

Na prawach rękopisu

**POLITECHNIKA WROCLAWSKA  
WYDZIAŁ MECHANICZNO-ENERGETYCZNY**

**USUWANIE ZANIECZYSZCZEŃ ZE SPALIN OZONEM  
– CHARAKTERYSTYKA PRODUKTÓW**

**DARIUSZ ŁUSZKIEWICZ**

PRACA DOKTORSKA

PROMOTOR

**dr hab. inż. Maria Jędrusik, prof. nadzw. PWr**

**WROCLAW 2017**

*Promotorowi Pani Profesor Marii Jędrusik składam gorące podziękowania za trud w prowadzeniu mojej pracy doktorskiej.*

*Dziękuję też Panu Profesorowi Włodzimierzowi Kordylewskiemu za zainspirowanie do podjęcia tematu pracy doktorskiej, zaangażowanie oraz cenne rady związane z realizacją badań.*

*Kolegom oraz narzeczonej przekazuję podziękowania za wsparcie, życzliwość i pomoc okazaną w czasie przygotowania rozprawy doktorskiej.*

*Autor*

## SPIS TREŚCI:

<b>SPIS OZNACZEŃ</b> .....	<b>3</b>
<b>1. WSTĘP</b> .....	<b>5</b>
<b>2. METODY JEDNOCZESNEGO USUWANIA NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub> I HG<sup>0</sup> ZE SPALIN</b> .....	<b>10</b>
2.1. METODY SUCHE .....	10
2.1.1. Metoda Bergbau- Forschung (B-F).....	10
2.1.2. Metoda SNOX <sup>TM</sup> .....	11
2.1.3. Metoda SNRB <sup>TM</sup> i Gore® DeNO <sub>x</sub> filter system.....	12
2.1.4. Metoda TOXECON <sup>TM</sup> .....	13
2.1.5. Podsumowanie .....	13
2.2. METODY MOKRE .....	14
2.2.1. Metoda Walthera.....	15
2.2.2. Metoda Airborne <sup>TM</sup> .....	15
2.2.3. Metoda SkyMine®.....	15
2.2.4. Podsumowanie .....	16
2.3. METODY WYKORZYSTUJĄCE NISKOTEMPERATUROWĄ PLAZMĘ.....	17
2.3.1. Metody wykorzystujące strumień wysokoenergetycznych elektronów (metoda radiacyjna) .....	18
2.3.2. Metody wykorzystujące wyładowanie koronowe.....	18
2.3.3. Metody wykorzystujące wyładowanie z barierą dielektryczną (DBD) .....	19
2.3.4. Podsumowanie metod wykorzystujących plazmę niskotemperaturową.....	20
2.4. METODY OKSYDACYJNE .....	20
2.4.1. Metody wykorzystujące ciekłe utleniacze.....	21
2.4.2. Metoda Eco Power Solutions system.....	22
2.4.3. Metoda Lextran .....	23
2.4.4. Metoda LoTOx <sup>TM</sup> .....	23
2.4.5. Podsumowanie .....	24
<b>3. PRZEGLĄD LITERATURY NA TEMAT OZONOWANIA SPALIN</b> .....	<b>25</b>
<b>4. CEL I TEZY PRACY DOKTORSKIEJ</b> .....	<b>27</b>
<b>5. OPIS METODYKI BADAŃ</b> .....	<b>28</b>
5.1. BADANIA W SKALI LABORATORYJNEJ .....	28
5.1.1. Opis stanowiska w skali laboratoryjnej .....	29
5.1.2. Oznaczanie stężenia jonów w próbce cieczy z absorbera .....	31
5.1.2.1. Oznaczanie stężenia siarczynów w roztworze metodą jodometryczną .....	31
5.1.2.2. Oznaczanie stężenia siarczanów w roztworze metodą spektrofotometrii ze wzbudzeniem plazmowym (ICP-OES) .....	32
5.1.2.3. Oznaczanie stężenia azotanów i azotynów w roztworze metodą spektrofotometrii absorpcyjnej w zakresie UV .....	33
5.1.2.4. Oznaczanie stężenia węgla i wodorowęglanu sodu w roztworze metodą miareczkowania konduktometrycznego .....	34
5.2. BADANIA W SKALI PILOTAŻOWEJ .....	36
5.2.1. Opis stanowiska do badań w skali pilotażowej .....	36
5.3. METODYKA PRZEPROWADZONYCH OBLICZEŃ .....	38
5.3.1. Stosunek molowy X.....	38
5.3.2. Skuteczność usuwania tlenków azotu (NO <sub>x</sub> ).....	39
5.3.3. Skuteczność usuwania dwutlenku siarki (SO <sub>2</sub> ).....	39
5.3.4. Skuteczność usuwania tlenku węgla (CO).....	40
5.3.5. Wyznaczanie liczby moli związków w absorberze na podstawie wyników oznaczeń stężenia jonów .....	40
5.3.6. Bilansowanie molowe związków azotu (N) lub siarki (S) w absorberze.....	40
5.3.7. Stopień konwersji jonów siarczynowych do siarczanowych.....	41
5.3.8. Udział związków azotu zatrzymanych w reaktorze utleniającym .....	42
<b>6. WPLYW OZONOWANIA NA SKŁAD PRODUKTÓW POWSTAŁYCH W WYNIKU USUWANIA NO Z GAZU NOŚNEGO</b> .....	<b>43</b>
<b>7. WPLYW OZONOWANIA NA SKŁAD PRODUKTÓW POWSTAŁYCH W WYNIKU USUWANIA SO<sub>2</sub> Z GAZU NOŚNEGO</b> .....	<b>47</b>

<b>8. WPLYW OZONOWANIA NA EFEKTYWNOŚĆ I PRODUKTY RÓWNOCZESNEGO USUWANIA TLENKÓW AZOTU I DWUTLENKU SIARKI Z GAZU NOŚNEGO .....</b>	<b>51</b>
8.1. WPLYW PROCESU OZONOWANIA NA PRODUKTY USUWANIA <i>NO</i> I <i>SO<sub>2</sub></i> Z GAZU NOŚNEGO .....	51
8.2. WPLYW ZAWARTOŚCI TLENU W GAZIE NOŚNYM NA STOPIEŃ KONWERSJI JONÓW SIARCZYNOWYCH DO SIARCZANOWYCH.....	54
8.3. WPLYW OBECNOŚCI <i>NO<sub>2</sub></i> W GAZIE NOŚNYM NA STOPIEŃ KONWERSJI JONÓW SIARCZYNOWYCH DO SIARCZANOWYCH .....	56
8.4. BADANIA WPLYWU OBECNOŚCI JONÓW SIARCZYNOWYCH W ROZTWORZE NA SKUTECZNOŚĆ I PRODUKTY WYCHWYTU TLENKÓW AZOTU .....	57
8.5. PODSUMOWANIE BADAŃ NAD JEDNOCZESNYM USUWANIEM <i>NO</i> I <i>SO<sub>2</sub></i> Z GAZU NOŚNEGO.....	60
<b>9. WPLYW UDZIAŁU WILGOCI W GAZIE NOŚNYM NA SKŁAD PRODUKTÓW I SKUTECZNOŚĆ USUWANIA <i>NO<sub>x</sub></i> Z GAZU NOŚNEGO .....</b>	<b>61</b>
<b>10. WPLYW UDZIAŁU <i>CO<sub>2</sub></i> W GAZIE NOŚNYM NA SKŁAD PRODUKTÓW I SKUTECZNOŚĆ USUWANIA <i>NO<sub>x</sub></i> Z GAZU NOŚNEGO .....</b>	<b>64</b>
<b>11. WPLYW UDZIAŁU <i>CO</i> W GAZIE NOŚNYM NA SKUTECZNOŚĆ I SKŁAD PRODUKTÓW USUWANIA <i>NO<sub>x</sub></i> Z GAZU NOŚNEGO .....</b>	<b>70</b>
<b>12. PODSUMOWANIE BADAŃ PODSTAWOWYCH.....</b>	<b>72</b>
<b>13. DOBÓR OPTYMALNYCH WARUNKÓW OZONOWANIA SPALIN ZE WZGLĘDU NA SKŁADU PRODUKTÓW ODAZOTOWANIA SPALIN .....</b>	<b>73</b>
13.1. BADANIA Z REAKTOREM UTLENIAJĄCYM.....	73
13.2. WPLYW OBECNOŚCI REAKTORA UTLENIAJĄCEGO NA SKUTECZNOŚĆ ORAZ PRODUKTY USUWANIA <i>NO</i> Z GAZU NOŚNEGO .....	75
13.3. WPLYW ZASTOSOWANIA WYPEŁNIENIA REAKTORA UTLENIAJĄCEGO NA PRODUKTY USUWANIA <i>NO</i> Z GAZU NOŚNEGO .....	80
13.4. WPLYW ZASTOSOWANIA REAKTORA UTLENIAJĄCEGO NA JEDNOCZESNE USUWANIE <i>NO</i> I <i>SO<sub>2</sub></i> Z GAZU NOŚNEGO .....	82
13.5. WPLYW ZASTOSOWANIA WYPEŁNIENIA REAKTORA UTLENIAJĄCEGO NA JEDNOCZESNE USUWANIE <i>NO</i> I <i>SO<sub>2</sub></i> Z GAZU NOŚNEGO .....	87
13.6. PODSUMOWANIE WYNIKÓW BADAŃ Z ZASTOSOWANIEM REAKTORA UTLENIAJĄCEGO.....	92
<b>14. BADANIA PROCESU OZONOWANIA W SKALI PILOTAŻOWEJ.....</b>	<b>95</b>
14.1. BADANIA BEZ REAKTORA UTLENIAJĄCEGO.....	95
14.2. BADANIA Z ZASTOSOWANIEM REAKTORA UTLENIAJĄCEGO .....	96
14.3. PODSUMOWANIE BADAŃ W SKALI PILOTAŻOWEJ .....	98
<b>15. ANALIZA WPLYWU OZONOWANIA NA INSTALACJE MOKREGO ODSIARCZANIA SPALIN.....</b>	<b>99</b>
<b>16. PODSUMOWANIE I WNIOSKI.....</b>	<b>101</b>
<b>17. LITERATURA .....</b>	<b>103</b>
<b>ZAŁĄCZNIK NR. 1. OPIS WYKORZYSTANEJ W BADANIACH APARATURY .....</b>	<b>110</b>

## SPIS OZNACZEŃ

### Litery łacińskie:

<i>BAT</i>	- best available techniques (najlepsza dostępna technika),
<i>BREF – LCP</i>	- wyciąg z dokumentów referencyjnych BAT,
<i>C</i>	- stężenie składników gazowych, ppm, %, g/m <sup>3</sup> ,
<i>c</i>	- stężenie jonów w cieczy, mmol/dm <sup>3</sup> , mg/dm <sup>3</sup> ,
<i>CO<sub>3</sub><sup>2-</sup></i>	- anion węglanowy,
<i>DBD</i>	- dielectric barrier discharge (wyładowanie z barierą dielektryczną),
<i>Hg<sup>T</sup>, Hg<sup>0</sup>, Hg<sup>2+</sup></i>	- rtęć całkowita, rtęć elementarna, rtęć utleniona,
<i>HCO<sub>3</sub><sup>-</sup></i>	- anion wodorowęglanowy,
<i>ICP – OES</i>	- inductively coupled plasma optical emission spectrometry (optyczna spektrometria emisyjna ze wzbudzeniem plazmowym),
<i>IED</i>	- industrial emission directive (dyrektywa o emisjach przemysłowych),
<i>IMOS</i>	- instalacja mokrego odsiarczania spalin,
<i>L/G</i>	- stosunek strumieni objętości cieczy i gazu, $\frac{dm^3}{m^3}$
<i>M</i>	- odnosi się do masy molowej, g/mol
<i>MW<sub>e</sub></i>	- odnosi się do mocy elektrycznej bloku,
<i>MW<sub>t</sub></i>	- odnosi się do mocy cieplnej bloku,
<i>N</i>	- odnosi się do związków zawierających azot znajdujących się w gazie i cieczy po sorpcyjnej to znaczy: <i>NO</i> , <i>NO<sub>2</sub></i> , <i>NaNO<sub>3</sub></i> , <i>NaNO<sub>2</sub></i> ,
<i>NO<sub>x</sub></i>	- suma tlenków <i>NO</i> i <i>NO<sub>2</sub></i> ,
<i>NO<sub>2</sub><sup>-</sup></i>	- anion azotynowy,
<i>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></i>	- anion azotanowy,
<i>O<sub>3</sub></i>	- ozon,
<i>OH*</i>	- wysokoenergetyczny rodnik OH,
<i>PM<sub>2,5</sub></i>	- pył o rozmiarach cząstek poniżej 2,5 μm,
<i>RU</i>	- odnosi się do reaktora utleniającego,
<i>S</i>	- odnosi się do związków zawierających siarkę znajdujących się w gazie i cieczy po sorpcyjnej to znaczy: <i>SO<sub>2</sub></i> , <i>Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub></i> , <i>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i> ,
<i>SCR</i>	- selective catalytic reduction (metoda katalitycznego odazotowania spalin),
<i>SNCR</i>	- selective non catalytic reduction (metoda nie katalitycznej redukcji),
<i>SO<sub>x</sub></i>	- suma tlenków <i>SO<sub>2</sub></i> i <i>SO<sub>3</sub></i> ,
<i>SO<sub>3</sub><sup>2-</sup></i>	- anion siarczynowy,
<i>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></i>	- anion siarczanowy,
<i>T</i>	- temperatura, °C
<i>V</i>	- odnosi się do objętości, dm <sup>3</sup> , m <sup>3</sup> ,
<i>Ḃ</i>	- odnosi się do strumienia objętości, dm <sup>3</sup> /h, m <sup>3</sup> /h,
<i>X</i>	- stosunek molowy, mol/mol
<i>Z</i>	- odnosi się do dowolnego związku chemicznego,

### Litery greckie:

<i>γ</i>	- niepewność oznaczenia, %,
<i>δ</i>	- udział związków azotu zatrzymanych w reaktorze utleniającym

$\eta$	- odnosi się do skuteczności, %,
$\tau$	- odnosi się do czasu pomiaru, h,
$\phi$	- odnosi się do średnicy, mm, m,

### Indeksy dolne:

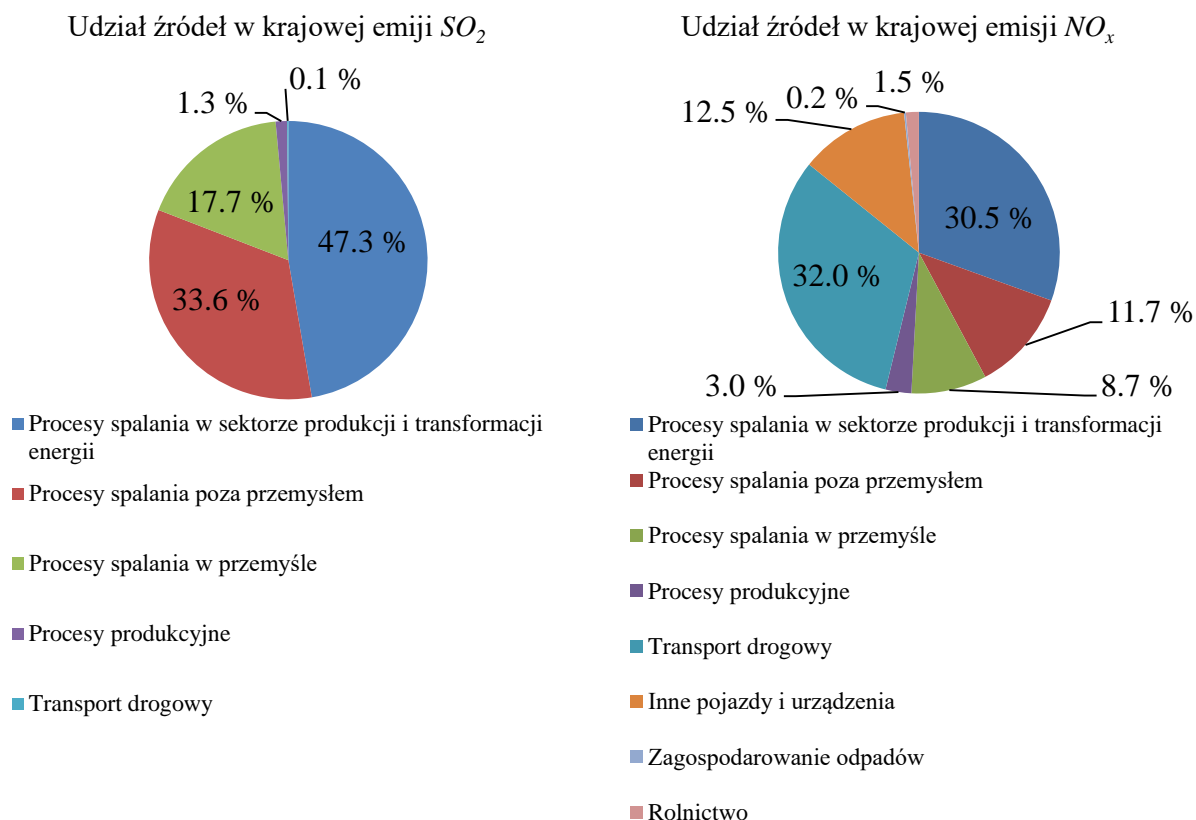
$A$	- odnosi się do wielkości związanych z absorberem,
$aq$	- odnosi się do związku rozpuszczonego w wodzie,
$CO$	- odnosi się do tlenku węgla,
$CO_3^{2-}$	- odnosi się do węglanów,
$g$	- odnosi się do gazu,
$HCl$	- odnosi się do kwasu siarkowego,
$HCO_3^-$	- odnosi się do wodorowęglanów,
$N$	- odnosi się do związków zawierających azot,
$NO$	- odnosi się do tlenku azotu,
$NO_x$	- odnosi się do sumy tlenków azotu,
$NO_2^-$	- odnosi się do azotynów,
$NO_3^-$	- odnosi się do azotanów,
$NO_{(2,3)}$	- odnosi się do sumy azotanów i azotynów,
$NO_2$	- odnosi się do dwutlenku azotu,
$O_2$	- odnosi się do tlenu,
$O_3$	- odnosi się do ozonu,
$R$	- odnosi się do wielkości związanych z reaktorem utleniającym,
$ref$	- warunki umowne odniesione do wartości 6% tlenu w spalinach,
$S$	- odnosi się do związków zawierających siarkę,
$SO_2$	- odnosi się do dwutlenku siarki,
$SO_3$	- odnosi się do siarczynu,
$SO_4$	- odnosi się do siarczanu,
$Z$	- odnosi się do dowolnego związku chemicznego,

### Indeksy górne:

$A$	- odnosi się do wielkości związanych z absorberem,
$g$	- odnosi się do gazu,
$int$	- odnosi się do parametrów na wlocie do instalacji,
$R$	- odnosi się do wielkości związanych z reaktorem utleniającym,
$out$	- odnosi się do parametrów na wylocie z instalacji,

## 1. WSTĘP

Najbardziej uciążliwymi gazowymi zanieczyszczeniami powietrza atmosferycznego są tlenki azotu  $NO_x$  ( $NO$  i  $NO_2$ ) i dwutlenek siarki. Tworzą się one w procesach spalania paliw stałych, ciekłych i gazowych. Roczna emisja  $NO_x$  i  $SO_2$  w Polsce wyniosła w 2013 roku, odpowiednio, 798 tys. i 847 tys. Mg (wg danych Krajowego Ośrodka Bilansowania i Zarządzania Emisjami [1]). Źródła emisji tych zanieczyszczeń do powietrza to przede wszystkim procesy spalania w energetyce, ciepłownictwie, przemyśle i transporcie (rys. 1.1).



Rys. 1.1. Udział źródeł w krajowej emisji  $NO_x$  i  $SO_2$  w roku 2013 [1]

Z wymienionych powodów emisje  $NO_x$ ,  $SO_2$  i pyłów będące wynikiem spalania paliw w urządzeniach energetycznych są prawnie regulowane we wszystkich rozwiniętych krajach. W Polsce, należącej do Unii Europejskiej (UE), od 2016 roku obowiązują limity emisji wymienionych zanieczyszczeń, zgodnie z dyrektywą IED (Industrial Emissions Directive) [2], która ma odpowiednik w polskim ustawodawstwie [3]. Dopuszczalne poziomy emisji zanieczyszczeń są zależne od mocy cieplnej dostarczonej w paliwie oraz od rodzaju paliwa. Ważnym kryterium wynikającym z zapisów dyrektywy IED jest wiek źródła zanieczyszczeń, jako źródła nowe definiuje się instalacje oddane do użytkowania po 7 stycznia 2014 roku. Jako źródła istniejące definiuje się instalacje oddane do użytkowania przed 7 stycznia 2014 [2].

Obowiązujące limity emisji zanieczyszczeń ze spalin dla elektrowni zasilanych węglem kamiennym przedstawiono w tabeli 1.1.

Tabela 1.1. Obowiązujące limity zanieczyszczeń zgodnie z dyrektywą IED dla elektrowni zasilanych węglem kamiennym [2]

Moc w Paliwie	Źródła istniejące			Źródła nowe		
	$NO_x$	$SO_2$	Pył	$NO_x$	$SO_2$	Pył
$MW_t$	$mg/m^3_{ref^*}$	$mg/m^3_{ref^*}$	$mg/m^3_{ref^*}$	$mg/m^3_{ref^*}$	$mg/m^3_{ref^*}$	$mg/m^3_{ref^*}$
50-100	300	400	30	300	400	20
100-300	200	250	25	200	200	20
>300	200	200	20	150-200	150-200	10

\* ref- odnosi się do warunków referencyjnych tzn. T= 273 K, P= 1013 hPa, X<0,005, zawartość tlenu w spalinach 6%

Dotrzymanie wartości zapisanych w dyrektywie IED zostało zrealizowane poprzez modernizację starszych źródeł spalania, polegającą na wyposażeniu bloków węglowych w instalacje odsiarczania (głównie metodą mokrą wapienną) oraz systemy odazotowania spalin. Integralną częścią dyrektywy IED są dokumenty BAT (Best Available Techniques) określające najlepsze dostępne techniki, które mogą zostać zastosowane do spełnienia wymogów dyrektywy [2]. Konsekwencją wprowadzenia dokumentów BAT jest dostosowywanie limitów emisji zanieczyszczeń objętych dyrektywą IED wraz z rozwojem technologii oczyszczania spalin. W ramach przeglądu BREF-LCP określono tzw. konkluzje BAT dla energetyki [4]. Finalny tekst konkluzji został opublikowany 17 sierpnia 2017 roku i od tej daty rozpoczął się 4 letni okres dostosowawczy. Nowością zapisaną w konkluzjach BAT jest wprowadzenie limitów emisji dla zanieczyszczeń takich jak: rtęć  $Hg$ , chlorowódz  $HCl$  oraz fluorowódz  $HF$ , które należy uwzględnić przy wydaniu pozwolenia zintegrowanego [4]. Konkluzje BAT określają zakres wartości standardu emisyjnego, który ma stanowić podstawę dla państwowego organu ochrony środowiska przy określaniu dopuszczalnych wartości stężenia zanieczyszczeń w spalinach. Przedziały wartości stężeń zanieczyszczeń w spalinach pochodzących ze spalania węgla, zawartych w konkluzjach BAT [4] przedstawiono w tabeli 1.2.

Tabela 1.2. Przedziały wartości dopuszczalnego stężenia  $NO_x$ ,  $SO_x$ , pyłu (wartości średnioroczne) oraz rtęci zgodnie z konkluzjami BAT dla elektrowni zasilanych węglem, () - wartości dla węgla brunatnego [4]

Moc w Paliwie	Źródła istniejące				Źródła nowe			
	$NO_x$	$SO_2$	Pył	$Hg$	$NO_x$	$SO_2$	Pył	$Hg$
$MW_t$	$mg/m^3_{ref^*}$	$mg/m^3_{ref^*}$	$mg/m^3_{ref^*}$	$\mu g/m^3_{ref^*}$	$mg/m^3_{ref^*}$	$mg/m^3_{ref^*}$	$mg/m^3_{ref^*}$	$\mu g/m^3_{ref^*}$
50-100	100÷270	150÷360	2÷18	<1÷9 (<1÷10)	100÷150	150÷200	2÷5	<1÷3 (<1÷5)
100-300	100÷180	95÷200	2÷14		50÷100	80÷150	2÷5	
>300 kocioł pyłowy	65÷150	10÷130	2÷10 2÷8	<1÷4 (<1÷7)	65÷85	10÷75	2÷5	<1÷2 (<1÷4)
>300	85÷150	20÷180	2÷10 2÷8		50÷85	20÷75		

\* ref- odnosi się do warunków referencyjnych tzn. T= 273 K, P= 1013 hPa, X<0,005, zawartość tlenu w spalinach 6%



Kolejną nowością zapisaną w konkluzjach BAT jest wprowadzenie wymogu ciągłego monitoringu rtęci dla źródeł o mocy cieplnej powyżej 300 MW<sub>t</sub> [4]. Limity emisji pozostałych zanieczyszczeń, które nie były objęte dyrektywą IED a zostały zawarte w konkluzjach BAT w tabeli 1.3.

Tabela 1.3. Limity emisji chlorowodoru oraz fluorowodoru zgodnie z konkluzjami BAT dla elektrowni zasilanych węglem [4]

Moc w Paliwie	Źródła istniejące		Źródła nowe	
	<i>HCl</i>	<i>HF</i>	<i>HCl</i>	<i>HF</i>
MW <sub>t</sub>	mg/m <sup>3</sup> <sub>ref*</sub>	mg/m <sup>3</sup> <sub>ref*</sub>	mg/m <sup>3</sup> <sub>ref*</sub>	mg/m <sup>3</sup> <sub>ref*</sub>
50-100	2 ÷ 10	<1 ÷ 6	1 ÷ 6	<1 ÷ 3
>100	1 ÷ 5	<1 ÷ 3	1 ÷ 3	<1 ÷ 2

\*ref- odnosi się do warunków referencyjnych tzn. T= 273 K, P= 1013 hPa, X<0,005, zawartość tlenu w spalinach 6%

Porównując obowiązujące limity zanieczyszczeń z konkluzjami BAT, można zauważyć znaczne ich zaostrzenie. Zagrożeniem wynikającym z wprowadzenia konkluzji BAT jest to, że obejmuje ona swoimi zapisami zanieczyszczenia, które nie są uwzględnione w dyrektywie IED (tab.1.3). Przedstawione limity emisji, np. rtęci, będą obowiązywały również dla źródeł istniejących, co oznacza, że stare bloki węglowe, które były objęte derogacjami, będą musiały przejść kosztowną modernizację.

W trakcie procesu legislacyjnego znajduje się dyrektywa obejmująca limitami emisji obiekty spalania o średniej mocy od 1 do 50 MW, które aktualnie nie są objęte zapisami dyrektywy IED oraz, co za tym idzie, nie są objęte zapisami wynikającymi z konkluzji BAT [5]. Przystosowanie polskiej energetyki do wymogów wynikających z wymienionych dyrektyw będzie wymagało podjęcia zdecydowanych działań. Rozwiązaniem tego problemu może być zastosowanie metod, które umożliwią usuwanie kilku zanieczyszczeń w zakresie jednej instalacji.

W krajach UE z zasady do usuwania tlenków azotu, dwutlenku siarki oraz pyłów ze spalin kotłowych stosuje się opracowane specjalnie do tego celu urządzenia [6]. W USA i w krajach azjatyckich, co najmniej od dekady poszukuje się mniej kosztownych metod oczyszczania spalin, które umożliwią usuwanie dwóch, a nawet trzech zanieczyszczeń jednocześnie [7]. W ostatniej dekadzie uzyskano znaczny postęp na tym polu i niektóre z tych metod osiągnęły status przed-komercyjny lub są blisko jego osiągnięcia [8]. Systemy jednoczesnego usuwania zanieczyszczeń ze spalin charakteryzują się zwykle niższymi kosztami kapitałowymi w porównaniu z metodami stosowanymi w Europie. Ich podstawowym urządzeniem jest mokry skrubler, opracowany początkowo do usuwania SO<sub>2</sub>, a następnie wzbogacony o dodatkowe procesy rozszerzające zakres jego zastosowań [9].

Przedmiotem pracy doktorskiej jest zbadanie możliwości jednoczesnego usunięcia tlenków azotu, tlenku siarki i rtęci metodą utleniania tlenków azotu oraz rtęci za pomocą ozonu do form łatwiej rozpuszczalnych, a następnie ich absorpcji w roztworach alkalicznych razem z dwutlenkiem siarki. Badania nad tą metodą były prowadzone w skali pilotażowej na instalacji WAWO-2, znajdującej się na terenie ZEW „Kogeneracja” Wrocław [10,11]. Wyniki badań wskazują na wysoką skuteczność wyżej wymienionej metody w odniesieniu do usuwania tlenków azotu, dwutlenku siarki oraz rtęci metalicznej. Efektywność metody przedstawiono w tabeli 1.4.

Tabela 1.4. Skuteczność redukcji emisji zanieczyszczeń metodą ozonowania w instalacji pilotażowej[11]

Parametr	Jednostka	Wartość
Skuteczność usuwania $NO_x$	%	>95
Skuteczność usuwania $SO_2$		~100
Skuteczność redukcji $Hg^0$		85

Usunięcie zanieczyszczeń ze spalin to częściowe rozwiązanie problemu. Ważnym elementem każdej metody oczyszczania spalin są jej produkty, ponieważ będąc finalnym efektem oczyszczania muszą mieć formę możliwą do ich odprowadzania do wód (ścieki), składowania (odpady stałe) albo wykorzystania (utylicacji). Wiadomo, że powstające w absorberze produktów reakcji wyższych tlenków azotu z alkaliami, to azotany i azotyny. Oba typy związków są bardzo dobrze rozpuszczalne w wodzie. Jeżeli produkty odazotowania spalin wiązane w absorberze mają być odprowadzane do wód w postaci ścieków, to istotne jest rozróżnienie stężenia azotynów i azotanów w cieczy po sorpcyjnej, ponieważ ich dopuszczalne stężenie w ściekach jest bardzo różne (tab. 1.5) [12].

Tabela 1.5. Dopuszczalne stężenia zanieczyszczeń ścieków przemysłowych azotem azotynowym i azotanowym [12]

Nazwa wskaźnika	Jednostka	Najwyższa dopuszczalna wartość
Azot azotynowy	$mgNO_2^-/dm^3$	1
Azot azotanowy	$mgNO_3^-/dm^3$	30

Zatem forma wyżej utleniona jest bardziej korzystna, ponieważ dopuszczalne są jej większe stężenia w ściekach. Taka sama sytuacja występuje w przypadku obecnego w spalinach dwutlenku siarki. Siarczyny są znacznie bardziej szkodliwe dla środowiska naturalnego, niż ich forma wyżej utleniona, czyli siarczany (tab. 1.6).

Tabela 1.6. Dopuszczalne zanieczyszczenie ścieków przemysłowych siarczynami i siarczanami [12]

Nazwa wskaźnika	Jednostka	Najwyższa dopuszczalna wartość
Siarczyny	$mgSO_3^{2-}/dm^3$	1
Siarczyny	$mgSO_4^{2-}/dm^3$	500

Ze względu na możliwość zastosowania, otrzymywanych w absorberze związków bardziej korzystne jest uzyskiwanie azotanów oraz siarczanów. Azotany mogą zostać użyte na szeroką skalę, jako nawozy rolnicze natomiast, siarczany w zależności od zastosowanego sorbentu mogą być wykorzystane w rolnictwie (jako dodatek do nawozów) lub budownictwie (gips).

Biorąc pod uwagę przedstawione fakty w pracy doktorskiej zbadano wpływ intensywności i warunków ozonowania spalin na produkty opisywanej metody oczyszczania spalin wychwytywane w absorberze. Planowane badania miały na celu określenie optymalnych warunków dla konwersji  $NO_x$  i  $SO_2$  do zatrzymywanych w roztworach alkalicznych azotanów oraz siarczanów.

## 2. METODY JEDNOCZESNEGO USUWANIA $\text{NO}_x$ , $\text{SO}_x$ I $\text{Hg}^0$ ZE SPALIN

Metody łącznego ograniczania tlenków azotu, tlenków siarki oraz rtęci można najogólniej podzielić na metody suche i mokre. Metody suche najczęściej wykorzystują następujące procesy [13]:

- SCR w obecności  $\text{NH}_3$  oraz adsorpcja  $\text{SO}_2$  i  $\text{Hg}^0$  na koksie lub węglu aktywnym,
- SCR w obecności  $\text{NH}_3$  oraz reakcja  $\text{SO}_2$  z  $\text{CuO}$ ,
- adsorpcja  $\text{SO}_2$  i  $\text{NO}_x$  na sorbentach stałych bądź ciekłych, suszonych podczas sorpcji,
- jonizacja strumienia zanieczyszczonego  $\text{SO}_2$  i  $\text{NO}_x$  gazu w obecności  $\text{NH}_3$ ,
- jednoczesne ograniczanie emisji  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{Hg}^0$  i pyłu na filtrach tkaninowych lub ceramicznych, w których strukturę wprowadzono katalizator.

Metody mokre wykorzystują proces absorpcji dwutlenku siarki w połączeniu z utlenianiem  $\text{Hg}^0$  do  $\text{Hg}^{2+}$  oraz  $\text{NO}$  do wyższych tlenków azotu lub redukcją do azotu cząsteczkowego. Często do usuwania rtęci z roztworu po sorpcyjnego w metodach mokrych wykorzystywane są filtry oparte na węglu aktywnym. Metody mokre wykorzystują najczęściej następujące procesy [13]:

- absorpcja  $\text{SO}_2$  i  $\text{NO}_2$  w fazie ciekłej i redukcja  $\text{NO}_2$  do  $\text{N}_2$  w tej fazie za pomocą  $\text{SO}_3^{2-}$  lub innych reduktorów,
- absorpcja  $\text{SO}_2$  i  $\text{NO}_2$  i utlenianie do  $\text{SO}_4^{2-}$  i  $\text{NO}_3^-$  w fazie ciekłej,
- utlenianie  $\text{NO}$  do  $\text{NO}_2$  i  $\text{Hg}^0$  do  $\text{HgO}$  i ich absorpcja wraz z  $\text{SO}_2$ .

W dalszej części rozdziału zostaną przedstawione ważniejsze metody łącznego usuwania zanieczyszczeń ze spalin, zarówno te zademonstrowane w skali technicznej, jak i bardziej obiecujące w skali pilotowej. Podzielono je na metody suche, mokre, metody wykorzystujące plazmę niskotemperaturową oraz metody oksydacyjne.

### 2.1.METODY SUCHE

Metody suche charakteryzują się tym, że produkt uzyskiwany w instalacji jest w postaci suchej oraz w trakcie procesu do instalacji oczyszczania spalin nie jest dostarczana żadna dodatkowa woda [9].

#### 2.1.1. Metoda Bergbau- Forschung (B-F)

Metoda ta wykorzystuje właściwości katalityczne oraz adsorpcyjne węgla lub koksu aktywnego. Węgłe aktywne są otrzymywane poprzez termiczny lub chemiczny rozkład sub-

stancji zawierających znaczne ilości węgla pierwiastkowego. Zmianę powierzchni węgla aktywnego można uzyskać poprzez działanie na niego silnymi utleniaczami takimi jak ( $HNO_3$ ,  $H_2O_2$ ,  $NaClO$ ,  $(NH_4)_2S_2O_8$ ) [14]. Materiałami bazowymi do produkcji węgla aktywnych mogą być węgle kamienne i brunatne, drewno, łupiny orzechów oraz pestki owoców [15]. Węgiel aktywny posiada bardzo wysoko rozwiniętą powierzchnię właściwą, sięgającą  $2500 \text{ m}^2/\text{g}$  [16], dzięki której posiada zdolność adsorpcji zanieczyszczeń.

Koks aktywny posiada mniej rozwiniętą powierzchnię ( $150 - 300 \text{ m}^2/\text{g}$ ), przez co ma niższą zdolność adsorpcji zanieczyszczeń, ale ze względu na wyższą wytrzymałość mechaniczną i wyższą temperaturę samozapłonu (ok.  $450^\circ\text{C}$  [17]), jest częściej stosowany w instalacjach oczyszczania spalin metodą B-F. Porównanie właściwości węgla i koksu aktywnego przedstawiono na w tabeli 2.1.

Tabela 2.1. Porównanie właściwości węgla i koksu aktywnego [16]

Parametr	Koks aktywny	Węgiel aktywny
Forma materiału	Pelety	Proszek
Powierzchnia właściwa, $\text{m}^2/\text{g}$	150-300	>1000
Rozmiar porów, A	10-1000	10-100
Objętość porów, $\text{cm}^3/\text{g}$	0,05-0,1	0,5-0,6
Odporność na ścieranie, %	95	70
Temperatura samozapłonu, $^\circ\text{C}$	450	200
Zastosowanie	Usuwanie $SO_2$ , $NO_x$ , $Hg$	Usuwanie $SO_2$ , $NO_x$ , $Hg$

Metoda Bergbau-Forschung została opracowana w Niemczech w latach 50 XX wieku, następnie została dopracowana przez firmę Foster Wheller w roku 1970 gdzie funkcjonował pod nazwą ReSOx. Zastosowanie koksu aktywnego zostało w pełni skomercjalizowane przez firmę Mitsui Mining w latach 80 [16]. Obecnie, instalacja oczyszczająca gazy odlotowe, metodą Bergbau-Forschung jest oferowana przez japońską firmę J-POWER EnTech, która w 2005 przejęła tę technologię od firmy Mitsui i oferuje ją pod nazwą ReACT™ (Regenerative Activated Coke Technology). Koszt instalacji oczyszczania spalin metodą B-F dla bloku węglowego o mocy  $350 \text{ MW}_e$  w Weston (USA) wyniósł 275 milionów USD [8]. Zapotrzebowanie instalacji na energię elektryczną wynosiło ok. 0,7% mocy wytwarzanej przez blok [18]. Szczegółowy opis technologii można znaleźć w publikacji [16].

### 2.1.2. Metoda SNOX™

Metoda została opracowana przez duńską firmę Haldor Topsøe i jest przeznaczona do oczyszczania gazów odlotowych, powstających ze spalania węgla wysokozasiarczonych o zawartości siarki na poziomie ok. 3%. Metoda ta po raz pierwszy została wdrożona w elektrowni Nordjyllandsværket w Danii dla bloku o mocy  $300 \text{ MW}_e$  w 1991r. Zasada działania

metody opiera się na katalitycznym utlenianiu  $SO_2$  do  $SO_3$  a następnie jego kondensacji w wymienniku ciepła do kwasu siarkowego. Tlenki azotu w tej instalacji usuwano za pomocą selektywnej katalitycznej redukcji. Na świecie metoda ta została wdrożona w ok. 100 obiektach przemysłowego spalania [8].

Koszty eksploatacyjne instalacji dla bloku węglowego o mocy 300 MW<sub>e</sub> kształtują się na poziomie 600 000 USD/rok (przy koszcie amoniaku na poziomie 300 USD/Mg), co przy przychodzie ze sprzedaży kwasu siarkowego rzędu 3,6 miliona USD/rok (przy cenie kwasu siarkowego na poziomie 30 USD/Mg), daje 3 miliony USD/rok zysku [18]. Instalacja oczyszczania spalin tą metodą wymaga więcej miejsca niż tradycyjny układ obejmujący połączenie odsiarczania metodą moką wapienną i SCR [8].

### 2.1.3. Metoda SNRB™ i Gore® DeNOx filter system

W metodach tych do jednoczesnego usuwania tlenków azotu, pyłu i dwutlenku siarki wykorzystywany jest filtr tkaninowy. Metoda SNRB™ (SO<sub>x</sub>-NO<sub>x</sub>-Rox Box) została opracowana w latach 1970-1980 przez firmę Babcock & Wilcox [19]. Odsiarczanie spalin było realizowane za pomocą wtrysku alkalicznego sorbentu przed wysokotemperaturowym filtrem tkaninowym wykonanym z ceramicznego materiału. Ograniczanie emisji NO<sub>x</sub> było możliwe poprzez zastosowanie selektywnej katalitycznej redukcji (SCR), jako katalizator reakcji zastosowano cylindryczny monolit wykonany z zeolitów, który został umieszczony wnętrzu worka filtracyjnego. Przed filtrem workowym do spalin dozowano amoniak. Temperatura spalin przed filtrem wynosiła od 425 do 455 °C. Technologia ta została zademonstrowana w skali pilotażowej w roku 1992 na bocznej nitce spalin (5 MW) z kotła do bloku o mocy 137 MW<sub>e</sub>. Skuteczność usuwania NO<sub>x</sub> sięgała 90%. Skuteczność odsiarczania spalin osiągała wartość od 80 do 90% w zależności od zastosowanego sorbentu. Szacowane koszty przebudowy bloku o mocy 150 MW<sub>e</sub> kształtują się na poziomie 253 USD/kW [20].

Na podobnej zasadzie działa technologia Gore® DeNOx filter system. Odsiarczanie spalin w tej metodzie jest realizowane za pomocą wtrysku sorbentu np. wodorowęglanu sodu przed filtrem tkaninowym i odbywa się w „placku filtracyjnym” tworzącym się na powierzchni worka [21]. W celu odazotowania do spalin, podawany jest 25% roztwór wodorotlenku amonu i usuwanie NO<sub>x</sub> ze spalin jest realizowane za pomocą katalitycznej redukcji, przy czym katalizator jest naniesiony na powierzchnię worka (wykonanego z PTFE). Temperatura procesu wynosi 220°C. Skuteczność odazotowania i odsiarczania w tej metodzie sięga 90% [8].

#### 2.1.4. Metoda TOXECON<sup>TM</sup>

Metoda TOXECON<sup>TM</sup> została opracowana przez znaną firmę badawczą EPRI (Electric Power Research Institute, USA) dla potrzeby usuwania rtęci ze spalin poprzez dozowanie węgla aktywnego przed odpylaczem. Pierwsza instalacja do usuwania rtęci i pyłu ze spalin została wybudowana w elektrowni Presque Isle w Marquette (USA) na bloku o mocy 90 MW<sub>e</sub> [8]. Obecnie metoda ta jest stosowana w 8 elektrowniach na terenie USA [22]. Technologia ta jest oferowana w dwóch wariantach, w pierwszym wariantcie instalacji (TOXECON<sup>TM</sup>) węgiel aktywny jest podawany do spalin za elektrofiltrem. Odzysk przereagowanego adsorbentu ze spalin odbywa się w filtrze workowym, dzięki czemu popiół wychwycony w elektrofiltrze nie jest zanieczyszczony węglem aktywnym i nadaje się do sprzedaży [23]. W drugim wariantcie metody (TOXECON II<sup>TM</sup>) węgiel aktywny jest podawany do spalin przed ostatnią sekcją elektrofiltru, w wyniku, czego tylko pewna część popiołu nie nadaje się do dalszego wykorzystania. Część nieprzereagowanego sorbentu może jednak dostać się do instalacji odsiarczania i spowodować zanieczyszczenie gipsu [8]. Koszty inwestycyjne instalacji TOXECON<sup>TM</sup> kształtują się na poziomie 154 USD/kW. Koszty operacyjne instalacji są wysokie (170 USD na kg usuniętej rtęci), co jest spowodowane przede wszystkim ceną węgla aktywnego [23].

#### 2.1.5. Podsumowanie

Przedstawione metody zostały opracowane w celu usuwania zanieczyszczeń takich jak tlenki azotu, dwutlenek siarki oraz rtęć. Wykorzystuje się w nich zjawisko adsorpcji (np. TOXECON<sup>TM</sup>) lub katalitycznego utleniania i redukcji (SNOX<sup>TM</sup>), często stosuje się połączenie tych metod (np. w Gore® DeNOx filter system). Metody suche charakteryzują się relatywnie niewielkim zapotrzebowaniem na energię, jednak w przypadku zastosowania adsorpcji na węglu aktywnym koszty eksploatacyjne instalacji są wysokie. Poniżej zestawiono skuteczności omówionych metod (tab.2.2).

Tabela 2.2. Porównanie skuteczności przedstawionych metod suchych

Parametr	Metoda B-F	SNOX <sup>TM</sup>	TOXECON <sup>TM</sup>
Skuteczność usuwania SO <sub>2</sub> , %	90	90	70
Skuteczność usuwania NO <sub>x</sub> , %	70	90	-
Skuteczność usuwania Hg, %	90	-	90
Skuteczność usuwania pyłu, %	50	Spaliny odpylone	

Zastosowanie metody SNOX<sup>TM</sup> pozwala na ograniczenie emisji tlenków siarki, azotu oraz rtęci, jednak wadą tej metody są wysokie koszty inwestycyjne wynikające z konieczności, stosowania dwóch typów katalizatorów oraz rozbudowanej instalacji wymienników cie-

pła. Ze względu na odzyskiwanie w instalacji kwasu siarkowego, może ona przynosić zyski. Opłacalność, zastosowania takiej instalacji jest silnie zależna od rynkowej ceny kwasu siarkowego oraz amoniaku. Podobne produkty otrzymuje się w wyniku zastosowania metody Bergbau-Forschung, ale skuteczność usuwania  $NO_x$  w tej metodzie jest mniejsza (tab. 2.2). Dodatkowo zapotrzebowanie energii dla regeneracji adsorbentu wynosi ok. 0,7% mocy bloku.

Bardziej perspektywiczną metodą jest zastosowanie preparowanych filtrów tkaninowych, chociaż ze względu na występowanie w popiele nieprzereagowanego sorbentu lub węgla aktywnego (do redukcji rtęci) nie nadaje się on do sprzedaży. Nie bez znaczenia są także wysokie opory przepływu hydraulicznego stawiane przez te urządzenia. Technologia TOXECON<sup>TM</sup> została głównie opracowana dla potrzeb usuwania rtęci ze spalin, jednak dzięki dodatkowi sorbentów umożliwia wiązanie  $SO_2$ . Wysokie koszty eksploatacyjne metody są głównie generowane przez zastosowanie węgla aktywnego.

## 2.2.METODY MOKRE

Metody mokre charakteryzują się tym, że produkt otrzymywany w instalacji jest w postaci mokrej. W metodach mokrych wykorzystywany jest proces absorpcji gazów. Absorbentami stosowanymi w instalacjach mokrych mogą być roztwory np. wodorotlenek sodu, wapnia, amonu, węglanu i wodorowęglanu sodu. Powszechnie w energetyce do usuwania dwutlenku siarki ze spalin, stosowana jest metoda mokra wapienna, w której to gazy spalinowe przepływają przez absorber, w którym są intensywnie zraszane, absorbentem na bazie kamienia wapiennego  $CaCO_3$ . Jako produkt w instalacji uzyskuje się uwodniony siarczan wapnia (gips), który może być wykorzystany w budownictwie. W zakresie mokrej instalacji odsiarczania spalin oprócz  $SO_2$  usuwane są także inne kwaśne gazy ( $HCl$ ,  $HF$ ), rtęć utleniona  $Hg^{2+}$  oraz pył [24].

Główną przeszkodą przy usuwaniu tlenków azotu oraz rtęci metalicznej ( $Hg^0$ ) w instalacjach mokrego odsiarczania jest ich niska rozpuszczalność. W celu ich usunięcia prowadzi się do utlenienia  $NO$  i  $Hg^0$  za pomocą utleniaczy np. ozonu lub wody utlenionej. Metody wykorzystujące proces utleniania zanieczyszczeń z fazy gazowej są nazwane metodami oksydacyjnymi i zostaną one opisane w rozdziale 2.4. Innym sposobem na poprawienie skuteczności absorpcji  $NO_2$  w mokrej instalacji odsiarczania jest zwiększenie stężenia jonów siarczynowych w cieczy sorpcyjnej. Próby przeprowadzone z dodatkiem siarczynu sodu, amonu i żelaza pozwoliły na usunięcie ze spalin odpowiednio 70 [25] i 90%  $NO_2$  zawartego w spalinach [26].



### 2.2.1. Metoda Walthera

W metodzie Walthera do usuwania zanieczyszczeń stosuje się ozon oraz amoniak. Absorpcja zanieczyszczeń odbywa się w 3 absorberach, w których panuje różne pH. Produktem końcowym jest mieszanina siarczanu i azotanu amonu, która może być wykorzystana, jako nawóz. Oczyszczanie spalin metodą Walthera poprzez skomplikowany układ technologiczny wymaga wysokich kosztów inwestycyjnych oraz eksploatacyjnych i proces ten nie jest współcześnie wykorzystywany w energetyce [9].

### 2.2.2. Metoda Airborne™

Metoda ta została opracowana w Kanadzie przez firmę Airborne Clean Energy Ltd. Proces oczyszczania spalin polega na połączeniu iniekcji suchego sorbentu (wodorowęglanu sodu  $NaHCO_3$ ) do kanału spalin, wraz z absorpcją w skruberze za pomocą roztworu tego samego sorbentu. Dodatkowo trudno rozpuszczalne składniki spalin zostają utlenione za pomocą przemywania spalin ciekłym utleniaczem (np. wodą utlenioną). Proces został opracowany w celu usuwania  $SO_x$ ,  $NO_x$ , metali ciężkich, oraz gazów kwaśnych ( $HCl$ ,  $HF$ ,  $H_2S$ ) [27].

Metoda została przetestowana w skali pilotowej w 2003 roku, a stopień usuwania dwutlenku siarki, tlenków azotu oraz rtęci wynosił 99%. Spaliny przed instalacją usuwania tych zanieczyszczeń zostają odpylone w elektrofiltrze. W procesie występują 4 etapy. W pierwszym etapie do kanału spalin jest dozowany wodorowęglan sodu, który ulega dekompozycji w wysokiej temperaturze tworząc porowate cząsteczki węglanu sodu o bardzo rozwiniętej powierzchni, który pełni rolę adsorbentu dla kwaśnych składników spalin. Dodatkowo węglan i wodorowęglan sodu reaguje z  $SO_2$  i  $SO_3$  tworząc siarczan sodu. W drugim etapie w absorberze spaliny są przemywane roztworem  $NaHCO_3$ . W trzecim etapie spaliny są przemywane ciekłym utleniaczem w górnej części absorbera. W czwartym etapie roztwór porpcyjny jest regenerowany za pomocą amoniaku. Zaletą technologii Airborne jest odzysk wodorowęglanu sodu, co ogranicza koszty sorbentu. Dodatkowo otrzymuje się nadający do sprzedaży produkt, czyli nawóz [28]. Instalacja generuje niewielki strumień odpadu zawierający metale ciężkie, który trzeba składować. Zużycie energii na potrzeby instalacji może sięgać do 3% mocy bloku [8].

### 2.2.3. Metoda SkyMine®

Technologia została opracowana przez Skyonic Corporation do usuwania zanieczyszczeń ze spalin pochodzących z cementowni i została zademonstrowana w Fairfield, TX, USA w roku 2007 [29]. Do usunięcia zanieczyszczeń zostaje wykorzystany wodorotlenek sodu,

produkowany na miejscu za pomocą elektrolizy solanki. W wyniku elektrolizy otrzymuje się wodór oraz chlor, które mogą być sprzedawane. Głównym produktem otrzymywanym w instalacji jest wodorowęglan sodu (proszek do pieczenia) [30].

W trakcie testów w skali pilotażowej uzyskano 99% skuteczność usuwania  $SO_2$  oraz  $NO_2$ , 90%  $Hg$  i 80-90%  $CO_2$ . Prognozowane koszty wybudowania instalacji dla bloku 1325 MW<sub>e</sub> wynoszą ok. 600 mln USD, a koszt usunięcia 1 Mg  $CO_2$  szacowany jest na 23 USD po uwzględnieniu zysków ze sprzedaży produktów uzyskiwanych w instalacji. Proces jest bardzo energochłonny, ponieważ instalacja na potrzeby własne potrzebuje ok. 20% mocy wytwarzanej przez blok energetyczny [8].

#### 2.2.4. Podsumowanie

Przedstawione technologie charakteryzują się niezwykle wysoką skutecznością usuwania zanieczyszczeń ze spalin. W metodzie Walthera do absorpcji zanieczyszczeń wykorzystuje się wodny roztwór amoniaku a tlenki azotu są utleniane ozonem. W metodzie Airborne™ do usuwania zanieczyszczeń zastosowano połączenie wtrysku do spalin wodorowęglanu sodu wraz z przemywaniem spalin roztworem tego samego sorbentu. Zaletą przedstawionej instalacji jest regeneracja roztworu po sorpcyjnego, co ogranicza ilość zużywanego sorbentu. Metoda SkyMine® wykorzystuje absorpcję zanieczyszczeń w roztworze wodorotlenku sodu, który jest wytwarzany w miejscu instalacji za pomocą elektrolizy solanki. Zestawienie skuteczności metod Airborne™ i SkyMine® przedstawiono w tabeli 2.3.

Tabela 2.3. Porównanie skuteczności dwóch metod mokrych jednoczesnego usuwania kilku zanieczyszczeń ze spalin

Parametr	Airborne™	SkyMine®
Skuteczność usuwania $SO_2$ , %	99	99
Skuteczność usuwania kwaśnych składników spalin $HCl$ , $HF$ , $H_2S$ , %	99	90
Skuteczność usuwania $NO_2$ , %	99	99
Skuteczność usuwania $Hg$ , %	99	90
Skuteczność usuwania $CO_2$ , %	-	80-90
Skuteczność usuwania pyłu, %	Spaliny odpylone	

Wadą w/w metod oczyszczania spalin jest skomplikowany proces przetwarzania roztworu po sorpcyjnego. W przypadku, przedstawionych w tym podrozdziale metod, z uwagi na możliwość uzyskania w instalacji produktu mającego wartość handlową, można obniżyć koszty eksploatacyjne instalacji. Dodatkową wadą jest zastosowanie mokrego skrubera, który zużywa znaczą ilość energii elektrycznej (ok. 3 % mocy bloku) potrzebnej między innymi na przepompowywanie cieczy sorpcyjnej [8].

### 2.3.METODY WYKORZYSTUJĄCE NISKOTEMPERATUROWĄ PLAZMĘ

Plazmę nazywa się czwartym stanem skupienia ze względu na jej odmienne właściwości fizyczne w stosunku do fazy stałej, ciekłej i gazowej. Plazma powstaje w temperaturze, w której średnia energia kinetyczna cząstek przekracza wartość potencjału jonizacyjnego. Za granicę oddzielającą stan gazowy i plazmę uznaje się moment zmiany właściwości fizycznych gazu, wśród których pojawienie się przewodnictwa elektrycznego i towarzysząca temu utrata zdolności izolacyjnych są jednymi z najistotniejszych. Elektrony częściowo lub całkowicie odrywają się od atomów i poruszają się niezależnie od powstałych w ten sposób jonów dodatnich [31]. Plazma występuje w bardzo szerokim zakresie energii cząstek od 0,2eV do 2MeV. Wyróżnia się 2 podstawowe rodzaje plazmy:

- plazma niskotemperaturowa - energia cząstek w zakresie (0,2eV ÷ 3eV),
- plazma wysokotemperaturowa – energia cząstek > 3 eV.

Plazma niskotemperaturowa znalazła zastosowanie w wielu technologiach przemysłowych, w tym dla celów oczyszczania spalin [32]. Plazma w przyrodzie jest generowana podczas atmosferycznych wyładowań elektrycznych. W przemyśle do wytwarzania plazmy stosuje się wyładowania elektryczne lub mikrofałe. Źródła plazmy, można podzielić ze względu na rodzaj wyładowania elektrycznego lub konstrukcję elektrod. Podstawowe źródła plazmy niskotemperaturowej przedstawiono w tabeli 2.4.

Tabela 2.4. Źródła plazmy niskotemperaturowej [33]

Typ źródła	Zakres napięć zasilających, kV	Typowy zakres częstotliwości, kHz	Typowy zakres mocy, kW
Wyładowanie koronowe	20-150	0,01-1	10-120
Wyładowanie dielektryczne barierowe DBD	1-30	0,05-100	0,01-40
Electron beam (strumień wysokoenergetycznych elektronów)	20-200	-	50-250
Mikrofalowe	-	2 450 000	0,1-10

Każde z wymienionych źródeł plazmy charakteryzuje się inną konstrukcją reaktora plazmowego. W technologii oczyszczania spalin dla bloków o dużych mocach zastosowanie mogą znaleźć źródła oparte na wyładowaniu koronowym, strumieniu elektronów (electron beam) oraz wyładowanie dielektryczne barierowe (DBD – Dielectric Barrier Discharge). Źródła oparte na plazmie mikrofalowej ze względu na niskie osiągnięte moce są wykorzystywane w małych instalacjach np. przy oczyszczaniu gazu generatorowego [34].

### 2.3.1. Metody wykorzystujące strumień wysokoenergetycznych elektronów (metoda radiacyjna)

Metoda radiacyjna oczyszczania spalin polega na jonizacji gazu za pomocą strumienia elektronów o dużej energii, w obecności amoniaku. Metoda była testowana w skali pilotowej w krajach takich jak: Japonia, USA, Chiny, Niemcy, Bułgaria oraz w Polsce. Komercyjnie metoda ta została wykorzystana w 3 chińskich elektrowniach (Chengdu, Hangzhou oraz Jingfeng) [8] oraz w Elektrowni Pomorzany w Szczecinie [9]. Instalacje komercyjne zostały zainstalowane na blokach zasilanych węglem kamiennym. Stężenie dwutlenku siarki na wlocie do instalacji kształtowało się na poziomie od 525 do 1800 ppm, natomiast stężenie  $NO_x$  na wlocie było się na poziomie 200-1400 ppm. Najniższe stężenia zanieczyszczeń za instalacją uzyskano w instalacji zlokalizowanej w Gdańsku, która była zarazem najbardziej kosztowna [8].

Spaliny przed procesem oczyszczania są odpylane, a ich temperatura przed instalacją wynosi od 130 do 150°C. Przed akceleratorami spaliny są nawilżane oraz podawany do nich jest amoniak. W wyniku jonizacji w gazie powstaje wiele rodników (między innymi  $O$ ,  $OH$ ,  $HO_2$ ), które prowadzą do utleniania  $NO$  do  $NO_2$  oraz  $SO_2$  do  $SO_3$  [35]. Utleniony trójtlenek siarki i dwutlenek azotu tworzą w wodzie kwasy: azotowy i siarkowy, które następnie są neutralizowane do azotanu i siarczanu za pomocą amoniaku. Powstałe w ten sposób sole, są wychwytywane ze spalin w elektrofiltrze i mogą zostać wykorzystane, jako nawóz sztuczny [35].

Metoda radiacyjna jest tańsza od powszechnie stosowanego połączenia SCR z mokrą instalacją odsiarczania. Koszty inwestycyjne i eksploatacyjne dla bloku o mocy 120 MW<sub>e</sub> kształtują się na poziomie 160 USD/kW i 7,35 USD/kW rok przy kosztach instalacji SCR + IMOS na poziomie 230 USD/kW i 7,6 USD/kW rok [36]. Koszty eksploatacyjne instalacji oczyszczania spalin metodą radiacyjną są silnie zależne od ceny energii elektrycznej oraz ceny skupu wytwarzanego nawozu. Zużycie energii na potrzeby instalacji wynosi od 2 do 5% całkowitej mocy bloku [37].

### 2.3.2. Metody wykorzystujące wyładowanie koronowe

Technologie wykorzystujące wyładowanie koronowe do usuwania zanieczyszczeń ze spalin były badane od roku 1980 i zostały przetestowane w skali pilotażowej na spalinach z kotła zasilanego węglem kamiennym [8]. Wyładowanie koronowe jest powszechnie stosowane w elektrofiltrach do usuwania pyłów ze spalin. Technologie oparte na wyładowaniu koronowym różnią się od metod opartych na strumieniu elektronów tym, że tutaj wysokoenergetyczne elektrony są generowane bezpośrednio w oczyszczanym gazie. Podobnie jak w metodzie radiacyjnej spaliny przed reaktorem są nawilżane, następnie na

skutek wyładowania koronowego dwutlenek siarki i tlenki azotu są utleniane i łączą się z parą wodną tworząc kwasy azotowy i siarkowy, które następnie są neutralizowane za pomocą amoniaku. Schemat technologiczny metody jest analogiczny jak dla metody radiacyjnej. Dodatek do spalin etylenu i propenu poprawia skuteczność usuwania  $NO_x$  ze spalin [38]. Skuteczność usuwania zanieczyszczeń tą metodą sięga 95% w odniesieniu do  $SO_2$ , 40–76% odnośnie  $NO_x$  oraz 55% w odniesieniu do rtęci [39]. Technologia ta jest bardzo energochłonna, a zapotrzebowanie na energię na potrzeby instalacji może sięgać do 3% całkowitej mocy bloku [8]. Koszty inwestycyjne instalacji są szacowane na 10% całkowitych kosztów budowy bloku, przy kosztach eksploatacyjnych na poziomie 60 USD na Mg usuniętego  $SO_2$  [40].

### 2.3.3. Metody wykorzystujące wyładowanie z barierą dielektryczną (DBD)

Wyładowanie (DBD) jest powszechnie używane w przemysłowych generatorach ozonu. Różnica pomiędzy wyładowaniem koronowym a DBD polega na tym, że poprzez zastosowanie na elektrodzie warstwy dielektyka (szkło, ceramika, kwarc), wyładowanie następuje bez występowania iskry w przestrzeni międzyelektrodowej [33]. W technologiach wykorzystujących DBD, tak jak w przypadku wyładowania koronowego, oczyszczany gaz przepływa bezpośrednio przez generator plazmy. Produkty reakcji zanieczyszczeń z rodnikami ( $O$ ,  $OH$ ,  $HO_2$ ) mogą być usuwane ze spalin w reakcjach z amoniakiem bądź w mokrej instalacji odsiarczania.

Główną zaletą stosowania wyładowania DBD do oczyszczania spalin jest możliwość użycia prostszego układu zasilania generatorów plazmy niż w przypadku instalacji, w których zastosowano wyładowanie koronowe [8]. Generatory plazmy są wrażliwe na pył występujący w spalinach, dlatego są instalowane za urządzeniem odpylającym [41].

Przykładem komercjalizacji metody oczyszczania spalin z wykorzystaniem wyładowania DBD jest technologia ECO®. Jest to złożony proces umożliwiający jednoczesne usuwanie  $NO_x$ ,  $SO_x$ ,  $HCl$  (i innych kwaśnych gazów),  $Hg^0$  (i innych metali ciężkich) oraz pyłów  $PM_{2.5}$ . Technologia ta została przetestowana w dwóch instalacjach pilotowych (w roku 2004 i 2008) osiągając skuteczność usuwania zanieczyszczeń ze spalin na poziomie: 90%  $NO_x$ , >95%  $SO_2$ , a 80% rtęci metalicznej zostało utlenione [8].

Szacowane koszty inwestycyjne i eksploatacyjne metody są od 10 do 20% niższe niż przypadku zastosowania połączenia SCR z instalacją odsiarczania mokrą metodą wapienną [42]. Oszczędności wynikają głównie z mniejszych wymiarów skrubierów oraz mniejszej ilości

cieczy sorpcyjnej w układzie w porównaniu do mokrego odsiarczania metodą wapienną. Optymalny stosunek dwutlenku siarki do tlenków azotu dla instalacji ECO® wynosi powyżej 3 [43].

#### 2.3.4. Podsumowanie metod wykorzystujących plazmę niskotemperaturową

Przedstawione technologie plazmowego oczyszczania spalin znajdują się na różnym stopniu rozwoju, większość z nich przeszła testy w skali pilotowej. Przedstawione wyżej technologie są oparte o absorbenty na bazie amoniaku, a w wyniku oczyszczania otrzymuje się cenny nawóz w postaci mieszaniny azotanu i siarczanu amonu. Technologie wykorzystujące niskotemperaturową plazmę charakteryzują się niższymi kosztami inwestycyjnymi i operacyjnymi niż instalacja oczyszczania, oparta na odsiarczaniu spalin metodą moką wapienną w połączeniu z SCR. Istotną wadą metod wykorzystujących plazmę jest wysokie zapotrzebowanie na energię elektryczną w celu zasilania generatorów plazmy (średnio 3% mocy bloku) oraz utlenianie  $CO$ , co powoduje wzrost emisji  $CO_2$  [8]. Zestawienie skuteczności przedstawionych metod usuwania zanieczyszczeń ze spalin z zastosowaniem plazmy niskotemperaturowej przedstawiono w tabeli 2.5.

Tabela 2.5. Porównanie skuteczności metod oczyszczania spalin wykorzystujących plazmę niskotemperaturową

Parametr	Metoda radiacyjna	DBD (ECO®)	Wyładowanie koronowe
Temperatura wlotowa spalin, °C	120	150-180	70-100
Skuteczność usuwania $NO_x$ , %	75	90	60
Skuteczność usuwania $SO_2$ , %	90	95	95
Skuteczność usuwania $Hg$ , %	-	80	55

Kolejną istotną wadą przedstawionych instalacji jest awaryjność generatorów plazmy, które są niezwykle wrażliwymi urządzeniami, co ogranicza dyspozycyjność instalacji oczyszczania spalin [8].

## 2.4. METODY OKSYDACYJNE

Podstawą działania metod oksydacyjnych jest utlenianie trudno rozpuszczalnych zanieczyszczeń w spalinach, tzn. tlenku azotu oraz rtęci do postaci rozpuszczalnych oraz usuwanie ich wraz z  $SO_2$  za pomocą absorpcji bądź kondensacji [8]. Istnieje wiele utleniaczy stosowanych w metodach oksydacyjnych. Jako czynniki utleniające rekomendowane są przede wszystkim: ozon ( $O_3$ ), nadtlenek wodoru ( $H_2O_2$ ) oraz liczne związki chloru ( $NaClO$ ,  $NaClO_2$ ,  $Ca(ClO)_2$ ,  $ClO_2$ ) [44]. W przypadku zastosowania utleniacza gazowego może być on podawany bezpośrednio do kanału spalin, w przypadku utleniaczy ciekłych należy zapewnić warunki konieczne do ich odparowania

lub można je stosować jak dodatek do cieczy sorpcyjnej w absorberze [45]. Porównanie potencjału utleniającego poszczególnych utleniaczy względem tlenu przedstawiono w tabeli 2.7.

Tabela 2.7. Potencjały utleniające [44]

Utleniacz	Potencjał utleniający, V	Potencjał utleniający względem tlenu
Tlen, $O_2$	0,695	1,00
Rodnik tlenowy, $O$	1,229	1,77
Chlor, $Cl_2$	1,360	1,96
Woda utleniona, $H_2O_2$	1,760	2,53
Ozon, $O_3$	2,080	2,99
Anion chlorowy (I), $ClO^-$	0,890	1,28
Anion chloranowy (III), $ClO_2^-$	0,786	1,13
Kwas podchlorawy, $HClO$	1,630	2,35

Jak widać, najwyższy potencjał utleniający ma ozon i posiada on tą cenną zaletę, że umożliwia utlenianie  $NO$  i  $NO_2$  do wyższych tlenków azotu, podczas gdy pozostałe utleniacze utleniają go głównie do  $NO_2$  [44]. Nie bez znaczenia jest również fakt, że utlenianie zachodzi w fazie gazowej, co wpływa na wzrost szybkość reakcji.

#### 2.4.1. Metody wykorzystujące ciekłe utleniacze

Usuwanie zanieczyszczeń ze spalin za pomocą ciekłych utleniaczy polega na ich wprowadzeniu do spalin przed mokrymi lub półsuchymi instalacjami odsiarczania spalin. Ich zadaniem jest utlenienie tlenku azotu do  $NO_2$  oraz rtęci metalicznej do  $Hg^{2+}$ . W przypadku mokrej instalacji odsiarczania spalin metodą wapienną ciekłe utleniacze mogą być dodawane do zbiornika cieczy sorpcyjnej. Bardzo popularnym utleniaczem stosowanym w przemyśle jest woda utleniona, która posiada tą cenną zaletę, że nie jest tak niebezpieczna dla środowiska jak związki chloru oraz jest stosunkowo tania. Prace nad usuwaniem zanieczyszczeń ze spalin za pomocą wody utlenionej były prowadzone przez zespół z Politechniki Wrocławskiej na instalacji pilotażowej o wydajności 50 000 Nm<sup>3</sup>/h spalin w Elektrowni Gadsden USA oraz w elektrowni Dolna Odra [46]. Do spalin dodawana była woda utleniona przed reaktorem. Produkty reakcji były usuwane ze spalin za pomocą wodorotlenku wapnia [46]. Skuteczność usuwania zanieczyszczeń wynosiła 95%  $SO_2$ , 56%  $NO_x$  oraz 90% rtęci. W przypadku testów w elektrowni Dolna Odra woda utleniona była dozowana przed mokrą instalacją odsiarczania a skuteczność redukcji rtęci wynosiła 90% [47].

Oczyszczanie spali za pomocą wody utlenionej jest niezwykle obiecującym procesem. Na świecie wielu badaczy pracuje nad poprawieniem jej skuteczności w stosunku do utleniania tlenków azotu. Prowadzi się prace nad połączeniem dozowania wody utlenionej z tlenkami metali [48], aktywacją wody utlenionej za pomocą promieni ultrafioletowych [49], połąc-

czeniu wtrysku  $H_2O_2$  z katalizatorami ( $Fe-Al$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Fe-Ti$ ) promujące powstawanie rodników  $OH^*$  [50] oraz stosowanie połączenia dwóch utleniaczy np.  $H_2O_2/NaClO_2$  [51]. Wyniki tych eksperymentów są bardzo obiecujące i można się spodziewać w przyszłości przemysłowych instalacji oczyszczania spalin, wykorzystujących przedstawione procesy. W badaniach laboratoryjnych osiągnięte skuteczności usuwania  $NO_x$  i  $Hg$  z gazu nośnego są na poziomie 90% [52]. Prace nad zastosowaniem chlorynu sodu były prowadzone w skali laboratoryjnej oraz pilotażowej [53]. Uzyskano skuteczność usuwania zanieczyszczeń na poziomie  $SO_2$  i  $Hg$  99% oraz 90%  $NO_x$ .

#### 2.4.2. Metoda Eco Power Solutions system

W tej metodzie spaliny przepływają przez specjalnie skonstruowany reaktor, który został zaprojektowany do usuwania zanieczyszczeń takich jak:  $SO_x$ ,  $NO_x$ ,  $Hg$  oraz innych metali ciężkich. Do usuwania zanieczyszczeń ze spalin wykorzystuje się procesy utleniania i kondensacji. Metoda została przetestowana w skali pilotażowej z kotłem węglowym o mocy 1,5 MW<sub>t</sub> i kotłem opalonym olejem opałowym o mocy 2 MW<sub>t</sub> zlokalizowanych w Eco Power Technology Center w Louisville, KY, USA [54].

Spaliny przed wlotem do reaktora są odpylane w elektrofiltry lub filtry workowym. Ozon podawany jest do kanału spalin przed reaktorem. W reaktorze spaliny są zraszane roztworem wody utlenionej (o stężeniu 2%) w celu utlenienia  $NO$  i  $Hg^0$  [8]. W drugim stopniu nawilżania do spalin podawana jest mgła wodna, która gwarantuje obniżenie temperatury spalin poniżej punktu rosy. Po schłodzeniu spaliny przepływają przez wypełnienie reaktora (wykonane w chlorowanego PCV) o rozwiniętej powierzchni, która sprzyja kondensacji. Kondensat jest odbierany w dolnej części reaktora. Przed opuszczeniem reaktora spaliny przepływają przez odkraplacz oraz filtr wykonany z węgla aktywnego [54].

Kondensat z reaktora jest neutralizowany za pomocą kamienia wapiennego lub wodorotlenku sodu. Po neutralizacji sole mogą zostać przetworzone bądź składowane, jako odpad. Woda po oczyszczeniu z soli może być wykorzystana do schładzania spalin w reaktorze [55].

Skuteczność usuwania zanieczyszczeń za pomocą tej metody sięga 99%  $SO_2$ , 98%  $NO_x$ , 95%  $Hg$  oraz 30%  $CO_2$ . Zaletą tego rozwiązania jest modułowa budowa reaktorów, przez co można je ze sobą łączyć otrzymując instalację o wymaganej wydajności. Szacowane koszty inwestycyjne oczyszczania gazów tą metodą wynoszą od 380-600 USD/kW [8]. Zużycie energii dla potrzeb całej instalacji oczyszczania spalin jest wysokie i mieści się w zakresie od 4 do 7% mocy bloku [8].



### 2.4.3. Metoda Lextran

Metoda została opracowana w Izraelu przez firmę Lextran Ltd, wykorzystuje utlenianie zanieczyszczeń ozonem połączone z przemywaniem spalin absorbentem będącym mieszaniną organicznego katalizatora i wody. Technologia ta została zastosowana w kilku niewielkich jednostkach o mocy do 25 MW<sub>e</sub> w Chinach i Rumuni [56].

W celu utlenienia NO do NO<sub>2</sub>, ozon w tej instalacji jest dodawany do spalin za elektrofiltrem a przed absorberem. W absorberze jest rozpylana mieszanina wody i organicznego katalizatora, która sprzyja konwersji NO<sub>x</sub> i SO<sub>2</sub> do NO<sub>3</sub><sup>-</sup> i SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>. W celu neutralizacji jonów do roztworu po sorpcyjnego opuszczającego reaktor dozowany jest wodorotlenek amonu lub wodorotlenek sodu. Ciecz z absorbera krąży w obiegu zamkniętym, a sole są otrzymywane w osadniku.

Zaletą metody jest nieograniczona żywotność katalizatora, który krąży w obiegu zamkniętym oraz możliwość łatwego przystosowania do niej istniejących instalacji wyposażonych w skrubery. W stosunku do instalacji wyposażonych w instalacje mokrego odsiarczenia z SCR koszty podane przez producenta metody Lextran są niskie: koszty inwestycyjne są niższe od 20 do 40%, a koszty eksploatacyjne od 20 do 50% [57].

### 2.4.4. Metoda LoTOx™

Metoda LoTOx™ (Low Temperature Oxidation for NO<sub>x</sub> Control) została opracowana przez firmę BOC Gases wchodzącej obecnie w skład grupy Linde. Była to pierwsza technologia wykorzystująca utlenianie zanieczyszczeń ozonem w połączeniu z odsiarczaniem spalin metodą mokrą wapienną [58]. Technologia ta została przetestowana w skali pilotażowej w 3 blokach węglowych o mocy 25 MW<sub>t</sub> w Uniwersytecie Medycznym w Ohio, USA [59]. Obecnie na świecie pracuje ok. 30 instalacji przemysłowych oczyszczających spaliny tą metodą [60]. Ozon podawany jest do kanału spalin przed instalacją mokrego odsiarczania spalin lub do reaktora. Przed podaniem ozonu spaliny są odpylane, natomiast ich temperatura w miejscu dozowania ozonu powinna być ≤ 150 °C. Absorpcja produktów utleniania NO<sub>x</sub> zachodzi w IMOS. Skuteczność usuwania zanieczyszczeń metodą LoTOx wynosi 95% w stosunku do SO<sub>2</sub> oraz 90% w odniesieniu do NO<sub>x</sub> i rtęci [59]. Ozon jest wytwarzany na miejscu w generatorach ozonu zasilanych tlenem. Zapotrzebowanie instalacji na energię elektryczną stanowi od 1 do 2,5 % mocy bloku [18].

#### 2.4.5. Podsumowanie

Metody oksydacyjne pozwalają na jednoczesne usuwanie tlenków azotu, dwutlenku siarki oraz z rtęci ze spalin w jednej instalacji ze skutecznością przekraczającą 90%. Stanowią one alternatywę do powszechnie stosowanego połączenia SCR z IMOS ze względu na niższe koszty eksploatacyjne i inwestycyjne. Wszystkie przedstawione metody usuwania zanieczyszczeń ze spalin są wrażliwe na pyły i z tego względu przed instalacją należy zastosować wysokosprawny odpylacz. W przypadku komercyjnych instalacji usuwania zanieczyszczeń, jako utleniacz tlenków azotu, stosowany jest głównie ozon. Usunięcie produktów reakcji tlenków azotu z ozonem odbywa się za pomocą absorpcji (Lextran, LoTOx) lub kondensacji (ECO).

### 3. PRZEGLĄD LITERATURY NA TEMAT OZONOWANIA SPALIN

Najczęściej stosowaną w blokach węglowych technologią usuwającą  $SO_2$  ze spalin jest metoda mokra wapienna, której skuteczność osiąga poziom 95% [61]. W celu usunięcia tlenków azotu zaleca się stosowanie metod pierwotnych w połączeniu z SCR [4]. Selektywna katalityczna redukcja pozwala na osiągnięcie skuteczności usuwania  $NO_x$  ze spalin do 95% [9]. Wadą stosowania osobnej instalacji odazotowania i odsiarczania są wysokie koszty eksploatacyjne i inwestycyjne [62, 63].

Sposobem na obniżenie kosztów instalacji ochrony atmosfery dla bloków węglowych może być usuwanie kilku zanieczyszczeń w jednej instalacji oczyszczania spalin. Metoda ozonowania spalin, umożliwia ograniczenie emisji tlenków azotu, rtęci oraz dwutlenku siarki. Ozonowanie spalin należy do grupy metod polegających na utlenianiu zanieczyszczeń trudno rozpuszczalnych ( $NO$ ,  $Hg^0$ ) do form wyżej utlenionych i absorpcji ich razem z  $SO_2$  w instalacji mokrego odsiarczania (tzw. metody oksydacyjne) [8, 9].

Prace nad metodą ozonowania spalin były i są prowadzone w wielu krajach, między innymi w USA [8], Azji (Japonia [64], Chiny [65], Korea [66]) oraz w Europie (Polska [67], Dania [69]). Badania prowadzono zarówno w skali laboratoryjnej jak i pilotowej. Ozon jest najskuteczniejszym utleniaczem tlenku azotu [69, 70], ponieważ posiada on tą cenną zaletę, że umożliwia utlenienie  $NO$  do  $N_2O_5$  [70]. Ozon jest wykorzystywany na skalę przemysłową w zakładach uzdatniania wody. Rozwój w tej technologii doprowadził do usprawnienia procesu produkcji ozonu. Przemysłowe generatory ozonu osiągają wydajność w zakresie od kilku g/h do 250 kg/h [71], co pozwala na ich wykorzystanie w szeroko rozumianej energetyce.

W 1997 roku Nelo i inni rozpoczęli prace nad jednoczesnym usuwaniem tlenków azotu oraz dwutlenku siarki za pomocą ozonu. Ustalili oni, że dwutlenek siarki nie jest utleniany ozonem w temperaturze pokojowej oraz dla wysokiej skuteczności usuwania  $NO$  nadmiar ozonu musi być wysoki [69]. Wang i inni potwierdzili wysoki potencjał metody ozonowania spalin umożliwiający usunięcie 97%  $NO_x$  i 100%  $SO_2$  w temperaturze 100 °C oraz 80% stopień utleniania rtęci metalicznej [72, 73]. Ustalili oni, że obecność  $SO_2$  ma niewielki wpływ na skuteczność usuwania  $NO$  z gazu a utlenianie  $SO_2$  do  $SO_3$  zaczyna być istotne dopiero w temperaturach powyżej 60 °C [74]. Mok i inni opracowali dwustopniowy proces jednoczesnego usuwania  $NO_x$  i  $SO_2$  za pomocą utleniania  $NO$  ozonem i redukcji  $NO_2$  w roztworze siarczynu sodu [75]. Jaroszyńska-Wolińska opracowała chemiczny oraz numeryczny schemat utleniania  $NO$  do wyższych tlenków azotu [70].

Wielu badaczy pracuje nad optymalizacją metody ograniczania emisji  $NO_x$  z zastosowaniem ozonowania spalin. Ma ona na celu minimalizację zużycia ozonu, dla zmniejszenia kosztów metody, ponieważ największym składnikiem kosztów eksploatacyjnych i inwestycyjnych metody ozonowania jest wytwarzanie ozonu i tlenu [76]. Prowadzi się m.in. badania nad wykorzystywaniem kombinowanego ozonowania z dozowaniem etanolu [77] i piroluzytu [78, 79] oraz nad zastosowaniem katalizatorów (np. cerowo-tytanowych) [80, 81]. Uzyskane wyniki są obiecujące, ale przedstawione metody są w fazie badań laboratoryjnych.

Pierwszą przemysłową technologię ozonowania spalin opracowano w USA i była to metoda LoTO<sub>x</sub><sup>TM</sup> (Low Temperature Oxidation for  $NO_x$  Control). Polega ona na podawaniu ozonu do kanału spalin przed absorberem mokrej instalacji odsiarczania spalin [58]. W Dani przeprowadzono próby instalacji ozonowania spalin powstających ze spalania biomasy oraz gazu ziemnego [68], produkty reakcji były wychwytywane za pomocą wodnego skrubera. W Japonii przeprowadzono udane próby na spalinach pochodzących z silnika Diesla, gdzie ozon został dodatkowo wykorzystany do regeneracji filtra cząstek stałych [82]. Fujishima i inni stosowali metodę ozonowania do oczyszczania spalin pochodzących ze spalania oleju opałowego w hucie szkła [83], jako absorbent zastosowano roztwór siarczynu sodu. Skalska i inni wykorzystali ozon do usuwania tlenków azotu z gazu po trawieniu skał fosforowych w fabryce nawozów [84]. Prace nad metodą ozonowania są również prowadzone na Politechnice Wrocławskiej w skali laboratoryjnej oraz pilotowej na spalinach z kotła pyłowego OP-430 zlokalizowanego na terenie ZEW „Kogeneracja” Wrocław [85, 86] wyniki przeprowadzonych badań zostały wykorzystane w niniejszej pracy doktorskiej.

Ważnym elementem każdej metody oczyszczania spalin są produkty powstające w procesie usuwania zanieczyszczeń [8]. Jest dobrze znanym faktem, że produktem jednoczesnego usuwania  $NO_x$  i  $SO_2$  ze spalin w alkalicznym absorbencie to azotany i azotyny oraz siarczyny i siarczyny [9]. Formy niżej utleniane, tzn. azotyny i siarczyny są bardziej niebezpieczne dla środowiska niż formy wyżej utlenione [12]. W literaturze brak jest opisu wpływu ozonowania spalin na powstające produkty reakcji, wyjaśnienie mechanizmów powstawania produktów reakcji w absorberze jest jednym z celów pracy doktorskiej.

#### 4. CEL I TEZY PRACY DOKTORSKIEJ

W wyniku przeprowadzonej analizy literaturowej uznano, że metoda ozonowania posiada duży potencjał technologiczny, przede wszystkim w odniesieniu do ograniczania emisji tlenków azotu i rtęci oraz, że może być z sukcesem stosowana jednocześnie z metodami wychwytu dwutlenku siarki w jednej instalacji. Zostało to potwierdzone w trakcie badań laboratoryjnych oraz pilotażowych [10,11]. Zwrócono uwagę na to, że metoda ozonowania jest jednak energochłonna i w celu jej komercyjnego zastosowania należy dążyć do minimalizacji zużycia ozonu w procesie utleniania. Nie mniej metoda ta już w tym stadium rozwoju charakteryzuje się niższymi kosztami eksploatacyjnymi i inwestycyjnymi niż SCR [87].

Jak już wspomniano usuwanie zanieczyszczeń ze spalin to dopiero część rozwiązania problemu. Produkty oczyszczania spalin są ważnym elementem każdej metody, ponieważ muszą mieć formę możliwą do wprowadzenia ich do środowiska. W literaturze ten aspekt metod oczyszczania spalin bywa pomijany, tak jest przynajmniej w odniesieniu do metody usuwania tlenków azotu z zastosowaniem ozonowania spalin, brak jest dyskusji dotyczącej powstających w absorberze produktów. Celem niniejszej pracy było określenie na podstawie aktualnego stanu wiedzy oraz wyników własnych prac badawczych:

- wpływu ozonowania na skład produktów usuwania  $NO$ ,  $SO_2$  ze spalin,
- optymalnych warunków ozonowania ze względu na powstające produkty usuwania zanieczyszczeń,
- wpływu obecności,  $CO$ ,  $CO_2$  i  $H_2O$  na produkty reakcji otrzymywane w alkalicznym absorbencie,
- możliwość separacji produktów odazotowania i odsiarczenia spalin przy zastosowaniu reaktora.

W tym aspekcie tezę pracy, można sformułować następująco:

- zastosowanie ozonowania spalin sprzyja konwersji tlenku azotu do azotanów oraz dwutlenku siarki do siarczanów w roztworach alkalicznych, co pozwala na wykorzystanie produktów reakcji i może czynić tą technologię bezodpadową.

## 5. OPIS METODYKI BADAŃ

Badania wpływu warunków ozonowania i absorpcji na produkty usuwania  $NO_x$  lub jednoczesnego usuwania  $NO_x$  i  $SO_2$  wykonano w skali laboratoryjnej i pilotażowej. Podstawą metody ograniczania emisji  $NO_x$  drogą ozonowania spalin jest utlenianie nierozpuszczalnego w wodzie tlenku azotu ( $NO$ ) do postaci wyżej utlenionych ( $NO_2$ ,  $NO_3$ ,  $N_2O_5$ ) a następnie ich absorpcja razem z  $SO_2$  w alkalicznym absorbencie (np.  $NaOH$ ,  $KOH$ ,  $Ca(OH)_2$  lub  $Mg(OH)_2$ ). W skali laboratoryjnej, w celu zasymulowania warunków panujących w absorberze IMOS do badań zastosowano płuczki Dreschla. W skali pilotażowej wykorzystano pionową kolumnę (rys. 5.8).

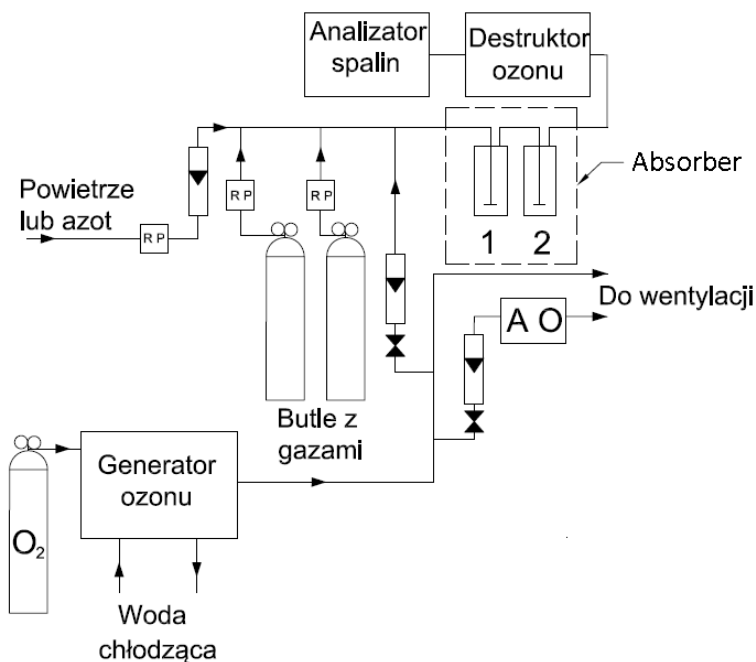
Jako absorbent w płuczkach i w kolumnie natryskowej zastosowano 0,1 molowy roztwór wodorotlenku sodu. Jego wybór został podyktowany tym, że wodorotlenek sodu jest wyjątkowo efektywnym absorbentem kwaśnych zanieczyszczeń a z drugiej strony daje rozpuszczalne produkty reakcji, co znakomicie ułatwiało przeprowadzenie badań i analiz. Dodatkowo schemat reakcji  $SO_2$  z wodorotlenkiem sodu jest zbliżony do reakcji z wykorzystaniem wodorotlenku wapnia lub kamienia wapiennego, który jest najczęściej stosowanym absorbentem w IMOS. W celu zbadania wpływu ozonowania spalin na otrzymywane produkty reakcji w absorberze, pobierano próbki roztworu po sorpcyjnego, które poddawano analizie na zawartość jonów siarczanowych ( $SO_4^{2-}$ ), siarczynowych ( $SO_3^{2-}$ ), azotanowych ( $NO_3^-$ ), azotynowych ( $NO_2^-$ ), węglanowych ( $CO_3^{2-}$ ) oraz wodorowęglanowych ( $HCO_3^-$ ).

### 5.1. BADANIA W SKALI LABORATORYJNEJ

W trakcie badań w skali laboratoryjnej wykonywano pomiary na symulowanych gazach spalinowych. Stanowisko było zlokalizowane na Politechnice Wrocławskiej w laboratorium Zakładu Kotłów, Spalania i Procesów Energetycznych (W-09/Z1). Gazem nośnym w badaniach laboratoryjnych były zamiennie azot lub powietrze. W przypadku azotu zastosowano azot techniczny dostarczany w butlach, w drugim przypadku zastosowano osuszone powietrze ze sprężarki znajdującej się w laboratorium. Do strumienia gazu nośnego w zależności od rodzaju przeprowadzanego eksperymentu, podawano  $SO_2$ ,  $NO_x$ ,  $CO$  oraz  $CO_2$  w taki sposób, aby uzyskać ich zakładane stężenie. Ozon wytwarzano w generatorze ozonu zasilanym tlenem. Absorpcja produktów reakcji zanieczyszczeń z ozonem odbywała w absorberze, w skład, którego wchodziły 2 płuczki Dreschla wypełnione 0,1 molowym roztworem  $NaOH$ . W celu określenia wpływu ozonowania gazu na skład produktów otrzymywanych w absorberze, próbki roztworów z płuczek były poddawane analizie na zawartość jonów. W zależności od rodzaju eksperymentu badano stężenie jonów siarczynowych, siarczanowych, azotanowych, azotynowych, węglanowych i wodorowęglanowych.

### 5.1.1. Opis stanowiska w skali laboratoryjnej

Badania w skali laboratoryjnej wykonano na stanowisku przedstawionym na rysunku 5.1.



Rys. 5.1. Schemat instalacji do badań w skali laboratoryjnej, RP-regulator przepływu, AO- analizator ozonu, 1,2- płuczki z roztworem 0,1 mola  $NaOH$  (absorber)

Strumień objętości gazu nośnego (Azot/Powietrze) był ustalany za pomocą regulatora przepływu (ALBORG GFC 17) i rotametu. Do strumienia gazu nośnego dodawano zanieczyszczenia gazowe z butli za pośrednictwem reduktora ciśnienia oraz regulatora przepływu (stanowisko wyposażono w 2 regulatory: ERG 1000  $N_2$  lub ERG 100  $N_2$ ). W zależności od przeprowadzanego eksperymentu zmieniano skład zanieczyszczeń gazowych przed absorberem. Stężenie zanieczyszczeń gazowych mierzono za pomocą analizatorów spalin (TESTO 350 XL, TESTO 350 S oraz FUJI typ ZRE). Zestawienie gazów wykorzystanych w czasie badań przedstawiono w tabeli 5.1.

Tabela 5.1. Zestawienie gazów wykorzystywanych w badaniach laboratoryjnych

Gaz	Producent	Czystość
Azot, $N_2$	Air Products	Techniczny
Mieszanka 10% $NO$ w $N_2$	Linde	Gaz wzorcowy
Dwutlenek siarki, $SO_2$	Linde	Gaz wzorcowy
Tlenek węgla, $CO$	Linde	Gaz wzorcowy
Dwutlenek węgla, $CO_2$	Air Products	Techniczny
Tlen, $O_2$	Air Products	Techniczny

Ozon był wytwarzany za pomocą generatora ozonu (OZAT CFS - 2G firmy Dergemont Technologies). Generator ozonu był zasilany tlenem pod ciśnieniem 20 MPa za pośrednictwem reduktora ciśnienia. Strumień ozonu był kontrolowany za pomocą rotametu a jego

stężenie oznaczano za pomocą miernika stężenia ozonu BMT 964, dostarczonego przez firmę BMT Messtechnik GmbH. Absorpcja produktów utleniania zanieczyszczeń z ozonem następowała w absorberze w skład, którego wchodziły 2 płuczki Dreschla wypełnione 0,1 molowym roztworem  $NaOH$  (POCH S.A.). Ze względu na wrażliwość elektrochemicznych cel pomiarowych na ozon, przed analizatorem znajdował się destruktor ozonu. Na rysunku 5.2, przedstawiono fragment instalacji laboratoryjnej w trakcie pomiarów oraz generator ozonu.



Rys.5.2. Fragment instalacji badawczej oraz generator ozonu, 1- analizator stężenia ozonu, 2- płuczki z roztworem  $NaOH$  (absorber), 3- destruktor ozonu

Strumienie objętości gazu nośnego i ozonu kierowanego do instalacji w trakcie pomiarów miały stałą wartość i wynosiły odpowiednio 130 i 4  $dm^3/h$ . W trakcie eksperymentów zmieniane było stężenie i skład zanieczyszczeń gazowych, stężenie ozonu w strumieniu tlenu oraz konfiguracja absorbera. Podstawowe parametry pracy instalacji badawczej przedstawiono w tabeli 5.2. Szczegółowy opis aparatury użytej w trakcie badań w zamieszczono w załączniku nr. 1.

Tabela. 5.2. Podstawowe parametry pracy instalacji badawczej w skali laboratoryjnej

Parametr	Jednostka	Wartość
Strumień objętości gazu nośnego, $\dot{V}_g$	$dm^3/h$	130
Strumień objętości mieszaniny ozonu i tlenu kierowany do instalacji, $\dot{V}_{O_3}$	$dm^3/h$	4
Stężenie ozonu w mieszaninie ozonu i tlenu, $c_{O_3}$	$g/Nm^3$	7 ÷ 90
Zakres stężeń zanieczyszczeń gazowych na wlocie do instalacji, $C_Z^{int}$	$ppm$	100 ÷ 1600
Czas pojedynczego eksperymentu, $\tau$	$h$	0,5 ÷ 1
Objętość roztworu sorpcyjnego w absorberze, $V_A$	$dm^3$	0,2
Zastosowany absorbent	-	$NaOH$
Stężenie absorbentu	$mol/dm^3$	0,1



### 5.1.2. Oznaczanie stężenia jonów w próbce cieczy z absorbera

W celu wyznaczenia wpływu ozonowania na skład produktów usuwania zanieczyszczeń z gazu nośnego po zakończeniu pomiaru pobierano próbki roztworu z absorbera i poddawano je analizie na zawartość jonów. W zależności od badanego zanieczyszczenia wykonywano analizy na obecność następujących jonów:

- $SO_3^{2-}$  metodą jodometryczną,
- $SO_4^{2-}$  metodą chromatografii jonowej lub spektrofotometrii plazmowej,
- $NO_3^-$  metodą spektrofotometrii absorpcyjnej w zakresie UV,
- $NO_2^-$  metodą spektrofotometrii absorpcyjnej w zakresie UV,
- $HCO_3^-$  metodą miareczkowania konduktometrycznego,
- $CO_3^{2-}$  metodą miareczkowania konduktometrycznego.

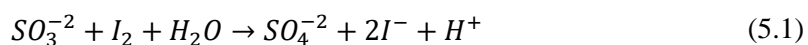
Oznaczenia stężenia jonów siarczynowych, węglanowych i wodorowęglanowych w roztworach po sorpcyjnych były wykonywane zaraz po zakończeniu eksperymentu w Laboratorium Zakładu Kotłów, Spalania i Procesów Energetycznych Wydziału Mechaniczno-Energetycznego Politechniki Wrocławskiej. Oznaczenia stężenia siarczanów były zlecane do wykonania w laboratorium zewnętrznym i były wykonywane dwiema metodami: z zastosowaniem chromatografii jonowej w akredytowanym Laboratorium Analiz Środowiskowych DM we Wrocławiu oraz z użyciem metody spektrofotometrii plazmowej w Centrum Analiz Jakości Środowiska Uniwersytetu Przyrodniczego we Wrocławiu oraz w laboratorium Chemicznych Analiz Wielopierwiastkowych Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej. Stężenie jonów azotanowych i azotynowych wykonywano w laboratorium Zakładu Technologii i Procesów Chemicznych Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej. Poniżej opisano metody pomiarowe wykorzystane do oznaczenia składu produktów reakcji w absorberze.

#### 5.1.2.1. Oznaczanie stężenia siarczynów w roztworze metodą jodometryczną

Oznaczenie stężenia siarczynów w roztworze sorpcyjnym było wykonywane zaraz po zakończeniu eksperymentu ze względu na możliwość utleniania siarczynów tlenem zawartym w powietrzu. Oznaczanie siarczynów wykonywano metodą jodometryczną według następującej procedury:

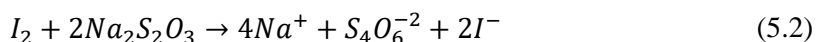
1. Próbkę o objętości  $50\text{cm}^3$  przed wykonaniem oznaczenia zagotowywano w celu rozłożenia ozonu rozpuszczonego w cieczy.
2. Zobojętniano próbkę do  $\text{pH} = 7$  za pomocą  $0,1$  molowego roztworu  $H_2SO_4$ .

3. Do próbki badanego roztworu dodawano znaną ilość jodu z nadmiarem, co najmniej 2 krotnym. W wyniku reakcji z jonami siarczynowymi w obecności jodu, siarczyny utleniają się do siarczanów a jod rozpada się na jony:



W wyniku dodania nadmiaru jodu próbka przybierała brunatną barwę. Jony jodowe w roztworze są niewidoczne.

4. Nadmiar jodu odmiareczkowano tiosiarczanem sodu ( $Na_2S_2O_3$ ):



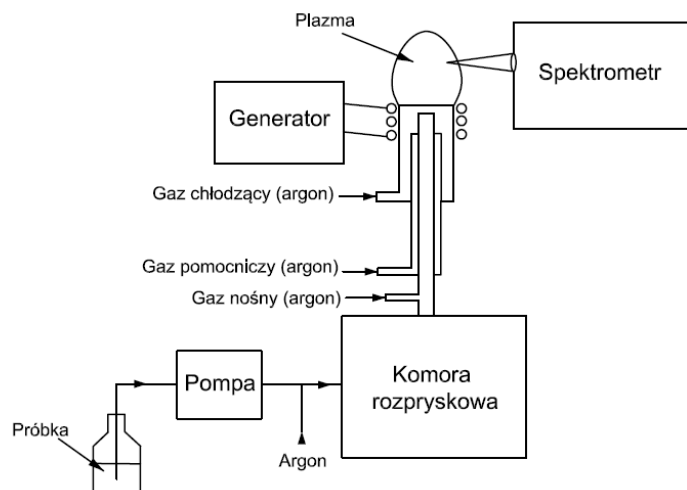
Miareczkowanie kontynuowano aż badana próbka stawała się klarowna, co oznaczało, że nadmiar jodu przereagował z tiosiarczanem sodu.

Ilość jonów siarczynowych w próbce otrzymywano na podstawie ilości jodu, który reagował z  $SO_3^{2-}$ . Ilość jodu przereagowanego otrzymywano odejmując od całkowitej ilości jodu dodanego do próbki, ilość jodu, który przereagował z  $Na_2S_2O_3$ .

5.1.2.2. Oznaczanie stężenia siarczanów w roztworze metodą spektrofotometrii ze wzbudzeniem plazmowym (ICP-OES)

Oznaczenie siarczanów w dostarczonej próbce wykonywane było metodą spektrofotometrii ze wzbudzeniem plazmowym. W metodzie ICP-OES (*inductively coupled plasma optical emission spectrometry*) źródłem wzbudzenia jest plazma argonowa, wytwarzana w palniku plazmowym. Gazem nośnym w tej metodzie jest argon. W gorącej plazmie materiał próbki jest rozbijany na atomy, które ulegają wzbudzeniu i emitują wchłoniętą energię w postaci promieniowania elektromagnetycznego charakterystycznego dla danego pierwiastka. Wyemitowane promieniowanie przechodzi do spektrometru, gdzie w monochromatorze jest rozszczepiane i rozdzielane na poszczególne linie. Linie te są doprowadzone do fotopowielaczy, w których sygnał optyczny jest przetwarzany na sygnał cyfrowy. Schemat ideowy działania spektrofotometru emisyjnego ze wzbudzeniem plazmowym przedstawiono na rysunku 5.3.

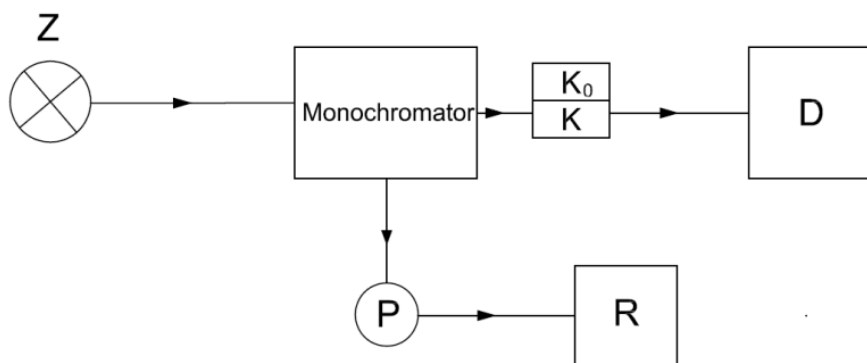
Próbki przekazywane do analizy miały objętość 50ml, przed wysyłką do laboratorium do próbek dodawano kilka ml wody utlenionej w celu utlenienia, zawartych w niej jonów siarczynowych, co miało zagwarantować powtarzalności oznaczeń. Oznaczenia stężenia siarczanów było wykonywane za pomocą aparatu Vista MPX firmy Varian. Ilość moli  $SO_4^{2-}$  w próbce po pomiarze otrzymywano odejmując od wyniku z laboratorium wynik pochodzący z analizy jodometrycznej wykonanej zaraz po pomiarze.



Rys. 5.3. Spektrofotometr ze wzbudzeniem plazmowym [88]

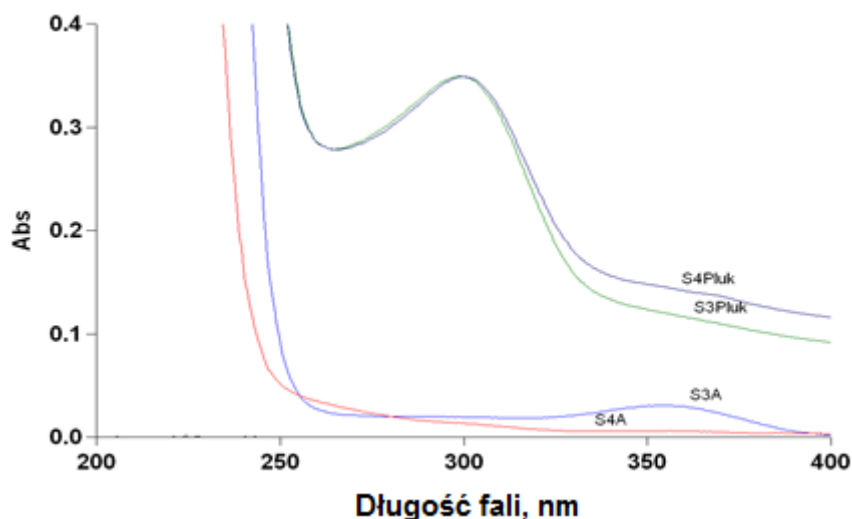
5.1.2.3. Oznaczanie stężenia azotanów i azotynów w roztworze metodą spektrofotometrii absorpcyjnej w zakresie UV

W metodach spektroskopowych sygnał analityczny powstaje w wyniku oddziaływania promieniowania elektromagnetycznego lub korpuskularnego na badaną próbkę. W spektrofotometrii absorpcyjnej badany jest stopień absorpcji promieniowania przez badaną próbkę. Do pomiarów absorpcji służą spektrofotometry. Na rysunku 5.4 przedstawiono blokowy schemat spektrofotometru opracowany na podstawie literatury [88].



Rys. 5.4. Blokowy schemat spektrofotometru optycznego: Z- źródło promieniowania, K- kuweta z badanym roztworem, K<sub>0</sub>- kuweta z rozpuszczalnikiem (odnośnik), P- przetwornik, D- układ detektora, R- rejestrator

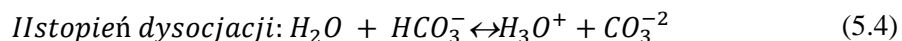
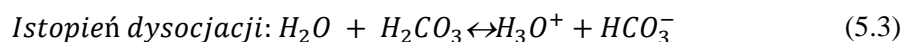
Oznaczenia stężenia jonów azotanowych i azotynowych wykonywano za pomocą spektrofotometru UV/Vis Cary 50 firmy Varian. Jony azotanowe w badanej próbce absorbowwały promieniowanie o długości fali wynoszącej 300 nm, jony azotynowe absorbowwały promieniowanie o długości fali 355 nm. Przykładowe wyniki analizy dostarczonych próbek przedstawiono na rysunku 5.5.



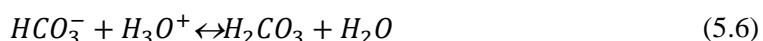
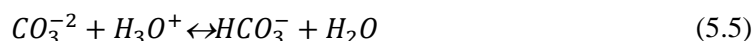
Rys. 5.5. Przykładowy wykres absorpcji badanego roztworu  $NO_3^-$  - 300 nm,  $NO_2^-$  - 355 nm

5.1.2.4. Oznaczanie stężenia węglanu i wodorowęglanu sodu w roztworze metodą miareczkowania konduktometrycznego

Do oznaczenia stężenia jonów węglanowych ( $CO_3^{2-}$ ) i wodorowęglanowych ( $HCO_3^-$ ) w badanej próbce pochodzącej z absorbera, wykorzystano reakcje tych jonów z kwasem solnym. Kwas węglowy w wodzie dysocjuje dwustopniowo. W pierwszym stopniu powstają jony wodorowęglanowe, a w drugim stopniu węglanowe:



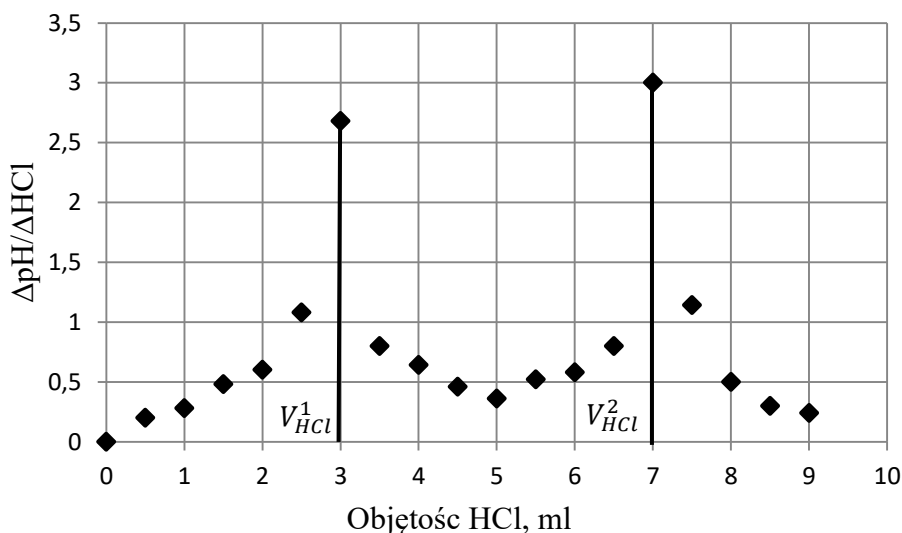
W czasie miareczkowania badanej próbki mianowanym roztworem kwasu solnego zachodziły kolejno następujące przemiany:



Punkt równoważnikowy I-go procesu następował, gdy pH roztworu wynosiło 8,3, punkt równoważnikowy II-go procesu następował, gdy pH roztworu wynosiło 3,9. Oznaczenie stężenia jonów wykonywano wedle następującej procedury:

1. Pobierano  $10 \text{ cm}^3$  z badanej próbki i przenoszono do cylindra miarowego uzupełniając wodą destylowaną do objętości  $100 \text{ cm}^3$ .
2. Przelewano zawartość cylindra do zlewki o pojemności  $150 \text{ cm}^3$ , umieszczając w niej mieszadło magnetyczne, włączano mieszadło oraz umieszczano w próbce elektrodę pH-metru.
3. Odczytywano pH roztworu przed miareczkowaniem.

4. Miareczkowanie wykonywano 0,1 molowym roztworem  $HCl$ , dodając go porcjami po  $0,5\text{ cm}^3$  i odczytując wartość pH po każdej dawce. Miareczkowanie zakończano, gdy pH roztworu osiągało wartość około 2,0 (I pomiar orientacyjny).
5. Po skończeniu miareczkowania opłukiwano elektrodę pH-metru wodą destylowaną.
6. Wykonywano analizę zapisów zmierzonych wartości pH, zwracając uwagę, przy jakich objętościach występowały gwałtowne zmiany pH podczas miareczkowania.
7. Przygotowywano drugą porcję (10 ml) badanej próbki i miareczkowano ją analogicznie (pomiar dokładny) zawężając pomiary w obrębie skoków pH dodając po 0,1 ml kwasu (po 2 krople).
8. Objętości roztworu  $HCl$ , przy których następowały skoki wartości pH określano na podstawie sporządzonej krzywej miareczkowania potencjometrycznego  $\Delta pH/\Delta V_{HCl} = f(V_{HCl})$ . Przykładowe wyniki pomiarów przedstawiono na rysunku 5.6.



Rys. 5.6. Przykładowe wyniki analizy

Na podstawie wykonanej charakterystyki określano, przy jakiej objętości dodanego kwasu solnego następowała największa zmiana pH roztworu. Pierwszy pik na wykresie odpowiadał jonom węglanowym, które przereagowały z kwasem solnym tworząc jony wodorowęglanowe. Drugi pik odpowiadał sumie ilości jonów wodorowęglanowych powstałych w pierwszej reakcji oraz jonów już obecnych w roztworze. Finalny wynik analizy był następujący:

$$C_{CO_3^{2-}} = \frac{V_{HCl}^1 \cdot 0,1 \text{ mmol/ml}}{0,01 \text{ dm}^3} = 30 \text{ mmol/dm}^3 \quad (5.7)$$

$$C_{HCO_3^-} = \frac{(V_{HCl}^2 - 2V_{HCl}^1) \cdot 0,1 \text{ mmol/ml}}{0,01 \text{ dm}^3} = 10 \text{ mmol/dm}^3 \quad (5.8)$$

## 5.2. BADANIA W SKALI PILOTAŻOWEJ

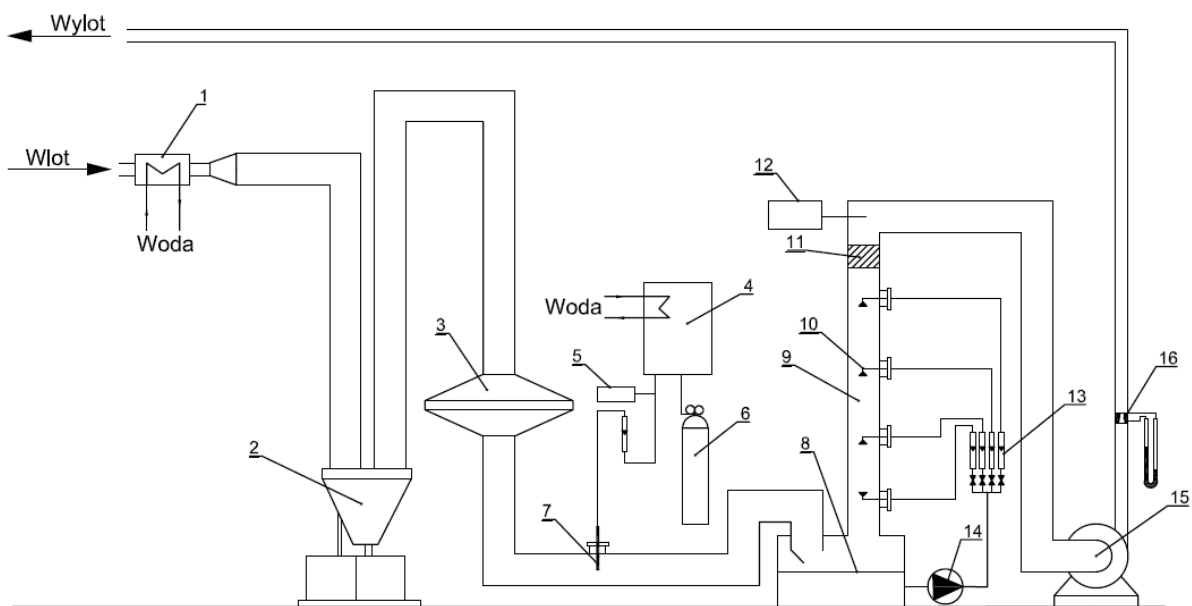
Na podstawie wyników badań wykonanych w skali laboratoryjnej zaplanowano pomiary na instalacji w skali pilotażowej. Badania wykonano na instalacji WAWO-2 zlokalizowanej na terenie Zespołu Elektrociepłowni Wrocławskich „Kogeneracja” we Wrocławiu przy ul. Łowieckiej 24, widok instalacji przedstawiono na rysunku 5.7. Spaliny do instalacji WAWO-2 pobierano z kanału spalin za elektrofiltrem bloku BC 100. W celu realizacji badań nad oczyszczaniem spalin metodą ozonowania instalacja WAWO-2 została poddana modernizacji, zainstalowano generator ozonu oraz pionową kolumnę natryskową ze zbiornikiem absorbentu.



Rys. 5.7. Instalacja WAWO-2

### 5.2.1. Opis stanowiska do badań w skali pilotażowej

Do badań pobierano odpylony w elektrofiltrze strumień objętości spalin ( $200 \text{ m}^3/\text{h}$ ) z kotła pyłowego OP 430. W badaniach w skali pilotażowej wykorzystano ten sam generator ozonu (Ozat CFS - 2G), co w badaniach w skali laboratoryjnej. Do absorpcji produktów reakcji wykorzystano tak jak w badaniach laboratoryjnych 0,1 molowy roztwór wodorotlenku sodu (POCH S.A.). Pomiary stężenia zanieczyszczeń w spalinach wykonano za pomocą analizatorów spalin TESTO 350 XL i TESTO 350 S. Schemat instalacji w skali pilotażowej przedstawiono na rysunku 5.8.



Rys. 5.8. Schemat instalacji pilotażowej: 1 – chłodnica, 2 – lej zbiorczy, 3 – filtr tkaninowy, 4 – generator ozonu, 5 – miernik stężenia ozonu BMT 964, 6 – butla tlenowa z reduktorem, 7 – iniektor ozonu, 8 – zbiornik absorbentu, 9 – kolumna natryskowa, 10 – dysza, 11 – odkraplacz, 12 – analizator spalin TESTO 350, 13 – rotametry do kontroli strumienia absorbentu, 14 – pompa absorbentu, 15 – wentylator, 16 – zwężka pomiarowa

Do kontroli temperatury spalin na wlocie do instalacji służyła wodna chłodnica spalin (1). W trakcie badań temperatura spalin mieściła się w zakresie od 60 do 90 °C. W celu zmniejszenia poziomu zapylenia spalin przed miejscem dozowania ozonu znajdował się filtr tkaninowy (3). Pomiary zapylenia spalin wykazały niskie stężenie pyłu za filtrem (2-10 mg/m<sup>3</sup>). Ozon podawano z generatora ozonu (4) zasilanego tlenem z butli tlenowej z reduktorem (6). Ilość ozonu podawanego do instalacji kontrolowano za pomocą miernika stężenia ozonu (5) i rotametu. Ozon do rurociągu spalin był podawany współprądowo za pośrednictwem iniektora ozonu wykonanego z metalowej rurki ( $\varnothing = 15\text{mm}$ ) z pięcioma otworami na poboczniczy ( $\varnothing = 2\text{mm}$ ).

Produkty reakcji tlenków azotu z ozonem były usuwane w pionowej kolumnie natryskowej (9) zasilanej 0,1 molowym roztworem *NaOH*. Absorbent krążył w obiegu zamkniętym, a jego obieg wymuszano pompą (14) i rozpylano za pośrednictwem 4 poziomych dysz (10). Ilość cieczy kierowanej do rozpylaczy kontrolowano za pomocą zaworów i rotametrów (13). Za absorberem krople cieczy usuwano ze spalin za pomocą odkraplacza (11). Pomiar stężenia zanieczyszczeń wykonywano za odkraplaczem analizatorami spalin TESTO 350 XL i S. Spaliny zasysano do instalacji wentylatorem (15) a strumień przepływu określano za pomocą zwężki pomiarowej (16). Spaliny po opuszczeniu instalacji oczyszczania kierowano do kanału spalin elektrociepłowni. Podstawowe parametry pracy instalacji pilotażowej i spalin w trakcie badań przedstawiono w tabeli 5.5.

Tabela. 5.5. Podstawowe parametry pracy instalacji badawczej w skali pilotażowej

Parametr	Jednostka	Wartość
Strumień objętości spalin, $\dot{V}_g$	$m^3/h$	200
Temperatura spalin na wlocie do instalacji	$^{\circ}C$	60 – 90
Stężenie $NO_x$ na wlocie do instalacji	$ppm$	100 – 300
Stężenie $SO_2$ na wlocie do instalacji	$ppm$	80 – 200
Stężenie $CO$ na wlocie do instalacji	$ppm$	60 – 100
Strumień objętości mieszaniny ozonu i tlenu kierowanego do instalacji, $\dot{V}_{O_3}$	$m^3/h$	0,5
Stężenie ozonu w mieszaninie ozonu i tlenu, $c_{O_3}$	$g/Nm^3$	7 ÷ 90
Czas pojedynczego eksperymentu, $\tau$	$h$	1
Objętość absorbentu w kolumnie natryskowej, $V_A$	$m^3$	2
Stosunek ilości cieczy sorpcyjnej do strumienia przepływu gazu, $L/G$	$dm^3/m^3$	2,5 ÷ 10
Zastosowany absorbent	-	$NaOH$
Stężenie absorbentu w kolumnie natryskowej	$mol/dm^3$	0,1

### 5.3.METODYKA PRZEPROWADZONYCH OBLICZEŃ

Głównym celem przeprowadzonych badań było określenie w warunkach rzeczywistych (spaliny z kotła) wpływu ozonowania spalin na produkty reakcji otrzymywane w absorberze. W trakcie badań wykonywano pomiary ilości zanieczyszczeń na wlocie i wylocie z instalacji, ilości ozonu kierowanego do instalacji oraz stężenia jonów w cieczy z absorbera. Na podstawie pomiarów dokonywano obliczeń molowego stosunku  $X$ , bilansowano molowo związki siarki (S) i azotu (N) w absorberze oraz dokonywano oceny skuteczności odazotowania, odsiarczania oraz stopnia konwersji jonów.

#### 5.3.1. Stosunek molowy $X$

Ilość moli ozonu kierowanego do instalacji w stosunku do ilości moli zanieczyszczeń w gazie określano na podstawie molowego stosunku  $X$  zdefiniowanego, jako:

$$X = O_3/Z, \quad mol\ O_3/mol\ Z \quad (5.9)$$

gdzie:  $Z$ - jest związkiem chemicznym reprezentującym wybrane zanieczyszczenie gazowe.

W badaniach wyróżniono następujące stosunki molowe:

- w badaniach, gdy w gazie znajdował się sam tlenek azotu lub tlenek azotu wraz z dwutlenkiem siarki, posługiwano się molowym stosunkiem  $X_{NO}$  zdefiniowanym, jako:

$$X_{NO} = O_3/NO, \quad mol\ O_3/mol\ NO \quad (5.10)$$

- w badaniach, gdy w gazie znajdował się sam dwutlenek siarki, posługiwano się molowym stosunkiem  $X_{SO_2}$  zdefiniowanym, jako:



$$X_{SO_2} = O_3/SO_2, \quad \text{mol } O_3/\text{mol } SO_2 \quad (5.11)$$

- w badaniach, gdy w gazie znajdował się sam tlenek węgla, posługiwano się molowym stosunkiem  $X_{CO}$  zdefiniowanym, jako:

$$X_{CO} = O_3/CO, \quad \text{mol } O_3/\text{mol } CO \quad (5.12)$$

Wartość stosunku molowego  $X$  wyznaczano na podstawie pomiarów strumienia objętości i stężenia ozonu w mieszaninie tlenu i ozonu kierowanego do instalacji oraz strumienia i stężenia zanieczyszczeń gazowych w gazie nośnym:

$$X = 1000 \frac{V_{mol}}{M_{O_3}} \cdot \frac{\dot{V}_{O_3} \cdot C_{O_3}}{\dot{V}_g \cdot C_Z^{int}} \quad (5.13)$$

gdzie:  $V_{mol}$ - Objętość molowa  $dm^3/mol$ ,  $M_{O_3}$ - masa molowa ozonu  $g/mol$ ,  $\dot{V}_{O_3}$ - strumień objętości mieszaniny tlenu i ozonu kierowanej do instalacji w  $dm^3/h$ ,  $C_{O_3}$ - stężenie ozonu w mieszaninie w  $g/m^3$ ,  $\dot{V}_g$ - strumień objętości gazu nośnego w  $dm^3/h$ ,  $C_Z^{int}$ - stężenie zanieczyszczenia gazowego na wlocie do absorbera w  $ppm$ .

### 5.3.2. Skuteczność usuwania tlenków azotu ( $NO_x$ )

W celu określenia skuteczności usuwania tlenków azotu ze spalin i z gazu nośnego w trakcie eksperymentu wykonywano pomiary stężenia  $NO_x$  przed i za instalacją przy pomocy analizatora spalin:

$$\eta_{NO_x} = \left( 1 - \frac{C_{NO_x}^{out}}{C_{NO_x}^{int}} \right) \cdot 100, \quad \% \quad (5.14)$$

gdzie:  $\eta_{NO_x}$ - skuteczność usuwania  $NO_x$  z gazu nośnego,  $C_{NO_x}^{out}$ - stężenie  $NO_x$  przed instalacją,  $C_{NO_x}^{int}$ - stężenie  $NO_x$  za instalacją.

### 5.3.3. Skuteczność usuwania dwutlenku siarki ( $SO_2$ )

W celu określenia skuteczności usuwania dwutlenku siarki ze spalin i z gazu nośnego w trakcie eksperymentu wykonywano pomiary stężenia  $SO_2$  przed i za instalacją przy pomocy analizatora spalin:

$$\eta_{SO_2} = \left( 1 - \frac{C_{SO_2}^{out}}{C_{SO_2}^{int}} \right) \cdot 100, \quad \% \quad (5.15)$$

gdzie:  $\eta_{SO_2}$ - skuteczność usuwania  $SO_2$  z gazu nośnego,  $C_{SO_2}^{out}$ - stężenie  $SO_2$  przed instalacją,  $C_{SO_2}^{int}$ - stężenie  $SO_2$  za instalacją.

#### 5.3.4. Skuteczność usuwania tlenku węgla (CO)

W celu określenia skuteczności usuwania tlenku węgla ze spalin i z gazu nośnego w trakcie eksperymentu wykonywano pomiary stężenia CO przed i za instalacją przy pomocy analizatora spalin:

$$\eta_{CO} = \left(1 - \frac{C_{CO}^{out}}{C_{CO}^{int}}\right) \cdot 100, \quad \% \quad (5.16)$$

gdzie:  $\eta_{CO}$  - skuteczność usuwania CO z gazu nośnego,  $C_{CO}^{out}$  - stężenie CO przed instalacją,  $C_{CO}^{int}$  - stężenie CO za instalacją.

#### 5.3.5. Wyznaczanie liczby moli związków w absorberze na podstawie wyników oznaczeń stężenia jonów

W celu wyznaczenia ilości moli związków zatrzymanych w absorberze na podstawie wyników oznaczeń stężenia jonów posłużono się zależnością:

$$n_Z = c_Z \cdot V_A, \quad mmol \quad (5.17)$$

gdzie:  $n_Z$  – liczba moli szukanego związku (Z) w płuczkach z absorbentem,  $c_Z$  – wynik analizy stężenia jonu w  $mmol/dm^3$ ,  $V_A$  - objętość roztworu NaOH w absorberze w  $dm^3$ .

#### 5.3.6. Bilansowanie molowe związków azotu (N) lub siarki (S) w absorberze

Ze względu na tematykę badań niezwykle istotnym aspektem jest określenie bilansu molowego związków azotu i siarki w absorberze. Bilans opiera się na wyznaczeniu ilości moli związków zawierających siarkę (S) lub azot (N) w płuczkach z absorbentem na podstawie pomiarów stężenia zanieczyszczeń gazowych przed i za węzłem absorpcji oraz wyników analiz stężenia jonów w cieczy z absorbera [89].

- Liczba moli związków azotu (N) lub siarki (S) zatrzymanych w absorberze, wyznaczona na podstawie pomiarów stężenia jonów

W przypadku wyznaczenia liczby moli związków siarki w absorberze obliczano liczbę moli siarczynu ( $Na_2SO_3$ ) oraz siarczanu sodu ( $Na_2SO_4$ ) na podstawie wyników oznaczeń jonów  $SO_3^{2-}$  i  $SO_4^{2-}$  w cieczy po sorpcyjnej. W przypadku związków zawierających azot obliczano liczbę moli azotanu ( $NaNO_2$ ) oraz azotynu sodu ( $NaNO_3$ ) na podstawie wyników oznaczeń jonów  $NO_2^-$  i  $NO_3^-$  w cieczy z absorbera. Ilość moli związków siarki (S) lub azotu (N), zatrzymanych w płuczkach z absorbentem wyznaczano za pomocą zależności:

$$n_Z^A = \sum c_Z^A \cdot V_A, \quad mmol \quad (5.18)$$

gdzie:  $n_Z^A$ - liczba moli związków zawierających siarkę (S) lub azot (N) zatrzymanych w płuczkach z absorbentem,  $\sum c_Z^A$ - suma wyników analiz stężenia jonów ( $SO_3^{2-}$  i  $SO_4^{2-}$ ) lub ( $NO_2^-$  i  $NO_3^-$ ) w cieczy po sorpcyjnej w  $mmol/dm^3$ ,  $V_A$ - objętość roztworu  $NaOH$  w absorberze w  $dm^3$ .

- Liczba moli związków azotu (N) lub siarki (S) zatrzymanych w absorberze, wyznaczona na podstawie pomiaru stężenia zanieczyszczeń gazowych

Liczbę moli związków siarki (S) lub azotu (N) zatrzymanych w absorberze, wynikającą ze stężenia składników gazowych wyznaczano na podstawie pomiarów wykonanych analizatorem spalin przed i za absorberem:

$$n_Z^g = \frac{\dot{V}_g \cdot \tau \cdot (C_Z^{int} - C_Z^{out}) \cdot 10^{-3}}{V_{mol}}, \quad mmol \quad (5.19)$$

gdzie:  $n_Z^g$ - liczba moli związków zawierających azot (N) lub siarkę (S) zatrzymanych w absorberze na podstawie pomiarów gazowych,  $\dot{V}_g$ - strumień objętości gazu nośnego w  $dm^3/h$ ,  $\tau$ - czas eksperymentu w  $h$ ,  $C_Z^{int}$ - stężenie związków zawierających siarkę ( $SO_2$ ) lub azot ( $NO_x$ ) przed absorberem w  $ppm$ ,  $C_Z^{out}$ - stężenie związków zawierających siarkę ( $SO_2$ ) lub azot ( $NO_x$ ) za absorberem w  $ppm$ .

- Niepewność oznaczenia związków azotu (N) lub siarki (S) w absorberze

Niepewność oznaczenia związków azotu (N) lub siarki (S) w absorberze określono za pomocą zależności:

$$\gamma_Z = \left| 1 - \frac{n_Z^g}{n_Z^A} \right| \cdot 100, \quad \% \quad (5.20)$$

### 5.3.7. Stopień konwersji jonów siarczynowych do siarczanowych

W celu określenia stopnia konwersji jonów siarczynowych do siarczanowych w cieczy z absorbera wyznaczano liczbę moli siarczanu i siarczynu sodu (zgodnie z równaniem 5.17). Stopień konwersji obliczono za pomocą zależności:

$$\eta_{SO_4} = \frac{n_{SO_4}}{n_{SO_3} + n_{SO_4}} \cdot 100\% \quad (5.21)$$

gdzie:  $\eta_{SO_4}$ - stopień konwersji jonów siarczynowych do siarczanowych,  $n_{SO_3}$ - liczba moli siarczynu sodu w roztworze z absorbera ( $mmol$ ),  $n_{SO_4}$ - liczba moli siarczanu sodu w roztworze z absorbera ( $mmol$ ).

### 5.3.8. *Udział związków azotu zatrzymanych w reaktorze utleniającym*

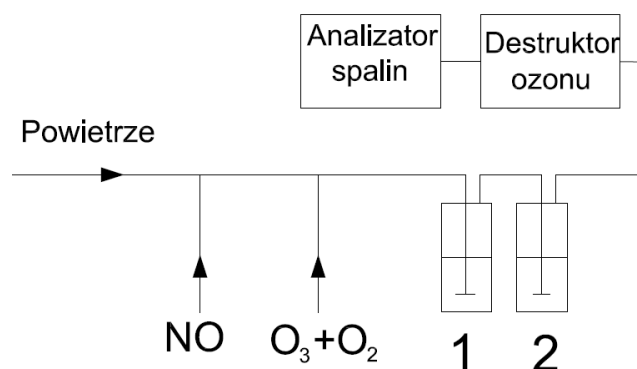
W eksperymentach wykorzystujących reaktor utleniający określono udział związków azotu zatrzymanych w reaktorze. W tym celu próbki cieczy wykraplającej się w reaktorze poddawano analizie na zawartość jonów azotanowych i azotynowych. Udział związków azotu, zatrzymanych w reaktorze utleniającym obliczono za pomocą wzoru:

$$\delta = \frac{n_{\text{NO}_{(2,3)}}^R}{n_{\text{NO}_{(2,3)}}^R + n_{\text{NO}_{(2,3)}}^A} \cdot 100\% \quad (5.22)$$

gdzie:  $\delta$ - udział związków azotu zatrzymanych w reaktorze utleniającym,  $n_{\text{NO}_{(2,3)}}^A$  - suma moli azotanu i azotynu sodu zatrzymanego w absorberze,  $n_{\text{NO}_{(2,3)}}^R$  - suma moli azotanu i azotynu sodu zatrzymanego w reaktorze.

## 6. WPLYW OZONOWANIA NA SKŁAD PRODUKTÓW POWSTAŁYCH W WYNIKU USUWANIA NO Z GAZU NOŚNEGO

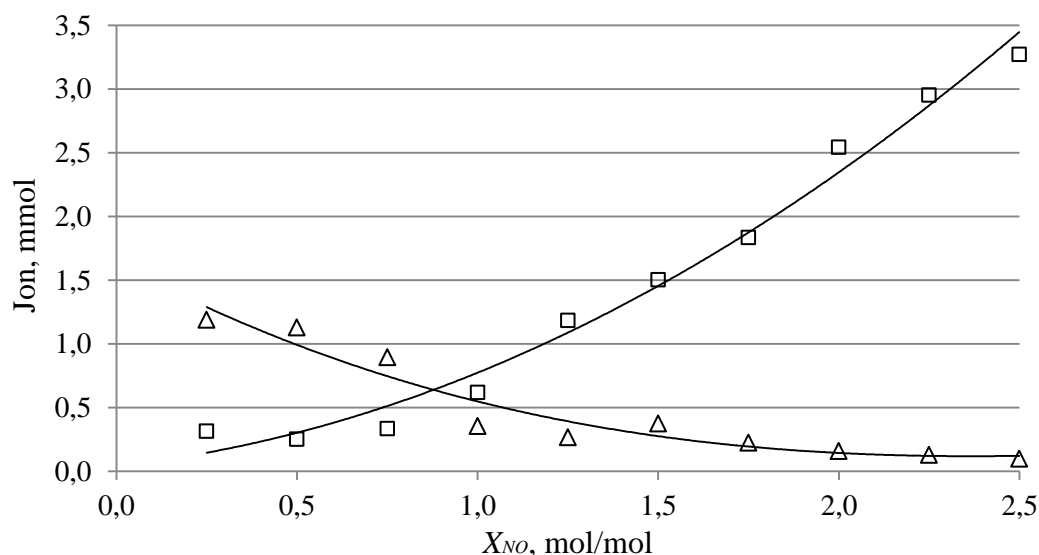
Gazem nośnym w badaniach było osuszone powietrze, do którego dodawano tlenek azotu z butli (10%  $NO$  w azocie). Jako absorber zastosowano 2 płuczki Dreschla zawierające po 100 ml 0,1 molowego roztworu wodorotlenku sodu. Przed absorberem do strumienia gazu nośnego dodawano ozon pochodzący z generatora ozonu. Stężenia zanieczyszczeń gazowych mierzono analizatorem TESTO 350 XL, przed którym zastosowano destruktora ozonu. Schemat ideowy fragmentu instalacji przedstawiono na rysunku 6.1.



Rys.6.1. Schemat ideowy części instalacji do badania składu roztworu po sorpcyjnego przy usuwaniu  $NO$  z gazu nośnego, 1 i 2- płuczki z 0,1 molowym roztworem  $NaOH$  (absorber)

Do strumienia gazu nośnego ( $130 \text{ dm}^3/h$ ) podawano tlenek azotu w taki sposób, aby jego stężenie w gazie wynosiło  $430 \div 510 \text{ ppm}$ . Przed płuczkami z absorbentem do gazu wprowadzono strumień ozonu  $4 \text{ dm}^3/h$  w tlenie. Stężenie ozonu w tlenie ( $0 - 80 \text{ g}_{O_3}/Nm^3$ ) zmieniano w taki sposób, żeby stosunek molowy  $X_{NO} = O_3/NO$  (intensywność ozonowania) był w zakresie  $0 - 2,5$ . Czas pojedynczego eksperymentu wynosił  $1 \text{ h}$ . Po zakończeniu eksperymentu roztwory z płuczek zlewano razem i badano stężenie jonów  $NO_2^-$  i  $NO_3^-$  metodą spektrofotometrii w zakresie UV. Na podstawie uzyskanych wyników obliczano za pomocą równania (5.17) ilość moli azotanu i azotynu sodu zatrzymanego w absorberze. Wyniki obliczeń w funkcji stosunku molowego  $X_{NO}$  przedstawiono na rysunku 6.2.

Stwierdzono, że wraz ze wzrostem intensywności ozonowania malała liczba moli azotynu, a rosła liczba moli azotanu sodu w absorberze. Dla  $X_{NO} > 1,75$  ilość moli azotynu sodu zatrzymanego w płuczках malała poniżej  $0,2 \text{ mmola}$ . Bilans związków azotu w absorberze przedstawiono w tabeli 6.1.



Rys. 6.2. Zależność liczby moli azotanu ( $\Delta\Delta\Delta$ ) i azotynu ( $\square\square\square$ ) sodu w absorberze (płuczki 1 i 2) w funkcji stosunku molowego  $X_{NO}$

Tab. 6.1. Bilans związków azotu w absorberze

L.p.	$X_{NO}$	Udziały na wlocie			Udziały na wylocie			Liczby moli w absorberze		$n_N^g$ mmol	$\gamma_N$ %
		$NO$	$NO_2$	$NO_x$	$NO$	$NO_2$	$NO_x$	$NO_3^-$	$NO_2^-$		
		ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	mmol	mmol		
1	0,25	490	22	520	213	90	303	0,314	1,190	1,32	8,6
2	0,50	480	21	501	131	160	291	0,252	1,128	1,22	11,6
3	0,75	475	15	490	73	217	290	0,336	0,896	1,16	5,8
4	1,00	443	17	460	29	252	281	0,620	0,354	1,04	6,4
5	1,25	440	21	461	17	206	223	1,184	0,266	1,38	5,1
6	1,50	437	19	456	43	60	103	1,504	0,374	2,05	8,4
7	1,75	412	17	429	23	34	57	1,834	0,224	2,15	4,3
8	2,00	488	16	504	20	27	47	2,544	0,158	2,65	2,0
9	2,25	492	21	513	7	9	16	2,954	0,130	2,88	7,1
10	2,50	495	25	520	1	4	5	3,272	0,098	3,01	12,0

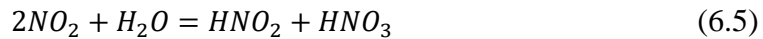
$n_N^g$  - liczba moli związków azotu, zatrzymanych w absorberze, wyznaczona na podstawie stężenia  $NO_x$  na wlocie i wylocie absorbera (równanie 5.19),  $\gamma_N$  - niepewność oznaczenia związków azotu (równanie 5.20)

Bilans azotu w strumieniu powietrza i w płuczkach (1 i 2) wykonano z niepewnością  $\gamma_N \leq 12\%$ . W celu interpretacji uzyskanych wyników odniesiono się do mechanizmu utleniania  $NO$  do wyższych tlenków azotu za pomocą ozonu, który jest następujący [70]:





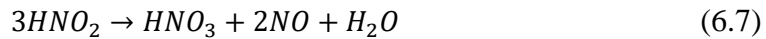
W przypadku, gdy molowy współczynnik  $X_{NO} \leq 1$  w gazie po ozonowaniu występowało głównie  $NO$  i  $NO_2$ , które mogły się połączyć tworząc  $N_2O_3$  zgodnie z reakcją (6.2). Dwutlenek azotu jest gazem rozpuszczalnym w wodzie i w wyniku kontaktu z wilgocią tworzy kwas azotowy oraz azotawy:



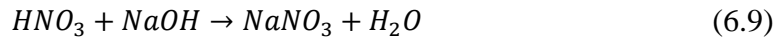
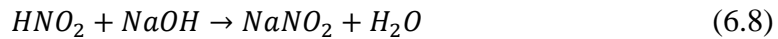
Dodatkowo trójtlenek dwu azotu ( $N_2O_3$ ) jest bezwodnikiem kwasu azotawego:



W wodzie kwas azotawy ( $HNO_2$ ) jest jednak niestabilny i ulega dysproporcjonowaniu w wyniku czego ma miejsce wtórna emisja tlenu azotu ( $NO$ ):



W roztworach alkalicznych absorpcja  $HNO_2$  zachodzi podobnie jak w wodzie, ale rozkład jest wstrzymany w wyniku reakcji z alkaliami, na przykład w roztworze wodorotlenku sodu zachodzą reakcje [90]:



W rezultacie w roztworze znajdują się azotany i azotyny, przy czym te ostatnie są niestabilne i reaktywne i nie mogą być odprowadzane do ścieków. W badaniach obserwowano następujące zachowanie produktów ozonowania w roztworze:

- w przypadku, gdy w gazie po ozonowaniu było więcej tlenu niż dwutlenku azotu, to w roztworze dominowały jony azotynowe ( $NO_2^-$ ) powstające głównie drogą absorpcji  $N_2O_3$  (reakcja 6.6 i 6.8),

- w przypadku, gdy w gazie zaczynało dominować  $NO_2$  w roztworze po sorpcyjnym pojawiały się azotany (reakcja 6.5 i 6.9) natomiast, kiedy do instalacji podawano ozon w stosunku molowym  $X_{NO} = 1$  dochodziło do równowagi pomiędzy jonami azotynowymi i azotanowymi.

Przedstawione wyniki eksperymentów oraz ich analiza wskazuje, że przy niedostatku ozonu ( $X_{NO} < 1,0$ ) konwersja tlenu azotu do wyższych tlenków azotu jest niekompletna i prowadzi do re-emisji tlenu azotu (na skutek rozpadu kwasu azotawego), bądź do wytworzenia w roztworze sorpcyjnym niestabilnych azotynów, których zagospodarowanie przysparza dużych trudności. Rea-

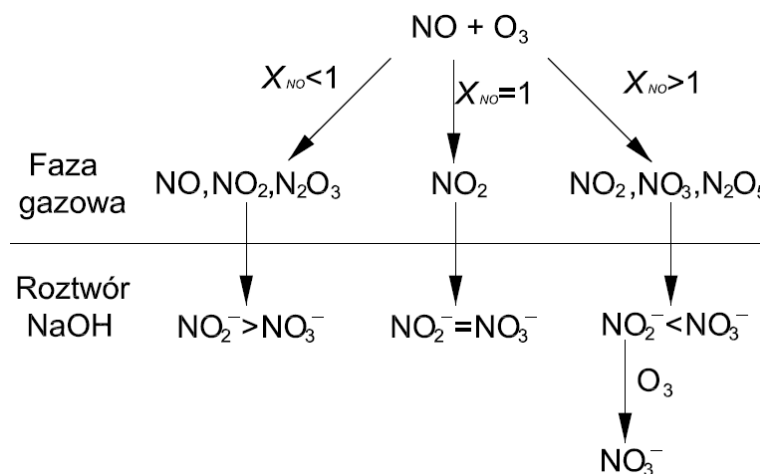
sumując należy stwierdzić, że stopień utlenienia  $NO$  do  $NO_2$  ogranicza efektywność usuwania  $NO_x$  do ok. 60%, co stwierdzono także w przypadku użycia innych utleniaczy [91].

W celu poprawy efektywności usuwania  $NO_x$  z gazu nośnego i jego konwersji do stabilnych azotanów w roztworze alkalicznym, zwiększono intensywność ozonowania ( $X_{NO} > 1$ ), co prowadziło do powstawania pięciotlenku dwu azotu ( $N_2O_5$ ) na drodze reakcji (6.3 i 6.4). Stechiometryczne zapotrzebowanie ozonu dla kompletnej konwersji  $NO$  w  $N_2O_5$  wynosi  $X_{NO} = 1,5$  [70].

Pięciotlenek dwu azotu jest niestabilnym, potencjalnie groźnym utleniaczem. W temperaturze pokojowej jest ciałem stałym, dobrze rozpuszczalnym w wodzie. Jest bezwodnikiem kwasu azotowego:



Reakcja kwasu azotowego z roztworem alkalicznym prowadzi do powstania stabilnych azotanów (reakcja 6.9). W trakcie badań dla stosunku molowego  $X_{NO} > 1,5$  w roztworze z absorbera wykryto prawie wyłącznie jony azotanowe (rys. 6.2). W wyniku analizy rezultatów prac własnych i danych literaturowych [70] zaproponowano mechanizm powstawania jonów azotynowych i azotanowych w roztworze  $NaOH$  co ilustruje rysunek 6.3.



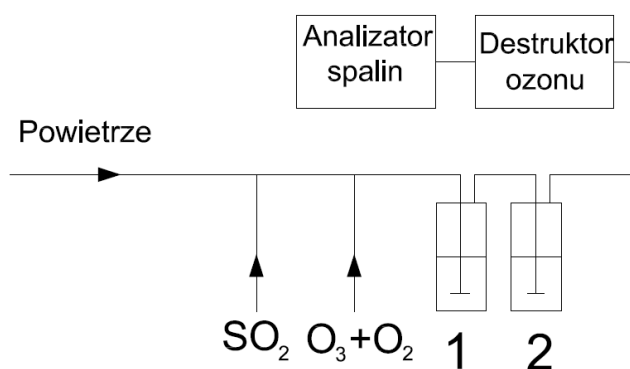
Rys. 6.3. Proponowany mechanizm powstawania jonów azotanowych ( $NO_3^-$ ) i azotynowych ( $NO_2^-$ ) w roztworze  $NaOH$

Podsumowując, ozonowanie ze stosunkiem  $X_{NO} < 1,0$  prowadzi do powstawania niepołączonych azotynów w cieczy po sorpcyjnej (powstających głównie drogą absorpcji  $NO_2$  i  $N_2O_3$ ). Dla stechiometrycznej ilości ozonu  $X_{NO} = 1,0$  kierowanego do instalacji osiąga się równowagę pomiędzy jonami azotynowymi i azotanowymi. W celu maksymalizacji udziału jonów azotynowych w cieczy z absorbera należy prowadzić ozonowanie ze stosunkiem molowym  $X_{NO} > 1,5$  w celu wytworzenie w gazie nośnym  $N_2O_5$ . Dla wysokich stosunków molowych ( $X_{NO} > 1,5$ ) jony azotanowe w cieczy po sorpcyjnej mogą być utleniane do  $NO_3^-$  ozonem przechodzącym do cieczy.



## 7. WPLYW OZONOWANIA NA SKŁAD PRODUKTÓW POWSTAŁYCH W WYNIKU USUWANIA $SO_2$ Z GAZU NOŚNEGO

W celu przeprowadzenia badań do strumienia gazu ( $130 \text{ dm}^3/\text{h}$  powietrza) podawano  $SO_2$  w taki sposób, aby jego stężenie w gazie było  $1200 - 1400 \text{ ppm}$ . Do spreparowanego gazu podawano ozon (w tlenie ok. 10% mas.). Strumień objętości ozonu kierowanego do instalacji był tak dobrany, aby stosunek molowy  $X_{SO_2}$  był w zakresie od 0 do 2,0. Absorpcja dwutlenku siarki po ozonowaniu następowała w dwóch płuczkach wypełnionych 0,1 molowym roztworem  $NaOH$ . Schemat ideowy części instalacji przedstawiono na rysunku 7.1.

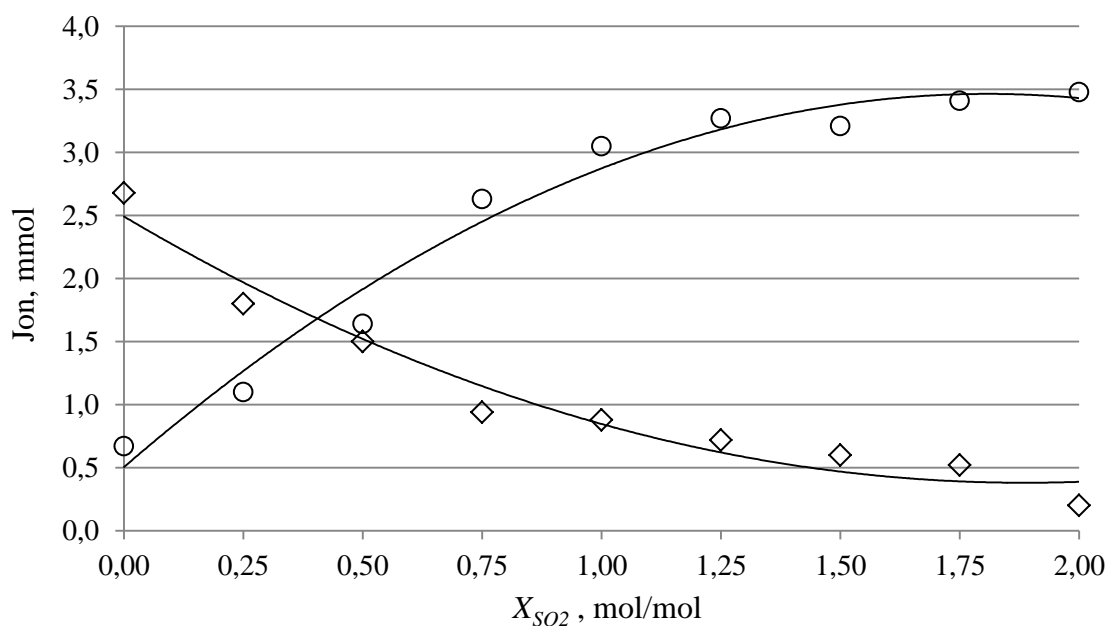


Rys.7.1. Schemat ideowy części instalacji do badania wpływu ozonowania na skład produktów usuwania  $SO_2$  z gazu nośnego, 1 i 2- płuczki z roztworem  $NaOH$  (absorber)

Czas pojedynczego pomiaru wynosił  $0,5 \text{ h}$ . Po zakończeniu pomiaru roztwory z płuczek zlewano razem i poddawano analizie na zawartość jonów siarczynowych ( $SO_3^{2-}$ ) i siarczanowych ( $SO_4^{2-}$ ). Oznaczenie jonów siarczynowych wykonywano zaraz po zakończeniu pomiaru metodą jodometryczną. Do próbek przeznaczonych do oznaczenia jonów siarczanowych dodawano kilka kropli wody utlenionej w celu utlenienia, zawartych w niej jonów siarczynowych, tak przygotowaną próbkę badano metodą ICP-OES (punkt 5.1.2.2).

Wyniki analiz roztworów z absorbera pozwoliły wyznaczyć liczbę moli siarczynu i siarczanu sodu w cieczy z absorbera. Zauważono, że skuteczność odsiarczania nie zależała od ilości ozonu użytego w badaniach i w trakcie pomiarów wynosiła prawie 100%. Na rysunku 7.2 przedstawiono liczbę moli siarczanu i siarczynu sodu w absorberze w zależności od stosunku molowego  $X_{SO_2} = O_3/SO_2$ .

Wraz ze wzrostem intensywności ozonowania następowała konwersja jonów siarczynowych do siarczanowych ( $\eta_{SO_4}$ ). Stopień konwersji  $SO_3^{2-}$  do  $SO_4^{2-}$  był na poziomie  $\eta_{SO_4} > 80\%$  dla  $X_{SO_2} > 1,50$ . Równowaga pomiędzy jonami siarczynowymi i siarczanowymi w roztworze z płuczek (1 i 2) następowała dla  $X_{SO_2} = 0,75$ . Bilans związków siarki w absorberze oraz stopień konwersji  $\eta_{SO_4}$  przedstawiono w tabeli 7.1.



Rys.7.2. Liczba moli siarczynu (◇◇◇) i siarczanu sodu (○○○) w roztworze z absorbera (roztwory z płuczek 1 i 2 zmieszano razem) w funkcji stosunku molowego  $X_{SO_2}$

Tab. 7.1. Bilans związków siarki w absorberze

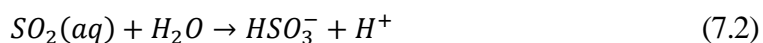
L.p.	$X_{NO}$	Udziały na wylocie	Udziały na wylocie	Liczby moli w roztworze z absorbera		$n_s^g$	$\gamma_s$	$\eta_{SO_4}$
		$SO_2$	$SO_2$	$SO_3^{2-}$	$SO_4^{2-}$			
		ppm	ppm	mmol	mmol			
1	0,25	1240	0	2,68	0,67	3,59	6,7	20
2	0,50	1200	0	1,80	1,10	3,51	17,3	38
3	0,75	1283	0	1,50	1,64	3,72	15,6	52
4	1,00	1378	0	0,94	2,63	3,98	10,3	74
5	1,25	1406	0	0,88	3,05	4,07	3,4	78
6	1,50	1350	0	0,72	3,27	3,91	2,0	82
7	1,75	1328	0	0,60	3,21	3,85	1,0	84
8	2,00	1354	0	0,52	3,41	3,92	0,5	87

$n_s^g$  - liczba moli związków siarki, zatrzymanych w absorberze, wyznaczona na podstawie stężenia  $SO_2$  na wlocie i wylocie z absorbera (równanie 5.19),  $\gamma_s$  - niepewność oznaczenia związków siarki (równanie 5.20),  $\eta_{SO_4}$  - stopień konwersji jonów siarczynowych do siarczanowych (równanie 5.21)

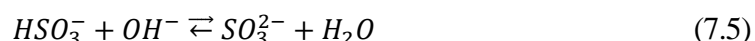
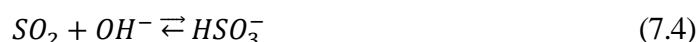
Bilans siarki w strumieniu powietrza i w absorberze, wyznaczono z niepewnością  $\gamma_s < 17\%$ . Nie zaobserwowano wpływu ozonowania na zmianę koncentracji dwutlenku siarki przed absorberem, co oznacza, że nie następowało utlenianie  $SO_2$  do  $SO_3$  w warunkach eksperymentu:



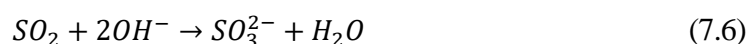
Reakcja (7.1) zachodzi w temperaturze powyżej 100°C [74]. W roztworach wodnych mechanizm absorpcji dwutlenku siarki obejmuje: przejście do fazy ciekłej  $SO_2(g) \rightarrow SO_2(aq)$  a następnie hydratację i dysocjację:



W roztworach alkalicznych mechanizm absorpcji dwutlenku siarki ma charakter chemiczny [92]:

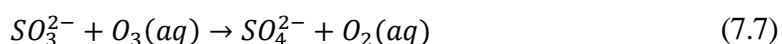


W silnych roztworach alkalicznych, jak  $NaOH$ , druga z powyższych reakcji następuje natychmiast tak, więc ogólną reakcję absorpcji  $SO_2$  można zapisać:

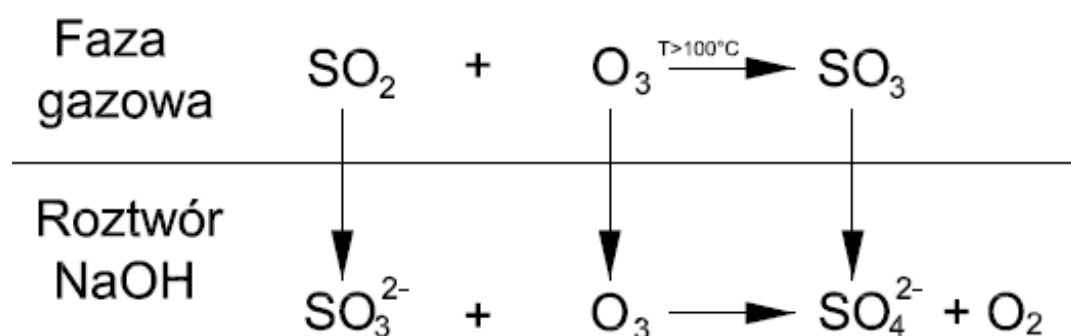


Gdy w układzie nie występuje żaden utleniacz, w cieczy po sorpcyjnej powinny się znajdować wyłącznie jony siarczynowe. Jako że gazem nośnym w przeprowadzonych eksperymentach było powietrze, to bez ozonu udział siarczynu był o wiele wyższy niż siarczanu (rys. 7.2). Gdy podawano ozon to wraz ze wzrostem intensywności ozonowania malała ilość moli jonów siarczynowych w roztworze po sorpcyjnym. Oznaczało to, że stosując metodę ozonowania spalin można ograniczyć ilość powietrza kierowanego do natleniania roztworu po sorpcyjnego w instalacjach mokrego odsiarczania spalin.

W chemii atmosfery znany jest mechanizm utleniania siarczynów ozonem [93]:



Jako że stopień konwersji siarczynów do siarczanów rósł wraz z ilością ozonu podawanego do instalacji, to reakcja 7.7 zachodziła w absorberze. Na podstawie wyników pomiarów oraz literatury [74] został opracowany mechanizm powstawania jonów siarczynowych i siarczanowych przedstawiony na rysunku 7.3.



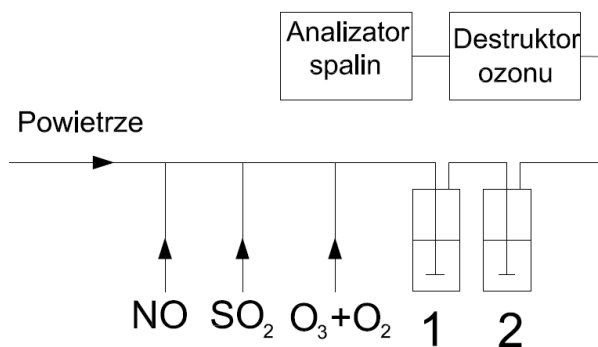
Rys. 7.3. Mechanizm powstawania jonów siarczanowych i siarczynowych w roztworze  $NaOH$

Reasumując można stwierdzić, że obecność ozonu nie ma wpływu na skuteczność usuwania  $SO_2$  z gazu nośnego oraz na jego utlenianie do  $SO_3$  w warunkach eksperymentu. Ma on jednak wpływ na utlenianie jonów siarczynowych do siarczanowych w cieczy w absorberze, stopień konwersji  $\eta_{SO_4} > 90\%$  osiągnięto dla molowego stosunku  $X_{SO_2} > 1,75$ .

## 8. WPLYW OZONOWANIA NA EFEKTYWNOŚĆ I PRODUKTY RÓWNOCZESNEGO USUWANIA TLENKÓW AZOTU I DWUTLENKU SIARKI Z GAZU NOŚNEGO

### 8.1. WPLYW PROCESU OZONOWANIA NA PRODUKTY USUWANIA $NO$ I $SO_2$ Z GAZU NOŚNEGO

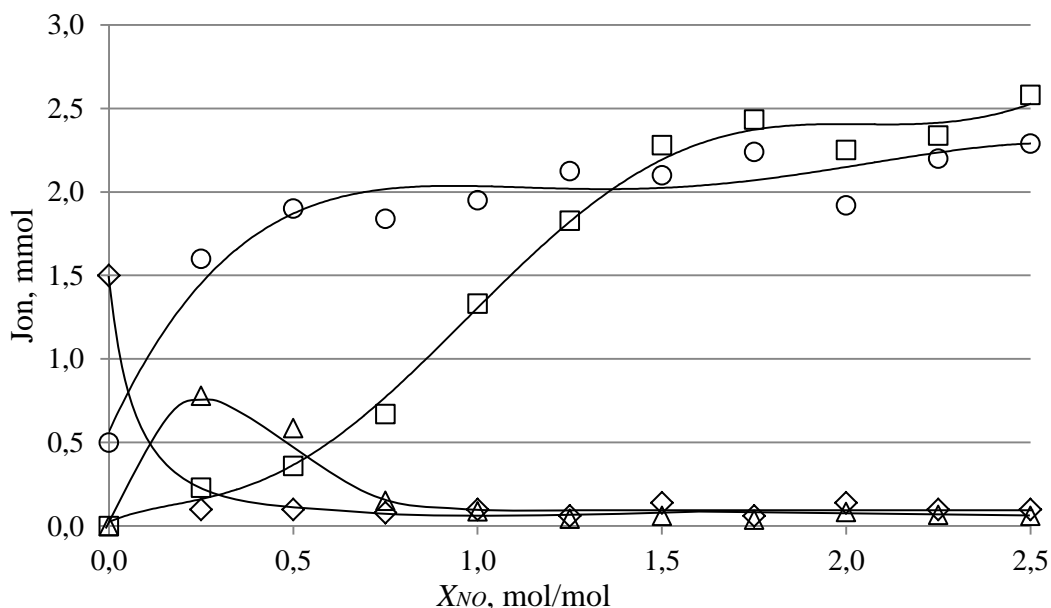
W celu określenia wpływu procesu ozonowania na proces jednoczesnego usuwania  $NO$  i  $SO_2$  z gazu nośnego ( $130 \text{ dm}^3/\text{h}$  powietrza), zapewniono stężenie tych gazów na poziomie po ok.  $400 \text{ ppm}$  a do strumienia gazu wprowadzano strumień ozonu, tak żeby stosunek molowy  $X_{NO}$  był w zakresie  $0 \div 2,5$ . Absorpcja  $SO_2$  i produktów utleniania  $NO$  zachodziła w dwóch płuczkach Dreschla z  $100 \text{ ml}$   $0,1$  molowego roztworu  $NaOH$ . Czas pojedynczego pomiaru wynosił  $1 \text{ h}$ . Schemat ideowy części instalacji przedstawiono na rysunku 8.1.



Rys.8.1. Schemat ideowy części instalacji do badania wpływu ozonowania na produkty jednoczesnego usuwania  $NO$  i  $SO_2$  z gazu nośnego; 1,2- płuczki z roztworem  $NaOH$  (absorber)

Po zakończeniu pomiaru roztwory z płuczek zlewano razem i pobierano próbki roztworu ( $50 \text{ ml}$ ) do analizy w celu wyznaczenia stężenia jonów siarczynowych, siarczanowych, azotynowych oraz azotanowych. Pomiar stężenia jonów azotanowych i azotynowych wykonywano metodą spektrofotometrii w zakresie UV. Oznaczenie stężenia jonów siarczynowych w roztworze wykonywano zaraz po zakończeniu pomiaru metodą jodometryczną. Do próbek przeznaczonych w celu oznaczenia stężenia jonów siarczanowych dodawano kilka kropeł wody utlenionej w celu utlenienia jonów siarczynowych w próbce. Oznaczenie jonów siarczynowych wykonywano metodą ICP-OES (punkt 5.1.2.2).

Następnie określono liczbę moli związków azotu i siarki, zatrzymanych w absorberze. Liczbę moli azotanu, azotynu, siarczanu i siarczynu sodu w absorberze w funkcji stosunku molowego  $X_{NO}$  przedstawiono na rysunku 8.2.



Rys. 8.2. Liczba moli azotanu ( $\square\square\square$ ), azotynu ( $\Delta\Delta\Delta$ ), siarczanu ( $\circ\circ\circ$ ) i siarczynu ( $\diamond\diamond\diamond$ ) sodu w roztworze z absorbera (roztwory z płuczek 1 i 2 zmieszano) w funkcji stosunku molowego  $X_{NO}$

Efektywność usuwania  $NO$  i  $SO_2$  z gazu nośnego można uznać za zadowalającą, ponieważ dla  $X_{NO} \geq 2,0$  stężenie  $NO_x$  w gazie nośnym za absorberem wynosiło tylko ok. 10 ppm, a udział  $SO_2$  był niemierzalny. Okazało się, że wraz ze wzrostem intensywności ozonowania ilość moli azotanu sodu rosła, a ilość moli azotynu sodu w roztworze z absorbera malała, począwszy od  $X_{NO} > 0,75$  poziom azotynów był bardzo niski (rys. 8.2).

Zauważono, że w przypadku łącznego usuwania tlenków azotu z dwutlenkiem siarki w absorberze, poziom siarczynów był bardzo niski i nie zmieniał się niezależnie od ilości ozonu doprowadzonego do układu. Bilans związków siarki i azotu w absorberze przedstawiono w tabeli 8.1. Bilans azotu w związkach wykrytych w płuczkach 1 i 2 oraz w przepływającym gazie nośnym wyznaczono z błędem nie przekraczającym  $\gamma_N < 16\%$ , natomiast siarki  $\gamma_S < 22,7\%$  (tab. 8.1). Interesujące jest, że gdy do gazu nośnego nie podawano ozonu, stopień utlenienia siarczynu do siarczanu wybił tylko  $\eta_{SO_4} = 25\%$  (tab. 8.2). Natomiast, gdy do układu podawano niewielką ilość ozonu ( $X_{NO} = 0,25$ ), to stopień utlenienia rósł aż do  $\eta_{SO_4} = 95\%$ . W rozdziale 7 pokazano, że dla usuwania samego  $SO_2$  z gazu nośnego, w celu uzyskania podobnego stopnia utlenienia jonów siarczynowych, stosunek molowy musiał być  $X_{SO_2} = 1,75$  (tab. 7.1). W tabeli 8.2 dokonano porównania stopnia konwersji jonów siarczynowych do siarczanowych ( $\eta_{SO_4}$ ) w zależności od składu usuwanych zanieczyszczeń.

Tabela 8.1. Bilans związków siarki i azotu w absorberze

L.p.	$X_{NO}$	Udziały na wlocie		Udziały na wylocie		Liczby moli w roztworze z absorbera				$n_S^g$	$n_N^g$	$\gamma_N$	$\gamma_S$
		$SO_2$	$NO_x$	$SO_2$	$NO_x$	$SO_3^{2-}$	$SO_4^{2-}$	$NO_3^-$	$NO_2^-$	$S$	$N$		
		ppm	ppm	ppm	ppm	mmol	mmol	mmol	mmol	mmol	mmol		
1	0,25	380	430	0	270	0,10	1,60	0,23	0,78	2,20	0,93	8,6	22,7
2	0,50	403	405	0	254	0,10	1,90	0,36	0,59	2,33	0,88	7,4	14,2
3	0,75	400	408	0	240	0,08	1,84	0,67	0,15	2,31	0,97	15,4	16,5
4	1,00	427	414	0	167	0,10	1,95	1,33	0,09	2,48	1,43	0,7	17,3
5	1,25	409	474	0	140	0,06	2,13	1,83	0,04	2,37	1,94	3,1	7,6
6	1,50	389	417	0	64	0,14	2,10	2,28	0,06	2,10	2,05	14,1	6,7
7	1,75	414	446	0	17	0,06	2,24	2,43	0,04	2,40	2,53	2,4	4,2
8	2,00	397	415	0	10	0,14	1,92	2,25	0,08	2,30	2,31	0,9	10,4
9	2,25	411	426	0	7	0,10	2,20	2,34	0,07	2,38	2,43	0,8	3,4
10	2,50	411	419	0	2	0,10	2,29	2,58	0,06	2,38	2,43	8,6	1,6

$n_S^g, n_N^g$  - liczba moli związków siarki lub azotu, zatrzymanych w absorberze, wyznaczona na podstawie stężenia  $SO_2$  lub  $NO_x$  na wlocie i wylocie z absorbera (równanie 5.19),  $\gamma_S, \gamma_N$  - niepewność oznaczenia związków siarki lub azotu (równanie 5.20)

Tabela 8.2. Porównanie stopnia konwersji  $SO_3^{2-}$  do  $SO_4^{2-}$  w zależności od składu zanieczyszczeń

Skład zanieczyszczeń	Wlot			Wylot			Skład produktów		
	$NO$	$NO_2$	$SO_2$	$NO$	$NO_2$	$SO_2$	$SO_3^{2-}$	$SO_4^{2-}$	$\eta_{SO_4}$
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	Ppm	mmol	mmol	%
$SO_2 (X_{SO_2} = 0)$	-	-	422	-	-	0	1,90	0,30	13,6
$NO+SO_2 (X_{NO} = 0)$	410	15	430	412	0	0	1,50	0,50	25,0
$SO_2 (X_{SO_2} = 1,75)$	-	-	404	-	-	0	0,25	1,85	88,0
$NO+SO_2 (X_{NO} = 0,25)$	423	12	380	192	78	0	0,10	1,90	95,0

$\eta_{SO_4}$  - stopień konwersji jonów siarczynowych do siarczanowych (równanie 5.21)

W przypadku użycia powietrza jako gazu nośnego, przed punktem wprowadzania ozonu, w gazie występowało  $NO_2$  w ilości ok. 25 ppm. W przypadku, gdy usuwano  $SO_2$  z gazu nośnego bez obecności w nim tlenków azotu, liczba moli jonów siarczynowych w roztworze po sorpcyjnym była o wiele wyższa niż liczba moli jonów siarczanowych. Porównując skład produktów odsiarczania zauważono, że ilość siarczynów w cieczy po sorpcyjnej bez tlenków azotu była wyższa niż w przypadku obecności tlenków azotu w gazie nośnym. Różnica ta była widoczna nawet, kiedy nie podawano ozonu  $X_{NO} = X_{SO_2} = 0$ . W przypadku, gdy podawano ozon dwutlenek siarki może reagować z dwutlenkiem azotu tworząc  $SO_3$ :



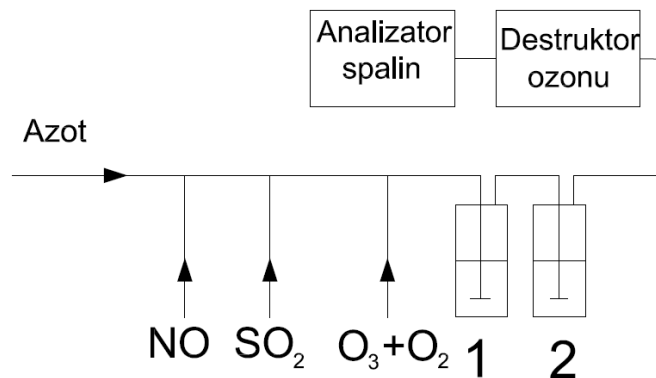
Jednak ze względu na wysoką energię aktywacji reakcji ( $113 \text{ kJ/mol}$ ), można ją pominąć [77]. W przeprowadzonych badaniach powietrze może być potencjalnie odpowiedzialne za wysoki stopień konwersji  $\eta_{SO_4}$ , ponieważ natlenianie cieczy po sorpcyjnej jest powszechnie stosowane w instalacjach mokrego odsiarczania spalin metodą wapienną [9]:



Na podstawie przedstawionych wyników można stwierdzić, że optymalny skład produktów reakcji uzyskano dla stosunku molowego  $X_{NO} > 1,5$ . Dla tych wartości w cieczy z absorbera występują wyłącznie jony azotanowe i siarczanowe. Nie jest dostatecznie wyjaśniona kwestia formowania się siarczanów w cieczy z absorbera, ponieważ dla bardzo niskich stosunków molowych  $X_{NO} = 0,25$  stopień konwersji  $\eta_{SO_4}$  wynosił aż 90%. Przeprowadzono dodatkowe badania mające na celu wyeliminowanie tlenu z układu (poprzez zamianę gazu nośnego z powietrza na azot), jako potencjalnego utleniacza jonów siarczynowych w absorberze.

## 8.2. WPLYW ZAWARTOŚCI TLENU W GAZIE NOŚNYM NA STOPIEŃ KONWERSJI JONÓW SIARCZYNOWYCH DO SIARCZANOWYCH

W celu zbadania wpływu obecności tlenu w gazie nośnym na stopień konwersji jonów siarczynowych do siarczanowych ( $\eta_{SO_4}$ ), zastąpiono powietrze azotem o czystości technicznej z butli. Strumień objętości gazu nośnego był stały i zgodny z wcześniejszymi eksperymentami w laboratorium ( $130 \text{ dm}^3/\text{h } N_2$ ). Schemat ideowy części instalacji przedstawiono na rysunku 8.3.



Rys. 8.3. Schemat ideowy części instalacji do badania wpływu zastosowania azotu, jako gazu nośnego na produkty jednoczesnego usuwania  $NO$  i  $SO_2$ , 1, 2- płuczki z 0,1 molowym roztworem  $NaOH$  (absorber)

Pomiary wykonano zgodnie z procedurą opisaną w punkcie 8.1. Wyniki pomiarów wykonanych w powietrzu i w azocie porównano w tabeli 8.3. W wyniku zastąpienia powietrza azotem nie pojawiał się dwutlenek azotu ( $NO_2$ ) w gazie nośnym przed miejscem podania



ozonu. W przypadku użycia powietrza, jako gazu nośnego tlenek azotu ( $NO$ ) był w niewielkim stopniu utleniany tlenem do  $NO_2$  (ok. 5%).

Zauważono, że różnica w stopniu utlenienia siarczynów do siarczanów była zauważalna tylko, gdy nie podawano ozonu ( $X_{NO} = 0$ ). Po zmianie gazu nośnego na azot stopień utlenienia siarczynów do siarczanów wynosił  $\eta_{SO_4} = 8\%$ , gdy gazem nośnym było powietrze wynosił on  $\eta_{SO_4} = 25\%$  (tab. 8.3). Oznacza to, że powietrze miało wpływ na stopień konwersji siarczynów do siarczanów (reakcja 8.2). W przypadku zastosowania ozonowania ( $X_{NO} = 1,0$ ) wpływ zastąpienia powietrza azotem był niewielki. Skuteczność usuwania tlenków azotu zwiększyła się o ok. 1%, a konwersja jonów siarczynowych w jony siarczanowe o ok. 4%.

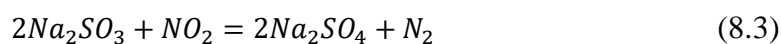
Tabela 8.3. Wpływ gazu nośnego na skład produktów i efektywność oczyszczania gazu

Gaz nośny	$X_{NO}$	Wlot			Wylot		Ilość moli w absorberze				$\eta_{NO_x}$	$\eta_{SO_4}$
		$SO_2$	$NO$	$NO_2$	$NO$	$NO_2$	$SO_3^{2-}$	$SO_4^{2-}$	$NO_3^-$	$NO_2^-$		
		ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	mmol	mmol	mmol	mmol		
Powietrze	0	410	425	17	435	0	1,5	0,50	-	-	-	25
Azot	0	422	405	0	408	0	1,5	0,14	-	-	-	8
Powietrze	1,0	392	380	20	8	164	0	2,38	1,332	0,09	57,1	100
Azot	1,0	427	404	0	12	158	0,1	2,48	0,832	0,386	57,9	96

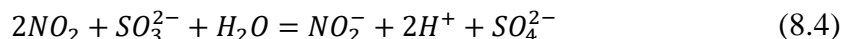
$\eta_{SO_4}$  - stopień konwersji jonów siarczynowych do siarczanowych (równanie 5.21),  $\eta_{NO_x}$  - skuteczność usuwania  $NO_x$  z gazu nośnego (równanie 5.14)

W przypadku, gdy podawano ozon stopień utlenienia siarczynów do siarczanów przy zmianie gazu nośnego na azot wynosi 96%. Tak wysoki stopień utlenienia nie zależał od ilości ozonu podawanego do instalacji, ponieważ w przypadku ozonowania gazu zawierającego samo  $SO_2$  podawano o wiele więcej ozonu (rys. 7.2), aby uzyskać podobny efekt  $\eta_{SO_4} = 87\%$  dla  $X_{SO_2} = 2,0$ . Co więcej, gazem nośnym w poprzednich badaniach również było powietrze, więc jego obecność nie może być wytłumaczeniem dla tak wysokiego stopnia konwersji  $\eta_{SO_4}$ . Jako, że w gazie nośnym zawierającym początkowo tylko  $NO$ , po ozonowaniu ze stosunkiem molowym  $X_{NO} = 1,0$  występuje głównie  $NO_2$ , można domniemywać, że utlenianie siarczynów zachodzi głównie za przyczyną  $NO_2$ . Dla tej hipotezy znaleziono przekonujące potwierdzenie w literaturze.

Już w latach 70 stwierdzono, że  $Na_2SO_3$  reaguje z  $NO_2$ , stąd Chirona i Alshuter [94] sugerowali, że utlenianie  $NO$  ozonem lub związkami chloru i wychwytywanie  $NO_2$  w roztworze siarczynu sodu zachodzi dzięki reakcji:



Chen i inni [95] pokazali w 2002 roku, że obecność jonów siarczynowych w roztworze skutecznie zwiększa efektywność absorpcji  $NO_2$  uzyskując w instalacji pilotowej efektywność wychwytu dwutlenku azotu na poziomie 99%. Ten pozytywny efekt tłumaczyli reagowaniem  $NO_2$  z jonami siarczynowymi wg sumarycznego schematu:



Wynika z tego, że obecność siarczynu w cieczy sorpcyjnej sprzyja wychwytowi  $NO_2$  ze spalin. Dodatkowo przypuszczalnym produktem takiej reakcji może być azot cząsteczkowy, co jest niezwykle korzystne (reakcja 8.3).

W przeprowadzonych badaniach w roztworze z absorbera wykryto jony azotynowe i azotanowe (tabela 8.1), co wyklucza redukcję  $NO_2$  do  $N_2$  w warunkach eksperymentu. Zgodnie z reakcją (8.1) i (8.2) utlenianie  $SO_3^{2-}$  zachodzi w wyniku reakcji z  $NO_2$ . Dodatkowo Littlejohn i inni [96] sugerują, że  $NO_2$  pełni rolę katalizatora przy utlenianiu jonów siarczynowych do siarczanowych według reakcji (8.4). W celu sprawdzenia wpływu obecności  $NO_2$  na konwersję  $SO_3^{2-}$  do  $SO_4^{2-}$  wykonano dodatkowe badania.

### 8.3. WPLYW OBECNOŚCI $NO_2$ W GAZIE NOŚNYM NA STOPIEŃ KONWERSJI JONÓW SIARCZYNOWYCH DO SIARCZANOWYCH

Badania doświadczalne wpływu obecności  $NO_2$  w gazie nośnym na stopień konwersji  $SO_3^{2-}$  do  $SO_4^{2-}$  przeprowadzono na stanowisku laboratoryjnym pokazanym na rysunku 8.3. W celu sprawdzenia tezy o katalitycznym wpływie  $NO_2$  na utlenianie jonów siarczynowych wykonano pomiary w trakcie, których zwiększano stosunek  $SO_2/NO$ . Ozonowanie prowadzono ze stosunkiem molowym  $X_{NO} = 1,0$ , co teoretycznie powinno zapewnić, że w gazie po ozonowaniu znika  $NO$ , a pojawiało się głównie  $NO_2$ . Gazem nośnym był azot ( $130 \text{ dm}^3/h$ ). Próbki cieczy po sorpcyjnej z płuczek 1 i 2 po zakończeniu pomiaru zlewano razem i poddano analizie na stężenie jonów siarczynowych i siarczanowych. Rezultaty obliczeń stopnia konwersji  $SO_3^{2-}$  do  $SO_4^{2-}$  przedstawiono w tabeli 8.4.

Niezależnie od początkowego stężenia dwutlenku siarki w gazie nośnym skuteczność odsiarczania sięgała 100%. Dostarczany do gazu nośnego ozon był zużywany tylko na utlenianie  $NO$  do  $NO_2$ , ponieważ nie było reakcji między ozonem i  $SO_2$ . Stopień utlenienia siarczynów do siarczanów ( $\eta_{SO_4}$ ) był 100%, nawet dla stosunku  $SO_2/NO=4,0$ , co potwierdza, że  $NO_2$  ma katalityczny wpływ na utlenianie siarczynów do siarczanów.

Tabela 8.4. Wpływ obecności  $NO_2$  na stopień konwersji  $\eta_{SO_4}$ 

L.p.	Stosunek $SO_2/NO$	$X_{NO}$	Wlot*		Wylot			Liczba moli w absorberze		$\eta_{SO_4}$
			$SO_2$	$NO^*$	$NO$	$NO_2$	$NO_x$	$SO_3^{-2}$	$SO_4^{-2}$	
			ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	mmol	mmol	
1	1,0	0	1130	1209	1209	0	1209	1,5	0,14	8,5
2	1,0	1,0	1226	1307	63	383	446	0	1,78	100
3	3,8	1,0	1561	415	9	163	172	0	4,53	100
4	8,0	1,0	2017	253	8	65	73	1,36	4,49	77

\* ponieważ gazem nośnym był azot, więc nie było w nim  $NO_2$ ,  $\eta_{SO_4}$  - stopień konwersji jonów siarczynowych do siarczanowych (równanie 5.21)

#### 8.4. BADANIA WPŁYWU OBECNOŚCI JONÓW SIARCZYNOWYCH W ROZTWORZE NA SKUTECZNOŚĆ I PRODUKTY WYCHWYTU TLENKÓW AZOTU

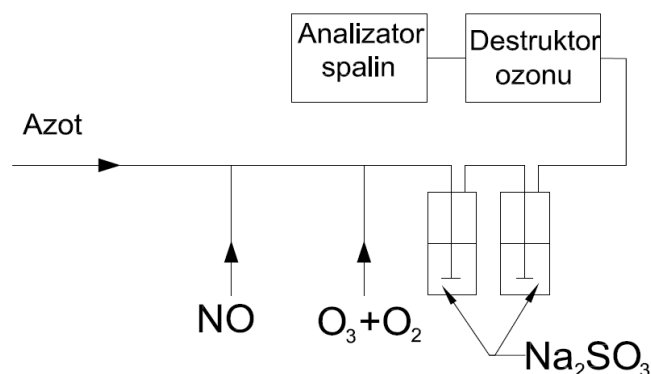
W celu lepszego zrozumienia wzajemnego oddziaływania, występujących w spalinach tlenków azotu i dwutlenku siarki należało przede wszystkim wyjaśnić wpływ  $NO_2$  na jony siarczynowe  $SO_3^{2-}$  w roztworze, które powstają w procesie absorpcji  $SO_2$  w roztworze  $NaOH$  [97]:



Relacja między  $NO_2$  i  $SO_3^{2-}$  uważana jest za fundamentalną dla zrozumienia mechanizmu wzajemnego oddziaływania związków azotu i siarki w roztworach [98]. Pomocne okazuje się w tych badaniach użycie roztworu  $Na_2SO_3$ , jako źródła jonów siarczynowych:



będących głównym produktem usuwania  $SO_2$  w metodzie dwu alkalicznej [9]. Schemat ideowy części instalacji wykorzystanej w badaniach z użyciem, jako absorbentu, roztworu  $Na_2SO_3$  przedstawiono na rysunku 8.4.



Rys. 8.4. Schemat ideowy części instalacji do realizacji prób z zastosowaniem roztworu  $Na_2SO_3$ , jako absorbentu

Oznaczano stężenie jonów azotanowych i azotynowych oraz siarczynowych i siarczanowych w roztworze dla różnych stężeń początkowych siarczynu sodu. Czas pojedynczego

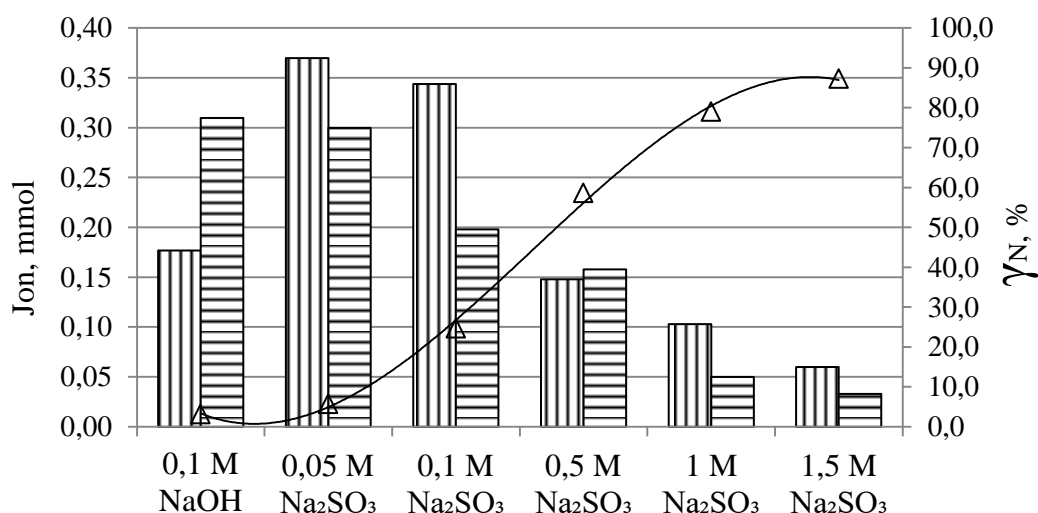
pomiaru wynosił 0,5h. Porównano efektywność wychwytu  $NO_x$  dla stosunku go  $X_{NO} = 1$ , kiedy sorbentem był roztwór siarczynu sodu oraz  $NaOH$ . Bilans związków azotu w absorberze oraz wyniki obliczeń stopnia konwersji jonów siarczynowych do siarczanowych ( $\eta_{SO_4}$ ) przedstawiono w tabeli 8.5.

Tabela 8.5. Bilans związków azotu w absorberze przy zastosowaniu roztworu  $Na_2SO_3$ , jako absorbentu

Absorbent	$X_{NO}$	Wlot	Wylot	Zawartość płuczek				$n_N^g$ mmol	$\eta_{NO_x}$ %	$\eta_{SO_4}$ %	$\gamma_N$ %
		$NO_x$	$NO_x$	$SO_3^{2-}$	$SO_4^{2-}$	$NO_2^-$	$NO_3^-$				
		ppm	ppm	mmol	mmol	mmol	mmol				
0,1M NaOH	1,0	443	281	-	-	0,177	0,310	0,470	36,6	-	3,2
0,05M $Na_2SO_3$	1,0	416	172	0,34	9,66	0,370	0,300	0,708	58,7	96,6	5,8
0,1M $Na_2SO_3$	1,0	400	153	6,5	13,8	0,344	0,198	0,716	61,8	68,0	24,7
0,1M $Na_2SO_3$	1,5	390	53	8,5	11,8	0,587	0,397	0,977	86,4	58,1	0,2
0,1M $Na_2SO_3$	2,0	395	27	9	11,3	0,67	0,474	1,067	93,2	55,7	6,7
0,5M $Na_2SO_3$	1,0	389	135	7,5	99,5	0,148	0,158	0,737	65,3	93,0	58,7
1,0 M $Na_2SO_3$	1,0	410	160	193	7	0,103	0,05	0,725	61,0	3,5	79,0
1,5M $Na_2SO_3$	1,0	418	167	283	17	0,06	0,033	0,728	60,1	5,7	87,3

$n_N^g$  - liczba moli związków azotu, zatrzymanych w absorberze, wyznaczona na podstawie stężenia  $NO_x$  na wlocie i wylocie z absorbera (równanie 5.19),  $\eta_{NO_x}$  - skuteczność usuwania  $NO_x$  z gazu nośnego (równanie 5.14),  $\eta_{SO_4}$  - stopień konwersji jonów siarczynowych do siarczanowych (równanie 5.21),  $\gamma_N$  - niepewność wyznaczenia (deficyt) związków azotu (równanie 5.20)

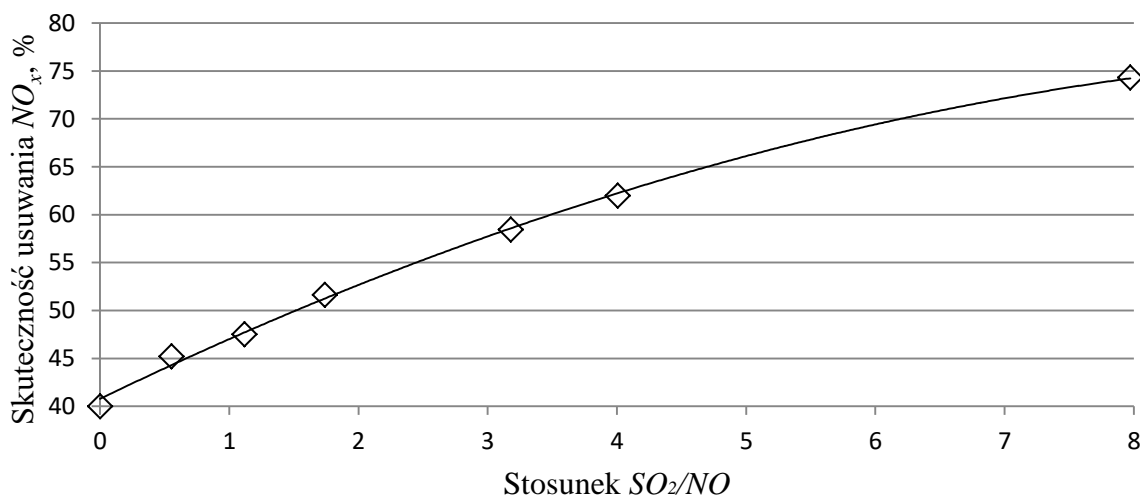
W przypadku, gdy do gazu nośnego zawierającego  $NO$  nie podawano ozonu, nie zaobserwowano zmian stężenia tlenków azotu na wylocie z płuczki z roztworem siarczynu sodu w stosunku do ich wartości początkowej. Oznacza to, że jony siarczynowe nie reagują z  $NO$  i nie intensyfikują jego absorpcji w roztworze. Dopiero, kiedy do gazu nośnego wprowadzono ozon, już dla stosunku molowego  $X_{NO}=1$ , dla którego konwersja  $NO$  do  $NO_2$  sięgała 100%, skuteczność usuwania  $NO_x$  przy zastosowaniu, jako sorbentu siarczynu sodu była dwukrotnie wyższa, niż gdy sorbentem było  $NaOH$  (tab. 8.5). Skuteczność usuwania  $NO_x$  z gazu rosła wraz ze stężeniem jonów siarczynowych w roztworze. Analiza składu roztworów po sorpcyjnych pokazała, że głównym produktem uzyskiwanym w absorberze przy zastosowaniu siarczynu sodu, jako absorbentu są jony azotynowe. Dla wyższych stosunków molowych  $X_{NO} > 1,0$  skuteczność odazotowania rosła oraz zwiększał się udział azotanów w cieczy z absorbera (tab. 8.5). Bilansując związki azotu w absorberze i w gazie nośnych (rys. 8.5) stwierdzono, że wraz ze wzrostem stężenia siarczynu sodu w absorberze zwiększa się deficyt azotu (dla stężenia siarczynu sodu w roztworze sorpcyjnym na poziomie 1,5 mol/dm<sup>3</sup> deficyt związków azotu wyniósł  $\gamma_N = 87\%$ ).



Rys. 8.5. Zależności liczby moli azotanu sodu ( $\equiv \equiv \equiv$ ), azotynu sodu ( $\text{||||}$ ) oraz (deficytu  $\gamma_N$ ) związków azotu w absorberze ( $\Delta \Delta \Delta$ ) dla różnych stężeń  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  ( $X_{NO} = 1,0$ )

Tak wysoki deficyt związków azotu w absorberze spowodowany jest redukcją  $\text{NO}_2$  do  $\text{N}_2$  z jonami siarczynowymi w roztworze (reakcja 8.4). Jeżeli prowadzi się proces ozonowania tlenu azotu w taki sposób, że jest on utleniany do wyższych tlenków azotu, efekt deficytu związków azotu w absorberze nie występuje (tab. 8.5).

Oznacza to, że obecność jonów siarczynowych w roztworze absorpcyjnym poprawia efektywność wychwytu  $\text{NO}_2$  z gazu nośnego. Chcąc wykorzystać ten efekt, wykonano dodatkowe badania z wykorzystaniem stanowiska przedstawionego na rysunku 8.3 polegające na zwiększaniu stosunku  $\text{SO}_2/\text{NO}$  w gazie nośnym celem wytworzenia w roztworze  $\text{NaOH}$  w płuczkach (1 i 2) jonów  $\text{SO}_3^{2-}$ . Wyniki pomiarów skuteczności usuwania  $\text{NO}_x$  z gazu nośnego w zależności od stosunku  $\text{SO}_2/\text{NO}$  dla  $X_{NO} = 1,0$  przedstawiono na rysunku 8.6.

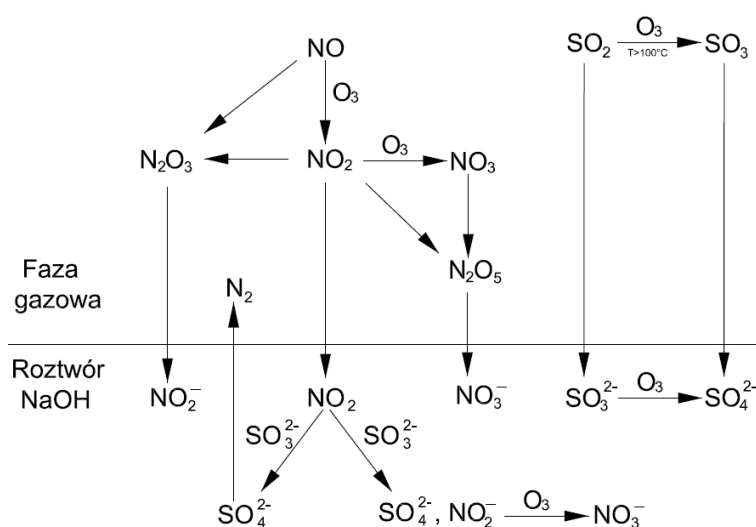


Rys. 8.6. Wpływ stosunku  $\text{SO}_2/\text{NO}$  na skuteczność usuwania  $\text{NO}_x$  z gazu nośnego dla  $X_{NO} = 1,0$

Zaobserwowano wzrost skuteczności usuwania  $NO_x$  z gazu nośnego przy zwiększaniu stosunku  $SO_2/NO$ , a wynikało to ze zwiększonego stężenia jonów siarczynowych w roztworze, co wpływało pozytywnie na absorpcję  $NO_2$  zgodnie z reakcją (8.4).

### 8.5. PODSUMOWANIE BADAŃ NAD JEDNOCZESNYM USUWANIEM $NO$ I $SO_2$ Z GAZU NOŚNEGO

Podsumowując wyniki przeprowadzonych badań, zaproponowano mechanizm powstawania jonów siarczynowych, siarczanowych, azotynowych i azotanowych w roztworze  $NaOH$  przy jednoczesnym usuwaniu  $NO$  i  $SO_2$  z gazu nośnego metodą ozonowania (rys. 8.7). Mechanizm opracowano na podstawie literatury [74, 96] oraz analizując wyniki przeprowadzonych pomiarów.



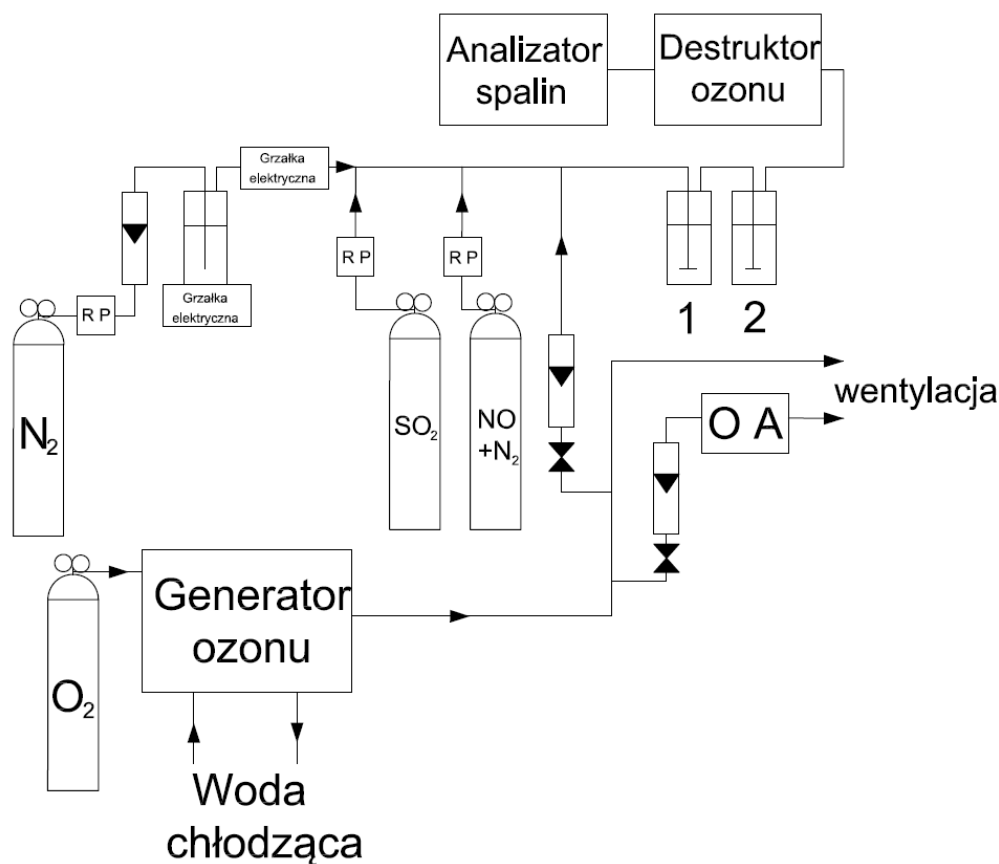
Rys. 8.7. Mechanizm powstawania jonów w przypadku jednoczesnego usuwania  $NO$  i  $SO_2$  z gazu nośnego metodą ozonowania

W przypadku jednoczesnego usuwania  $NO$  i  $SO_2$  z gazu nośnego metodą ozonowania w absorberze powstają jony azotanowe głównie drogą absorpcji  $N_2O_5$  ( $X_{NO} > 1,0$ ) oraz w wyniku utleniania jonów azotynowych ozonem przedostającym się do cieczy.

Ilość jonów siarczynowych w roztworze jest silnie zależna od stosunku  $SO_2/NO$  w gazie przed ozonowaniem. Dla stosunków  $SO_2/NO < 4$  w roztworze występują wyłącznie jony siarczanowe, ponieważ są one utleniane za pomocą  $NO_2$  obecnego w gazie ( $X_{NO} = 1,0$ ). Dla wysoki stosunków molowych ( $X_{NO} > 1,0$ ), jony siarczynowe obecne w cieczy z absorbera mogą być dodatkowo utleniane ozonem. Dla wysokich stosunków  $SO_2/NO$  zachodzi reakcja redukcji  $NO_2$  do  $N_2$ , dla stężenia jonów siarczynowych w cieczy na poziomie  $1,5 \text{ mola/dm}^3$ , ok. 90% związków azotu nie została zatrzymana w płuczkach z absorbentem. W przemysłowych instalacjach oczyszczania spalin efekt ten może nie być tak zauważalny, ale nie można go wykluczyć.

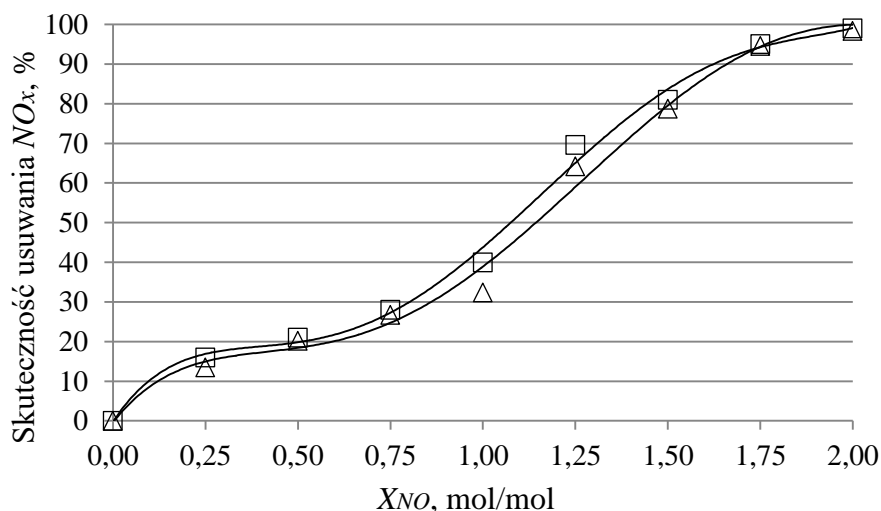
## 9. WPLYW UDZIAŁU WILGOCI W GAZIE NOŚNYM NA SKŁAD PRODUKTÓW I SKUTECZNOŚĆ USUWANIA $NO_x$ Z GAZU NOŚNEGO

W celu określenia wpływu zawartości wilgoci w gazie nośnym na produkty usuwania  $NO_x$  metodą ozonowania zmodyfikowano układ pomiarowy wprowadzając płuczkę z wodą przed punktem dozowania tlenu azotu do gazu nośnego. Przepływający przez nią gaz nośny nawilżany był parą wodną powstającą w płuczce (rys. 9.1). Żeby uniknąć kondensacji pary wodnej w gazie nośnym był on podgrzewany za pomocą grzałki elektrycznej.



Rys. 9.1. Schemat stanowiska do badania wpływu obecności wilgoci w gazie nośnym na produkty usuwania  $NO_x$ , 1,2- płuczki z roztworem  $NaOH$  (absorber)

Stopień zawilgocenia gazu wyznaczono termo-higrometrem (C 3211, Omet). Pomiar wilgotności gazu nośnego (azot  $130 \text{ dm}^3/\text{h}$ ) wykonywano przed absorberem. Pomiar skuteczności usuwania  $NO_x$  z gazu nośnego wykonano, gdy gaz był nawilżany i bez nawilżenia. Wilgotność względna gazu przed absorberem w trakcie pomiarów wynosiła  $\varphi = 93\%$  a temperatura gazu wynosiła ok.  $50^\circ\text{C}$ . Stosunek molowy ustalano na poziomie  $X_{NO} = 0 \div 2,0$ . Czas pojedynczego pomiaru wynosił 0,5 h. Porównanie wyników pomiarów skuteczności usuwania  $NO_x$  z gazu i bez nawilżenia przedstawiono na rysunku 9.2.



Rys. 9.2. Skuteczność usuwania  $NO_x$  z gazu nośnego z nawilżeniem (□□□) i bez nawilżenia (ΔΔΔ) w funkcji molowego stosunku  $X_{NO}$

Skuteczność usuwania  $NO_x$  dla gazu zwilżonego była nieznacznie wyższa niż dla gazu bez nawilżania. Różnica w skuteczności była w granicy błędu (do 5%). W celu wyznaczenia wpływu wilgoci gazu na skład produktów, pobierano próbki cieczy po sorpcyjnej z absorbera (roztwory z płuczek 1 i 2 zmieszano razem) i poddano je analizie na obecność jonów azotowych i azotanowych, metodą spektrofotometryczną. Bilans związków azotu w absorberze przedstawiono w tabeli 9.1.

Tabela 9.1. Bilans związków azotu w absorberze

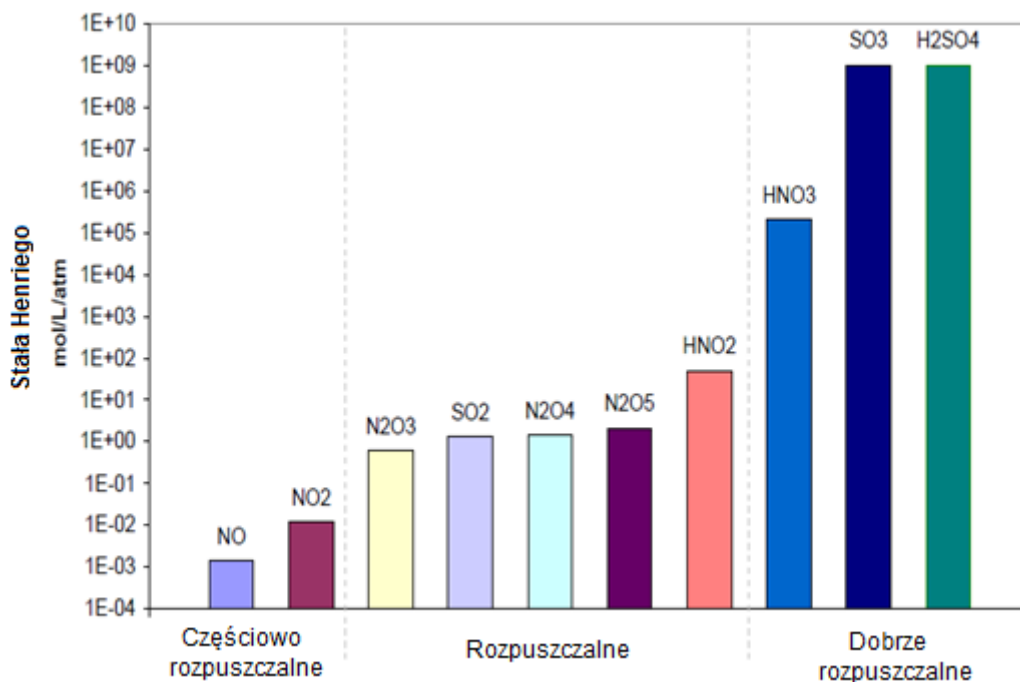
$X_{NO}$	Stężenie $NO_x$		Ilość moli w absorberze (1 i 2 razem)		$n_N^g$	$\gamma_N$
	Wlot	Wylot				
	$NO^*$	$NO_x$	$NO_3^-$	$NO_2^-$		
	ppm	ppm	mmol	Mmol		
1,0	410	226	0,574	0,352	1,07	14
1,5	415	17	1,330	0,076	2,31	39
2,0	420	0	1,150	0,118	2,43	48

$n_N^g$  - liczba moli związków azotu, zatrzymanych w absorberze, wyznaczona na podstawie stężenia  $NO_x$  na wlocie i wylocie absorbera (równanie 5.19),  $\gamma_N$  - niepewność oznaczenia (deficytu) związków azotu (równanie 5.20)

Wyniki pomiarów wykazały, że liczba moli związków azotu, w płuczkach nie bilansowała się z ilością moli wynikającą z przepływającego strumienia  $NO_x$  na wlocie i wylocie z absorbera (tab. 9.1). Występował deficyt związków azotu w absorberze. Dodatkowo różnica ta zwiększała się wraz ze wzrostem molowego stosunku  $X_{NO}$ . W trakcie pomiarów zaobserwowano krople wilgoci w przewodzie bezpośrednio za miejscem podawania ozonu i na wlocie do płuczki nr 1, co mogło powodować pochłanianie części związków azotu w kroplach wody (reakcja 6.10), co może tłumaczyć obserwowany deficyt.



Obecność wilgoci w gazie po ozonowaniu miała korzystne działanie, ponieważ nieznacznie poprawiała skuteczność usuwania  $NO_x$ . Efekt ten był szczególnie widoczny dla  $X_{NO} > 1,0$ , kiedy w gazie nośnym powstawał  $N_2O_5$  (reakcje 6.1-6.4), który jako bezwodnik kwasu azotowego (reakcja 6.10) jest bardzo dobrze rozpuszczalny w wodzie [99]. Ilustracją zjawiska jest porównanie stałych Henriego dla związków azotu i siarki przedstawione na rysunku 9.3 (stała Henriego określa liczbę moli gazu rozpuszczonego w litrze cieczy pod danym ciśnieniem [99]).



Rys. 9.3. Wartości stałych Henriego dla wybranych związków siarki i azotu [99]

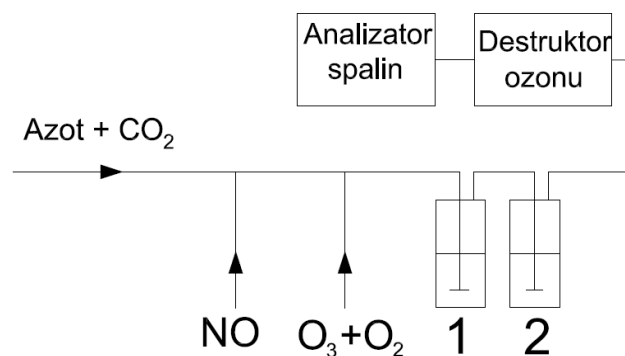
Rozpuszczalność  $N_2O_5$  jest lepsza niż  $SO_2$ , natomiast rozpuszczalność gazowego  $HNO_3$ , który formuje się, gdy  $N_2O_5$  reaguje z wilgocią jest 5 rzędów wielkości wyższa niż dwutlenku siarki. Wykorzystanie tej różnicy, może potencjalnie umożliwić separację produktów odsiarczania i odazotowania spalin.

Podsumowując obecność wilgoci w gazie przed ozonowaniem ma pozytywny wpływ na skuteczność usuwania  $NO_x$  z gazu nośnego. Analiza roztworów po sorpcyjnych wykazała, że część związków azotu została zatrzymana w kroplach wilgoci powstających w przewodzie przed absorberem.

## 10. WPŁYW UDZIAŁU $CO_2$ W GAZIE NOŚNYM NA SKŁAD PRODUKTÓW I SKUTECZNOŚĆ USUWANIA $NO_x$ Z GAZU NOŚNEGO

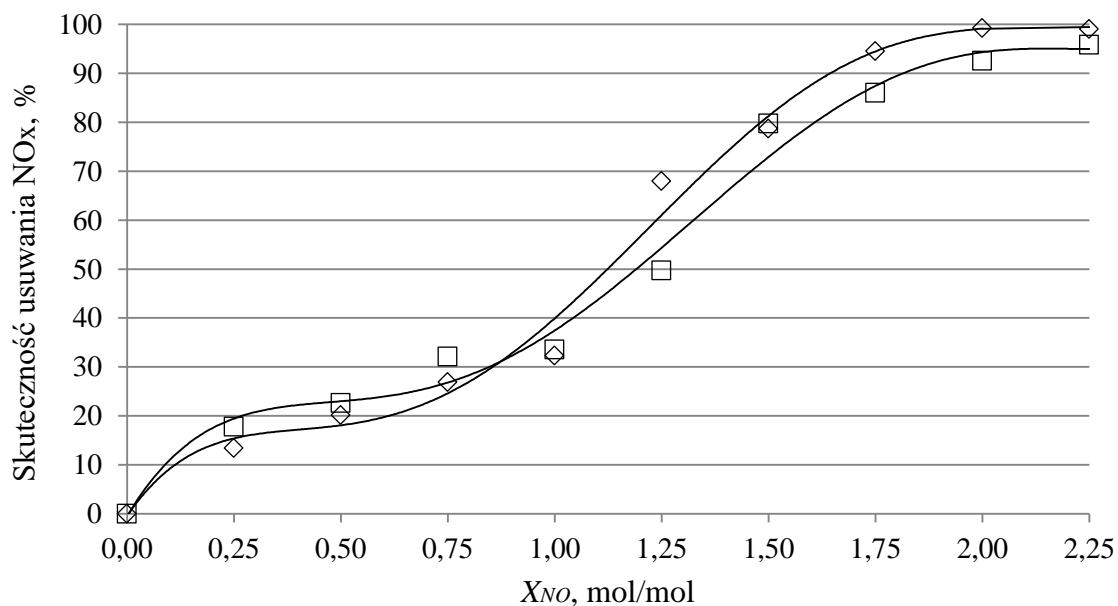
W wyniku spalania węgla, w kotłowych spalinach oprócz zanieczyszczeń takich, jak tlenki azotu oraz dwutlenek siarki występuje spora ilość dwutlenku węgla. W zależności od współczynnika nadmiaru powietrza udział dwutlenku węgla w spalinach po spalaniu węgla kamiennego jest w zakresie 12 – 16 %. Z tego względu w rozdziale tym przedstawiono wyniki badań wpływu obecności dwutlenku węgla w gazie na skład występujących w absorberze produktów metody ozonowania oraz jej skuteczność w oczyszczaniu spalin.

W celu wyznaczenia wpływu obecności dwutlenku węgla w gazie nośnym na proces usuwania z niego  $NO_x$  metodą ozonowania, do strumienia gazu nośnego ( $130 \text{ dm}^3/\text{h } N_2$ ) dodawano  $CO_2$  z butli gazowej, tak żeby jego stężenie wynosiło 15%. Pomiar stężenia  $NO_x$  w gazie nośnym wykonano za pomocą analizatora spalin TESTO 350 XL, natomiast stężenie  $CO_2$  w gazie mierzono analizatorem GAS 3100 R. Absorpcja produktów reakcji odbywała się w 2 płuczkach wypełnionych 0,1 molowym roztworem  $NaOH$ . Schemat ideowy części instalacji przedstawiono na rysunku 10.1.



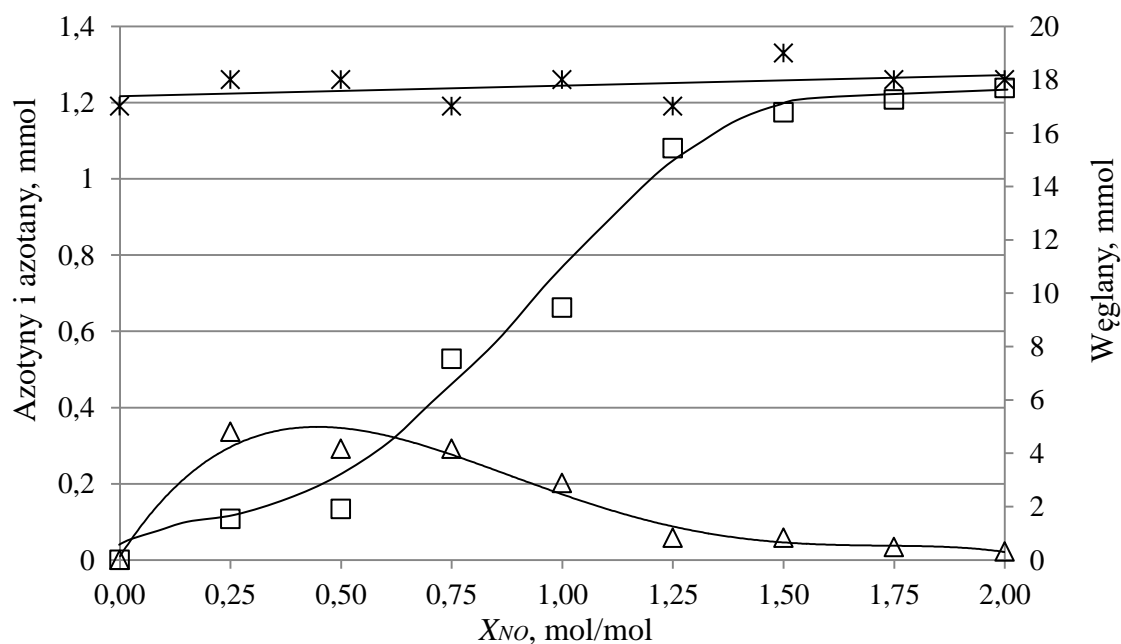
Rys. 10.1. Schemat ideowy części instalacji do badania wpływu obecności  $CO_2$  na proces usuwania  $NO_x$  z gazu nośnego, 1 i 2- płuczki z 0,1 molowym roztworem  $NaOH$  (absorber)

Do gazu nośnego dodawano tlenek azotu w ilości, zapewniającej udział w gazie nośnym na poziomie ok. 400 ppm. Czas trwania pojedynczego pomiaru wynosił 0,5 h, a ilość ozonu podawanego do gazu zapewniała stosunek molowy  $X_{NO}$  w zakresie:  $0 \div 2,5$ . Na rysunku 10.2 zamieszczono wyniki pomiarów skuteczności usuwania  $NO_x$  z udziałem oraz bez obecności  $CO_2$ . Z analizy uzyskanych danych, wynika, że obecność  $CO_2$  w gazie nośnym nieznacznie pogarszała skuteczność usuwania  $NO_x$  z gazu nośnego a różnica sięgała maksymalnie 10% dla  $X_{NO} = 1,25$ .



Rys. 10.2. Porównanie skuteczności odazotowania w obecności (□□□) i bez (ΔΔΔ) CO<sub>2</sub> w gazie nośnym

Natomiast obecność dwutlenku węgla w gazie nośnym wpływała istotnie na skład roztworu po sorpcyjnego. Wykonano badania składu produktów reakcji w zależności od molarowego stosunku  $X_{NO}$ . W tym celu po zakończeniu pomiarów roztwory z płuczek zmieszano razem i przygotowano próbki do oznaczenia stężenia jonów azotynowych, azotanowych, węglanowych i wodorowęglanowych. Stężenie  $NO_3^-$  i  $NO_2^-$  oznaczono metodą spektrofotometryczną, natomiast stężenie  $CO_3^{2-}$  i  $HCO_3^-$  metodą miareczkowania konduktometrycznego. Wyniki obliczeń liczby moli związków w absorberze przedstawiono na rysunku 10.3.



Rys. 10.3. Ilość moli azotanu (□□□), azotynu (ΔΔΔ) oraz węglanu sodu (\*\*\*) w cieczy z absorbera w funkcji molarowego stosunku  $X_{NO}$

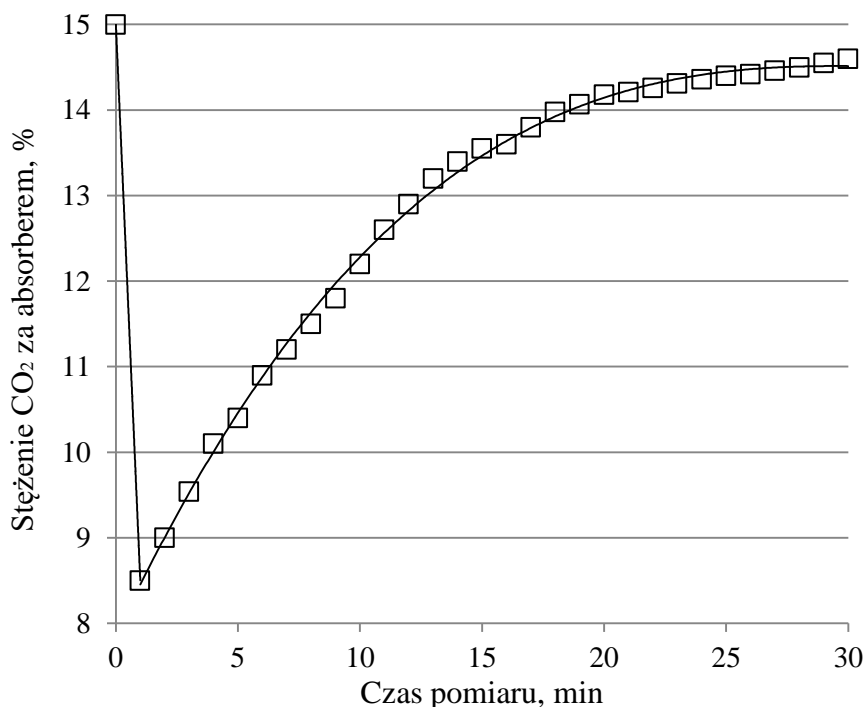
Przebiegi były zbliżone jak w przypadku ozonowania gazu zawierającego same  $NO$ : wraz ze wzrostem intensywności ozonowania rosła liczba moli azotanu, malała natomiast liczba moli azotynu sodu w absorberze. Oznacza to, że  $CO_2$  nie wpływała negatywnie na absorpcję produktów reakcji  $NO$  z ozonem w roztworze. Bilans związków azotu w absorberze przedstawiono w tabeli 10.1. Bilans związków azotu w absorberze wyznaczono z niepewnością  $\gamma_N < 14\%$ .

Tabela 10.1. Bilans związków azotu w absorberze

L.p.	$X_{NO}$	Stężenie na wlocie	Stężenie na wylocie	Liczba moli w absorberze (płuczki 1 i 2 razem)		$n_N^g$	$\gamma_N$
		$NO^*$	$NO_x$	$NO_3^-$	$NO_2^-$		
		<i>ppm</i>	<i>ppm</i>	<i>mmol</i>	<i>mmol</i>		
1	0,25	515	350	0,108	0,336	0,48	7,5
2	0,50	490	325	0,134	0,292	0,47	9,4
3	0,75	510	240	0,528	0,292	0,78	5,1
4	1,00	480	176	0,662	0,202	0,88	1,8
5	1,25	511	88	1,080	0,058	1,22	6,7
6	1,50	516	54	1,174	0,058	1,32	6,7
7	1,75	508	6	1,208	0,034	1,44	13,7
8	2,00	485	3	1,238	0,022	1,39	9,4

\* ponieważ gazem nośnym był azot, więc nie było w nim  $NO_2$ .  $n_N^g$  - liczba moli związków azotu, zatrzymanych w absorberze, wyznaczona na podstawie stężenia  $NO_x$  na wlocie i wylocie absorbera (równanie 5.19),  $\gamma_N$  - niepewność oznaczenia związków azotu (równanie 5.20)

Obecność dwutlenku węgla w gazie nośnym spowodowała jednak znaczące zmiany w składzie roztworu. Na podstawie analizy składu cieczy po sorpcyjnej stwierdzono, że cały wodorotlenek sodu został wyczerpany na absorpcję  $CO_2$  z gazu nośnego, o czym świadczyło stałe stężenie węglanu w cieczy po sorpcyjnej i brak wodorowęglanów. Ilość moli węglanu sodu ( $Na_2CO_3$ ) w roztworze nie była zależna od intensywności ozonowania. W trakcie pomiarów można było zauważyć, że wraz z wyczerpywaniem się wodorotlenku sodu stężenie  $CO_2$  za płuczkami rosło. Maksymalną skuteczność usuwania  $CO_2$  z gazu nośnego osiągnięto zaraz po rozpoczęciu pomiaru i wynosiła ona  $\eta_{CO_2} = 44,7\%$ . Dynamikę zmiany udziału  $CO_2$  w gazie nośnym czasie pomiaru przedstawiono na rysunku 10.4.

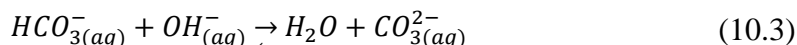
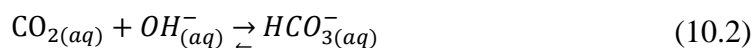


Rys. 10.4. Zmiany stężenia  $CO_2$  za absorberem w trakcie pomiarów

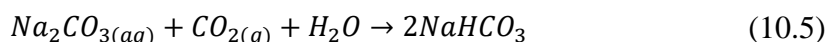
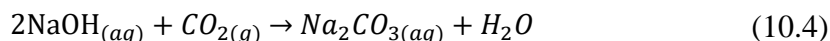
Wiadomym jest, że  $NaOH$  jest dobrym absorbentem dwutlenku węgla [100]. Mechanizm absorpcji dwutlenku węgla w roztworze  $NaOH$  obejmuje w pierwszym stopniu jego przejście do fazy ciekłej [100]:



Dwutlenek węgla w roztworach alkalicznych reaguje z jonami  $OH^-$  tworząc jony wodorowęglanowe i węglanowe [101]:

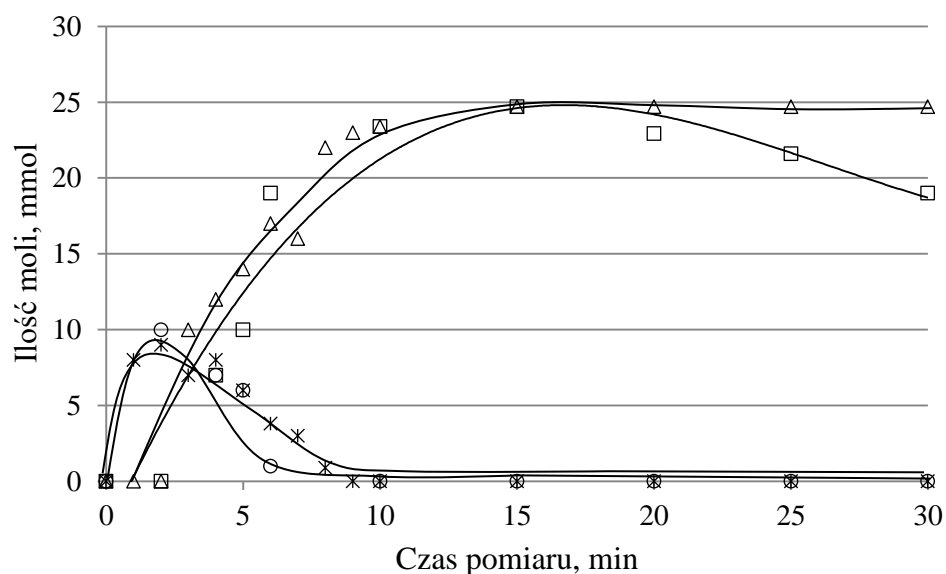


W przypadku zastosowania wodorotlenku sodu w cieczy sorpcyjnej powstaje węglan i wodorowęglan sodu [100, 101]:



Ze względu na niskie stężenie wodorotlenku sodu w roztworze w płuczkach skuteczność wychwytu  $CO_2$  malała w trakcie trwania pomiaru wraz z ubytkiem  $NaOH$ . W celu sprawdzenia, jaki wpływ na powstawanie węglanów i wodorowęglanów w cieczy po sorpcyjnej ma ozonowanie gazu, wykonano pomiary stężenia węglanów i wodorowęglanów w trakcie trwania pomiaru. W tym celu, co 1 minutę pobierano 10 ml roztworu sorpcyjnego z płu-

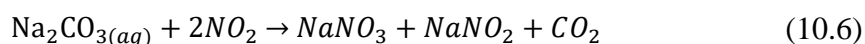
czek i wykonywano oznaczenie ich stężenia. Pomiary wykonano przy dozowaniu i bez podawania ozonu. Na rysunku 10.5 przedstawiono wyniki pomiarów.



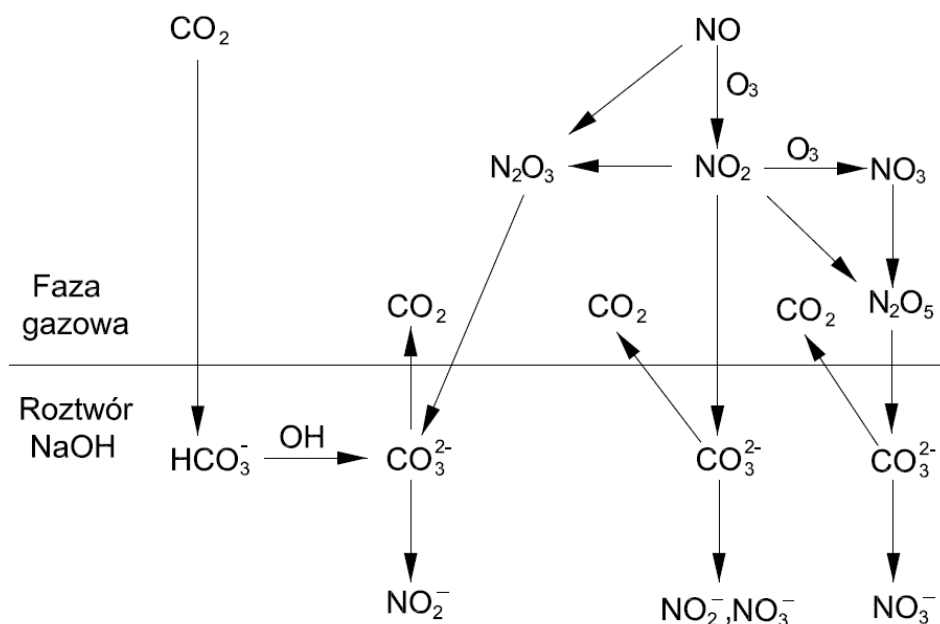
Rys. 10.5. Zmiany liczby moli węglanowych (bez podawania ozonu ( $\Delta\Delta\Delta$ ) i z ozonem ( $\square\square\square$ )) i wodorowęglanowych (bez podawania ozonu ( $***$ ) i z ozonem ( $\circ\circ\circ$ )) w funkcji czasu dla  $X_{NO} = 1$

W początkowej, krótkiej fazie ( $\tau < 3\text{min}$ ) w roztworze w płuczkach powstawały jony wodorowęglanowe. Po tym czasie liczba moli jonu  $\text{HCO}_3^-$  w roztworze zaczynała maleć, natomiast rosła ilość moli węglanowych  $\tau < 9\text{min}$ . Wodorotlenek został całkowicie wyczerpany po ok. 15 minutach od rozpoczęcia pomiaru i w roztworze pozostały wyłącznie jony węglanowe.

W przypadku, gdy do układu podawano ozon, w roztworze węglanu sodu stwierdzono produkty reakcji utleniania  $\text{NO}$  ozonem [102]:



Oznacza to, że zamiana absorbentu wywołana obecnością  $\text{CO}_2$  w gazie nośnym nie wpływała negatywnie na efektywność absorpcji  $\text{NO}_x$ . Jest to bardzo korzystna okoliczność ponieważ w warunkach rzeczywistych, w spalinach kotłowych, absorpcja produktów utleniania  $\text{NO}$  ozonem będzie odbywać się w roztworze węglanu sodu w przypadku, gdy wyjściowym absorbentem będzie wodorotlenek sodu. Schemat przedstawiający mechanizm powstawanie jonów w roztworze  $\text{NaOH}$  w przypadku, gdy  $\text{CO}_2$  jest obecne w gazie nośnym przedstawiono na rysunku 10.6.



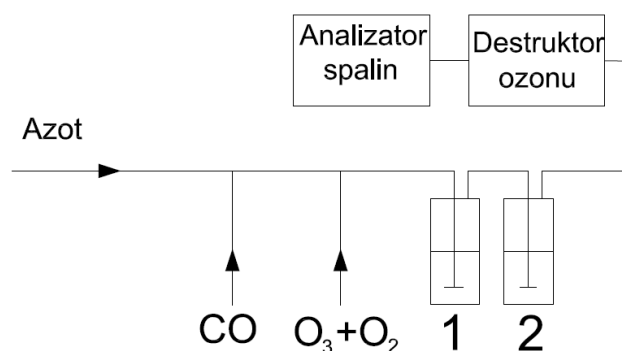
Rys. 10.6. Schemat powstawania jonów w roztworze *NaOH* przy ozonowaniu gazu zawierającego *NO* i *CO<sub>2</sub>*

Podsumowując obecność dwutlenku węgla w gazie nośnym nie miała wpływu na absorpcję produktów utleniania *NO* ozonem. Skuteczność usuwania *NO<sub>x</sub>* z gazu nośnego była nieznacznie niższa, co mogło być spowodowane absorpcją *CO<sub>2</sub>* w roztworze *NaOH*. W wyniku czego absorpcja produktów utleniania *NO* odbywała się w roztworze węglanu sodu. W wyniku zmiany absorbentu w cieczy oprócz jonów azotanowych i azotanowych powstają jony węglanowe. Reakcja tlenków azotu z węglanem sodu powoduje wydzielanie się *CO<sub>2</sub>* z roztworu.

## 11. WPLYW UDZIAŁU $CO$ W GAZIE NOŚNYM NA SKUTECZNOŚĆ I SKŁAD PRODUKTÓW USUWANIA $NO_x$ Z GAZU NOŚNEGO

Tlenek węgla jest często składnikiem spalin ze spalania paliw i można oczekiwać, że w kontakcie z ozonem będącym silnym utleniaczem może ulegać utlenianiu. Takie zjawisko obserwowano w badaniach w skali pilotowej [10]. Jeżeli to zjawisko występuje w rzeczywistości, to efekt ten może być istotny dla zapotrzebowania ozonu do utleniania  $NO_x$  w spalinach.

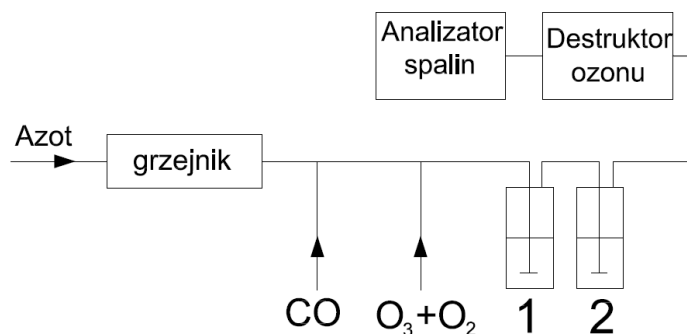
W celu sprawdzenia skali tego zjawiska i zebrania bardziej szczegółowych danych wykonano badania wzajemnego oddziaływania ozonu na tlenek węgla w skali laboratoryjnej. Schemat ideowy części instalacji przedstawiono na rysunki 11.1.



Rys. 11.1. Schemat ideowy części instalacji do badania oddziaływania  $CO$  z ozonem, 1 i 2- płuczki z roztworem  $NaOH$  (absorber)

Do strumienia azotu ( $130 \text{ dm}^3/h$ ) o temperaturze pokojowej, podawano tlenek węgla tak, aby zapewnić jego stężenie w gazie nośnym na poziomie ok.  $100 \text{ ppm}$ . Ozon do instalacji podawano w ilości, zapewniającej stosunek  $X_{CO}$  w zakresie od 0 do 2,5.

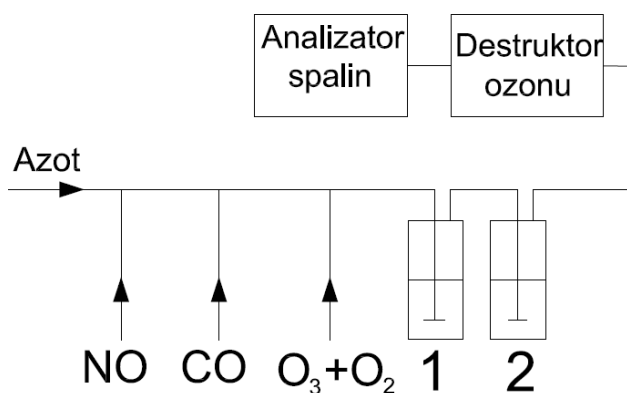
Pomimo dużego nadmiaru ozonu nie zauważono utlenienia  $CO$ . Stężenie tlenku węgla przed absorberem i za nim było takie same. Postanowiono, więc sprawdzić czy temperatura gazu nośnego nie była zbyt niska na utlenianie  $CO$  ozonem. W tym celu przed podaniem ozonu gaz nośny był podgrzewany do temperatury ok.  $70^\circ\text{C}$  (rys. 11.2). Również w tym przypadku nie zaobserwowano zmian stężenia  $CO$  za absorberem.



Rys. 11.2. Schemat ideowy części instalacji do badania wpływu temperatury na utlenianie  $CO$ , 1 i 2- płuczki z roztworem  $NaOH$  (absorber)

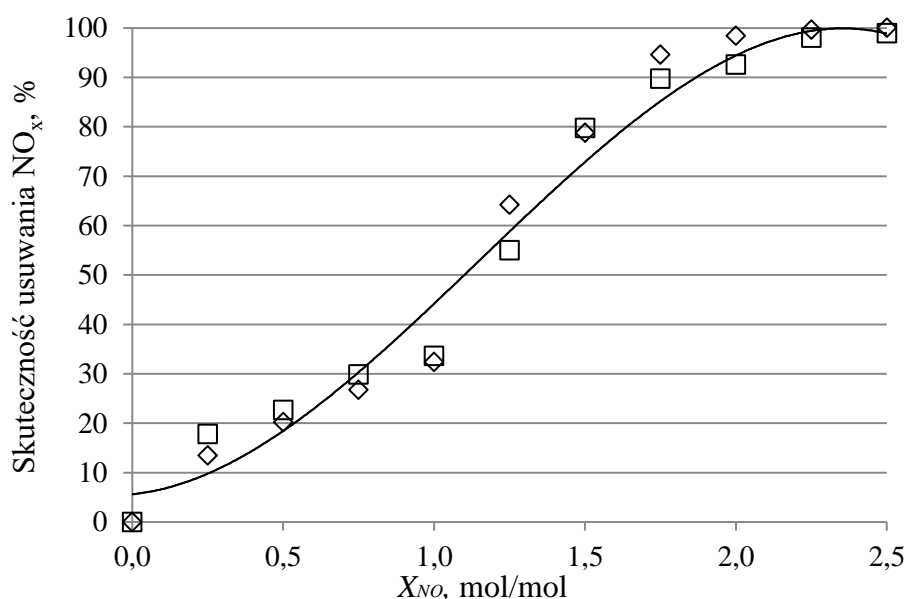


Ostatnią próbą było sprawdzenie wpływu obecności  $CO$  w gazie nośnym na skuteczność jego odazotowania. W tym celu przed płuczkami z absorbentem do gazu nośnego podawano  $CO$  i  $NO$  (rys. 11.3).



Rys. 11.3. Schemat ideowy części instalacji do badania wpływu obecności  $CO$  w gazie nośnym na skuteczność usuwania  $NO_x$  metodą ozonowania, 1 i 2- płuczki z roztworem  $NaOH$  (absorber)

Do gazu nośnego podawano równocześnie tlenek węgla i tlenek azotu w taki sposób, że ich stężenie wynosiło odpowiednio  $100\text{ ppm }CO$  i  $400\text{ ppm }NO$ . Strumień objętości ozonu podawanego do instalacji zmieniano w taki sposób, że molowy stosunek  $X_{NO}$  był w zakresie od 0 do 2,0. Wyniki pomiarów porównano z pomiarami, bez  $CO$  w gazie nośnym (rys. 11.4).



Rys. 11.4. Porównanie skuteczności odazotowania bez ( $\diamond\diamond$ ) i z obecnością ( $\square\square$ )  $CO$  w gazie nośnym

Przedstawione wyniki wykazały, że dla badanego układu laboratoryjnego obecność  $CO$  w gazie nośnym nie miała żadnego wpływu na skuteczność usuwania  $NO_x$  z gazu nośnego przy użyciu ozonu.

## 12. PODSUMOWANIE BADAŃ PODSTAWOWYCH

Przeprowadzone badania potwierdziły, że produktami powstającymi w wyniku absorpcji produktów utleniania  $NO$  i  $SO_2$  ozonem są azotany, azotyny, siarczany i siarczyny. Ozonowanie gazu nośnego zawierającego  $NO$  ze stosunkiem molowym  $X_{NO} < 1,0$  prowadzi do powstawania azotynów w absorberze, których zagospodarowanie przysparza dużych trudności. Ze względu na powstawanie azotynów w absorberze, wskazane jest prowadzenie ozonowania ze stosunkiem molowym  $X_{NO} > 1,5$ , co prowadzi do powstawania w gazie  $N_2O_5$ .

Wykazano, że ozonowanie gazu zawierającego  $SO_2$  sprzyja konwersji jonów siarczynowych do siarczanowych. W celu uzyskania stopnia konwersji  $\eta_{SO_4} = 90\%$  należy prowadzić ozonowanie ze stosunkiem molowym  $X_{SO_2} = 2,0$ .

Ponadto wykazano, że w przypadku łącznego usuwania  $NO$  i  $SO_2$ , obecność  $NO_2$  w gazie po ozonowaniu sprzyja konwersji jonów siarczynowych do siarczanowych. Obecność jonów siarczynowych powstających w wyniku absorpcji  $SO_2$  w roztworze  $NaOH$  miała pozytywny wpływ na skuteczność usuwania  $NO_x$  z gazu nośnego. W przypadku, gdy w cieczy sorpcyjnej występuje wysokie stężenie jonów siarczynowych istnieje możliwość zajścia reakcji redukcji  $NO_2$  do  $N_2$ .

Wykazano, że obecność  $CO_2$  w gazie nośnym w przypadku użycia roztworu wodorotlenku sodu jako absorbentu powoduje zastąpienie w nim jonów wodorotlenowych węglanowymi, to zjawisko nie miało istotnego wpływu na skuteczność wychwytu produktów utleniania  $NO$  ozonem w roztworze alkalicznym, ale w produktach końcowych obok azotanu sodu pojawił się także węglan sodu ( $NaCO_3$ ). Obecność  $CO$  w gazie nośnym nie miała wpływu na powstające w absorberze produkty reakcji. Nie zaobserwowano reakcji pomiędzy  $CO$  a ozonem.

### 13. DOBÓR OPTYMALNYCH WARUNKÓW OZONOWANIA SPALIN ZE WZGLĘDU NA SKŁADU PRODUKTÓW ODAZOTOWANIA SPALIN

Główną przeszkodą w komercyjnym wykorzystaniu metody ozonowania spalin są wysokie koszty generowania ozonu oraz tlenu [87]. Osiągnięcie poprawy efektywności wykorzystania ozonu do utleniania zanieczyszczeń może doprowadzić do ograniczenia kosztów metody. W poniższym rozdziale przedstawiono wyniki eksperymentów, które miały na celu dobór optymalnych warunków ozonowania spalin pod względem uzyskiwanych produktów oraz minimalizacji zużycia ozonu.

#### 13.1. BADANIA Z REAKTOREM UTLENIAJĄCYM

Powstawanie w procesie ozonowania w gazie nośnym  $N_2O_5$  jest bardzo korzystne, ponieważ w absorberze formują się stabilne azotany. Postanowiono więc zwiększyć czas kontaktu ozonu z tlenkami azotu poprzez zastosowanie pustej płuczki (reaktor utleniający (RU)) przed płuczkami pełniącymi rolę absorbera. Porównując, bowiem stałe reakcji chemicznych podstawowego mechanizmu utleniania  $NO$  do  $N_2O_5$  można stwierdzić, że powstawanie  $N_2O_5$  wymaga więcej czasu niż na utlenienie  $NO$  do  $NO_2$  (tab. 13.1).

Tabela 13.1. Stałe szybkości reakcji mechanizmu utleniania  $NO$  do  $N_2O_5$  ozonem [103]

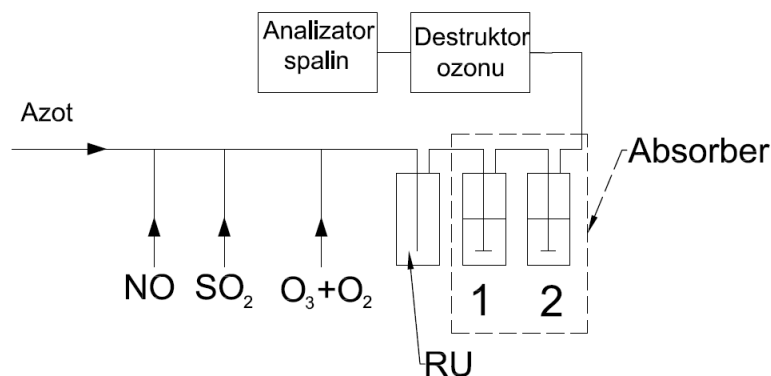
L. p.	Reakcje	Stała szybkości reakcji $k$ (25°C)
(13.1)	$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$	$2,95 \cdot 10^{11}$
(13.2)	$NO_2 + O_3 \rightarrow NO_3 + O_2$	$1,18 \cdot 10^{10}$
(13.3)	$NO_2 + NO_3 = N_2O_5$	$1,78 \cdot 10^8$
(13.4)	$N_2O_5 + H_2O \rightarrow 2HNO_3$	$1,51 \cdot 10^2$

$k$ - stała szybkości reakcji chemicznej obliczona za pomocą równania  $k = A \cdot T^\beta \exp(-E_a/RT)$ ,  $A$ - stała potencjalna,  $T$ - temperatura,  $E_a$ - energia aktywacji  $J/mol$ ,  $R$ - uniwersalna stała gazowa  $8,3145 J/(mol \cdot K)$ ,  $\beta$ - wykładnik temperatury

Założono, że zwiększenie czasu kontaktu powinno skutkować mniejszym zużyciem ozonu w procesie utleniania  $NO$  do  $N_2O_5$ . Zgodnie z równaniami (13.1-13.3) teoretyczne zapotrzebowanie ozonu dla tego celu wynosi  $X_{NO} = 1,5$  ale w trakcie pomiarów bez reaktora utleniającego,  $NO$  było całkowicie usuwane z gazu nośnego dla  $X_{NO} > 2,0$ .

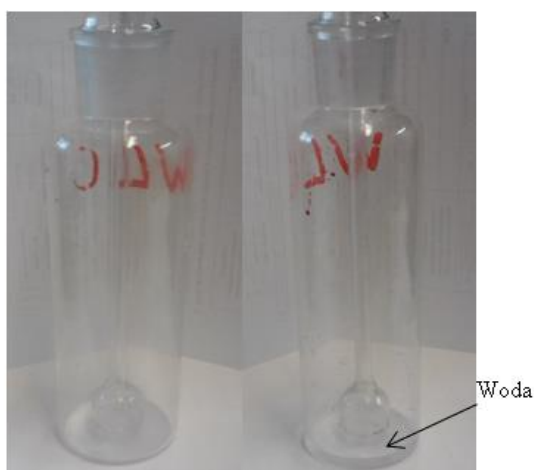
W przypadku pomiarów, w których w gazie nośnym przed ozonowaniem występowała wilgoć, część zanieczyszczeń była zatrzymywana w jej kroplach (reakcja 13.4). Postanowiono wykorzystać te dwa efekty i przeprowadzono dla porównania próby z „suchym” reaktorem utleniającym (pusta płuczka Dreshla) oraz „mokrym” reaktorem (płuczka zwilżona wodą).

Dodatkowa płuczka przed płuczkami z absorbentem zapewniała czas kontaktu ozonu z zanieczyszczeniami na poziomie 6s. W drugim wariantcie („mokry” reaktor utleniający), zwilżano ściany płuczki niewielką ilością wody destylowanej (ok. 30 ml). Schemat ideowy części instalacji dla prób z reaktorem utleniającym przedstawiono na rysunku 13.1.



Rys. 13.1. Schemat ideowy części instalacji do badań wpływu zastosowania reaktora utleniającego na skład produktów usuwania zanieczyszczeń metodą ozonowania, *RU*- reaktor utleniający, 1 i 2 - płuczki z roztworem *NaOH* (absorber)

Na rysunku 13.2 przedstawiono płuczki pełniące funkcję „mokrego” i „suchego” reaktora utleniającego.

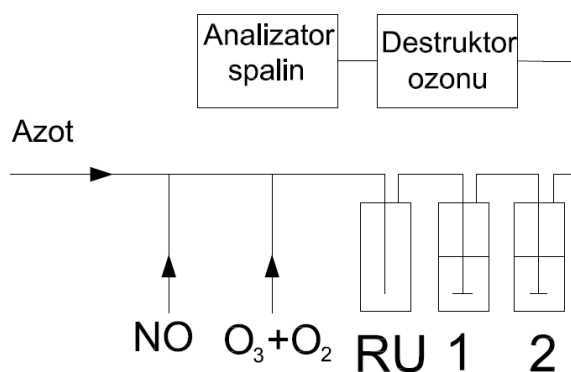


Rys. 13.2. Reaktor suchy (po lewej) oraz reaktor mokry (po prawej)

W trakcie badań zauważono, że na powierzchni płuczki pełniącej rolę „mokrego” reaktora pojawiały się kropelki wilgoci. Po zakończeniu pomiaru, płuczkę pełniącą funkcję reaktora utleniającego (*RU*), przemywano 0,1 molowym roztworem *NaOH* a popłuczyny, poddano analizie na zawartość jonów tak samo, jak próbkę z absorbera (1 i 2). W celu zbilansowania ilości związków siarki i azotu, zatrzymywanych w reaktorze dokonywano pomiaru objętości popłuczyn z reaktora.

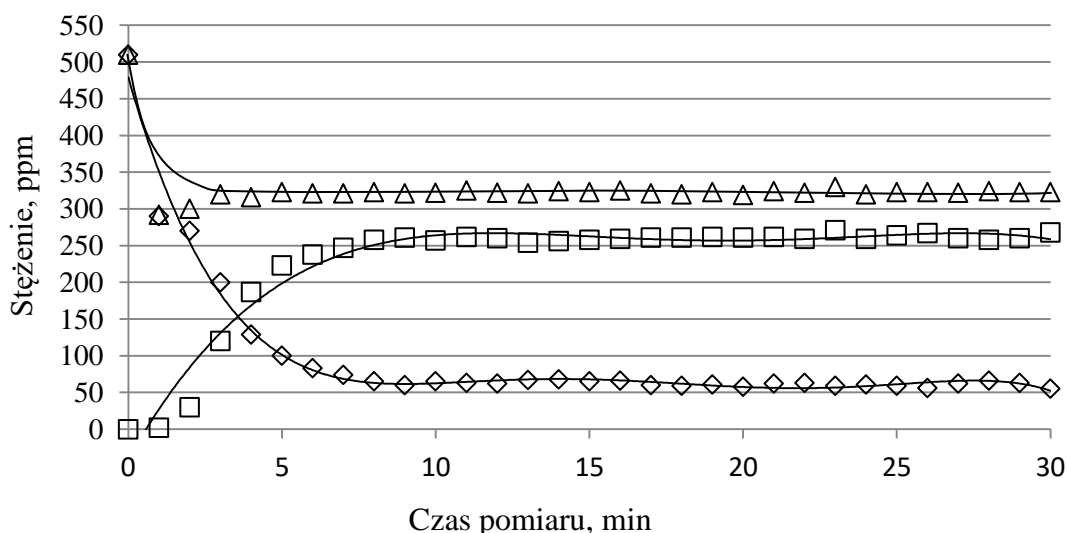
### 13.2. WPLYW OBECNOŚCI REAKTORA UTLENIAJĄCEGO NA SKUTECZNOŚĆ ORAZ PRODUKTY USUWANIA $NO$ Z GAZU NOŚNEGO

Przed płuczkami do gazu nośnego podawano tlenek azotu a absorpcja produktów reakcji odbywała się w dwóch płuczkach z 0,1 molowym roztworem  $NaOH$  (1 i 2), przed płuczkami z absorbentem zastosowano reaktor utleniający ( $RU$ ) (rys. 13.3). W trakcie pomiarów porównywano ze sobą zastosowanie reaktora „mokrego” i „suchego”.



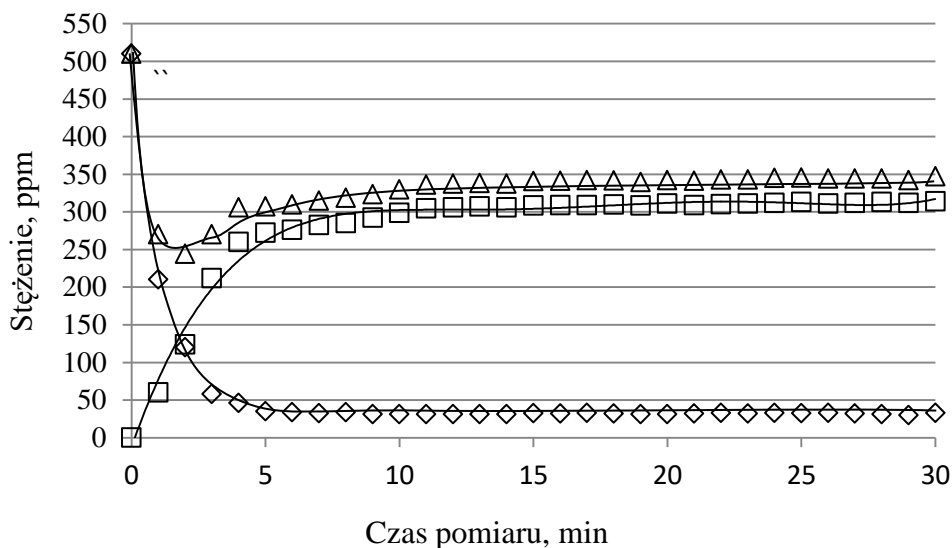
Rys. 13.3. Schemat ideowy części stanowiska do badania wpływu zastosowania reaktora utleniającego na skład produktów i skuteczność usuwania  $NO_x$  z gazu nośnego,  $RU$ - reaktor utleniający „mokry” lub „suchy”, 1 i 2- płuczki z roztworem  $NaOH$  (absorbent)

Do strumienia gazu nośnego, którym był azot ( $130 \text{ dm}^3/h$ ) podawano wyłącznie  $NO$  tak, aby jego stężenie wynosiło ok.  $500 \text{ ppm}$ . Czas trwania pojedynczego pomiaru wynosił  $0,5 \text{ h}$ . Stosunek molowy  $X_{NO}$  zmieniano w zakresie od 0 do 2,0. Zmiany stężenia składników gazowych mierzono za pomocą analizatorów spalin TESTO 350 XL oraz Fuji. Dynamikę zmian stężenia  $NO$ ,  $NO_2$  i  $NO_x$  w gazie po ozonowaniu dla  $X_{NO} = 1,0$  dla „mokrego” reaktora utleniającego przedstawiono rysunkowi 13.4.



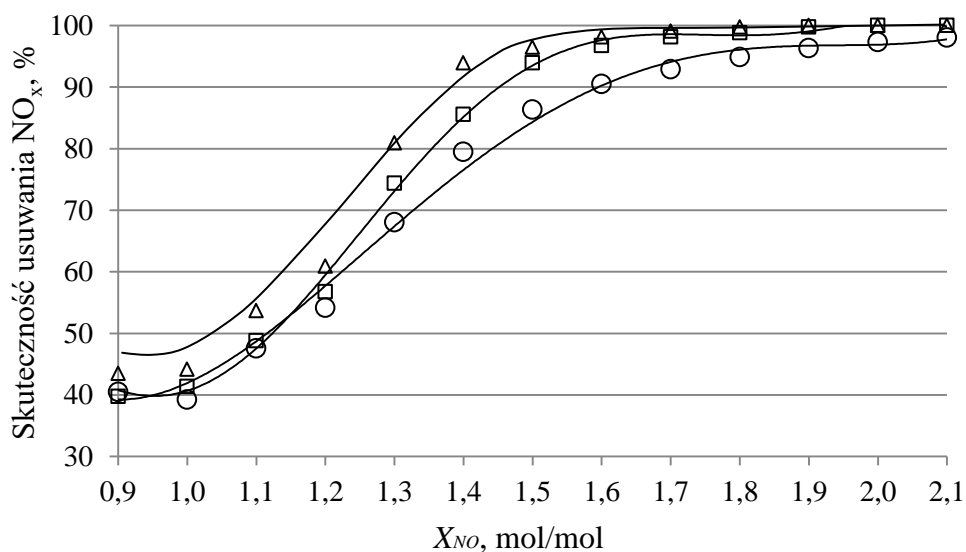
Rys. 13.4. Zmiany stężenia  $NO$  ( $\diamond\diamond$ ),  $NO_2$  ( $\square\square$ ) i  $NO_x$  ( $\Delta\Delta\Delta$ ) dla  $X_{NO} = 1,0$  dla reaktora „mokrego”

Stężenie składników gazowych w trakcie pomiarów z wykorzystaniem reaktora „mokrego” stabilizowało się po ok. 10 minutach. Pewne opóźnienie w pojawieniu się  $NO_2$  mogło być spowodowane jego absorpcją w płuczce pełniącej funkcję „mokrego” reaktora utleniającego. W przypadku pomiarów wykonanych dla reaktora „suchego” stabilizacja stężenia  $NO$  i  $NO_2$  następowała szybciej, bo po około 4 minutach (rys. 13.5).



Rys. 13.5. Zmiany stężenia  $NO$  (◇◇◇),  $NO_2$  (□□□) i  $NO_x$  (△△△) dla  $X_{NO} = 1,0$  dla reaktora „suchego”

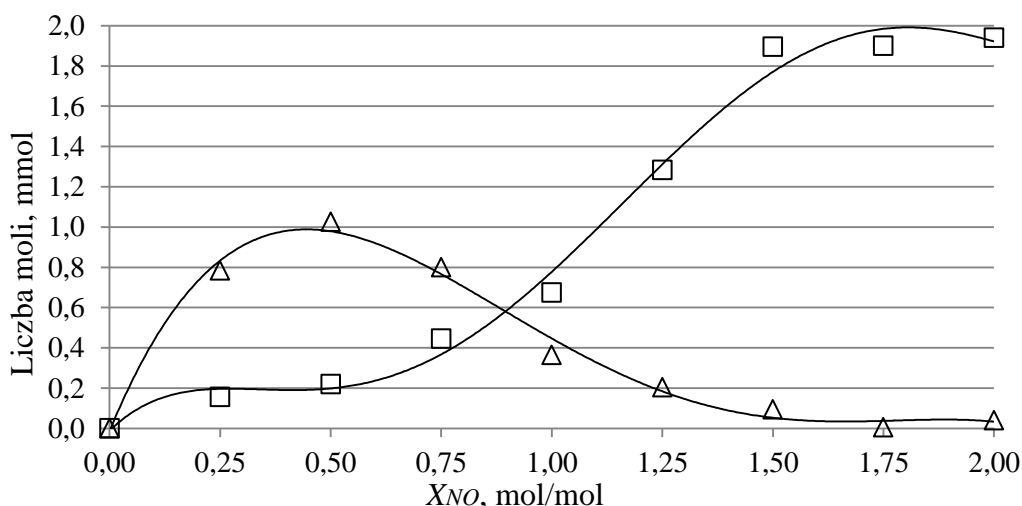
Przebieg zmian stężenia składników gazowych miały podobny charakter zarówno dla reaktora „suchego” i „mokrego”. Wykonano pomiary skuteczności usuwania  $NO_x$  z gazu nośnego dla obydwu reaktorów przy stosunku molowym  $X_{NO}$  w zakresie 0,9 – 2,1. Na rysunku 13.6 pokazano porównanie wyników pomiarów dla różnych wariantów reaktora utleniającego (RU).



Rys. 13.6. Skuteczność usuwania  $NO_x$  w funkcji molowego stosunku  $X_{NO}$ , bez reaktora utleniającego (○○○), „suchy” reaktor utleniający (□□□), „mokry” reaktor utleniający (△△△)

Zastosowanie reaktora utleniającego poprawiało skuteczność usuwania  $NO_x$  z gazu nośnego. Zastosowanie reaktora „mokrego” umożliwiało osiągnięcie skuteczności odazotowania na poziomie 93% dla stosunku molowego  $X_{NO} = 1,4$ . Wyższą skuteczność odazotowania uzyskano przy zastosowaniu „mokrego” reaktora utleniającego (o ok. 10%).

W celu wyznaczenia wpływu zastosowania reaktora na skład produktów po zakończeniu pomiaru pobierano próbki roztworu po sorpcyjnego z płuczek 1 i 2 (roztwory z płuczek zmieszano razem) oraz przemywano reaktor utleniający ( $RU$ ) za pomocą 0,1 molowego roztworu  $NaOH$ . Roztwory z płuczek i popłuczyny z reaktora mokrego poddano analizie na obecność jonów azotynowych i azotanowych, metodą spektrofotometrii w zakresie UV. Wyniki obliczeń sumy liczby moli azotanowych i azotynowych zatrzymanych w „mokrym” reaktorze utleniającym i absorberze przedstawiono na rysunku 13.7.



Rys. 13.7. Wpływ intensywności ozonowania na produkty reakcji otrzymywane w absorberze (płuczki 1 i 2) i „mokrym” reaktorze utleniającym ( $RU$ ), jako suma moli (azotany ( $\Delta\Delta\Delta$ ), azotyny ( $\square\square\square$ ))

Wraz ze wzrostem intensywności ozonowania rosła liczba moli azotanowych, natomiast malała liczba moli azotynowych w absorberze (1 i 2) oraz „mokrym” reaktorze utleniającym ( $RU$ ). Dla  $X_{NO} > 1,5$  liczba moli azotanowych osiągała maksymalną wartość. Rozkład produktów reakcji pomiędzy azotany i azotyny miał podobny charakter jak w przypadku pomiarów bez reaktora utleniającego (rys. 6.2). Maksymalna ilość azotynu zatrzymanego w płuczkach i „mokrym” reaktorze osiągnięto dla  $X_{NO} = 0,5$ . Dla  $X_{NO} > 1,5$  w płuczkach występował wyłącznie azotan sodu. Bilans związków azotu w absorberze i reaktorze przedstawiono w tabeli 13.2.

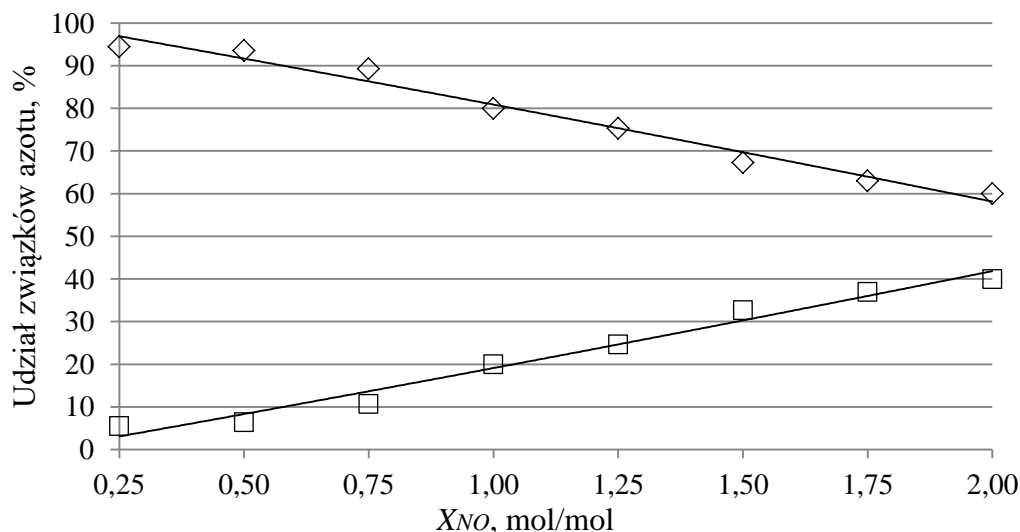
Bilans związku azotu, zatrzymanych w absorberze i reaktorze utleniającym wyznaczono z niepewnością  $\gamma_N < 17\%$ . Część związków azotu była zatrzymywana w „mokrym” reaktorze utleniającym (tab. 13.2). Udział związków azotu zatrzymanych, (jako suma moli azota-

nu i azotynu) w reaktorze utleniającym ( $\delta$ ) oraz w płczkach z absorbentem przedstawiono na rysunku 13.8.

Tabela 13.2. Bilans związków azotu w absorberze i reaktorze utleniającym

L.p.	$X_{NO}$	Wlot	Wylot	Liczba moli w absorberze		Liczba moli w „mokrym” RU		$n_N^g$ mmol	$\gamma_N$ %
		$NO^*$	$NO_x$	$NO_3^-$	$NO_2^-$	$NO_3^-$	$NO_2^-$		
		ppm	ppm	mmol	mmol	mmol	mmol		
1	0,25	550	270	0,116	0,777	0,041	0,008	0,92	1,9
2	0,50	570	240	0,148	1,016	0,072	0,010	1,09	14,3
3	0,75	550	220	0,320	0,790	0,125	0,010	1,09	14,2
4	1,00	500	180	0,510	0,352	0,165	0,013	1,06	1,6
5	1,25	550	165	0,955	0,180	0,329	0,024	1,27	17,0
6	1,50	560	20	1,333	0,076	0,563	0,018	1,78	11,6
7	1,75	550	0	1,200	0,000	0,700	0,006	1,82	4,9
8	2,00	550	0	1,131	0,039	0,809	0,001	1,82	9,0

\* ponieważ gazem nośnym był azot, więc nie było w nim  $NO_2$ ,  $n_N^g$  - liczba moli związków azotu, zatrzymanych w absorberze, wyznaczona na podstawie stężenia  $NO_x$  na wlocie i wylocie z absorbera (równanie 5.19),  $\gamma_N$  - bilans związków azotu w absorberze (równanie 5.20)

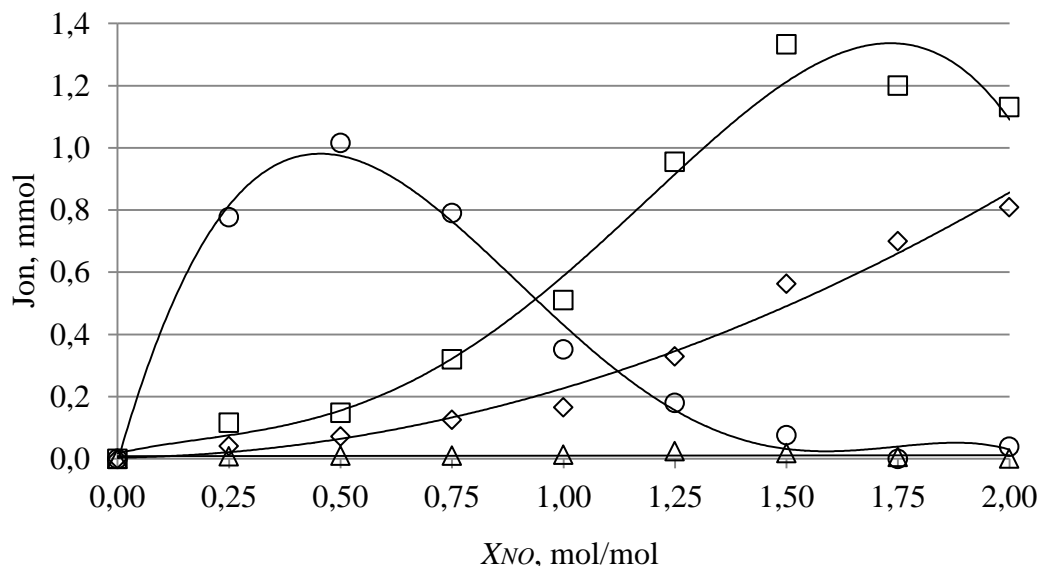


Rys. 13.8. Udział związków azotu (suma moli azotanu i azotynu) zatrzymanego w „mokrym” reaktorze utleniającym (□□□) oraz płczkach z absorbentem (◇◇◇) w funkcji stosunku molowego  $X_{NO}$

Udział związków azotu zatrzymanych w „mokrym” reaktorze utleniającym ( $\delta$ ) rośnie wraz ze wzrostem intensywności ozonowania. Dla  $X_{NO} = 2,0$  ilość związków azotu, zatrzymanych w reaktorze wynosiła ok. 40% całkowitej ilości azotanu i azotynu zatrzymanego w płczkach i reaktorze.



Wyniki pomiarów należy uznać za obiecujące, ponieważ istnieje możliwość zatrzymania części azotu w reaktorze i wykorzystanie go np. do produkcji kwasu azotowego. Rozdział liczby moli azotanu i azotynu sodu pomiędzy reaktor utleniający (*RU*) a absorber (1 i 2) przedstawiono na rysunku 13.9.



Rys. 13.9. Rozdział produktów reakcji pomiędzy absorber (azotan sodu (□□□), azotyn sodu (○○○)) a „mokry” reaktor utleniający (azotan sodu (◇◇◇), azotyn sodu (△△△)) w funkcji stosunku molowego  $X_{NO}$

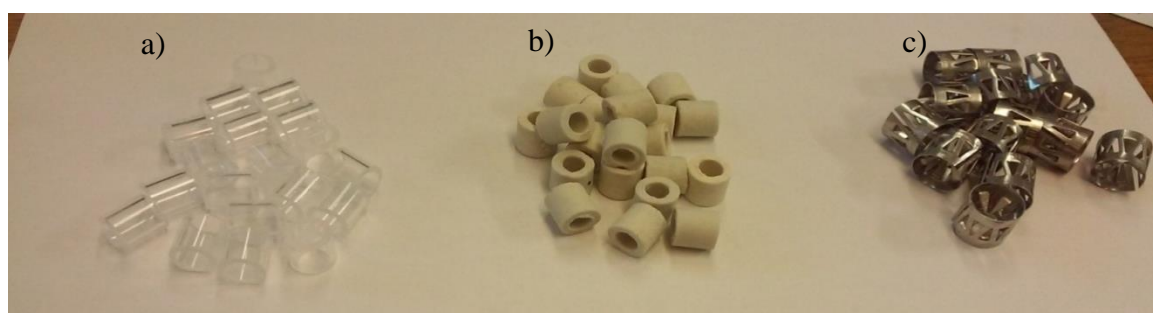
Wraz ze wzrostem ilości ozonu podawanego do instalacji rosła ilość azotanu sodu zatrzymywanego w „mokrym” reaktorze utleniającym (*RU*) i w absorberze (1 i 2). W popłuczynach z „mokrego” reaktora utleniającego wykryto prawie wyłącznie jony azotanowe. Dla wysokich wartości stosunku molowego  $X_{NO} > 1,5$  ilość azotanu sodu zatrzymanego w absorberze zaczyna widocznie maleć (rys. 13.9). Powstawanie wyłącznie jonów azotanowych w „mokrym” reaktorze utleniającym jest niezwykle pozytywnym efektem, ponieważ mogą one być potencjalnie wykorzystane.

Zatrzymanie wyłącznie jonów azotanowych w „mokrym” reaktorze utleniającym może być wynikiem znaczącej różnicy rozpuszczalności pomiędzy  $NO_2$  a formującym się przy wysokich stosunkach molowych  $N_2O_5$ . Dwutlenek azotu ze względu na niską rozpuszczalność prawie nie reaguje z wodą i przedostaje się do płuczki z absorbentem, gdzie jest pochłaniany, tworząc azotan i azotyn sodu. Dla wysokich współczynników nadmiaru ozonu, azotyn może być utleniony ozonem do azotanu. W przypadku, gdy stosunek molowy  $X_{NO} > 1,5$ , wówczas w gazie po ozonowaniu znajduje się prawie wyłącznie  $N_2O_5$ , co powinno umożliwić jego całkowite usunięcie w „mokrym” reaktorze. W przypadku przeprowadzonych badań skuteczność zatrzymania związków azotu w reaktorze utleniającym sięgała maksymalnie  $\delta = 40\%$ , co mogło być spowodowane ograniczoną powierzchnią kontaktu  $N_2O_5$  z wodą (tylko dno

płuczki było zwilżone). W celu maksymalizacji ilości jonów azotanowych zatrzymanych w reaktorze utleniającym przeprowadzono dodatkowe badania z zastosowaniem w nim wypełnienia.

### 13.3. WPLYW ZASTOSOWANIA WYPEŁNIENIA REAKTORA UTLENIAJĄCEGO NA PRODUKTY USUWANIA *NO* Z GAZU NOŚNEGO

Dla osiągnięcia wyższego stopnia zatrzymywania związków azotu w „mokrym” reaktorze utleniającym ( $\delta$ ), użyto wypełnienia, które zapewniło dużą powierzchnię kontaktu  $N_2O_5$  z wodą. Jako wypełnienie reaktora zastosowano pierścienie Raschinga wykonane z ceramiki i szkła oraz pierścienie Białeckiego wykonane ze stali nierdzewnej [104] (rys. 13.10). Parametry wypełnienia zestawiono w tabeli 13.3.

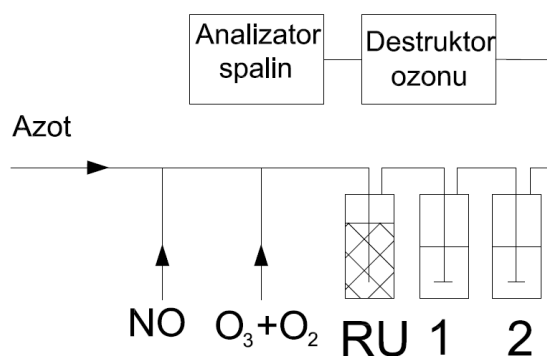


Rys. 13.10. Wypełnienia stosowane w reaktorze utleniającym, a) szklane pierścienie Raschinga, b) ceramiczne pierścienie Raschinga, c) pierścienie Białeckiego wykonane ze stali nierdzewnej

Tabela 13.3. Parametry zastosowanych wypełnień [105]

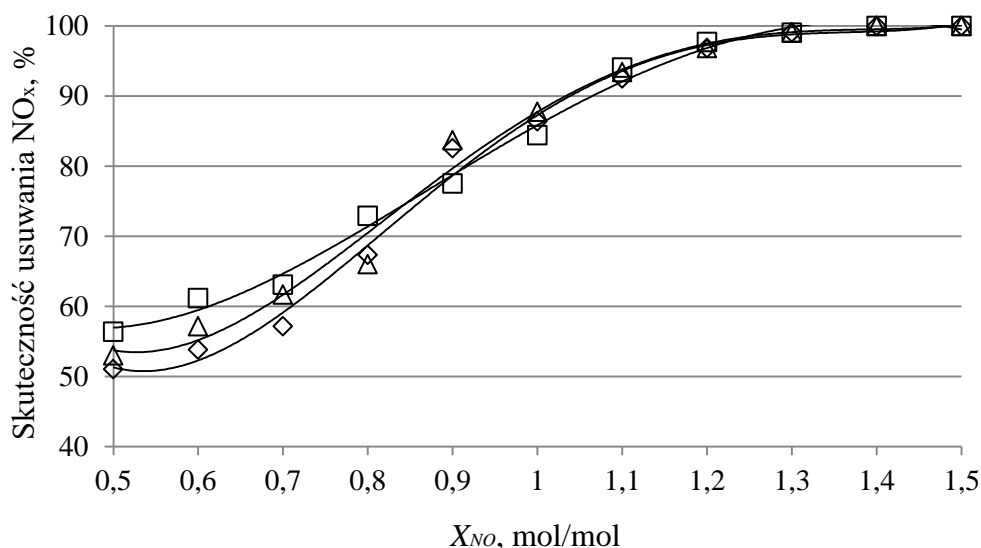
Parametr	Pierścienie Białeckiego	Pierścienie Raschinga	Pierścienie Raschinga
Materiał	Stal nierdzewna	Szkło	Ceramika
Średnica, mm	12	10	10
Długość, mm	10	10	10
Powierzchnia właściwa, $m^2/m^3$	440	253	243
Ilość pierścieni na $1 m^3$	440000	450000	450000

Płuczka z wypełnieniem przed pomiarem była zwilżana za pomocą 30 ml wody destylowanej. Po pomiarze płuczka pełniąca funkcję reaktora była przemywana 0,1 molowym roztworem *NaOH*. Popłuczyny z reaktora utleniającego (*RU*) oraz roztwór z absorbera (1 i 2) były poddawane analizie na zawartość jonów azotynowych i azotanowych. Czas pojedynczego pomiaru wynosił 0,5 h. Schemat ideowy części instalacji został przedstawiony na rysunku 13.11.



Rys. 13.11. Schemat ideowy części stanowiska wykorzystanego w czasie badania wpływu zastosowania wypełnienia reaktora utleniającego na skład produktów reakcji, *RU*- „mokry” reaktor utleniający z wypełnieniem, 1 i 2 - płuczki z roztworem *NaOH* (absorber)

Wykonano pomiary skuteczności usuwania  $NO_x$  z gazu nośnego dla różnych materiałów wypełnienia, wartość stosunku molowego  $X_{NO}$  była w zakresie 0,5 – 1,5. Wyniki obliczeń skuteczności usuwania  $NO_x$  z gazu nośnego przedstawiono na rysunku 13.12.



Rys. 13.12. Porównanie skuteczności usuwania  $NO_x$  z gazu nośnego dla różnych materiałów wypełnienia „mokrego” reaktora utleniającego (ceramika ( $\diamond\diamond\diamond$ ), szkło ( $\square\square\square$ ), metal ( $\Delta\Delta\Delta$ ))

Na podstawie wyników wykonanych pomiarów można stwierdzić, że materiał zastosowanego wypełnienia nie ma istotnego wpływu na skuteczność usuwania  $NO_x$  z gazu nośnego. Na uwagę zasługuje fakt, że ponad 90% skuteczności usuwania  $NO_x$  z gazu nośnego otrzymano, dla  $X_{NO} = 1,1$ , co oznacza znaczną poprawę efektywności wykorzystania ozonu. W przypadku pomiarów wykonanych bez reaktora, podobną skuteczność uzyskiwano dla  $X_{NO} > 1,6$  (rys. 13.6).

W celu oceny wpływu wypełnienia reaktora utleniającego na skład produktów zatrzymywanych w absorberze i *RU*, wykonano analizy popłuczyn pobranych z reaktora i cieczy

z absorbera. Wyniki obliczeń liczby moli związków azotu, zatrzymanych w płuczkach oraz reaktorze dla różnych materiałów wypełnienia przedstawiono w tabeli 13.4.

Tabela 13.4. Udział związków azotu, zatrzymanych w reaktorze utleniającym (RU) i absorberze

Wypełnienie	$X_{NO}$	NO <sub>x</sub>	NO <sub>x</sub>	Absorber		Reaktor RU		$\eta_{NO_x}$	$\delta$
		wlot	wylot	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		
		ppm	ppm	mmol	mmol	mmol	mmol		
Reaktor mokry	1,0	482	160	0,024	0,888	0,006	0,221	66,8	19,9
Reaktor mokry	1,5	523	9	0,040	0,980	0,005	0,400	98,3	32,7
Pierścienie metalowe	1,0	550	40	0,048	0,224	0,130	2,180	92,7	82,9
Pierścienie metalowe	1,5	550	0	0,016	0,118	0,100	1,990	100	91,6
Pierścienie ceramiczne	1,0	450	78	0,044	0,230	0,050	0,770	82,7	79,0
Pierścienie ceramiczne	1,5	450	0	0,014	0,270	0,020	0,950	100	78,2
Pierścienie szklane	1,0	508	72	0,182	0,306	0,020	0,722	85,8	66,9
Pierścienie szklane	1,5	500	0	0,012	0,164	0,015	0,944	100	87,9

$\delta$ - udział związków azotu, zatrzymanych w reaktorze utleniającym (równanie 5.21),  $\eta_{NO_x}$  - skuteczność usuwania NO<sub>x</sub> z gazu (równanie 5.9)

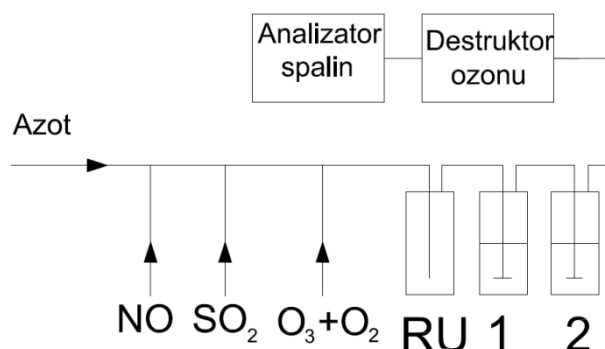
Reasumując, zastosowanie wypełnienia zwiększało ilość związków azotu zatrzymanych w „mokrym” reaktorze utleniającym na przykład użycie pierścieni wykonanych ze stali nierdzewnej jako wypełnienia spowodowało zatrzymanie w reaktorze  $\delta = 92\%$  związków azotu już dla  $X_{NO} = 1,5$ , co można uznać za obiecujący wynik.

Ponadto zastosowanie wypełnienia spowodowało wzrost skuteczności odazotowania dla  $X_{NO} = 1,0$  niezależnie od użytego materiału wypełnienia. Najwyższą skuteczność odazotowania oraz największy udział związków azotu zatrzymanych w reaktorze  $\delta$  otrzymano dla pierścieni Bialeckiego wykonanych ze stali nierdzewnej. Prawdopodobnie było to spowodowane faktem, że posiadały one najbardziej rozwiniętą powierzchnię ( $440 \text{ m}^2/\text{m}^3$ ) spośród przetestowanych wypełnień (tab. 13.3).

#### 13.4. WPLYW ZASTOSOWANIA REAKTORA UTLENIAJĄCEGO NA JEDNOCZESNE USUWANIE NO I SO<sub>2</sub> Z GAZU NOŚNEGO

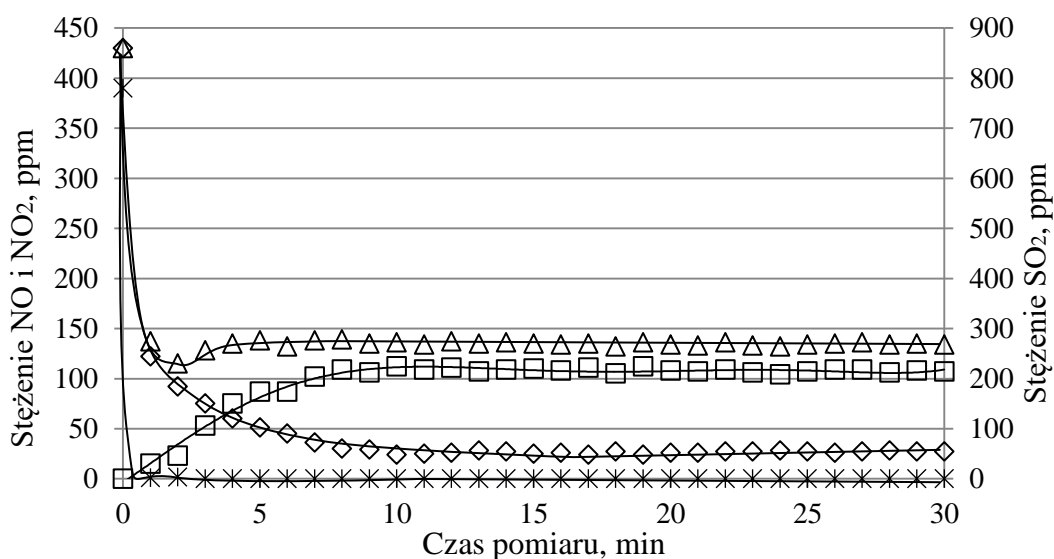
Wykonano pomiary mające na celu zbadanie wpływu obecności SO<sub>2</sub> w gazie nośnym na proces usuwania NO z niego metodą ozonowania przy zastosowaniu „mokrego” i „suchego” reaktora utleniającego. Do strumienia gazu nośnego ( $130 \text{ dm}^3/\text{h N}_2$ ) dodawano SO<sub>2</sub>, którego stężenie ustalano na poziomie ok. 800 ppm. Stężenie tlenu azotu w gazie ustalano na 400 ppm tak, aby stosunek SO<sub>2</sub>/NO wynosił 2,0. Stosunek molowy  $X_{NO}$  był zmieniany

w zakresie od 0 do 2,5. Czas trwania pojedynczego pomiaru wynosił 0,5 h. Schemat ideowy części stanowiska wykorzystanego w badaniach przedstawiono na rysunku 13.12.



Rys. 13.12. Schemat ideowy części instalacji do badania wpływu zastosowania reaktora utleniającego na jednoczesne usuwanie  $NO_x$  i  $SO_2$  z gazu nośnego; RU-reaktor utleniający, 1 i 2 - płuczki z 0,1 molowym roztworem  $NaOH$  (absorber)

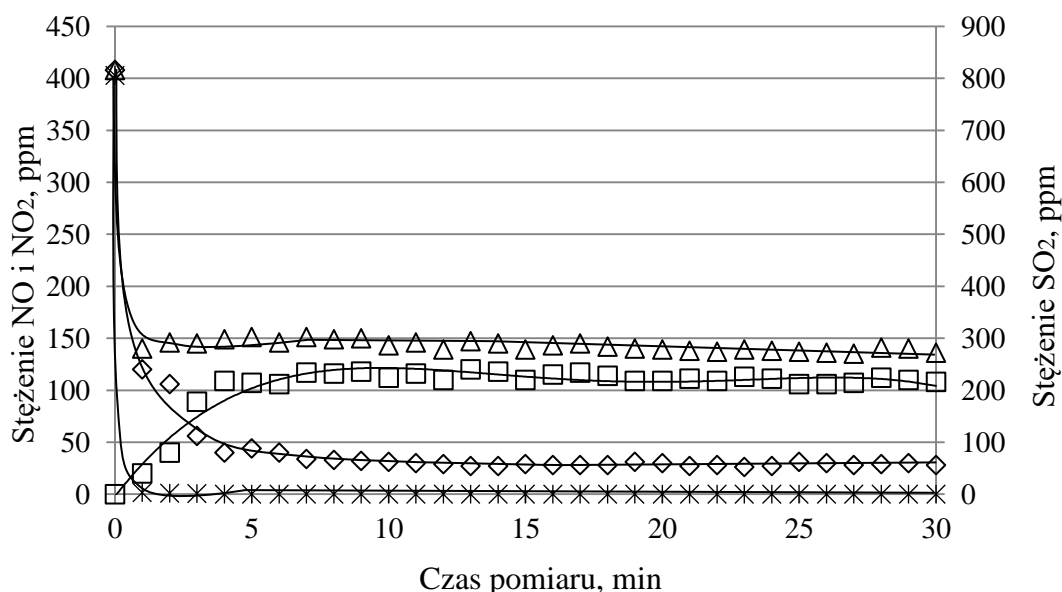
Jako pierwsze wykonano pomiary stężenia składników gazowych za absorberem przy zastosowaniu „suchego” i „mokrego” reaktora utleniającego od momentu rozpoczęcia podawania ozonu. Przebiegało to podobnie jak w przypadku, kiedy gazie nośnym był tylko  $NO$  (pkt. 13.2). Na rysunku 13.13 i 13.14 przedstawiono zmianę stężenia  $NO$ ,  $NO_2$  i  $SO_2$  za absorberem odpowiednio dla zastosowania „mokrego” i „suchego” reaktora utleniającego.



Rys. 13.13. Zmiany stężenia  $SO_2$  (\*\*\*) ,  $NO$  (◇◇◇),  $NO_2$  (□□□) i  $NO_x$  (ΔΔΔ) dla  $X_{NO} = 1,0$  dla „mokrego” reaktora utleniającego

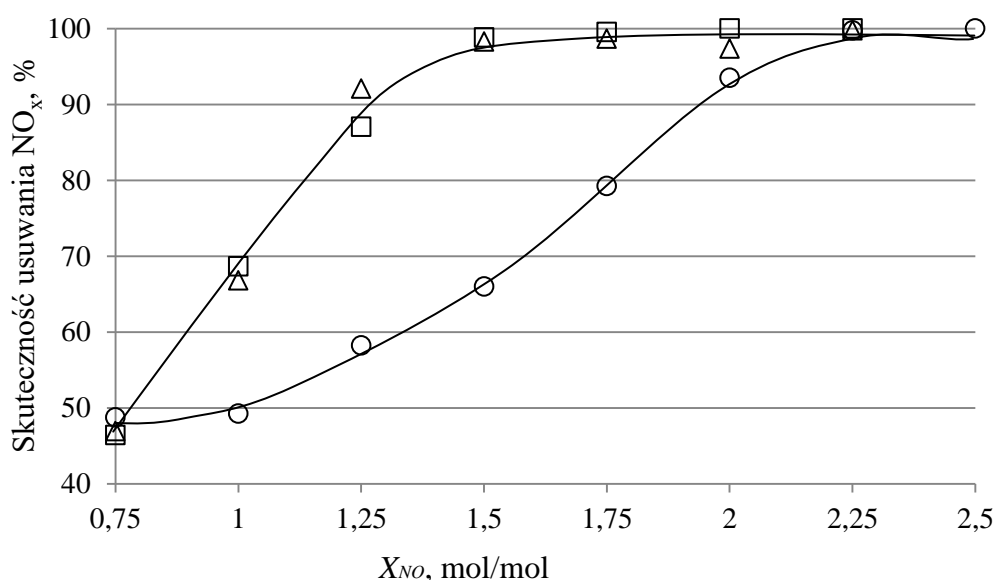
Obecność  $SO_2$  w gazie przed ozonowaniem nie miała widocznego wpływu na dynamikę zmian stężeń  $NO_x$  przy zastosowaniu „mokrego” reaktora utleniającego, była ona bardzo podobna jak dla pomiarów bez  $SO_2$  (rys. 13.4). Stabilizację stężeń zanieczyszczeń gazowych osiągnięto po ok. 9 minutach od rozpoczęcia pomiaru. W przypadku pomiarów z wykorzystaniem reaktora „suchego” stabilizację osiągnięto już po ok. 3 minutach (rys. 13.14). Opóź-

nienie w pojawieniu się  $NO_2$  mogło być spowodowane absorpcją dwutlenku azotu w wodzie zwilżającej ściany płuczki pełniącej funkcję „mokrego” reaktora utleniającego.



Rys. 13.14. Zmiany stężenia  $SO_2$  (\*\*\*) ,  $NO$  (◇◇◇) ,  $NO_2$  (□□□) i  $NO_x$  (ΔΔΔ) dla  $X_{NO} = 1,0$  dla reaktora „suchego”

Następnie wykonano pomiary stężenia zanieczyszczeń gazowych przed i za absorberem w celu określenia skuteczności usuwania  $NO_x$  z gazu nośnego. Porównano skuteczność, gdy stosowano „suchy”, „mokry” reaktor utleniający ( $RU$ ) i bez reaktora, co pokazano na rys. 13.15.

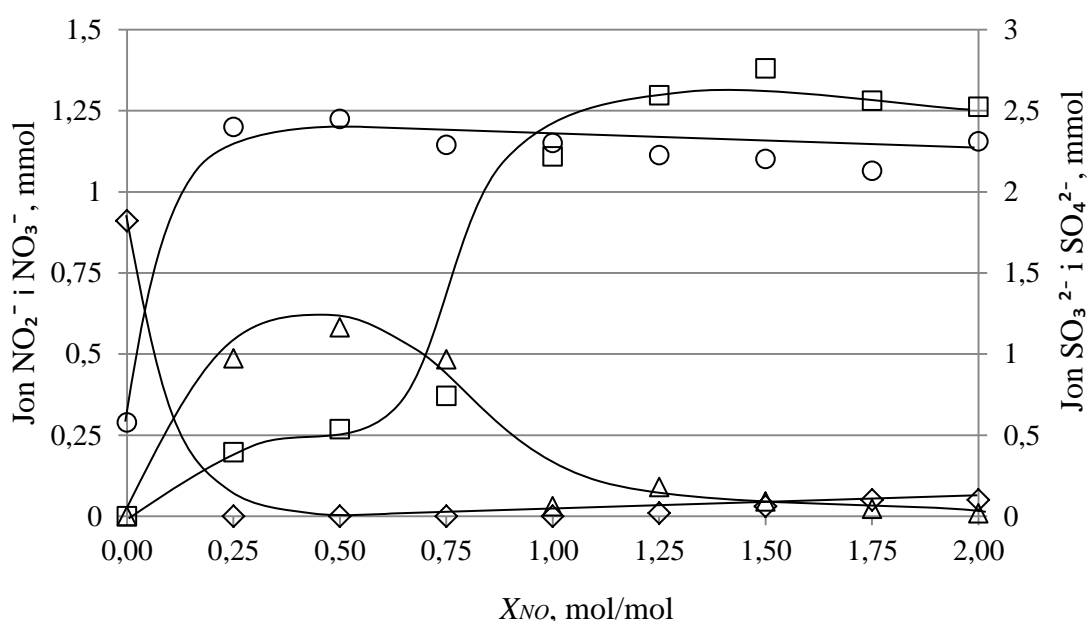


Rys. 13.15. Wpływ reaktora utleniającego ( $RU$ ) na efektywność usuwania  $NO$  z gazu nośnego w obecności  $SO_2$ , bez reaktora (○○○), „mokry”  $RU$  (ΔΔΔ), „suchy”  $RU$  (□□□)

Wydatek ozonu potrzebny do usunięcia  $NO_x$  z gazu nośnego w tym przypadku (z  $SO_2$ ), był mniejszy niż, gdy w gazie był tylko  $NO$  (rys. 13.6). Efekt ten prawdopodobnie był spowodowany pojawieniem się jonów siarczynowych w roztworze w absorberze. Skuteczność usu-

wania  $SO_2$  w wynosiła praktycznie 100% niezależnie od strumienia ozonu doprowadzonego do instalacji (efekt skuteczności absorpcji  $SO_2$  w roztworze  $NaOH$ ).

Zgodnie z metodyką badań opisanych w rozdziale 5, pobierano próbki popłuczyn z „mokrego” reaktora utleniającego ( $RU$ ) oraz cieczy z absorbera (płuczki 1 i 2) celem wykonywania analizy na zawartość jonów azotanowych, azotynowych, siarczanowych i siarczanych. Oznaczenie jonów azotanowych i azotynowych wykonano metodą spektrofotometrii w zakresie UV. Stężenie siarczynów było oznaczane zaraz po zakończeniu pomiaru metodą jodometryczną, natomiast stężenie siarczanów wykonywano za pomocą metody ICP-OES. Wyniki obliczeń liczby moli związków azotu i siarki (jako suma moli zatrzymanych w absorberze oraz reaktorze utleniającym) gdy zastosowano „mokry” reaktor utleniający przedstawiono na rysunku 13.16.



Rys. 13.16. Liczby moli związków azotu (azotan sodu (□□□), azotyn sodu (△△△)) i siarki (siarczan sodu (○○○), siarczyn sodu (◇◇◇)) zatrzymanych w „mokrym” reaktorze utleniającym ( $RU$ ) i absorberze (jako suma moli z reaktora i absorbera)

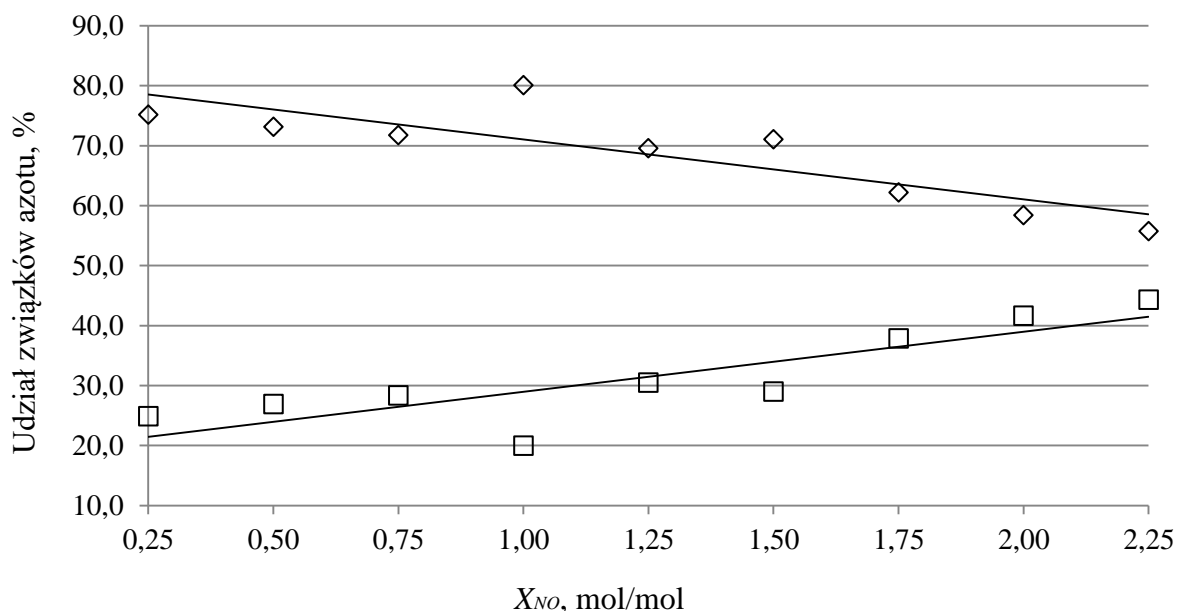
Liczba moli azotanu sodu w cieczy z reaktora utleniającego ( $RU$ ) oraz z absorbera (płuczki 1 i 2) stabilizowała się dla  $X_{NO} > 1,25$ . Siarczany ulegały prawie całkowitemu utlenieniu, niezależnie od ilości ozonu doprowadzonego do instalacji. Można uznać, że obecność  $SO_2$  w gazie wpływała pozytywnie na skład produktów odazotowania. Dla  $X_{NO} > 1,25$  w płuczkach wykryto praktycznie wyłącznie azotan i siarczan sodu. Bilans związków siarki i azotu w reaktorze i absorberze zestawiono w tabeli 13.5.

Tabela 13.5. Bilans związków siarki i azotu w absorberze i reaktorze utleniającym

L.p.	$X_{NO}$	Udziały na wlocie		Udziały na wylocie		Liczby moli jonów w absorberze i RU				$n_Z^g$		$\gamma_N$ %	$\gamma_S$ %
		$SO_2$	$NO^*$	$SO_2$	$NO_x$	$SO_3^{2-}$	$SO_4^{2-}$	$NO_3^-$	$NO_2^-$	S	N		
		ppm	ppm	ppm	ppm	mmol	mmol	mmol	mmol	mmol	mmol		
1	0,25	844	507	0	309	0,00	2,40	0,18	0,49	2,45	0,57	15,0	2,00
2	0,50	796	518	0	234	0,00	2,45	0,27	0,58	2,31	0,82	3,60	5,70
3	0,75	800	492	0	261	0,02	2,29	0,37	0,48	2,32	0,67	21,0	0,50
4	1,00	788	492	0	149	0,02	2,30	1,11	0,26	2,29	1,00	27,0	0,50
5	1,25	780	505	0	40	0,06	2,23	1,30	0,09	2,26	1,35	2,90	1,30
6	1,50	782	423	0	9	0,06	2,20	1,38	0,05	2,26	1,20	13,0	2,65
7	1,75	831	412	0	6	0,14	2,13	1,28	0,02	2,40	1,17	10,0	2,90
8	2,00	844	455	0	12	0,10	2,31	1,26	0,01	2,45	1,32	3,80	1,63

\* ponieważ gazem nośnym był azot, więc nie było w nim  $NO_2$ ,  $n_Z^g$  - liczba moli związków siarki (S) lub azotu (N), zatrzymanych w płuczkach, wyznaczona na podstawie stężeń zanieczyszczeń na wlocie i wylocie z absorbera (równanie 5.19),  $\gamma_S$  - bilans związków siarki w płuczkach z absorbentem i reaktorze (równanie 5.20),  $\gamma_N$  - bilans związków azotu w płuczkach z absorbentem i reaktorze (równanie 5.20)

Bilans związków siarki w gazie i płuczkach wyznaczono z niepewnością nieprzekraczającą  $\gamma_S = 6\%$ . W przypadku związków azotu ta niepewność sięgała  $\gamma_N = 27\%$ . Rozdział produktów odazotowania pomiędzy absorber i reaktor ( $\delta$ ) przedstawiono na rysunku 13.17.

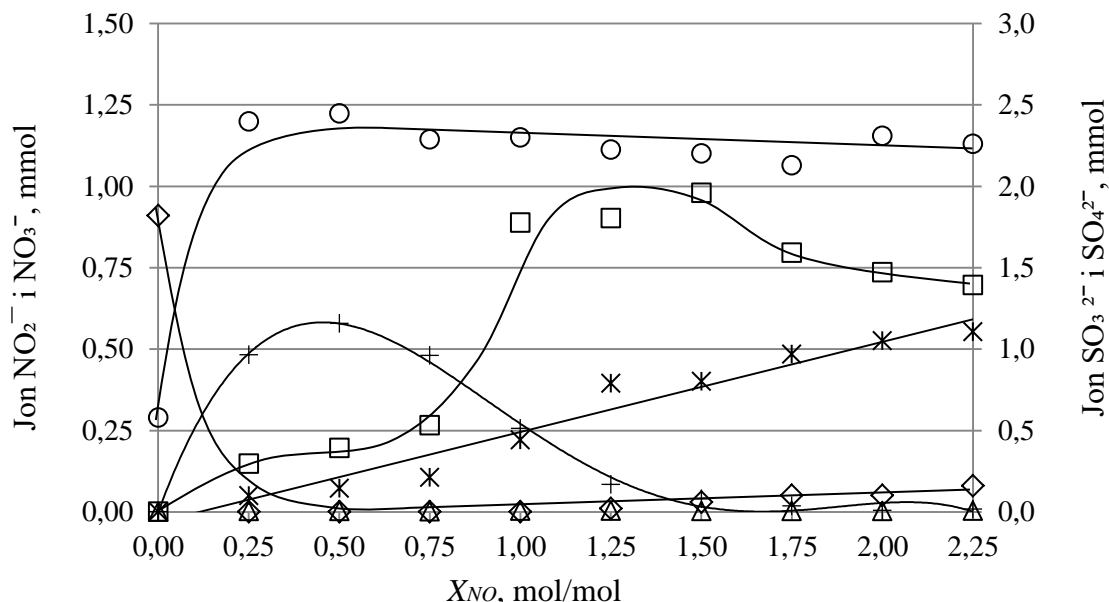


Rys. 13.17. Udział związków azotu (suma azotanów i azotynów) zatrzymanych w „mokrym” reaktorze utleniającym (□□□) oraz absorberze (◇◇◇)

Ilość moli związków azotu zatrzymanych w „mokrym” reaktorze utleniającym była na podobnym poziomie jak w przypadku usuwania samego  $NO$  z gazu nośnego. Maksymalny



udział związków azotu zatrzymanych w „mokrym” reaktorze utleniającym uzyskano dla stosunku molowego  $X_{NO} = 2,25$  i wynosił on  $\delta = 44\%$ . Ilość zatrzymanych związków azotu w „mokrym” reaktorze utleniającym rosła wraz z ilością ozonu podawanego do gazu nośnego, co ilustruje rysunek 13.18.



Rys 13.18. Liczba moli jonów związków azotu i siarki zatrzymanych w absorberze (azotan (□□□), azotyn (+++), siarczyny (◇◇◇), siarczan sodu (○○○)) i „mokrym” reaktorze utleniającym (azotan (\*\*\*), azotyn sodu (ΔΔΔ)) w funkcji stosunku molowego  $X_{NO}$

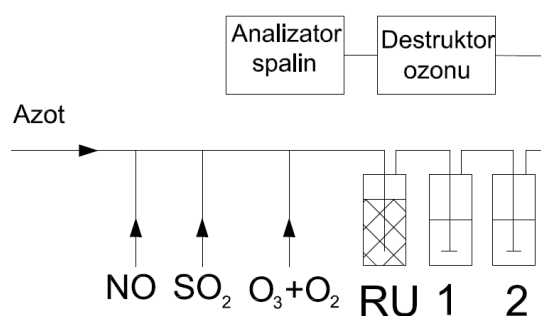
W płuczce pełniącej funkcję „mokrego” reaktora utleniającego, wykryto wyłącznie azotan a liczba moli azotanu sodu zatrzymanego w reaktorze rosła wraz z intensywnością ozonowania. W płuczkach z absorbentem (1 i 2) dla  $X_{NO} \leq 0,75$  dominował azotyn sodu, a ilość azotanu sodu była niewielka. Dla  $X_{NO} > 1,0$  większość związków azotu zatrzymywano w absorberze. Począwszy od  $X_{NO} = 1,5$  liczba moli związków azotu, zatrzymywanych w absorberze zaczęła widocznie maleć.

W popłuczynach z „mokrego” reaktora utleniającego ujawniono jedynie niewielką ilość siarczyny stanowiącą ok. 1% całkowitej ilości moli związków siarki, zatrzymanych w absorberze i reaktorze. Związki siarki były zatrzymywane w absorberze, co należy uznać za obiecujące, ponieważ jest możliwe rozdzielenie produktów odazotowania i odsiarczania.

### 13.5. WPLYW ZASTOSOWANIA WYPEŁNIENIA REAKTORA UTLENIAJĄCEGO NA JEDNOCZESNE USUWANIE $NO$ I $SO_2$ Z GAZU NOŚNEGO

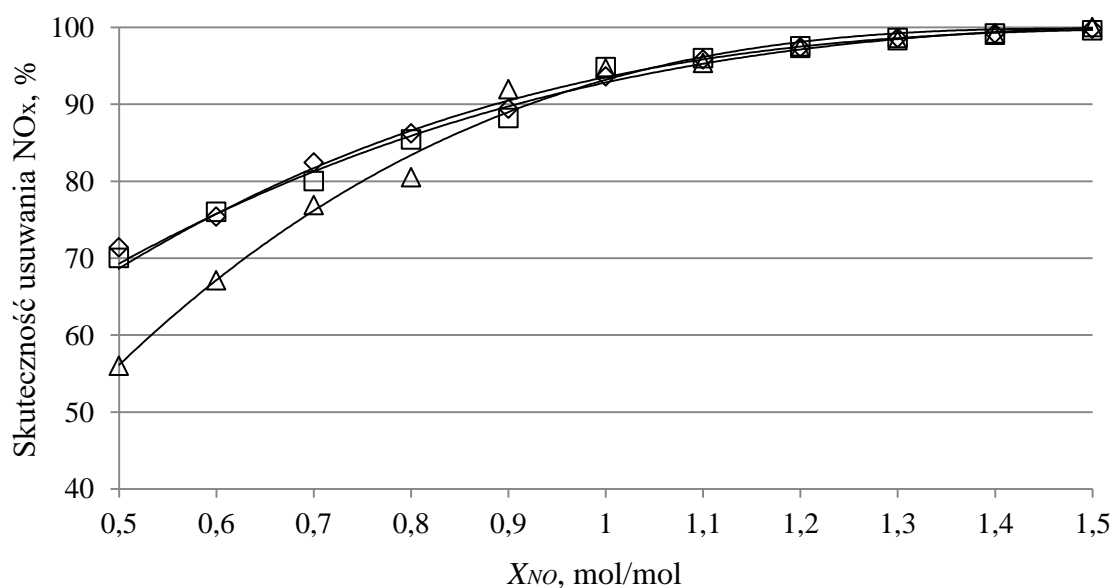
Podobnie jak w badanym już przypadku ozonowania gazu nośnego zawierającego tylko  $NO$  (pkt. 13.3), także w tym przypadku wprowadzano do reaktora utleniającego wypełnienia przede wszystkim celem poprawy składu produktów odazotowania i zmniejszenia zu-

życia ozonu. Użyto tych samych materiałów do wypełnienia płuczki, czyli pierścieni Raschiga wykonanych z ceramiki i szkła oraz pierścieni Białeckiego wykonanych ze stali nierdzewnej. Schemat części instalacji wykorzystanej w badaniach przedstawiono na rysunku 13.16.



Rys. 13.16. Schemat ideowy części instalacji wykorzystanej w czasie badań nad wpływem zastosowania wypełnienia reaktora utleniającego, *RU*-reaktor utleniający z wypełnieniem, 1 i 2 - płuczki z roztworem *NaOH* (Absorber)

Wykonano pomiary skuteczności usuwania  $NO_x$  z gazu nośnego dla wybranych wypełnień a wyniki przedstawiono na rysunku 13.17.



Rys. 13.17. Wpływ zastosowania materiału wypełnienia na skuteczność usuwania  $NO_x$  przy obecności  $SO_2$  w gazie nośnym, (ceramika ( $\diamond\diamond$ ), metal ( $\square\square$ ), szkło ( $\Delta\Delta\Delta$ ))

Zmierzona skuteczność usuwania  $NO_x$  z gazu nośnego była wyższa niż w pomiarach bez udziału  $SO_2$  w gazie nośnym (ptk. 13.3), skuteczność osiągała poziom 90% już dla stosunku molowego  $X_{NO} = 1,0$ . Najwyższą skuteczność, uzyskano dla pierścieni wykonanych z ceramiki i stali nierdzewnej. Tak wysoka skuteczność wychwytu  $NO_x$  jest spowodowana prawdopodobnie przez absorpcję produktów utleniania  $NO$  ozonem ( $NO_2$ ) w warstwie wody na powierzchni wypełnienia.

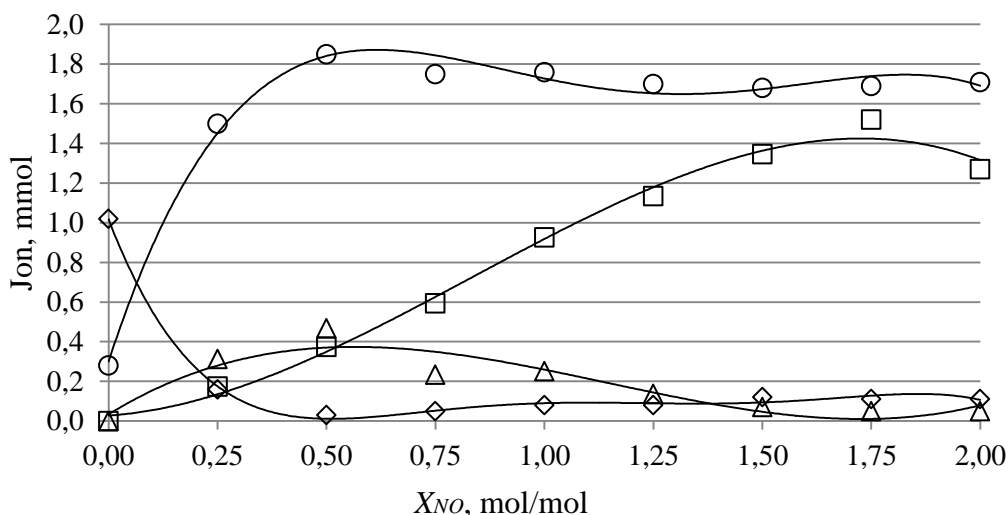
Dokładną analizę wpływu wypełnień na powstawanie jonów dokonano wyznaczając składy otrzymanych w reaktorze utleniającym (*RU*) i absorberze (1 i 2) roztworów. Badano stężenia jonów  $NO_3^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $SO_3^{2-}$  i  $SO_4^{2-}$  a wyniki obliczeń ilości moli związków siarki i azotu w płuczkach, przedstawiono w tabeli 13.18.

Tabela 13.18. Liczby moli związków siarki i azotu, zatrzymanych w płuczkach i reaktorze utleniającym

Wypełnienie	$X_{NO}$	Absorber (1 i 2)				Reaktor utleniający ( <i>RU</i> )			$\eta_{NOx}$	$\delta$
		$NO_2^-$	$NO_3^-$	$SO_3^{2-}$	$SO_4^{2-}$	$NO_2^-$	$NO_3^-$	$SO_4^{2-}$		
		mmol	mmol	Mmol	mmol	mmol	mmol	mmol		
Reaktor mokry	1,0	0,240	0,890	0,02	2,30	0,006	0,22	0,022	66,8	20
Reaktor mokry	1,5	0,040	0,980	0,06	2,20	0,005	0,40	0,024	98,3	29
Pierścienie metalowe	1,0	0,202	0,126	0,08	2,22	0,05	0,80	0,07	91,7	72
Pierścienie metalowe	1,5	0,040	0,164	0,12	2,18	0,03	1,36	0,08	99,5	87
Pierścienie ceramika	1,0	0,256	0,192	0,09	1,99	0,04	1,12	0,06	88,9	72
Pierścienie ceramika	1,5	0,050	0,284	0,10	1,97	0,05	1,33	0,07	99,8	81
Pierścienie szklane	1,0	0,244	0,170	0,10	2,10	0,023	0,72	0,10	89,6	64
Pierścienie szklane	1,5	0,060	0,244	0,18	2,07	0,033	0,97	0,11	99,0	78

$\delta$ - udział związków azotu zatrzymanych w reaktorze (równanie 5.22),  $\eta_{NOx}$ - skuteczność usuwania  $NO_x$  z gazu nośnego (równanie 5.14)

Zastosowanie wypełnienia pierścieniami Białeckiego (ze stali nierdzewnej) umożliwiło zatrzymanie ok 87% związków azotu w płuczce pełniącej funkcję reaktora utleniającego. Wykryto w niej głównie azotan oraz niewielką ilość siarczanu sodu, stanowiącą do 5% całkowitej ilości związków siarki, zatrzymanych w absorberze i reaktorze. Ilość moli związków siarki, zatrzymanych w reaktorze z wypełnieniem jest większa niż w przypadku reaktora bez wypełnienia. Wyniki obliczeń liczby moli azotanu, azotynu, siarczanu i siarczynu sodu (suma moli związków zatrzymanych w absorberze i reaktorze utleniającym) dla wypełnienia reaktora pierścieniami Białeckiego przedstawiono na rysunku 13.18.



Rys. 13.18. Suma moli związków azotu (azotan (□□□), azotyn sodu (△△△)) i siarki (siarczan (○○○), siarczyny sodu (◇◇◇)), zatrzymanych w absorberze i reaktorze przy zastosowaniu wypełnienia pierścieniami Białeckiego

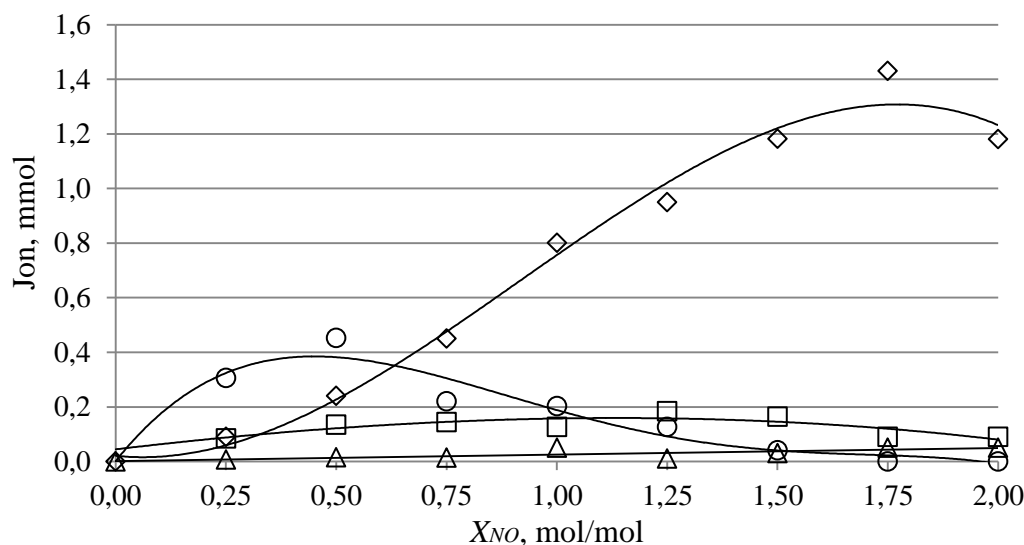
Wraz ze wzrostem intensywności ozonowania wzrastała liczba moli azotanu, natomiast malała liczba moli azotynu sodu zatrzymanego w absorberze i reaktorze. Wydaje się, że ze względu na skład produktów odazotowania i odsiarczania stosunek molowy  $X_{NO}$  powinien wynosić  $X_{NO} > 1,25$ , ponieważ w roztworach z absorbera i reaktora występował głównie azotan i siarczan sodu. Bilans związków azotu i siarki w absorberze oraz reaktorze utleniającym dla wypełnienia pierścieniami Białeckiego przedstawiono w tabeli 13.7.

Tabela 13.7. Bilans związków siarki i azotu w absorberze i reaktorze utleniającym

L.p.	$X_{NO}$	Udziały na wlocie		Udziały na wylocie		Liczby moli w roztworach z absorbera i reaktora				$n_Z^g$		$\gamma_N$	$\gamma_S$
		$SO_2$	$NO^*$	$SO_2$	$NO_x$	$SO_3^{2-}$	$SO_4^{2-}$	$NO_3^-$	$NO_2^-$	S	N		
		ppm	ppm	ppm	ppm	mmol	mmol	mmol	mmol	mmol	mmol		
1	0,25	400	810	0	191	0,16	1,74	0,174	0,312	2,34	0,61	20,3	18,9
2	0,50	480	785	0	146	0,03	1,95	0,374	0,467	2,28	0,96	12,4	13,2
3	0,75	460	775	0	93	0,05	1,89	0,594	0,234	2,25	1,06	21,9	12,4
4	1,00	470	780	0	42	0,08	1,92	0,926	0,252	2,26	1,24	5,0	11,5
5	1,25	450	760	0	36	0,08	1,85	1,134	0,136	2,20	1,20	5,8	12,3
6	1,50	470	740	0	3	0,12	1,88	1,35	0,07	2,14	1,35	5,2	6,5
7	1,75	450	700	0	1	0,11	1,86	1,52	0,05	2,03	1,30	16,9	2,9
8	2,00	420	700	0	0	0,11	1,90	1,27	0,05	2,03	1,22	8,2	1,0

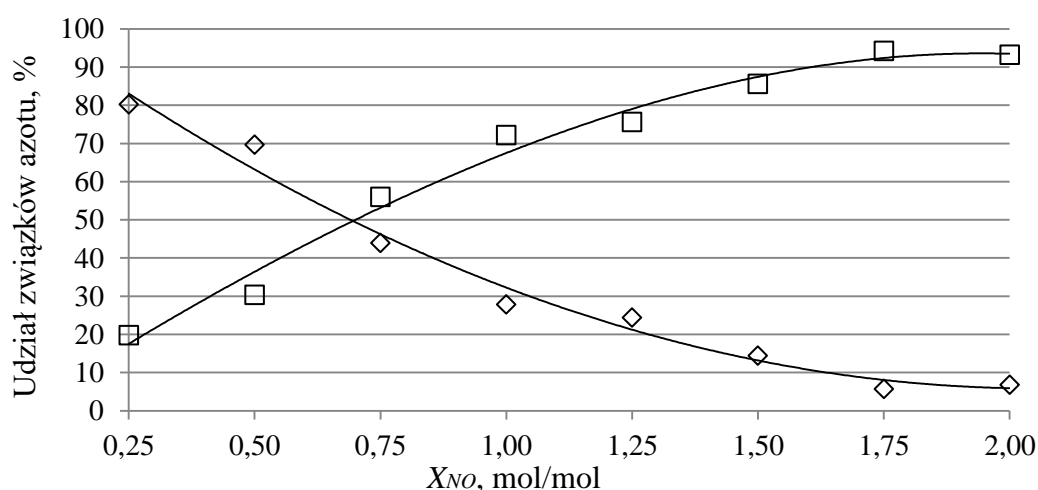
\* ponieważ gazem nośnym był azot, więc nie było w nim  $NO_2$ ,  $n_Z^g$  - liczba moli związków siarki (S) lub azotu (N), zatrzymanych w płuczkach, wyznaczona na podstawie stężeń zanieczyszczeń na wlocie i wylocie z absorbera (równanie 5.19),  $\gamma_S, \gamma_N$  - niepewność wyznaczenia bilansu związków siarki lub azotu w absorberze i reaktorze (równanie 5.20)

Bilans związków azotu w płuczkach i gazie wykonano z niepewnością nieprzekraczającą  $\gamma_N = 22\%$ , natomiast w przypadku związków siarki niepewność bilansu sięgała  $\gamma_S = 19\%$ . Rozdział związków azotu pomiędzy absorber a reaktor utleniający przedstawiono na rysunku 13.19.



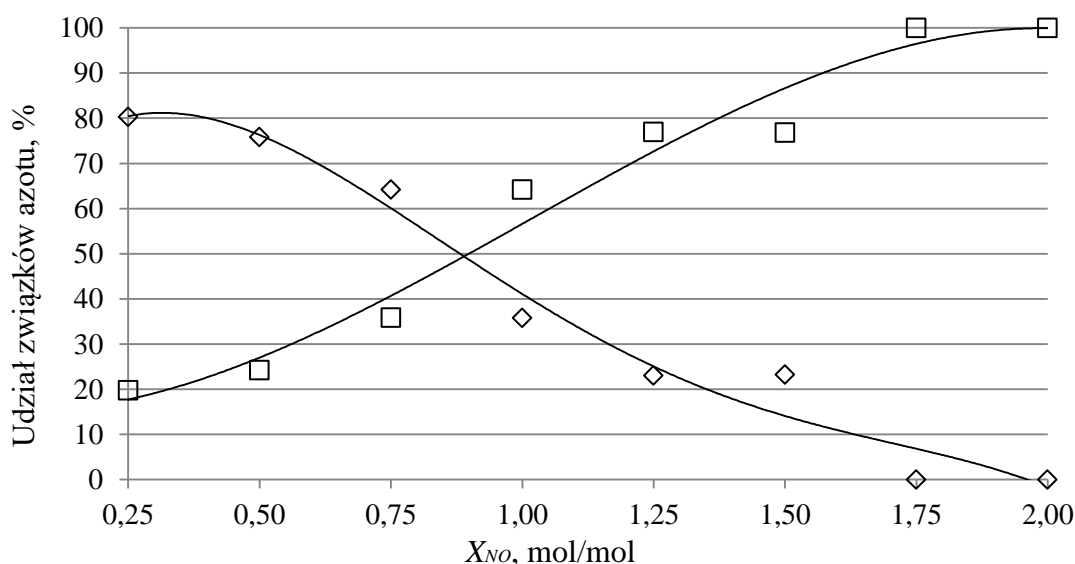
Rys. 13.19. Rozdział produktów reakcji pomiędzy absorber (azotan (□□□), azotyn sodu (○○○)) a reaktor utleniający z wypełnieniem (pierścienie Białeckiego: azotan(◇◇◇), azotyn sodu (△△△))

Ilość moli zatrzymanego azotanu w płuczce pełniącej funkcję „mokrego” reaktora utleniającego rosła wraz z intensywnością ozonowania. Dla  $X_{NO} > 1,5$  związki azotu były wyłącznie zatrzymywane w reaktorze utleniającym a ilość moli azotynu sodu zatrzymywanego w płuczkach i reaktorze dla  $X_{NO} > 1,5$  jest mała ( $< 0,1 \text{ mmol}$ ). Rozdział związków azotu (jako suma azotanu i azotynu) pomiędzy płuczki i reaktor w funkcji molowego współczynnika nadmiaru ozonu  $X_{NO}$  przedstawiono na rysunku 13.20.



Rys. 13.20. Udział związków azotu (suma azotanów i azotynów) zatrzymanych w reaktorze utleniającym (□□□) z wypełnieniem pierścieniami Białeckiego oraz absorberze (◇◇◇)

Udział związków azotu, zatrzymanych w reaktorze utleniającym wynosił  $\delta > 90\%$  dla  $X_{NO} > 1,25$ . Co oznacza, że możliwe jest rozdzielanie produktów odazotowania i odsiarczania przy zastosowaniu „mokrego” reaktora utleniającego z wypełnieniem. Podobne pomiary wykonano dla płuczki wypełnionej szklanymi pierścieniami Raschiga. Wyniki obliczeń udziału związków azotu, zatrzymanych w reaktorze utleniającym z wypełnieniem ( $\delta$ ) i absorberze przedstawiono na rysunku 13.20.



Rys. 13.20. Udział związków azotu (suma azotanów i azotynów) zatrzymanych w reaktorze utleniającym (□□□) wypełnionym pierścieniami Raschiga wykonanymi ze szkła oraz absorberze (◇◇◇)

Wyniki pomiarów były podobne jak w przypadku wypełnienia płuczki pierścieniami Białeckiego. Dla  $X_{NO} > 1,75$  azotany i azotyny były w całości zatrzymywane w reaktorze utleniającym.

### 13.6. PODSUMOWANIE WYNIKÓW BADAŃ Z ZASTOSOWANIEM REAKTORA UTLENIAJĄCEGO

Badano wpływ dwóch reaktorów utleniających, nazwanych umownie „suchy” i „mokry”, na skuteczność usuwania  $NO_x$  i  $SO_2$  metodą ozonowania z gazu nośnego oraz skład powstających produktów ubocznych wychwytywanych w roztworach w reaktorze i absorberze. Wydłużenie czasu kontaktu ozonu z tymi zanieczyszczeniami miało pozytywny wpływ na skuteczność odazotowania, która była wyższa, niż gdy nie zastosowano reaktora utleniającego, zarówno w przypadku, gdy w gazie było obecne  $SO_2$  (rys. 13.15) i bez jego obecności (rys. 13.6).

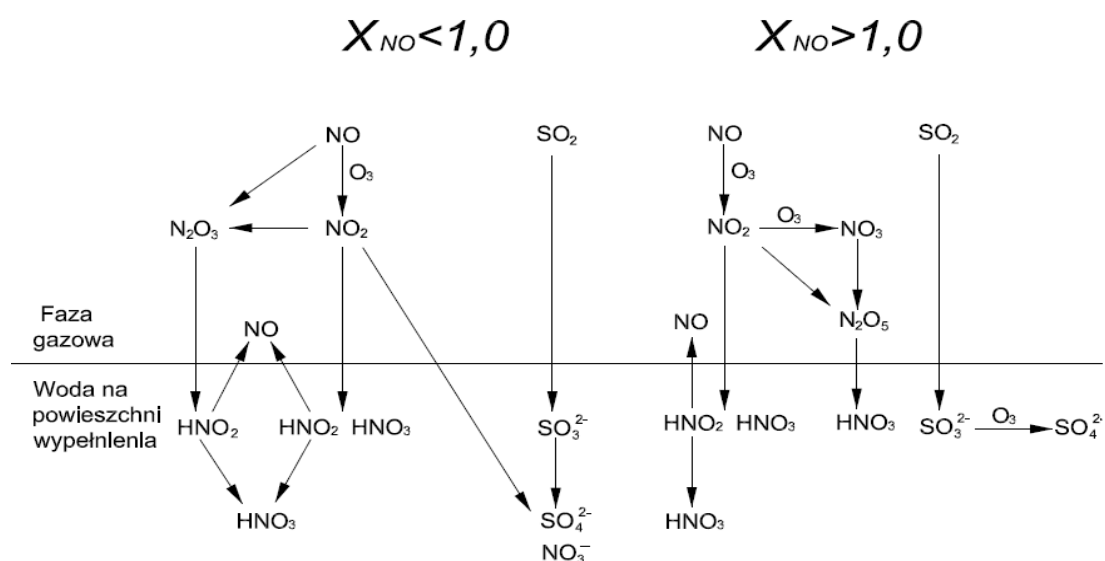
W przypadku, gdy w gazie nośnym występowało samo  $NO$ , zastosowanie „suchego” reaktora pozwoliło na uzyskać skuteczność usuwania  $NO_x$  z gazu nośnego na poziomie 95% dla  $X_{NO} = 1,5$ . Podobne skuteczności usuwania zanieczyszczeń z gazu nośnego uzyskano dla „mokrego” reaktora utleniającego. Wpływ na poprawę skuteczności odazotowania ma przede wszystkim

wydłużenie czasu kontaktu pomiędzy ozonem a zanieczyszczeniami. Umożliwiało to skuteczniejszą reakcję utleniania  $NO$  do  $N_2O_5$ , które ze względu na wyższą rozpuszczalność niż  $NO_2$  jest skuteczniej usuwane w płuczkach z absorbentem. Podobne zjawisko występuje, gdy w gazie nośnym jest  $SO_2$ , a skuteczność odazotowania była jeszcze wyższa i wynosiła 98% dla  $X_{NO} = 1,5$ .

Na podstawie analizy roztworów z absorbera i „mokrego” reaktora utleniającego ustalono, że część związków azotu jest zatrzymywana w reaktorze. W przypadku gdy usuwano  $NO$  z gazu nośnego udział związków azotu w reaktorze stanowił 40 %, gdy  $SO_2$  było obecne w gazie udział ten rósł do 44%. W przypadku pomiarów z  $SO_2$  tylko niewielka ilość dwutlenku siarki ok. 1%, została zatrzymana w reaktorze utleniającym (tab. 13.6), co oznacza, że możliwe jest rozdzielanie produktów odazotowania i odsiarczania.

Znaczny wzrost udziału związków azotu ( $\delta > 90\%$ ), zatrzymanych w reaktorze uzyskano stosując wypełnienie reaktora. Dodatkowo zauważono znaczną poprawę skuteczności usuwania  $NO_x$  ( $\eta_{NO_x} = 93\%$  dla  $X_{NO} = 1,0$  (tab. 13.4)). Tak wysoka skuteczność usuwania zanieczyszczeń przy zastosowaniu „mokrego” reaktora z wypełnieniem, jest spowodowana absorpcją  $NO_2$  w warstwie wody pokrywającej powierzchnię wypełnienia. Analiza roztworów po sorpcyjnych wykazała, że w płuczce pełniącej funkcję „mokrego” reaktora z wypełnieniem zatrzymywano prawie wyłącznie jony azotanowe oraz tylko ok. 5% związków siarki. Otrzymane wyniki pomiarów potwierdzają, że możliwe jest rozdzielanie produktów odsiarczania i odazotowania oraz ich potencjalne wykorzystanie.

Na podstawie uzyskanych wyników pomiarów zaproponowano mechanizm powstawania jonów przy jednoczesnym usuwaniu  $NO$  i  $SO_2$  z gazu nośnego w płuczce pełniącej rolę „mokrego” reaktora utleniającego z wypełnieniem (rys. 13.21).



Rys. 13.21. Mechanizm powstawania jonów w płuczce pełniącej funkcję „mokrego” reaktora utleniającego z wypełnieniem

Powstawanie jonów azotanowych w „mokrym” reaktorze utleniającym, gdy prowadzi się ozonowanie ze stosunkiem molowym  $X_{NO} < 1,0$  zachodzi na skutek rozkładu kwasu azotowego powstałego w wyniku absorpcji  $NO_2$  w wodzie na powierzchni wypełnienia. W przypadku, gdy część dwutlenku siarki jest absorbowana w wodzie na powierzchni wypełnienia dochodzi do katalitycznej reakcji utleniania siarczynów do siarczanów za pomocą  $NO_2$ .

W przypadku, gdy prowadzono ozonowanie z molowym stosunkiem  $X_{NO} < 1,0$  w wodzie na powierzchni wypełnienia formuje się kwas azotowy powstający na skutek absorpcji wyższych tlenków azotu. Dodatkowo ozon przechodzący do wilgoci na powierzchni wypełnienia promuje utlenianie siarczynów do siarczanów i azotynów do azotanów.



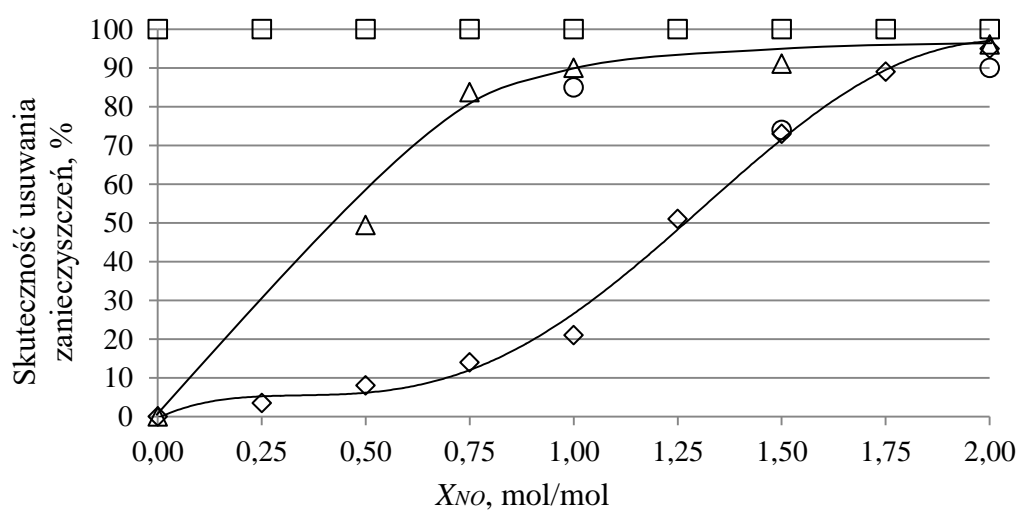
## 14. BADANIA PROCESU OZONOWANIA W SKALI PILOTAŻOWEJ

Badania procesu ozonowania w skali pilotażowej zostały przeprowadzone w instalacji WAWO-2 zlokalizowanej na terenie Zespołu Elektrociepłowni Wrocławskich „Kogeneracja” we Wrocławiu przy ulicy Łowieckiej 24 w ramach projektu: Zaawansowane technologie pozyskiwania energii: Opracowanie technologii dla wysokosprawnych „zero-emisyjnych” bloków węglowych zintegrowanych z wychwytem  $CO_2$  ze spalin. Projekt był współfinansowany przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju. Opis instalacji badawczej został przedstawiony w rozdziale 5. Celem tych badań była weryfikacja wyników badań wykonanych w skali laboratoryjnej, a w szczególności, wpływ ozonowania na skład produktów metody zatrzymywanych w absorberze oraz znaczenie „mokrego” reaktora utleniającego dla skuteczności ozonowania oraz składu produktów jednoczesnego odazotowania i odsiarczania spalin w większej skali z użyciem spalin kotłowych.

### 14.1. BADANIA BEZ REAKTORA UTLENIAJĄCEGO

Przed przystąpieniem do badań nad wpływem zastosowania „mokrego” reaktora utleniającego, postanowiono przeprowadzić badania mające na celu określenie skuteczności usuwania zanieczyszczeń ze spalin w instalacji pilotażowej.

Pomiary stężenia zanieczyszczeń  $NO$ ,  $NO_2$ ,  $SO_2$ ,  $CO$  w spalinach przed i po ozonowaniu, wykonano za pomocą analizatorów składu spalin TESTO 350 XL i TESTO 350 S. Oznaczenie stężenia rtęci całkowitej w spalinach wykonano zgodnie z normą: PN - EN 13211:2001/AC:2005. Na podstawie tych pomiarów wyznaczono skuteczność usuwania zanieczyszczeń ze spalin w instalacji. Strumień ozonu podawanego do instalacji był tak dobrany, aby stosunek molowy  $X_{NO}$  był w zakresie od 0 do 2,0. Podstawowe parametry pracy instalacji w trakcie pomiarów przedstawiono w tabeli 5.5 a wyniki obliczeń skuteczności usuwania zanieczyszczeń przedstawiono na rysunku 14.1.

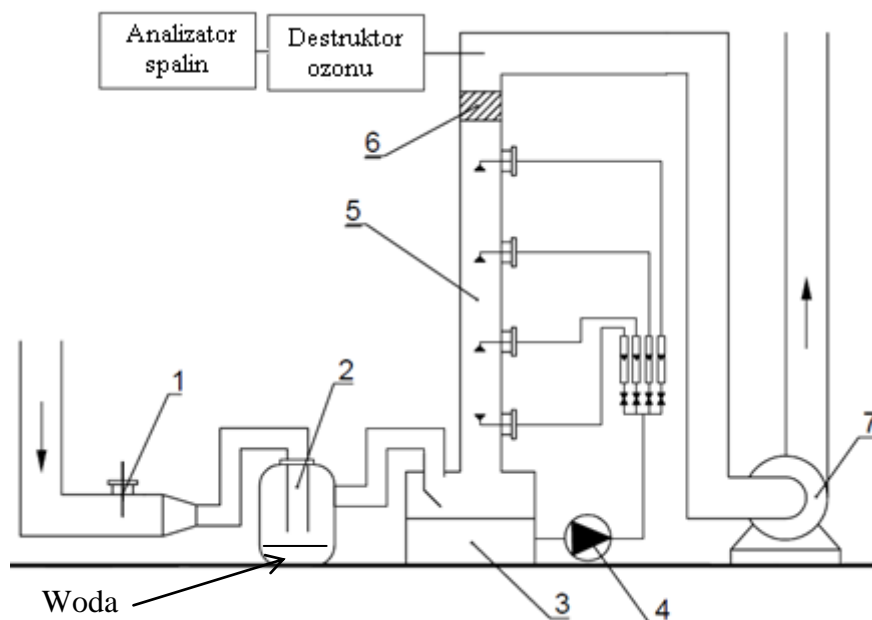


Rys. 14.1. Skuteczność usuwania zanieczyszczeń w instalacji pilotowej,  $SO_2$  (□□□),  $NO_x$  (◇◇◇),  $CO$  (△△△) oraz  $Hg^T$  (○○○)

Skuteczność usuwania wszystkich przedstawionych zanieczyszczeń była poziomie  $>90\%$  dla współczynnika nadmiaru ozonu  $X_{NO} = 2,0$ . Zauważono, że w spalinach za absorberem dla  $X_{NO} < 1,0$  występowała bardzo mała ilość  $CO$  (8 ppm) a skuteczność redukcji  $NO_x$  wynosiła tylko 20% co mogło oznaczać, że ozon w instalacji pilotażowej został zużyty do utlenienia  $CO$ . Rtęć została usunięta ze spalin ze skutecznością ponad 80% dla  $X_{NO} = 1,0$ .

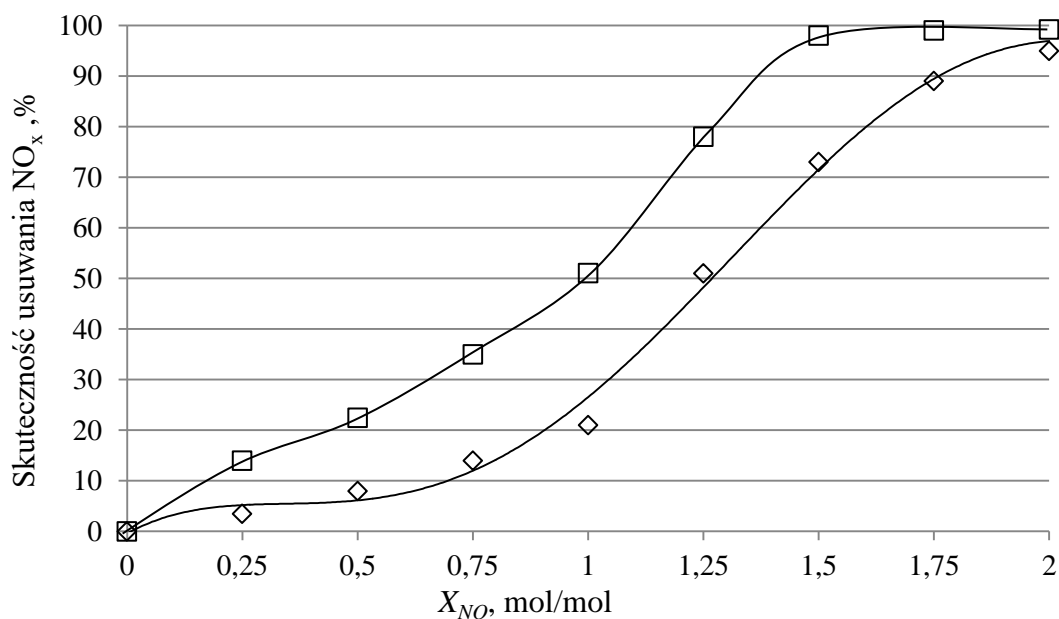
#### 14.2. BADANIA Z ZASTOSOWANIEM REAKTORA UTLENIAJĄCEGO

W badaniach w skali pilotażowej, rolę reaktora utleniającego pełniła beczka z PCV ( $200dm^3$ ), na której dnie wiano  $5 dm^3$  wody destylowanej. Te same metody jak w badaniach laboratoryjnych zostały zastosowane do pomiaru stężenia zanieczyszczeń w spalinach oraz do badania składu produktów reakcji w absorberze. Schemat części instalacji wykorzystanej w badaniach przedstawiono na rysunku 14.2.



Rys. 14.2. Schemat części instalacji do badania wpływu zastosowania reaktora utleniającego na skuteczność usuwania zanieczyszczeń i skład produktów usuwania  $NO_x$  ze spalin metodą ozonowania, 1- miejsce podawania ozonu, 2- „mokry” reaktor utleniający, 3- kolumna natryskowa, 4- wentylator wyciągowy

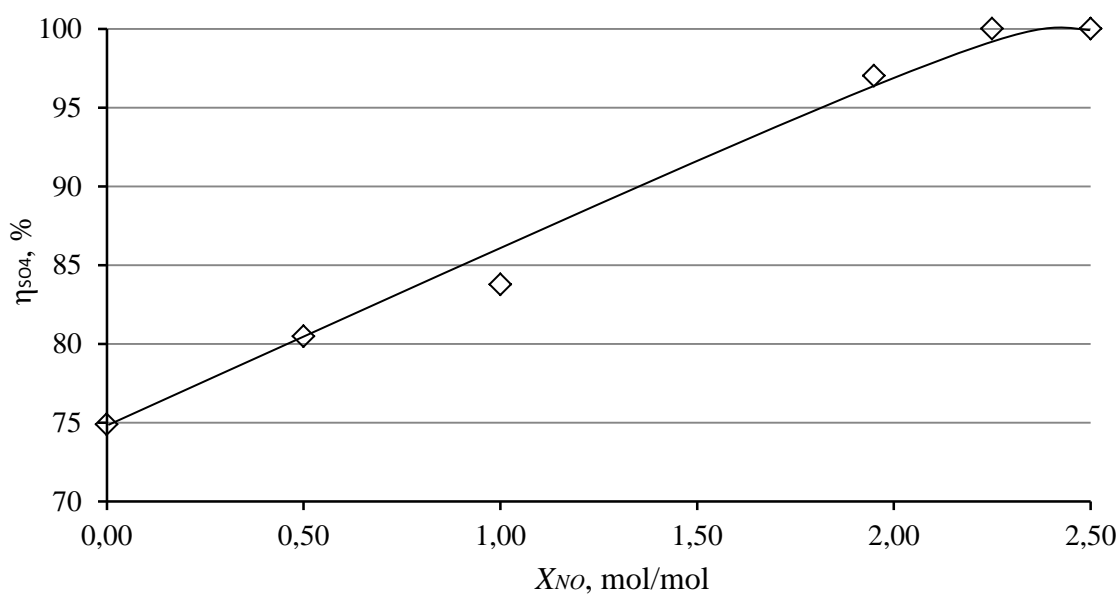
Pomiary stężenia  $NO_x$  w spalinach wykonano dla układu z reaktorem i bez reaktora utleniającego, a strumień ozonu kierowanego do instalacji zmieniano w taki sposób, żeby molowy współczynnik nadmiaru ozonu wynosił  $X_{NO} = 0 \div 2,0$ . Wyniki skuteczności usuwania  $NO_x$  ze spalin przedstawiono na rysunku 14.3.



Rys. 14.3. Porównanie skuteczności usuwania  $NO_x$  ze spalin, z reaktorem (□□□) i bez (◇◇◇)

Analiza uzyskanych danych wskazuje, że skuteczność usuwania  $NO_x$  ze spalin przy zastosowaniu „mokrego” reaktora utleniającego była wyższa niż dla układu bez reaktora. Tlenki azotu zostały całkowicie usunięte ze spalin dla  $X_{NO} > 1,5$  a rezultaty potwierdzają dane uzyskane w badaniach w skali laboratoryjnej.

Wykonano pomiary stężenia jonów siarczynowych i siarczanowych w cieczy z absorbera i na tej podstawie wyznaczono stopień konwersji siarczynów do siarczanów  $\eta_{SO_4}$ . Wyniki obliczeń przedstawiono na rysunku 14.4. w funkcji stosunku molowego  $X_{NO}$ .



Rys. 14.4. Skuteczność konwersji jonów siarczynowych do siarczanowych  $\eta_{SO_4}$  w funkcji molowego stosunku  $X_{NO}$

Skuteczność konwersji  $SO_3^{2-}$  do  $SO_4^{2-}$  rosła wraz z ilością ozonu kierowanego do instalacji. Wysoki stopień konwersji  $\eta_{SO_4} = 75\%$  w przypadku, gdy nie podawano ozonu do instalacji mógł być spowodowany obecnością tlenu oraz  $NO_2$  w spalinach. Przeprowadzone pomiary potwierdzają możliwość ograniczenia natleniania roztworu po sorpcyjnego w mokrej instalacji odsiarczania przy współpracy z instalacją ozonowania spalin.

### 14.3. PODSUMOWANIE BADAŃ W SKALI PILOTAŻOWEJ

W badaniach w skali pilotażowej potwierdzono wysoką skuteczność metody ozonowania w stosunku do zanieczyszczeń takich jak  $NO_x$ ,  $SO_2$ ,  $CO$  i  $Hg$  w warunkach spalin kotłowych. Skuteczność usuwania wymienionych zanieczyszczeń wynosiła  $>90\%$  dla molowego stosunku  $X_{NO} = 2,0$ .

Wykazano że zastosowanie „mokrego” reaktora utleniającego poprawia skuteczność usuwania  $NO_x$  ze spalin oraz wpływa korzystnie na stopień utleniania siarczynów do siarczanów ( $\eta_{SO_4}$ ) w cieczy z absorbera. Pozytywny wpływ ozonowania na formowanie się siarczanów w cieczy z absorbera oznacza, że w rzeczywistej instalacji oczyszczania spalin będzie można ograniczyć ilość powietrza kierowanego do natleniania roztworu w mokrej instalacji odsiarczania spalin.

## 15. ANALIZA WPLYWU OZONOWANIA NA INSTALACJE MOKREGO ODSIARCZANIA SPALIN

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono zarówno w skali laboratoryjnej jak i pilotażowej, że metoda ozonowania powoduje powstawanie w alkalicznym absorbencie jonów azotanowych oraz siarczanowych. W mokrych instalacjach odsiarczania spalin najczęściej stosowanym sorbentem jest kamień wapienny ( $CaCO_3$ ), oprócz kamienia wapiennego mogą być stosowane wodorotlenek magnezu, potasu lub sodu [9]. Ze względu na to, że instalacja ozonowania współpracuje z IMOS to w cieczy z absorbera, występują związki azotu. W poniższym rozdziale przeprowadzono analizę wpływu ozonowania na instalację mokrego odsiarczania spalin oraz ocenę użyteczności produktów uzyskiwanych w absorberze.

W przypadku, gdy w absorberze, jako sorbent zastosowano mączkę kamienia wapiennego to produktem uzyskiwanym w instalacji oczyszczania spalin będzie gips oraz azotan wapnia. Ze względu na to, że azotan wapnia w absorberze będzie występował w postaci ciekłej [106] to do rozdzielenia produktów odsiarczania i odazotowania dojdzie w hydrocyklonach gipsu. Dodatkowo ze względu na pozytywny wpływ ozonowania na formowanie się siarczanów w absorberze, możliwe będzie ograniczenie natleniania roztworu po sorpcyjnego. Jako że azotan sodu występuje w absorberze w postaci ciekłej to nie powinien mieć negatywnego wpływu na jakość gipsu uzyskiwanego w instalacji. W przypadku zastosowania instalacji ozonowania należy ponieść dodatkowe koszty na zwiększenie zużycia kamienia wapiennego dla potrzeb wychwytu produktów utleniania  $NO_x$  ozonem [87].

Azotan wapnia jest cenionym nawozem, stosowany do nawożenia warzyw, drzew owocowych i roślin ozdobnych [107]. Na skalę przemysłową produkowany jest za pomocą reakcji kwasu azotowego z kamieniem wapiennym lub fosforytem. Nawóz ten stosowany jest w postaci ciekłej, co oznacza, że na bliskie odległości może być on dystrybuowany wprost z instalacji. W celu jego dalszej dystrybucji trzeba dążyć do jego krystalizacji i sprzedaży w postaci suchej. Rynkowa cena netto azotanu sodu w zależności od postaci wynosi w przypadku roztworu ok. 800 zł/Mg a w przypadku granulatu 1450 zł/Mg [107].

W przypadku, gdy sorbentem stosowanym w absorberze będzie prażony magnezyt  $MgO$  w absorberze będzie powstawał siarczan i azotan magnezu. Zaletą metody magnezytowej w stosunku do metod wapienowych jest brak narostów produktów odsiarczania w absorberze, ponieważ występują one w postaci ciekłej [110].

W wyniku zastosowania metody ozonowania, obecność  $NO_2$  w spalinach będzie skutecznie katalizować proces utleniania siarczynu magnezu, ponieważ w odróżnieniu od siar-

czynu wapnia występuje on w fazie ciekłej. Produktami uzyskiwanymi w tego typu instalacji będzie mieszanina siarczanu oraz azotanu magnezu. Azotan magnezu jest podobnie jak azotan wapnia nawozem stosowanym w postaci ciekłej. Rynkowa cena netto nawozowego azotanu magnezu kształtuje się na poziomie 1480 zł/Mg [107].

W przypadku współpracy instalacji ozonowania z mokrą instalacją odsiarczania spalin, w której jako sorbent zastosowano by wodorotlenek sodu lub potasu, produktami odsiarczania i odazotowania będzie mieszanina azotanu oraz siarczanu sodu lub potasu. Obydwie sole są dobrze rozpuszczalne i rozdzielenie produktów odazotowania i odsiarczania jest trudne. Przeprowadzone badania w skali laboratoryjnej pokazują, że możliwe jest rozdzielnie produktów odazotowania i odsiarczania z zastosowaniem „mokrego” reaktora utleniającego z wypełnieniem.

Rynkowa cena nawozów opartych o azotan oraz siarczany sodu wynosi 1900-2400 zł/Mg a w przypadku nawozów potasowych cena wynosi 3400 zł/Mg. Ze względu na wyższe potencjalne zyski ze sprzedaży bardziej korzystne jest zastosowanie wodorotlenku potasu. Chemia reakcji tlenków azotu z wodorotlenkiem potasu jest analogiczna jak z wodorotlenkiem sodu, co zostało potwierdzone w badaniach w skali pilotażowej [111].

Uzyskanie w mokrej instalacji odsiarczania spalin nawozu azotowego powoduje że przedstawiona technologia ma szanse być bezodpadową. Wykorzystanie produktów reakcji jako nawozu jest uzależnione od znalezienia potencjalnych odbiorców. Prognozowany strumień masy nawozu azotowego (azotan wapnia) z bloku referencyjnego o mocy 900 MW<sub>el</sub> wyposażonego w instalację usuwania tlenków azotu ze spalin metodą ozonowania w połączeniu z mokrą instalacją odsiarczania spalin metodą wapienną jest na poziomie 4,2 tys Mg/rok. Porównanie uzyskiwanych produktów w absorberze w zależności od zastosowanego sorbentu przedstawiono w tabeli 15.1.

Tab. 15.1. Porównanie produktów możliwych do uzyskania w instalacji odsiarczania spalin przy zastosowaniu ozonowania spalin

Zastosowany absorbent	Forma produktu	Sposób separacji	Cena rynkowa produktu
Mączka kamienia wapiennego (CaCO <sub>3</sub> )	Azotan wapnia (Nawóz)	Hydrocyklony gipsu	800 zł/Mg (roztwór) 1450 zł/Mg (granulat)
Wodorotlenek sodu (NaOH)	Mieszanina azotanu i siarczanu sodu (Nawóz)	Reaktor utleniający	1900-2400 zł/Mg (roztwór)
Wodorotlenek potasu (KOH)	Mieszanina azotanu i siarczanu potasu (nawóz)	Reaktor utleniający	3400 zł/Mg
Wodorotlenek magnezu (Mg(OH) <sub>2</sub> )	Mieszanina azotanu i siarczanu magnezu (Nawóz)	-	1480 zł/Mg (granulat)

## 16. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Analiza wyników potwierdziła, że produktami powstałymi w wyniku absorpcji produktów utleniania  $NO$  i  $SO_2$  ozonem są azotany, azotyny, siarczany i siarczyny. Ozonowanie gazu nośnego zawierającego  $NO$  ze stosunkiem molowym  $X_{NO} < 1,0$  prowadzi do powstawania azotynów, których zagospodarowanie przysparza dużych trudności. Ze względu na powstawanie azotanów, wskazane jest prowadzenie ozonowania ze stosunkiem molowym  $X_{NO} > 1,5$ , co prowadził do powstawania w gazie  $N_2O_5$ .

Wykazano, że ozonowanie gazu zawierającego  $SO_2$  sprzyja konwersji jonów siarczynowych do siarczanowych. W celu uzyskania stopnia konwersji  $\eta_{SO_4} = 90\%$  należy prowadzić ozonowanie ze stosunkiem molowym  $X_{SO_2} = 2,0$ .

Ponadto wykazano, że w przypadku łącznego usuwania  $NO$  i  $SO_2$ , obecność  $NO_2$  w gazie po ozonowaniu sprzyja konwersji jonów siarczynowych do siarczanowych. Obecność jonów siarczynowych powstających w wyniku absorpcji  $SO_2$  w roztworze  $NaOH$  miała pozytywny wpływ na skuteczność usuwania  $NO_x$  z gazu nośnego. W przypadku, gdy w cieczy sorpcyjnej występuje wysokie stężenie jonów siarczynowych istnieje możliwość zajścia reakcji redukcji  $NO_2$  do  $N_2$ .

Wykazano, że obecność  $CO_2$  w gazie nośnym w przypadku użycia roztworu wodorotlenku sodu jako absorbentu powoduje zastąpienie w nim jonów wodorotlenowych jonami węglanowymi, to zjawisko nie miało istotnego wpływu na skuteczność wychwytu produktów utleniania  $NO$  ozonem w roztworze alkalicznym, ale w produktach końcowych obok azotanu sodu pojawił się także węglan sodu ( $NaCO_3$ ). Jednocześnie zauważono, że obecność  $CO$  w gazie nośnym nie ma wpływu na powstające w absorberze produkty reakcji. Nie zaobserwowano reakcji pomiędzy  $CO$  a ozonem.

W badaniach w skali pilotażowej potwierdzono wysoką skuteczność metody ozonowania w stosunku do zanieczyszczeń takich jak  $NO_x$ ,  $SO_2$ ,  $CO$  i  $Hg$  w warunkach spalin kotłowych. Skuteczność usuwania wszystkich wymienionych zanieczyszczeń wynosiła  $>90\%$  dla molowego stosunku  $X_{NO} = 2,0$ .

Wykazano że zastosowanie „mokrego” reaktora utleniającego poprawia skuteczność usuwania  $NO_x$  ze spalin oraz wpływa korzystnie na stopień utleniania siarczynów do siarczanów ( $\eta_{SO_4}$ ) w cieczy z absorbera.

Pozytywny wpływ ozonowania na formowanie się siarczanów w cieczy z absorbera oznacza, że w rzeczywistej instalacji oczyszczania spalin będzie można ograniczyć ilość powietrza kierowanego do natleniania roztworu w mokrej instalacji odsiarczania spalin.

Możliwość uzyskania w mokrej instalacji odsiarczania spalin azotanów powoduje że przedstawiona technologia jest bezodpadowa. Wykorzystanie produktów reakcji, jako nawozu jest uzależnione od znalezienia potencjalnych odbiorców.

Ponadto na podstawie przeprowadzonych badań i ich analizy nasuwają się następujące wnioski:

- Metoda ozonowania spalin jest niezwykle efektywna i jej zastosowanie umożliwia dotrzymanie standardów emisyjnych wynikających z zapisów tzw. konkluzji BAT.
- Metoda ozonowania spalin może być stosowana dla istniejących i nowych bloków węglowych wyposażonych w mokrą instalację odsiarczania spalin.
- Instalacja ozonowania może współpracować z mokrymi instalacjami odsiarczania spalin zasilanymi wodorotlenkami sodu, potasu, magnezu lub kamieniem wapiennym.
- Pozytywny wpływ ozonowania na formowanie się siarczanów w cieczy z absorbera oznacza, że w rzeczywistej instalacji oczyszczania spalin będzie można ograniczyć ilość powietrza kierowanego do natleniania roztworu w mokrej instalacji odsiarczania spalin.
- Produkty uzyskiwane w absorberze instalacji odsiarczania spalin współpracującej z ozonowaniem, mogą być wykorzystane, jako materiały budowlane (gips) lub nawozy sztuczne (azotany), co czyni przedstawioną technologię bezodpadową.

Przytoczone powyżej dane pozwalają stwierdzić że teza pracy: **zastosowanie ozonowania spalin sprzyja konwersji tlenu azotu do azotanów oraz dwutlenku siarki do siarczanów w roztworach alkalicznych, co pozwala na wykorzystanie produktów reakcji i może czynić tą technologię bezodpadową** została udowodniona.



## 17. LITERATURA

- [1] Krajowy Bilans Emisji SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, CO, NH<sub>3</sub>, NMLZO, pyłów, metali ciężkich i TZO za lata 2012 i 2013 w układzie klasyfikacji SNAP, Raport Syntetyczny, KOBiZE, marzec 2015.
- [2] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 24 listopada 2010 r. w sprawie emisji przemysłowych (zintegrowane zapobieganie zanieczyszczeniom i ich kontrola) (Dz.U. 2010, L 334).
- [3] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 22.04.2011 r. w sprawie standardów emisyjnych z instalacji (Dz. U. 2011, nr 95, poz. 558).
- [4] Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Large Combustion Plants - Industrial Emissions Directive 2010/75/EU, Institute for Prospective Technological Studies Sustainable Production and Consumption Unit European IPPC Bureau, Final Draft (June 2016).
- [5] [www.WNP.pl](http://www.WNP.pl)
- [6] Kucowski J., Laudyn D., Przekwas M., *Energetyka a ochrona środowiska*, WNT, Warszawa, 1997.
- [7] Ellison W., *Chemical process design alternatives to gain simultaneous removal in scrubbers*, POWER-GEN International. Las Vegas, USA, 9-11 Grudzień 2003.
- [8] Carpenter A. M., *Advances in multi-pollutant control*, IEA CLEAN COAL CENTRE, 2013.
- [9] Kuroпка J., *Technologie oczyszczania gazów z dwutlenku siarki i tlenków azotu*, Politechnika Wrocławska, Wrocław 2012.
- [10] Głomba M., Kordylewski W., *Simultaneous removal of NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, CO and Hg from flue gas by ozonation: pilot-plant studies*, Environ. Protection Eng., **40**(3), pp.113-125, 2014.DOI: 10.5277/epel40309
- [11] Jakubiak M., Kordylewski W., *Pilot-scale studies on NO<sub>x</sub> removal from flue gas via NO ozonation and absorption into NaOH solution*, Chem. and Proc. Eng., 2012, 33(3), pp. 345-358, 2012. DOI: 10.2478/v10176-012-0031-0
- [12] Rozporządzenie Ministra Środowiska w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego (Dz. U. 2009, nr 27, poz. 169)
- [13] Gostomczyk M. A., Rzepiecka-Skrzat A., *Przegląd metod łącznego usuwania dwutlenku siarki i tlenków azotu z gazów odlotowych*, Ochrona Środowiska, 3(62), 1996.
- [14] Jankowska H., Świątkowski A., Sarostin L., Ławrinienko-Omiczyńska J., *Adsorpcja jonów na węgla aktywnym*, Wydawnictwo PWN, Warszawa 1991.
- [15] Jankowska H., Świątkowski A., Choma J., *Węgiel aktywny*, WNT, Warszawa 1985.
- [16] Peters J. H., *Mercury Control with Regenerative Activated Coke Technology*, Hamon Research-Cottrell, Inc., Somerville, 2002.
- [17] Stelmach S., Jastrząb K., *Porównanie własności komercyjnych węgli aktywnych*, Inżynieria i Ochrona Środowiska, **16**(3), pp. 373-383, 2013.
- [18] Tavoulareas E. S., Jozewicz W., *Multi pollutant emission control technology options for coal-fired power plants*. EPA-600/R-05/034, Washington, DC, USA, U.S. Environmental Protection Agency, (2005) Lokalizacja elektroniczna:  
[www.epa.gov/airmarkets/resource/docs/multi-preport2005.pdf](http://www.epa.gov/airmarkets/resource/docs/multi-preport2005.pdf)

- [19] *SNOX™ flue gas cleaning demonstration project: a DOE assessment*, DOE/NETL-2000/1125, Morgantown, WV, USA, National Energy Technology Laboratory, 2000. Lokalizacja elektroniczna:  
[www.netl.doe.gov/technologies/coalpower/cctc/resources/pdfs/snox/SNOX2.pdf](http://www.netl.doe.gov/technologies/coalpower/cctc/resources/pdfs/snox/SNOX2.pdf)
- [20] *SO<sub>x</sub>-NO<sub>x</sub>-RoxBox™ Flue Gas Clean up Demonstration Project*, Babcook and Wilcox, 1999.
- [21] <https://www.gore.com/products/nox-and-nh3-filter-bags>
- [22] *Clean Coal Power Initiative Round 1 demonstration projects. Applying advanced technologies to lower emissions and improve efficiency*. Topical report 27, Morgantown, WV and Pittsburgh, PA, USA, National Energy Technology Laboratory, 2012. Lokalizacja elektroniczna:  
[www.netl.doe.gov/technologies/coalpower/cctc/ccpi/bibliography/demonstration/environmental/ccpi\\_toxecon.html](http://www.netl.doe.gov/technologies/coalpower/cctc/ccpi/bibliography/demonstration/environmental/ccpi_toxecon.html)
- [23] Derenne S, Stewart R., *TOXECON™ retrofit for mercury and multi-pollutant control on three 90-MW coal-fired boilers. Final report: project performance and economics. DOE report 41766R23*, Morgantown, WV, USA, National Energy Technology Laboratory, 2009. Lokalizacja elektroniczna:  
[www.netl.doe.gov/technologies/coalpower/cctc/ccpi/bibliography/demonstration/environmental/ccpi\\_toxecon.html](http://www.netl.doe.gov/technologies/coalpower/cctc/ccpi/bibliography/demonstration/environmental/ccpi_toxecon.html)
- [24] Klingspor J. S., *Experience from 52,280 MWe of wet flue gas desulphurisation system upgrades*, VGB Power tech, 2012.
- [25] Crynack R., Steffl R. S., Rovison J., Jarvis J. B., Gray S. M., *Development of the FMC Per NOxide NOx control technology using hydrogen peroxide*, Air quality VIII, Arlington, VA, USA, 24-27 Oct 2011. Grand Forks, ND, USA, University of North Dakota, Energy & Environmental Research Center, 2011.
- [26] Wang Z., Zhang X., Zhou Z., Chen W. Y., Zhou J., Cen K., *Effect of additive agents on the simultaneous absorption of NO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub> in the calcium sulfite slurry*, Energy & Fuels, **26**(9), pp. 5583-5589, 2012.
- [27] Mortson M., Xia Q., *Advanced pollution control - the Airborne Process™ and its benefits to China*, International forum on innovation and environment, Beijing, China, 23-24 Oct 2006. Lokalizacja elektroniczna:  
[www.airbornecleanenergy.com/papers/Paper\\_for\\_China\\_Conference.pdf](http://www.airbornecleanenergy.com/papers/Paper_for_China_Conference.pdf)
- [28] Dene C., Baker L. A., Keeth R. J., *FGD performance capability*, Power plant air pollutant control 'Mega' symposium, Baltimore, MD, USA, 25-28 Aug 2008.
- [29] Jones J., Barton C., Clayton M., Yablonsky A., Legere D., *SkyMine® carbon mineralization pilot project. Final phase 1 topical report*, Oak Ridge, TN, USA, USDOE Office of Scientific and Technical Information, 2011. Lokalizacja elektroniczna:  
[www.osti.gov/bridge/purl.cover.jsp?purl=/1027801](http://www.osti.gov/bridge/purl.cover.jsp?purl=/1027801)
- [30] St Angelo D., *CO<sub>2</sub> capture in solid form - an update of the SkyMine™ process*, CO<sub>2</sub> decisions for utilities - Hot Topic Hour webinar, 2 Apr 2009. Lokalizacja elektroniczna:  
[www.mcilvainecompany.com/Decision\\_Tree/subscriber/Tree/DescriptionTextLinks/April%202,%202009%20Hot%20Topic%20Hour/David%20St.%20Angelo%20-%20Skyonic%204-2.pdf](http://www.mcilvainecompany.com/Decision_Tree/subscriber/Tree/DescriptionTextLinks/April%202,%202009%20Hot%20Topic%20Hour/David%20St.%20Angelo%20-%20Skyonic%204-2.pdf)
- [31] Stryczewska H. D., *Technologie plazmowe w energetyce i inżynierii środowiska*, Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej, Lublin 2009.
- [32] Fridman A., *Plasma Chemistry*, Cambridge University Press, Cambridge, 2012.

- [33] Hołub M., Kalisiak S., Jakubowski T., *Źródła plazmy nietermicznej dla technologii ochrony środowiska*, Zeszyty Naukowe Wydziału Elektrotechniki i Automatyki Politechniki Gdańskiej, Nr 27, pp. 27-30, 2010.
- [34] Kordylewski W., Michalski J., Ociepa M., Wnukowski M., *Usuwanie smół z gazu ze zgazowania osadu ściekowego z zastosowaniem plazmy mikrofalowej*, Powietrze atmosferyczne: jakość - zagrożenia - ochrona: praca zbiorowa / pod red. Kazimierza Gaja i Józefa Kuropki, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, s. 154-163, 2016.
- [35] Pawelec A., Chmielewski A. G., *Electron beam generated plasmas for gas depollution*, Plasma treatment for environment protection, Greifswald, Germany, Technology Centre of Western Pomerania, pp 42-46 (2012). Lokalizacja elektroniczna: [www.plastep.eu/fileadmin/dateien/Downloads/Handbook\\_Final/Handbook\\_Plasma\\_treatment\\_for\\_environment\\_protection.pdf](http://www.plastep.eu/fileadmin/dateien/Downloads/Handbook_Final/Handbook_Plasma_treatment_for_environment_protection.pdf)
- [36] Tymiński B., Pawelec A., *Economic evaluation of electron beam flue gas treatment*, Radiation treatment of gases and liquid effluents for contaminant removal, IAEA-TECDOC-1473, Vienna, Austria, International Atomic Energy Agency, 2005.
- [37] *Process optimization guidance for reducing mercury emissions from coal combustion in power plants*, United Nations Environment Programme, UNEP Chemicals, Geneva, Switzerland, 2010. Lokalizacja elektroniczna: [www.unep.org/hazardoussubstances/Mercury/PrioritiesforAction/Coalcombustion/ProcessOptimizationGuidanceDocument/tabid/4873/Default.aspx](http://www.unep.org/hazardoussubstances/Mercury/PrioritiesforAction/Coalcombustion/ProcessOptimizationGuidanceDocument/tabid/4873/Default.aspx)
- [38] Kim Y. S., Paek M. S., Yoo J. S., Kim T. H., Choi S. H., Moon K. H., *Development of demonstration plant using non-thermal plasma process to remove SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> from flue gas*, Journal of Advanced Oxidation Technologies, **6**(1), s. 35-40, 2003.
- [39] Xu F., Luo Z., Cao W., Wang P., Wei B., Gao X., Fang M., Cen K., *Simultaneous oxidation of NO, SO<sub>2</sub> and Hg<sup>0</sup> from flue gas by pulsed corona discharge*, Journal of Environmental Sciences, **21**(3), s. 328-332, 2009.
- [40] Wu Y., Li J., Wang N., Li G., *Industrial experiments on desulfurization of flue gases by pulsed corona induced plasma chemical process*, Journal of Electrostatics, **57**(3/4), s. 233-241, 2003.
- [41] Obradović B. M., Sretenović G. B., Kuraica M. M., *A dual-use of DBD plasma for simultaneous NO<sub>x</sub> and SO<sub>2</sub> removal from coal-combustion flue gas*, Journal of Hazardous Materials, **185**(2/3), s. 1280-1286, 2011.
- [42] Jones M., *Electro Catalytic Oxidation (ECO®) operation. Final scientific/technical report*, Oak Ridge, TN, USA, USDOE Office of Scientific and Technical Information, 2010. Lokalizacja elektroniczna: [www.osti.gov/bridge/purl.cover.jsp?purl=/1029625](http://www.osti.gov/bridge/purl.cover.jsp?purl=/1029625)
- [43] Peltier R., *R.E. Burger plant, Shadyside, Ohio*, Power, **151**(10), s. 54-61, 2007. Lokalizacja elektroniczna: [www.powermag.com/environmental/R-E-Burger-Plant-Shadyside-Ohio\\_390.html](http://www.powermag.com/environmental/R-E-Burger-Plant-Shadyside-Ohio_390.html)
- [44] Ozonek J., *Analiza procesów wytwarzania ozonu dla potrzeb ochrony środowiska*, Państwowa Akademia Nauk, Lublin, 2003.
- [45] Krzyżyńska R., Hutson N.D., *Effect of solution pH on SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> and Hg removal from simulated coal combustion flue gas in an oxidant-enhanced wet scrubber*, Journal of the Air & Waste Management Association, **62**(2), s. 212-220 2014. DOI: 10.1080/10473289.2011.642951.

- [46] Gostomczyk M. A., Jędrusik M., Świerczok A., *Ograniczanie emisji rtęci z procesów spalania węgla*, Współczesne osiągnięcia w ochronie powietrza atmosferycznego, PZITS nr 893, s. 135-144, 2010. Lokalizacja elektroniczna: [www.pzits.not.pl/docs/ksiazki/Pol\\_2010/Gostomczyk%20%20135-144.pdf](http://www.pzits.not.pl/docs/ksiazki/Pol_2010/Gostomczyk%20%20135-144.pdf)
- [47] Gostomczyk M.A., Jędrusik M., *Doświadczalna instalacja do redukcji emisji SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> i rtęci ze spalin kotłowych*, Archiwum Energetyki, 38(2), 2008.
- [48] Liu Y. X., Wang Q., Yin Y. S., Pan J. F., Zhang J., *Advanced oxidation removal of NO and SO<sub>2</sub> from flue gas by using ultraviolet/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/NaOH process*, Chem. Eng. Res. Des, 92,s. 1907–1914, 2014.
- [49] Huang X. M., Ding J., Zhong Q., *Catalytic decomposition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> over Fe-based catalysts for simultaneous removal of NO<sub>x</sub> and SO<sub>2</sub>*, Appl. Sur. Sci., 326, s. 66–72, 2015.
- [50] Ding J., Zhong Q., Zhang S. L., *Catalytic efficiency of iron oxides in decomposition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> for simultaneous NO<sub>x</sub> and SO<sub>2</sub> removal: effect of calcination temperature*, J. Mol. Catal. A: Chem., 393, s. 222–231, 2014.
- [51] Zhao Y., Hao R. L., Guo Q., Feng Y. N., *Simultaneous removal of SO<sub>2</sub> and NO by a vaporized enhanced-Fenton reagent*, Fuel Process. Technol., 137, s. 8–15, 2015.
- [52] Hao R., Zhao Y., Yuan B., Zhou S., Yang S., *Establishment of a novel advanced oxidation process for economical and effective removal of SO<sub>2</sub> and NO*, Journ.of hazard.mater., 318, s. 224-232, 2016.
- [53] Krzyżynska R., Hutson N. D., *The importance of the location of sodium chlorite application in a multi pollutant flue gas cleaning system*, Journal of the Air and Waste Management Association, 62(6), s. 707-716, 2012.
- [54] Crapsey K., *Eco Power Solutions multi-pollutant emissions control systems*. Northfield, IL, USA, The McIlvaine Company, 2012. Lokalizacja elektroniczna: [www.mcilvainecompany.com/Universal\\_Power/Subscriber/PowerDescriptionLinks/Kevin%20Craspey%20-%20Eco%20Power%20Solutions%208-17-12.pdf](http://www.mcilvainecompany.com/Universal_Power/Subscriber/PowerDescriptionLinks/Kevin%20Craspey%20-%20Eco%20Power%20Solutions%208-17-12.pdf)
- [55] Littleford W., Jolly S., *An innovative approach to emission reductions and heat recovery: COMPLY units*, American Society of Mechanical Engineers, vol. 5, s. 219-228, 2010.
- [56] Udasin S., *Firm to test out technology for purifying emissions*, The Jerusalem Post, 2012. Lokalizacja elektroniczna: [www.jpost.com/Sci-Tech/Article.aspx?id=269347](http://www.jpost.com/Sci-Tech/Article.aspx?id=269347)
- [57] *Lextran retrofit/upgrade solution: effectively controlling the emissions and the expenses*, Lextran, Israel, 2012. Lokalizacja elektroniczna: [www.lextran.co.il/objects/Retrofit-upgrade20-9-12.pdf](http://www.lextran.co.il/objects/Retrofit-upgrade20-9-12.pdf)
- [58] Omar K., *Evaluation of BOC's Loto<sub>x</sub> process for the oxidation of elemental mercury in flue gas from a coal-fired boiler*, Topical report for Linde Group and U.S. Department of Energy by Western Research Institute (WRI-08-RO10), 2008.
- [59] Jarvis J. B., Day A. T., Suchak N. J., *LoTOx™ process flexibility and multi-pollutant control capability*, Combined power plant air pollutant control mega symposium, Washington, DC, USA, 19-22 May 2003. Pittsburgh, PA, USA, Air and Waste Management Association, Paper 147, 2003.
- [60] *A pioneering NO<sub>x</sub> removal technology for the power industry*, Modern Power Systems, 35(5), s. 32-33, 2015.
- [61] Srivastava R. K., *Controlling SO<sub>2</sub> Emissions – A Review of Technologies*, United States Environmental Protection Agency, Office of Research and Development: Washington, DC, 2000.

- [62] Zhang H., Tong H., Chen C., *Mechanism of Simultaneous Desulfurization and Denitrification for Flue Gas*, Environ. Sci. Technol., 84, s. 1864-1873, 2006.
- [63] Martinelli R., Doyle J. B., Redinge K. E., *SO<sub>x</sub>-NO<sub>x</sub>-Rox Box Technology Review and Global Commercial Opportunities*, 4<sup>th</sup> annual Clean Coal Technology Conference, Denver, CO, 1995.
- [64] Yamamoto T., Okubo M., Hayakawa K., Kitaura K., *Towards ideal NO<sub>x</sub> control technology using a plasma-chemical hybrid process*, IEEE Transactions on Industry Applications, **37**(5), s. 1492-1498, 2001. DOI: 10.1109/28.952526.
- [65] Zhang J., Zhang R., Chen X., Tong M., Kang W., Guo S., Zhou Y., Lu J., *Simultaneous removal of NO and SO<sub>2</sub> from flue gas by ozone oxidation and NaOH absorption*, Ind. Eng. Chem. Res., 53, s. 6450-6456, 2014. DOI: 10.1021/ie403423p.
- [66] Mok S.Y., *Absorption-reduction technique assisted by ozone injection and sodium sulfide for NO<sub>x</sub> removal from exhaust gas*, Chem. Eng. J., 118, s. 63-67, 2006. DOI:10.1016/j.cej.2006.01.011.
- [67] Jaroszyńska-Wolińska J., *Ozone application to a two-stage NO removal from waste gases*. Pol J Chem. Technol., 4, s. 5-7, 2002.
- [68] Stamate E., Jorgensen L., Jensen T. K., Chen W., Kristensen P. G., Tobiasen L., Simonsen P., Michelsen P. K., *Pilot test and optimization of plasma based DeNO<sub>x</sub>*, Final Report PSO project No. 2006-1-6365, 2009.
- [69] Nelo S. K., Leskela K. M., Sohlo J. J. K., *Simultaneous oxidation of nitrogen oxide and sulfur dioxide with ozone and hydrogen peroxide*, Chem. Eng. Technol., **20**(40), 1997.
- [70] Jaroszyńska-Wolińska J., *Investigations of the chemical reactions of nitrogen oxides with ozone generated in low-temperature plasma*, Instytut Chemii i Technologii Jądrowej, 2009.
- [71] [www.dergemont-technologies.com](http://www.dergemont-technologies.com)
- [72] Wang Z., Zhou J., Fan J., Cen K., *Direct numerical simulation of ozone injection technology for NO<sub>x</sub> control in flue gas*, Energy Fuel., 20, s. 2432-2438, 2006. DOI: 10.1021/ef0603176.
- [73] Wang Z., Zhou J., Zhu Y., Wen Z., Liu J., Cen K., *Simultaneous removal of NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub> and Hg in nitrogen flow in a narrow reactor by ozone injection: Experimental results*, Fuel Process. Technol., 88, s. 817-823, 2007. DOI: 10.1016/j.fuproc.2007.04.001.
- [74] Sun C., Zhao N., Zhuang Z. K., Wang H., Liu Y., Weng X., Wu Z., *Mechanisms and reaction pathways for simultaneous oxidation of NO<sub>x</sub> and SO<sub>2</sub> by ozone determined by in situ IR measurements*, J. Hazard. Mater., 274, s. 376-383, 2014.
- [75] Mok Y.S., *Absorption-reduction technique assisted by ozone injection and sodium sulfide for NO<sub>x</sub> removal from exhaust gas*, Chem. Eng. J., 118, s. 63-67, 2006. DOI: 10.1016/j.cej.2006.01.011.
- [76] Jędrusik M., Kordylewski W., Łuszkiewicz D., *Removal of nitrogen oxides from flue gas by ozonation method*, Rynek Energii., nr 6, s. 119-124, 2016.
- [77] Zhang J., Zhang R., Chen X., Tong M., Kang W., Guo S., Zhou Y., Lu J., *Simultaneous removal of NO and SO<sub>2</sub> from flue gas by ozone oxidation and NaOH absorption*, Ind. Eng. Chem. Res., 53, s. 6450-6456, 2014.
- [78] Jie D., Heruijing C., Qin Z., Jiandong L., Junjun X., Shule Z., *Selective denitrification of Flue Gas by O<sub>3</sub> and Ethanol Mixtures in a Duct: Investigation of Processes and Mechanisms*, J. Hazard. Mater., 311, s. 218-229, 2016.

- [79] Sun W.Y., Ding S.L., Zeng S.S., Su S., Jiang W., *Simultaneous absorption of NO<sub>x</sub> and SO<sub>2</sub> from flue gas with pyrolusite slurry combined with gas-phase oxidation of NO using ozone*, J. Hazard. Mater., 192, s. 124–130, 2011.
- [80] Ding J., Zhong Q., Zhang S., *Simultaneous desulfurization and denitrification of flue gas by catalytic ozonation over Ce–Ti catalyst*, Fuel Processing Technology, 128, s. 449–455, 2014.
- [81] Ding J., Zhong Q., Cai H., Zhang S., *Structural Characterizations of Fluoride Doped CeTi Nanoparticles and Its Differently Promotional Mechanisms on Ozonation for Low-temperature Removal of NO<sub>x</sub> (x=1,2)*, Chemical Engineering Journal, 285, s. 549-559, 2015. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2015.10.055>
- [82] Okubo M., Kuroki T., Kitaura K., Yamamoto T., *Diesel Engine Emission Control Using Pulsed Corona Plasma-Chemical Hybrid Process*, JSME Electric Journal, 1(1), s.29-38, 2006.
- [83] Fujishima H., Kuroki T., Tatsumi A., Okubo M., Otsuka K., Yamamoto T., Yoshida K., *Performance characteristics of pilot-scale NO<sub>x</sub> removal from boiler emissions using plasma-chemical process*, 11<sup>th</sup> International Conference on Electrostatic Precipitation, Hangzhou, 644-648, 2011. DOI: 10.1109/08IAS.2008.120.
- [84] Skalska K., Ledakowicz S., Louwe R., Szymczak R., *Nitrogen oxides pre-ozonation in flue gases from phosphate rock*, Chem. Eng. J., 2016.
- [85] Głomba M., Kordylewski W., *Simultaneous removal of NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, CO and Hg from flue gas by ozonation. Pilot plant studies*, Environ. Prot. Eng., **40**(3), s.113-125, 2014.
- [86] Głomba M., Hałat A., Kordylewski W., Łuszkiewicz D., *Research on products of simultaneous removal of SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> from flue gas by ozonation and alkaline absorption*, Environ. Prot. Eng., **42**(2), s. 125-136, 2016. DOI: 10.5277/epe160208.
- [87] Łuszkiewicz D., *Analiza kosztów instalacji usuwania zanieczyszczeń ze spalin metodą ozonowania*, Zeszyty Energetyczne Tom III „Problemy współczesnej energetyki”, s.73-81, 2016.
- [88] Namieśnik J., Jamrógiewicz Z., *Fizykochemiczne metody kontroli zanieczyszczeń środowiska*, WN-T, Warszawa 1998.
- [89] Szargut J., *Termodynamika Techniczna*, wydanie pierwsze, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1991.
- [90] Thomas D., Vanderschuren J., *Nitrogen Oxides Scrubbing with Alkaline Solutions*, Chem. Eng. and Tech.,**25**(5), 449-455, 2000. DOI: 10.1002/(SICI)1521-4125(200005)23:5<449::AID-CEAT449>3.0.CO;2-L
- [91] Hutson N. D., Krzyżyńska R., Srivastava R. K., *Simultaneous Removal of SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> and Hg from Coal Flue Gas Using a NaClO<sub>2</sub>-Enhanced Wet Scrubber*, Ind. Eng. Chem. Res, 47, s. 5825-5831, 2008.
- [92] Hikita H., Asai S., Tsuji T., *Absorption of Sulfur Dioxide into Aqueous Sodium Hydroxide and Sodium Sulfite Solutions*, AIChE Journal, **23**(4), s. 538-544, 1977.
- [93] Prather M.J., Logan J.A., *Combustion's impact on the global atmosphere*, Proc. 25th Symp. (Int.) Combust., Pittsburgh, USA, 31 July – 5 August 1994.
- [94] Chirona R.J., Alshuter B., *Chemical aspects of NO<sub>x</sub> scrubbing*, Pollution Engineering, s. 33-36, 1999.
- [95] Chen L., Lin J.W., YawC., *Absorption of NO<sub>2</sub> in a packed tower with Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> aqueous solution*, Environmental Progress, **21**(4), 2002.
- [96] Littlejohn D., Wang Y., Chang S. G., *Oxidation of Aqueous Sulfite Ion by Nitrogen Dioxide*, Environ. Sci. Technol.,**27**, s. 2162-2167, 1993.

- [97] Takeuchi H., Yamanaka Y., *Simultaneous Absorption of SO<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub> in Aqueous Solutions of NaOH and Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>*, Eng., Process Dev, 17(4), 1978. DOI: 10.1021/i260068a002
- [98] Ajdari S., Normann F., Andersson K., Johnsson F., *Modeling the Nitrogen and Sulfur Chemistry in Pressurized Flue Gas Systems*, I&EC Research, 54, s. 1216-1227, 2015.
- [99] Sander R., *Compilation of Henry's Law Constants for Inorganic and Organic Species of Potential Importance in Environmental Chemistry*, Air Chemistry Department, Max-Planck Institute of Chemistry.
- [100] D. Darmana, R.L.B. Henket, N.G. Deen, J.A.M. Kuipers, *Detailed modelling of hydrodynamics, mass transfer and chemical reactions in a bubble column using a discrete bubble model: chemisorption of CO<sub>2</sub> into NaOH solution, numerical and experimental study*, Chem. Eng. Sci., 62, s. 2556–2575, 2007.
- [101] C. Fleischer C., Becker S., Eigenberger G., *Detailed modeling of the chemisorptions of CO<sub>2</sub> into NaOH in a bubble column*, Chem. Eng. Sci., 51, s. 1715–1724, 1996.
- [102] Majeed J. G., *Absorption of Nitrogen Dioxide into Sodium Carbonate Solution in Packed Column*, IJMER, vol. 4(2), s. 23-34, 2014
- [103] Wang H., Zhuang Z., Sun C., Zhao N., Liu Y., Wu Z., *Numerical evaluation of the effectiveness of NO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> generation during the NO ozonation process*, Journal of Environmental Sciences, 41, s. 51-58, 2016.
- [104] Wallas S.M., *Chemical Processes: Equipment Selection and Design*. Butterworth, Woburn, 1988.
- [105] <http://www.wypelnienia.com/>
- [106] David R. Lide, ed., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, Internet Version 2005, <<http://www.hbcpnetbase.com>>, CRC Press, Boca Raton, FL, 2005.
- [107] <http://www.azotychorzow.pl>
- [108] Warych J., *Oczyszczanie przemysłowych gazów odlotowych*, wydanie drugie, WNT, Warszawa, 1994.
- [109] Kucowski J., Laudyn D., Przekwas M., *Energetyka a Ochrona Środowiska*, WNT, Warszawa, 1997.
- [110] Świątecki M., Bruzgo P., *Odsiarczanie spalin metodą mokrą magnezową w MPEC sp. z o.o. w Białymstoku, 15 lat doświadczeń w eksploatacji IOS*, e-bmp.pl.
- [111] Sprawozdanie merytoryczne za okres 01.05.2012 – 30.04.2013, Temat 1 – VI.2: Opracowanie i sprawdzenie eksperymentalne (w tym na obiektach rzeczywistych) koncepcji zwiększenia efektywności procesów odsiarczania, nr i nazwa punktu kontrolnego 1 –VI.2.c: Badania rozтворów po sorpcyjnych, sposobu ich utylizacji i warunków składowania

## ZALĄCZNIK NR. 1. OPIS WYKORZYSTANEJ W BADANIACH APARATURY

Do wytworzenia ozonu użyto generator ozonu szwajcarskiej firmy Degremont Technologies OZAT CFS-2G. Zasilanie generatora ozonu jest możliwe za pomocą tlenu technicznego lub powietrza o dużej czystości. Nominalne parametry generatora ozonu zestawiono w tabeli 1.

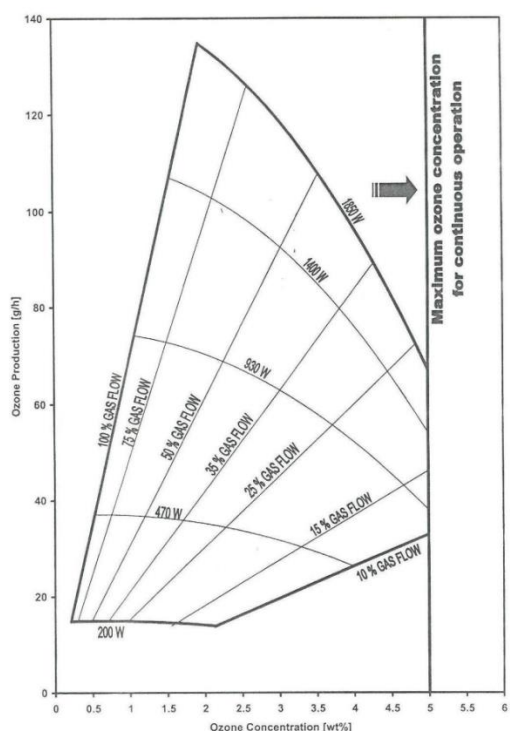
Tabela 1. Nominalne parametry pracy generatora ozonu [1]

Parametr	Jednostka	Wartość
Wymiary generatora:		
Wysokość	m	0,80
Szerokość	m	0,37
Długość	m	0,72
Parametry gazu zasilającego generator		
Gaz nośny	-	Tlen/Powietrze
Strumień gazu nośnego	$Nm^3/h$	1,22-2,65(tlen), 3,1(powietrze)
Parametry medium chłodzącego		
Medium chłodzące	-	woda
Nominalna temperatura	°C	12
Nominalny przepływ	$m^3/h$	0,27
Przyrost temperatury chłodziwa	°C	5
Parametry gazu na wyjściu z generatora		
Stężenie ozonu	%	od 3 (powietrze), do 10 (tlen)
Produkcja ozonu	$g/h$	175(powietrze), 225 (tlen)
Ciśnienie mieszaniny na wyjściu z generatora	bar	2,5 (powietrze), 1,2 (tlen)
Zasilanie		
Napięcie	V	230
Natężenie prądu	A	8,8
Moc generatora	kW	2,02

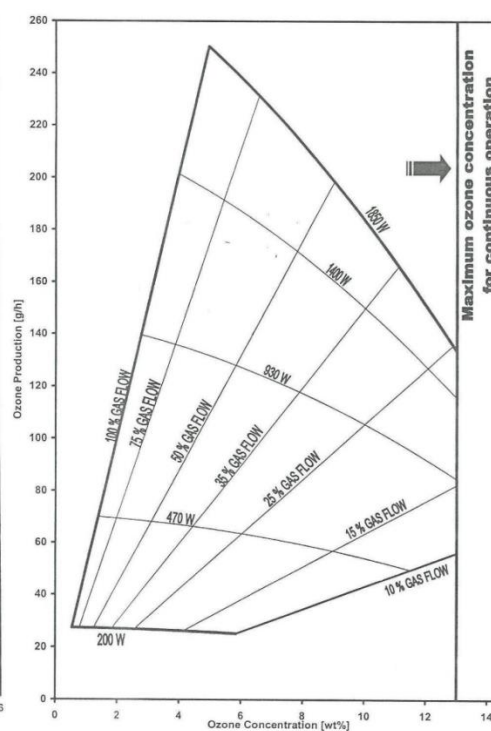
W zależności od zastosowanego medium, przepływu i mocy generatora można było zmieniać stężenie ozonu w gazie za generatorem. Wyższe stężenia i produkcje ozonu uzyskuje się, gdy generator pracuje „na tlenie”. Charakterystyki generatora pracującego „na powietrzu oraz tlenie” przedstawiono na rysunku 1 [1].



a)



b)



Rys. 1. Charakterystyki generatora ozonu zasilanego, a) powietrzem, b) tlenem

Gaz po ozonowaniu trafiał do węzła absorpcji, w którym były usuwane produkty reakcji zanieczyszczeń z ozonem. W trakcie badań w wykorzystywano dwa typy płuczek Dreschl'a o objętości  $250 \text{ dm}^3$ . Płuczki ze spiekem były wykorzystane w celu zasymulowania warunków panujących absorberze. Płuczki bez spieku wykorzystano w badaniach, jako reaktor gazowy.

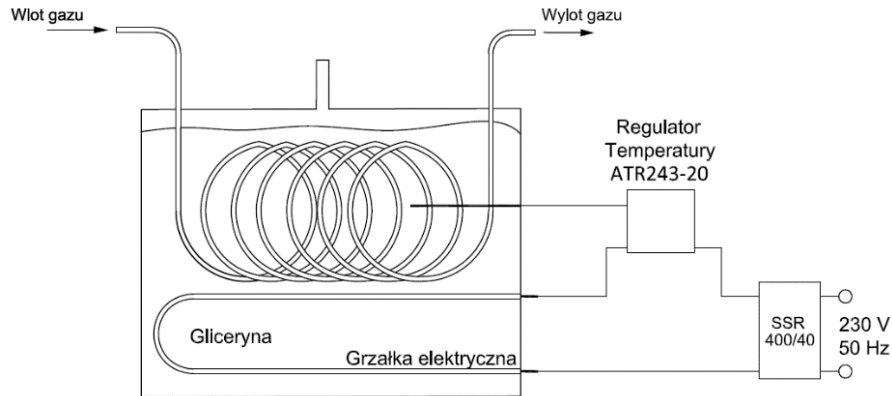
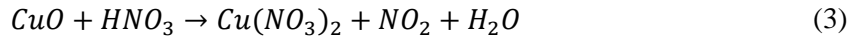
Za węzłem absorpcji gaz zawierał jeszcze nieprzereagowany ozon. W celu jego neutralizacji zastosowano destruktor ozonu, w którym przepływający gaz był podgrzewany do temperatury  $170^\circ\text{C}$ , co zapewniało jego termiczny rozpad. Usunięcie ozonu z gazu miało na celu zabezpieczenia analizatora spalin przed ozonem, ponieważ elektrochemiczne cechy analizatora mogły zostać przez niego zniszczone. Destruktor ozonu został wykonany ze spirali z rurki miedzianej ( $\varphi = 6 \text{ mm}$ ), zanurzonej w kąpeli glicerynowej. Temperatura gliceryny była kontrolowana za pomocą grzejnika elektrycznego sprzężonego z termoparą i regulatorem (rys. 2). Ozon z gazu był usuwany w destruktorze za pomocą dwóch mechanizmów. Pierwszym był termiczny rozpad ozonu:



Dodatkowo ze względu na to, że rurka, przez którą przepływał gaz wykonano z miedzi dochodziło do reakcji ozonu z miedzią:



Obecność tlenu miedzi ujawniono podczas przemywania destruktoru roztworem kwasu azotowego, otrzymywano niebiesko zabarwioną ciecz, kolor pochodził od azotanu miedzi:



Rys. 2. Schemat destruktoru ozonu

Pomiary stężenia zanieczyszczeń w gazie nośnym wykonywano za pomocą analizatorów spalin TESTO 350 XL, 350 S oraz FUJI (typ ZRE). W trakcie pomiarów wykonywanych w laboratorium korzystano głównie z analizatora FUJI (przy pomiarach, gdy w gazie występowało  $SO_2$ ) oraz TESTO 350 XL (głównie do pomiaru stężenia  $NO_2$  w gazie po ozonowaniu). W przypadku badań w skali pilotażowej używano analizatorów TESTO 350 XL i S. Zakresy pomiarowe analizatorów spalin (TESTO 350 XL i TESTO 350 S) przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Charakterystyka analizatorów spalin TESTO 350 XL i TESTO 350 S [2]

Składnik mierzony	$O_2$	$CO$	$C_xH_y$	$NO$	$NO_2$	$SO_2$	$H_2S$
Zakres pomiarowy	0 ÷ 25%	0 ÷ 1%	100ppm ÷ 40%	0 ÷ 4000ppm	0 ÷ 500ppm	0 ÷ 5000ppm	0 ÷ 300ppm
Dokładność	±0,8%	±5%	±10%	±5%	±5%	±5%	±5%
Rozdzielczość	0,01%	1ppm	10ppm	0,1ppm	0,1ppm	1ppm	0,1ppm
Czas reakcji	20s	40s	< 40s	30s	40s	30s	35s
TESTO 350 XL	v	v	v	v	v	–	–
TESTO 350 S	v	v	v	–	–	v	v
Typ detektora	Cele elektrochemiczne						

Parametry analizatora firmy Fuji przedstawiono w tabeli 3. Pomiar stężenia  $NO$ ,  $SO_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  jest wykonywany za pomocą absorpcji promieniowania podczerwonego (NDIR). Pomiar stężenia  $O_2$  wykonywany jest w zewnętrznym cyrkonowym analizatorze.

Tabela 3. Charakterystyka analizatora spalin firmy Fuji typ ZRE [3]

Składnik mierzony	$NO$	$CO$	$SO_2$	$CO_2$	$O_2$
Zakres pomiarowy	0 – 5000 ppm	0 – 2500 ppm	0 – 5000 ppm	0 – 50%	0 – 25%
Dokładność	±1%	±1%	±1%	±1%	±1%
Rozdzielczość	1 ppm	1 ppm	1 ppm	0,01%	0,01%
Czas reakcji	1 min				
Typ detektora	NDIR				Cyrkonowy

NDIR- dwukanałowy detektor wykorzystujący zjawisko pochłaniania promieniowania podczerwonego

W przypadku, gdy do gazu nośnego dodawano  $CO_2$  pomiar jego stężenia był wykonywany za pomocą analizatora GAS 3100 R. Pomiar stężenia dwutlenku węgla w tym analizatorze jest wykonywany za pomocą absorpcji promieniowania w podczerwieni (NDIR). Podstawowe parametry analizatora GAS 3100 R przedstawiono w tabeli 4.

Tabela 4. Charakterystyka analizatora syngazu GAS 3100 R [4]

Składnik mierzony	$CO$	$CO_2$	$CH_4$	$C_nH_m$	$H_2$	$O_2$
Zakres pomiarowy	0 – 40%	0 – 20%	0 – 10%	0 – 5%	0 – 55%	0 – 25%
Dokładność	±1%	±1%	±1%	±1%	±2%	±2%
Rozdzielczość	0,01%	0,01%	0,01%	0,01%	0,01%	0,01%
Czas reakcji	< 15s					
Typ detektora	NDIR	NDIR	NDIR	NDIR	TCD	ECD

NDIR- dwukanałowy detektor wykorzystujący zjawisko pochłaniania promieniowania podczerwonego, TCD- detektor wykorzystujący zjawisko przewodności cieplnej, ECD- detektor elektrochemiczny

Wykorzystane analizatory spalin w trakcie pomiarów przedstawiono na rysunku 3.



Rys. 3. Analizatory wykorzystane w trakcie badań, a) - TESTO 350 XL i TESTO 350 S, b) - Fuji typ ZRE, c) - GAS 3100 R

Literatura załącznika:

- [1] [www.dergemont-technologies.com](http://www.dergemont-technologies.com)
- [2] <http://www.testo350.com/>
- [3] Instrukcja Obsługi Analizator Gazu pracujący w podczerwieni TYP: ZRE, Introl Sp. z o. o., Wrzesień 2011
- [4] GAS 3100 R User's manual, G.E.I.T Europe, 2011