

Oczyszczanie gazów odlotowych z zanieczyszczeń gazowych

Wykład – Kierunek OCHRONA ŚRODOWISKA, st. inżynierskie III rok
© Kazimierz Warmiński

Metody oczyszczania gazów odlotowych

- **Absorpcyjne**
- **Adsorpcyjne**
- Spalanie (dopalamie)
- Katalityczne

Podstawowe pojęcia:

- **absorpcja** – proces pochłaniania gazu przez ciecz zachodzący w całej jej objętości;
- **absorbent** – ciecz (substancja) pochłaniająca
- **absorbat** – składnik **gazowy**, który usuwany jest w drodze absorpcji
- **absorber** – aparat do przeprowadzenia procesu absorpcji

Podstawowe pojęcia – cd.

- **adsorpcja** – proces pochłaniania gazu przez porowate ciało stałe zachodzący na jego powierzchni
- **adsorbent** – silnie porowate **ciało stałe** zdolne do wiązania gazu na powierzchni
- **adsorbat** – składnik **gazowy**, który usuwany jest w drodze adsorpcji
- **adsorber** – aparat do prowadzenia procesu adsorpcji

Rodzaje sorpcji

Cząsteczki **absorbentu** lub **adsorbentu** mogą być wiązane siłami przyciągania międzycząsteczkowego natury fizycznej (**sorpcja fizyczna**) lub oddziaływaniami natury chemicznej (**chemisorpcja**)

Rodzaje sorpcji

1. **Absorpcja:**

1. **absorpcja fizyczna** (*rozpuszczanie w cieczy*)
2. chemi-**absorpcja** (*rozpuszczanie z reakcją chemiczną*)

2. **Adsorpcja:**

1. **adsorpcja fizyczna**
2. chemi-**adsorpcja**

Typowe adsorbenty

- adsorbenty węglowe, m.in.

- węgiel aktywny
- koks aktywny



- Al_2O_3

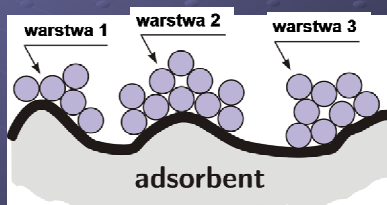
- SiO_2 (żel krzemionkowy)

- zeolity

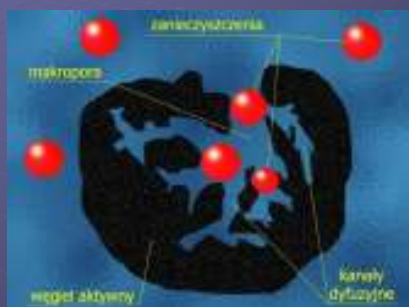
- porowate polimery



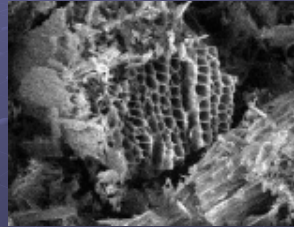
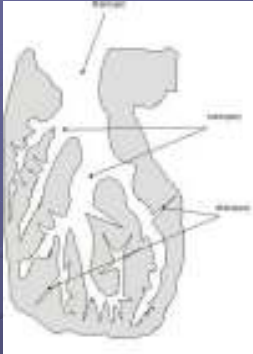
Adsorpcja fizyczna



Adsorpcja fizyczna



Adsorpcja fizyczna



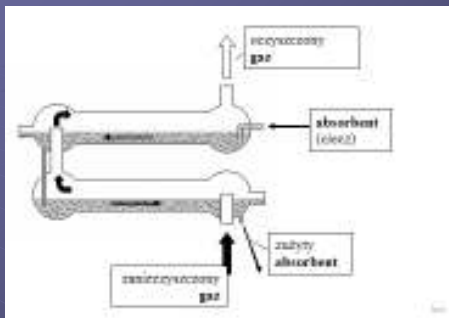
Typowe absorbenty

- woda
- alkaliczne roztwory wodne (do sorpcji gazów kwaśnych)
- kwaśne roztwory wodne (do sorpcji gazów zasadowych)
- absorbenty niewodne

Absorpcyjne metody oczyszczania gazów

Absorbery są podobne konstrukcyjnie do odpylaczy mokrych. Rozróżnia absorbery:

- **powierzchniowe** – cechą charakterystyczną tego typu aparatów jest ograniczenie powierzchni międzyfazowej ciecz/gaz tylko do powierzchni swobodnej cieczy. Przepływ cieczy i gazu powinien być przeciwnieprądowy. Sporadycznie stosowane.



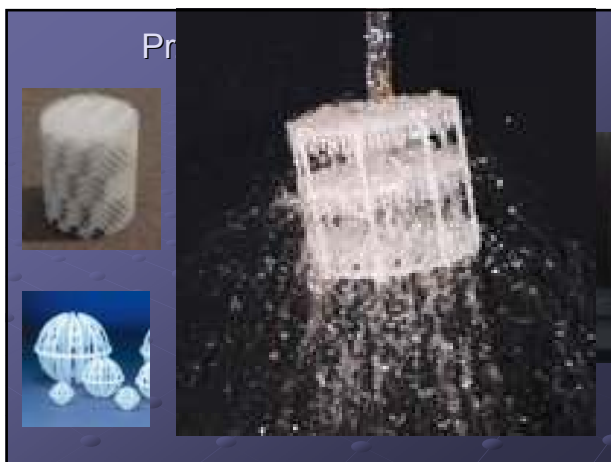
Schemat blokowy absorbera powierzchniowego

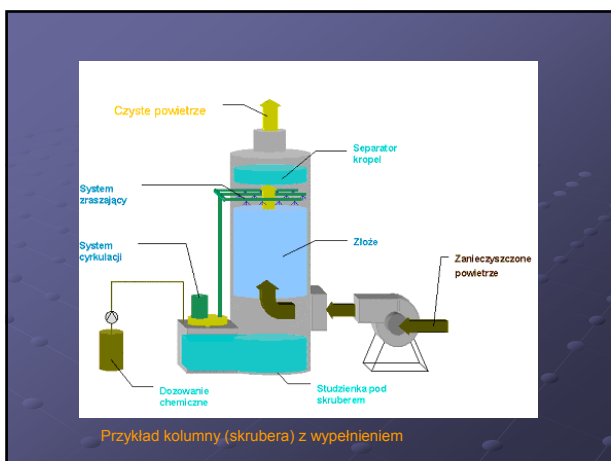
- **blonkowe**, w których ciecz spływa cienką warstwą po wewnętrznej powierzchni rury lub po szeregu pionowych płyt lub kaskad o rozwiniętej powierzchni umieszczonych w komorze

- **skrubery** – absorbery natryskowe (podobne do skrubarów odpylających)
- absorbery **barbotażowe** (podobne do odpylaczy barbotażowych)
- absorbery **Venturiego** (podobne do odpylaczy Venturiego)

• **kolumny z wypełnieniem ruchowym i nieruchomym (skrubery z wypełnieniem)**

- różnego kształtu i rozmiarów elementy wypełniające mają za zadanie rozwinąć (zwiększyć) powierzchnię styku (czynną) cieczy i gazu.







Zastosowanie metod **absorpcyjnych**:

- Odsiarczanie spalin (usuwanie tlenków siarki SO_x)
- Usuwanie tlenków azotu ze spalin oraz z przemysłowych gazów odlotowych (np. z produkcji HNO₃)
- Jednoczesne usuwanie NO_x i SO_x z gazów spalinowych

- Absorpcja gazów przemysłowych (np. HF, HCl, Cl₂, NH₃)
- Dezodoryzacja gazów odlotowych (usuwanie odorantów):
 - metoda absorpcyjna fizykochemiczna
 - metoda absorpcyjna połączona z biodegradacją (tzw. płuczki biologiczne)



biofiltry do dezodoryzacji
gazów odlotowych

firmy THOLANDER





biofiltry do dezodoryzacji
gazów odlotowych

firmy THOLANDER



Zastosowanie metod adsorpcyjnych:

● Oczyszczanie gazów odlotowych:

- usuwanie **związków organicznych** i par **rtęci** z gazów odlotowych ze spalarni odpadów i innych instalacji (węgiel aktywny lub koks aktywny)
- odsiarczanie za pomocą koksu aktywnego (*mniejsze znaczenie, w porównaniu z metodami absorpcyjnymi*)

- Ochrona dróg oddechowych (maski p-gaz)
- Oczyszczanie powietrza napływającego z zewnątrz do wewnątrz pomieszczeń, pojazdów itp.
- Odzyskiwanie składników (np. rozpuszczalników organicznych z lakierni)
- Rozdzielanie mieszanin gazowych

Przegląd absorpcyjnych metod odsiarczania spalin

Podział

- **A) proste odpadowe** – produkt odsiarczania (mieszanina gipsu, siarczynu wapnia i popiołu) wydalaný jest w całości na składowiska, do wypełnień górniczych lub do morza; składowiska wymagają rekultywacji (!)

Podział

- **B) półodpadowe** – produktem jest gips $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, który można wykorzystać np. w budownictwie, ale często jest składowany (mniejsze zagrożenie dla środowiska niż produkt odsiarczania metodą odpadową)

Podział

- **C) bezodpadowe** – absorbent zostaje zregenerowany, a wydzielony SO_2 wykorzystuje się do produkcji H_2SO_4 , siarki elementarnej lub w innych gałęziach przemysłu (najkorzystniejsze rozwiązanie)

A) Metody odpadowe

- 1). **Metoda wodna** – metoda historyczna; zastosowana w elektrowni węglowej w Londynie w latach trzydziestych XXw.;
- Gazy spalinowe przepłukiwano w skruberach wodą alkaliczną wprost z Tamizy, a po absorpcji produkty utleniano i wprowadzano bez oczyszczania do rzeki (!). Skuteczność wysoka (95%), ale duża uciążliwość dla środowiska wodnego. Elektrownię zamknięto dopiero w 1975r.

Metody odpadowe

2) Wapniakowa odpadowa – absorbentem jest wodna zawiesina wapienia (wapniaka; węglanu wapnia)

- $\text{SO}_2 + \text{CaCO}_3 = \text{CaSO}_3 + \text{CO}_2$
- $\text{SO}_3 + \text{CaCO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$
- $\text{CaSO}_3 + \frac{1}{2} \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
(reakcja utleniania zachodzi częściowo)

Metody odpadowe

3). Wapienna odpadowa – polega na myciu spalin mlekiem wapiennym (wodną zawiesiną wodorotlenku wapnia):

- $\text{SO}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{CaSO}_3$
- $\text{SO}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- $\text{CaSO}_3 + \frac{1}{2} \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
(reakcja utleniania zachodzi częściowo)

Metody odpadowe

- W metodach odpadowych (prostyach) wapiennej i wapniakowej głównym produktem odsiarczania jest CaSO_3 , który częściowo ulega utlenieniu do CaSO_4 w absorberach i w dalszej perspektywie na składowiskach.
- W tych metodach spaliny nie muszą być odpylane – w takim przypadku uzyskujemy mieszaninę w/w soli oraz pyłu.

B). Metody półodpadowe

1. wapienna z produkcją gipsu
2. wapniakowa z produkcją gipsu
3. dwualkaliczna z produkcją gipsu
4. metoda z absorpcją w roztworze kwasu siarkowego (z produkcją gipsu)
5. metoda półsucha (*ang.* dry scrubbing)

1) i 2) wapienna i wapniakowa z produkcją gipsu

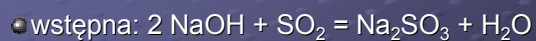
- Reakcje takie jak w metodach odpadowych z tym, że **utlenianie** przeprowadza się niemal **całkowicie** w dodatkowym reaktorze, przez co otrzymuje się tylko **gips** $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- Wymagane jest dokładne odpylanie gazów (np. elektrofiltrami)

3). Dwualkaliczna z produkcją gipsu

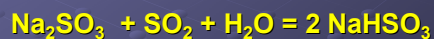
- wykonuje się rozdzielanie procesów absorpcji i wytrącania osadów
- procesy te przeprowadza się w oddzielnych reaktorach

3). Dwualkaliczna ...

Absorpcja (prowadzona w absorberze):

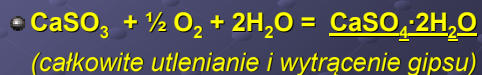
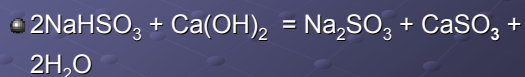
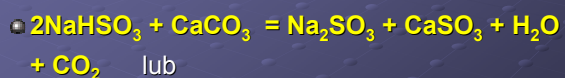


• właściwa:



3). Dwualkaliczna...

*Utlenianie siarczyny i wytrącanie gipsu
(w osobnym reaktorze):*



3). Dwualkaliczna...

• Powstały gips dekantuje się, płucze i suszy;

• Roztwór Na_2SO_3 zawraca się do absorbera (odtworzenie absorbentu).

4). Metoda z absorpcją w roztworze kwasu siarkowego

- SO_2 dobrze rozpuszcza się w roztworze kwasu siarkowego reagując z wodą:
 $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_3$
- powstały kwas siarkawy utlenia się do siarkowego:
 $\text{H}_2\text{SO}_3 + \frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{/katalizator/} = \text{H}_2\text{SO}_4$
- a ten zobojętnia się do gipsu:
 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$

5). Metoda półsucha

- Metoda nowatorska, oparta jest na wykorzystaniu tzw. suszarki rozpyłowej.
- Rozpylona w atomizerach zawiesina lub roztwór absorbentu (CaCO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ itp.) kontaktuje się w suszarce z gorącymi gazami spalinowymi.

5). Metoda półsucha

- Reakcje zachodzą szybko:
- głównie: $\text{SO}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{CaSO}_3$
- Woda ulega odparowaniu.
- Powstałą suchą mieszaninę poremakcyjną wraz z pyłem usuwa się w odpylaczach, najlepiej tkaninowych.

C). Metody bezodpadowe (regeneracyjne)

1. Wellmana-Lorda
2. Magnezytowa
3. Amoniakalna

1). Wellmana-Lorda

- Oczyszczane gazy muszą być dokładnie odpylone;
- sorbentem jest wodny roztwór Na_2SO_3 (pH= 6÷7)
- proces absorpcji prowadzi się w **absorberach** wg reakcji:



1). Wellmana-Lorda

- **Regeneracja** polega na termicznym rozkładzie w tzw. **wyparkach**:
- $2\text{NaHSO}_3 = \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
(w roztworze wodnym)
- Uzyskany SO_2 wykorzystuje się np. do produkcji H_2SO_4

2). Magnezytowa

- idea podobna, tylko absorbentem jest wodna zawiesina MgO:
- $\text{MgO} + \text{SO}_2 + n\text{H}_2\text{O} = \text{MgSO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
gdzie $n = 3$ lub 6

2). Magnezytowa

- Regeneracja polega na prażeniu wytrąconych siarczynów:
- $\text{MgSO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} = \text{MgO} + \text{SO}_2 + n\text{H}_2\text{O}$
(800-1000°C)

3). Amoniakalna

- odpylone gazy przepłukuje się wodą amoniakalną; zachodzą głównie reakcje:
- $\text{SO}_2 + 2 \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = (\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$
- $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 + \frac{1}{2} \text{O}_2 = (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
- $\text{CO}_2 + 2 \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$
- Powstały siarczan amonu jest cennym nawozem azotowym. Zawiera też ok. 3-5% węglanu amonu.

Podsumowanie

- Obecnie opracowanych jest około stu metod odsiarczania spalin
- Najlepsze to **metody bezodpadowe** (regeneracyjne) ze względu na brak odpadów, które trzeba by było składować
- Gdzie się stosuje? – duże jednostki ciepłownicze i **elektrociepłownie**
