

## Oczyszczanie gazów odlotowych z zanieczyszczeń gazowych cz. 2

wykład - Ochrona środowiska rok III inż.

---

---

---

---

---

---

---

---

### Inne metody odsiarczania gazów

Oprócz omówionych już mokrych metod absorpcyjnych stosuje się do odsiarczania:

- **metody adsorpcyjne**
  - sucha z wprowadzaniem sorbentu do paleniska
  - adsorpcja na węglu aktywnym lub koksie
- **spalanie w kotłach fluidalnych**

---

---

---

---

---

---

---

---

### Metoda sucha

Zaliczana do met. adsorbcyjnych (**chemisorpcja**);

Polega na wprowadzeniu (wtrysku) drobno **zmielonego (pyłu) adsorbentu** do właściwej strefy spalania (komory paleniskowej);

Sorbentem może być wapniak  $\text{CaCO}_3$ , dolomit  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ , wapno gaszone  $\text{Ca(OH)}_2$  lub wapno palone  $\text{CaO}$ .

---

---

---

---

---

---

---

---

## Metoda sucha

W temperaturze płomienia następuje dekarbonizacja węglanów (750-900°C) lub dehydratacja wodorotlenku (400-500°C) do CaO i reakcja z SO<sub>2</sub> i HCl

---

---

---

---

---

---

---

---

## Metoda sucha

- dehydratacja:  $\text{Ca(OH)}_2 = \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$
- dekarbonizacja:  $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$
- chemisorpcja:  
 $\text{CaO} + \text{SO}_2 = \text{CaSO}_3$   
 $\text{CaO} + \text{SO}_3 = \text{CaSO}_4$   
 $\text{CaO} + 2\text{HCl} = \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$

---

---

---

---

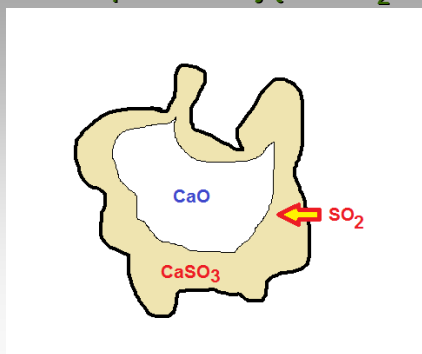
---

---

---

---

## Cząstka adsorbentu (CaO) pochłaniająca SO<sub>2</sub>



---

---

---

---

---

---

---

---

## Adsorpcja na węglu

Metoda ta polega na adsorpcji SO<sub>2</sub> z odpylonych gazów na sorbencie węglowym. Sorbentem może być:

- **węgiel aktywny** (zastosowanie: ochrona dróg oddechowych – maski, klimatyzacja)
- **koks aktywny** – mniejsza skuteczność, ale dużo tańszy (zastosowanie przemysłowe)

---

---

---

---

---

---

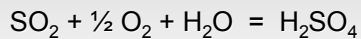
---

---

## Adsorpcja na węglu

Adsorpcja SO<sub>2</sub> zachodzi dzięki:

- rozwiniętej powierzchni właściwej
- właściwościom katalitycznym węgla – na powierzchni zachodzi szybkie utlenianie SO<sub>2</sub> do SO<sub>3</sub> i hydratacja do H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:



Optymalna temperatura ok. 390 K

---

---

---

---

---

---

---

---

## Adsorpcja na węglu

Regenerację sorbentu można przeprowadzić :

- w podwyższonej temperaturze (700 K)  
 $2 \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{C} = 2 \text{SO}_2 + \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$
- lub przez przemywanie wodą (uzyskujemy roztwór kwasu siarkowego o stężeniu kilkunastu procent)

---

---

---

---

---

---

---

---

## Kotły fluidalne

Zastosowanie tego typu rozwiązań ma za zadanie jednocześnie ograniczyć emisję  $\text{SO}_2$  (chemisorpcja) i  $\text{NO}_x$  (obniżenie temperatury spalania). Drobno zmielone paliwo stałe (np. węgiel kamienny) i wapniak utrzymywane są w stanie fluidalnym przez powietrze zastosowane w niedomiarze (ok. 65% całkowitej ilości powietrza) – pierwsza strefa spalania.

---

---

---

---

---

---

---

---

## Kotły fluidalne

W drugiej strefie spalania następuje dopalenie paliwa. Dwustrefowe spalanie przyczynia się do lepszego wykorzystania paliwa, obniżenia temperatury (mniejsza emisja  $\text{NO}_x$ ), a dodatek wapniaka eliminuje w >90% tlenki siarki z gazów spalinowych. Reakcje sorpcji jak w metodzie suchej.

---

---

---

---

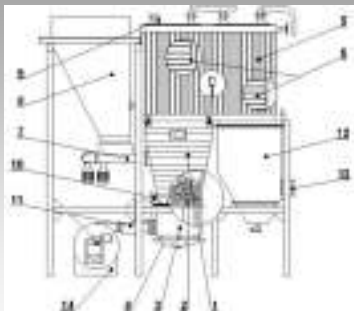
---

---

---

---

## Kotły fluidalne



---

---

---

---

---

---

---

---

## Właściwości złoża fluidalnego

Złoże fluidalne charakteryzuje się szeregiem cech, dzięki którym zapewnione są optymalne warunki spalania:

- **materiał złoża zachowuje się jak wrzący płyn** - poprzez intensywny ruch cząstek złoża następuje dokładne wymieszanie powietrza, paliwa i ewentualnie sorbentu,
- w złożu **następuje ścieranie** przereagowanej lub spalonej warstwy paliwa,

---

---

---

---

---

---

---

---

## Właściwości złoża fluidalnego

- **ziarna paliwa mają bardzo dobry kontakt z powietrzem** - nie występują strefy gdzie paliwo zgazowywane jest bez dostępu powietrza, a powstałe gazy spalinowe spalane są bezpłomieniowo nim opuszczają złożo,
- podobnie jak we wrzącej cieczy w całej objętości złoża **występuje stała temperatura** oraz następuje ciągle uśrednianie składu złoża,

---

---

---

---

---

---

---

---

## Właściwości złoża fluidalnego

- zwiększone współczynniki wymiany ciepła i masy powodują że, **ciepło złoża jest przekazywane do spalin oraz zanurzonych w nim wymienników** z większą intensywnością;
- stała **niska temperatura spalania**, oraz brak stref spalania typowych do spalania w płomieniu znacznie **ogranicza emisję tlenków azotu**,
- dodawanie **sorbentu wapiennego** do paliwa umożliwia wiązanie siarki bezpośrednio w złożu; osiągnięta **skuteczność odsiarczania 50-98%**; daje to możliwość spalania również paliw o znacznej zawartości siarki.

---

---

---

---

---

---

---

---

## Metody ograniczania emisji NO<sub>x</sub>

---

---

---

---

---

---

---

---

### Informacje wstępne

- W procesie spalania paliw z udziałem powietrza jako utleniacza powstają trzy rodzaje tlenków azotu w następujących proporcjach:

Tlenki azotu	Udział w emisji [%]
NO	95 – 97 %
NO <sub>2</sub>	3 – 5 %
N <sub>2</sub> O	~ 0,5 %

---

---

---

---

---

---

---

---

### Informacje wstępne

- Z względu na brak charakteru kwasowego tlenku azotu NO, w porównaniu z NO<sub>2</sub>, nie bierze on udziału w reakcjach z sorbentami alkalicznymi tj. CaO, Ca(OH)<sub>2</sub>, lub CaCO<sub>3</sub>, tak jak to ma miejsce w przypadku SO<sub>2</sub>
- Powstający NO<sub>2</sub> reaguje z w/w, lecz procesy te mają niewielkie znaczenie z uwagi na mały udział NO<sub>2</sub> w NO<sub>x</sub> (3-5%)

---

---

---

---

---

---

---

---

## Redukcja NOx

Obecnie stosuje się następujące metody redukcji emisji NOx:

**1. met. pierwotne**

**2. met. wtórne** wykorzystujące:

- wstępne utlenienie NO do NO<sub>2</sub> i dalszą absorpcję w układach alkalicznych
- redukcję NO i NO<sub>2</sub> do N<sub>2</sub>

---

---

---

---

---

---

---

---

## Metody pierwotne

Ze względu na skomplikowane procesy oczyszczania gazów odlotowych z NOx i związane z tym wysokie koszty często stosuje się redukcję emisji NOx u źródła (met. pierwotne)

---

---

---

---

---

---

---

---

## Metody pierwotne

Metody te oparte są na:

- odpowiednim doborze paliwa (mniejsze znaczenie niż przy ograniczaniu em. SO<sub>2</sub>)
- obniżaniu **temperatury** spalania
- obniżaniu **stężenia tlenu** w strefie spalania
- skracania **czasu** przebywania gazów w strefie wysokich temperatur

---

---

---

---

---

---

---

---

## Metody pierwotne

Zadania te można zrealizować kilka sposobów:

1. właściwe zaprojektowanie komory paleniskowej
2. stosowanie palników niskoemisyjnych (w kotłach pyłowych)
3. wielostrefowe spalanie paliwa
4. recyrkulacja spalin do komory paleniskowej
5. zmniejszanie współczynnika nadmiaru powietrza
6. obniżenie temperatury spalania

**Punkty 3-6 realizowane są w kotłach fluidalnych**

---

---

---

---

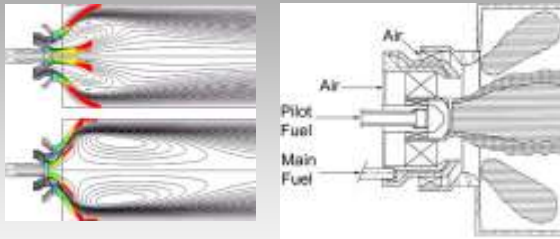
---

---

---

---

## Palniki niskoemisyjne



---

---

---

---

---

---

---

---

## Kotły fluidalne

- Bardzo dobrym rozwiązaniem w redukcji emisji NOx wraz z odsiarczaniem jest wykorzystanie kotłów fluidalnych (omówionych wcześniej)
- optymalna temperatura spalania: 850-900 °C – gwarantuje to wraz z dwustrefowym spalaniem znaczne ograniczenie tworzenia się NOx.

---

---

---

---

---

---

---

---



## Metody wtórne

### 1. Utleniające:

- a) z wykorzystaniem chemicznych utleniaczy
- b) radiacyjne

### 2. Redukcyjne:

- a) niekatalityczne
- b) katalityczne

---

---

---

---

---

---

---

---

## Metody wtórne

### 1a). Utleniające

- utlenianie NO do NO<sub>2</sub> i wiązanie NO<sub>2</sub>

**metodami absorpcyjnymi**

np. metoda amoniakalna odsiarczania

połączona z utlenianiem NO **ozonem**

Utleniaczami mogą być również:

ClO<sub>2</sub>, KMnO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> itp. (drogie !!)

---

---

---

---

---

---

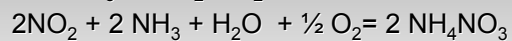
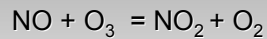
---

---

## Metody wtórne

■ *skruber nr 1* – odsiarczanie

■ *skruber nr 2:*



■ *skruber nr 3* – dodatkowe oczyszczanie

---

---

---

---

---

---

---

---

## Metody wtórne

**1 b). Metoda radiacyjna** – metoda nowatorska, polega na bombardowaniu gazów odlotowych wraz z sorbentami wiązką elektronów wytwarzanych w akceleratorze. Następuje aktywacja gazów i sorbentów, w tym utlenianie NO do NO<sub>2</sub> tlenem dwuatomowym. Stosuje się ją do szybkiego oczyszczania z SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> i innych zanieczyszczeń.

---

---

---

---

---

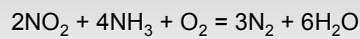
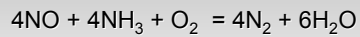
---

---

---

## Metody wtórne

**2 a). Metoda redukcji niekatalitycznej** np. amoniakiem lub mocznikiem:



---

---

---

---

---

---

---

---

## Metody wtórne

**2 b). Metody redukcji katalitycznej**  
- katalizatory obniżając energię aktywacji przyspieszają i zwiększają wydajność reakcji chemicznych, w tym również redox.

---

---

---

---

---

---

---

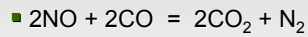
---

## Metody wtórne

### 2 b). Metody redukcji katalitycznej

#### 2b1) – metody redukcji nieselektywnej

W podwyższonej temperaturze spalin zachodzi wiele reakcji przyśpieszanych katalizatorami m.in.:



➤ **Zastosowanie:** „katalizatory samochodowe”

---

---

---

---

---

---

---

---

## Metody wtórne

### 2 b). Metody redukcji katalitycznej

#### 2b2 – selektywna redukcja katalityczna (SCR)

Zachodzą reakcje jak przy redukcji niekatalitycznej jednakże ze znacznie większą wydajnością

➤ **Zastosowanie:** przemysłowe i w nowszych samochodach)

---

---

---

---

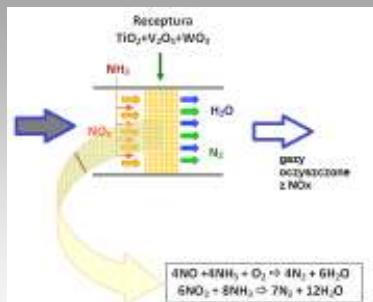
---

---

---

---

## SCR (Selective Catalytic Reduction)



---

---

---

---

---

---

---

---

## Podsumowanie

- odsiarczanie gazów odlotowych jest częściej stosowane w porównaniu z usuwaniem NOx ze względu na niższe koszty
- do ograniczania emisji NOx stosowane są przede wszystkim **metody pierwotne** (np. kotły fluidalne, montaż palników niskoemisyjnych w istniejących kotłach pyłowych)

---

---

---

---

---

---

---

---

## Podsumowanie

- spośród wtórnych metod odazotowania spalin (redukcji NOx), najczęściej stosowaną metodą jest SCR. Technologia ta posiada status BAT (Best Available Technique – Najlepsza Dostępna Technika)

---

---

---

---

---

---

---

---