

## OCZYSZCZANIE GAZÓW PRZEMYSŁOWYCH Z TLENKÓW AZOTU PO PRODUKCJI $H_2SO_4$ W FNF „UBOCZ”

*Przedstawiono wyniki badań absorpcji tlenków azotu w stężonym roztworze kwasu siarkowego, w wodzie i rozcieńczonych roztworach kwasów oraz w roztworze wodorotlenku sodowego. Omówiono również instalację przemysłową do oczyszczania tlenków azotu i mgły kwasu siarkowego w ilości 25000 m<sup>3</sup>/h z gazów po proakcji nitrozowego kwasu siarkowego, która została wybudowana w FNF „Ubocz”.*

W Polsce, wg danych GUS [1], roczna emisja tlenków azotu w 1980 r. wynosiła 187400 Mg. Zanieczyszczenia te są wielce szkodliwe dla bezpośredniego otoczenia zakładów i działają silnie toksyczne na całe środowisko naturalne człowieka, biorąc m.in. udział w twrzeniu smogu fotochemicznego. Z tych względów ograniczenie emisji tlenków azotu do atmosfery jest sprawą ogromnej wagi.

Problem unieszkodliwienia tlenków azotu z gazów emitowanych przez zakłady energetyczne i ogrzewcze jest obecnie studiowany bardzo wnikliwie. Pewne nadzieje na rozwiązanie tego zagadnienia wiąże się z metodami łącznej absorpcji dwutlenku siarki i tlenków azotu [2—6].

Duże zagrożenie dla środowiska naturalnego niosą zakłady chemiczne, które emitują tlenki azotu, głównie podczas produkcji kwasu azotowego, kwasu siarkowego metodą nitrozową oraz niektórych procesów syntez związków organicznych.

Zastosowanie katalitycznej redukcji do oczyszczania gazów odlotowych z tlenków azotu nie znajduje w chwili obecnej szerszego zastosowania, przede wszystkim z powodu znacznych nakładów inwestycyjnych i eksploatacyjnych. Z metod nadających się do usuwania tlenków azotu z odlotowych gazów przemysłowych na uwagę zasługują: metody absorpcji kwaśnej [7—14] i metody absorpcji alkalicznej [15—24]. Dobór najbardziej ekonomicznej metody do oczyszczania gazów odlotowych jest jednak uzależniony od parametrów oczyszczonego gazu i możliwości utylizacji produktów sorpcji.

Celem prezentowanej pracy było: opracowanie metody oczyszczania gazów po produkcji nitrozowego kwasu siarkowego, z tlenków azotu i mgły kwasu siarkowego, utylizacji produktów oczyszczania i oceny ekonomicznej zasadności opracowanych metod w odniesieniu do oddziały produkcyjnego w FNF „Ubocz”.

Zakład ten produkuje superfosfat prosty od ponad 120 lat. Obecna jego produkcja wynosi 260 000 Mg/rok, przy użyciu 90 000 Mg/rok kwasu siarkowego. 70 000 Mg/rok kwasu siarkowego pochodzi z własnej produkcji opartej na metodzie nitrozowej. W tym celu na 1 Mg wyprodukowanego kwasu siarkowego zużywa się około 21 kg kwasu azotowego, z czego znaczna część w postaci tlenków azotu wydalana jest do atmosfery. Po zmodernizowaniu zakładu produkcja superfosfatu prostego wyniesie 500 000 Mg/rok, a tym samym zużycie kwasu siarkowego wzrośnie dwukrotnie. W tej sytuacji ograniczenie emisji tlenków azotu do atmosfery możliwe jest przez modernizację instalacji do produkcji kwasu siarkowego metodą nitrozową i intensyfikację procesu oraz oczyszczanie poabsorpcyjnych gazów odlotowych. Badano następujące warianty zmierzające do rozwiązania problemu oczyszczania gazów odlotowych:

1. Absorpcja w kwasie siarkowym.
2. Absorpcja w wodzie i rozcieńczonych roztworach kwasów.
3. Absorpcja w wodorotlenku sodowym.

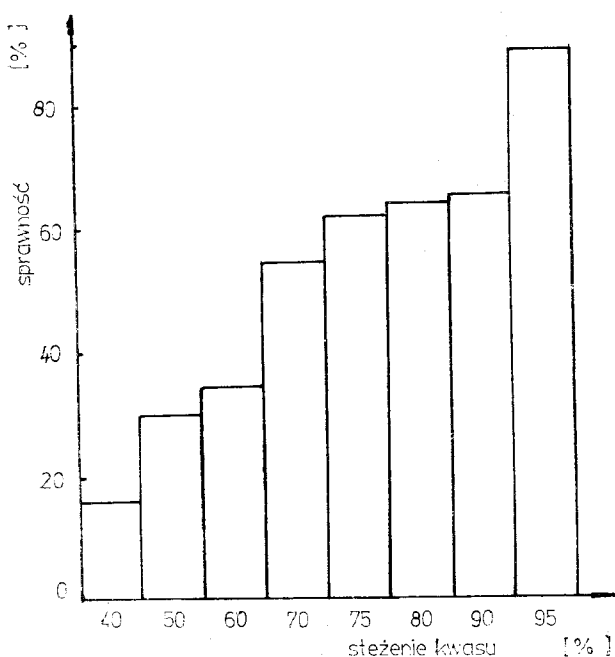
Doświadczenia prowadzono w skali laboratoryjnej (2,5 m<sup>3</sup> gazu/h), półtechnicznej (2540 m<sup>3</sup> gazu/h) i pełnoprzemysłowej (25000 m<sup>3</sup> gazu/h).

### Absorpcja w kwasie siarkowym

Znane są dobre własności sorpcyjne kwasu siarkowego w stosunku do tlenków azotu. Na tej zasadzie oparty jest m. in. proces zachodzący w wieżach Gay-Lussaca przy produkcji  $H_2SO_4$  metodą nitrozową. Ideą przewodnią tego cyklu badań było sprawdzenie możliwości wykorzystania stężonego kwasu siarkowego sprowadzanego do fabryki nawozów fosforowych, produkującej superfosfat prosty. Zakładano następujący cykl produkcyjny:

1. Absorpcja  $\text{NO}_x$  w stężonym  $\text{H}_2\text{SO}_4$  do osiągnięcia stężenia nitrozy ok. 5%.
2. Usunięcie nitrozy z kwasu siarkowego posorpcyjnego i rozcieńczenie go do stężenia ok. 75% w wieżach Glowera.
3. Przetłoczenie zdenitrozowanego kwasu do produkcji superfosfatu.

Bilans materiałowy wskazywał na zakres możliwości i stosowania metody, gdyż zakład sprząda rocznie około 21000 Mg stężonego  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , a roczne zapotrzebowanie kwasu przy realizacji omawianego wariantu wynosiłoby około 25000 Mg. W celu określenia zapotrzebowania  $\text{H}_2\text{SO}_4$  badano pojemność sorpcyjną stężonych roztworów  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Najwyższą pojemność sorpcyjną równą  $110,3 \text{ kg N}_2\text{O}_5/\text{m}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$  wykazywał kwas 95%, przy czym średnia sprawność sorpcji wynosiła 88,7%. Przeprowadzone doświadczenia pozwoliły ponadto na określenie sprawności absorpcji w zależności od stężenia  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (rys. 1).



Rys. 1 Zależność sprawności absorpcji tlenków azotu od stężenia roztworu kwasu siarkowego

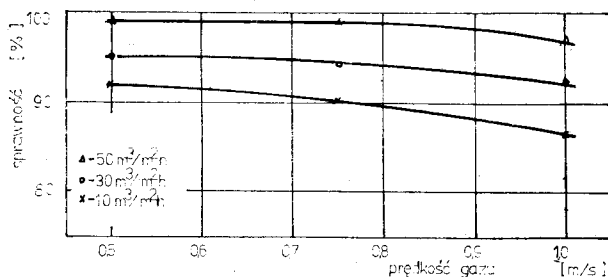
## Absorpcja w wodzie i rozcieńczonych kwasach

Do produkcji kwasu siarkowego w FNF „Ubocz” używa się około 100 Mg/dobę wody technologicznej. W kolejnym wariantcie badań rozpatrywano możliwość wykorzystania tej wody do oczyszczania gazów odlotowych z mgły  $\text{H}_2\text{SO}_4$  i tlenków azotu. W cyklu produkcyjnym zmianie uległby obieg wody, a mianowicie:

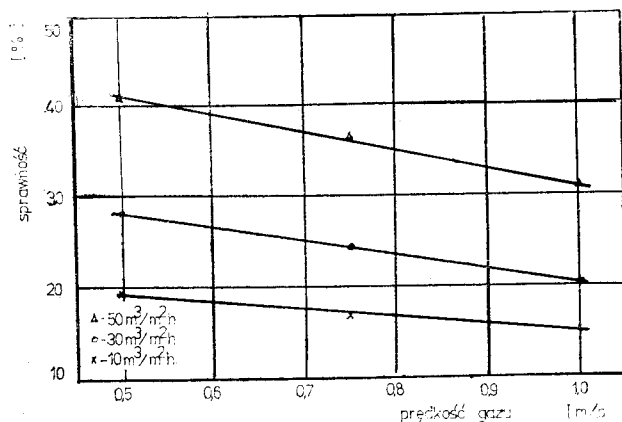
1. Woda podawana byłaby do absorbera gazów odlotowych w sposób ciągły lub periodyczny.
2. Uzyskany w wyniku oczyszczania gazów odlotowych roztwór, zawierający mieszaninę kwasów azotowego, azotowego i siarkowego, o łącznym stężeniu (zależnym od składu gazów i skuteczności oczyszczania)

ria) rzędu 2—10%, podawany byłby zamiast wody technologicznej na wieżę Glowera i produkcyjną.

Wyniki doświadczeń przedstawiono na rys. 2, charakteryzującym zmiany sprawności usuwania mgły  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , przy zmianach gęstości zraszania i prędkości przepływu gazu przez kolumnę z wypełnieniem. Rysunek 3 charakteryzuje wymienione zależności przy absorpcji tlenków azotu.



Rys. 2 Zależność sprawności usuwania mgły kwasu siarkowego od prędkości przepływu gazu i gęstości zraszania w kolumnie z wypełnieniem



Rys. 3 Zależność sprawności absorpcji tlenków azotu od prędkości przepływu gazu i gęstości zraszania w kolumnie z wypełnieniem

## Absorpcja w wodorotlenku sodowym

Omówione poprzednio dwa warianty związane były ściśle z technologią produkcji i zakładały pełne wykorzystanie produktów oczyszczania w procesie produkcyjnym, prowadząc w konsekwencji do zmniejszenia zanieczyszczenia środowiska, zmniejszenia zużycia surowców — głównie kwasu azotowego.

Kolejny wariant badań był wynikiem zarówno kłopotów technicznych, związanych z korozyjnością roztworów otrzymywanych po absorpcji w wodzie, jak i możliwością utylizacji roztworów po sorpcji w  $\text{NaOH}$ .

Celem doświadczeń było zarówno określenie średniej sprawności oczyszczania jak i wytworzenie odpowiedniej ilości roztworu posorpcyjnego do badań nad utylizacją w skali przemysłowej.

Średnie sprawności absorpcji tlenków azotu uzyskane w czasie doświadczeń przy prędkości

przepływu gazu przez kolumnę z wypełnieniem 1 m/s i gęstości zraszania 20 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>h były rzędu 50%. Sprawność procesu określano na podstawie ciągłej analizy gazu przed i po kolumnie z wypełnieniem i na podstawie bilansu azotów w roztworze sorpcyjnym.

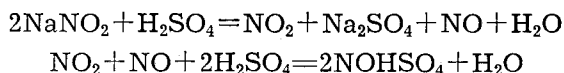
Do obiegu zraszającego wprowadzono 500 dm<sup>3</sup> 15% roztworu wodorotlenku sodowego. Jeden cykl doświadczalny trwał do momentu przereagowania roztworu (pH 7,5). Straty roztworu (odparowanie) uzupełniono wodą destylowaną (10—25 dm<sup>3</sup> na cykl).

Doświadczenia prowadzono przy stałym natężeniu przepływu gazów i roztworu sorpcyjnego przez kolumnę z wypełnieniem.

## Utylizacja roztworów po absorpcji w NaOH

Przebadano trzy warianty utylizacji roztworów po sorpcji alkalicznej.

**I. Wprowadzenie roztworu sorpcyjnego zamiast wody i kwasu azotowego do wieży produkcyjnej. Zasada procesu scharakteryzowana jest poniżej:**



Efekt

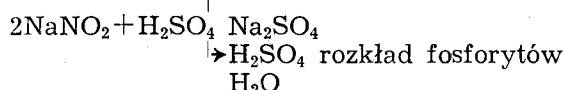
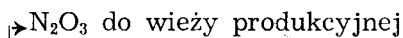
- 1 — zmniejszenie zużycia HNO<sub>3</sub>/Mg H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> z 21,5 kg HNO<sub>3</sub> do 14,5 kg HNO<sub>3</sub>,
- 2 — stężenie Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> w wyprodukowanym kwasie osiąga wartość 11,5 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/kg H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

## II. Elektrodializa roztworu sorpcyjnego

W wyniku elektrodializy z komory anodowej doprowadza się okresowo 10—15% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, zawierający nieco HNO<sub>3</sub>, z komory katodowej odprowadza się ciągle lub okresowo roztwór NaOH do kolumny absorpcyjnej. Przez komorę środkową przepływa roztwór sorpcyjny, który po wymieszaniu z roztworem katodowym zwracany jest do kolumny absorpcyjnej. Badania nad elektrodializą prowadzono wyłącznie w skali wielkolaboratoryjnej.

## III. Rozkład azotynu sodowego kwasem siarkowym

Roztwór sorpcyjny przetłacza się do reaktora, gdzie traktuje się go nadmiarem produkcyjnego kwasu siarkowego. Wydzielające się (zgodnie z poniższą reakcją) tlenki azotu przepływają do wieży produkcyjnej, a roztwór z reaktora przetłacza się na oddział superfosfatu, gdzie wykorzystuje się go do rozkładu fosforatów.



## Podsumowanie

Ocenę ekonomiczną celowości stosowania poszczególnych wariantów opracowano w oparciu o ilościowe i techniczne wyniki badań. Wyniki analizy ekonomicznej zestawiono w tab. 1.

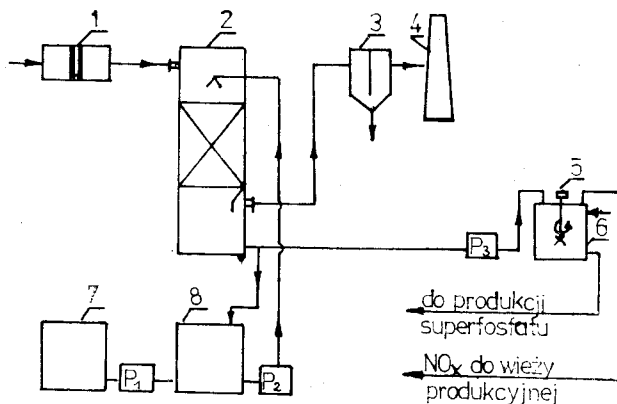
Tabela 1  
WYNIKI ANALIZY EKONOMICZNEJ

L.p.	Rodzaj absorpcji	Efekty tys. zł/r.	Nakłady tys. zł/r.	Zysk tys. zł/r.
1	Absorpcja w wodzie i rozcieńczonych roztworach kwasów	1731,5 10696*)	851,2 2570*)	880,3 8126*)
2	Absorpcja w stężonym H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2957,8 18595*)	6178,1 8190*)	-3220,3 10405*)
3	Absorpcja w NaOH lub Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> :			
a)	bezpośrednie wprowadzenie roztworu sorpcyjnego do wieży produkcyjnej	1737,4 12711*)	1374,1 14133*) 8321**)	363,3 -1422*) 4390**)
b)	rozkład roztworu sorpcyjnego przez elektrodializę	1731,5 10696*)	2038,0 15717*) 9905**)	-306,5 -5021* 791**)
c)	rozkład roztworu sorpcyjnego kwasem siarkowym	2966,0 12711*)	1386,1 14153*) 8341**)	1579,9 -1442*) 4370**)

\*) Odnosi się do nowych cen z 1982 r.

\*\*\*) Odnosi się do stosowania roztworu Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

Z analizy ekonomicznej wynika, że najkorzystniejszy jest wariant II — przy nowych cenach, wariant IIIc — przy starych cenach. Instalacja pracuje obecnie zgodnie z wariantem IIIc, ze względu na łatwość eksploatacji i przyjętej kalkulacji po starych cenach. Schemat instalacji przemysłowej pracującej w cyklu produkcyjnym od stycznia 1982 r. przedstawia rys. 4.



Rys. 4 Schemat instalacji przemysłowej do absorpcji tlenków azotu z gazów odlotowych

1 — filtr, 2 — kolumna absorpcyjna, 3 — odkraplacz, 4 — komin, 5 — silnik z mieszadłem, 6 — reaktor, 7 — zbiornik przygotowania r-ru, 8 — zbiornik cyrkulacyjny

Gazy odlotowe 25000 m<sup>3</sup>/h przepływają przez filtr z waty szklanej 1, gdzie następuje usunięcie kropel i mgły H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, a następnie we współprądzie z roztworem wodorotlenku sodowego przez kolumnę absorpcyjną 2. Oczyszczone gazy przepływają następnie przez odkraplacz 3 i kominem 4 emitowane są do atmosfery.

Roztwór wodorotlenku sodowego przygotowuje się w zbiorniku 7 i częściowo przetłacza do zbiornika 8, skąd pompą zanurzeniową podaje się go do zraszacza kolumny. Po zubożeniu roztwór posorpcyjny przetłaczany jest do reaktora 6, gdzie traktuje się go z 75%  $H_2SO_4$ , aż do całkowitego rozkładu azotynów. Wydzielane podczas rozkładu tlenki azotu wprowadza się do wieży produkcyjnej, a przereagowany roztwór do produkcji superfosfatu.

## Wnioski

1. Oczyszczanie gazów odlotowych po produkcji kwasu siarkowego metodą nitrozową jest uzasadnione zarówno koniecznością ochrony środowiska jak i względami ekonomicznymi.
2. Koszt kwasu siarkowego, wytwarzanego metodą nitrozową jest znacznie niższy aniżeli metodą kontaktową i uzasadnione jest stosowanie tego pierwszego do produkcji superfosfatu.
3. Łączna emisja zanieczyszczeń przy produkcji kwasu siarkowego metodą nitrozową, z zastosowaniem opracowanego procesu oczyszczania i utylizacji jest znacznie niższa, aniżeli przy produkcji kwasu siarkowego metodą kontaktową.

4. Skuteczność absorpcji tlenków azotu w istniejącej instalacji w FNF „Ubocz” można będzie znacznie zwiększyć przez intensyfikację procesu absorpcji.

## LITERATURA

1. **Rocznik Statystyczny GUS.** Warszawa 1981, s. 21.
2. M. KOBAYASHI: Development of simultaneous for sulfur oxides and nitrogen oxides by the wet method. Nenryo Oyobi Nensho 1975, nr3, s. 229—234.
3. H. KANEKO: Verfahren zur Entfernung von  $NO_2$  aus einen  $NO_2$  — haltigen Abfallgas. Pat. RFN nr 2625005, 1976.
4. T. SENJO: Verfahren zum Abscheiden von Stickstoffoxyden und Stickstoff — und Schwefeloxiden aus Abgasen. Pat. RFN nr 2559546, 1977.
5. S. FUKUI: Method for simultaneous removal of  $SO_x$  and  $NO_x$ . Pat. US nr 4011298, 1977.
6. H. IDEMURA: Simultaneous  $SO_2$  and  $NO_x$  Removal Process for Flue Gas. Chem. Econ. Eng. Rev. 1974, vol. 6, nr 8, s. 22—26.
7. A. DURYCH i in: Jak zmniejszyć emisję tlenków azotu z produkcji kwasu azotowego. Aura 1977, nr 6, s. 10—12.
8. A. WILLIAM: Enlevement des oxydes d'azote contenus dans un effluent gazeux. Pat. Francja nr 2222123, 1974.

(dokończenie ze str. 51)

niste sprawozdania i protokoły. W czasie następnej kontroli stwierdza, że nic się nie zmieniło.

Prowadzone w sposób werbalny szkolenia służb ochrony roślin nie mogą dać pozytywnych rezultatów. Są to z reguły dwu- lub trzydniowe zajęcia teoretyczne, głównie dla traktorzystów. W ciągu tak krótkiego czasu trudno się nawet oswoić z ponad 300 preparatami, stosowanymi w naszym rolnictwie. Zajęcia w terenie prowadzone są raczej sporadycznie. Zresztą ludzie, którzy zdążyli się już trochę poduczyć, najczęściej uciekają do innej pracy. I trudno się im dziwić. Traktorzyści, którzy opryskują pola, pracują w warunkach bezpośredniego zagrożenia zdrowia. Traktory, do zabiegów sanitarnych nie mają niestety urzędów klimatyzacyjnych. Kombinezony ochronne przypominają pancerze średniowiecznych rycerzy. Nie sposób wytrzymać w nich dłużej niż kilkanaście minut. W porównaniu z innymi krajami, gdzie do bezpieczeństwa i higieny pracy przywiązuje się dużą wagę, u nas panuje głębokie średniowiecze.

Pracownicy Stacji Kwarantanny i Ochrony Roślin rzadko pełnią rolę doradców. A to oni właśnie powinni podpowiadać rolnikom jakie, kiedy i czy w ogóle, w określonych przypadkach należy stosować preparaty chemiczne. Przy niezbyt silnej inwazji szkodników przy-

roda sama może sobie z nimi poradzić. Nasze obecne działania przypominają wytaczanie armat przeciw komarom.

Z kolei wojewódzkie stacje sanitarno-epidemiologiczne, odpowiedzialne za stan zdrowia ludzi ograniczają się do badania pozostałości pestycydów w zbożu. Owoce i warzywa, w których kumuluje się największa ilość niebezpiecznych związków badana jest właściwie tylko wówczas, gdy dochodzi do zatrucia wśród ludzi. Jedyne wyjątkiem od tej reguły stanowią związki rtęci. Ale i tu kontrole mają charakter wyrwykowy. Ale nawet po wykryciu dużej ilości związków rtęci w żywności nie wyciąga się wobec winnych żadnych konsekwencji. Bo w naszym kraju nie ustalono niestety normy zawartości związków rtęciowych w artykułach spożywczych. W przeciwieństwie do krajów zachodnich nie wprowadziliśmy także dopuszczalnych norm dla innych pestycydów.

W całym kraju jedna tylko mała placówka, a mianowicie Instytut Ochrony Roślin w Sońnicowicach prowadzi badania zawartości pestycydów w roślinach. Ze względu na ubogi sprzęt i skromne zaplecze laboratoryjne wykrywa się tu tylko część substancji chemicznych. Do województwa wrocławskiego podobnie jak do innych części kraju pracownicy stacji docierają raz w roku. Ale nawet w przypadku wykrycia w roślinach dużej ilości trucizny, spraw-

ców nie pociąga się do odpowiedzialności.

Instytucje zajmujące się ochroną roślin należy w trybie pilnym zreorganizować. Nowoczesna służba fotosanitarna powinna wyjść z biurka w pola i do ogrodów. I uczyć rolników umiejętnego wykorzystywania naturalnych zjawisk w przyrodzie czyli biologicznych metod walki ze szkodnikami. Bo ludzie, zapamiętani w wielką chemię zapomnieli, że pożyteczne mikroorganizmy, drapieżne i pożyteczne owady, owadożerne ptaki i ssaki ograniczają na codzień liczebność szkodników, leczą rośliny. Organizmy te są obecne w każdej biocenozie. Bez ich pożytecznej działalności nie byłaby możliwa produkcja roślinna nawet przy użyciu najsukuczniejszych pestycydów.

To właśnie instruktorzy, którzy ograniczają się do podsumowania rolnikom kolejnych środków chemicznych powinni przypomnieć im stare, mądre prawdy. Że jeśli zachowają wysoką liczebność organizmów pożytecznych na polach, w sadach i lasach, będą mogli skutecznie zapobiegać masowej inwazji szkodników i rzadziej oraz w mniejszych ilościach stosować środki chemiczne. Mimo że stosowane obecnie pestycydy mają krótki okres karencji, są one dla wszystkich organizmów żywych szkodliwe. Kto wie, czy po latach nie okaże się, że są one równie niebezpieczne jak DDT i preparaty rtęciowe.

9. A. ŚWINIARSKI: Mechanizm absorpcji tlenków azotu przez kwas siarkowy. *Przem. Chem.* 1955, nr 11, s. 471—485.
10. V. M. RAMM: Raschiot procesa absorpcji tlenków azota siernoj kisłotoj. *Tr. Naucz.-Issled. Inst. Udobr. Insektofungits* 1970, nr 214, s. 34—47.
11. A. N. CEJTLIN, N. E. KOROBZANSKAJA: Absorpcja tlenków azota iz koncentrowannych nitroznych gazow. *Chim. i Chim. Technol.* 1972, vol. 15, nr 7, s. 1041—1045.
12. **Chemical Construction Corp.**: Removal of nitrogen oxides from a gas stream. Pat. US nr 3565575, 1971.
13. T. KONADA: Elimination of nitrogen oxides from sulfuric acid. Pat. Japonia nr 50993, 1973.
14. H. COOPER: Purification of waste gases. Pat. RFN nr 2736797, 1978.
15. M. OZASA: A removal plant of nitrogen oxide using an alkaline absorption method. *National Technical Report* 1974, vol. 20, nr 5, s. 580—591.
16. W. JANICZEK: Sposób prowadzenia absorpcji rozcieńczonych tlenków azotu roztworami alkalicznymi. Pat. PRL nr 79052, 1975.
17. I. KUZNIECOW: Sposob oczistki gazow ot tlenków azota. Pat. ZSRR nr 312479, 1976.
18. HAYASHI: Cleaning of nitrogen oxides — containing gas. Pat. Japonia nr 55872, 1973.
19. H. HORIIKE: Removing nitrogen oxides from waste gas. Pat. Japonia nr 23173, 1974.
20. V. GOVOROV: Szczelocznaja absorpcja tlenków azota w polom absorbere, oroszajennoj forsunkoj. *Prom. Sanit. Oczistka Gazow*, 1974, nr 5, s. 20—21.
21. **Goodpasture Co.**: Removal of nitrogen oxides from waste gas from nitric acid production. Pat. RFN nr 2513619, 1975.
22. M. SAEKI: Removal of nitrogen oxides. Pat. Japonia nr 108198, 1975.
23. K. TAKAMI: Removal of nitrogen oxide from waste gas. Pat. Japonia nr 70984, 1977.
24. T. NAGAOKA: Removal of nitrogen oxides from waste gas. Pat. Japonia nr 17370, 1977.