

dr hab. inż. JAN HEHLMANN
mgr inż. KRZYSZTOF KIRAGA

Politechnika Śląska, Instytut Inżynierii Chemicznej i Budowy Aparatury, Gliwice

Możliwości modernizacji kolumn absorpcyjnych na podstawie procesów przemysłu sodowego

Badania absorpcji NH_3 w wodzie jako modelowego procesu przemysłu sodowego, przeprowadzono dla przeciuprądowego przepływu mediów z zastosowaniem wypełnienia komórkowego, generującego barbotażowy reżim hydrauliczny. Efektywność tego rozwiązania umożliwia modyfikację istniejących kolumn przemysłu sodowego, azotowego, koksochemicznego a także budowę nowych węzłów w zakresie ochrony środowiska.

Wprowadzenie

Procesy wymiany masy, tj. absorpcja, desorpcja, destylacja i rektyfikacja, a także procesy jednoczesnej bezprzeponowej wymiany ciepła i masy oraz procesy odpylania, najczęściej przeprowadzane są w aparatach kolumnowych typu wypełnionego bądź półkowego, a także typu dyspersyjnego. Mnogość rozwiązań konstrukcyjnych, w znacznej mierze standaryzowanych, odzwierciedla z jednej strony stan rozwoju technicznego, zaś z drugiej strony jest wynikiem optymalizacji rozwiązania technicznego, z uwzględnieniem szeregu kryteriów techniczno-ekonomicznych i zagadnień ekologicznych.

Różna konstrukcja, różny reżim hydrauliczny i różny charakter kontaktu międzyfazowego powoduje, że występuje cały szereg czynników, które warunkują zastosowanie danego typu kolumny bądź określają konieczność podjęcia prac, zmierzających do zaprojektowania nowego rozwiązania, eliminującego kluczową niedogodność procesową bądź eksploatacyjną.

Thibodeaux i Murril [1] połączyli te czynniki w trzy grupy kryteriów:

- 1 – zależnych od charakteru układu,
- 2 – zależnych od czynników procesowych,
- 3 – zależnych od konstrukcji kolumny.

Wpływ poszczególnych kryteriów jest zasadniczo dobrze poznany i opracowany literaturowo [1, 2], toteż dysponując oprogramowanymi algorytmami projektowymi możliwy jest wybór rozwiązania optymalnego, z uwzględnieniem różnych typów kolumn. Ważność poruszonego problemu wynika z konieczności modyfikacji węzłów kolumnowych celem spełnienia wymogów związanych z postulatami ekologicznymi i poprawy wskaźników techniczno-ekonomicznych, jako że kolumny w licznych technologiach stanowią nawet w 50% o inwestycyjnych kosztach aparaturowych, osiągają średnice do $8 + 10$ m oraz wysokości do 100 m.

Złagodzenie tych problemów uzyskuje się przez stosowanie wypełnień kolumnowych lub typu półek.

Tendencje rozwojowe są określone przez:

- wzrost prędkości fazy gazowej, co wpływa na obniżenie średnicy kolumny,
- wzrost skuteczności działania, co wpływa na obniżenie wysokości warstwy wypełnienia,
- obniżenie oporów przepływu, dzięki czemu obniża się koszty eksploatacyjne, a także poprawia się warunki procesowe np. w procesie destylacji próżniowej,
- eliminację kluczowych wad procesowych i eksploatacyjnych.

Analiza możliwości modernizacyjnych węzła absorpcji amoniaku w technologii produkcji sody

Przemysł sodowy posiada liczne związki z innymi technologiami, a ostatnio ranga tego przemysłu wzrasta z uwagi na coraz szerszą aplikację procesów proekologicznych, stosujących roztwory sody jako absorbent resztkowych składników gazowych. Dotyczy to szczególnie takich składników jak: SO_2 i NO_x .

Obecnie produkcja sody prowadzona jest według metody *Solvay'a*. Metoda ta zwana jest potocznie amoniakalną, gdyż stosuje amoniak jako reagent pomocniczy. Surowcami w produkcji są wapienie i sól kamienna. Produktem jest Na_2CO_3 nazywany tu sodą amoniakalną (kalcynowaną) ze względu na fakt, że jest uzyskany metodą amoniakalną.

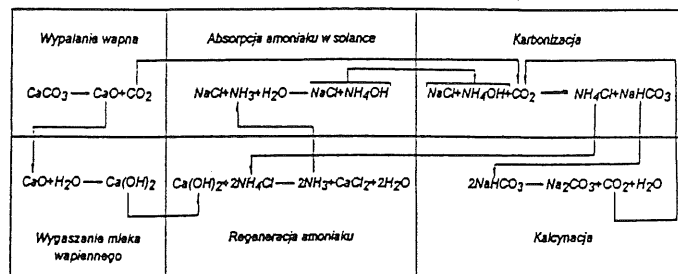
Metoda *Solvaya* wyparła prawie całkowicie metodę *Leblanca*, mimo że ta ostatnia po wprowadzeniu pewnych modyfikacji mogła pracować bez odpadów a sól wykorzystywała niemal całkowicie. O przewadze metody amoniakalnej zdecydowały różnice w zużyciu energii i w nakładach robocizny.

Jednakże i metoda amoniakalna ma wiele wad:

- małe wykorzystanie surowców,
- wytwarzanie dużej ilości uciążliwych odpadów,
- duży ciężar aparatury produkcyjnej.

Z tego powodu technologia ta, mimo przeszło stu lat stosowania w przemyśle, wciąż jest przedmiotem badań naukowych dotyczących usprawnień technologicznych i aparaturowych.

Podstawowe reakcje chemiczne zachodzące w czasie procesu otrzymywania sody metodą *Solvaya* przedstawiono na rysunku 1 [3].



Rys. 1. Najważniejsze reakcje chemiczne procesu otrzymywania sody metodą *Solvay'a*

Proces absorpcji amoniaku i dwutlenku węgla w solance jest kluczowym węzłem technologicznym. Do absorpcji amoniaku w solance stosuje się różnego typu aparaty działające na zasadzie rozwinięcia powierzchni: skrubery, kolumny z półkami sitowymi i półkami wielokołpakowymi lub półkami jednokołpakowymi.

Kolumny z półkami kołpakowymi są niezawodne w działaniu oraz charakteryzują się możliwością znacznych zmian w obciążeniu fazą ciekłą i gazową. Wadą tego rodzaju kolumn jest jednak duży opór przepływu fazy gazowej, znaczny unos fazy ciekłej i konieczność stosowania dużych odległości międzypółkowych, wpływających ostatecznie na całkowitą wysokość kolumny. Znaczny koszt inwestycyjny tych aparatów powoduje, że w nowych rozwiązaniach odchodzi się od aparatów czysto barbotażowych, na rzecz innych konstrukcji.

Aparaty skruberowe pracują ze znacznie mniejszym oporem, jednak są wrażliwe na zmiany obciążeń. Przeciążenie skrubera powoduje gwałtowny wzrost oporów przepływu gazu i możliwość wystąpienia przepływu pulsacyjnego z tzw. zachłystywaniem. Natomiast obniżenie natężeń przepływu, powoduje wystąpienie zjawiska kanałowania wpływającego na pogorszenie skuteczności procesowej aparatu.

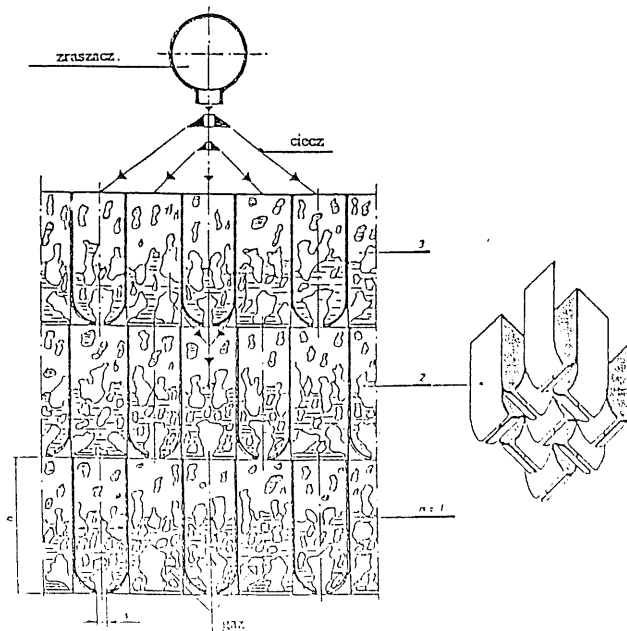
Aparaty z półkami sitowymi należą w procesie absorpcji amoniaku do nowości. Dotychczas stwierdzono ich poprawną pracę przy absorpcji amoniaku z gazów odpadowych o małych stężeniach. Z doświadczeń praktycznych wynika, że stosowanie aparatu o trzech półkach zapewnia dostateczną absorpcję amoniaku. Opór przepływu gazu w tych aparatach jest jednak zbliżony do oporu aparatów z półkami kołpakowymi. Niewątpliwą zaletą tych aparatów są małe wymiary gabarytowe i związany z tym niski koszt inwestycyjny.

Podane wyżej konstrukcje są w liniach produkcyjnych w różny sposób łączone, dając w efekcie konstrukcje mieszane, optymalizujące newralgiczne węzły procesowe.

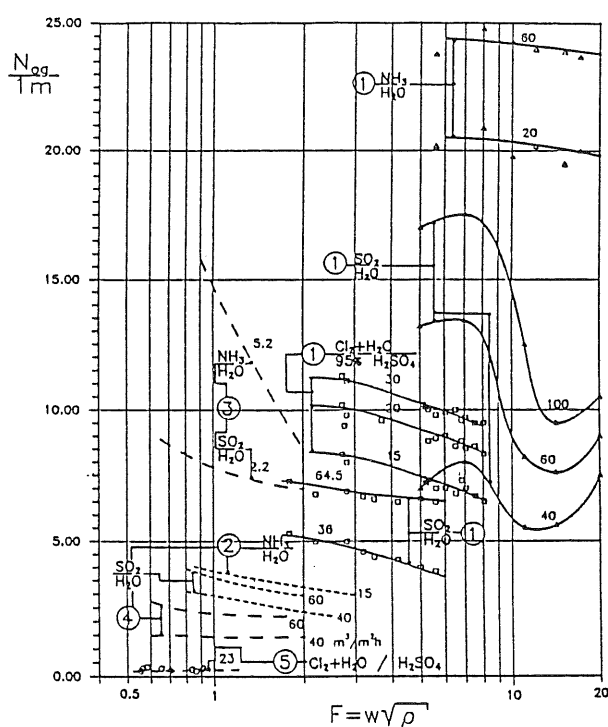
Stosowane w praktyce przemysłowej aparaty kolumnowe, posiadają pewne niedogodności techniczno-ekonomiczne, uzasadniające potrzebę wdrożenia nowych rozwiązań, wykazujących również możliwość osiągnięcia wyższych skuteczności absorpcji amoniaku.

Analizując rozwiązania konwencjonalne, począwszy od kolumn barbotażowych z półkami pasetowymi do kolumn z wypełnieniem kształtkowym można stwierdzić, że przedział prędkości eksploatacyjnych wynosi (0,8...1,5) m/s. Celowe wydaje się zatem opracowanie alternatywy modernizacyjnej, bazującej na zastosowaniu rozwiązania o wyższym przedziale prędkości przepływu gazu. Rozwiązanie to winno oczywiście spełnić wszystkie pozostałe wymagania technologiczno-eksploatacyjne procesu absorpcji amoniaku w linii sodowej. Zwłaszcza zaś rozwiązanie modernizacyjne winno cechować się wysokimi współczynnikami wnikania masy celem obniżenia końcowego stężenia amoniaku w fazie gazowej, jako że parametr ten posiada charakter limitujący dla całego węzła technologicznego.

Z punktu widzenia sformułowanych postulatów, najbardziej racjonalne jest zastosowanie wypełnienia komórkowego. Wypełnienie komórkowe (rys. 2), początkuje nową generację wypełnień typu pakietowego o innowacyjnym mechanizmie hydraulicznym, charakteryzując się elastyczną pracą, zwielokrotnioną przepustowością faz i ekstremalnym rozwinięciem powierzchni międzyfazowego kontaktu. Ciecz zraszająca i gaz przepływa przeciwkierunkowo z wytworzeniem barbotażowego reżimu hydraulicznego. Wypełnienie komórkowe charakte-



Rys. 2. Wypełnienie komórkowe z przykładową ilustracją reżimu hydraulicznego



Rys. 3. Liczba jednostek wymiany masy (N_{og}/lm) jako funkcja czynnika przepływowego F i gęstości zraszania dla różnych typów wypełnień: 1 – wypełnienie komórkowe, przepływ przeciwny (Δ) i współprądowy (\square), 2 – wypełnienie Sulzera typu Mellapak 250Y, 3 – wypełnienie Sulzera BX, 4 – pierścienie Palla, 5 – pierścienie Raschiga

ryzuje się elastyczną pracą, umożliwia bowiem zmianę czynnika przepływowego gazu w przedziale $(1,7...7,0) \text{ m/s} \cdot (\text{kg/m}^3)^{0,5}$ dla przeciwnyprądu i $(5...25) \text{ m/s} \cdot (\text{kg/m}^3)^{0,5}$ dla współprądu przy gęstości zraszania $(2...160) \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$.

Porównanie nowoczesnych wypełnień przemysłowych (rys. 3), wskazuje na istotny wzrost intensywności procesowej wypełnienia komórkowego, reprezentowanej wartością N_{og}/lm , oraz widoczne przesunięcie obszaru pracy w kierunku wyższych wartości czynnika przepływowego F .

Oznacza to, że w procedurach modernizacyjnych istnieje możliwość:

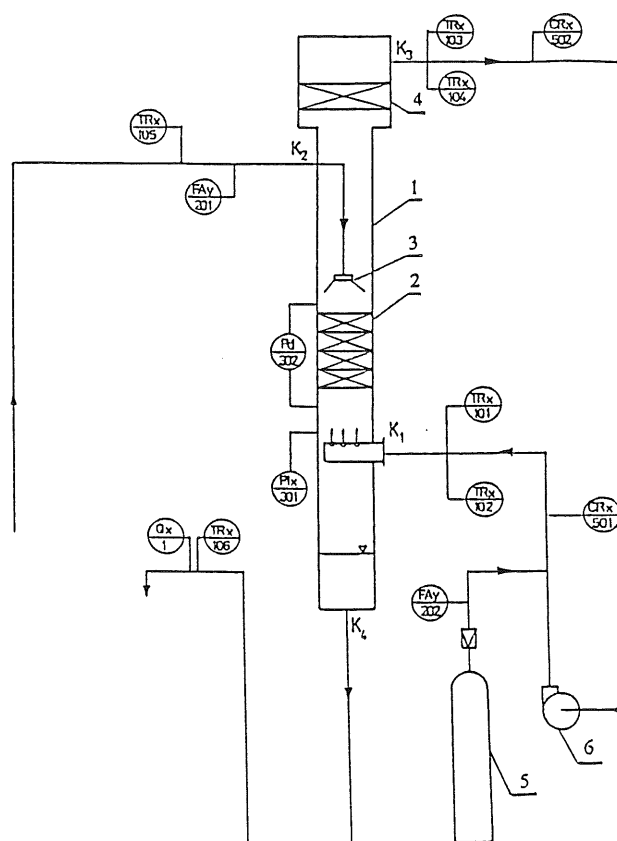
- znacznego zredukowania niezbędnej wysokości warstwy wypełnienia,
- redukcji średnicy kolumny o $30 \pm 50\%$,
- znacznego obniżenia kosztów inwestycyjnych.

Badania procesu absorpcji NH_3 w wodzie i w solance

Badania procesu absorpcji amoniaku w wodzie, przeprowadzono wykorzystując barbotażową kolumnę z wypełnieniem komórkowym. Schemat stanowiska badawczego przedstawiono na rys. 4.

Zakres badań obejmował:

- badania procesu absorpcji amoniaku w wodzie przy stałej szerokości szczeliny $s = 3,5 \text{ mm}$, dla zmieniających się obciążeń gazem i cieczą, oraz zmiennych stężeń wlotowych amoniaku w gazie i zmiennej liczbie warstw wypełnienia komórkowego,
- badania procesu absorpcji amoniaku w wodzie przy stałym stężeniu wlotowym amoniaku $y_{wl} = 0,4\% \text{ obj.}$, dla zmieniających się obciążeń gazem i cieczą i zmiennej szerokości szczeliny oraz zmiennej liczbie warstw wypełnienia,
- badania procesu absorpcji amoniaku w wodzie przy liczbie warstw $n = 2$, dla zmieniających się obciążeń gazem, cieczą,



Rys. 4. Schemat instalacji badawczej: 1 – kolumna absorpcyjna, 2 – wypełnienie komórkowe (pakiet technologiczny), 3 – zraszcz stożkowy, 4 – wypełnienie komórkowe (pakiet separacyjny), 5 – butla z amoniakiem, 6 – wentylator, K1 – wlot gazu technologicznego, K2 – wlot absorbenta, K3 – wylot gazu, K4 – wylot absorbenta

zmiennej szerokości szczeliny oraz zmiennym stężeniu wlotowym amoniaku,

- badania oporów przepływu dla przeciwnyprądowego przepływu faz przez wypełnienie komórkowe [4].

Przedziały zmienności parametrów procesowych:

- prędkość przepływu gazu $w \in (1,6...4,4) \text{ m/s}$;
- gęstość zraszania $g_c \in (10...40) \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$;
- stężenie wlotowe amoniaku $y_{wl} \in (0,2...1,0)\% \text{ obj.}$;
- szerokość szczeliny wypełnienia komórkowego $s \in (1,5...5,5) \text{ mm}$,
- liczba warstw wypełnienia komórkowego $n \in (1...4)$.

Model matematyczny procesu absorpcji

Dla procesu absorpcji, ilość transportowanej masy składnika A z fazy gazowej do fazy ciekłej, można wyrazić wzorem:

$$d\dot{n}_A = \beta'_{Ag} \cdot (y_A - y_{Az}^*) \cdot dF \quad (1)$$

Bilansowa ilość dyfundującego składnika:

$$d\dot{n}_A = \dot{n}_g \cdot dy_A \quad (2)$$

Z porównania równań (1) i (2) otrzymujemy postać:

$$\beta'_{Ag} \cdot (y_A - y_{Az}^*) \cdot dF = \dot{n}_g \cdot dy_A \quad (3)$$

Po rozdzieleniu zmiennych, równanie różniczkowe ma postać:

$$\frac{\beta'_{Ag}}{\dot{n}_g} dF = \frac{dy_A}{y_A - y_{Az}^*} \quad (4)$$

Ponieważ natężenie przepływu gazu opisane jest zależnością:

$$\dot{n}_g = \frac{f \cdot w_g \cdot \rho_g}{M_g} \quad (5)$$

zatem po podstawieniu do równania (4) otrzymujemy postać:

$$\frac{\beta_{Ag} \cdot M_g}{f \cdot w_g \cdot \rho_g} = \frac{dy}{y_A - y_{Az}^*} \quad (6)$$

Równanie to można rozwiązać przez całkowanie parametrów zmiennych w następujących granicach:

- powierzchnię międzyfazową $F \in (0 \dots F)$
- udział molowy $y_A \in (y_{A1} \dots y_{A2})$

Otrzymujemy:

$$\frac{\beta_{Ag} \cdot M_g}{f \cdot w_g \cdot \rho_g} \int_0^F dF = \int_{y_{A1}}^{y_{A2}} \frac{dy}{y_A - y_{Az}^*} \quad (7)$$

Dla ogólnego przypadku ruchu masy w obecności inertyw i dla małych stężeń składnika A, całkę z prawej strony równania (7) rozwiązano następująco:

$$N_{og} = \int_{y_{A1}}^{y_{A2}} \frac{dy}{y_A - y_{Az}^*} = \frac{y_{A1} - y_{A2}}{\Delta y_{A1} - \Delta y_{A2}} \ln \frac{\Delta y_{A1}}{\Delta y_{A2}} \quad (8)$$

gdzie różnica stężeń:

$$\Delta y = y_A - y_{Az}^*$$

Natomiast lewa strona równania (7) z wykorzystaniem definicyjnej postaci liczby *Stantona* daje zapis:

$$\frac{\beta_{Ag} \cdot F \cdot M_g}{f \cdot w_g \cdot \rho_g} = \left(St_g \cdot \frac{F}{f} \right) \quad (9)$$

Zatem:

$$N_{og} = \left(St_g \cdot \frac{F}{f} \right) \quad (10)$$

Iloczyn modułów $(St_g \cdot F/f)$, interpretujący wpływ parametrów fizykochemicznych na proces absorpcji w układzie współprądowego przepływu faz przez wypełnienie komórkowe, opisuje się równaniem kryterialnym w postaci:

$$\left(St_g \cdot \frac{F}{f} \right) = x_1 \cdot Re_g^{x_2} \cdot Re_c^{x_3} \cdot Sc^{x_4} \cdot \Pi_i^{x_i} \quad (11)$$

Wyrównanie wyników badań oraz ich interpretacja

Ponieważ badania dotyczyły szczegółowego przypadku absorpcji, dokonano pewnego uproszczenia. Zgodnie z danymi literaturowymi [5, 6], wykładnik przy liczbie *Schmidt'a* przyjęto $x = -0,5$ jak dla procesu wnikania masy w reżimie barbotażowym. Wykładnik przy module (s/s_o) – określającym wpływ szerokości szczeliny wg [4], przyjęto $x = -0,125$.

W wyniku przeprowadzonego rachunku wyrównawczego otrzymano następujące równanie korelacyjne:

$$\left(St_g \cdot \frac{F}{f} \right) = 0,7251 \cdot Re_g^{0,0121} \cdot Re_c^{0,0245} \cdot \left(\frac{n}{n_o} \right)^{0,0352} \cdot N_{og}^{0,959} \cdot Sc^{-0,5} \cdot \left(\frac{s}{s_o} \right)^{-0,125} \quad (12)$$

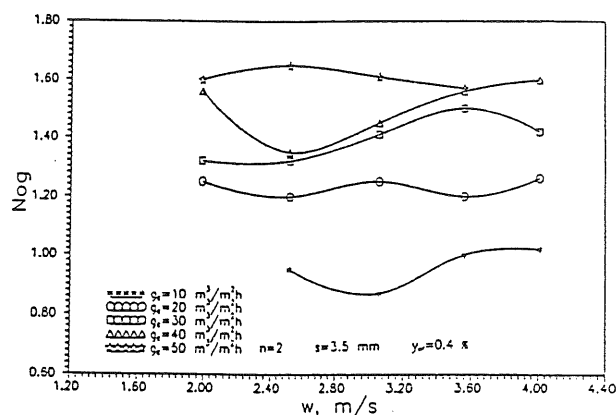
Średni błąd względny korelacji wynosi $\pm 1,2\%$.

Równanie to obowiązuje dla następujących zakresów zmienności liczb modułowych:

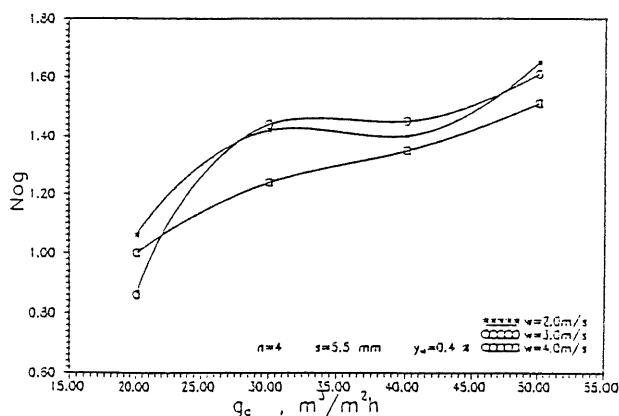
$$Re_g \in (593 \dots 2344), Re_c \in (32,7 \dots 118,6), Nog \in (0,61 \dots 1,8), \left(\frac{s}{s_o} \right) \in (0,5 \dots 1,83), \left(\frac{n}{n_o} \right) \in (1 \dots 4),$$

Korelację opracowano w oparciu o 352 punkty pomiarowe, przyjmując poziom ufności $p = 0,95$.

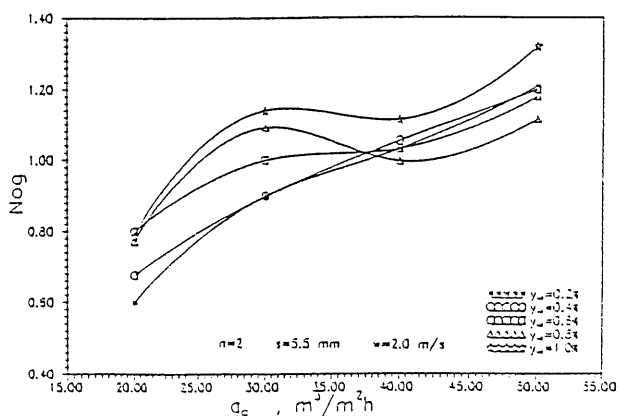
Graficzną interpretację uzyskanych wyników przedstawiono na rys. 5, 6, 7, 8. Rysunki 5, 6 i 7 ilustrują wpływ wybranych parametrów procesowych na efektywność procesową, reprezentowaną wartością N_{og} . Rysunek 8 przedstawia graficzną interpretację wpływu gęstości zraszania oraz prędkości gazu na opory przepływu. Kompletną procedurę obliczeniową i charakterystykę natury oporów przepływu dla wypełnienia komórkowego zawiera [4].



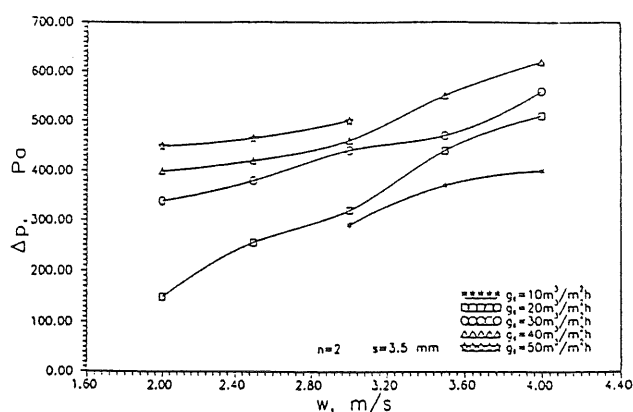
Rys. 5. Wpływ gęstości zraszania na liczbę jednostek przenikania masy



Rys. 6. Wpływ prędkości gazu na liczbę jednostek przenikania masy



Rys. 7. Wpływ stężenia wlotowego NH_3 w gazie na liczbę jednostek przenikania masy



Rys. 8. Wpływ gęstości zraszania na opory przepływu

Wnioski końcowe

1. W wyniku przeprowadzonych badań opracowano równanie kryterialne (12), umożliwiające obliczanie procesu przeciwprądowej absorpcji amoniaku w kolumnie z wypełnieniem komórkowym. Równanie to umożliwia wyznaczenie niezbędnej liczby warstw wypełnienia:

$$n = \exp \left[\frac{1}{0,0352} \ln \left(\frac{N_{og}^{0,041}}{0,7251 \cdot Re_g^{0,0121} \cdot Re_c^{0,0245} \cdot Sc^{-0,5} \cdot \left(\frac{s}{s_0} \right)^{-0,0125}} \right) \right]$$

2. W oparciu o przeprowadzoną analizę porównawczą kolumny z wypełnieniem komórkowym oraz rozwiązań aparaturowych stosowanych w metodzie *Solway'a* można stwierdzić, że w wersji przeciwprądowej, gdzie istnieje możliwość eksploatacji kolumny przy czynniku przepływowym $F \in (1,65...4,95)$, można oczekiwać redukcji średnicy kolumny według zależności:

$$D_2 = D_1 \cdot \sqrt{F_1/F_2}$$

Przykładowo, w odniesieniu do kolumny wypełnionej pierścieniami *Raschiga* [7]: $D_1 = 2,2$ m, $F = 1,0$; dla barbotażowej kolumny z wypełnieniem komórkowym gdzie $F \in (1,65...4,95)$, otrzymujemy:

$$D_2 \in (0,78...0,45) \cdot D_1 \in (1,7...1,0) \text{ m,}$$

Jednocześnie w oparciu o rys. 3, można prognozować obniżenie wysokości wypełnienia według zależności

$$H_2 = H_1 \cdot \frac{N_{og1}/1m}{N_{og2}/1m}$$

np: dla $H_1 = 34$ m oraz $N_{og1}/1m = 0,4$, oraz dla kolumny z wypełnieniem komórkowym gdzie $N_{og2}/1m \in (5...12)$ otrzymujemy:

$$H_2 \in (0,08...0,033) \cdot H_1 \in (2,73...1,12) \text{ m}$$

3. Kolumna tego typu, może być zastosowana jako jednostka zunifikowana, w innych technologiach wykorzystujących absorpcję amoniaku np: oczyszczanie gazu koksowniczego z NH_3 , otrzymywanie soli amonowych itp.

4. Szersze badania w zakresie absorpcji innych składników gazowych (np. SO_2), jak i aplikacje przemysłowe w zakresie głębokiego osuszania chloru stężonym kwasem siarkowym oraz absorpcja fluorowodoru z wytworzeniem 20% kwasu HF,

a także chemisorpcja NO_x w roztworach sody, potwierdzają wysoką intensywność procesów absorpcyjnych w specyficznym reżimie hydraulicznym, generowanym przez wypełnienie komórkowe. Wdrożenia przemysłowe, potwierdzają także wcześniej przytoczone niezwykle korzystne wskaźniki techniczno-ekonomiczne.

Oznaczenia

- d_e – średnica ekwiwalentna szczeliny wypełnienia [m]
- F – powierzchnia międzyfazowa [m²]
- f – powierzchnia poprzecznego przekroju aparatu [m²]
- M_g – masa molowa gazu [kg/kmol]
- n – liczba warstw wypełnienia komórkowego
- n_o – standardowa liczba warstw wypełnienia komórkowego, $n_o = 1$
- \dot{n} – molowe natężenie przepływu [kmol/s]
- s – szerokość szczeliny wypełnienia komórkowego $s \in (1,5...5,5)$ mm
- s_o – szerokość szczeliny standardowej, $s_o = 3$ mm
- t – temperatura [°C]
- w_g – średnia prędkość przepływu gazu w przekroju f [m/s]
- x_i – stała i wykładniki liczb kryterialnych,
- y_A – udział molowy składnika A w fazie gazowej, [kmol A/kmol]
- y_{Az} – udział molowy składnika A w fazie gazowej na zwierciadle [kmol A/kmol]
- y_{wl} – udział molowy NH_3 w fazie gazowej w strefie wlotowej [kmol A/kmol]
- β'_{Ag} – współczynnik wnikania masy w fazie gazowej [kmol/m²s]
- ρ_g – gęstość gazu [kg/m³]

Liczby bezwymiarowe:

- $N_{og} = \frac{y_{A1} - y_{A2}}{\Delta y_{A1} - \Delta y_{A2}} \ln \frac{\Delta y_{A1}}{\Delta y_{A2}}$ – liczba jednostek przenikania masy
- $Re_g = \frac{w_g \cdot \rho_g \cdot d_e}{\eta_g}$ – liczba *Reynoldsa* dla fazy gazowej
- $Re_c = \frac{w_c \cdot \rho_c \cdot d_e}{\eta_c}$ – liczba *Reynoldsa* dla fazy ciekłej
- $Sc_g = \frac{m \cdot \eta_g}{\delta_A}$ – liczba *Schmidta* dla fazy gazowej
- $St_g = \frac{\beta'_{Ag} \cdot M_g}{w_g \cdot \rho_g}$ – liczba *Stantona* dla fazy gazowej
- (F/f) – inwariant powierzchni międzyfazowej i przepływowej
- Π_i – uzupełniająca liczba bezwymiarowa równania kryterialnego (11)
- (s/s_o) – simpleks szerokości szczeliny wypełnienia
- (n/n_o) – simpleks ilości warstw wypełnienia

LITERATURA

1. L. J. Thibodeaux, P. W. Murril – Chem. Eng. 15, 155 (1966)
2. R. Billet – Oszczędność energii w procesach termicznego rozdziału substancji, WNT, Warszawa (1992)
3. Praca zbiorowa – Kalendarz chemiczny, PWT, Warszawa (1955)
4. J. Hehlmann – „Badania procesowe aparatu kolumnowego z wypełnieniem komórkowym”, Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, Zeszyt 125, Gliwice (1991)
5. T. Hobler – Dyfuzyjny ruch masy i absorbery, Wyd. 2, WNT, Warszawa (1976)
6. W. M. Ramm – Absorpcja gazów, Izd. Chimija, Moskwa (1976)
7. Praca zbiorowa – Soda i produkty towarzyszące, WNT, Warszawa (1978)