije na granici filмова, c_i , na datoj temperaturi, model teorije dva filma opisan je jednačinama za prenos mase iz gasne u tečnu fazu:



Slika 2.2 Prikaz apsorpcije gasa u tečnosti po teoriji dva filma

$$N_A = k_G (p - p_i) = k_L (c_i - c)$$

gde N_A predstavlja brzinu međufazne difuzije. Pošto je otežano određivanje p_i i c_i (parcijalnog pritiska i koncentracije na graničnoj površini) potrebnih za izračunavanje individualnih koeficijenta prenosa mase za gasnu i tečnu fazu (k_G i k_L), zgodnije je prenos mase izraziti preko p^* (parcijalni pritisak gasne faze koji bi bio u ravnoteži sa koncentracijom c tečne faze) ili c^* (koncentracija tečne faze koja bi bila u ravnoteži sa parcijalnim pritiskom p gasne faze) i ukupnog koeficijenta prenosa mase, K_G ili K_L .

$$N_A = K_G (p - p^*) = K_L (c^* - c)$$

Jedinice koeficijenta prenosa mase zavise od toga u kojim je jedinicama izražena pogonska sila difuzije (tabela 2.5).

Tabela 2.5. Individualni koeficijenti prenosa mase za tečnu i gasnu fazu

tečna faza	
jednačina brzine prenosa	jedinica koeficijenta
difuzija komponente A kroz B koji ne difunduje	
$N_A = k_L \Delta c_A$	$\frac{\text{preneti molovi A}}{\text{vreme} \cdot \text{površina} \cdot (\text{mol/zap})}$
$N_A = k_x \Delta x_A$	$\frac{\text{preneti molovi A}}{\text{vreme} \cdot \text{površina} \cdot \text{molski udeo}}$

A - komponenta koja se apsorbuje iz smeše; B - apsorberent

gasna faza	
jednačina brzine prenosa	jedinica koeficijenta
difuzija komponente A kroz B koji ne difunduje	
$N_A = k_G \Delta p_A$	$\frac{\text{preneti molovi A}}{\text{vreme} \cdot \text{površina} \cdot \text{pritisak}}$
$N_A = k_Y \Delta y_A$	$\frac{\text{preneti molovi A}}{\text{vreme} \cdot \text{površina} \cdot \text{molski udeo}}$
$N_A = k_Y \Delta Y_A$	$\frac{\text{preneti molovi A}}{\text{vreme} \cdot \text{površina} \cdot (\text{mol A/mol B})}$

A - komponenta koja se apsorbuje iz smeše; B - inertni gas

U kolonama sa punjenjem nije moguće odrediti koja granična površina stoji na raspolaganju za prenos mase. Obično je moguće izračunati ukupnu površinu suvog punjenja, ali ona je neki put mnogo veća nego međufazna površina, zato što rastvor koji cirkuliše ima težnju da se skuplja u tačkama dodira između punjenja i sva površina neće biti okvašena.

Iz ovih razloga, pogodnije je uvesti novu promenljivu a , koja predstavlja međufaznu površinu po jedinici zapremine. Pošto obe promenljive, K_L i a , odnosno K_G i a , zavise od prirode punjenja, protoka gasa i tečnosti, one se mogu kombinovati kao proizvod $K_L a$ ili $K_G a$, koji predstavlja ukupan koeficijent prenosa mase po jedinici zapremine, izražen kao $1/s$ ili $\text{kmol}/(\text{hm}^3 \text{ kPa})$.

Ukoliko važi Henryev zakon, odnosno ukoliko je ravnotežna linija prava, recipročna vrednost ukupnog koeficijenta prenosa mase data je kao suma recipročnih vrednosti zapreminskih koeficijenta za obe faze:

$$\frac{1}{K_L a} = \frac{1}{k_L \cdot a} + \frac{1}{H_H \cdot k_G \cdot a} \quad (2.28)$$

$$\frac{1}{K_G a} = \frac{1}{k_G \cdot a} + \frac{H_H}{k_L \cdot a} \quad (2.29)$$

Modeli obnavljanja površine zasnovani su na pretpostavci da se, u određenim vremenskim intervalima, zapreminski elementi tečnosti sa površine zamenjuju svežom tečnošću iz mase, čiji je sastav kao u masi tečnosti. Higbiev model pretpostavlja da je svaki element površine tečnosti izložen gasu isti period vremena, pre nego što bude zamenjen svežom tečnošću iz mase. Dužina ovog perioda t , određena je hidrodinamičkim osobinama sistema i predstavlja jedini parametar koji utiče na veličinu koeficijenta prelaza mase sa strane tečnosti.

Po Danckwertsovom modelu zamena elementa tečnosti sa površine svežom tečnošću iz mase ne zavisi od vremena boravka tog elementa na površini tečnosti. Prema tome, udeo površine tečnosti koji se u intervalu vremena od t do $t+dt$ zadržao na površini je $S \cdot e^{-st} dt$, gde S predstavlja udeo površine tečnosti koji se zameni svežom tečnošću u jedinici vremena.

Zajednička karakteristika pomenutih modela prenosa mase između gasa i tečnosti je da koeficijent prenosa mase sa strane tečnosti (k_L) zavisi od koeficijenta difuzivnosti gasa u tečnoj fazi (D_L).

2.4.1. Prenos mase određen otporom u tečnoj fazi

Ukoliko je gasni reaktant prisutan u značajnom steheometrijskom višku, a pritom je i relativno nerastvorljiv u tečnosti, pravilno je pretpostaviti da nema značajnijeg otpora prenosu mase u gasnoj fazi ($k_L a = K_L a$). U cilju određivanja koeficijenta prenosa mase sa strane tečnosti, $k_L a$, dve tehnike su predložene u literaturi, fizička apsorpcija ili desorpcija i hemijska apsorpcija. Objavljeni eksperimentalni podaci o zapreminskom koeficijentu u tečnoj fazi dobijeni su sa vodom, vodenim rastvorima, jako elektrolitskim i organskim rastvorima. Kao gasovi korišćeni su ugljen dioksid [119-125] i kiseonik [126-140]. Fizičke metode su zasnovane na merenju koncentracije gasa na ulazu i izlazu iz kolone, pri čemu se pretpostavlja klipni tok gasne i tečne faze u koloni. Linek i sar. [135] su određivali ovaj parametar u toku apsorpcije kiseonika u vodi i desorpcije kiseonika iz zasićene vode u koloni ispunjenoj plastičnim Pallovim prstenovima (25 mm). Vrednosti za $k_L a$ skoro su identične za obe operacije (tabela 2.6), ali autori preporučuju desorpciju kiseonika iz zasićene vode jer su ovi eksperimenti znatno jednostavniji.

Tabela 2.6 Vrednosti za zapreminski koeficijent prenosa mase ($k_L a$) određene u toku apsorpcije i desorpcije (sistem kiseonik/vazduh)

brzina tečnosti, cm/s	$k_L a$ (1/s)	
	apsorpcija	desorpcija
0,25	$5,12 \cdot 10^{-3}$	$4,94 \cdot 10^{-3}$
0,5	$8,33 \cdot 10^{-3}$	$8,25 \cdot 10^{-3}$
0,76	$12,05 \cdot 10^{-3}$	$11,88 \cdot 10^{-3}$

Hemijske metode se zasnivaju na merenju brzine apsorpcije gasa koji reaguje sa rastvorenim hemijskim sredstvom, i to pri takvom režimu reakcije pri kojem je brzina apsorpcije proporcionalna sa $k_L a \cdot c_A^*$, gde je A apsorbovani gas (Tabela 2.7). Merenjem brzine reakcije $(R_a)^2$ (sistem ugljen dioksid/karbonatni pufer) u zavisnosti od konstante brzine reakcije pseudoprvog reda (k_1), dobija se prava linija, tzv. Danckwertsov dijagram. Vrednost odsečka predstavlja $((k_L a)_{ch} \cdot c_A^*)$, a na osnovu poznate vrednosti c_A^* , rastvorljivosti gasa u datom rastvoru, izračunava se $k_L a$ [123]. Linek i sar. [131] su proširili upotrebu Danckwertsovog dijagrama i na

pseudoreakciju drugog reda, odnosno na reakciju oksidacije kiseonika u vodenom rastvoru sulfita (amonijum ili kalijum). Ukupna brzina reakcije (R_a) je posmatrana u zavisnosti od konstante brzine reakcije pseudodrugog reda, k_2 , pri čemu se dobija prava linija:

$$(R_a)^2 = (a \cdot c^*)^2 \cdot \left(\frac{2}{3} k_2 \cdot c^* + k_L^2 \right)$$

pri čemu je odsečak ($k_L a \cdot c^*$), na osnovu koga se izračunava vrednost zapreminskog koeficijenta prenosa mase, $k_L a$.

Zapreminski koeficijent prenosa mase, $k_L a$, zavisi od sledećih promenljivih:

- brzine tečnosti
- fizičkih osobina tečnosti
- brzine gasa
- koeficijenta difuzije apsorбата u apsorbtentu
- prirode punjenja.

U tabeli 2.8 date su jednačine za predviđanje zapreminskog koeficijenta prenosa mase za tečnu fazu. Sve predložene jednačine za izračunavanje ovog parametra su date sa prihvatljivom greškom $\pm 20\%$.

Sylvester i Pitayagulsara [124] i Morsi [125] pokazali su da $k_L a$ u istostrujnom toku nadole raste sa porastom brzine gasa i tečnosti, ali je uticaj gasa više izračen pri nižim brzinama tečnosti. Morsi [125] je takodje ispitivao i uticaj viskoznosti na $k_L a$, pri konstantnim protocima gasa i tečnosti, i dobio da $k_L a$ raste sa porastom viskoznosti rastvora. Po Gotou i Smithu [129, 130] $k_L a$ ne zavisi od brzine gasa pri istostrujnom toku nadole, ali zavisi od brzine tečnosti. Ali u slučaju istostrujnog toka nagore, $k_L a$ raste sa povećanjem brzine gasa. Fukushima i Kusaka [132] su pokazali da $k_L a$ zavisi od brzine gasa i tečnosti i data je zavisnost zapreminskog koeficijenta prenosa mase preko Re broja.

U praksi se često koriste plastična punjenja zbog svoje male mase i niže cene u odnosu na keramička punjenja. Ona mogu da se koriste i u sistemima gde se primenjuju korozivni gasovi i tečnosti. Coughlin [127] je proučavao uticaj vrste materijala punjenja (keramika i plastika), pri čemu su ostale promenljive bile identične. Veće vrednosti za $k_L a$ su dobijene za keramičko punjenje, jer prenos mase u koloni sa punjenjem zavisi od okvašenosti površine punjenja, pa je i za očekivati da keramičko punjenje omogućava veću okvašenu površinu. Pošto plastično punjenje uslovljava najmanju međufaznu površinu (u odnosu na keramičko, karbonsko ili metalno) zbog slabog vlaženja datog elementa u prisustvu vode i vodenih rastvora, ova punjenja se podvrgavaju tretmanu, koji omogućava nastajanje hidrofilnih grupa na površini punjenja. Vrednost $k_L a$ za ovako tretirano hidrofilno punjenje je znatno veće (od 45-75%) u odnosu na netretirano plastično punjenje i može da se poredi sa vrednostima dobijenim za keramička ili metalna punjenja [135].

Tabela 2.7. Jednačine za izračunavanje $k_L a$ u koloni sa punjenjem

autor	postupak	punjenje	kolona		masena ili linearna brzina gasa	masena ili linearna brzina tečnosti	jednačina
			D (cm)	Z(cm)			
Shulman, DeGouf [119]	desorpcija CO ₂ iz vode na 8,3°C protivstrujni tok	Raschigovi prstenovi 25 mm	23	60	220 kg/m ² h	390-4060 kg/m ² h	$k_L a = \frac{L \cdot \ln \frac{(X_m - X^*)_1}{(X_m - X^*)_2}}{\rho_L \cdot Z \cdot \left(1 - \frac{L}{m_m G}\right)}$
DeWall, Beek [121]	apsorpcija CO ₂ iz vode na 20°C protivstrujni tok	Raschigovi prstenovi 25 mm	30	150	500-3500 kg/m ² h	10000-80000 kg/m ² h	$k_L a = -\frac{V}{S \cdot Z} \cdot \int_{c_1}^{c_2} \frac{dc}{c^* - c}$
Joosten, Danckwerts [123]	apsorpcija CO ₂ u pufnom rastvoru na 25°C	Raschigovi prstenovi Intalox sedla 25 mm	11	-	-	0,1-0,8 cm/s	$(Ra)^2 = \left[(k_L a)_{ch} \cdot c^* \right]^2 \cdot \left(1 + \frac{D_L \cdot k_1}{k_L}\right)$
Reiss [126]	desorpcija O ₂ iz vode na 20°C istostrujni tok-nadole	polietilenski Raschigovi prstenovi 12 mm i 25 mm	7,6 9,2	-	0 - 6 kg/m ² h	0 - 300 kg/m ² h	$k_L a = -\frac{v_L}{Z} \cdot \ln \frac{(x - x^*)}{(x - x^*)_2}$
Linek i sar. [135]	apsorpcija O ₂ u vodi i desorpcija na 25°C protivstrujni tok	Plastični Pallovi prstenovi 15-50 mm	29	100	2,53 cm/s	0,2-2,52 cm/s	$k_L a = \frac{v_L}{Z} \cdot \ln \left(\frac{c^* - c_2}{c^* - c_1} \right)$ $k_L a = \frac{v_L}{Z} \cdot \ln \left(\frac{c_2}{c_1} \right)$

Tabela 2.8. Jednačine za predviđanje zapreminskog koeficijenta prenosa mase, $k_L a$

autor	postupak	punjenje	kolona		masena ili linearna brzina gasa	masena ili linearna brzina tečnosti	jednačina
			D (cm)	Z (cm)			
Sahay, Sharma [122]	apsorpcija CO ₂ u vodi česmenskoj protivstrujni tok	Raschigovi prstenovi, Intalox sedla, Pallovi prstenovi: 25 mm	20	87	-	0,2-1,6 cm/s	$k_L a = \beta \cdot (v_L)^{0,806}$ $\beta \cdot 10^3$ Rashigovi prstenovi 17,2 Intalox sedla 20,0 Pallovi prstenovi 16,0
Morsi [125]	apsorpcija CO ₂ u organskim rastvaračima na 20°C istostrujni tok nadole	katalizator Co/Mo/Al ₂ O ₃ 24 mm	5	49	100-540 kg/m ² h	3600-28800 kg/m ² h	$k_L a = 1,4 \cdot 10^{-3} \cdot D_L^{0,5} \cdot \lambda_{LG}^{1,46}$ $\lambda_{LG} = (\Delta P/Z)_{LG} + \bar{p} \cdot g$ $\bar{p} = \frac{L+G}{(L/\rho_L) + (G/\rho_G)}$
Reiss [126]	desorpcija O ₂ iz vode na 20°C istostrujni tok-nadole	polietilenski Raschigovi prstenovi 12 mm i 25 mm	7,6 9,2	- -	0-6 kg/m ² h	0 - 300 kg/m ² h	$k_L a = 0,0173 \cdot E_L^{0,5}$ $E_L = \frac{\Delta P}{Z} \cdot v_L$ modifikacija Satterfielda [139]: $k_L a = 0,0173 \cdot E_L^{0,5} \cdot \left(\frac{D_L}{2,4 \cdot 10^{-9}}\right)^{0,5}$ modifikacija Charpentiera [140]: $k_L a = 0,0011 \cdot E_L \cdot \left(\frac{D_L}{2,4 \cdot 10^{-9}}\right)$

Tabela 2.8. - nastavak

autor	postupak	punjenje	kolona		masena ili linearna brzina gasa	masena ili linearna brzina tečnosti	jednačina
			D (cm)	Z (cm)			
Shulman, DeGouf [119]	desorpcija CO ₂ iz vode na 8,3°C protivstrujni tok	Raschigovi prstenovi 25 mm	23	60	220 kg/m ² h	390-4060 kg/m ² h	jednačina Sherwood-Hollowaya [118]: $\frac{k_L a}{D_L} = \alpha \cdot \left(\frac{L}{\mu_L}\right)^n \cdot \left(\frac{\mu_L}{\rho_L \cdot D_L}\right)^{0,5}$ $\alpha=426; n=0,78$
Goto, Smith [129]	apsorpcija O ₂ u vodi i desorpcija iz vode na 25°C istostrujni tok nadole	staklene kuglice 4,13mm katalizator CuO·ZnO 0,54 mm i 2,9 mm	2,6	15,2	1-4 cm ³ /s	0,2-5 cm ³ /s	jednačina Sherwood-Hollowaya [118]: $\frac{k_L a}{D_L} = \alpha \cdot \left(\frac{L}{\mu_L}\right)^n \cdot \left(\frac{\mu_L}{\rho_L \cdot D_L}\right)^{0,5}$ staklene kuglice 0,4440 0,40 katalizator (2,9 mm) 0,9081 0,41 katalizator (0,54 mm) 1,2945 0,39
Linek i sar.[135]	apsorpcija O ₂ u vodi i desorpcija na 25°C protivstrujni tok	plastični Pallovi prstenovi 25 mm	29	100	2,53 cm/s	0,2-2,52 cm/s	modifikacija Normana [116]: $\frac{k_L a}{D_L} = 530 \cdot \left(\frac{\rho_L \cdot \nu_L}{\mu_L}\right)^{0,75} \cdot Sc^{0,5}$
Coughlin [127]	apsorpcija vazduha u natrijum sulfitu na 21°C protivstrujni tok	plastični i keramički Raschigovi prstenovi 9,5 mm	7,6	150	410-1470 kg/m ² h	3170 - 27590 kg/m ² h	keramički prstenovi: $K_{La} = 1,64 \cdot 10^{-2} \cdot L^{0,452}$ plastični prstenovi: $K_{La} = 1,33 \cdot 10^{-2} \cdot L^{0,452}$

Tabela 2.8. nastavak

autor	postupak	punjenje	kolona		masena ili linearna brzina gasa	masena ili linearna brzina tečnosti	jednačina
			D (cm)	Z (cm)			
Fukushima, Kusaka [132]	apsorpcija O ₂ u sulfitnom rastvoru na 20°C	Raschigovi prstenovi 9,5 mm keramičke sfere 12 mm	11,4	140	830-9000 kg/m ² h	8200-100000 kg/m ² h	$\frac{k_{L,ade}}{1-h_t/\varepsilon} = \omega \cdot f^q \cdot Re_L^r \cdot Re_G^s$
Billet, Schultes [141]	apsorpcija i desorpcija protivstrujni tok	jednačina izvedena na osnovu teorijskih razmatranja					$k_L a = C \cdot 12^{1/6} \cdot v_a^{1/2} \cdot \left(\frac{D}{d_h}\right)^{1/2} \cdot a_s \cdot \left(\frac{a}{a_s}\right)$

Eksperimentalno je dokazano da se čak i pri identičnim hidrodinamičkim uslovima, $k_L a$ može značajno razlikovati za različite vrste operacija prenosa mase, pošto dinamički i statički holdup igraju važnu ulogu u prenosu mase unutar kolone sa punjenjem. Joosten i Danckwerts [123] su proučavali apsorpciju ugljen dioksida u pufernom rastvoru kalijum karbonata (hemijska reakcija) i apsorpciju ugljen dioksida u natrijum nitratu (čista apsorpcija) u koloni ispunjenoj Raschigovim prstenovima (12,5 mm) i Intalox sedlima (12,5 mm). Pokazano je da je $(k_L a)_{ch}$ znatno veće od $(k_L a)_{ph}$. U slučaju neporoznih punjenja Baldi i Sicardi [142] pokazali su da postoji veza između odnosa zapreminskog koeficijenta prenosa mase dobijenog hemijskom apsorpcijom i onog dobijenog fizičkom apsorpcijom, i odnosa ukupnog i dinamičkog holdupa tečnosti:

$$\frac{(k_L a)_{ch}}{(k_L a)_{ph}} = \frac{h_t}{h_d} \quad (2.30)$$

odnosno jed. (2.30) pokazuje da statički holdup nema uticaja u slučaju fizičke apsorpcije, jer se tečnost brzo zasićuje i zbog toga ne dolazi do dalje apsorpcije, dok u slučaju umereno brzih reakcija statički zadržana količina tečnosti je i dalje aktivna.

Iz izloženog se vidi da većina jednačina za predviđanje zapreminskog koeficijenta prenosa mase $k_L a$ je data za fizičku apsorpciju, a zbog komplikovanog određivanja ovog parametra za sistem sa hemijskom reakcijom, preporučuje se korišćenje jed. (2.30), tj. primena relativno lako merljivih veličina kao što su totalni i dinamički holdup. Za predviđanje $k_L a$ na osnovu fizičke apsorpcije predlaže se jednačina Sherwooda i Hollowaya [118], koja je data preko bezdimenzionane veličine i koja je izvedena za slučaj apsorpcije i desorpcije i na osnovu velikog broja sistema.

$$\frac{K_L \cdot a}{D_L} = \alpha \cdot \left(\frac{L}{\mu_L}\right)^n \cdot \left(\frac{\mu_L}{\rho_L \cdot D_L}\right)^{0,5} \quad (2.31)$$

2.4.2. Prenos mase određen otporom u gasnoj fazi

Zapreminski, $k_G a$, ili ukupan koeficijent prenosa mase u gasnoj fazi, $K_G a$, može se eksperimentalno odrediti:

- apsorpcijom gasa u tečnosti kada je gas veoma rastvorljiv [126, 143-148] ili desorpcijom [130]
- apsorpcijom gasa u tečnosti sa kojom hemijski reaguje [6, 128, 135, 149-154]
- isparavanjem tečnosti u struji inertnog gasa kada tečnost protiče preko punjenja [146, 155, 156].

Uočeno je da zapreminski koeficijent prenosa mase, k_{Ga} , u manjoj ili većoj meri zavisi od sledećih promenljivi:

- brzine tečnosti
- fizičkih osobina tečnosti
- brzine gasa
- fizičkih osobina gasa
- prirode punjenja
- koeficijenta difuzije apsorbatu u inertnom gasu.

Odredjivanje zapreminskog koeficijenta prenosa mase, k_{Ga} , moguće je samo u slučajevima gde je gas koji se želi izdvojiti pomešan sa inertnim gasom. Na k_{Ga} utiču i brzine tečnosti i gasa. Uticaj brzine gasa je više izražen nego brzina tečnosti. Fizičke osobine tečnosti su značajne jer utiču na model protoka u koloni. Fizičke osobine gasa imaju mali uticaj u slučaju kada je noseći gas vazduh, dok postaju izrazite u slučaju drugog nosećeg gasa. Proučavane su različite vrste punjenja i za njih postoje korelacije koje su primenljive za te ispitivane sisteme. Zapreminski koeficijent prenosa mase, k_{Ga} , određuje se eksperimentalnim putem, a primena razvijenih jednačina moguća je samo u uslovima istovetnosti geometrije, protoka fluida i primenom korekcionih faktora koji uzimaju u obzir razlike fizičkih osobina sistema.

U većini slučajeva k_{Ga} izračunava se na osnovu analize sastava ulaznog i izlaznog gasa [127, 143, 149] (Tabela 2.9). Ove relacije važe ako se pretpostavi klipni tok gasne i tečne faze u koloni.

Jednačine za predviđanje k_{Ga} date su u tabeli 2.10. Kohl i Riesenfeld [6] smatraju da brzina gasa nema značajnog uticaja na k_{Ga} . Pokazano je takodje da ukupni koeficijent zapreminskog prenosa mase i kod najviše proučavanog i primenjivanog industrijskog procesa (apsorpcija ugljen dioksida u rastvorima etanolamina) ne zavisi od protoka gasa i da se povećava sa protokom tečnosti. Ovaj parametar se menja sa koncentracijom amina na sledeći način: povećava se sa povećanjem normaliteta apsorbenta do oko 3N, a zatim se polako smanjuje sa povećanjem koncentracije amina iznad ove vrednosti, što se objašnjava povećanjem viskoznosti tečnosti. Ukupni koeficijent zapreminskog prenosa mase takodje opada sa povećanjem parcijalnog pritiska ugljen dioksida u gasu. Primenom dietanolamina u odnosu na monoetanolamin, ovaj parametar se povećava.

Drugi autori [149, 157] smatraju da k_{Ga} zavisi od brzine tečnosti do neke određene vrednosti, iznad koje je uticaj brzine tečnosti zanemarljiv. Reiss [126] je dao zavisnost k_{Ga} od pada pritiska kroz kolonu. Većina autora smatra da na k_{Ga} utiču i brzina gasa i tečnosti [144, 145, 147, 148, 150, 153, 155]. Sve ove jednačine se odnose na oblast do loading tačke. Billet i Schults [141] su predložili jednačinu za predviđanje k_{Ga} do tačke plavljenja. Ova jednačina je izvedena na osnovu teorijskih razmatranja i može se primeniti i na slučajeve apsorpcije i desorpcije. U literaturi su značajne razlike u vezi uticaja koeficijenta

Tabela 2.9. Jednačine za izračunavanje K_{Ga} u koloni sa punjenjem

autor	postupak	punjenje	kolona		masena ili linearna brzina gasa	masena ili linearna brzina tečnosti	jednačina
			D (cm)	Z (cm)			
Shulman i sar. [146]	apsorpcija metanola u vodi na 8,3°C protivstrujni tok	Berlova sedla 12,7 mm Raschigovi prstenovi 25 mm	30,5	154	1245 kg/m ² h	7323-21972 kg/m ² h	$K_{Ga} = \frac{G}{Z \cdot P \cdot M} \ln \frac{(y_1 - y_2)}{(\Delta y)_{ln}}$ <p>Skraćeni oblik:</p> $K_{Ga} = \frac{G}{Z \cdot P \cdot M} \ln \frac{y_1}{y_2}$ $K_{Ga} = \frac{G}{29 \cdot P \cdot Z} \ln \frac{(H_{v2} - H_{v1})}{(\Delta H_v)_{ln}}$
Goto i sar. [130]	desorpcija naftalina u struju vazduha na 25°C istostrujni tok nadole	Raschigovi prstenovi 12,7 mm katalizator CuO·ZnO 0,054 - 2,9 mm	4	30	1-5 cm ³ /s	0,2-5 cm ³ /s	$k_{ya} = \frac{G_z}{S \cdot Z} \ln \left(\frac{1 - Y_2'}{1 - Y_1} \right)$ $Y_2' = \frac{(c_G)_2}{c_G}$

Tabela 2.10. Jednačine za predviđanje zapreminskog koeficijenta prenosa mas, $k_{G,a}$, u koloni sa punjenjem

autor	postupak	punjenje	kolona		masena ili linearna brzina gasa	masena ili linearna brzina tečnosti	jednačina
			D (cm)	Z (cm)			
Johnstone, Singh [149]	apsorpcija SO ₂ u vodi na 8,3°C protivstrujni tok	Raschigovi prstenovi 25 mm	13	80	3052-11770 kg/m ² h	7323-21972 kg/m ² h	$k_{G,a} = 0,0036 \cdot G^{0,95}$
Reiss [126]	apsorpcija amonijaka u vodi na 20°C istostrujni tok nadole	Raschigovi prstenovi 12,7 mm 25,4 mm 76,2 mm Intalox sedla 25,4 mm	41	-	0,51 m/s	0-0,303 m/s	$k_{G,a} = 2,0 + 0,15 \cdot v_G \cdot \left(\frac{\Delta P}{Z}\right)^{0,67}$
Sherwood, Pigford [115]	apsorpcija CO ₂ u natrijum karbonatu	Raschigovi prstenovi 9,25 mm 25,4 mm Berlova sedla 25,4 mm	30,5	-	-	2440-29300 kg/m ² h	$K_{G,a} = A' \cdot L^{1-n} \cdot a_s$ $A' \cdot 10^6$ Rashigovi p. 9,25 mm 6,19 0,56 Raschigovi p. 25,4 mm 3,03 0,36 Berlova sedla 25,4 mm 3,83 0,42

Tabela 2.10. - nastavak

autor	postupak	punjenje	kolona		masena ili linearna brzina gasa	masena ili linearna brzina tečnosti	jednačina
			D (cm)	Z (cm)			
Dweyer, Dodge [144]	apsorpcija amonijaka u vodi na 23 -38°C protivstrujni tok	Raschigovi prstenovi 25,4 mm	30,5	120	488-4880 kg/m ² h	488-4880 kg/m ² h	$K_{Ga} = 0,00075 \cdot G^{0,57} \cdot L^{0,41}$
Sherwood, Holloway [145]	apsorpcija amonijaka u vodi	Raschigovi prstenovi 25,4 mm	-	-	-	-	$K_{Ga} = 0,00174 \cdot G^{0,5} \cdot L^{0,4}$
Norman [116]	apsorpcija amonijaka u vodi	Raschigovi prstenovi 12,5 mm 25,4 mm 37,5 mm	-	-	-	-	$K_{Ga} = B' \cdot G^m \cdot L^n$ B' m n Raschigovi 12,5 mm 0,0028 0,90 0,39 prstenovi 25,4 mm 0,00091 0,77 0,20 37,5 mm 0,00113 0,72 0,38
Danckwerts, Sharma [150]	apsorpcija CO ₂ u aminima na 30°C protivstrujni tok	Raschigovi prstenovi 38 mm	-	275	2630 kg/m ² h	60840 kg/m ² h	$k_{Ga} = 0,0267 \cdot G^{0,72} \cdot L^{0,38}$

Tabela 2.10. - nastavak

autor	postupak	punjenje	kolona		masena ili linearna brzina gasa	masena ili linearna brzina tečnosti	jednačina
			D (cm)	Z (cm)			
Shulman i sar. [147]	apsorpcija amonijaka u vodi na 22°C protivstrujni tok	Raschigovi prstenovi 12,7 mm	10	20	1220-2440 kg/m ² h	4880-48820 kg/m ² h	$K_{Ga} = 17 \cdot \left(\frac{G}{1172}\right)^{0,33} \cdot \left(\frac{L}{7324}\right)^{0,69}$
McAdams i sar. [155]	isparavanje vode u struju vazduha	Raschigovi prstenovi 25,4 mm	20	-	1700-4880 kg/m ² h	2440-2700 kg/m ² h	$k_{Ga} = 0,0415 \cdot G^{0,70} \cdot L^{0,07}$
Shende, Sharma [153]	apsorpcija CO ₂ u natrijum hidroksidu istostrujni tok na dole	Intalox sedla 25,4 mm Pallovi prstenovi 25,4 mmi i 15,8 mm	20	121	50-300 cm/s	0,5-3,5 cm/s	$k_{Ga} = C' \cdot v_G^m \cdot v_L^n$ $C' \cdot 10^6$ m n Intalox sedla 1,661 0,637 0,37 Pallovi prstenovi 1,591 0,648 0,40 Pallovi prstenovi 0,618 0,866 0,34

Tabela 2.11. Uticaj koeficijenta difuzivnosti gasa na zapreminski koeficijent prenosa mase u kolonama sa punjenjem

autor	postupak	punjenje	kolona		masena ili linearna brzina gasa	masena ili linearna brzina tečnosti	jednačina
			D (cm)	Z (cm)			
Vidwans, Sharma [151]	apsorpcija SO ₂ u natrijum hidroksidu i amonijaka u rastvoru sumporne kiseline na 30°C protivstrujni tok	Raschigovi prstenovi 9,5 mm Intalox sedla 12.7 mm	44	86	27-37 cm/s	0,1-0,5 cm/s	$k_{G^a} \propto D_G^{0,5}$
Houston, Walker [158]	apsorpcija amonijaka, etilalkohola u vodi česmenskoj protivstrujni tok	Raschigovi prstenovi 25,4 mm	30,5	61	480-4440 kg/m ² h	2440-14650 kg/m ² h	$k_{G^a} \propto D_G^{0,67}$
Surosky, Dodge [157]	isparavanje benzena, vode u struji vazduha na 20°C, protivstrujni tok	Raschigovi prstenovi 25,4 mm	20	10-30	680-2440 kg/m ² h	2120-24410 kg/m ² h	$k_{G^a} \propto D_G^{0,15}$
Shulman, DeGouff [119]	isparavanje naftalina u struju vazduha na 21°C	Raschigovi prstenovi 25,4 mm	25	91	440-4440 kg/m ² h	-	$k_{G^a} \propto \left(\frac{\rho_G \cdot D_G}{\mu_G}\right)^{2/3}$

difuzivnosti, D_G , na k_{Ga} . Kod člana koji uzima u obzir difuzivnost, eksponent varira od 0,15 [157] do 0,67 [119, 151, 158] (Tabela 2.11). U slučaju isparavanja difuzivnost ima manji uticaj nego kod apsorpcije.

Desorpciju naftalina iz zasićenog vodenog rastvora u struju vazduha su proučavali Goto i sar. [130] i Shulman i sar. [146]. Shulman i sar. su za navedeni sistem sa protivstrujnim tokom dobili vrednosti za k_{Ga} veće nego Goto i sar. za istostrujni tok na dole, što se objašnjava većom turbulencijom u gasnoj fazi u protivstrujnom toku za iste protoke faza.

Rangwala i sar. [103] su ispitivali vrstu materijala punjenja korišćenjem hidrofilnog (keramika) i hidrofobnog punjenja (keramičke sfere prevučene slojem teflona). Autori su posmatrali prenos mase pri apsorpciji sumpor dioksida (molski udeo 0,026-0,036) iz vazduha pomoću rastvora natrijum hidroksida (2N) na temperaturi od 25°C i pritisku 0,94 bar. Zapaženo je da se zapreminski koeficijent prenosa mase u slučaju hidrofobnog i pomešanog hidrofobnog i hidrofilnog punjenja manje u odnosu na hidrofilno punjenje, što se objašnjava manjom vrednošću međufazne površine (tabela 2.12 i 2.13).

Tabela 2.13 Zavisnost zapreminskog koeficijenta prenosa mase (K_{Ga}) i međufazne površine (a) od protoka gasa i tečnosti za hidrofobne sfere

protok gasa mol/(s·m ²)	protok tečnosti kg/(s·m ²)	K_{Ga} mol/(s·m ³ ·bar)	a m ² /m ³
4,66	0,86	53,8	60,0
	1,71	69,7	74,8
	2,53	80,1	89,0
	3,02	86,3	97,5
6,55	0,86	74,6	60,0
	1,71	87,3	74,8
	2,53	105,2	89,0
	3,02	111,9	97,5
8,61	0,86	83,6	60,0
	1,71	113,4	74,8
	2,53	126,7	89,0
	3,02	135,2	97,5
10,26	0,86	102,7	60,0
	1,71	128,4	74,8
	2,53	153,6	89,0
	3,02	159,7	97,5

Tabela 2.13 Zavisnost zapreminskog koeficijenta prenosa mase ($K_G a$) i medjufazne površine (a) od protoka gasa i tečnosti za hidrofilne sfere

protok gasa mol/(s·m ²)	protok tečnosti kg/(s·m ²)	$K_G a$ mol/(s·m ³ ·bar)	a m ² /m ³
12,67	0,58	342,4	210
11,28	0,58	378,2	210
10,52	0,58	337,3	210
9,59	0,58	383,9	210

Chung i sar. [148] su takodje ispitivali uticaj vrste materijala punjenja na zapreminski koeficijent prenosa mase za sistem apsorpcije vlage pomoću rastvora litijum hlorida u koloni ispunjenoj plastičnim Flexi prstenovima (15,9 mm) i keramičkim Berlovim sedlima i dobili veće vrednosti za ovaj parametar za keramičko punjenje.

Johnstone i Singh [149] pokazali su da se njihovi podaci dobijeni za apsorpciju amonijaka u vodi mogu korelisati sa podacima Kowalkea i sar. [159], koji su se odnosili na apsorpciju SO₂ u vodi, ako se uzme u obzir koeficijent difuzivnosti gasova.

$$k_{G a}(\text{SO}_2) = k_{G a}(\text{NH}_3) \cdot \left(\frac{D_{\text{SO}_2}}{D_{\text{NH}_3}}\right)^{2/3} \quad (2.32)$$

Danckwerts i Sharma [150] su pokazali da se podaci za različite sisteme mogu korelisati uzimajući u obzir Schmidov broj za različite gasove i uticaj pritiska.

$$k_{G a} = 0,0267 \cdot G^{0,72} \cdot L^{0,38} \cdot \left(\frac{Sc_{\text{CO}_2}}{Sc_{\text{NH}_3}}\right)^{2/3} \cdot \left(\frac{1}{P}\right) \quad (2.33)$$

Vrednosti $k_{G a}$ su pravovaljane za slične uslove prenosa mase. U nekim slučajevima, podaci za $k_{G a}$ dobijeni na osnovu fizičke apsorpcije i isparavanja znatno se razlikuju. Shulman i sar. [146] su na osnovu svojih eksperimentalnih istraživanja za apsorpciju za sisteme amonijak/voda, metanol/voda kao i za isparavanje vode izveli zavisnost (jed.2.34) prema kojoj je odnos $(k_{G a})_{ev}$ dobijen isparavanjem i $(k_{G a})_{ph}$, dobijen fizičkom apsorpcijom jednak odnosu izmedju ukupnog i dinamičkog holdupa:

$$\frac{(k_{G \cdot a})_{ev}}{(k_{G \cdot a})_{ph}} = \frac{h_t}{h_d} \quad (2.34)$$

Zaključeno je da statički zadržana količina tečnosti nema značaja u slučaju fizičke apsorpcije i brze hemijske reakcije, jer se taj deo tečnosti brzo zasićuje i

zbog toga ne dolazi do dalje apsorpcije, dok u slučaju isparavanja i umereno brzih reakcija ova statički zadržana količina tečnosti je i dalje aktivna. Prema tome, jednačina (2.34) omogućava izračunavanje ovog parametra pri umereno brzim reakcijama na osnovu većeg broja postojećih relacija za fizičku apsorpciju.

Literaturni pregled [160] i kritički osvrt na do sada primenjivane postupke za određivanje zapreminskog koeficijenta prenosa mase ukazao je da se za ispitivani sistem sumpor dioksid/citratni pufer koji spada u apsorpciju praćenu hemijskom reakcijom može primeniti relacija izvedena za sistem ugljen dioksid/amini uzimajući u obzir Schmitov broj.

2.5 Visina kolone sa punjenjem

Pri proračunu kolone sa punjenjem potrebno je poznavati ravnotežne podatke, fizičke parametre faza, temperaturu i pritisak u apsorberu. Od tehničkih zahteva i mogućnosti kao i ekonomske računice definiše se sastav gasa na izlazu iz kolone. Na osnovu protoka gasne faze, količina apsorbenta se određuje na osnovu minimalnog protoka tečne faze, koji se izračunava na osnovu materijalnog bilansa apsorbera [6, 82, 83]:

$$L_{m,\min} (X_1 - X_2) = G_m (Y_1 - Y_2) \quad (2.35)$$

gde su:

L_m, G_m	protok apsorbenta, odnosno inertnog gasa, kmol/m ² h
X_1, X_2	molski odnos apsorbata u tečnosti na donjem odnosno gornjem delu apsorbera, kmol apsorbata/kmol apsorbenta
Y_1, Y_2	molski odnos apsorbata na ulazu i izlazu iz kolone, kmol apsorbata/kmol apsorbenta.

L_{\min} je onaj protok pri kojem je apsorber na izlazu iz kolone u ravnoteži sa gasom koji ulazi. Stvarni protok tečnosti je za 20-100% veći od minimalnog.

Za definisani prečnik kolone, potrebno je odrediti dužinu kontakta. Kod kolona sa punjenjem, faze su duž celog uređaja u stalnom kontaktu, tako da se prenos mase odigrava diferencijalno po visini kolone:

$$d(G_m \cdot y) = d(L_m \cdot x)$$

gde su G, L molski protoci gasne i tečne faze.

Kombinacijom materijalnog bilansa i jednačine za brzinu prenosa mase, izračunava se visina punjenog dela kolone:

$$K_G a (p - p^*) A dZ = K_L a (c^* - c) A dZ$$

kao proizvod broja jedinica prenosa i visine jedinice prenosa :

$$Z = N_{OG} \cdot H_{OG} \quad (2.36)$$

Broj jedinica prenosa N_{OG} može se odrediti grafičkim putem korišćenjem ravnotežne i radne linije ili preko jed.:

$$N_{OG} = \frac{\ln \left[\left(1 - \frac{m \cdot G_m}{L_m} \right) \cdot \left(\frac{y_{1-m} \cdot x_2}{y_2 - m \cdot x_2} \right) + \frac{m \cdot G_m}{L_m} \right]}{1 - \left(\frac{m \cdot G_m}{L_m} \right)} \quad (2.37)$$

dok se visina jedinice prenosa mase određuje iz jednačine:

$$H_{OG} = \frac{G_m}{K_{Ga} \cdot P} \quad (2.38)$$

Visina jedinice prenosa predstavlja dužinu kontakta faza u uređaju potrebnu za promenu koncentracije u posmatranoj fazi koja odgovara jednoj prenosnoj jedinici. U izrazu za visinu jedinice prenosa najkomplicovanije je određivanje ukupnog zapreminskog prenosa mase koji zavisi od više faktora (što je objašnjeno u prethodnom odeljku) i računa se preko jed:

$$\frac{1}{K_{Ga}} = \frac{1}{k_{G \cdot a}} + \frac{H_H}{k_L \cdot a} \quad (2.39)$$

pošto se može uzeti da je ravnotežna linija u određenom opsegu molских udela prava linija.

Ovako izračunata visina punjenja ne predstavlja i ukupnu visinu kolone. Naime, iako u najvećoj meri zavisi od visine samog sloja punjenja, ukupna visina zavisi i od načina rešenja pojedinih konstrukcionih elemenata uređaja. To se pre svega odnosi na elemente za uvođenje i raspodelu gasa i tečnosti, deo kolone na vrhu i dnu potreban za sakupljanje gasa i tečnosti, nosače i preraspodeljivače tečnosti.

3. EKSPERIMENTALNI DEO I DISKUSIJA REZULTATA

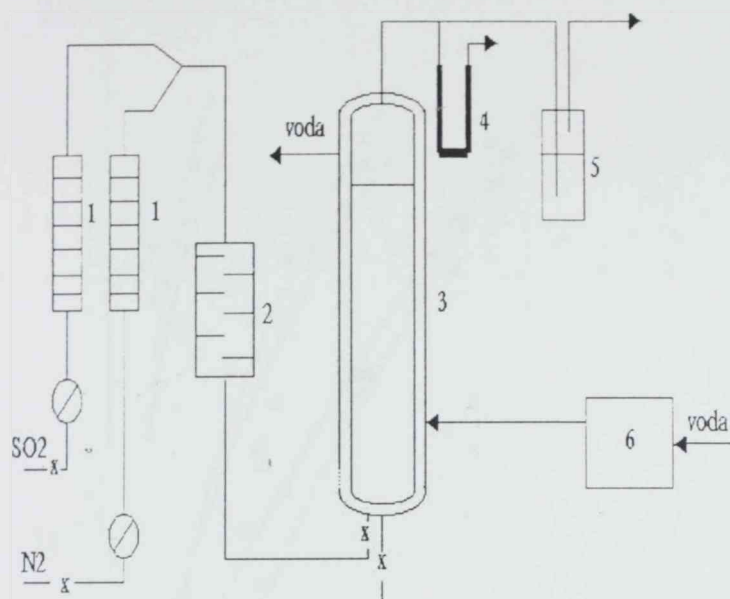
3.1 Ravnotežni podaci

Poznavanje pouzdanih ravnotežnih podataka sistema sumpor dioksid/vodeni rastvor natrijum citrata, neophodno je za pravilno i uspešno projektovanje uređaja za apsorpciju sumpor dioksida iz otpadnih gasova. Zbog nedostatka kvantitativnih ravnotežnih podataka za ovaj sistem, njihovo eksperimentalno određivanje je od izuzetne važnosti.

U ovom radu pošlo se od sopstvenog rešenja aparature za određivanje ravnotežnih podataka. Ispitivanja su izvršena na modelnom sistemu otpadnog gasa, koji je sadržao do 6 vol% sumpor dioksida u azotu [161-163]. Ovaj raspon koncentracija pokriva sadržaj sumpor dioksida, koji se javlja u otpadnim gasovima termoelektrana, Claus postrojenjima i u topionicama rude obojenih metala. Koncentracije SO_2 u modelnom sistemu otpadnog gasa izračunate su na osnovu protoka oba gasa, SO_2 i N_2 , pre mešanja. Upotrebljeni su tehnički gasovi, skladišteni u bocama pod pritiskom. Protok gasa meren je rotametrima, koji su prethodno kalibrisani za merenje protoka azota odnosno sumpor dioksida. Gasovi sušeni silikagelom, istovremeno se i mešaju, pri čemu je protok modelne smeše iznosio 1,6-1,7 L/min. Izabrana je barbotazna kolona za apsorpciju za dati sistem. Ova kolona je izvedena sa duplim zidovima, da bi se omogućilo grejanje apsorpcionog sredstva, tako da je apsorpcija izvedena na tri temperature: 40°, 50° i 70°C. Ispitivana modelna smeša sa tako definisanim sadržajem sumpor dioksida uvodi se u kolonu napunjenu citratnim puferom. Višak neapsorbovanog sumpor dioksida iz modelne smeše uvodi se u apsorpcionu posudu s jodom. Ovom dodatnom apsorpcijom vršena je provera dobijenih rezultata, odnosno određivan je sadržaj sumpor dioksida u izlaznom gasu na bazi retitracije neproreagovanog joda. Na dnu barbotazne kolone postavljena je slavina, koja omogućava uzimanje uzoraka iz kolone u odabranim intervalima vremena, a određivanje je vršeno klasičnom volumetrijskom metodom - jodometrijski. Na ovaj način su određivane ravnotežne krive i ispitivana je efikasnost izabrane separacione tehnike.

Šematski prikaz korišćene aparature prikazan je na slici 3.1. Ekperimentalno određeni ravnotežni podaci za sumpor dioksid, na atmosferskom pritisku i temperaturama 40°, 50° i 70°C i za tri različite molske koncentracije pufera, prikazani su na slikama 3.2-3.4. Temperatura rastvora ima veliki uticaj na efikasnost uklanjanja SO_2 , odnosno najbolja apsorpcija sumpor dioksida kao što se i moglo očekivati je na $t=40^\circ\text{C}$. Efikasnost apsorpcije SO_2 je od 22-93% i zavisi od sastava pufera i temperature. Za istu temperaturu kapacitet apsorpcije, za koji je eksperimentalno nadjeno da je u funkciji molske koncentracije pufera, raste idući od pufera sa molskim odnosom $C_{\text{NaOH}}/C_{\text{H}_3\text{Cl}}=0,5\text{M}/1,0\text{M}$ do pufera sa molskim odnosom $C_{\text{NaOH}}/C_{\text{H}_3\text{Cl}}=2,0\text{M}/1,0\text{M}$, što je u skladu sa ravnotežnom reakcijom (2.2), tabela 3.1. Naime sa porastom koncentracije natrijum citrata,

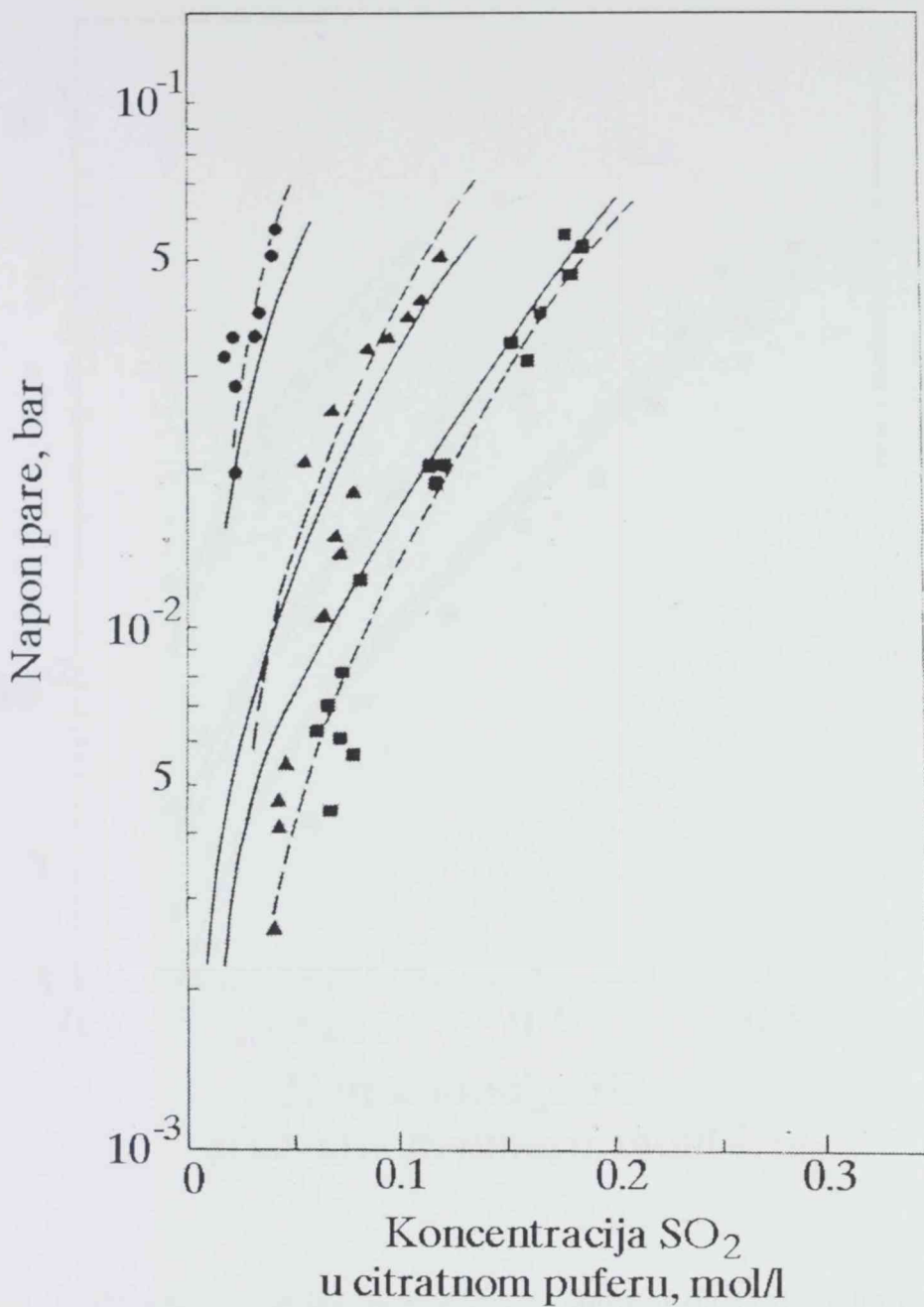
povećava se mogućnost zamene citratnog jona u soli slabije kiseline bisulfitnim ionom, odnosno porast apsorpcije sumpor dioksida.



Slika 3.1 Aparatura za određivanje ravnotežnih podataka
 1- rotametri, 2- kolona za mešanje, 3- apsorpciona kolona
 4- U-cev, 5- apsorpciona posuda, 6-termostat

Tabela 3.1 Kapacitet apsorpcije SO₂ (mol/L) u zavisnosti od molske koncentracije pufera i temperature

temperatura, °C	0,5M/1,0M	1,0M/1,0M	2,0M/1,0M
40	0,145	0,317	0,985
50	0,108	0,211	0,560
70	0,041	0,134	0,372

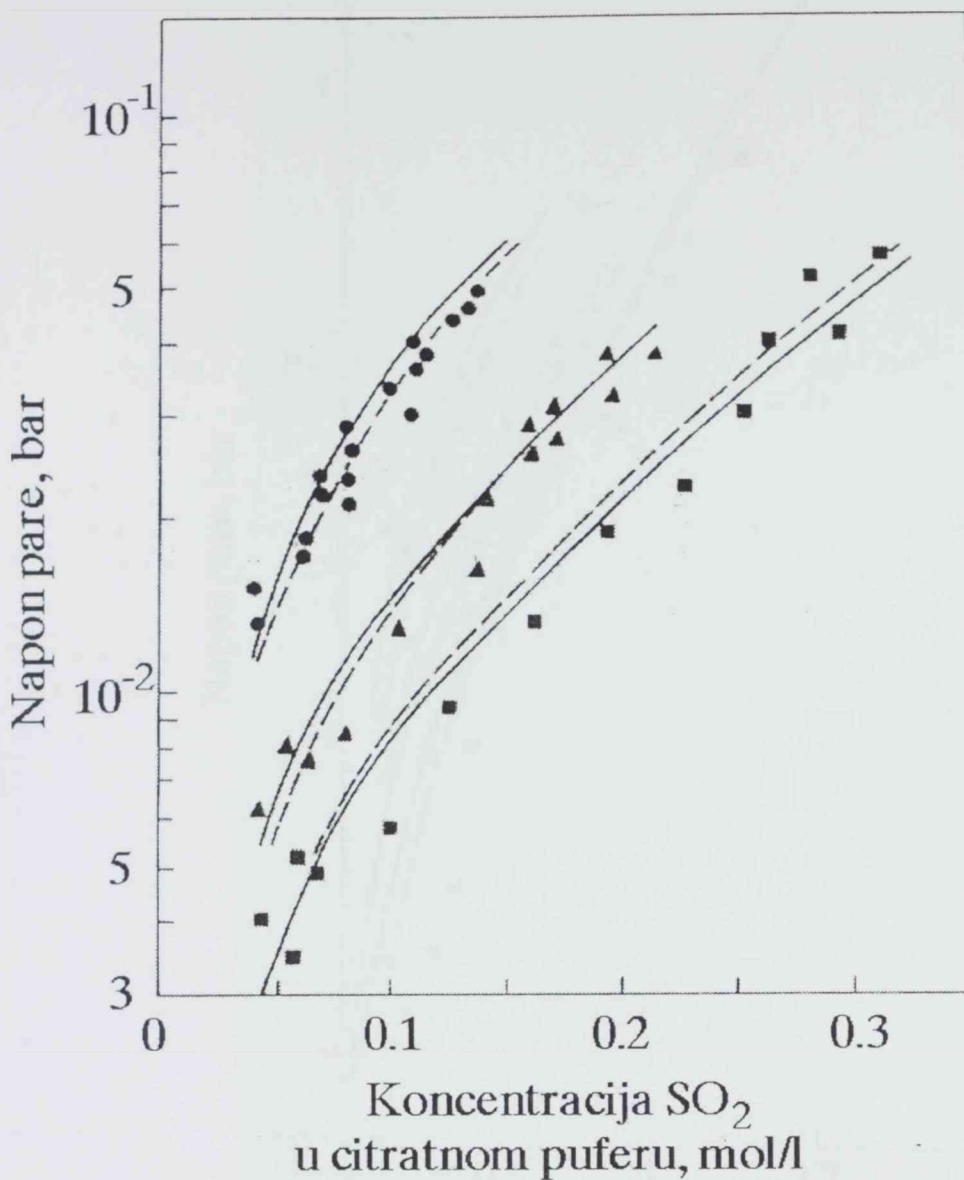


Slika 3.2

Ravnotežni podaci gas-tečno za sumpor dioksid u citratnom puferu sa moljskim odnosom $C_{\text{NaOH}}/C_{\text{H}_3\text{Cl}}=0,5/1,0$ na različitim temperaturama

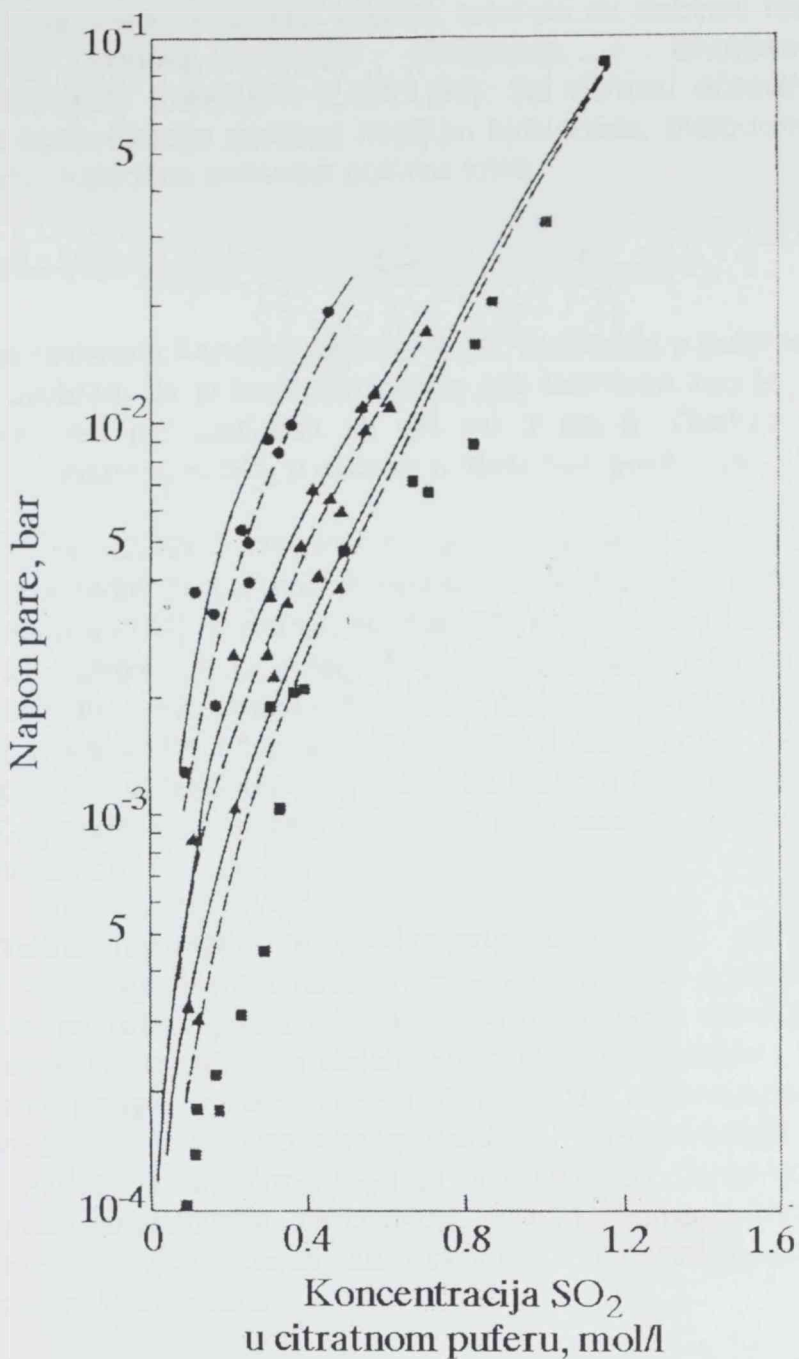
Eksperimentalne tačke: (■) 40°C, (▲) 50°C, (●) 70°C;

(—) jed. (3.4); (- -)jed. (2.12) koja se odnosi za dati sastav pufera



Slika 3.3 Ravnotežni podaci gas-tečno za sumpor dioksid u citratnom puferu sa molskim odnosom $C_{\text{NaOH}}/C_{\text{H}_3\text{Ci}}=1,0/1,0$ na različitim temperaturama

Eksperimentalne tačke: (■) 40°C, (▲) 50°C, (●) 70°C;
 (—) jed. (3.4); (- -)jed. (2.12) koja se odnosi za dati sastav pufera



Slika 3.4 Ravnotežni podaci gas-tečno za sumpor dioksid u citratnom puferu sa moljskim odnosom $C_{\text{NaOH}}/C_{\text{H}_3\text{Ci}}=2,0/1,0$ na različitim temperaturama

Eksperimentalne tačke: (■) 40°C, (▲) 50°C, (●) 70°C;
 (—) jed. (3.4); (- -)jed. (2.12) koja se odnosi za dati sastav pufera

pH vrednost pufernog rastvora postignuta je dodatkom čvrstog natrijum hidroksida u vodeni rastvor limunske kiseline, tako da su dobijeni rastvori sa tri različita molska odnosa natrijum hidroksida i limunske kiseline ($C_{\text{NaOH}}/C_{\text{H}_3\text{Ci}}=0,5\text{M}/1,0\text{M}$; $1,0\text{M}/1,0\text{M}$; $2,0\text{M}/1,0\text{M}$). Na osnovu očitanih vrednosti pH rastvora od koncentracije dodatog natrijum hidroksida, metodom najmanjih kvadrata dobijena je sledeća zavisnost puferne krive:

$$\text{pH} = 2,016 + 1,809 \cdot C_{\text{NaOH}} - 0,2429 \cdot C_{\text{NaOH}}^2 + 0,04 \cdot C_{\text{NaOH}}^3 \quad (3.1)$$

Na osnovu krive zavisnosti koncentracija natrijum hidroksida u pufernom rastvoru od pH pufera, proizilazi da je kapacitet pufera (β), definisan kao $\beta = dC_{\text{NaOH}}/d\text{pH}$ gotovo nezavisan od pH vrednosti za pH od 3 do 6. Ovakav raspon pH omogućava dobru apsorpciju SO_2 prisutnog u otpadnim gasovima.

Jednačine (2.5) do (2.12) korišćene su za utvrđivanje zavisnosti izmedju eksperimentalno odredjenih ravnotežnih podataka. Upotrebljena je Marquardtova modifikovana metoda [164] najmanjih kvadrata za odredjivanje koeficijenta a i b u jednačini (2.12) (tabele 3.2-3.4)[165]. Za jedan odredjeni pufer sa definisanim vrednostima molskih koncentracija limunske kiseline i natrijum hidroksida, koeficijenti a i b u jed. (2.12) odredjeni su variranjem parcijalnog pritiska sumpor dioksida u rasponu od 0,0001 do 0,06 bara i za različite temperature u rasponu od 40 do 70°C. Rezultati odredjene zavisnosti prikazani su na slikama 3.2-3.4 isprekidanom linijom.

Izvedena jednačina ravnoteže za predviđanje parcijalnog pritiska sumpor dioksida iznad vodenog rastvora natrijum citrata na osnovu modela Erga [86], može se koristiti sa prihvatljivom tačnošću samo za jedan odredjen pufer sa tačno definisanim vrednostima molskih koncentracija natrijum hidroksida i limunske kiseline (tabele 3.2-3.4, kolone 6 i 7). Dvoparametarski model sa jedinstvenim vrednostima za ceo opseg ispitivanih koncentracija pufera daje slabu procenu (kolone 8 i 9). Zbog toga se pristupilo izvodjenju novog modela koji bi omogućio predviđanje parcijalnog pritiska sumpor dioksida iznad vodenog rastvora natrijum citrata za celokupni ispitivani opseg vrednosti koncentracija pufera i temperature.

Pošlo se od toga da K_c nije samo funkcija temperature, nego i sastava, pošto u jed. (2.9) figuriše i koeficijent aktivnosti. Koeficijent aktivnosti zavisi na složen način od molskih koncentracija $C_{\text{HSO}_3^-}$ i C_{H^+} . U ovom radu je pretpostavljeno da se složena funkcija koeficijenta aktivnosti HSO_3^- jona od sastava može u ograničenom opsegu koncentracija aproksimirati jednostavnom relacijom:

$$\lg f_{\text{HSO}_3^-} = c \cdot C_{\text{HSO}_3^-} + d \cdot 10^{-\text{pH}} + e C_{\text{HSO}_3^-} \cdot 10^{-\text{pH}} \quad (3.2)$$

gde su c, d i e konstante.

Tabela 3.2. Poredjenje eksperimentalnih i izračunatih vrednosti parcijalnog pritiska sumpor dioksida za $C_{\text{NaOH}}/C_{\text{H}_3\text{Cl}} = 0,5 \text{ M}/1,0 \text{ M}$

Broj	t (°C)	pH ₀	C _{H₂SO₃} (kmol/m ³)	p _{SO₂} (bar)	jed. (2.12)*: a=17,813 b=5000,2	Δ	jed. (2.12)**: a=17,7 b=4939,0	jed.(3.4) sa parametrima datih u jed.(3.6)		
								p _{SO₂} ^{cal}	Δ	
1.	40	2,82	0,1456	0,0420	0,0264	-0,0156	0,0319	p _{SO₂} ^{cal} 0,0294	-0,0126	
2.	40	2,82	0,1798	0,0525	0,0370	-0,0155	0,0447	0,0479	-0,0046	
3.	40	2,82	0,0556	0,0065	0,0072	0,0007	0,0088	0,0072	-0,0007	
4.	50	2,9	0,1233	0,0470	0,0534	0,0064	0,0637	0,0458	-0,0012	
5.	50	2,9	0,1280	0,485	0,0565	0,0080	0,0637	0,0488	0,0003	
6.	50	2,9	0,0459	0,0054	0,0150	0,0096	0,0178	0,0126	0,0072	
7.	70	3,26	0,0328	0,0350	0,0355	0,0005	0,0413	0,0307	-0,0043	
8.	70	3,26	0,0406	0,0500	0,0452	-0,0048	0,0526	0,0388	-0,0112	
MSD za 8 tačaka:								0,0094	0,0112	0,0069
MSD za ukupno 33 tačke:								0,0080	0,0099	0,0067

* Parametri određeni na osnovu eksperimentalnih podataka za $C_{\text{NaOH}}/C_{\text{H}_3\text{Cl}} = 0,5 \text{ M}/1,0 \text{ M}$

** Parametri određeni na osnovu svih eksperimentalnih podataka

$$\text{MSD} = \frac{\sum (p_i^{\text{exp}} - p_i^{\text{cal}})^2}{n}$$

Tabela 3.3 Poredjenje eksperimentalnih i izračunatih vrednosti parcijalnog pritiska sumpor dioksida za $C_{\text{NaOH}}/C_{\text{H}_3\text{Cl}}=1,0 \text{ M}/1,0 \text{ M}$

Broj	t (°C)	pH ₀	C _{H₂SO₃} (kmol/m ³)	p _{SO₂} (bar)	jed. (2.12)*: a=10,629 b=2481,0 P _{SO₂} ^{cal}	Δ	jed. (2.12)**: a=17,7 b=4939,0 P _{SO₂} ^{cal}	Δ	jed. (3.4) sa parametrima datih u jed. (3.6)	
									P _{SO₂} ^{cal}	Δ
1.	40	3,93	0,0453	0,0040	0,0031	-0,0009	0,0005	-0,0035	0,0032	-0,0008
2.	40	3,93	0,1030	0,0058	0,0087	-0,0029	0,0014	-0,0044	0,0085	0,0027
3.	40	3,93	0,2560	0,0308	0,0358	0,0050	0,0060	-0,0248	0,0335	0,0027
4.	50	3,98	0,0,827	0,0086	0,0102	0,0016	0,0030	-0,0056	0,0106	0,0020
5.	50	3,98	0,1655	0,0308	0,0269	-0,0039	0,0078	-0,0230	0,0266	-0,0042
6.	70	4,06	0,0624	0,0176	0,0168	-0,0008	0,0136	-0,0040	0,0191	0,0015
7.	70	4,06	0,0843	0,0283	0,0244	-0,0039	0,0197	-0,0086	0,0273	-0,0010
8.	70	4,06	0,1155	0,0398	0,0370	-0,0028	0,0300	-0,0098	0,0405	0,0007
MSD za 8 tačaka:					0,0030		0,0132		0,0023	
MSD za ukupno 33 tačke:					0,0040		0,0178		0,0045	

*Parametri određeni na osnovu eksperimentalnih podataka za $C_{\text{NaOH}}/C_{\text{H}_3\text{Cl}}=1,0 \text{ M}/1,0 \text{ M}$

** Parametri određeni na osnovu svih eksperimentalnih podataka

$$\text{MSD} = \frac{\sum (p_i^{\text{exp}} - p_i^{\text{cal}})^2}{n}$$

Tabela 3.4 Poređenje eksperimentalnih i izračunatih vrednosti parcijalnog pritiska sumpor dioksida za $C_{\text{NaOH}}/C_{\text{H}_3\text{Cl}}=2,0 \text{ M}/1,0 \text{ M}$

Broj	t (°C)	pH ₀	C _{H₂SO₃} (kmol/m ³)	p _{SO₂} (bar)	jed. (2.12)*: a=10,321 b=2414,5 p _{SO₂} ^{cal}	Δ	jed. (2.12)**: a=17,7 b=4939,0 p _{SO₂} ^{cal}	Δ	jed.(3.4) sa parametrima datih u jed.(3.6)	
									p _{SO₂} ^{cal}	Δ
1.	40	5,29	0,2248	0,0013	0,0009	-0,0004	0,0002	-0,0011	0,0012	-0,0001
2.	40	5,29	0,0843	0,0001	0,0002	0,0001	0,0000	-0,0001	0,0003	0,0002
3.	40	5,29	1,1599	0,0875	0,0819	-0,0056	0,0170	-0,0725	0,0882	0,0007
4.	40	5,29	0,8648	0,0199	0,0250	0,0051	0,0052	-0,0147	0,0217	0,0018
5.	40	5,29	0,4654	0,0038	0,0040	0,0002	0,0008	-0,0030	0,0042	0,0004
6.	50	5,29	0,3151	0,0023	0,0030	0,0007	0,0011	-0,0012	0,0037	0,0014
7.	50	5,29	0,2762	0,0026	0,0023	-0,0003	0,0009	-0,0017	0,0030	0,0004
8.	50	5,29	0,3374	0,0035	0,0034	-0,0001	0,0013	-0,0022	0,0041	0,0006
9.	50	5,29	0,5642	0,0117	0,0113	-0,0004	0,0042	-0,0075	0,0116	-0,0001
10.	70	5,32	0,2326	0,0053	0,0043	-0,0010	0,0046	-0,0007	0,0062	0,0009
11.	70	5,32	0,3241	0,0082	0,0080	-0,0002	0,0084	0,0002	0,0106	0,0024
12.	70	5,32	0,4476	0,0190	0,0161	-0,0029	0,0169	-0,0021	0,0193	0,0003
MSD za 12 tačaka:									0,0209	0,0104
MSD za ukupno 55 tački:									0,0040	0,0041

*Parametri određeni na osnovu eksperimentalnih podataka za $C_{\text{NaOH}}/C_{\text{H}_3\text{Cl}}=2,0 \text{ M}/1,0 \text{ M}$

** Parametri određeni na osnovu svih eksperimentalnih podataka

$$\text{MSD} = \frac{|\sum (p_i^{\text{exp}} - p_i^{\text{cal}})^2|}{n}$$

Uvodjenjem jed.(3.2) u (2.9) dobija se:

$$\lg K_c = a - b/T + c \cdot C_{\text{HSO}_3^-} + d \cdot 10^{-\text{pH}} + e \cdot C_{\text{HSO}_3^-} \cdot 10^{-\text{pH}} \quad (3.3)$$

Smenom dobijenog izraza za K_c u ravnotežnu jed. (2.11) dobija se izraz za parcijalni pritisak sumpor dioksida:

$$\lg p_{\text{SO}_2} = \lg C_{\text{HSO}_3^-} + \left[a - b/T - \text{pH}_0 + C_{\text{HSO}_3^-} / (\beta \cdot C_{\text{H}_3\text{Ci}}) + c C_{\text{HSO}_3^-} + d \cdot 10^{-\text{pH}} + e C_{\text{HSO}_3^-} 10^{-\text{pH}} \right] \quad (3.4)$$

gde je pH definisan na osnovu jed. (2.10), a kapacitet pufera je izračunat na osnovu sledeće relacije:

$$1/\beta = 1,809 - 0,4858 \cdot C_{\text{NaOH}} + 0,12 \cdot C_{\text{NaOH}}^2 \quad (3.5)$$

Model dat jed. (3.4) korišćen je za korelisanje eksperimentalno odredjenih ravnotežnih podataka. Konstante a, b, c, d i e odredjene su na bazi eksperimentalnih podataka metodom najmanjih kvadrata, pri čemu su nelinearne jednačine rešavane Marquardtovim postupkom [164]. Dobijene su sledeće vrednosti:

$$a=11,093; b=2594,0; c=-0,38642; d=-614,47; e=1936,9 \quad (3.6)$$

Korelacija (3.4) sa zadovoljavajućom tačnošću omogućava predviđanje parcijalnog pritiska sumpor dioksida iznad vodenog rastvora natrijum citrata za celokupno ispitivan opseg vrednosti koncentracija pufera, za razliku od dvoparametarskog modela koji pruža mogućnost odredjivanja parcijalnog pritiska samo za jedan odredjen pufer sa tačno definisanim vrednostima molskih koncentracija natrijum hidroksida i limunske kiseline.

Poredjene dvoparametarskog modela koji je predložio Erga i petoparametarskog je prikazano u tabelama 3.2-3.4. Za jedan odredjen pufer sa definisanim vrednostima molskih koncentracija limunske kiseline i natrijum hidroksida, odredjeni su koeficijenti a i b u jednačini (2.12), (kolona 6); takodje, ovi koeficijenti su odredjeni za ceo opseg ispitivanih koncentracija pufera (kolona 8). Kao mera odstupanja datih korelacija od ekperimentalnih vrednosti izabrana je srednje kvadratno odstupanje razlika (MSD).

$$\text{MSD} = \sum (p_{\text{SO}_2, \text{exp}} - p_{\text{SO}_2, \text{cal}})^2 / n \quad (3.7)$$

S druge strane predloženi petoparametarski model (kolone 10 i 11) pokazuje sličnu tačnost kao i dvoparametarski (kolone 6 i 7) koji pruža mogućnost određivanja parcijalnog pritiska samo za jedan određen pufer sa tačno definisanim vrednostima molskih koncentracija natrijum hidroksida i limunske kiseline. Kvadratno odstupanje razlika za ukupno 121 tačku je 0,0049 i 0,0051 za prošireni petoparametarski i originalni dvoparametarski model, respektivno.

3.2 Hidrodinamički parametri

Kod mokrih postupaka, otpadni gas se hladi do temperature 40-60°C, pre uvođenja u apsorber radi uklanjanja kiselih gasova. Mada je apsorpcija efikasnija na nižim temperaturama, izdvajanje kiselih gasova se izvodi u navedenom opsegu temperatura jer se izlazni gas iz apsorbera naknadno mora zagrevati radi postizanja sile potiska i da ne bi došlo do kondenzacije u slučaju da temperatura gasa padne ispod temperature rose, pošto je gas nakon izlaska iz apsorbera zasićen vodenom parom. Zbog toga su hidrodinamička ispitivanja (količina zadržane tečnosti i pad pritiska) određena na temperaturi 40°C. Iz ekonomskih razloga izabran je citratni pufer sa molskim odnosom natrijum hidroksida i limunske kiseline, $C_{\text{NaOH}}/C_{\text{H}_3\text{Ci}}=1$, koji omogućava dobru apsorpciju oko 90%, u odnosu na puferni rastvor sa molskim odnosom $C_{\text{NaOH}}/C_{\text{H}_3\text{Ci}}=2$ (~ 94%).

Eksperimentalna merenja količine zadržane tečnosti izvedena su sa vazduhom kao gasnom fazom i pufernim rastvorom (sa molskim odnosom $C_{\text{NaOH}}/C_{\text{H}_3\text{Ci}}=1$) kao tečnom fazom na 40°C, čije su fizičke osobine određene na tim uslovima:

gustina pufera	1104 kg/m ³
viskoznost pufera	1,257·10 ⁻³ Pa·s

Kao podesna metoda za određivanje količine zadržane tečnosti izabrana je zaustavna metoda [166].

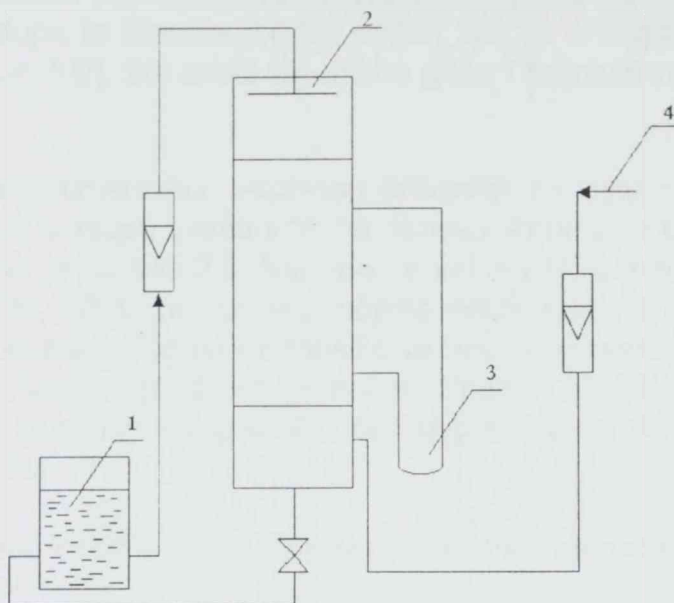
Aparatura korišćena za ispitivanje hidrodinamike prikazana je na slici 3.5 [167]. Staklena kolona visine 1,5 m, prečnika 0,1 m, ispunjena je keramičkim Raschigovim prstenovima (0,012 m) visine 1 m.

Osobine punjenja su:

- prosečna visina prstena 0,01186 m
- prosečni prečnik prstena 0,0122 m
- ekvivalentni prečnik 0,0058 m
- prosečna debljina zida 0,00235 m
- broj prstenova po 1 m³ 460236
- udeo šupljina 0,60

Ovakav izbor prečnika prstena obezbeđuje da se zadovolji odnos veličine kolone prema prečniku punjenja, tj. odnos $D/d > 8$.

Kolona je otvorena prema atmosferi i povezana sa U cevi radi merenja pada pritiska kroz punjenje. Distributer tečnosti prečnika 0,07 m sa 63 otvora prečnika 0,0007 m postavljen je na oko 0,03 m iznad punjenja. Primena distributera omogućava ravnomernu distribuciju tečnosti preko punjenja duž kolone.



Slika 3.5 Šematski prikaz kolone sa punjenjem
1- rezervoar sa rastvorom pufera, 2- distributer tečnosti
3- merač pada pritiska, 4- vazduh

Rezervoar sa pufernim rastvorom postavljen u termostatu omogućava stalnu temperaturu pufera, a pumpa njegovu recirkulaciju, do 0,011 m/s. Gustina rastvora na datoj temperaturi je izmerena gustinometrom, a viskoznost pomoću Cannon-Masterovog viskozimetra. Protok vazduha je odredjen rotametrom i iznosio je do 6 m³/h. Ovi uslovi su odredili rad kolone u opsegu 50-60% u odnosu na tačku plavljenja.

Postupak odredjivanja dinamičkog i statičkog holdupa zaustavnom metodom je bio sledeći [94-97, 103, 168]:

- brzina pufera se podesi na 0,011 m/s u toku 1/2 sata radi vlaženja punjenja, a zatim se podesi na željenu brzinu
- prekida se dovod tečnosti posle 1/2 sata
- tečnost koja iscuri iz kolone u toku 15 min predstavlja dinamički zadržanu tečnost

- zaostala količina tečnosti u koloni skupljena u toku 12 sati predstavlja statički holdup [169].

Ukupni holdup izračunat kao zbir dinamičkog i statičkog je prikazan na slici 3.6. Kao što se vidi sa slike on je u saglasnosti sa rezultatima autora Satera i Levenspila [169] i drugih [92, 169]. Na slici 3.7 prikazani su rezultati za dinamički holdup i kao što se vidi sa slike on raste sa porastom brzine tečnosti, što je u saglasnosti sa literaturnim navodima. Međutim, uočen je i uticaj brzine gasa na dinamički holdup, naročito pri vrednostima $Re > 80$. Srednja vrednost statičkog holdupa je iznosila $0,0306 \text{ m}^3/\text{m}^3$, što je u saglasnosti sa rezultatima Shulmana i sar. [92], što znači da brzine gasa i tečnosti nemaju uticaja na ovu vrednost.

Poredjenje eksperimentalnih vrednosti dobijenih za sistem citratni pufer/vazduh sa vrednostima holdupa izračunatih na osnovu literaturno predloženih jednačina [100] prikazano je na slici 3.8. Kao što se vidi sa slike jedino jednačina Saeza i Carbonella [102, 105] pokazuje značajna odstupanja, što je u saglasnosti sa rezultatima Buchanana da su vrednosti dobijene na osnovu jednačine (2.19) četiri do osam puta veće. Izgleda da jednačina Saeza i Carbonella koja se uspešno primenjuje za punjenje od granula, nije odgovarajuća za elemente sa velikim udelom šupljina.

Ostale vrednosti izračunate na osnovu prikazanih jednačina su u okviru $\sim 20\%$, što se može tolerisati.

S obzirom da je u toku eksperimentalnog rada pokazano da brzina gasa ima uticaja na dinamički holdup, modifikovana je Bemer-Kalisova jednačina jed.(2.20) uzimajući u obzir utvrdjeni uticaj preko Froudeovog broja:

$$h_d = c \cdot Re_L^d \cdot Fr_G^e \quad (3.8)$$

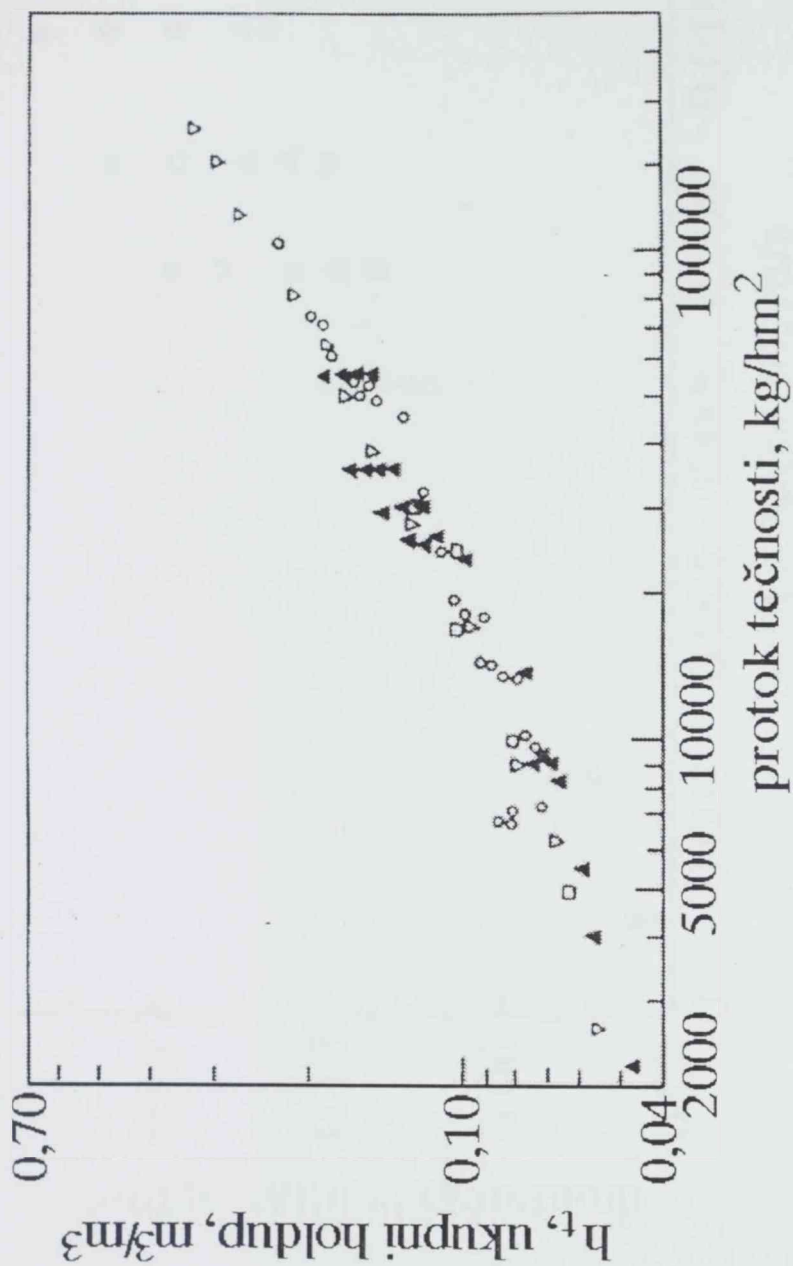
Vrednost za konstantu i eksponente u jed.(3.8) su dobijene na osnovu Marquartove metode najmanjih kvadrata i iznose:

$$c=0,0056; \quad d=0,7407 \quad e=0,1580$$

pri čemu je standardna devijacija iznosila $9,05 \cdot 10^{-3}$, a koficijent korelacije 0,98.

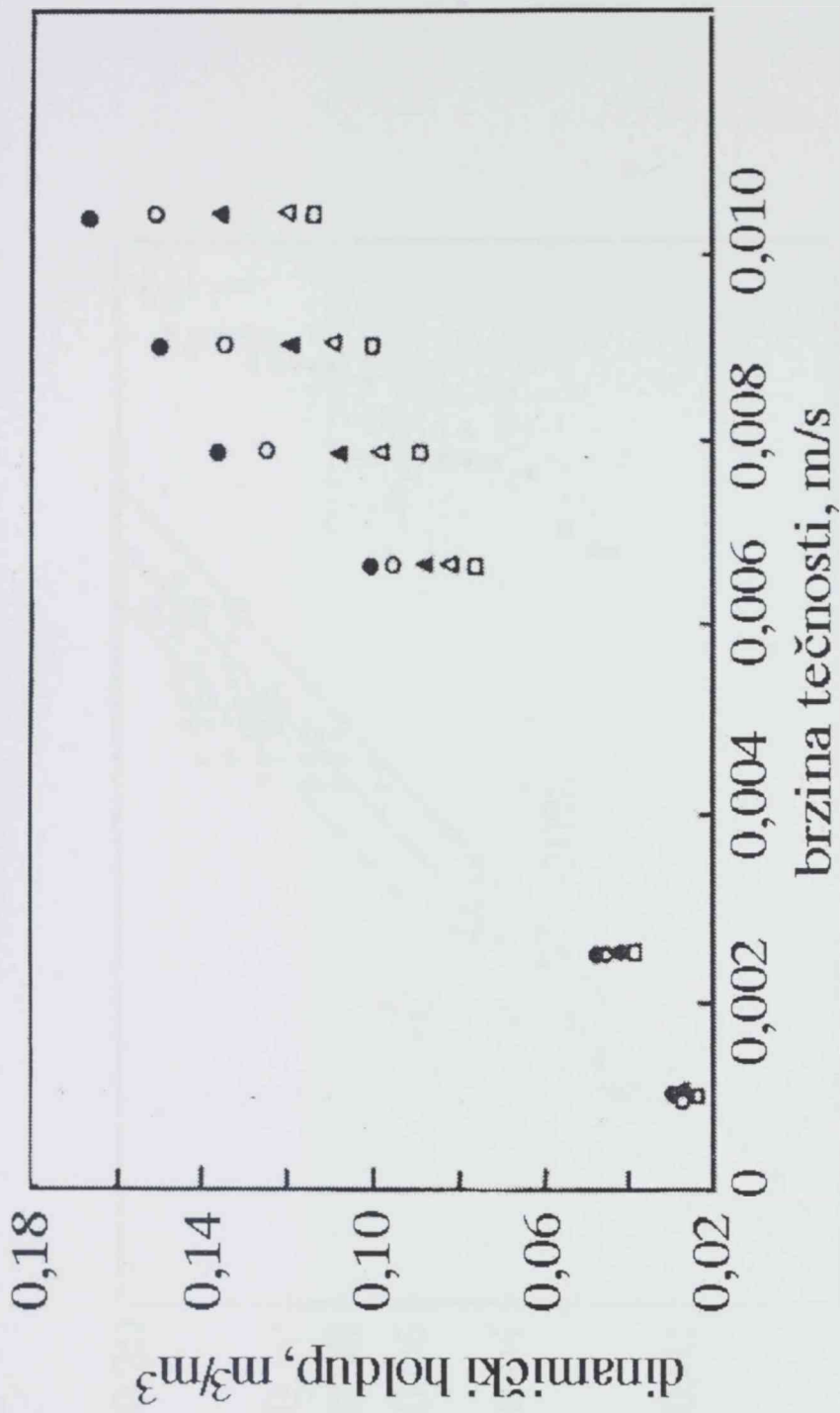
Na osnovu eksperimentalnih vrednosti za statički holdup za sistem puforni rastvor/vazduh, dobijena je vrednost za konstantu $s=0,00037$, što je u saglasnosti sa literaturnom vrednošću [107].

$$h_s = 0,00037/d \quad (3.9)$$

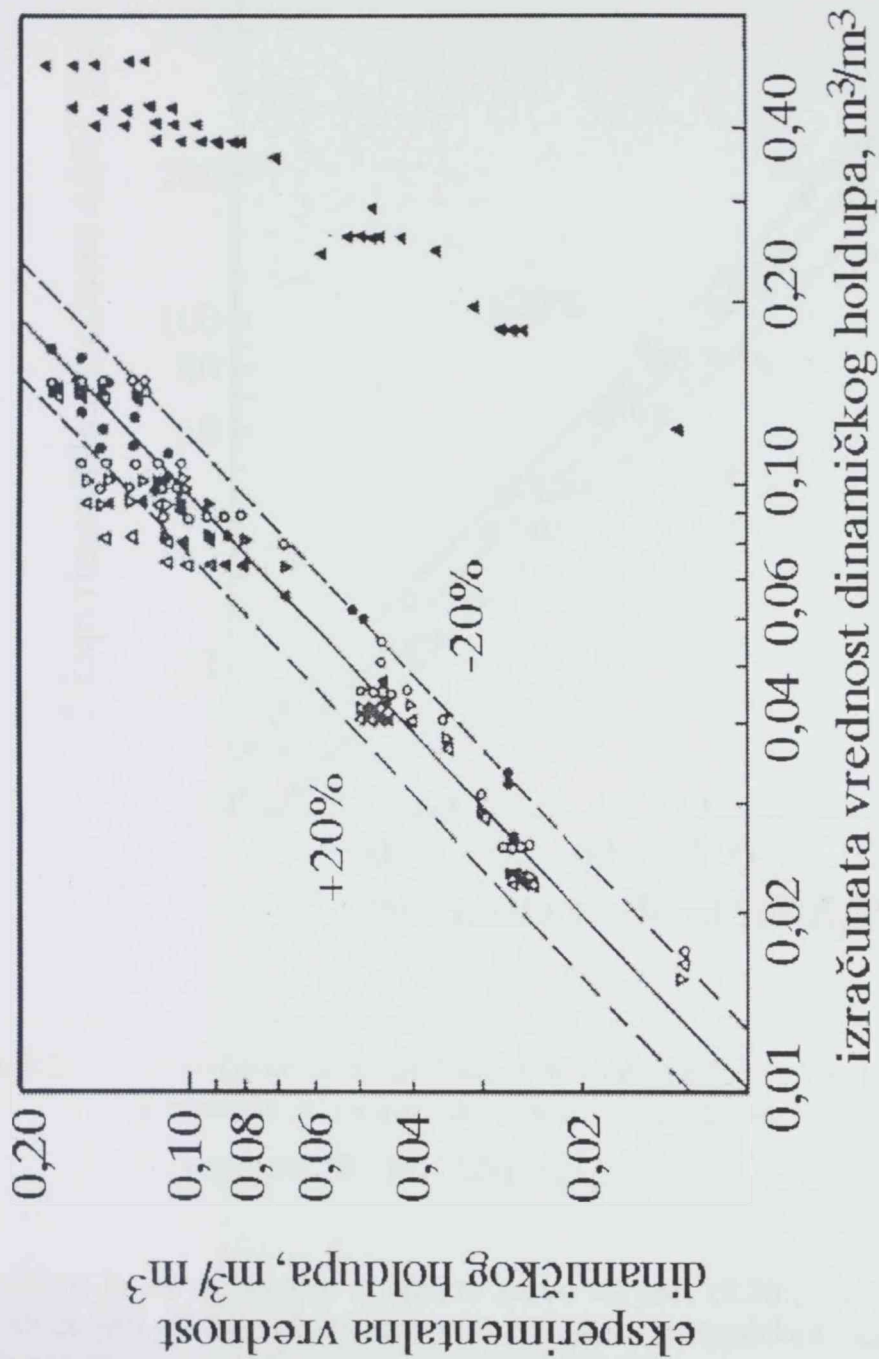


Slika 3.6 Zavisnost ukupno zadržane količine tečnosti od protoka tečnosti za Raschigove prstenove

- - Shulman i sar. [92]
- - Sater i Levenspiel [169]
- ▽ - Jesser i Elgin [170]
- ▲ - Škrbić i Cvejanov [167]

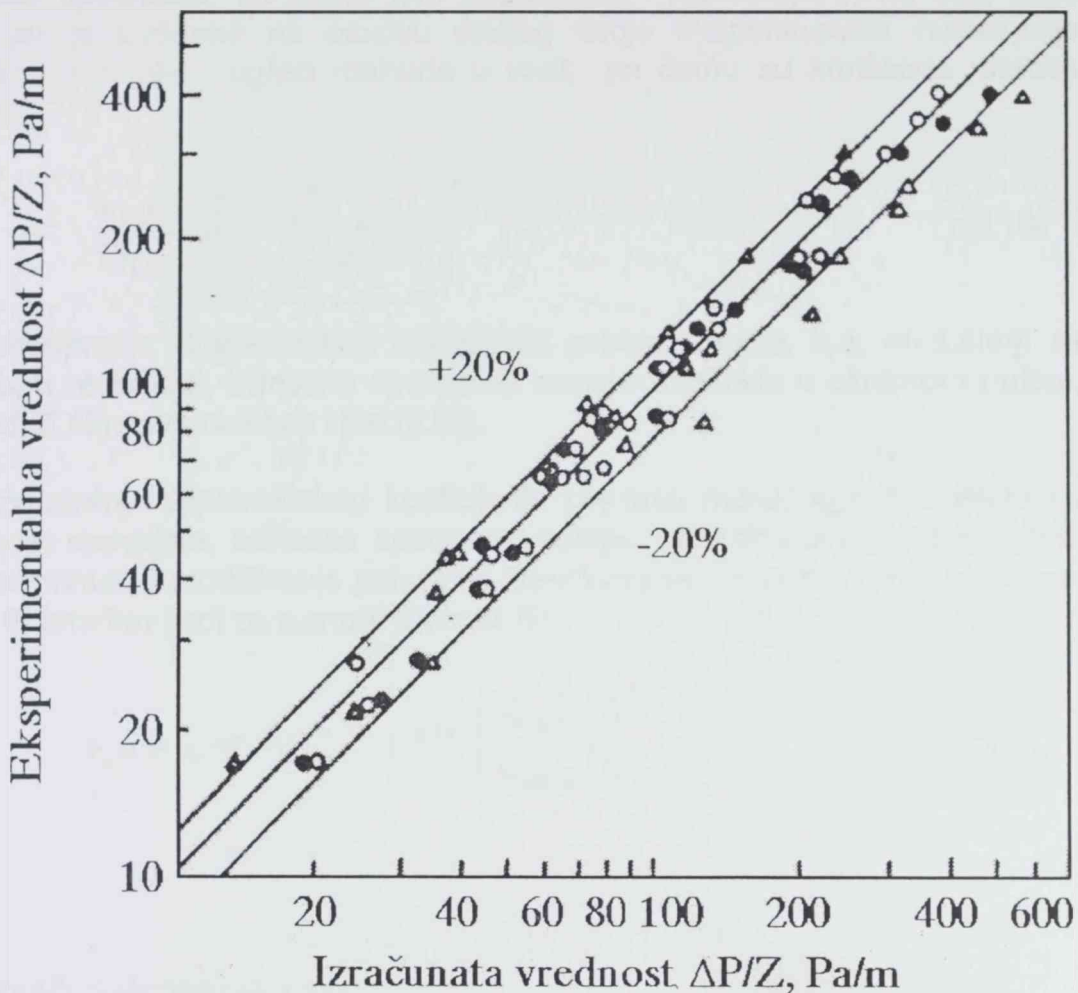


Slika 3.7 Zavisnost dinamički zadržane količine tečnosti od brzine gasa i tečnosti za Raschigove prstenove protok gasa (m³/h): □ - 0; ○ - 1; △ - 2; ▲ - 3; ● - 4; ○ - 5; ● - 6



Slika 3.8 Poredjenje dinamički zadržane količine tečnosti izračunate na osnovu sledećih jednačina:
 Δ - jed. (2.17); ∇ - jed. (2.18); \blacktriangle - jed. (2.19); \circ - jed. (2.20); \bullet - jed. (3.8);
 sa eksperimentalnim vrednostima

Izvršeno je takodje i poredjenje eksperimentalnih vrednosti za pad pritiska određenih za sistem citratni pufer/vazduh i izračunatih prema predloženim jednačinama (slika 3.9), korišćenjem t-testa za prag značajnosti od 5% [171].



Slika 3.9 Poredjenje pada pritiska izračunatog na osnovu sledećih jednačina sa eksperimentalnim vrednostima

Δ - jed.(2.23), \bullet - jed.(2.24), \circ - jed. (2.25)

Pokazano je da su razlike značajne samo za jed. (2.23), dok srednje relativne greške za jed. (2.24) i (2.25) iznose 3,2 % i 4,5%, respektivno. Znači, predviđanje vrednosti za pad pritiska preko jed. (2.24) i (2.25) je dobro za ispitivani sistem, jer ove jednačine uzimaju u obzir uticaj ukupnog holdupa na pad pritiska.

3.3 Medjufazni prenos mase

Zbog veoma komplikovanog odredjivanja ukupnog zapreminskog prenosa mase, izvršen je literaturni pregled jednačina za predviđanje zapreminskih koeficijenta prenosa mase, $k_L a$ [172] i $k_G a$, [160]. Kao što se vidi iz tabele 2.8, jednačine za predviđanje zapreminskog koeficijenta prenosa mase, $k_L a$, uglavnom se odnose na fizičku apsorpciju, pri čemu jed. Sherwooda i Hollowaya [118] ima opšti značaj jer je izvedena na osnovu velikog broja eksperimenata (apsorpcije kiseonika, vodonika i ugljen dioksida u vodi), pri čemu su korišćena različita punjenja:

$$\frac{k_L a}{D_L} = \alpha \left(\frac{L}{\mu_L} \right)^n \left(\frac{\mu_L}{\rho_L D_L} \right)^{0,5} \quad (3.10)$$

Radi odredjivanja zapreminskog koeficijenta prenosa mase, $k_L a$, na sistem sa hemijskom reakcijom, odnosno apsorpciju sumpor dioksida u citratnom puferu, osim jed.(3.10), uzeta u obzir i jed.(2.30).

Za izračunavanje zapreminskog koeficijenta prenosa mase, $k_G a$, za sistem sa hemijskom reakcijom, odnosno apsorpciju sumpor dioksida u citratnom puferu može se primeniti modifikacija jednačine Danckwertsa i Sharme [150] uzimajući u obzir Schmidov broj za sumpor dioksid, tj.:

$$k_G a = 0,0276 G^{0,72} \cdot L^{0,38} \cdot \left(\frac{Sc_{SO_2}}{Sc_{NH_3}} \right)^{2/3} \quad (3.11)$$

3.4. Proračun dimenzija kolone

Pri projektovanju kolone za apsorpciju, potrebno je raspolagati sa pouzdanim ravnotežnim podacima, vrednostima ukupno, dinamički i statički zadržane količine tečnosti i ukupnim koeficijentom prenosa mase.

Ravnotežni podaci za izračunavanje parcijalnog pritiska sumpor dioksida iznad pufernog rastvora natrijum citrata mogu se izračunati iz jednačine 3.4.

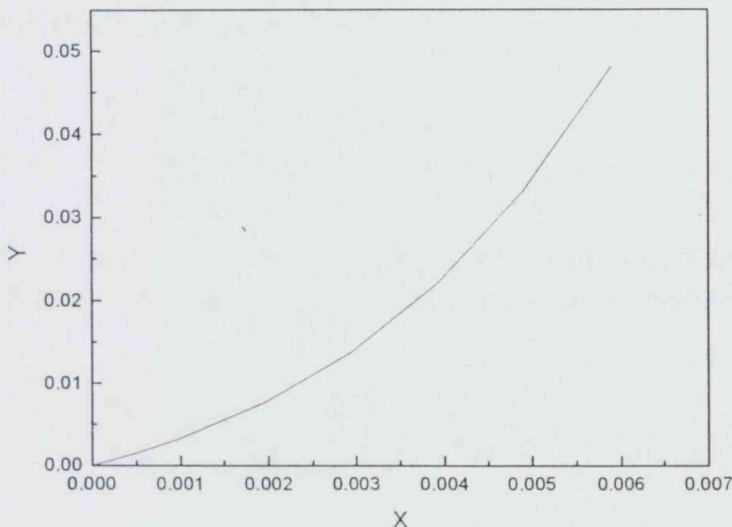
$$\lg p_{\text{SO}_2} = \lg C_{\text{HSO}_3^-} + \left[a - b/T - \text{pH}_o + C_{\text{HSO}_3^-} / (\beta \cdot C_{\text{H}_3\text{Ci}}) + c \cdot C_{\text{HSO}_3^-} + d \cdot 10^{-\text{pH}} + e \cdot C_{\text{HSO}_3^-} 10^{-\text{pH}} \right] \quad (3.4)$$

sa sledećim konstantama:

$$a=11,093; b=2594; c=-0,38642; d=-616,47; e=1936,9.$$

Ravnotežna kriva za ovaj sistem na 40°C prikazana je na slici 3.10, za molški odnos $C_{\text{NaOH}}/C_{\text{H}_3\text{Ci}}=1,0/1,0$ koji je odabran iz ekonomskih razloga iako ima nižu efikasnost apsorpcije ($\approx 90\%$) u odnosu na puferni rastvor sa odnosom $C_{\text{NaOH}}/C_{\text{H}_3\text{Ci}}=2,0/1,0$ ($\approx 94\%$). Na apscisi je dat molški odnos u tečnoj fazi (X), a na ordinati Y, molški odnos u gasnoj fazi [173].

Kolone sa punjenjem koje se koriste za apsorpciju obično su za manje kapacitete ($D < 1$ m), zbog čega je izabrana veličina prečnika od 1 m za industrijsku kolonu, odnosno 0,1 m za pilot postrojenje. U apsorpcionim kolonama, vreme kontakta nije dovoljno dugo da bi faze (gasna i tečna) bile u ravnoteži. Zbog toga se apsorpcija gasa uvek obavlja sa nekim realnim protokom tečnosti, koji je znatno veći od minimalno potrebnog, dobijenog na osnovu pretpostavke da se ulazni gas i izlazna tečnost nalaze u ravnoteži, tj. da je $L_m = 1,5 L_{\text{min}}$.



Slika 3.10 Ravnotežna linija za apsorpciju sumpor dioksida u citratnom puferu za molški odnos $C_{\text{NaOH}}/C_{\text{H}_3\text{Ci}}=1,0/1,0$ na 40°C i atmosferskom pritisku (X-molški odnos u tečnoj fazi; Y-molški odnos u gasnoj fazi)

Visina punjenja kolone za definisani prečnik je određena na osnovu ukupnog zapreminskog prenosa mase za gasnu fazu, $K_G a$, i broja prenosa jedinica mase, N_{OG} . Broj jedinica prenosa mase je određen grafičkim putem korišćenjem ravnotežne i radne linije ili preko sledeće jednačine [6]:

$$N_{OG} = \frac{\ln \left[\left(1 - \frac{m \cdot G_m}{L_m} \right) \cdot \left(\frac{y_1 - m x_2}{y_2 - m x_1} \right) + \frac{m \cdot G_m}{L_m} \right]}{1 - \left(\frac{m \cdot G_m}{L_m} \right)} \quad (2.37)$$

za modelni gas koji sadrži 0,3 zapr.% i 1 zapr.% sumpor dioksida.

Prema Colburnu [174] ekonomične vrednosti za $(m \cdot G_m / L_m)$ kreću se u rasponu od 0,7-0,8, što je slučaj i za sistem sumpor dioksid/puferni rastvor za uslove date u tabeli 3.5.

Pošto je ravnotežna linija u određenom opsegu molskih udela prava linija, ukupni koeficijent prenosa mase može se odrediti iz jednačine:

$$\frac{1}{K_G a} = \frac{1}{k_G \cdot a} + \frac{H H}{k_L \cdot a} \quad (2.29)$$

Apsorpcija sumpor dioksida u citratnom puferu je praćena hemijskom reakcijom, pa je za određivanje individualnog koeficijenta prenosa mase korišćena jednačina Baldija i Sicardija [142]:

$$\frac{(k_L a)_{ch}}{(k_L a)_{ph}} = \frac{h_t}{h_d} \quad (2.30)$$

pri čemu je zapreminski koeficijent prenosa mase određen za fizičku apsorpciju, $(k_L a)_{ph}$ izračunat na osnovu jednačine Sherwooda i Hollowaya [118]:

$$\frac{k_L a}{D_L} = \alpha \cdot \left(\frac{L}{\mu_L} \right)^n \left(\frac{\mu_L}{\rho_L \cdot D_L} \right)^{0,5} \quad (3.10)$$

gde je $\alpha = 1392$ i 340 , a $n = 0,65$ i $0,78$ za Raschigove prstenove od $0,012$ i $0,05$ m, respektivno.

Dinamički zadržana količina tečnosti (h_d) neophodna za primenu jednačine 2.30, može se odrediti iz jednačine (2.17) za korišćene Raschigove prstenove:

$$h_d = 9,25 Fi^{0,48} + 0,805 Fr^{0,36} \quad (2.17)$$

jer je u poglavlju 3.2 pokazano da za niže vrednosti brzine gasa i tečnosti za sistem citratni pufer/sumpor dioksid važi jednačina Buchanana [94,102]. Da bi se odredila ukupna količina zadržane tečnosti, kao suma dinamički i statički zadržane tečnosti, kao što je već rečeno za h_s zadovoljavajuća je jednačina Kunugite i sar. [107]:

$$h_s = 0,00037/d \quad (3.9)$$

Za određivanje individualnog koeficijenta prenosa mase k_{Ga} izabrana je modifikacija Normanove jednačine, koju su predložili Danckwerts i Sharma [150], s tim što je u ovom slučaju uključen Schmitov broj za sumpor dioksid:

$$k_{Ga} = 0,0276 \cdot G^{0,72} \cdot L^{0,38} \cdot \left(\frac{Sc_{SO_2}}{Sc_{NH_3}} \right)^{2/3} \quad (3.11)$$

Visina kolone se određuje kao proizvod visine jedinice prenosa i broja jedinica prenosa:

$$Z = H_{OG} \cdot N_{OG} \quad (2.36)$$

pri čemu je :

$$H_{OG} = \frac{G_m}{K_{Ga} \cdot P}$$

U Tabeli 3.5 dati su radni parametri za pilot postrojenje i industrijsku kolonu, za modelni sistem koji sadrži 0,3 zapr.% i 1 zapr.% sumpor dioksida i izračunata visina kolone, što je u saglasnosti sa rezultatima Bekassy-Molnar i sar. [175], koji su zaključili da je za niže koncentracije sumpor dioksida u otpadnom gasu (do 1 zapr.%), visina kolone od 1 m sasvim dovoljna.

Ovako izračunata visina punjenja ne predstavlja i ukupnu visinu kolone. Naime, iako u najvećoj meri zavisi od visine samog sloja punjenja, ukupna visina zavisi i od načina rešenja pojedinih konstrukcionih elemenata uređaja. To se pre svega odnosi na elemente za uvođenje i raspodelu gasa i tečnosti, deo kolone na vrhu i dnu potreban za sakupljanje gasa i tečnosti, nosače i preraspodeljivače tečnosti.

Tabela 3.5. Radni parametri potrebni pri proračunu visine apsorpcione kolone

radni parametri	pilot postrojenje		industrijska kolona	
D, m	0,1		1	
d, m	0,012		0,051	
v_L , m/s	0,0016	0,0019	0,0017	0,0020
v_G , m/s	0,5	0,5	0,5	0,5
L' , m ³ /h	0,045	0,050	4,8	5,6
G' , m ³ /h	14	14	1440	1440
C_G , zapr. %	0,3	1	0,3	1
N_{OG}	4,5	4	4,5	4,5
Z, m	0,65	0,71	0,83	1,03

Autori [175] su predložili i empirijsku jednačinu za predviđanje efikasnosti (η) uklanjanja sumpor dioksida iz otpadnog gasa u obliku:

$$\eta = 6,1 \cdot v_G^{-0,078} \cdot (L')^{0,153} \cdot (c_G)^{-0,041} \cdot \left(\frac{\mu_L}{\mu_V}\right)^{0,255} \cdot MR^{0,057} \quad (3.12)$$

gde je:

v_G brzina gasa, m/s

L' protok tečnosti, m³/s

c_G koncentracija sumpor dioksida u ulaznom gasu, ppm

μ_L viskoznost tečne faze, Pa·s

μ_V viskoznost vode, Pa·s

MR molski odnos NaOH i SO₂ u reakciji, mol NaOH/mol SO₂

za sledeće uslove:

sadržaj SO ₂ u gasu	1000-4000 ppm
v_G	0,2-0,8 m/s
L'	1,8-6·10 ⁻⁴ m ³ /s
MR	2-15 mol NaOH/mol SO ₂
C_{NaOH}/C_{H3Ci}	2

Ova jednačina može se primeniti sa zadovoljavajućom tačnošću (25%) za procenu efikasnosti uklanjanja sumpor dioksida iz otpadnog gasa na naš sistem (tabela 3.5), ali samo za slučaj pilot postrojenja, dok su odstupanja za industrijsku kolonu znatna.

4. ZAKLJUČAK

Sumporni oksidi često prisutni polutanti u atmosferi direktno utiču na zdravlje ljudi i pojavu kiselih kiša ugrožavajući ekosistem. Brz industrijski i privredni razvoj i urbanizacija uticali su i na kvalitet vazduha; najveći deo svetske industrijske proizvodnje skoncentrisan je na severnoj hemisferi, i u ovoj oblasti emisija polutanata iz antropogenih izvora prevazilazi emisiju iz prirodnih izvora. Razvijene su metode za smanjenje emisije sumpor dioksida, koje se mogu podeliti na tri grupe procesa: izdvajanje sumpora pre, za vreme i posle procesa. Najzastupljeniji je proces odsumporavanja otpadnih gasova. Postoji veliki broj postupaka desulfurizacije i vrlo teško ih je klasifikovati dovoljno sveobuhvatno. Moguća je podela prema vrsti materijala u početnom stupnju procesa i to na:

- apsorpciju u tečnoj fazi
- apsorpciju pomoću vlažnih čestica
- sorpciju pomoću čvrste faze
- oksidaciju sumpor dioksida u sumpor trioksid uz prisustvo katalizatora.

Danas je u najširoj upotrebi mokri neregenerativni postupak apsorpcije koji koristi jeftine hemikalije, kreč ili krečnjak. Osnovni nedostaci ovog postupka su: potreba za velikim količinama vode, zatim tretman otpadnih voda i prostor za odlaganje velikih količina gipsa kao sporednog proizvoda. Zbog toga se posebna pažnja posvećuje i ispitivanju regenerativnih postupaka kod kojih se apsorpciono sredstvo delimično ili u potpunosti regeneriše, a pri čemu su gubici apsorpcionog fluida zanemarljivi. Postupak sa limunskom kiselinom upravo ispunjava postavljen zahtev. Ostale prednosti ovog postupka su:

- fleksibilnost
- bez prisustva komplikovanih procesnih postupaka
- mali oksidacioni gubici sumpor dioksida i
- netoksičnost reagensa.

Limunska kiselina (natrijum citrat) se koristi kao pufer kojim se sprečava opadanje pH vrednosti usled apsorpcije sumpor dioksida i stvaranja sumporaste kiseline. U uslovima niskog pH, brzina apsorpcije se značajno smanjuje, čime se i proces desulfurizacije usporava. Ovaj postupak može da se primenjuje za uklanjanje sumpor dioksida iz otpadnih gasova elektrana, rafinerija, industrije obojenih metala, pri čemu njegov sadržaj može da se kreće od 500 ppm do 6 zapr.%. Stripovanjem vodenom parom vrši se regeneracija pufernog rastvora i dobija se čist sumpor dioksid, koji se kao takav može koristiti za proizvodnju sumporne kiseline ili amonijum sulfata, neophodnog u proizvodnji veštačkog đubriva. Drugi način regeneracije limunske kiseline može se odvijati u tečnoj fazi reakcijom bisulfita i vodonik sulfida, pri čemu nastaje elementarni sumpor, koji se uklanja iz rastvora. Vodonik sulfid koji se koristi pri regeneraciji dobija se konverzijom nastalog sumpora sa vodonikom, pri čemu se 2/3 sumpora koristi. Dobijeni elementarni sumpor predstavlja značajnu sirovinu za brojne industrijske procese.

Pri projektovanju kolone za odsumporavanje otpadnih gasova neophodno je poznavati ravnotežne podatke para-tečnost, hidrodinamičke parametre (pad pritiska i količinu zadržane tečnosti) i prenos mase kao jedan od direktnih pokazatelja brzine apsorpcije. Zbog nedostataka kvantitativnih ravnotežnih podataka za sistem sumpor dioksid/vodeni rastvor natrijum citrata, značaj njihovog eksperimentalnog određivanja je od izuzetne važnosti. Proučavana je apsorpcija sumpor dioksida iz modelnog sistema otpadnog gasa, koji je sadžao do 6 zapr.% sumpor dioksida u azotu, u pufernom rastvoru limunske kiseline na laboratorijskoj aparaturi. Ispitivan je uticaj temperature i odabranih pH vrednosti pufernog rastvora na apsorpciju sumpor dioksida i efikasnost njegovog izdvajanja iz modelnog sistema. Izvedena je jednačina za izračunavanje parcijalnog pritiska sumpor dioksida iznad vodenog rastvora natrijum citrata, koja se sa prihvatljivom tačnošću može koristiti za njegovo predviđanje u celokupnom rasponu temperatura i sastava pufera.

Istovremeni prolaz gasa i tečnosti kroz kolone sa punjenjem naročito je zastupljen u hemijskoj industriji i to prvenstveno u radu apsorpcionih i destilacionih kolona kao i hemijskih reaktora. U tim operacijama veoma je važna raspodela tečnosti preko punjenja čiju površinu čine specijalni elementi, kao što su Raschigovi i Pallovi prstenovi, Intalox i Berlova sedla. Ispitivanje uticaja hidrodinamike na prenos mase je veoma važno, pošto količina tečnosti u koloni obezbedjuje vreme kontakta faza i obnavljanje površine kontakta. Pored toga, količina tečnosti utiče na kvašenje punjenja i na pad pritiska gasne faze. Ukupnu količinu tečnosti zadržanu u koloni sa punjenjem (izraženu u m^3 po jedinici zapremine punjenja) čine dve oblasti: a) relativno brzo kretanje tečnosti koje znatnije doprinosi prenosu rastvorka ili dinamički zadržana količina tečnosti; b) relativno sporo kretanje tečnosti koje doprinosi razmeni mase sa okolnom tečnošću pomoću konvektivno-difuzivnog prenosa ili statički zadržana količina tečnosti. Na osnovu svega rečenog, evidentno je da je za potpuni opis tokova tečne faze u koloni sa punjenjem potrebno poznavati ukupnu, dinamički i statički zadržanu količinu tečnosti, koje je moguće sa zadovoljavajućom tačnošću odrediti zaustavnom metodom. Eksperimenti su izvedeni sa vazduhom kao gasnom fazom i pufernim rastvorom natrijum citrata kao tečnom fazom na poluindustrijskoj koloni. Pokazano je da brzina tečnosti nema uticaja na statički zadržanu količinu tečnosti za ispitivane uslove. Dinamički zadržana količina tečnosti pokazuje porast sa porastom brzine tečnosti. Brzina gasa ne utiče na dinamički zadržanu količinu tečnosti, ali pri većim vrednostima Reynoldsovog broja tečne faze uočen je uticaj brzine gasa.

Pad pritiska u koloni sa punjenjem predstavlja gubitak usled trenja, gubitak kinetičke energije i gubitak usled sila koje vrši zadržana tečnost. U literaturi je predloženo više korelacija za predviđanje pada pritiska u kolonama sa protivstrujnim tokom faza. One se uglavnom odnose na oblasti sa malim opterećenjem, dok izvestan broj može da se primeni na uslove do tačke plavljenja. Eksperimentalni podaci za pad pritiska za sistem sumpor dioksid/puferni rastvor su dobijeni za opseg brzina gasa koji odgovara vrednosti 65% od

tačke plavljenja. Izvršeno je poredjenje eksperimentalnih vrednosti za pad pritiska i izračunatih prema predloženim jednačinama i pokazano je dobro slaganje sa onim korelacijama koje definišu pad pritiska preko ukupno zadržane količine tečnosti.

Za praktične inženjerske proračune prenosa mase u kontaktnim uređajima, da bi se izbeglo definisanje kontaktne površine, najčešće se koriste zapreminski koeficijenti prenosa mase. Ukupni otpor prenosu mase je jednak sumi otpora u gasnoj i tečnoj fazi. Dat je prikaz eksperimentalnih metoda za određivanje zapreminskih koeficijenta prenosa mase, $k_L a$ i $k_G a$. Analizirane su jednačine date u literaturi za predviđanje ovih koeficijenta i izabrane one koje se mogu primeniti na sistem sumpor dioksid/puferni rastvor. Za predviđanje $k_L a$ korišćena je jednačina Sherwooda i Hollowaya, koja je izvedena za slučaj apsorpcije čistih gasova u vodi. Da bi se ova jednačina primenila na slučaj apsorpcije sa hemijskom reakcijom, primenjena je jednačina Baldija i Sciardija. Zapreminski koeficijent prenosa mase, $k_G a$, izračunat je na osnovu jednačine Danckwertsa i Sharme, izvedene za apsorpciju (sa hemijskom reakcijom) ugljen dioksida u aminu. Da bi se ova korelacija primenila na slučaj sumpor dioksid/citratni pufar, potrebno je uzeti u obzir koeficijent difuzije sumpor dioksida, D_G .

Na osnovu eksperimentalnih podataka para-tečnost, hidrodinamičkih parametara i odabranih jednačina za prenos mase izvršen je proračun visine apsorpcione kolone sa Raschigovim prstenovima za izdvajanje sumpor dioksida iz otpadnog gasa i pokazano je da pad pritiska za eksperimentalno primenjene protoke gasa i tečnosti odgovara literaturno predloženom opsegu.

Poredjenje izračunatih vrednosti visine industrijske kolone primenom razvijenih jednačina za predviđanje parametara neophodnih za projektovanje industrijskih kolona za ispitivani sistem u saglasnosti je i sa objavljenim proračunima Bekassy-Molnar i saradnika.

Oznake

- a - konstanta, ili aktivnost, ili medjufazna površina, m^2/m^3
- a_s - specifična površina, m^2/m^3
- A - konstanta
- A' - konstanta
- b - konstanta
- B - konstanta
- B' - konstanta
- c - konstanta, ili koncentracija rastvorka u tečnoj fazi, $kmol/m^3$
- c^* - koncentracija rastvorka u tečnoj fazi u ravnoteži sa gasnom fazom, $kmol/m^3$
- c_G - koncentracija naftalina u izlaznoj struji vazduha u slučaju kada je uklonjeno punjenje i spušten raspodeljivač tečnosti do nosača punjenja
- C - konstanta, ili koncentracija, $kmol/m^3$
- d - konstanta, eksponent ili nominalni prečnik pakovanja, m
- d_e - ekvivalentni prečnik pakovanja, m
- d_h - hidraulični prečnik, m ($=4\varepsilon/a_s$)
- D - konstanta ili prečnik kolone, m
- D_G - koeficijent difuzivnosti u gasnoj fazi, m^2/s
- D_L - difuzivnost rastvorka u rastvoru, m^2/s ili m^2/h
- e - konstanta ili eksponent
- f - koeficijent aktivnosti
- f - faktor oblika punjenja
- F_v - gasni faktor
- g - gravitaciono ubrzanje, m/s^2
- G - masena brzina gasa, kg/m^2s ili kg/m^2h
- G' - protok gasa, m^3/h
- G_m - molska brzina gasa, $kmol/m^2h$
- h_d - dinamički holdup, m^3/m^3
- h_s - statički holdup, m^3/m^3
- h_t - totalni holdup, m^3/m^3
- H - konstanta ravnoteže, $kmol/m^3bar$
- H_H - Henry-jeva konstanta, kPa
- H_v - vlažnost vazduha, $kg\ vode/kg\ suvog\ vazduha$
- k - konstanta
- k_1 - konstanta brzine reakcije pseudoprvog reda, 1/s
- k_8, k_9 - konstanta brzine reakcije
- k_{10} - konstanta brzine reakcije
- K - prva konstanta disocijacije sumporaste kiseline, $kmol/m^3$
- K_c - termodinamička konstanta
- k_G - koeficijent prenosa mase u gasnoj fazi, $kmol/(hm^2kPa)$
- K_G - ukupni koeficijent prenosa mase u gasnoj fazi, $kmol/(hm^2kPa)$

- k_L - koeficijent prenosa mase za tečnu fazu, m/s
- K_L - ukupni koeficijent prenosa mase u tečnoj fazi, $\text{kmol}/(\text{hm}^2\text{kmol}/\text{m}^3)$
- $k_{L,a}$ - zapreminski koeficijent prenosa mase za tečnu fazu, 1/s; 1/h [24] ili $\text{kmol}/[(\text{m}^3\text{h})\text{kmol}/\text{kmol}][9]$
- K_p - konstanta ravnoteže data preko parcijalnih pritisaka
- K_z - faktor zida
- L - masena brzina tečnosti, $\text{kg}/\text{m}^2\text{s}$ ili $\text{kg}/\text{m}^2\text{h}$
- L' - protok tečnosti, m^3/h
- L_m - molska brzina tečnosti, $\text{kmol}/\text{m}^2\text{h}$
- L_{\min} - minimalni protok tečnosti, $\text{kmol}/\text{m}^2\text{h}$
- m - eksponent ili nagib ravnotežne krive
- m_m - = Y/X pri ravnoteži, $\text{kg vode}/\text{kg vazduha}$
- M - molekulska masa
- MR - molski odnos NaOH i SO_2 u reakciji, $\text{mol NaOH}/\text{mol SO}_2$
- n - konstanta, eksponent ili specifični faktor oblika
- N_{OG} - broj prenosa jedinice mase
- p - parcijalni pritisak, bar
- pHo - pH vrednost pufera pre apsorpcije sumpor dioksida
- P - ukupni pritisak, Pa
- $\Delta P/Z$ - pad pritiska po visini kolone, Pa/m
- q,r - eksponent
- s - konstanta ili eksponent
- S - poprečni presek kolone, m^2
- T - temperatura, K
- v - linearna brzina, m/s
- V_z - zapreminski protok tečnosti, m^3/s
- x - molski udeo u tečnoj fazi, molovi rastvorka/mol rastvora
- x^* - molski udeo u tečnoj fazi, koja je u ravnoteži sa gasnom fazom
- X_m - $\text{kg rastvorka po kg vode}$
- X^* - ravnotežna vrednost
- y - molski udeo komponente u gasnoj fazi, kmol/kmol
- Y - molski odnos, kmol/kmol
- Z - visina punjenja, m

Grčka slova

- α - konstanta
- β - kapacitet pufera, $dC_{\text{NaOH}}/d(\text{pH})$ ili konstanta
- ε - udeo šupljina
- η - efikasnost
- μ - viskoznost, Pa s
- ρ - gustina, kg/m^3

Indeksi

- ch - hemijska apsorpcija
- ev - isparavanje
- G - gasna faza
- L - tečna faza
- i - medjufaza
- ln - logaritamska sredina
- ph - fizička apsorpcija
- 1,2 - dno i vrh kolone

Bezdimenzione veličine

- Fi - filmski broj, $\mu\text{v}/\rho\text{gd}^2$
- Fr - Froudeov broj, v^2/gd
- Re - Reynoldsov broj, $\rho v d/\mu$

Literatura

1. O. Ostojić i sar., Hemijsko-Tehnološki priručnik, knjiga 4, Štetne i opasne materije, Rad, Beograd, 1984.
2. H.C.Perkins, Air pollutions, McGraw-Hill, Tokyo, 1974.
3. R.N.Sheremisinoff, R.A.Young, air pollution control and design handbook, Marcel Dekker, New York, 1977.
4. A.Parker, Industrial air pollution handbook, McGrill-Hill, London, 1978.
5. K.Wark, C.F.Warner, Air polution, its origin and control, Harper&Row, New York, 1981.
6. Kohl, F.Riesenfeld, Gas purification, Gulf Publishing, Houston, 1985.
7. S.P.Mahajan, Pollution control in process industries, Tata McGrill-Hill, New Delhi, 1985.
8. B.Bretschneider, J.Kurfurst, Air pollution control technology, Elsevier, Amsterdam, 1987.
9. G.N.Pandey, G.C.Carney, Environmental engineering, Tata McGrawHill, New Delhi, 1989.
10. D.Tuhtar, Zagadjenje zraka i vode, Svjetlost, Sarajevo, 1990.
11. M.Kuburović, A.Petrov, Zaštita životne sredine, SMEITS&Mašinski fakultet, Beograd, 1994.
12. M.Djukanović, Ekološki izazov, Elit, Beograd, 1991.
13. M.Radovanović i sar., Hem.Ind., 51, 101, 1997.
14. V.P.Sukhanov, Petroleum processing, Mir publisher, Moscow, 1982.
15. D.S.Veselinović i sar., Stanja i procesi u životnoj sredini, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd, 1995.
16. P.Vassiliou i sar., The SO₂ effects on materials, Proc. of V International conference protection and restoration of the environment, p.1047, Thassos, Greece, 2000.
17. H.Ali-Khodja, B.Kebabi, Environ. Int., 24, 799, 1998.
18. S.Joksimović-Tjapkin, Procesni sagorevanja, Tehnološko-Metalurški fakultet, Beograd, 1987.
19. B.Škrbić, Tehnologija proizvodnje i primene gasa, Univerzitet u Novom Sadu, Novi Sad, 2000.
20. A.G.J.van der Ham i sar., Ind.Eng.Chem.Res., 35, 1487, 1996.
21. M.Krstić i sar., Zašt.Atm., 9, 43, 1981.
22. W.Kluge, D.Lipdold, Zašt.Atm., 10, 64, 1982.
23. S.Končar-Djurđević, B.Čavić, Hem.Ind., 38, 163, 1984.
24. N.Barbalić i sar., Zašt.Atm., 15, 51, 1987.
25. V.Manović i sar., Hem.Ind., 53, 107, 1999.
26. T.Kaljuvee i sar., SO₂ binding during combustion of fossil fuels, Third International Symposium and Exhibition on Environmental Contamination in Central and Eastern Europe, Warsaw, 1996, p.864.
27. K.Dam-Johanson, K.Ostergaard, Chem.Eng.Sci., 46, 827, 1991.
28. K.Dam-Johanson, K.Ostergaard, Chem.Eng.Sci., 46, 839, 1991.
29. K.Dam-Johanson i sar., Chem.Eng.Sci., 46, 847, 1991.

30. K.Dam-Johanson, K.Ostergaard, Chem.Eng.Sci., 46, 855, 1991.
31. J.B.Illerup i sar., Chem.Eng.Sci., 48, 2151, 1993.
32. E.Kakaras, D.Giannakopoulos, Chem.Eng.Processing, 34, 421, 1995.
33. S.U.Keener i sar., Adv. Environ. Res., 2, 251, 1998.
34. F.Shadman, P.E.Dombek, Can.J.Chem.Eng., 66, 930, 1988.
35. K.R.Bruce i sar., AIChE Journal, 35, 37, 1989.
36. D.A.Kirchgessner, V.Jozevicz, Ind.Eng.Chem.Res., 28, 413, 1989.
37. D.A.Kirchgessner, V.Jozevicz, AIChE Journal, 35, 500, 1989.
38. V.Jozevicz, D.A.Kirchgessner, Powder Technol., 58, 221, 1989.
39. R.H.Borgwardt, K.R.Bruce, AIChE Journal, 32, 239, 1986.
40. Y.A.Levendis i sar., AIChE Journal, 39, 761, 1993.
41. J.Steciak i sar., AIChE Journal, 41, 712, 1995.
42. R.Kuusik i sar., Flue gas desulphurization at oil shale fired plants, Fourth International Symposium and Exhibition on Environmental Contamination in Central and Eastern Europe, no.457, Warsaw, 1998.
43. B.Grbović, Tehnički aspekti sistema za odsumporavanje dimnih gasova - iskustva u radu, Zbornik radova Stručnog skupa: Energija i ekologija, p.389, Beograd, 1986.
44. B.Grbović, Elektroprivreda, 5, 249, 1986.
45. B.Grbović i sar., Mokri kalcitni postupak odsumporavanja dimnih gasova, Zbornik radova Trećeg stručnog skupa o opremi u procesnoj industriji, p.45, Beograd, 1988.
46. B.Grbović i sar., Čovek Životna sred., 14, 112, 1989.
47. R.Rusev, Capsulation of lime kilns and improvement of the exhaust gas control, Proc. of I Regional symposium Chemistry and the environment, p.899, Vrnjačka Banja, 1995.
48. M.Vendrup, C.Sund., Wat.Sci.Tech., 29, 307, 1994.
49. K.Chin, Chem. Eng.-New York, 103, May, p.191, 1997.
50. W.Kint, New development in scrubber technology, Third International symposium and exhibition on environmental contamination in Central and Eastern Europe, p.205, Warsaw, 1996.
51. O.Erga, Ind.Eng.Chem.Fundam., 25, 692, 1986.
52. O.Erga, A.Finborud, The Elisorb process - a new regenerable process for O₂ recovery, Conference on thermal power generation & the environment, Hamburg, 1993.
53. N.Kolev, New possibilities for cleaning of the gases from SO₂ and for reduction of CO₂ and NO_x emissions, International Conference Environmental management and sustainable development in Balkans, p.24, Preveza, Greece, 2000.
54. A.V.Gladkij, Zašt.Atm., 13, 97, 1985.
55. V.Miljević, M.Stojić, The new technology to clean up the gas from SO₂ and NO_x, Proc. of I Regional symposium Chemistry and the environment, p.735, Vrnjačka Banja, 1995.
56. S.Glišić, Z.Petrović, Application of dielectric barriers discharges for NO_x/SO_x removal from the gases, Proc. of I Regional symposium Chemistry and the environment, p.771, Vrnjačka Banja, 1995.

57. A.G.Chmielewski i sar., Industrial implementation of electron beam flue gas treatment process, Third International symposium and exhibition on environmental contamination in Central and Eastern Europe, p.251, Warsaw, 1996.
58. S.Glišić, Z.Petrović, Plasma reactor by dielectric-barrier discharge for removal of NO_xSO_x, Fourth International Symposium and Exhibition on Environmental Contamination in Central and Eastern Europe, no.459, Warsaw, 1998.
59. Z.Zimek, A.Chmielewski, Flue gases simultaneous treatment by electron beam and streams of microwave discharge for pollutants removal, Fifth International symposium and exhibition on environmental contamination in Central and Eastern Europe, p.481, Prague, 2000.
60. S.Glišić i sar., Hem.Ind., 54, 217, 2000.
61. K.Felsvang, J.Storm, Zašt.Atm., 10, 51, 1982.
62. Lj.Stevović, Odsumporavanje dimnih gasova u sprej apsorberima, XXVI Savetovanje Zaštita vazduha 98, Zaštita vazduha i savremena rešenja u strategiji razvoja, p.377, Beograd, 1998.
63. K.Hjuler, K.Dam-Johanson, Chem.Eng.Sci., 49, 4515, 1994.
64. J.F.Sanders i sar., Ind.Eng.Chem.Res., 34, 302, 1995.
65. C.S.Ho i sar., Ind.Eng.Chem.Res., 35, 3915, 1996.
66. J.Wang, T.C.Keener, Environ. Technol., 17, 1047, 1996.
67. J.H.A. Kiel i sar., Chem.Eng.Sci., 47, 4271, 1992.
68. A.P.Dhupe i sar., Chem.Eng.Sci., 43, 2103, 1988.
69. B.Z.Uysal i sar., Ind.Eng.Chem.Res., 27, 434, 1988.
70. S.K.Lee i sar., Ind.Eng.Chem.Res., 32, 2758, 1993.
71. M.X.Jiang i sar., Powder Technol., 85, 115, 1995.
72. J.L.Cook i sar., Powder Technol., 89, 1, 1996.
73. J.A.Withum, H.Yoon, Environ.Sci.Technol., 23, 821, 1989.
74. W.Jozewicz, J.C.S.Chang, React.Solids, 6, 243, 1988.
75. H.Yoon i sar., Environ.Prog., 7, 104, 1988.
76. M.R.Stouffer i sar., Ind.Eng.Chem.Res., 28, 20, 1989.
77. M.R.Stouffer i sar., Development status of advanced sorbent injection process for SO₂ control, Tenth Annual Coal Preparation, Utilization and Environmental Control Contractors Conference, Pittsburgh, PA, 1994.
78. J.A.Withum i sar., Advanced in-duct sorbent injection process for SO₂ control, 1994 Spring ACS Meeting Symposium on SO₂ and NO_x Removal Techniques, San Diego, CA, 1994.
79. J.A.Withum i sar., Development of the advanced coolside sorbent injection process for SO₂ control, 1995 SO₂ Control Symposium, Miami, FL, 1995.
80. T.Opon, Desulphurization of flue gases in humidification process with water solution of sorbing agents, Fourth International Symposium and Exhibition on Environmental Contamination in Central and Eastern Europe, no.457, Warsaw, 1998.
81. R.Rusev, Control of gases pollutants in lime kiln and exhaust gases by natural zeolites, Proc. of I Regional symposium Chemistry and the environment, p.903, Vrnjačka Banja, 1995.

82. Grupa autora, Tehnička enciklopedija, Jugoslovenski leksikografski zavod, Zagreb, vol.1, 1983.
83. G.Popović i sar., Hemijsko-tehnološki priručnik, Hemijsko inženjerstvo, Rad, Beograd, 1987.
84. B.K.Dutta i sar., Ind.Eng.Chem.Res., 26, 1291, 1987.
85. S.Vason, Chem.Eng.Progress, 71 (5), 61, 1975.
86. O.Erga, Chem.Eng.Sci., 35, 162, 1980.
87. S.Bengtsson, Chem.Can., 33, 24, 1981.
88. S.Uchida,S.Fujita, J.Soc.Chem.Ind.(Japan),39,876, 432B, 1936.
89. S.Uchida,S.Fujita,J.Soc.Chem.Ind.(Japan),40, 538, 238B, 1937.
90. S.Uchida, S.Fujita, J.Soc.Chem.Ind.(Japan), 41, 563, 275B, 1938.
91. M.R.Fenske i sar., Ind.Eng.Chem., 26, 1169, 1934.
92. H.L.Shulman i sar., AIChE Journal, 1, 247, 1955.
93. H.L.Shulman i sar., AIChE Journal, 1, 259, 1955.
94. J.E.Buchanan, Ind.Eng.Chem.Fund., 6, 400, 1967.
95. A.Benet, F.Goodridge, Trans.Inst.Chem.Engrs., 48, T232, 1970.
96. C.N.Schubert i sar., AIChE Journal, 32, 1920, 1986.
97. W.P.M. van Swaaij i sar., Chem.Eng.Sci., 24, 1083,1969.
98. K.B.Kushalkar, V.G.Pangarkar, Chem.Eng.Sci., 45, 759, 1990.
99. C.J.Hoogendoorn, J.Lips, Can.J.Chem.Eng., 43, 125, 1965.
100. B.Škrbić, J.Cvejanov, Acta Periodica Technologica, 28, 107, 1997.
101. B.J.Lerner, C.S.Grove, Ind.Eng.Chem., 43, 216, 1951.
102. J.E.Buchanan, AIChE Journal, 34, 870, 1988.
103. H.A.Rangwala i sar., Can.J.Chem.Eng., 68, 237, 1990.
104. T.Otake, K.Okada, Chem.Eng. Tokyo, 17, 176, 1953.
105. A.E.Saez, R.G.Carbonell, AIChE Journal, 31, 52, 1985.
106. G.G.Bemer, G.A.J.Kalis, Trans.Inst.Chem.Eng., 56, 200, 1978.
107. E.Kunugita i sar., Chem.Eng. Tokyo, 26, 672, 1962.
108. L.A.Robins, Chem.Eng.Progress, 87(11), 87, 1991.
109. A.K.Coker, Chem.Eng.Progress, 87(11), 93, 1991.
110. M.Leva, Tower packing and packed tower design, Stoneware Co., Akron, OH, 1953.
111. J.E.Buchanan, Ind.Eng.Chem.Fund., 8, 502, 1969.
112. R.Billet, M.Schultes, Chem.Eng.Technol., 14, 89, 1991.
113. J.Mackowiak, Chem.Eng.Process., 29, 93, 1991.
114. B.Hanley i sar., Ind.Eng.Chem.Res., 33, 1208, 1994.
115. T.K.Sherwood, R.L.Pigford, Absorption and extraction, McGraw-Hill, New York, 1955.
116. W.S.Norman, Distillation, absorption and cooling towers, Longmans Green, London, 1961.
117. P.V.Danckwerts, Gas-liquid reactions, McGraw-Hill, New York, 1970.
118. R.Perry, C.Chilton, Chemical engineers handbook, McGraw-Hill, New York, 1984.
119. H.L.Shulman, J.J.DeGouf, Ind.Eng.Chem., 44, 1915, 1952.
120. P.V.Danckwerts, A.J.Gillham, Trans.Inst.Chem.Engrs., 44, T42, 1966.
121. K.J.A.DeWall, W.J.Beek, Chem.Eng.Sci., 22, 585, 1967.

122. B.N.Sahay, M.M.Sharma, Chem.Eng.Sci., 28, 41, 1973.
123. G.E.H.Joosten, P.V.Danckwerts, Chem.Eng.Sci., 28, 453, 1973.
124. N.D.Sylvester, P.Pitayagulsarn, Ind.Eng.Chem.Process Des.Dev., 14, 421, 1975.
125. B.I.Morsi., Chem.Eng.J., 41, 41, 1989.
126. L.P.Reiss, Ind.Eng.Chem.Process Des.Dev., 6, 486, 1967.
127. R.W.Coughlin, AIChE Journal, 15, 654, 1969.
128. A.Gianetto i sar., AIChE Journal, 19, 916, 1973.
129. S.Goto, J.M.Smith, AIChE Journal, 21, 706, 1975.
130. S.Goto i sar., Ind.Eng.Chem.Process Des.Dev., 14, 473, 1975.
131. L.Rizzuti i sar., Chem.Eng.Sci., 31, 877, 1976.
132. S.Fukushima, K.Kusaka, J.Chem.Eng. Japan, 10, 468, 1977.
133. V.Linek i sar., Ind.Eng.Chem.Fund., 17, 298, 1978.
134. V.Linek, Chem.Eng.Sci., 36, 1747, 1981.
135. V.Linek i sar., Chem.Eng.Res.Des., 62, 13, 1984.
136. T.Charinpanitkul i sar., J.Chem.Eng. Japan, 26, 440, 1993.
137. A.L.Marquez i sar., Chem.Eng.Process., 33, 247, 1994.
138. G.Horner, R.Burgess, Chem.Engineer-London, no.607, (7 mart), 16, 1996.
139. C.N.Satterfield, AIChE Journal, 21, 209, 1975.
140. J.C.Charpentier, Chem.Eng.J., 11, 161, 1976.
141. R.Billet, M.Schultes, Chem.Eng.Technol., 18, 371, 1995.
142. G.Baldi, S.Sicardi, Chem.Eng.Sci., 30, 617, 1975.
143. J.W.Payne, B.F.Dodge, Ind.Eng.Chem., 24, 630, 1932.
144. O.E.Dwyer, B.F.Dodge, Ind.Eng.Chem., 33, 485, 1941.
145. T.K.Sherwood, F.A.L.Holloway, citirano u ref.99.
146. H.L.Shulman i sar., AIChE Journal, 9, 479, 1963.
147. H.L.Shulman i sar., AIChE Journal, 17, 631, 1971.
148. T.S.Chung, T.K.Ghosh, Ind.Eng.Chem.Res., 35, 192, 1996.
149. H.F.Johnstone, A.D.Singh, Ind.Eng.Chem., 29, 286, 1937.
150. P.V.Danckwerts, M.M.Sharma, Chem.Eng., (oktobar), CE 244, 1966.
151. A.D.Vidwans, M.M.Sharma, Chem.Eng.Sci., 22, 673, 1967.
152. V.Specchia i sar., AIChE Journal, 20, 646, 1974.
153. B.W.Shende, M.M.Sharma, Chem.Eng.Sci., 29, 1763, 1974.
154. J.S.Eckert, Chem.Eng., 83, (14 april), 70, 1975.
155. P.McAdams i sar., citirani u ref.118.
156. J.W.Tireney i sar., Ind.Eng.Chem., 46, 1595, 1954.
157. A.E.Surosky, B.F.Dodge, Ind.Eng.Chem., 42, 1112, 1950.
158. R.W.H.Houston, C.A.Walker, Ind.Eng.Chem., 42, 1105, 1950.
159. O.L.Kowalke i sar., citirano u ref. 149.
160. B.Škrbić, J.Cvejanov, V.Cingeli, N.Djurišić, "Citrate process for SO₂ recovery: determination of volumetric gas-side mass transfer coefficient", Proceeding of papers of 3rd International simposium interdisciplinary regional research (Hungary, Romania, Yugoslavia), p.211, Novi Sad, September 24-25, 1998.
161. B.Škrbić, J.Cvejanov, Dj.Vataji, Zašt. Atm., 16, 118, 1988.
162. B.Škrbić, J.Cvejanov, Zašt. Atm., 18, 17, 1990.

163. B.Škrbić, J.Cvejanov, R.Paunović, Gas Sep.Purif., 7, 27, 1993.
164. D.W.Marquart, J.Soc.Ind.Appl.Math., 11, 431, 1963.
165. B.Škrbić, J.Cvejanov, R.Paunović, Chem.Eng.Sci., 46, 3314, 1991.
166. B.Škrbić, J.Cvejanov, Kem.Ind., 41,1, 1992.
167. B.Škrbić, J.Cvejanov, Gas Sep.Purif., 8, 13, 1994.
168. L.Lapidias, Ind.Eng.Chem.,49, 1000, 1957.
169. V.E.Sater, O.Levenspiel, Ind.Eng.Chem.Fund.,5, 86, 1966.
170. B.W.Jesser, J.C.Elgin, citirano iz ref.99.
171. B.Škrbić, J.Cvejanov, J.Serb.Chem.Soc., 60, 821, 1995.
172. B.Škrbić, J.Cvejanov, Proceeding of Faculty of Technology, 26/27, 103, 1995/1996.
173. B.Škrbić, J.Cvejanov, N.Djurišić, "Design of absorption column for sulfur dioxide removal from flue gases",
Proceeding of papers of 3rd International exhibition and conference, environmental technology for the 21st Century, vol.1, p439, Thessaloniki, 3-6 June, 1999.
174. A.P.Colburn, Trans.AIChE, 35, 211 1939.
175. E.Bekassy-Molnar i sar., "Absorption-desorption procedure for regenerable sulfur dioxide recovery",
Proceeding of papers of Congress: Distillation and absorption, p.467, Amsterdam, 1997.

