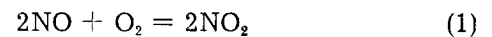


Józef Kuropka

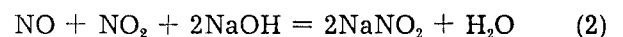
Absorpcja alkaliczna tlenków azotu

Źródłem emisji tlenków azotu do powietrza atmosferycznego, oprócz podstawowych działów gospodarki takich jak energetyka, ciepłownictwo czy transport są także technologie, w wyniku których powstają tlenki azotu w następstwie odpowiednich reakcji chemicznych. Szacuje się, że w Polsce roczna emisja tlenków azotu z technologii przemysłowych wynosi od 0,4 do 0,7 mln t [1]. Źródła te stanowią istotne zagrożenie dla środowiska naturalnego. Duża toksyczność tlenków azotu oraz inicjowanie przez nie reakcji fotochemicznych (rys. 1) stawiają je w rzędzie najbardziej niebezpiecznych zanieczyszczeń [2].

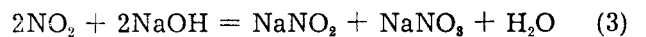
Środowiska determinowane jest właściwościami fizykochemicznymi tlenku i dwutlenku azotu. Dwutlenek azotu, w porównaniu z tlenkiem azotu, odznacza się dostatecznie dużą rozpuszczalnością i reaktywnością z wodą oraz z wodnymi roztworami alkalicznymi, w związku z czym może być absorbowany w roztworach [2]. Tlenek azotu natomiast jest słabo rozpuszczalny w wodzie i odznacza się niewielką reaktywnością z roztworami alkalicznymi. Aby usunąć tlenek azotu z gazów metodą absorpcji w roztworach, należy utlenić go do dwutlenku azotu zgodnie z reakcją:



Wiadomo, że jeśli w mieszaninie NO i NO₂ stosunki objętościowe tych dwóch tlenków będą się kształtować tak, że objętość tlenku azotu będzie równa lub mniejsza od objętości dwutlenku azotu, to w wyniku zetknięcia z roztworem alkalicznym, np. z wodorotlenkiem sodowym, nastąpi łączna absorpcja obu tlenków zgodnie z reakcją:

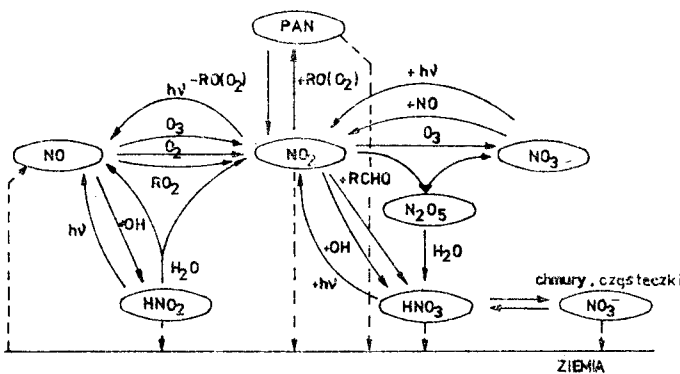


Przy nadmiarze tlenku azotu, oprócz procesów opisanych równaniem (2), nastąpi połączenie dwutlenku azotu z wodorotlenkiem sodowym, zgodnie z reakcją:



Przy nadmiarze tlenku azotu w reakcję (2) wejdzie tylko równoważna dwutlenkowi azotu ilość cząsteczek tlenku azotu, natomiast pozostałe cząsteczki tlenku azotu nie połączą się z wodorotlenkiem sodowym i pozostaną w fazie gazowej.

W badaniach [4] stwierdzono, że absorpcji w roztworach alkalicznych ulega zdecydowanie najszybciej mieszanina tlenków azotu o stosunku objętościowym dwutlenku azotu do tlenku azotu większym lub równym jedności. Jako ciecz absorpcyjną stosowano roztwór wodorotlenku sodowego [5-9], niekiedy wo-



Rys. 1. Podstawowe procesy przemian związków azotu w atmosferze

Ograniczenie emisji tlenków azotu do powietrza atmosferycznego z technologii przemysłowych możliwe jest m.in. przez zastosowanie absorpcji alkalicznej. Możliwość zawrócenia produktów oczyszczania gazów do głównego procesu technologicznego, bądź też przeprowadzenia ich w związki użyteczne wydaje się postępowaniem najbardziej racjonalnym z ekonomicznego punktu widzenia [3]. Wykorzystanie procesu absorpcji alkalicznej w celach ochrony

Dr inż. J. Kuropka: Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej, Wybrzeże S. Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław.

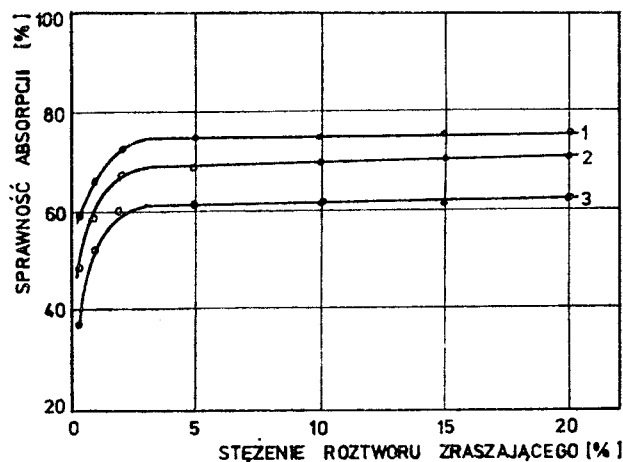
dotlenku amonowego [10, 11], wodorotlenku potasowego [5], najczęściej węglanu sodowego [12, 13] lub czasami węglanu amonowego [14, 15]. Brak jest jednak w literaturze niezbędnych danych do projektowania instalacji oczyszczających gazy tą metodą.

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań zmierzających do ustalenia istotnych parametrów procesu oczyszczania gazów w wybranych roztworach alkalicznych.

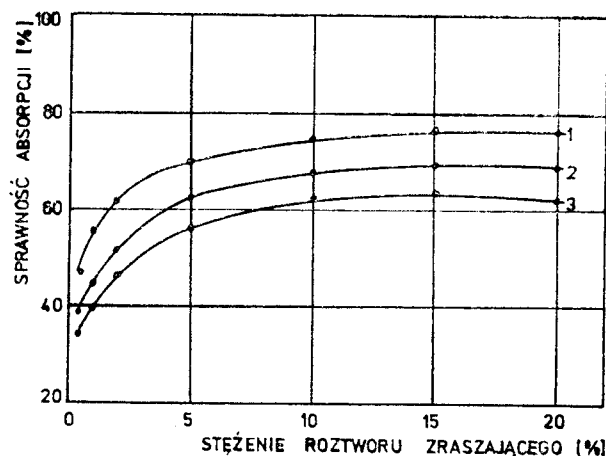
Wyniki badań

Badania nad oczyszczaniem gazów z tlenków azotu przeprowadzono w instalacji opisanej w pracy [2], w której podano również warunki doświadczeń. Do badań absorpcji alkalicznej tlenków azotu wytypowano następujące roztwory: NaOH, KOH, NH₄OH, Na₂CO₃, K₂CO₃, (NH₄)₂CO₃. W badaniach określono wpływ zmian wielkości podstawowych parametrów, takich jak: prędkość gazu, stężenie tlenków azotu w gazie oczyszczanym, rodzaj i wysokość wypełnienia, stężenie i rodzaj roztworu oraz gęstość zraszania, opory przepływu gazu, na proces absorpcji tlenków azotu.

Doświadczenia prowadzono w ten sposób, że kilkanaście, czasami i więcej pomiarów, tworzyło serię. W obrębie jednej serii pomiarowej wielkościami stałymi były: rodzaj i wysokość wypełnienia, stężenie tlenków azotu w gazie oczyszczanym (przy stosunku NO₂:NO = 1), stężenie roztworu zraszającego oraz gęstość zraszania, natomiast parametrem zmiennym była prędkość gazu. Wykresy sporządzano na podstawie wyników z trzech eksperymentów dla danej prędkości gazu.

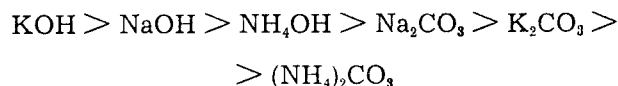


Rys. 2. Zależność sprawności absorpcji tlenków azotu od stężenia roztworu wodorotlenku sodowego dla gęstości zraszania równej 20 m³/m²h i prędkości gazu równej 0,1 m/s oraz różnych stężeń początkowych NO₂ w gazie: 1 - c₀ = 5,5 g/m³; 2 - c₀ = 3,5 g/m³; 3 - c₀ = 1,5 g/m³



Rys. 3. Zależność sprawności absorpcji tlenków azotu od stężenia roztworu węglanu sodowego dla gęstości zraszania równej 20 m³/m²h i prędkości gazu równej 0,1 m/s oraz różnych stężeń początkowych NO₂ w gazie: 1 - c₀ = 5,5 g/m³; 2 - c₀ = 3,5 g/m³; 3 - c₀ = 1,5 g/m³

Wyniki badań porównawczych absorpcji tlenków azotu w wybranych roztworach wodorotlenków i węglanów pozwalają uszeregować te roztwory według malejącej aktywności następująco:



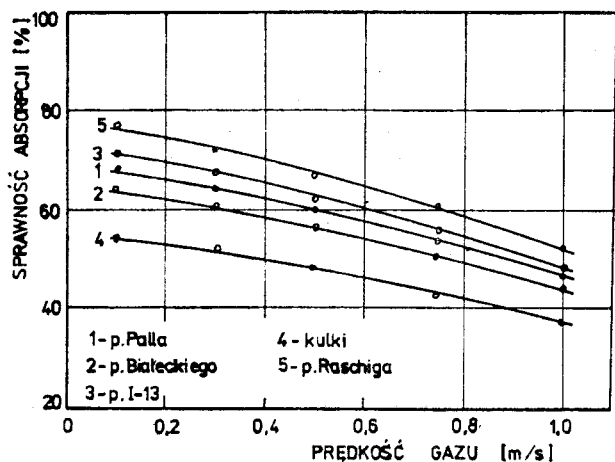
Wpływ stężenia roztworu absorpcyjnego na proces absorpcji tlenków azotu był różny dla zbadanych roztworów alkalicznych. I tak, dla roztworu wodorotlenku sodowego (rys. 2) obserwowano gwałtowne oddziaływanie stężenia roztworu na sprawność absorpcji do wartości 20% mas., a dla roztworu węglanu sodowego (rys. 3) do wartości 10% mas.

Zastosowanie większych stężeń roztworów absorpcyjnych w procesie oczyszczania gazów może być podyktowane jedynie względami właściwej utylizacji roztworów poabsorpcyjnych. Na podstawie analizy zależności sprawności absorpcji od prędkości gazu, gęstości zraszania, rodzaju i wysokości wypełnienia można stwierdzić, że charakter krzywych jest podobny dla wszystkich zastosowanych roztworów alkalicznych. Wpływ stężenia początkowego NO₂ w gazie jest widoczny do wartości 5,5 g/m³ (0,27% obj.), powyżej tej wartości zależność sprawności absorpcji od stężenia NO₂ w gazie oczyszczanym jest liniowa. Wzrost prędkości gazu, z zachowaniem pozostałych parametrów na stałym poziomie, powoduje zmniejszenie sprawności procesu. Wzrost sprawności oczyszczania gazu z tlenków azotu obserwowano natomiast wraz ze wzrostem gęstości zraszania, przy czym gęstość zraszania 20 m³/m²h zapewniała optymalne warunki zraszania. Zastosowanie w kolumnie różnych wysokości i rodzajów wypełnień (rys. 4) potwierdziło wcześniej obserwowaną zależność, że

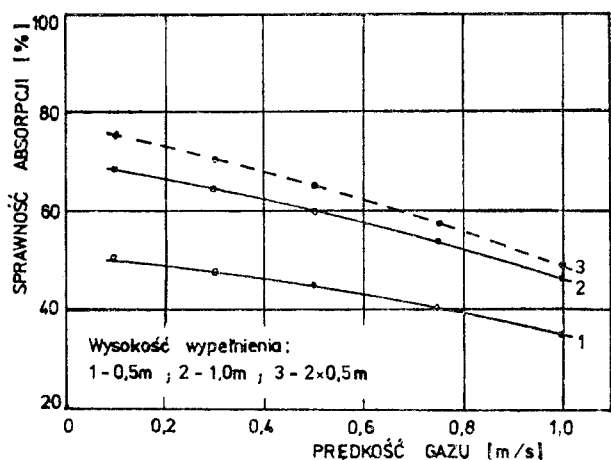
sprawność procesu absorpcji wzrasta wraz ze wzrostem czasu kontaktu gazu z roztworem absorpcyjnym.

Wprowadzenie zaś zraszania między warstwami wypełnienia (rys. 5) oraz wypełnienia o zwiększonej powierzchni właściwej poprawia o kilka procent sprawność procesu. Ograniczeniem w stosowaniu wypełnień o zwiększonej powierzchni właściwej są jedynie opory przepływu gazu (rys. 6), rzutuujące na ekonomiczność instalacji oczyszczającej gazy.

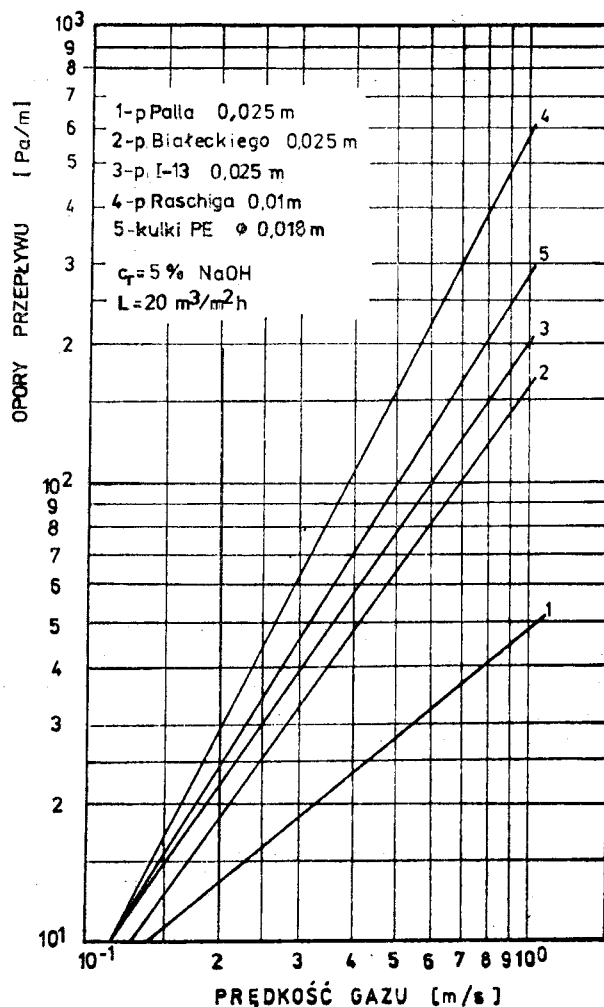
Korelacje uogólniające wyniki eksperymentów w postaci funkcji $\eta = 1 - \exp[-f(\text{zmiennie procesu})]$ obliczono dla tych roztworów absorpcyjnych, które mogą być zastosowane w technice oczyszczania gazów odlotowych z tlenków azotu. W przebadanym zakresie parametrów zmiennych dla absorpcji tlen-



Rys. 4. Wpływ rodzaju wypełnienia na sprawność procesu absorpcji tlenków azotu przy stałym stężeniu początkowym NO_2 w gazie $c_o = 3,5 \text{ g/m}^3$ dla 5% roztworu wodorotlenku sodowego i gęstości zraszania równej $20 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$



Rys. 5. Zależność sprawności absorpcji tlenków azotu od prędkości gazu dla różnej wysokości warstwy wypełnienia pierścieniami Palla, przy stałym stężeniu początkowym NO_2 w gazie $c_o = 3,5 \text{ g/m}^3$, stężeniu roztworu wodorotlenku sodowego równego 5% i gęstości zraszania równej $20 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$



Rys. 6. Zależność oporów przepływu od prędkości gazu dla różnych wypełnień

ków azotu w roztworach wodorotlenku sodowego uzyskano zależność:

$$\ln \frac{1}{1-\eta} = 0,164w_o^{-0,220}L^{0,260}c_o^{0,350}c_r^{0,145} \quad (4)$$

dla której współczynnik korelacji wielokrotnej $R = 0,95$, natomiast dla absorpcji tlenków azotu w roztworach węglanu sodowego zależność ta ma postać:

$$\ln \frac{1}{1-\eta} = 0,141w_o^{-0,218}L^{0,222}c_o^{0,352}c_r^{0,232} \quad (5)$$

dla której współczynnik korelacji wielokrotnej $R = 0,96$.

Z przedstawionych korelacji widać, że stężenie tlenków azotu w oczyszczanym gazie (c_o), stężenie roztworu absorpcyjnego (c_r) i gęstość zraszania (L) poprawiają istotnie sprawność absorpcji (η), natomiast wzrost prędkości gazu (w_o) ogranicza skuteczność oczyszczenia gazu z tlenków azotu.

Podsumowanie

Zaprezentowane wyniki badań absorpcji tlenków azotu w roztworach alkalicznych pozwalają określić wpływ zmian podstawowych parametrów procesu, takich jak: prędkość oczyszczanego gazu, stężenie tlenków azotu w gazie, stężenie i rodzaj roztworu oraz gęstość zraszania, a także opory przepływu gazu, na proces absorpcji tlenków azotu w roztworach alkalicznych. Zebrany materiał doświadczalny weryfikuje niektóre dane literaturowe i dostarcza niezbędnych informacji do projektowania instalacji do oczyszczania gazów z tlenków azotu.

LITERATURA

- Praca zbiorowa: Chemiczne zagrożenie środowiska w Polsce. Wyd. Politechniki Lubelskiej, Lublin 1988.
- J. KUROPKA: Oczyszczanie gazów odlotowych z tlenków azotu. Prace nauk. Inst. Inż. Ochr. Środ. PWr., nr 62, seria: Monografie nr 30, Wrocław 1988.
- J. KUROPKA: Oczyszczanie gazów odlotowych z zanieczyszczeń gazowych. Urządzenia i technologie, Wrocław 1991.
- V. J. ATROŠČENKO, S. J. KARGIN: *Technologija azotnoj kisloty*. Izd. Goschimizdat, Moskwa 1962.
- I. E. KUZNECOV, K. V. LUNJAKA: Kinetika absorpcii okislov azota vodnymi ščeločnymi rastvorami. *IVUZ Chim. i Chim. Technologija*, 1973, 16(7), 1069—1074.
- M. OZASA i in.: Removal of nitrogen oxide using an alkaline absorption method. *Natl. Tech. Rep.*, 1974, 20(5), 580—591.
- S. BISTROŃ: Nowy sposób prowadzenia procesów w pianie dynamicznej. *Chemik*, 1978, 3, 81—83.
- M. AOKI i in.: Simultaneous absorption of NO and NO₂ into alkaline solutions. *J. Chem. Eng. Jpn.*, 1982, 15(5), 362—367.
- G. CARTA: Role of HNO₂ in the absorption of nitrogen oxides in alkaline solutions. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 1984, 23, 260—264.
- W. JANICZEK, Z. BOGUSŁAWSKI: Sposób prowadzenia absorpcji rozcieńczonych tlenków azotu roztworami. *Pat. PRL nr 79052*, 1975.
- F. WOLSTEIN i in.: Verfahren zur Atrennung von NO_x—Gas. *Pat. RFN nr 3107117*, 1982.
- M. E. POZIN i in.: Pogloščenje okislov azota sodovymi rastvorami pri pennom režime. *IVUZ Chim. i Chim. Technologija*, 1959, 2, 803—809.
- S. N. GANZ, I. E. KUZNECOV: Ščeločnaja absorbcija okislov azota v poloj ravnoprotočnoj bašne s centrobežnym obejmnym raspylitelem. *Žurn. Prikl. Chim.*, 1963, 36(8), 1693—1697.
- V. ATROŠČENKO, B. GUŠČIN: Kinetika absorpcii okislov azota rastvorami karbonata ammonija. *Žurn. Prikl. Chim.*, 1966, 39(12), 2627—2635.
- V. G. GOVOROV: Ščeločnaja absorbcija okislov azota v novom absorbere, orošaemon forsunkoj. *Prom. Sanit. Očistka Gazov*, 1974, 5, 20—21.

ALKALINE ABSORPTION OF NITROGEN OXIDES

The effect of some major parameters (gas velocity, nitrogen oxides concentration in the clean gas stream, concentration and type of the liquid, spraying density, type, depth and

roughness of the packing) on the absorption of nitrogen oxides in alkaline solutions was investigated. For select solutions, some correlations generalizing the results of investigations in the form of the function $\eta = 1 - \exp[-f(\text{process variables})]$ were derived.