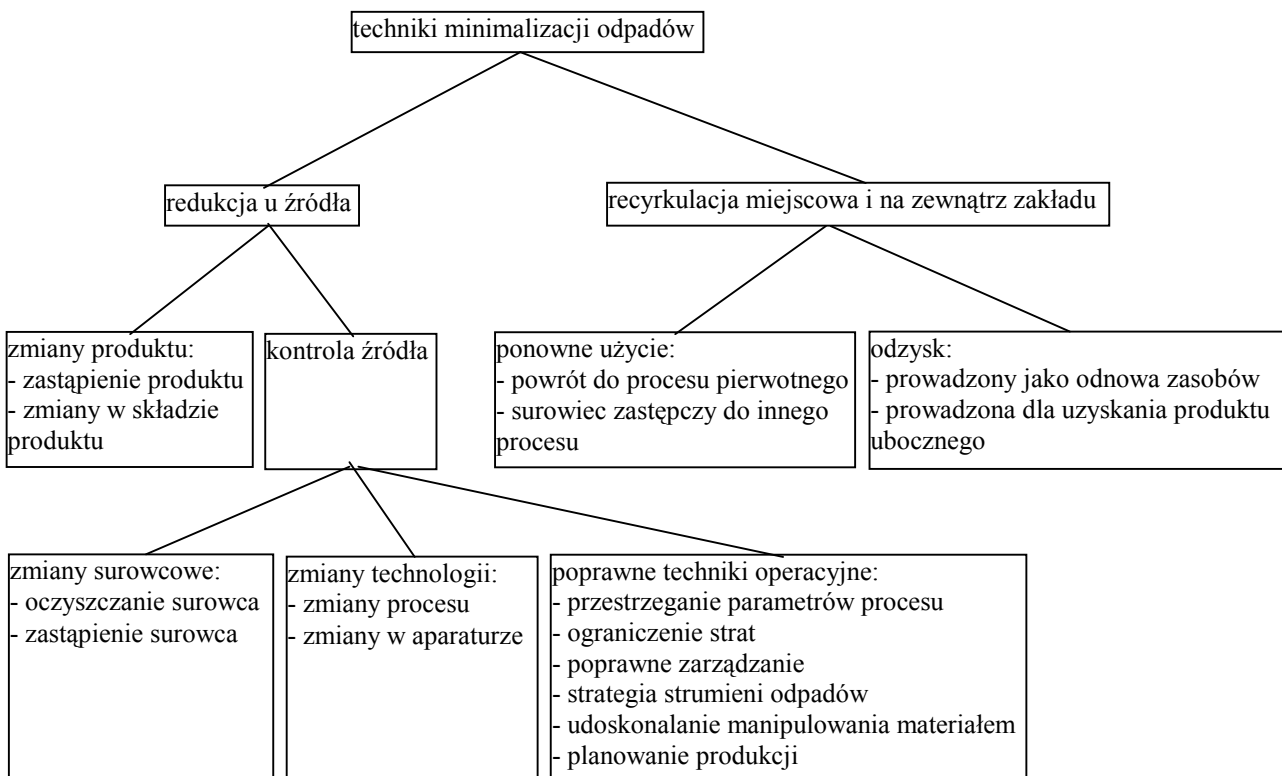
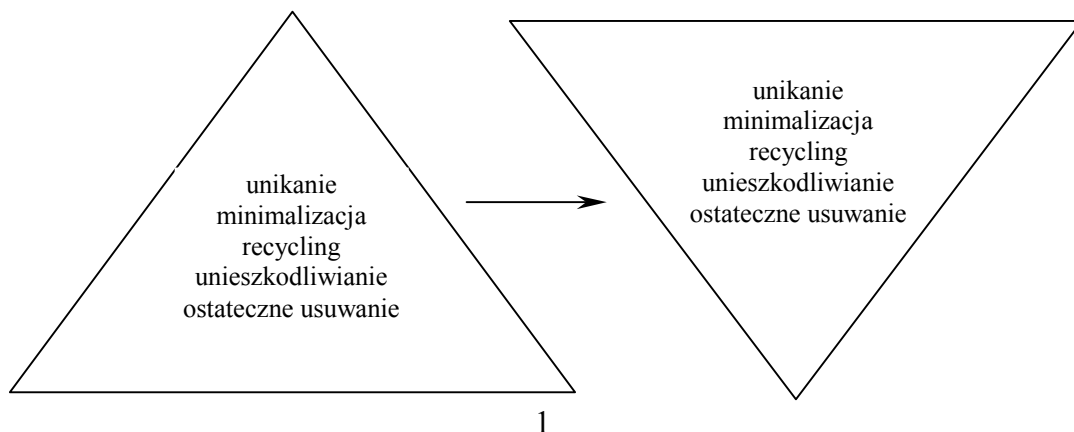


Do działań przyczyniających się do minimalizacji odpadów możemy zaliczyć:

- wprowadzanie nowych technologii
- mniejsze zużycie surowców, rezygnacja z niektórych surowców, używanie surowców o wyższej jakości
- kierowanie produktu do ponownego przerobu
- odzyskiwanie surowców do ponownego wykorzystania
- konwersja termiczna
- odzyskanie surowca do syntezy
- spalanie surowca połączone z odzyskiem energii cieplnej
- składowanie



Hierarchia działań dla minimalizacji odpadów.



Kwas siarkowy.

Mieszanka SO_3 i H_2O w stosunku 1:1 to monohydrat. Jeżeli stosunek ten jest mniejszy od jedności to mówimy o roztworze kwasu siarkowego. Prężność wody nad kwasem siarkowym jest bardzo mała. Kwas siarkowy wykorzystuje się do produkcji:

- nawozów
- kwasu fosforowego
- siarczanu amonu
- trawienia żelaza i innych metali
- rafinacji
- materiałów wybuchowych
- do sulfonowania i nitrowania
- w akumulatorach
- w garbarstwie i farbiarstwie

Na świecie produkuje się 100 milionów ton kwasu siarkowego rocznie.

Metody produkcji kwasu siarkowego.

Po raz pierwszy na skalę przemysłową kwas siarkowy zaczęto produkować przez prażenie mieszaniny: saletry i siarki (Anglia, 1740 r.). W tym wieku produkowano również kwas po przez rozkład Fe_2SO_4 .

Na początku XIX wieku wynaleziono metodę nitrozową. Polega ona na wykorzystaniu tlenu azotu do utleniania SO_2 do SO_3 . Początkowo stosowano metodę komorową później wieżową.

W XIX wieku odkryto metodę kontaktową utleniania SO_2 do SO_3 . Najpierw stosowano platynę (jest najlepsza, lecz droga i wrażliwa na zatrucia). Od lat 30 XX wieku stosuje się katalizator wanadowy (V_2O_5 na żelu krzemionkowym).

Dąży się do zwiększenia mocy przerobowej ciągów produkcyjnych. W 1930 roku budowano ciągi produkcyjne o mocy przerobowej 50 ton kwasu na dobę. W 1958 roku już 500 ton. Obecnie 2000 ton. Zwiększenie ciągu produkcyjnego z 600 do 800 ton powoduje obniżenie kosztów produkcji o 30 %. Rozbudowanie istniejącego ciągu jest tańsze od wybudowania nowego. Taniej wychodzi również dobudowanie ciągu produkcyjnego w zakładzie niż wybudowanie nowego zakładu. Jednak powiększanie masy przerobowej wiąże się z trudnościami związanymi z dużymi wymiarami aparatury.

Polska produkuje 3 miliony ton kwasu siarkowego rocznie. W Polsce zaprojektowano pierwszy zakład produkujący ponad 1 milion ton kwasu na rok.

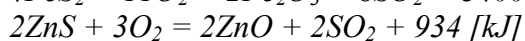
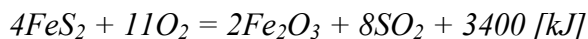
Surowce do produkcji kwasu siarkowego.

Obecnie mamy nadprodukcję kwasu w świecie, potrafimy go odzyskiwać, stał się również produktem ubocznym w wielu procesach. Dawniej ilość produkowanego kwasu była wyznacznikiem rozwoju danego kraju.

Najważniejszym produktem ubocznym jest energia. Pochodzi ona ze spalania siarki, utleniania SO_2 oraz rozpuszczania SO_3 w wodzie.

Najprostsza jest produkcja z siarki.

Produkcja kwasu siarkowego z siarczków.



Produkcja z tych minerałów jest połączona z metalurgią.

(rys. piece do prażenia pirytów)

Produkcja kwasu siarkowego z anhydrytu.



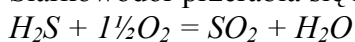
W tej metodzie produkcja jest powiązana z produkcją cementu.

(rys. piece do cementu)

Wszystkie wymienione procesy prowadzi się w temperaturze ponad 900⁰C.

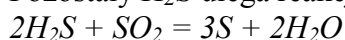
Produkcja kwasu siarkowego z H₂S.

Siarkowódz przerabia się na siarkę w instalacji Clausa.



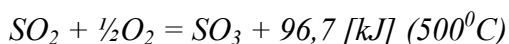
Katalizatorem tej reakcji jest aktywowany boksyt. Do SO₂ spala się tylko 70% siarkowodoru.

Pozostały H₂S ulega reakcji:



Siarkowódz może pochodzić z odsiarczania gazu ziemnego.

Utlenianie SO₂ do SO₃.



W zakresie temperatur 400-700⁰C entalpię reakcji można opisać wzorem:

$$\Delta H = 101419 - 9,26 \cdot T$$

$$[H] = [J/mol]$$

$$[T] = [K]$$

Stan równowagi można opisać wzorem:

$$K_p = \frac{P_{SO_3}}{P_{SO_2} \cdot \sqrt{P_{O_2}}}$$

$$\log K_p = \frac{4905}{T} - 4,6455 \quad (390-700^0C)$$

<i>T</i>	400	500	600
<i>K_p</i>	442,9	49,78	9,375

$$\alpha_r = \left(\frac{p_{\text{SO}_3}}{p_{\text{SO}_3} + p_{\text{SO}_2}} \right)_{\text{równowag.}}$$

$$\alpha_r = \frac{K_p}{K_p + \frac{1}{\sqrt{p_{\text{O}_2}}}}$$

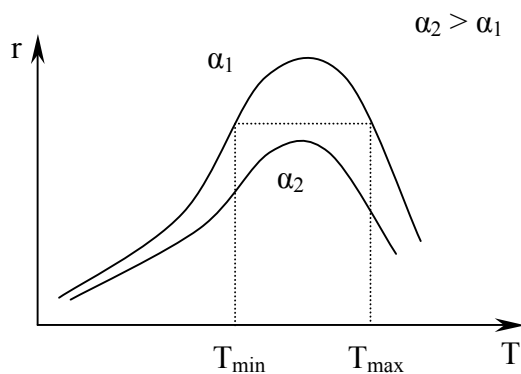
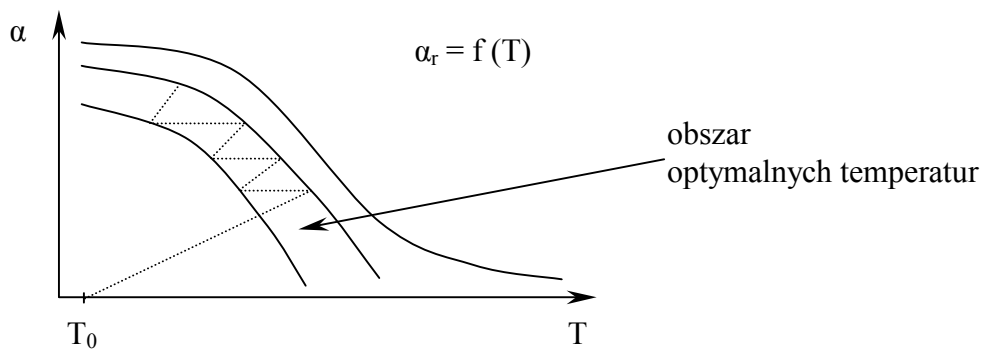
$$\alpha_r = \frac{K_p}{K_p + \sqrt{\frac{100 - 0,5 \cdot a \cdot \alpha_r}{p \cdot (b - 0,5 \cdot a \cdot \alpha_r)}}}$$

a - % zawartości SO₂

b - % zawartości O₂

Aparaty do kontaktowej konwersji SO₂ do SO₃.

Jest to reakcja egzotermiczna odwracalna.



T_0 - minimalna temperatura zapłonu katalizatora (katalizator wanadowy ma temperaturę zapłonu około 400°C)

Stopień przemiany (α) jest tym większy im mniejsza jest zawartość SO_2 . Reakcję trzeba przerwać przed osiągnięciem przez układ stanu równowagi.

Krzywa operacyjna w praktyce kończy się przed krzywą równowagi.

Na pierwszej półce układ osiąga stan równowagi, chłodzimy więc reagenty i wprowadzamy na następną półkę. Z półki na półkę zmienia się współczynnik (b).

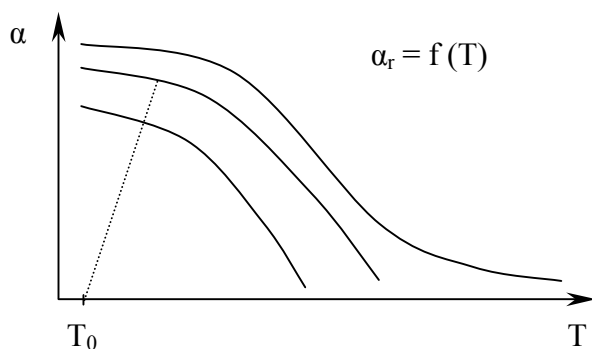
Rozpoczynając proces należy wejść jak najszybciej w obszar optymalnych temperatur.

Wzór pozwalający obliczyć optymalną temperaturę:

$$T_{\text{opt}} = \frac{4905}{\log \frac{\alpha}{(1-\alpha) \cdot \sqrt{\frac{c_{\text{O}_2} - 0,5 \cdot c_{\text{SO}_4} \cdot \alpha}{100 - 0,5 \cdot c_{\text{O}_2} \cdot \alpha} + 4,937}}}$$

Wzór dotyczy katalizatora 5% V_2O_5 na silikażelu.

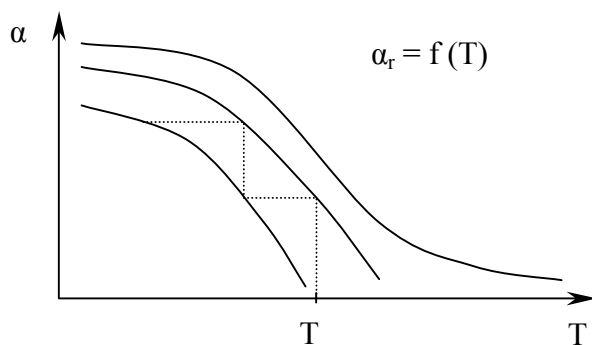
Wykres dla drugiego stopnia konwersji przebiega inaczej ponieważ mamy bardzo mało SO_2 :



Linia jest stroma ze względu na (b) (mało SO_2).

Pierwszy stopień zawiera 4 półki, potem następuje absorpcja SO_3 i gazy są zawracane na piątą półkę, następnie są kierowane do drugiej kolumny absorpcji.

5 półek pozwala uzyskać 98% stopień przemiany SO_2 w SO_3 .



Taki przebieg można uzyskać w reaktorze z idealnym wymieszaniem (stopień przemiany rośnie przy stałej temperaturze). Gdy, w tym przypadku zaczynamy od temperatury T_0 to nie wykorzystujemy półki. W poprzednim przypadku nie można rozpoczynać procesu od wyższej temperatury ponieważ szybko wyjdziemy z zakresu możliwych stosowanych temperatur.

Absorpcja SO_2 .

Do procesu tego wykorzystujemy kolumnę z wypełnieniem. Nie można absorbować SO_3 w wodzie ponieważ tworzy się mgła, razem z którą SO_3 opuszcza kolumnę. Złoże kolumny jest więc zraszane stężonym kwasem siarkowym. (98,3%). Stężony kwas siarkowy posiada minimalną prężność SO_2 . H_2SO_4 znajduje się w obiegu, można go lekko rozcieńczać.

W zakładach produkujących oleum mamy dwie wieże: 1) do oleum i 2) do kwasu. W pierwszej kolumnie złoże jest zraszane przez oleum. Otrzymane zatężone oleum rozcieńcza się kwasem siarkowym.

W absorpcji można uzyskać 99,5% stopień przemiany. Gazy wylotowe mają 0,5% SO_2 i SO_3 .

Sprawność absorpcji wynosi 99,99%. Stosując dwustopniową absorpcję nie mamy problemu mgły SO_3 .

Topienie i filtracja siarki.

(rys. instalacja do spalania siarki i wytwarzania H_2SO_4 metodą kontaktową).

Gas musi być odwadniany ponieważ para wodna niekorzystnie wpływa na katalizator.

Tendencje.

- coraz więcej SO_2 w gazie wlotowym
- podwyższanie ciśnienia pozwala na zmniejszenie aparatury
- przy dalszej koncentracji, do utleniania może być opłacalne wykorzystanie O_2 zamiast powietrza (gdy używamy tlenu gazy można utrzymywać w obiegu)

Technologia związków azotowych.

Główna ilość produkowanego azotu powstaje pod postacią amoniaku. Azot do produkcji amoniaku pochodzi z powietrza, wodór pochodzi z konwersji. Zużycie energii na wyprodukowanie 1 tony NH_3 zależy od pochodzenia wodoru:

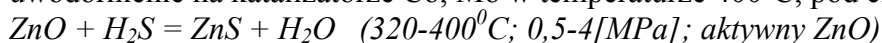
- elektroliza wody: 115[GJ]
- bezciśnieniowe zgazowanie węgla: 60[GJ]
- zgazowanie węgla pod ciśnieniem 2,5[MPa]: 50[GJ]

- częściowe utlenienie ciężkiego oleju opałowego: 40[GJ]
- reforming nafty z parą wodną: 35[GJ]
- reforming gazu ziemnego z parą wodną: 33[GJ]

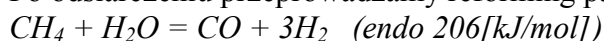
Główną metodą otrzymywania wodoru jest konwersja gazu ziemnego z parą wodną.

Gaz do syntezy.

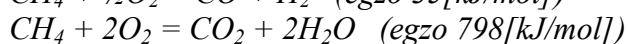
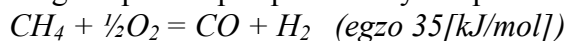
Gaz ziemny poddaje się najpierw odsiarczaniu. Związki siarki przerabia się na siarkowodór przez uwodornienie na katalizatorze Co, Mo w temperaturze 400⁰C, pod ciśnieniem 2,5[MPa].



Po odsiarczeniu przeprowadzamy reforming parowy gazu.



Często przeprowadzamy reforming dwustopniowy. Pierwszy etap jest taki sam jak poprzednio, drugi stopień to półspalanie czyli dopalanie metanu:



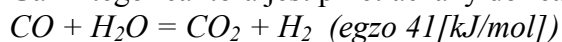
Gazy pochodzące z (II) stopnia reformingu wykorzystuje się do ogrzewania reaktora do (I) stopnia procesu.

(I) stopień: 850⁰C]; 3[MPa]; kat. Ni.

(II) stopień: ponad 1000⁰C]; 3[MPa]; kat. Ni.

(rys. reaktor do reformingu I st.)

Gaz z tego reaktora jest przetłaczany do reaktora rurowego:



Jeżeli chcemy otrzymać gaz do syntezy amoniaku półspalanie prowadzimy w powietrzu (razem z powietrzem zostaje wprowadzony azot), jeżeli gaz chcemy stosować do syntezy związków organicznych to półspalanie prowadzimy w czystym tlenie, a w powyższej reakcji produkujemy tyle wodoru ile potrzeba do syntezy. Czysty tlen stosujemy również gdy przerabiamy gaz ziemny na wodor.

Jak przerobić maksymalną ilość CO w procesie otrzymywania H₂.

Najpierw prowadzimy konwersję wysokotemperaturową: 360-450⁰C]; kat. Fe-Cr ewentualnie aktywowany miedzią. Następnie przeprowadzamy proces niskotemperaturowy: ok. 260⁰C] (temperatura jest niższa ze względu na lepszą równowagę); kat. Cu-Zn.

(rys. konwerter kontaktowy z wtryskiem wody między warstwami katalizatora)

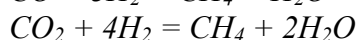
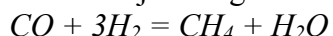
Po tej konwersji otrzymujemy gaz o zawartości 0,1[%] CO.

Usuwanie CO₂.

Metoda mokra polega na absorpcji gazu w cieczach np. w gorącym K₂CO₃, jest to absorpcja z reakcją chemiczną. Innym rodzajem absorbentów są absorbenty fizyczne (proces bez reakcji chemicznej) np. węgiel propylenu. Również proces absorpcji prowadzimy dwustopniowo: najpierw w węglanie propylenu potem w gorącym węglanie potasu. Nowym rodzajem drugiego etapu jest proces z użyciem sorbentów stałych np. sit molekularnych (ich regeneracja pochłania mniej energii). Jeżeli otrzymujemy gaz do syntezy związków organicznych to nie musimy tak dokładnie wymywać CO₂.

Otrzymywanie gazu do syntezy amoniaku.

Zawartość CO i CO₂ po konwersji wynosi 0,1[%]. Tlenek i dwutlenek węgla trzeba dokładnie usunąć ponieważ już ich niewielkie ilości zatrują katalizator. Dawniej gazy te usuwano w procesie mycia miedziowego (stosowano ciekłe absorbenty np. mrówczan miedzi (I). Ze względu na wysoką temperaturę i ciśnienie nie stosujemy już tej metody. Obecnie stosujemy proces metanizacji. Polega on na przekształcaniu tlenku i dwutlenku węgla w metan:



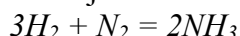
Proces prowadzimy w temperaturze 300-400[°C] na katalizatorze Ni lub Fe. Stosując tą metodę obniżamy zawartość CO i CO₂ poniżej 1[ppm].

Proces syntezy NH₃.

W procesie tym stosujemy wysokie ciśnienie do 100[MPa]. Stosujemy reaktory w układzie kaskadowym lub częściej tańszy obieg kołowy. Im lepszy katalizator tym można stosować niższe ciśnienie.

(rys. schemat obiegu, z wytwarzaniem pary w kotle zewnętrznym).

Reakcja:



jest reakcją egzotermiczną: 46,2[kJ/mol].

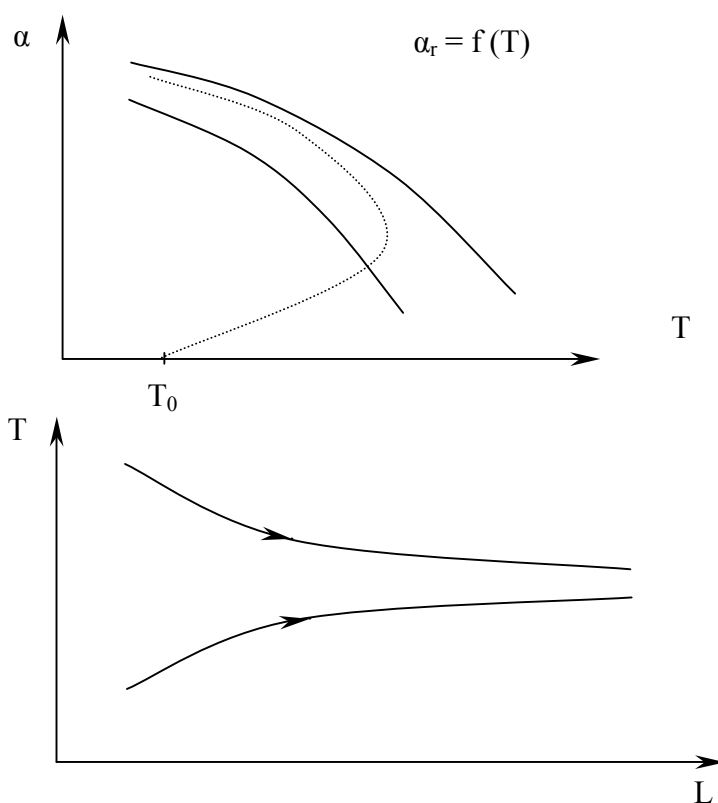
Jeżeli wzrasta obciążenie katalizatora to maleje ułamek NH₃ w gazie wylotowym, rośnie ilość wytworzonego amoniaku. Z otrzymanych gazów wylotowych należy wydzielić czysty amoniak. Gazy należy schłodzić do odpowiedniej temperatury.

Reaktory radialne.

(rys. schemat reaktora z promieniowym przepływem gazu przez katalizator)

(rys. konwerter systemu NEC)

Konstrukcja jest wykonana ze stali, musi ona być odporna na korozję wodorową. W stali znajduje się węgiel, który łączy się z wodorem w cząsteczki metanu. Metan rozsadza ścianki.



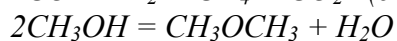
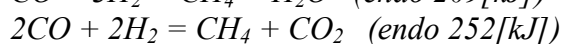
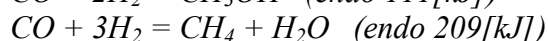
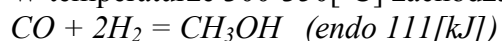
Obieg do syntezy amoniaku z zastosowaniem chłodzenia amoniakalnego.

W procesie tym stosujemy ciśnienie do około 10[MPa], dąży się do zmniejszenia ciśnienia. Ponieważ zawartość amoniaku wynosi 20[%], w celu poprawy wydajności procesu stosuje się zawracanie surowców, szeregowe połączenie kilku reaktorów bądź podwyższenie ciśnienia. Stosujemy temperaturę 480-520[°C], przez zastosowanie coraz lepszych katalizatorów dąży się do obniżenia temperatury.

Synteza metanolu.

Mieszanka wyjściowa do syntezy metanolu ma skład: $H_2 : (CO + \frac{1}{2}CO_2) = 1 : (1 + 2,2)$.

W temperaturze 300-350[°C] zachodzą następujące reakcje:



(rys. 6.10 instalacja do syntezy metanolu)

Stałą równowagi reakcji głównej opisuje równanie:

$$K = \frac{p_{\text{CH}_3\text{OH}}}{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2}^2}$$

$$\log K_p = 3970T^{-1} - 7,49 \log T + 0,00177T - 0,00731T^2 + 9,22$$

Proces syntezy metanolu przeprowadza się w następujących warunkach:

ciśnienie: 5-10[MPa]

temperatura: 230-280[°C]

katalizator: Cu-Zn lub Cu-Zn-Cr

Etanol można nazwać surowcem energochemicznym, stosuje się go jako dodatek do paliwa.

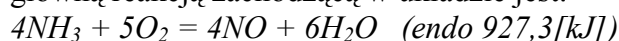
Technologia kwasu azotowego.

Kwas azotowy stosowano już w XV wieku do oddzielania srebra od złota. Do jego otrzymywania stosowano saletrę chilijską i kwas siarkowy. Również znana była metoda syntezy kwasu po przez tlenek azotu otrzymywany w łuku elektrycznym (Mościcki). Obecnie stosujemy utlenianie amoniaku do tlenku azotu.

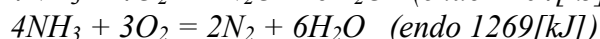
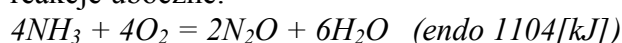
Utlenianie NH₃.

(rys. 7.9 aparat Franca-Caro)

główną reakcją zachodzącą w układzie jest:



reakcje uboczne:



Produkty ostatniej reakcji są termodynamicznie trwałe. Czasy tych reakcji są bardzo krótkie, są to reakcje praktycznie nieodwracalne: $K_1=10^{13}$, $K_2=10^{15}$, $K_3=10^{17}$. Katalizatorem tych reakcji jest platyna, zapewnia selektywne działanie oraz duże stężenie produktu pośredniego: NO. Powierzchnia katalizatora jest duża ale mniejsza niż katalizatorów porowatych.

(rys. 7.2 wpływ temperatury i czasu kontaktu na wydajność utleniania)

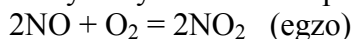
(rys. 7.3 wpływ stosunku substratów na wydajność utleniania)

Dla rysunku można przyjąć, że ciśnienie jest równe atmosferycznemu. Największą wydajność uzyskujemy przy czasie kontaktu 10^{-4} [s]. Stosunek tlenu do amoniaku (O_2 / NH_3) powinien być większy od 1 (w praktyce > 2). Niekiedy proces prowadzi się pod zwiększonym ciśnieniem, wtedy optymalna temperatura procesu jest niższa. Zbyt wysoka temperatura (powyżej 900[°C]) powoduje znaczne straty katalizatora w wyniku parowania. Straty są niższe jeżeli stosuje się stop platyny z rodem. Jednak i w tym przypadku po kilku latach katalizator musi być regenerowany.

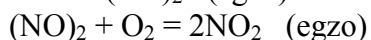
Amoniak tworzy z powietrzem wybuchowe mieszaniny. Dolna granica wybuchowości wynosi 14,5[%]. W celu zachowania bezpieczeństwa należy stosować mieszaniny o stężeniu poniżej 11[%].

Otrzymanie kwasu azotowego.

Otrzymany tlenek azotu poddaje się dalszemu utlenieniu:



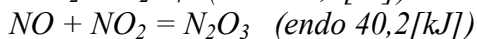
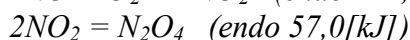
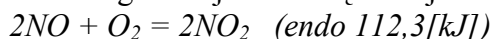
Jest to proces złożony:



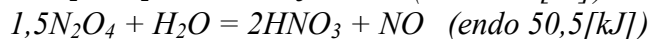
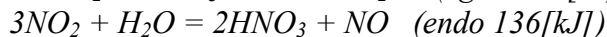
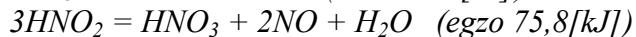
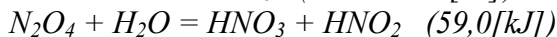
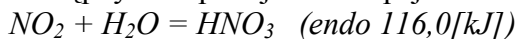
Szybkość reakcji sumarycznej jest wprost proporcjonalna do kwadratu ciśnienia, zależy również od stosunku ilości tlenu do tlenku azotu (O_2 / NO_2). Jest to bardzo powolna reakcja trzeciego rzędu.

$$\frac{d_{\text{CO}_2}}{dt} = k_1 \cdot c_{\text{NO}_2}^2 \cdot c_{\text{O}_2}$$

W fazie gazowej zachodzą reakcje:



Następnym etapem jest absorpcja w fazie wodnej, składają się na nią następujące reakcje:



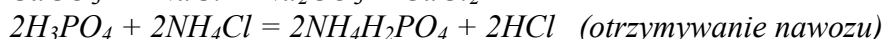
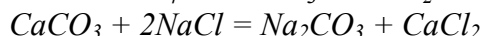
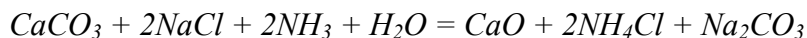
Jest to proces powolny, wymagający aparatury o dużej objętości.

Znaczne zmniejszenie aparatury można uzyskać w wyniku podwyższenia ciśnienia do 1-2[MPa].

(rys. 7.8 i 7.10)

Maksymalne stężenie kwasu jakie można uzyskać to 68%. Dalsze nasycanie roztworu gazem powoduje jedynie fizyczne rozpuszczanie NO_2 i N_2O_4 w kwasie. Roztwory o stężeniu ponad 20[%] są nietrwałe. Kwas azotowy ulega rozkładowi.

Soda.



CaCl_2 powstaje 8 razy więcej niż sody.

Istnieje metoda jednoczesnego otrzymywania: chloru, sody i saletry (metoda SCS).