Ireneusz Marciniak, Maciej Gierej, Andrzej Urbanek

Usuwanie tlenków azotu z gazów odlotowych metodą KNT

W gazach odlotowych z instalacji energetycznych oraz z wytwórni kwasu azotowego znajdują się duże ilości związków azotu, tj. tlenku (NO) i dwutlenku azotu (NO_2), przy czym w gazach tych stężenie tlenku azotu jest kilkakrotnie większe od stężenia dwutlenku azotu. Wobec tego, że NO jest mało reaktywny i trudno rozpuszczalny w cieczach, gazy emitowane z tych instalacji są szczególnie mało podatne na odazotowanie metodami absorpcyjnymi.

Znane dotąd metody usuwania NO i NO_2 z gazów odlotowych polegają na katalitycznej redukcji tlenków azotu do azotu, lub też na wytworzeniu azotanów, azotynów czy kwasu azotowego metodami mokrymi. Mała skuteczność znanych metod odazotowania gazów, a także duże z reguły koszty ich odazotowania, skłaniają do poszukiwania nowych, tańszych i bardziej skutecznych procesów usuwania tlenków azotu z gazów odlotowych.

Nowy – mokry – absorpcyjny proces usuwania tlenków azotu ze spalin oraz gazów odlotowych z wytwórni kwasu azotowego, o nazwie „Kropla Nasycona Tlenem" (KNT), został opracowany w Politechnice Warszawskiej w latach 1987–1992 i stanowi racjonalną alternatywę dla procesów dotąd stosowanych.

W niniejszej pracy podano podstawy teoretyczne oraz zasadę tego procesu.

Chemizm absorpcji tlenków azotu

Koncepcja metody KNT była wynikiem szczegółowej analizy niskich efektów uzyskiwanych przy stosowaniu znanych mokrych metod odazotowania spalin, spowodowanych trudnościami w wychwyceniu NO, stanowiącego z reguły ponad 90% NO_x zawartych w gazach odlotowych. Ponadto dodatkowe ilości NO powstają również w wyniku łatwo przebiegającej reakcji NO_2 z wodą:

$$3NO_2 + H_2O \Rightarrow 2HNO_3(aq) + NO + 134{,}7\ kJ \qquad (1)$$

Na każde trzy cząsteczki absorbowanego dwutlenku azotu powstaje jedna cząsteczka tlenku azotu, co oznacza, że nawet w wyniku skierowania do absorpcji samego tylko NO_2, uzyska się w efekcie gazy zawierające trudny do wychwycenia NO. Stąd też efektywne wychwycenie NO w praktyce decyduje o efekcie odazotowania gazów odlotowych.

Dr inż. I. Marciniak, dr inż. M. Gierej, prof. dr hab. A. Urbanek: Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej, ul. L. Waryńskiego 1, 00–645 Warszawa

Wychwytywanie NO metodami absorpcyjnymi (mokrymi) polega na utlenieniu NO, a następnie zaabsorbowaniu NO_2, będącego produktem reakcji utleniania. Sama reakcja utleniania NO tlenem wg równania (2) jest sumą dwóch reakcji następczych (3) i (4):

$$2NO + O_2 \Leftrightarrow 2NO_2 + 113{,}4\ kJ \qquad (2)$$

$$2NO \Leftrightarrow N_2O_2 \qquad (3)$$

$$2N_2O_2 + O_2 \Leftrightarrow N_2O_4 \Leftrightarrow 2NO_2 \qquad (4)$$

Szybkość reakcji (4) jest tym większa im większe są stężenia N_2O_2 i O_2 w gazach. Z kolei równowaga reakcji (3) jest przesunięta tym bardziej ku N_2O_2, im niższa jest ich temperatura. Zatem efektywny przebieg utleniania NO następuje w gazach bogatych w tlen i w niskiej temperaturze.

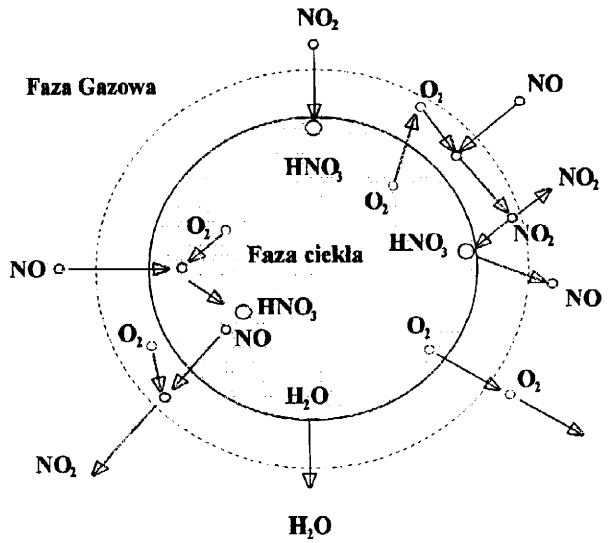
Koncepcja procesu KNT

Uwzględniając warunki efektywnego utleniania NO tlenem wg reakcji (2), podjęto próby intensyfikacji tego procesu poprzez dodawanie tlenu do fazy gazowej, bowiem tak w spalinach, jak i w gazach odlotowych z instalacji wytwarzających kwas azotowy, stężenia tlenu są na poziomie zaledwie kilku procent objętościowych. Jednakże, w przypadku strumieni gazu od kilku tysięcy normalnych metrów sześciennych na godzinę, do uzyskania istotnego wzrostu stężenia tlenu wymagane jest zużycie znaczących ilości tlenu, przy czym tylko ułamek procenta tlenu wprowadzonego do strumienia gazu wchodzi w reakcję z NO, co sprawia, że koszty tak prowadzonego procesu odazotowania spalin są znaczne.

W przeciwieństwie do powyższego sposobu, zasada procesu KNT polega na wytworzeniu w strumieniu gazu strefy bogatej w tlen, powstającej wokół kropli i we wnętrzu kropli roztworu, uprzednio nasyconego tlenem pod ciśnieniem. W tej mikrosferze wokół kropli następuje szybkie utlenienie NO do NO_2, który następnie jest absorbowany w kropli bogatej w tlen [1].

Schemat procesów zachodzących wokół i wewnątrz kropli cieczy nasyconej tlenem przedstawiono na rysunku 1. Strzałkami zaznaczono umowne kierunki przemieszczania się dyfundujących cząsteczek reagentów przy założeniu, że tlen rozpuszczony w kropli jest transportowany dyfuzyjnie do obszarów o niższym stężeniu zarówno w cieczy jak i w fazie gazowej.

Tlenek azotu, który nie przereaguje z tlenem w mikrosferze gazowej, znajduje dobre warunki do utlenienia wewnątrz kropli, gdzie stężenie rozpuszczonego tlenu jest kilkakrotnie



Rys. 1. Schemat transportu masy z reakcją chemiczną wokół i wewnątrz kulistego elementu cieczy nasyconej tlenem

większe niż w sytuacji standardowej, odpowiadającej od 2 do 5% obj. tlenu w fazie gazowej. Powyższe efekty osiąga się w wyniku:

– nasycenia roztworu tlenem pod podwyższonym ciśnieniem, w którym następnie prowadzona jest absorpcja,

– kontaktowania się roztworu absorpcyjnego nasyconego tlenem z gazami odlotowymi zawierającymi NO i NO_2 pod ciśnieniem niższym od ciśnienia nasycenia roztworu tlenem,

– wytworzenia odpowiednio dużej powierzchni międzyfazowej ciecz–gaz (krople), w pobliżu której – po stronie obydwu faz – stężenie tlenu jest wielokrotnie większe niż w warunkach braku nasycenia roztworu absorpcyjnego tlenem.

W rezultacie uzyskuje się:

– zwiększenie szybkości utleniania NO w fazie gazowej wg reakcji (2), dyfundującego z głębi fazy gazowej do bogatej w tlen mikrostrefy otaczającej krople roztworu absorpcyjnego,

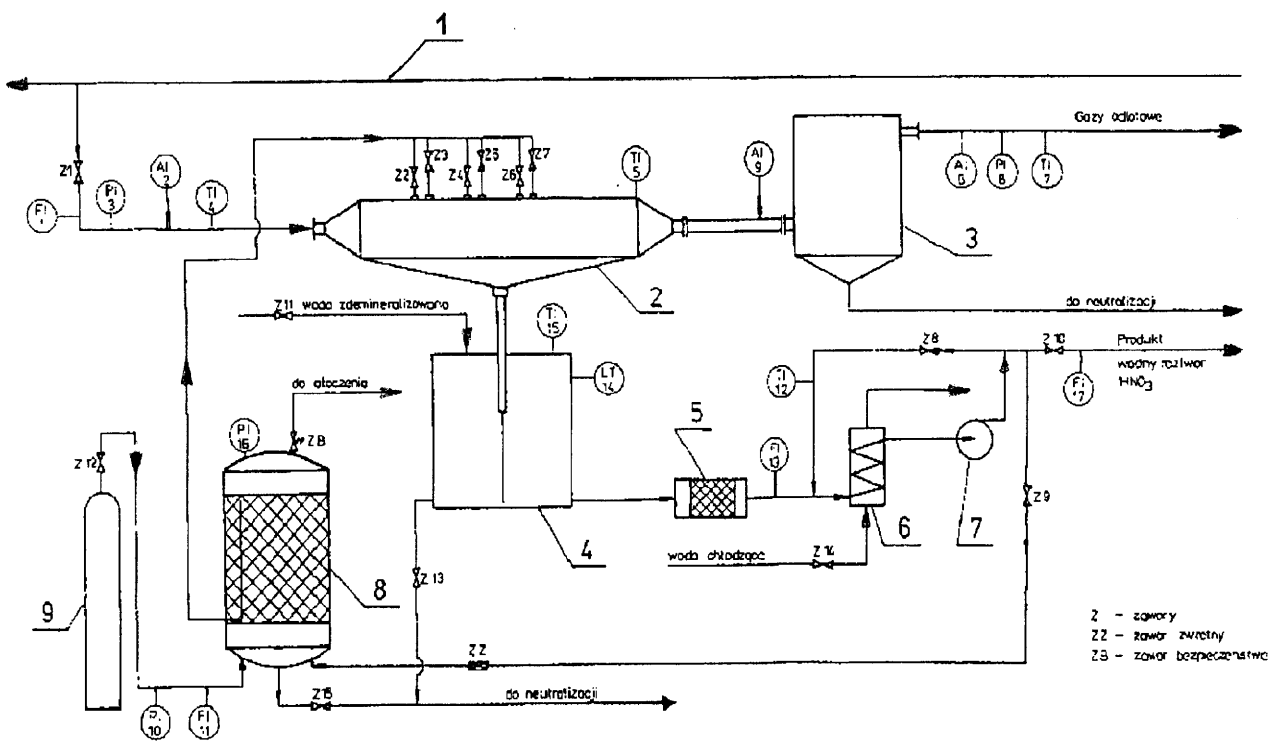
– ograniczenie wtórnej desorpcji NO, powstającego w cieczy absorpcyjnej wg reakcji (1), poprzez zagwarantowanie korzystnych warunków do roztworowego utleniania NO do NO_2 wg reakcji (2),

– utlenienie zdesorbowanego NO w warstewce gazowej o podwyższonym stężeniu tlenu wytworzonej wokół kropli nasyconej tlenem.

Stanowisko badawcze

W celu potwierdzenia założonych efektów stosowania metody KNT do absorpcji tlenków azotu z gazów odlotowych, wybudowano instalację doświadczalną na boczniku instalacji przemysłowej do produkcji kwasu azotowego. Schemat instalacji doświadczalnej przedstawiono na rysunku 2.

Gazy z instalacji kwasu azotowego, zawierające od 0,15 do 0,45% NO, były pobierane z gazociągu (1) poprzez klapę regulacyjną (Z1) i wprowadzane do poziomego absorbera kanałowego (2). W absorberze gazy były zraszane poprzez system dysz rozpylających roztwór absorpcyjny. Strumień cieczy zasilającej dysze był regulowany zaworami (Z2)–(Z7). Gazy po absorpcji były kierowane do odkraplacza bezwładnościowego (3), a następnie usuwane do atmosfery. Roztwór absorpcyjny tłoczony przez pompę (7) cyrkulował przez absorber (2), zbiornik cyrkulacyjny (4), filtr (5) do wychwytywania zanieczyszczeń stałych, chłodnicę wodną (6) i saturator (8). W saturatorze z wypełnieniem prowadzono nasycanie roztworu absorpcyjnego tlenem pobieranym z butli (9). Ciśnienie w saturatorze zmieniano w granicach 0,25÷1,0 MPa.



Rys. 2. Schemat instalacji doświadczalnej do badań nad obniżeniem emisji tlenków azotu metodą KNT (1 – gazociąg, 2 – absorber natryskowy, 3 – odkraplacz, 4 – zbiornik cyrkulacyjny, 5 – filtr, 6 – wymiennik ciepła, 7 – pompa membranowa, 8 – saturator, 9 – butla z tlenem)

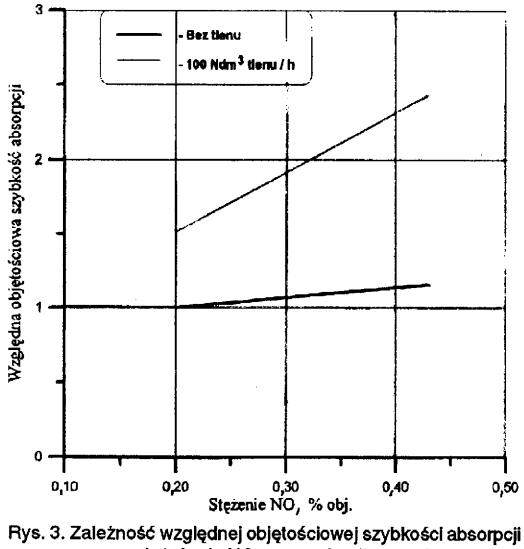
System zaworów (Z8)–(Z15) umożliwiał łatwe prowadzenie pracy instalacji, która była zasilana poprzez zawór (11) wodą zdemineralizowaną. Z obiegu cyrkulacyjnego odprowadzano produkt odazotowania gazów, tj. kwas azotowy zawierający do 0,2% HNO_3.

Badania sprawności absorpcji NO i NO_2 metodą KNT w instalacji doświadczalnej przeprowadzono w następującym zakresie parametrów procesowych:

- natężenie przepływu gazu przez absorber: 42÷120 m^3/h,
- natężenie zraszania absorbera: 2÷5 kg roztworu/kg gazu,
- stężenie kwasu azotowego w obiegu: 0÷0,2% wag.,
- temperatura roztworu absorpcyjnego: 19÷35 °C,
- ciśnienie w saturatorze: 0,25÷1,0 MPa.

Wyniki badań

Wstępne badania laboratoryjne potwierdziły wyższą sprawność procesu utleniania i absorpcji tlenku azotu prowadzonego metodą KNT, w porównaniu do procesu, w którym roztwór wprowadza się do standardowej wypełnionej kolumny absorpcyjnej (sprawności odniesiono do jednostki powierzchni wymiany masy) [2]. Wpływ stężenia tlenku azotu oraz dodanego do roztworu obiegowego tlenu na szybkość absorpcji pokazano na rysunku 3.

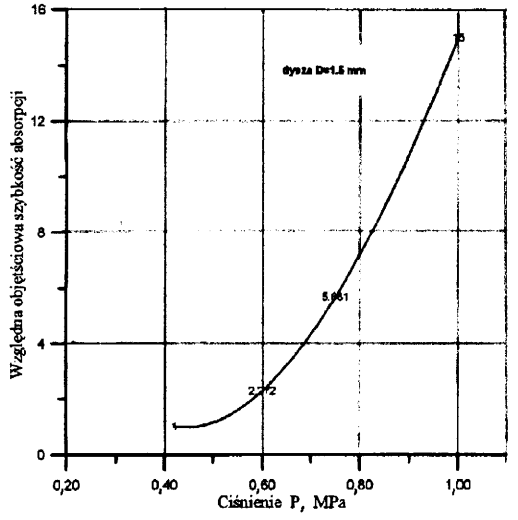


Rys. 3. Zależność względnej objętościowej szybkości absorpcji NO od stężenia NO w gazach odlotowych

Pomiary wykonano przy stałym ciśnieniu rozpylania i saturacji dla dwóch przypadków, tj. bez dodawania tlenu do saturatora i przy strumieniu tlenu wynoszącym od 97 do 120 dm^3/h. Szybkość procesu absorpcji, odniesioną do objętości strefy reakcji (tzw. objętościowa szybkość absorpcji), wyznaczono w oparciu o bilans przyrostu stężenia kwasu azotowego w obiegu oraz wyznaczoną wcześniej objętość strefy reakcji.

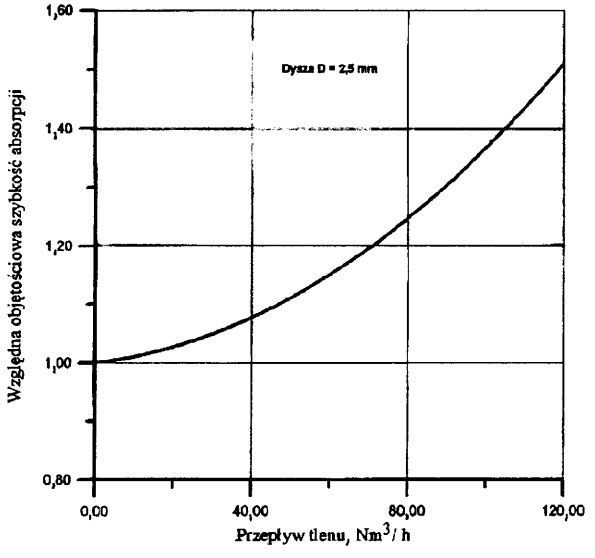
Wyniki badań zaprezentowano w postaci zależności względnej objętościowej szybkości absorpcji od stężenia tlenku azotu, ciśnienia nasycania i ilości tlenu podawanego do saturatora. Na wstępie porównano wyniki sprawności absorpcji uzyskanej w instalacji doświadczalnej dla czystego roztworu i roztworu uprzednio nasyconego tlenem, przy przepływie roztworu 460 dm^3/h i ciśnieniu 0,4 MPa. Względną objętościową szybkość absorpcji uzyskano odnosząc wartości objętościowych szybkości absorpcji do wartości objętościowej szybkości, jaką zmierzono dla roztworu nie nasyconego tlenem przy stężeniu NO 0,2% obj. Z zaprezentowanych wyników (rys.3) widać, że wzrost stężenia tlenków azotu w fazie gazowej wywoływał wzrost objętościowej szybkości absorpcji. Widoczny był również korzystny wpływ nasycenia roztworu absorpcyjnego tlenem, przejawiający się większym przyrostem zmian szybkości absorpcji dla przypadku dozowania tlenu.

Na rysunku 4 pokazano zależność względnej objętościowej szybkości absorpcji NO od ciśnienia panującego w saturatorze. Objętościową szybkość absorpcji odniesiono do szybkości przy ciśnieniu saturacji 0,4 MPa, dla dyszy o średnicy 1,5 mm. Szybkość ta rosła bardzo szybko wraz ze wzrostem ciśnienia w saturatorze i dla ciśnienia 1 MPa była 15-krotnie wyższa niż przy ciśnieniu 0,4 MPa.



Rys. 4. Zależność względnej objętościowej szybkości absorpcji NO_x od ciśnienia saturacji (temp. 25 °C, stężenie NO 0,25% obj., przepływ gazu 100 m^3/h)

Na rysunku 5 przedstawiono zależność względnej szybkości absorpcji od natężenia przepływu tlenu podawanego do saturatora. Wyniki przedstawiono dla dyszy o średnicy otworu 2,5 mm, przepływu gazów procesowych przez absorber 100 m^3/h i ciśnienia rozpylania 0,38 MPa. Wartość względną



Rys. 5. Zależność względnej szybkości absorpcji NO od natężenia przepływu tlenu podawanego do saturatora

objętościowej szybkości absorpcji uzyskano przez odniesienie zmierzonych szybkości do szybkości uzyskanej bez dodatku tlenu. Zanotowano istotny wzrost szybkości absorpcji wraz ze wzrostem ilości tlenu podawanego do saturatora, przy czym dla ciśnień wyższych niż 0,38 MPa wzrost ten był ograniczony. Dla ciśnienia większego niż 0,6 MPa, przy ilościach tlenu podawanych do saturatora większych niż 100 dm^3/h, nie obserwowano znaczących zmian szybkości absorpcji tlenku azotu wraz ze wzrostem ilości tlenu wprowadzonego do saturatora.

Przedstawione wyniki badań wstępnych, przeprowadzonych na boczniku instalacji przemysłowej, pozwoliły na ostateczne opracowanie technologii absorpcji tlenków azotu metodą KNT.

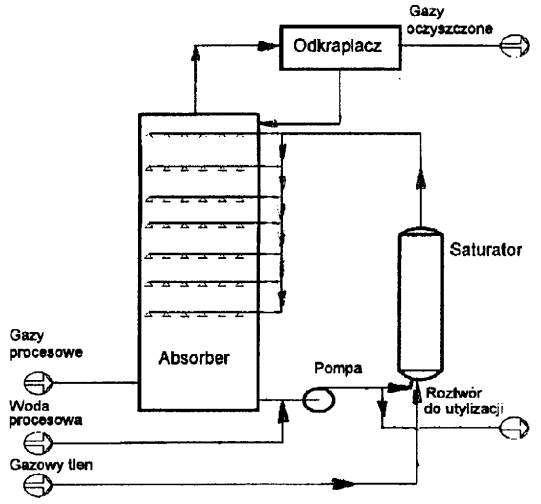
Instalacja przemysłowa

Instalację przemysłową do usuwania tlenku azotu z gazów odlotowych metodą KNT zbudowano w 1993 roku przy instalacji do produkcji stężonego kwasu azotowego (rys.6).

Roztwór obiegowy nasycano tlenem pod ciśnieniem 1 MPa. Dysze zasilano obiegowym, 4-procentowym roztworem kwasu azotowego. Roztwór obiegowy uzupełniano wodą kotłową po uprzednim nasyceniu jej tlenem w odrębnym saturatorze. Instalację wybudowano w ciągu jednego roku, łącznie z etapem projektowania. W kwietniu 1993 odbył się rozruch, w trakcie którego, przy nominalnym obciążeniu instalacji, uzyskano 96-procentową sprawność absorpcji tlenków azotu, przy ich średnim stężeniu (jako NO_2) w gazach wylotowych wynoszącym 192 ppm. W 1994 roku uzyskiwano także stężenia tlenków azotu w gazach wylotowych na poziomie poniżej 100 ppm. Zużycie tlenu kształtowało się na poziomie 1,0÷1,5 $kgO_2/kgNO$.

Wnioski

♦ Metodę KNT, opartą na rozpyleniu roztworu uprzednio nasyconego tlenem w gazach zawierających tlenki azotu, można stosować do skutecznego usuwania tlenków azotu z gazów odlotowych.



Rys. 6. Schemat instalacji przemysłowej do usuwania tlenków azotu metodą KNT

♦ Zastosowana w przemyśle metoda KNT pozwoliła na zmniejszenie emisji szkodliwych tlenków azotu o około 90%.

♦ Pełny cykl rozwoju technologii KNT doprowadził do potwierdzenia przewidywań teoretycznych, zarówno w skali laboratoryjnej jak i przemysłowej. Technologia ta stanowi uzasadnioną ekonomicznie alternatywę dla innych obecnie stosowanych metod odazotowania gazów odlotowych z instalacji przemysłu chemicznego i energetycznego.

LITERATURA

1. I. MARCINIAK, M. GIEREJ, A. URBANEK, K. GRZESZCZUK, S. PIWOWARSKI, R. ŚWITALSKI: Sposób usuwania tlenków azotu z fazy gazowej. Patent RP nr 165967.
2. A. URBANEK I. MARCINIAK, M. GIEREJ: Prace Wydziału Inżynierii Chemicznej i Procesowej Politechniki Warszawskiej (nie publikowane).

NO_x Removal from Flue Gases by the KNT Method

Flue gases from power generation or nitric acid production contain large amounts of NO_x, mostly NO and NO_2. It should be noted that the concentration of NO in the said gases is several times as high as the concentration of NO_2. Taking into account the low reactivity and poor solubility of NO in liquid, it becomes obvious that the flue gases in question are very difficult to treat. As shown by experiments, the rate of NO oxidation in liquids in the presence of dissolved oxygen is low. It seemed therefore advisable to test the potentiality for the conversion of NO to NO_2 in gaseous phase of a locally increased oxygen concentration. The KNT method (which is the Polish name of the oxygen-saturated-droplet process) has been based on the following principle: The NO_x absorbing liquid is saturated with oxygen at increased pressure and, thereafter, atomized into droplets inside an absorber which works at a lower pressure than that of oxygen saturation. This creates favourable conditions for the desorption of oxygen from the entire droplet volume and for the formation of an oxygen-rich microsfere around each droplet. Unlike other denox methods, the KNT process provides an oxygen-rich microsphere only over the surface of an atomized absorbing liquid, thus reducing the oxygen demand. The present paper shows the results of laboratory investigations, as well as the data obtained from a full-scale plant for NO_x removal from flue gases by the KNT process. The investigated object was a plant producing concentrated nitric acid.