

Mieczysław Adam Gostomczyk, Agnieszka Rzepecka-Skrzat

Przegląd metod łącznego usuwania dwutlenku siarki i tlenków azotu z gazów odlotowych

Do podstawowych zanieczyszczeń gazowych powietrza atmosferycznego należą dwutlenek siarki (SO_2) i tlenki azotu (NO_x). Emitowana do atmosfery ilość dwutlenku siarki, pochodzącego ze źródeł naturalnych, jest porównywalna do ilości SO_2 pochodzącego ze źródeł antropogenicznych (ok. $1 \cdot 10^8$ t/a), natomiast emisja tlenków azotu ze źródeł antropogenicznych (ok. $6,5 \cdot 10^7$ t/a) jest prawie 21-krotnie mniejsza niż emisja NO_x ze źródeł naturalnych (ok. $1,4 \cdot 10^9$ t/a) [1]. Podstawowymi źródłami antropogenicznymi SO_2 i NO_x są energetyka i ciepłownictwo, przemysł (m.in. hutniczy, maszynowy, chemiczny) oraz transport. Dominujący wpływ na powstawanie SO_2 i NO_x ma proces spalania paliw. W procesie tym, obok SO_2 , powstaje również SO_3 w ilości nie większej niż 10% w stosunku do SO_2 [2]. Symbolem NO_x oznacza się mieszaninę sześciu różnych tlenków azotu, w której podstawowymi składnikami są NO_2 i NO .

Stwierdzono istnienie ścisłego związku pomiędzy poziomem zanieczyszczenia atmosfery a stanem zdrowia społeczeństw krajów uprzemysłowionych [1]. Dwutlenek siarki już przy stężeniu $2,8 \pm 5,7$ mg/m^3 jest szkodliwy dla wszystkich organizmów żywych. Powoduje on uszkodzenie roślin, zaburzając ich mechanizm chlorofilowy. U ludzi wzrost stężenia SO_2 w powietrzu objawia się podrażnieniem gardła, płuc i oczu, a przy stężeniach 1.140 ± 1.430 mg/m^3 stwarza warunki niebezpieczne dla życia [2]. Toksyczność tlenków azotu jest różna, przy czym NO_2 jest czterokrotnie bardziej toksyczny niż NO , zaś potencjalna szkodliwość NO polega na jego podatności na utlenianie do NO_2 . NO_2 nawet w minimalnych stężeniach działa drażniąco na układ oddechowy, a przy stężeniach $0,4 \pm 1,3$ mg/m^3 stanowi groźbę śmiertelnego zatrucia. Tlenki azotu powodują obumieranie roślin i stwarzają zagrożenie dla powłoki ozonowej. SO_2 i NO_x przyczyniają się do powstawania tzw. kwaśnych deszczów, które poprzez swe korozyjne i destrukcyjne działanie powodują znaczne straty ekonomiczne, jak również są składnikami smogu odpowiednio kwaśnego lub fotochemicznego. Konieczność ograniczenia emisji SO_2 i NO_x , jak również to, że są one częstokroć emitowane równocześnie z jednego źródła, stanowi podstawę do opracowania metod umożliwiających równoczesne ich usuwanie z gazów odlotowych.

Podstawowa klasyfikacja metod łącznego usuwania SO_2 i NO_x z gazów odlotowych

Metody łącznego usuwania SO_2 i NO_x z gazów odlotowych dzielą się na suche i mokre.

Do metod suchych zalicza się następujące:

- selektywna katalityczna redukcja NO_x za pomocą NH_3 i adsorpcja SO_2 na węglu aktywnym,
- selektywna katalityczna redukcja NO_x za pomocą NH_3 i reakcja SO_2 z CuO ,
- adsorpcja SO_2 i NO_x na sorbentach stałych lub ciekłych, suszonych podczas sorpcji,
- jonizacja strumienia spalin zanieczyszczonego SO_2 i NO_x w obecności NH_3 ,
- jednoczesne ograniczanie emisji SO_2 , NO_x i pyłu na preparowanych filtrach tkaninowych.

Procesy suche charakteryzują się średnią skutecznością i brakiem odpadów ciekłych. Wykorzystuje się w nich znane już metody technologiczne, co znacznie zmniejsza koszty inwestycyjne. Ich wadą jest konieczność dokładnego odpylenia gazów odlotowych przed procesem, wysoka temperatura procesów, znaczne zużycie reduktorów, znaczne koszty związane z wykorzystaniem katalizatorów, możliwość wtórnej emisji NH_3 do atmosfery razem z siarczynami.

Do metod mokre zalicza się następujące:

- absorpcja SO_2 i NO_x , redukcja w fazie ciekłej NO_x do N_2 za pomocą SO_3^{2-} ,
- absorpcja SO_2 i NO_x i utlenianie do SO_4^{2-} i NO_3^- ,
- utlenianie NO do NO_2 w fazie gazowej i absorpcja SO_2 i NO_2 w cieczy z redukcją NO_2 do N_2 ,
- utlenianie NO do NO_2 w fazie gazowej i absorpcja NO_2 do NO_3^- .

Do zalet metod mokrych należą wysoka skuteczność usuwania SO_2 i NO_x , wynosząca około 90%, oraz brak konieczności odpylania gazów odlotowych przed procesem, natomiast do wad należy zaliczyć wysoki koszt ogólny, obecność azotanów i innych produktów ubocznych w ściekach, konieczność podgrzewania oczyszczonych gazów oraz ograniczone zastosowanie przy dużym stosunku SO_2 do NO_x [3].

Metody suche i mieszane

Metoda Niro-Atomizer

Do metod suchych należy metoda suszenia rozpyłowego firmy Niro-Atomizer prowadzona w suszarce rozpyłowej, przez którą przepływają gazy spalinowe i rozpylany jest roztwór lub zawiesina czynnika alkalizującego ($\text{Ca}(\text{OH})_2$, NaOH). Temperatura procesu wynosi 90 ± 110 °C. Uzyskany produkt usuwany jest w elektrofiltrze lub filtrze workowym. Proces ten charakteryzuje się skutecznością usuwania SO_2 powyżej 95%, zaś NO_x około 55% [4], przy czym uzyskiwanie tak wysokiego stopnia ograniczenia emisji NO_x jest dyskusyjne.

Tabela 1. Parametry procesu usuwania SO₂ i NO_x metodą z hydratyzowanym azotniakiem [7]

Gaz doświadczalny	Gazy odlotowe			Gazy oczyszczone			
	Stężenie SO ₂ mg/Nm ³	Stężenie NO _x mg/Nm ³	Ilość azotniaku kg/h	Stężenie SO ₂ mg/Nm ³	η _{SO2} %	Stężenie NO _x mg/Nm ³	η _{NOx} %
Nr 1*	–	736	75	–	–	175	76
Nr 2**	2.450	475	60	1.950	20	70	85
Nr 3***	–	265	200	–	–	90	66

* – gaz ze spalania odpadów będących mieszaniną rozpuszczalnika organicznego i oleju ciężkiego (15 tys. Nm³/h, 9% O₂)

** – gaz ze spalania resztek organicznych z produkcji papieru (17 tys. Nm³/h, 6,5% O₂)

*** – gaz ze spalania węgla brunatnego (12 t/h, 89,6 tys. Nm³/h)

Metoda radiacyjna

Metoda radiacyjna jest również metodą suchą, polegającą na jonizacji gazu strumieniem elektronów. Niezbędna ilość energii do przebiegu procesu wynosi 1+2 Mrad (10+20 kW/kg). W wyniku penetracji strumienia elektronów przez odpylone i ochłodzone do temperatury 80+100 °C spaliny i dodanie stechiometrycznej ilości NH₃ powstają wolne rodniki, tj. OH•, O•, HO₂•, N•, następuje utlenienie NO_x i powstanie HNO₃, utlenienie SO₂ i powstanie H₂SO₄ oraz zachodzą reakcje HNO₃ i H₂SO₄ z NH₃ prowadzące do powstania produktów końcowych, tj. NH₄NO₃ i (NH₄)₂SO₄. Produkt końcowy w postaci suchego proszku o wielkości cząstek 3+30 μm wydzielany jest w elektrofiltrze lub w filtrze tkaninowym. Proces ten charakteryzuje się skutecznością usuwania SO₂ i NO_x wynoszącą ≥80%. Główny wpływ na wielkość kosztów oczyszczania gazów odlotowych tą metodą ma koszt i eksploatacja akceleratora [3,4]. Stwierdzono, że usuwanie NO_x w wysokim stopniu zależy od zawartości SO₂ w oczyszczanych gazach i od wielkości strumienia elektronów. Istotnymi wadami metody radiacyjnej są brak odpylaczy do usuwania z dużych objętości strumieni gazów cząstek aerozolowych o średnicy aerodynamicznej 0,7+7,1 μm, duże zużycie energii, stosowanie amoniaku oraz problem ze składowaniem i zagospodarowaniem produktów procesu [3]. Metodę radiacyjną zastosowano w badaniach [5], w których do strumienia spalin 1,4·10⁴ m³/h o zawartości 1.000 ppm SO₂ i 990 ppm NO_x dodano amoniak. Strumień spalin został napromieniowany dawką 0,4 Mrad (4 kW/kg). Produkt końcowy procesu separowano w cyklonie. Gazy odlotowe za cyklonem zawierały 200 ppm SO₂ i 400 ppm NO_x, co odpowiadało skuteczności separacji wynoszącej odpowiednio 80% i 60%.

W kraju badania tego procesu prowadzono w Kawęczynie, a ostatnio w Elektrociepłowni „Pomorzany”. Koncepcję łącznego usuwania SO₂ i NO_x metodą radiacyjną przedstawiono również w pracach [6,11]. Gazy odlotowe w ilości 1.000 Nm³/h były napromieniowywane dawką elektronów 2 Mrad (20 kW/kg). W procesie tym stwierdzono separację SO₂ w wysokości 98% oraz NO_x w wysokości 90%.

Metoda z hydratyzowanym azotniakiem

W celu zmniejszenia emisji SO₂ i NO_x zawartych w gazach spalinowych autorzy patentu [7] zastosowali proces, w którym do obszaru spalania w komorze paleniskowej wdmuchiwany jest hydratyzowany azotniak okryty płaszczem wodnym i niesiony przy pomocy medium nośnego (powietrze, woda, para wodna). Ma on postać zawiesiny kroplowo-proszkowej i cechuje go duża reaktywność. Optymalną ilość azotniaku w gazach odlotowych określono na poziomie 0,5+10 g/Nm³ (zwykle 1+5 g/Nm³), o wielkości cząstek poniżej 250 μm

(zwykle 10+160 μm). W procesie tym redukcję zawartych w gazach odlotowych SO₂ i NO_x uzyskuje się już w temperaturze około 300 °C. Proces można stosować również w temperaturze komory spalania wynoszącej około 1.130 °C. Autorzy patentu [7] przeprowadzili badania dla gazów odlotowych pochodzących z różnych procesów spalania. Parametry procesu, zawartość SO₂ i NO_x w oczyszczanych gazach oraz w gazach odlotowych po procesie przedstawiono w tabeli 1. Niestety nie sprecyzowano udziału poszczególnych tlenków azotu (NO₂, NO) w NO_x, zaś skuteczność usuwania SO₂ została określona tylko w przypadku badań przeprowadzonych z użyciem gazu doświadczalnego nr 2.

Metody adsorpcyjne

Łączna separacja SO₂ i NO_x może być też prowadzona w złożu fluidalnym składającym się z granul tlenku glinu aktywowanych sorbentem miedziowym, z wykorzystaniem NH₃ jako reduktora NO_x. Jako czynnik do regeneracji zużytego sorbentu wykorzystywany jest metan [3].

Możliwe jest również usuwanie SO₂ i NO_x z wykorzystaniem filtru z workami wykonanymi z włókien ceramicznych, na powierzchnię których naniesiono katalizator zeolitowy. Proces ten prowadzony jest w temperaturze 370+480 °C. Do oczyszczanych gazów przed filtrem podawany jest sorbent wapniowy lub sodowy i amoniak. Przy stosunku Ca/S=2 uzyskiwana jest skuteczność usuwania SO₂ w wysokości 70+85%, zaś przy stosunku NH₃/NO_x=0,9 skuteczność usuwania NO_x wynosi 80%.

Proces DeNO_x/DeSO_x polega na sorpcji w złożu fluidalnym na cząstkach Ca(OH)₂ lub chemisorpcji na sorbencie – katalizatorze Cu–Al₂O₃. NO_x usuwany jest metodą selektywnej redukcji katalitycznej amoniakiem [3].

Tabela 2. Parametry procesu i skład gazu pochodzącego ze stopnia zgazowania węgla [8]

Rodzaj zanieczyszczenia	Gazy z procesu „zgazowanie I” % obj.	Gazy z procesu „zgazowanie II” % obj.
CO	41,4	59,6
H ₂	28,1	29,0
CO ₂	12,4	2,3
H ₂ O	17,3	2,94
H ₂ S	0,25	1,23
N ₂	0,41	4,8
CH ₄	0,06	0,01
HCl	0,05	0,056
HF	0,003	0,004
NH ₃	0,024	0,015
COS	0,008	0,04

* – temperatura 800 °C, ciśnienie 25·10⁵ Pa, zawartość pyłu 310 mg/Nm³

** – temperatura 350 °C, ciśnienie 26·10⁵ Pa, zawartość pyłu 280 mg/Nm³

Do metod suchych należy również metoda firmy Bergbau-Forschung, w której wykorzystywane są właściwości katalityczne i adsorpcyjne węgla aktywnego. Proces przebiega w dwustopniowym złożu ruchomym, gdzie na pierwszym stopniu zachodzi adsorpcja SO_2 i przemiana w H_2SO_4 , zaś na drugim stopniu redukcja NO_x do N_2 w obecności amoniaku i wiązanie pozostałej ilości SO_2 . Metoda ta charakteryzuje się skutecznością usuwania SO_2 równą 90% oraz NO_x równą 70%. Węgiel aktywny poddawany jest procesowi regeneracji, a gazy po regeneracji, zawierające około 30% SO_2 , przetwarzają się na H_2SO_4 , ciekły SO_2 lub siarkę elementarną [4].

Opracowano także metodę zmniejszenia emisji zanieczyszczeń gazowych powstających w elektrowniach z zainstalowanym stopniem zgazowania węgla [8]. Zgrubnie odpylony gaz palny z procesu zgazowania węgla o składzie podanym w tabeli 2 (zgazowanie I lub zgazowanie II) poddawany jest kolejnym procesom, w których następuje schłodzenie oczyszczonego gazu, następnie na drobnoziarnistym złożu fluidalnym z kamienia wapiennego usuwane są HF i HCl , oczyszczane gazy są odpylane, w adsorberze z węglem aktywnym adsorbowane są organiczne związki siarki i H_2S , a na materiale porowatym następuje separacja NO_x za pomocą amoniaku. Niestety nie określono udziału poszczególnych tlenków azotu w w oczyszczonych gazach. Rezultaty badań przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 3. Wyniki separacji zanieczyszczeń z gazu pochodzącego z procesu zgazowania węgla [8]

Rodzaj zanieczyszczenia	Gazy oczyszczone z procesu „zgazowanie I” mg/m ³	Gazy oczyszczone z procesu „zgazowanie II” mg/m ³
HF	•	•
HCl	45	10
H ₂ S	5**	1
S _{org}	–	40**
SO ₂	125	250
NO _x	110	90
pył	3	5

• – separacja do granicy wykrywalności

** – wynik podano w % pozostałości zanieczyszczenia w stosunku do jego początkowej ilości zawartej w gazach skierowanych do oczyszczania

W pracy [9] omówiono kombinowaną metodę usuwania SO_2 i NO_x , w której jako dodatek zastosowano popiół zawierający niespalony lub zmielony węgiel w ilości przynajmniej 1% mas. Do procesu może być doprowadzony również popiół mokry, który jest suszony gazami odlotowymi. Proces zachodzić może w złożu stałym, w złożu fluidalnym, za którym jest filtr tkaninowy lub w złożu ruchomym, za którym jest separator fazy stałej. NO_x separowane są w temperaturze 240–280 °C poprzez redukcję węglem, przy czym tlenki metali zawartych w popiele działają katalitycznie. Separacja SO_2 możliwa jest poprzez kontakt gazów odlotowych z wodną zawiesiną popiołu zawierającego węgiel. Sprężenie suchej separacji NO_x z procesem mokrej lub półsuchej separacji SO_2 daje równoczesne usunięcie SO_2 i NO_x w stopniu zadowalającym. W badaniach [9] przez reaktor ze złożem stałym, gdzie wprowadzony został popiół zawierający około 8% mas. udziału węgla, przepuszczano gazy odlotowe zawierające NO_x z prędkością około 6 m³/h. W zależności od temperatury gazu i stężenia wejściowego NO_x uzyskano wyniki przedstawione w tabeli 4.

Tabela 4. Parametry procesu i stopień oczyszczania gazów odlotowych z NO_x przy zastosowaniu reaktora ze złożem stałym zawierającym około 8% mas. węgla [9]

Stężenie NO_x w gazach % obj.	Temperatura gazów °C	η_{NO_x} %
0,186	210	50,5
0,271	200	63,8
0,391	260	86,0

Metody kombinowane

W pracy [10] zaproponowano kombinowaną metodę łącznego usuwania SO_2 i NO_x , polegającą na wttrysku amoniaku do komory paleniskowej na poziom temperaturowy około 900 °C i dozowaniu addytywu zawierającego wapń i magnez do kanału spalin (przed czopuchem) w temperaturze około 200 °C. Podczas badań trwających 50 godzin dla kotła o mocy 116 MW opalanego ciężkim olejem o zawartości siarki 2,6% zaobserwowano, że przy wttrysku amoniaku w ilościach od 580 do 990 dm³/h i dodatku addytywu w ilościach od 17 do 260 dm³/h, skuteczność usuwania SO_2 wahała się od 50 do 80%, NO_x od 3 do 20%, natomiast emisja pyłu wzrosła o 50%. Zaobserwowano także niekorzystne zjawisko tworzenia się osadów na powierzchniach konwekcyjnych i ściankach kanału spalinowego.

Inną możliwość stwarza kombinacja polegająca na usuwaniu NO_x metodą selektywnej katalitycznej redukcji amoniakiem, gdzie produkty reakcji śladowych ilości NH_3 z SO_2 wydzielane są wraz z popiołem lotnym w elektrofiltrze. Pozostały SO_2 po elektrofiltrze usuwany jest metodą wapniową z wytworzeniem gipsu [3].

W metodzie opisanej w pracy [11] do jednoczesnego usuwania SO_2 i NO_x zastosowano tlenek miedzi (CuO). W temperaturze 385 °C SO_2 reaguje z CuO tworząc siarczan miedzi (CuSO_4), który wykorzystywany jest w obecności amoniaku jako katalizator redukcji NO_x do wolnego azotu. Regenerację kontaktu prowadzi się wodorem, a następnie utlenia miedź do CuO . Produktem regeneracji jest stężony gaz o zawartości 70% SO_2 . W procesie tym uzyskuje się sprawność usuwania SO_2 równą 90%, zaś sprawność usuwania NO_x waha się od 40 do 70%.

Metody mokre

Metoda Walthera

Do metod mokrych zalicza się metodę Walthera polegającą na usuwaniu SO_2 i NO_x w oddzielnych absorberach, powiązanych we wspólny system składający się z trzech kolejnych etapów absorpcji oraz etapu przerobu roztworów poabsorpcyjnych. Substratami w tym procesie są amoniak i ozon, natomiast produktem jest mieszanina siarczanu i azotanu amonu [4].

Metoda Ciba-Geigy

Metoda ta polega na prowadzeniu procesu w wielosekcyjnej kolumnie przeciwprądowej. Proces składa się z trzech etapów, tj. denitracji kwasu nitrozylsiarkowego, absorpcji SO_2 i absorpcji NO_x . Produkt końcowy to 60–70% H_2SO_4 i 30–50% HNO_3 [4].

Metody z kompleksem Fe(II)EDTA

Do łącznego usuwania z gazów odlotowych SO₂ i NO_x można zastosować metodę wykorzystującą kompleks Fe(II)EDTA. Gdy stężenie NO w gazach odlotowych jest rzędu kilkuset ppm, to proces absorpcji w roztworze Fe(II)EDTA i siarczynu sodu powinien być realizowany przy zachowaniu następujących warunków:

- [Na₂SO₃]/[Fe(II)EDTA]=3÷5,
- [Fe(II)EDTA]≈0,01 M,
- pH≈7,
- T≈60 °C.

Ubočnym skutkiem reakcji zachodzących podczas absorpcji NO w roztworze Fe(II)EDTA i siarczynu sodu jest dezaktywacja Fe(II)EDTA do Fe(III)EDTA, gdzie ten ostatni związek nie przyłącza NO. W pracy [12] zaproponowano metodę redukcji jonów Fe³⁺ w kompleksie Fe(III)EDTA jonami wodorosiarczynowymi oraz z wykorzystaniem hydrazyny. Stwierdzono, że przy regeneracji roztworów poabsorpcyjnych w układach chelatowych szybkość procesu z wykorzystaniem hydrazyny jako potencjalnego czynnika redukującego jest ponad 2000-krotnie większa od szybkości regeneracji jonami wodorosiarczynowymi. Uważa się, że najkorzystniejsze jest zastosowanie metody chelatowej, gdy wymagana jest blisko 100% sprawność usuwania SO₂ i 80÷90% redukcja NO [12].

Bardzo ciekawą technologię opracowała firma DRAVO [13], w której proces równoczesnego usuwania SO₂ i NO zachodzi w absorberze zraszanym roztworem MgSO₃ i Fe(II)EDTA. Roztwór posorpcyjny, zawierający Mg(HSO₃)₂ i Fe(III)EDTA, regeneruje się zawieszoną Ca(OH)₂+Mg(OH)₂. Produkt odsiarczania, tj. CaSO₃, oddziela się na filtrze, a filtrat zawierający MgSO₃ i Fe(III)EDTA poddaje się procesowi redukcji, co umożliwi ponowne podanie MgSO₃ i Fe(II)EDTA do absorbera. Proces ten po niewielkich modyfikacjach nadaje się do zastosowania w istniejących mokrych instalacjach do usuwania SO₂ ze spalin.

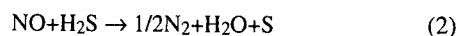
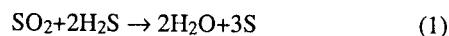
Zawarta w tabeli 5 analiza kosztów inwestycyjnych i eksploatacyjnych umożliwia wstępną ocenę możliwości wyboru technologii w zależności od niezbędnego stopnia ograniczenia emisji NO_x. Stopień usunięcia SO₂ w technologii DRAVO jest bardzo wysoki i wynosi 95÷99%. Koszt usunięcia 1 kg SO₂ wynosi 1,5÷4,0 zł. Niższy koszt usunięcia 1 kg NO₂ wynika z braku odpadu, gdyż według danych firmy DRAVO produktem redukcji NO_x jest azot i para wodna.

Metoda Saarberg-Hoelter-Lurgii

Kompleks Fe(II)EDTA zastosowano również w metodzie Saarberg-Hoelter-Lurgii [4], w której w pierwszym etapie procesu główna część SO₂ usuwana jest przez absorpcję w zawieszonym Ca(OH)₂ i wyprowadzana z układu w postaci gipsu. W drugim etapie usuwana jest reszta SO₂ i NO. Etap ten zachodzi w kolumnie zasilanej roztworem siarczynu sodu zawierającym kompleks Fe(II)EDTA.

Metoda z czynnikiem N-Methyl-ε-Caprolactam

W pracy [14] zaproponowano metodę, w której gazy spalinyowe zawierające SO₂ i NO_x schładzane są do temperatury poniżej 100 °C (przeważnie 40÷60 °C), a następnie w kolumnie reakcyjnej traktowane roztworem zawierającym H₂S. SO₂ i NO redukowane są do siarki i azotu elementarnego zgodnie z równaniami:



Podczas badań stwierdzono, że zastosowanie jako rozpuszczalnika substancji o nazwie N-Methyl-ε-Caprolactam (NMC) powoduje przyspieszenie przebiegu obu reakcji. Siarka elementarna jest odfiltrowywana z roztworu, można ją łatwo składować i transportować. Skuteczność oczyszczania gazów odlotowych z SO₂ wynosi prawie 100%, niestety nie podano skuteczności separacji NO.

Metody z ozonem i gazowym ClO₂

Firma Ishikawajima-Harima Heavy Industries [11] zaproponowała usuwanie NO przez utlenianie do NO₂ za pomocą ozonu wstrzykiwanego do strumienia gazów, a następnie absorpcję SO₂ i NO_x w kolumnie przeciwprądowej roztworem CaCO₃ o pH=4÷6. Katalizatorami wspomagającymi absorpcję NO₂ są zawarte w roztworze absorpcyjnym CuCl₂ i NaCl. Ubočnym produktem procesu jest gips. Podczas badań na instalacji pilotowej o wydajności 5.000 Nm³/h uzyskano sprawność usuwania SO₂ i NO_x odpowiednio 90 i 80%.

Na podobnej zasadzie oparty jest proces Moretana Sodium i Moretana Calcium, w którym NO utleniany jest do NO₂ przy pomocy gazowego ClO₂, zaś absorpcja SO₂ i NO₂ zachodzi przy wykorzystaniu roztworu NaOH i Na₂SO₃ lub Ca(OH)₂ i CaSO₃. I tak, przy oczyszczaniu spalin metodą Moretana Sodium zawierających 1.500 ppm SO₂, 200 ppm NO_x, 4% O₂ i 0,1 g/m³ pyłu osiągnięto sprawność separacji SO₂

Tabela 5. Koszty ograniczenia emisji NO_x z kotłów opalanych węglem [13]

Technologia	Stopień ograniczenia emisji NO _x %	Koszty inwestycyjne zł/kW	Koszty eksploatacyjne zł/t NO ₂
LNB	30÷50	10÷32	225
LNB+AOFA	60	20÷30	170
SCR	80	55÷100	1.600÷4.700
SNCR (NO _x OUT)	30÷65	12÷18	517÷1.750
ThioNO _x w/LNB	75	35÷70	958÷1.400

LNB – palniki niskoemisyjne NO_x

AOFA – dodatkowa strefa wprowadzania powietrza

SCR – selektywna redukcja katalityczna NH₃

SNCR(NO_xOUT) – selektywna niekatalityczna redukcja

ThioNO_x w/LNB – metoda DRAVO + LNBa

równą 95%, a NO_x równą 90%. Najistotniejszym problemem tego procesu jest gazowy ClO_2 , który nawet przy małych stężeniach może stanowić duże zagrożenie dla obsługi [11].

Metody nietypowe

Metoda biologiczna

Stosowane są dwie główne metody biologicznego oczyszczania gazów, tj. metoda biofiltracyjna i metoda bioskrubowania. W metodzie biofiltracyjnej na materiale filtrującym pochodzenia organicznego osadzona jest masa biologiczna, zaś faza ciekła związana jest w materiale nośnym. Najczęściej stosowanymi materiałami filtracyjnymi są komposty, kora drzew, torf oraz żywa gleba o spulchnionej strukturze [15]. Zastosowanie jako materiału filtracyjnego filtru glebowego pozwala na usuwanie z gazów odlotowych zanieczyszczeń nieorganicznych, tj. SO_2 , NO_x , H_2S i NH_3 . Dodatek niewielkiej ilości węgla aktywnego do materiału filtracyjnego powoduje zauważalne zwiększenie skuteczności oczyszczania gazów [16].

Metoda akustyczna

Do rozwojowych metod łącznego usuwania SO_2 i NO_x z gazów odlotowych pochodzących m.in. z urządzeń produkcyjnych, paleniskowych i silników spalinowych zaliczyć należy metodę akustyczną. W pracy [17] zaproponowano metodę polegającą na oddziaływaniu na strumień oczyszczanych gazów falami akustycznymi o dwóch częstotliwościach różniących się przynajmniej o 10 kHz. W procesie tym w przestrzeni cylindrycznej zachodzi koagulacja cząstek aerozolowych i pyłów, zaś gazy z grupy tlenków, tj. SO_x , NO_x i CO_x separowane są przez reakcje redox z sadzą lub niecałkowicie utlenionymi związkami węgla. Metoda akustyczna może być stosowana w kombinacji z innymi znanymi metodami dla takich obiektów jak elektrownie, spalarnie odpadów, huty, stalownie, samochody osobowe, tartaki itp. Do głównych zalet metody akustycznej należą prostota i opłacalność budowy, wysoka skuteczność oczyszczania, niskie koszty związane z konserwacją, możliwość zastosowania w instalacjach już istniejących, a także możliwość równoczesnego usuwania pyłów, aerozoli i zanieczyszczeń gazowych oraz odzysku wartościowych składników, jak również możliwość zwracania sadzy do przestrzeni spalania względnie zastosowanie jej jako pigmentu w gumie, lakierach lub tworzywach sztucznych.

Podsumowanie

Jakkolwiek oferta metod łącznego usuwania SO_2 i NO_x z zanieczyszczonych gazów odlotowych jest dość obszerna, to jednak większość z tych metod jest czysto teoretyczna lub przebadana jedynie w skali laboratoryjnej. Do takich metod należą m.in. metoda akustyczna, metoda z hydratyzowanym azotniakiem, czy też metoda wykorzystująca N-Methyl-e-Caprolactam. Spośród przedstawionych metod tylko nieliczne wypróbowane zostały w skali technicznej i znalazły mniejsze lub większe zastosowanie w instalacjach wybudowanych w bogatych krajach wysoko uprzemysłowionych. Wśród nich wymienić należy np. metodę suchą firmy Niro-Atomizer, metodę radiacyjną, metody adsorpcyjne (np. firmy Bergbau-Forschung), metody kombinowane z wykorzystaniem procesu selektywnej katalitycznej redukcji (np. firmy Shell), metodę

wykorzystującą ozon (np. firmy Ishikawajima-Harima Heavy Industries) oraz metodę biologiczną.

W Polsce podstawowym problemem ograniczającym działania zmierzające do ochrony powietrza atmosferycznego jest brak środków finansowych. Metody selektywnej katalitycznej redukcji nie są stosowane ze względu na brak amoniaku oraz znaczne nakłady inwestycyjne i eksploatacyjne. W Katowicach, a ostatnio w Elektrociepłowni „Pomorzany”, rozpoczęto próby nad zastosowaniem na skalę przemysłową metody radiacyjnej. Konieczność regeneracji adsorbentu lub utylizacji mas adsorpcyjnych oraz względy ekonomiczne wpłynęły również na małe zastosowanie w skali przemysłowej metod adsorpcyjnych.

Metody adsorpcyjne, charakteryzujące się prostą technologią, typową aparaturą i nie powodujące większych trudności eksploatacyjnych, w większości przypadków nie wyszły poza obszar laboratorium. Dużą nadzieję budzą metody biologiczne i akustyczne. Jednak należałoby podjąć ryzyko przetestowania ich w skali przemysłowej, a wtedy mogłyby się stać alternatywą dla licznych małych krajowych źródeł emitujących zbyt duże ilości SO_2 i NO_x .

LITERATURA

1. J. KUCOWSKI, D. LAUDYN, M. PRZEKWAŚ: Energetyka a ochrona środowiska. WNT, Warszawa 1994.
2. J. D. RUTKOWSKI, K. SYCZEWSKA, I. TRZEPICZYŃSKA: Podstawy inżynierii ochrony atmosfery. Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1993.
3. J. WARYCH: Oczyszczanie przemysłowych gazów odlotowych. WNT, Warszawa 1994.
4. J. KUROPKA: Oczyszczanie gazów odlotowych z zanieczyszczeń gazowych. Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1991.
5. J. LEONHARDT et al.: Verfahren zur strahleninduzierten Reduzierung des SO_2 -Gehaltes in Rauchgasen. Patentschrift DD 243126A1, DDR 1987.
6. B. J. TRZNADEL i in.: Koncepcja radiacyjnej technologii oczyszczania gazów odlotowych z SO_2 i NO_x . Ochrona Powietrza, 1987, nr 4, ss. 85–89.
7. Patentschrift 399404A2, BRD, 1990.
8. E. AHLAND et al.: Verfahren zur Verringerung der Schadstoffemissionen von Kraftwerken mit kombinierten Gas-/Dampfturbinenprozess mit vorgeschalteter Kohlenvergasung. Offenlegungsschrift DE 3629817A1, BRD, 1988.
9. L. SCHMIDT et al.: Verfahren zur Entfernung von Stickstoffoxiden aus Abgasen. Patentschrift DD 253767A1, DDR, 1988.
10. J. KAPITANIAK: Zastosowanie amoniaku jako dodatku obniżającego emisję SO_2 i NO_x . Ochrona Powietrza, 1992, nr 3, ss. 72–73.
11. J. KUROPKA: Oczyszczanie gazów odlotowych z tlenków azotu. Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 1988.
12. T. T. SUCHECKI: Regeneracja roztworów poabsorpcyjnych chelatowej metody usuwania tlenków azotu i siarki z gazów odlotowych. PAN, Wrocław 1995.
13. S. TSENG et al.: Combined SO_2/NO_x removal in the thio NO_x process. 12th. Ann. Int. Pittsburg Coal Conference, 1995.
14. H. BRANDT et al.: Verfahren zur kombinierten Entfernung von Schwefeldioxid und Stickoxiden aus Rauch- und Abgasen. Patentschrift DD 270923A1, DDR, 1989.
15. B. SYREK: Biologiczne oczyszczanie gazów z wykorzystaniem materiałów pochodzenia organicznego. Ochrona Powietrza, 1995, nr 4, ss. 115–118.

16. M. SZKLARCZYK: Biologiczne oczyszczanie gazów odlotowych. Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1991.

17. H. GRIGULL et.al.: Verfahren und Vorrichtung zur akustischen Gasreinigung. Offenlegungsschrift DE 3603170A, BRD, 1987.

Simultaneous Removal of Sulphur Dioxide and Nitrogen Oxides from Flue Gases: A Review of Methods

Sulphur dioxide (SO_2) and nitrogen oxides (NO_x) are classified as primary air pollutants. The available methods for a concurrent separation of the two species fall into two major categories – dry processes and wet processes. Dry processes can be roughly itemized as follows: Niro-Atomizer technique, radiation, hydrated nitrogenous fertilizer method, adsorption (e.g., DeNO_x/DeSO_x; Bergbau-Forschung technique; ash method involving ground or unburnt coal) and combined methods ma-

king use of selective catalytic reduction (e.g. Shell method). Of the wet processes, the most interesting are the Walther method, the Ciba-Geigy process, the Fe(II)EDTA-complex technique, the Saarberg-Hoelter-Lurgii process, the N-Methyl-Caprolactam method or the ozone-based Ishikawajima Heavy Industries process. Biological and acoustic methods were also found to be hopeful and promising.