

WYDZIAŁ CHEMICZNY POLITECHNIKI WARSZAWSKIEJ

ZAKŁAD TECHNOLOGII NIEORGANICZNEJ I CERAMIKI

Laboratorium „PODSTAWY TECHNOLOGII CHEMICZNEJ”

Instrukcja do ćwiczenia pt.

KINETYKA PRZEMIAN PODTLENKU AZOTU W WYŁADOWANIU ŚLIZGOWYM

Prowadzący: mgr inż. Bartłomiej Wnęk

WSTĘP

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

W ostatnich latach pojawiło się wiele prac, w których wykorzystuje się zjawiska elektropłazmowe do zmniejszania emisji toksycznych związków chemicznych. Stosowanie tego typu metod ma w wielu przypadkach uzasadnienie ekonomiczne, mimo znacznych kosztów energii elektrycznej użytej do wytwarzania plazmy. Obecnie prowadzone są badania nad zastosowaniem wiązki elektronów, strumienia plazmy, wyładowania jarzeniowego, koronowego, ślizgowego, cichego, mikrofalowego oraz wyładowania powierzchniowego do rozkładu NO_x , SO_2 , freonów, CH_4 , CCl_4 , C_2H_2 , H_2S , CH_3SH i N_2O oraz innych toksycznych substancji.

Podtlenek azotu jest tzw. gazem cieplarnianym oraz należy do grupy związków, które powodują niszczenie warstwy ozonowej. Najnowsze badania wykazały, że jest on trwałym związkiem chemicznym, który trudno rozłożyć do tlenu i azotu. Również trudnym procesem jest utlenianie N_2O do NO . Obecność podtlenku azotu obserwowano w gazach po reakcji utleniania amoniaku nawet w temperaturach powyżej 800°C . Głównymi źródłami emisji podtlenku azotu do atmosfery, związanymi z działalnością człowieka, są uprawy rolne (14-45% emisji), spalanie biomasy (10-20%), spalanie paliw w silnikach stacjonarnych i samochodowych (8-25%), fabryki kwasu azotowego (4-8%) i kwasu adypinowego (5-8%). Ocenia się, że emisja wywołana działalnością człowieka wynosi od 4,7 do 7 mln. ton N_2O rocznie i jest to ok. 40% całkowitej emisji włączając źródła naturalne (głównie procesy

gnilne, bagna).

Ze względu na niekorzystny wpływ podtlenku azotu na środowisko prowadzone są obecnie badania nad zmniejszeniem jego emisji do atmosfery. Badania te dotyczą głównie termicznego oraz katalitycznego rozkładu podtlenku azotu do azotu i tlenu. Jako katalizatory stosuje się niektóre metale, metale na nośnikach, tlenki metali oraz zeolity Me-ZSM-5 (Me = Co, Cu, Ni, Mn lub Fe). Jedną z metod rozkładu podtlenku azotu jest również termiczny rozkład N_2O do tlenu, azotu i w niewielkiej ilości do NO_x . Proces ten prowadzi się w temperaturze około $1500^\circ C$. Metoda ta stosowana jest w warunkach przemysłowych do obniżenia emisji podtlenku azotu w fabrykach kwasu adypinowego.

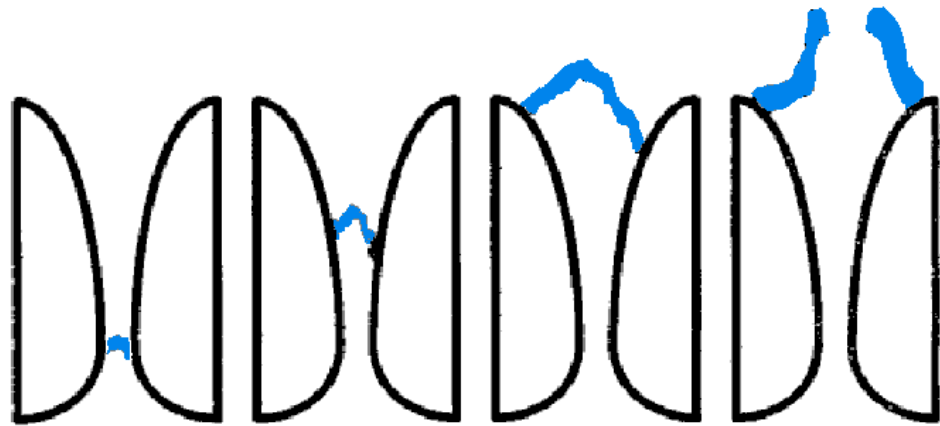
Prowadzone są również badania, w których podtlenek azotu utlenia się do NO. Jest to bardzo ważny proces biorąc pod uwagę, że jednym ze źródeł emisji N_2O są fabryki kwasu azotowego i adypinowego, w których istnieje możliwość ponownego wykorzystania NO do produkcji HNO_3 .

W ostatnich latach prowadzone są również badania dotyczące rozkładu podtlenku azotu w wyładowaniach elektrycznych. Do rozkładu podtlenku stosuje się wyładowanie jarzeniowe oraz wyładowanie ślizgowe. Zaletą wyładowania ślizgowego (GlidArc) jest prosta budowa zarówno reaktora jak i zasilacza oraz możliwość stosowania dużych przepływów gazu. Ze względu na możliwość ponownego wykorzystania tlenu azotu do produkcji kwasu azotowego celem badań jest nie tylko sprawdzenie możliwości zastosowania tego typu wyładowania do rozkładu podtlenku azotu, ale również możliwość utlenienia podtlenku azotu do NO.

WYŁADOWANIE ŚLIZGOWE

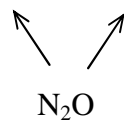
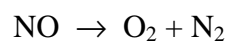
. Wyładowanie ślizgowe zachodzi między parą lub większą liczbą płaskich elektrod w kształcie noży zasilanych wysokim napięciem rzędu od kilku do kilkunastu kV. Wzdłuż tych elektrod przepływa gaz o dużej szybkości liniowej przepływu (powyżej 10m/s). Po doprowadzeniu napięcia do elektrod w miejscu o najmniejszej odległości między nimi następuje zapłon wyładowania. Szybki przepływ gazu roboczego wymusza przesuwanie się kolumny wyładowczej wzdłuż elektrod. Wyładowanie przesuwa się aż do momentu, w którym następuje jego zerwanie. Ma to miejsce, gdy energia dostarczona ze źródła nie jest w stanie dłużej kompensować strat energetycznych związanych z wydłużającą się kolumną łukową. Moment jej zerwania jest równoznaczny z pojawieniem się kolejnej fazy

wyładowania. Jest to wyładowanie nierównowagowe. Na położenie miejsca, w którym następuje zerwanie wyładowania ma wpływ: rodzaj gazu, szybkość jego przepływu i geometria elektrod. Proces ilustruje rysunek:



ZJAWISKA ZACHODZĄCE W PLAŹMIE WYŁADOWANIA ŚLIZGOWEGO

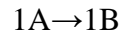
Hipotetyczny mechanizm zjawisk zachodzących w reaktorze można w ogólnej formie przedstawić następująco. W środowisku plazmy wyładowania ślizgowego, która ma charakter nierównowagowy, występują nośniki energii - elektrony o energii co najmniej kilku elektronowoltów, które powodują powstawanie cząstek aktywnych: atomów, rodników, wzbudzonych molekuł, będących produktami przejściowymi wielu możliwych reakcji [1, 2]. Reakcje te mogą zachodzić w fazie gazowej. Jak wynika z danych literaturowych [3] produktami rozkładu podtlenku azotu w plazmie są tlen, azot oraz tlenek azotu. Ten ostatni nie jest trwały i zgodnie z równowagą chemiczną może rozkładać się na substancje proste O_2 i N_2 . Ogólny schemat tego procesu jest więc następujący:



PODSTAWOWE POJĘCIA STOSOWANE DO OPISU PROCESÓW CHEMICZNYCH

Stopień przemiany [4]

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



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

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

lub

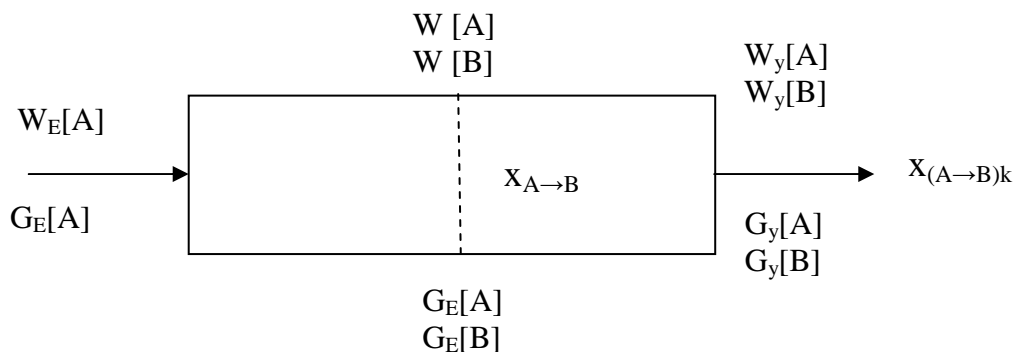
$$x_{A \rightarrow B} = \frac{m_0[A] - m[A]}{m_0[A]}$$

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

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

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

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



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

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

wewnątrz reaktora,

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

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

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

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

Końcowy stopień przemiany wyraża się jako

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

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

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

Szybkość reakcji [4]

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

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

Gdy proces biegnie w układzie przepływowym i znajduje się on w stanie stacjonarnym (wszystkie parametry są niezmiennie w czasie). Jeżeli w układzie zachodzi reakcja, to ubytek substratów jest uzupełniany przez strumień E (substratów) wchodzący do

reaktora, a wytworzone produkty i nieprzereagowane substraty są odprowadzane w strumieniu Y wychodzącym z reaktora. W takim wypadku ilość substratów w reaktorze nie zmienia się w czasie, czyli $dn[A]/dt = 0$. Wynika z tego, że dla układu przepływowego o zupełnym wymieszaniu reagentów w warunkach stanu stacjonarnego średnią szybkość reakcji można obliczyć następującym wzorem

$$r = \frac{W_E[A] - W_y[A]}{v_r}$$

APARATURA

Schemat aparatury i układu elektrycznego do prowadzenia badań rozkładu podtlenku w łukowym wyładowaniu ślizgowym przedstawiono na rysunkach 1 i 2. Głównym elementem aparatury jest reaktor z dwoma elektrodami w kształcie noży wykonanych ze stali kwasoodpornej podłączonych do źródła prądu przemiennego o częstotliwości 50Hz (rys. 1). Objętości reaktora wynosi ok. $0,4 \text{ dm}^3$ a średnica wewnętrzna 40mm. Wyładowanie ślizgowe (GlidArc) generowane było między parą elektrod ustawionych w jednej płaszczyźnie.

Rozkład podtlenku azotu prowadzi się pod ciśnieniem atmosferycznym w mieszaninie z powietrzem. Gazy reakcyjne zawierające podtlenek i powietrze kieruje się kwarcową dyszą do reaktora (rys.1). Do reaktora doprowadzane jest napięcie z transformatora wysokiego napięcia. Energię dostarczaną do reaktora reguluje się za pomocą autotransformatora. Moc czynną wyładowania wyznacza się mierząc czas obrotu tarczy licznika energii. Moc pozorną oblicza się jako iloczyn napięcia i natężenia prądu w pierwotnym uzwojeniu transformatora wysokiego napięcia.

Zawartość podtlenku azotu w gazach doprowadzanych do reaktora i w gazach po reakcji oznacza się metodą chromatograficzną. Na podstawie tych oznaczeń oblicza się całkowity stopień przemiany N_2O (do NO i N_2).

SZCZEGÓŁOWY CEL ĆWICZENIA

Badania prowadzone w ramach ćwiczenia są elementem prac badawczych prowadzonych w Zakładzie Technologii Nieorganicznej i Ceramiki nad opracowaniem technologii rozkładu podtlenku azotu w ślizgowym wyładowaniu łukowym. Celem ćwiczenia jest wyznaczenie całkowitego stopnia przemiany podtlenku azotu (do NO i azotu) i wyznaczenie szybkości reakcji w ślizgowym wyładowaniu łukowym.

SPOSÓB WYKONANIA ĆWICZENIA

1. Ustalić przepływ powietrza i podtlenku azotu (przepływ gazu 200Nl/h o zawartości podtlenku azotu 5% obj.).
2. Po ustabilizowaniu przepływów pobrać gaz do analizy zawartości podtlenku azotu w gazach przed reakcją.
3. Po ustawieniu przepływu gazu i początkowego stężenia podtlenku azotu włączyć zasilanie elektryczne układu. Nie wolno włączać zasilania gdy nie płynie gaz przez reaktor
4. Po około 10 min. pobrać gazy po reakcji do analizy chromatograficznej.
5. Po wykonaniu analizy składu gazów zmienić wartość mocy doprowadzonej do układu i ponownie wykonać pomiar stężenia podtlenku azotu.
6. Pomiar należy prowadzić przy różnych natężeniach prądu.

UWAGA!!! NIE NALEŻY PRZEKRACZAĆ NATĘŻENIA PRĄDU 18A

7. Po wykonaniu analiz wyłączyć układ zasilania elektrycznego a następnie przepływy gazów.

SPOSÓB OPRACOWANIA I ANALIZA WYNIKÓW

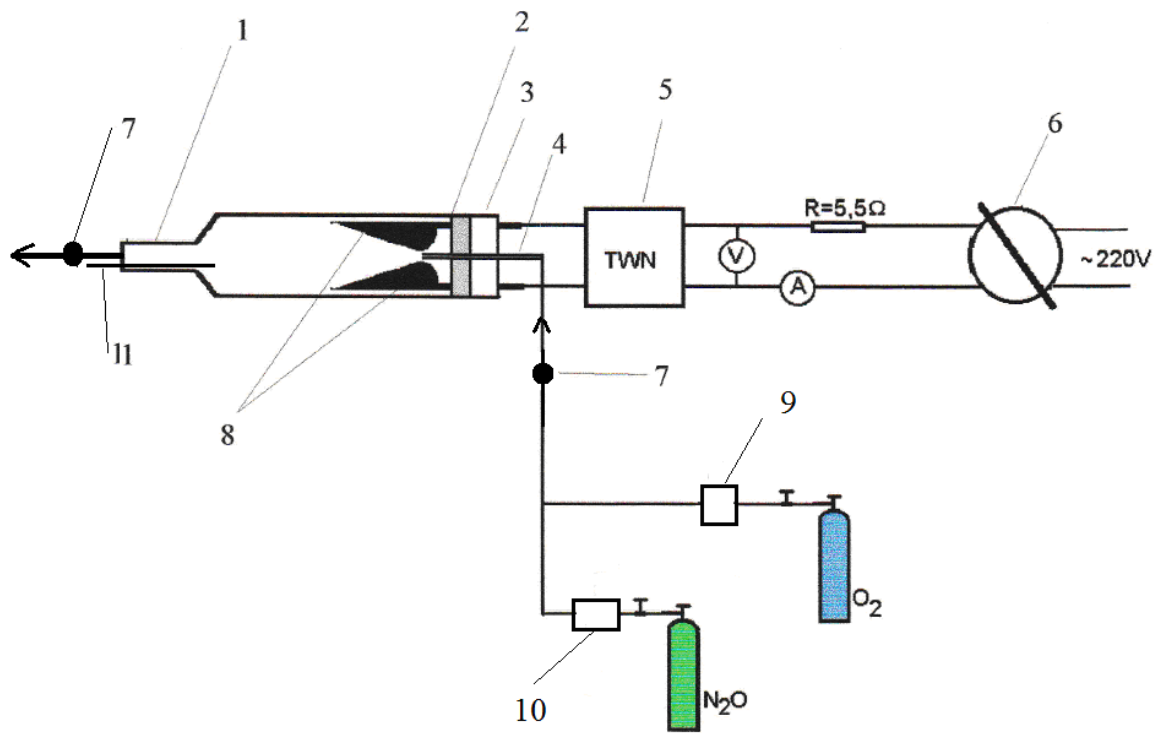
1. Na podstawie uzyskanych wyników analizy chromatograficznej obliczyć całkowity stopień przemiany podtlenku azotu.
2. Wykonać wykres zależności stopnia przemiany podtlenku azotu od mocy czynnej wyładowania (wyrażonej w W).
3. Wyznaczyć średnią szybkość reakcji rozkładu podtlenku azotu od mocy czynnej wyładowania.
4. Wykonać wykres zależności mocy czynnej wyrażonej w W od mocy pozornej (w VA).

OMÓWIENIE ZASAD BHP I PRECIWPOŻAROWYCH

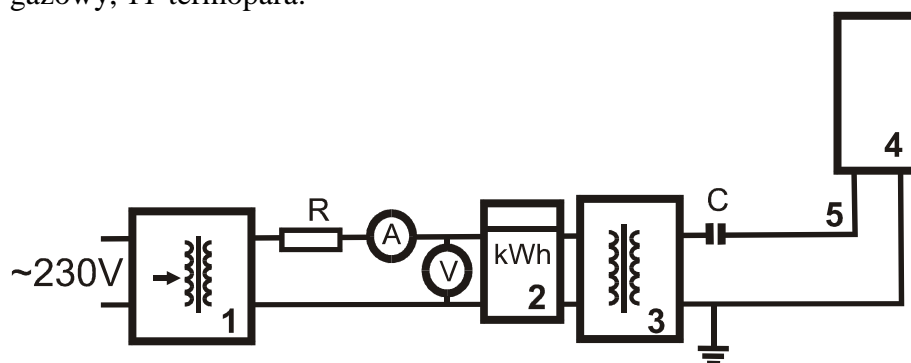
1. Wszystkie czynności związane z montażem aparatury należy prowadzić po wyłączeniu napięcia zasilającego i przepływu gazu (podtlenku azotu i powietrza).
2. Szczególną ostrożność zachować pobierając gazy do analizy zawartości podtlenku azotu.
3. Wszelkie usterki pracy reaktora i układu elektrycznego zgłosić prowadzącemu.
4. Badania, ze względu na powstawanie toksycznego NO należy prowadzić pod sprawnym wyciągiem.
5. W razie niebezpieczeństwa natychmiast wyłączyć zasilanie układu elektrycznego.

LITERATURA

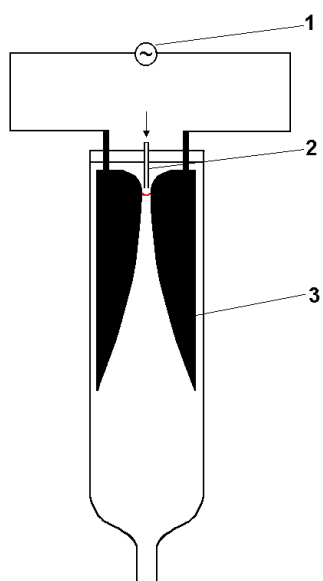
- [1] W. H. Lipkea, D. Milks, R. A. Matula, *Combust. Sci. Technol.* 6, 1973, str. 257.
- [2] R. A. Reimer, C. S. Slaten, M. Seapan, T. A. Koch, P. E. Tominson: *Proceedings of the 6th International Workshop on Nitrous Oxide Emissions*, Turku, 1995, str. 515.
- [3] A. Fridman, B. Potapkin, M. Strelkowa, A. Czernichowski, A. Charamel, A. Gorius: *Proceedings of the 12th International Symposium on Plasma Chemistry*, Minesota 1995 str. 683.
- [4] K. Schmidt-Szałowski, J. Sentek, J. Raabe, E. Bobryk *Podstawy technologii chemicznej*, OWPW, Warszawa 2004



Rysunek 1. Schemat aparatury do badania przemian podtlenu azotu. 1 – króciec do poboru próbki gazu, 2 – nakładka steatytowa, 3 – teflonowy izolator, 4 - dysza doprowadzająca gazy reaktor plazmowy, 5 - transformator wysokiego napięcia, 6 – autotransformator, 7 - króciec do poboru gazu 8 – elektrody ze stali kwasoodpornej, 9 – rotametr, 10 – przepływomierz gazowy, 11-termopara.



Rysunek 2. Schemat elektrycznego układu zasilającego. 1 - autotransformator, 2 - licznik energii elektrycznej, 3 - transport wysokiego napięcia, 4 – reaktor, 5 – przewody wysokiego napięcia.



Rysunek 3. Schemat reaktora do prowadzenia badań przemian N_2O w ślizgowym wyładowaniu łukowym. 1- źródło prądu, 2 - dysza doprowadzająca gaz, 3 – elektrody