

Józef Kuropka

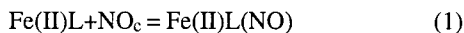
Odazotowanie spalin metodą chelatową

W ostatnich latach coraz więcej uwagi w piśmiennictwie światowym poświęca się metodom jednoczesnego usuwania dwutlenku siarki i tlenków azotu z gazów spalinowych [1–5], przy czym najczęściej modyfikuje się znane metody oddzielnego usuwania SO_2 i NO_x z gazów [5,6].

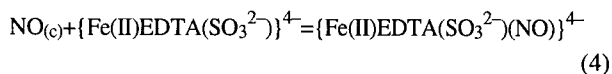
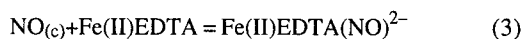
Wydaje się, że w warunkach krajowych proces jednoczesnego oczyszczania spalin z kotłów rusztowych z dwutlenku siarki i tlenków azotu można z powodzeniem realizować wykorzystując metody mokre, a w szczególności procesy absorpcyjno-redukujące, które stwarzają możliwość usunięcia tlenków azotu z gazów spalinowych w postaci wolnego azotu [6,7]. Z punktu widzenia ochrony środowiska jest to najlepsza metoda postępowania, zwłaszcza wówczas, jeśli redukujące roztwory alkaliczne (siarczyny i wodorosiarczyny) są produktami absorpcji dwutlenku siarki. Na efektywność tego procesu wpływa korzystnie dodatek takich substancji jak sole żelaza, miedzi, kobaltu, niklu oraz związki kompleksowe (chelatowe) żelaza – Fe(II)L , gdzie L oznacza kwas etylenodiaminotetraoctowy (EDTA), nitrylotriooctowy (NTA) i inne [7–15].

Podstawy chemiczne

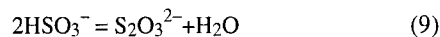
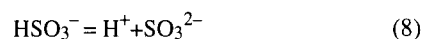
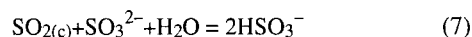
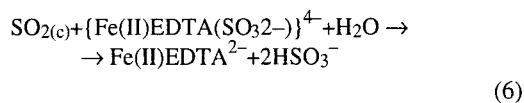
Chemizm i kinetyka procesu absorpcji tlenków azotu w roztworach siarczynów, z dodatkiem związków kompleksowych żelaza z EDTA, były przedmiotem wielu badań [8–13]. Pochłanianie tlenku azotu i dwutlenku siarki w wodnym roztworze Na_2SO_3 i Fe(II)EDTA jest przykładem złożonego procesu absorpcji z reakcją chemiczną. W procesie tym do zwiększenia rozpuszczalności tlenku azotu w roztworach wodnych wykorzystuje się właściwości związków chelatowych typu Fe(II)L do tworzenia wiązań koordynacyjnych z rozpuszczonym w wodzie tlenkiem azotu:



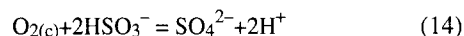
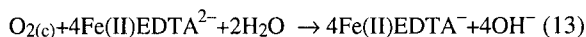
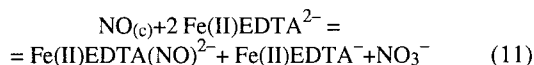
Wyjściowy roztwór absorpcyjny, z którym kontaktują się tlenki azotu i dwutlenek siarki, zawiera dwa kompleksy żelaza: Fe(II)EDTA i $\text{Fe(II)EDTA(SO}_3^{2-})$ oraz jony SO_3^{2-} i HSO_3^- . Początkowe reakcje towarzyszące absorpcji tlenku azotu są następujące [11,12]:



Wiązanie dwutlenku siarki odbywa się zgodnie z reakcjami [8–10]:



Rzeczywiste gazy odlotowe zawierają także dwutlenek siarki i tlen, które wpływają również na przebieg procesu [12,13]:



Powyższe reakcje zachodzące w absorberze, w których uczestniczą bezpośrednio tlenki azotu i dwutlenek siarki oraz tlen, opisują tylko początkowy etap złożonego procesu absorpcji. W wyniku dalszych reakcji pomiędzy Fe(II)EDTA(NO) i HSO_3^- tworzy się Fe(III)EDTA , co jest zasadniczą przyczyną dezaktywacji roztworu absorpcyjnego, który należy poddać regeneracji do postaci Fe(II)EDTA . Uważa się jednak, że chelat z utlenionym żelazem Fe(III)EDTA nie tworzy analogicznego kompleksu z NO tak jak Fe(II)EDTA , ale także działa jako katalizator absorpcji, tylko znacznie mniej efektywnie [8].

Zakres i metodyka badań

Z doniesień literaturowych niewiele wiadomo o realnej skuteczności analizowanego procesu, oraz w jakim stopniu tlenek azotu jest redukowany do wolnego azotu. Tylko poznanie tych parametrów może przesądzić o zastosowaniu omawianej metody w warunkach krajowych w pracujących bądź realizowanych instalacjach do mokrego odsiarczania spalin z kotłowni.

Naprzeciw temu zapotrzebowaniu wychodzą obecne oraz wcześniejsze prace nad intensyfikacją procesu odazotowania spalin prowadzone w Instytucie Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej [14–16].

Badania prowadzono w warunkach dynamicznych metodą barbotażową na gazach rzeczywistych, które pobierano z przewodu doprowadzającego spaliny z kotła WR-25 do przemysłowej instalacji odsiarczania spalin [17]. Skład spalin był następujący: $430 \pm 1.500 \text{ mgSO}_2/\text{Nm}^3$, $90 \pm 250 \text{ mgNO}/\text{Nm}^3$, $15 \pm 30 \text{ mgCO}/\text{Nm}^3$, $10,3 \pm 16,4 \text{ \%O}_2$, $4,1 \pm 5,7 \text{ \%CO}_2$; pozostałość stanowił azot.

Do badań (na podstawie danych literaturowych i badań własnych) wybrano jako podstawowe roztwory sorpcyjne – NaOH i Na_2SO_3 , natomiast jako substancje modyfikujące – FeSO_4 , Na_2EDTA i Fe(II)EDTA . Następujące parametry były stałe podczas badań:

- objętość roztworu sorpcyjnego: 100 cm^3 ,
- przepływ gazu: $100 \text{ dm}^3/\text{h}$,
- stężenie roztworu podstawowego: $0,2 \text{ mol/dm}^3$.

Podczas jednej serii pomiarowej (trwającej ok. 100 min) mierzono temperaturę i pH roztworu sorpcyjnego, natężenie przepływu spalin, stężenie tlenu oraz stężenia początkowe i końcowe dwutlenku siarki i tlenku azotu w spalinach. Stężenia dwutlenku siarki i tlenku azotu oraz tlenu w spalinach mierzono przy pomocy mikroprocesorowego analizatora GA-60 firmy El-JAK. Pomiary prowadzono do momentu ustabilizowania się stężenia końcowego tlenku azotu w gazie oczyszczonym. Ponieważ już po 20 minutach doświadczeń obserwowano (dla wszystkich zastosowanych roztworów sorpcyjnych) 100% sprawność oczyszczania spalin z dwutlenku siarki, wobec tego graficzną interpretację wyników badań przedstawiono tylko dla stopnia odazotowania spalin.

W przebadanym zakresie temperatur $20 \pm 60 \text{ }^\circ\text{C}$ nie zaobserwowano istotnego wpływu temperatury procesu na stopień odazotowania spalin. Prezentowane wyniki badań odnoszą się więc do badań w temperaturze $40 \text{ }^\circ\text{C}$, która jest zbliżona do temperatury procesu oczyszczania spalin metodą dwualkaliczną DAM [17].

Wyniki badań

Dotychczasowe badania pozwoliły na określenie wpływu rodzaju modyfikatora i jego stężenia w podstawowym roztworze sorpcyjnym na stopień odazotowania spalin [14,15]. Stwierdzono w nich, że dodatek modyfikatora do podstawowego roztworu sorpcyjnego poprawia stopień odazotowania spalin, zgodnie z szeregiem aktywności:



Stwierdzono ponadto, że dodatek chelatu Fe(II)EDTA do roztworu Na_2SO_3 i NaOH pozwala na zwiększenie stopnia odazotowania spalin do wartości 75%, daje lepsze właściwości katalizujące niż dodatek FeSO_4 i Na_2EDTA oraz nie obniża stopnia odsiarczania spalin. Dotychczasowe wyniki badań [14,15] pozwalają sądzić, że dodatek chelatu Fe(II)EDTA jako modyfikatora roztworu sorpcyjnego w instalacjach do mokrego odsiarczania spalin, obecnie pracujących bądź realizowanych w przyszłości, pozwoli na intensyfikację procesu odazotowania spalin z kotłowni.

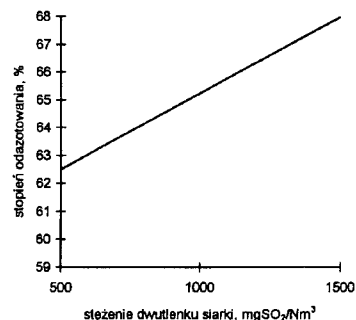
Badania realizowane obecnie mają na celu uzupełnienie dotychczasowych informacji o następujące podstawowe parametry wpływające na technologiczne rozwiązanie procesu odazotowania spalin:

- stężenie dwutlenku siarki w spalinach,
- stężenie tlenku azotu w spalinach,

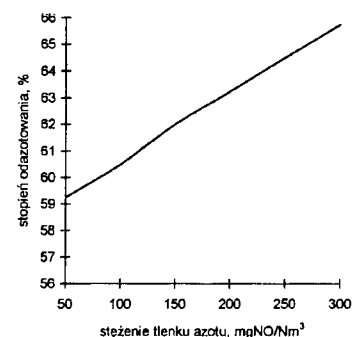
- stężenie tlenu w spalinach,
- stężenie jonów siarczynowych i żelazawych w roztworze sorpcyjnym.

Skład spalin

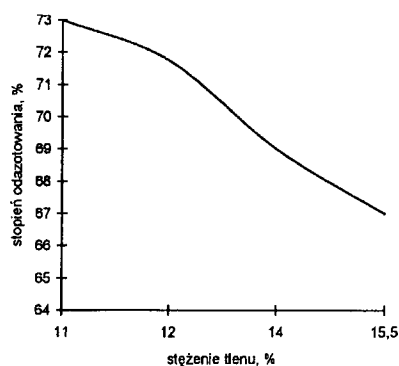
Wpływ składu spalin na proces sorpcji tlenku azotu w roztworze siarczyny sodu ($0,2 \text{ mol/dm}^3$) z dodatkiem chelatu Fe(II)EDTA ($0,03 \text{ mol/dm}^3$) przedstawiono na rysunkach 1–3.



Rys. 1. Wpływ stężenia dwutlenku siarki w spalinach na stopień ich odazotowania



Rys. 2. Wpływ stężenia tlenku azotu w spalinach na stopień ich odazotowania

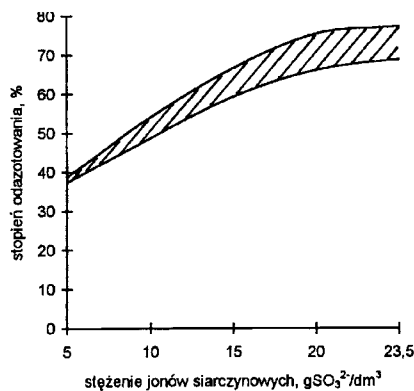


Rys. 3. Wpływ stężenia tlenu w spalinach na stopień ich odazotowania

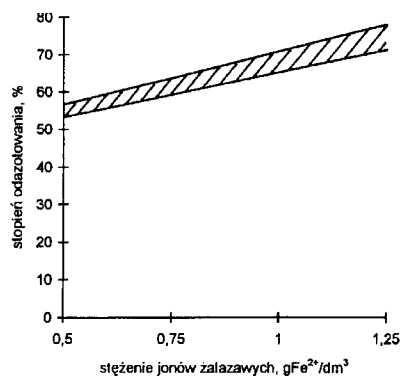
Z przedstawionych zależności wynika, że w przebadanym zakresie parametrów stopień odazotowania spalin rósł wraz ze wzrostem zawartości w nich dwutlenku siarki (rys.1) i tlenku azotu (rys.2), natomiast obecność tlenu w spalinach wpływała zdecydowanie ujemnie na efektywność procesu.

Skład roztworu sorpcyjnego

Wpływ stężenia jonów siarczynowych w roztworze sorpcyjnym na stopień odazotowania spalin przedstawiono na rysunku 4, natomiast interpretację graficzną zależności stopnia sorpcji tlenków azotu od stężenia jonów żelazawych w roztworze sorpcyjnym pokazano na rysunku 5.



Rys. 4. Wpływ stężenia jonów siarczynowych w roztworze sorpcyjnym na stopień odazotowania spalin



Rys. 5. Wpływ stężenia jonów żelazawych w roztworze sorpcyjnym na stopień odazotowania spalin

Analizując przebieg tych zależności można stwierdzić, że wzrost stężenia jonów siarczynowych w roztworze z 5 do 23 gSO₃²⁻/dm³ powodował zwiększenie stopnia odazotowania spalin z 40 do 78%, natomiast wzrost stężenia jonów żelazawych w roztworze sorpcyjnym z 0,50 do 1,25 gFe²⁺/dm³ powodował zwiększenie stopnia odazotowania spalin z 59 do 78%.

Dyskusja wyników

Z przeprowadzonych badań wynika, że stopień odazotowania spalin w roztworze Na₂SO₃ z dodatkiem chelatu Fe(II)EDTA:

- rośnie wraz ze wzrostem zawartości w nich dwutlenku siarki i tlenu azotu,
- rośnie wraz ze wzrostem zawartości jonów SO₃²⁻ i Fe(II) w roztworze sorpcyjnym,
- maleje wraz ze wzrostem zawartości tlenu w spalinach.

Uzyskane wyniki badań pozwalają stwierdzić, że zastosowanie chelatu Fe(II)EDTA jako modyfikatora roztworu sorpcyjnego w instalacjach do mokrego odsiarczania spalin pozwoli na intensyfikację procesu odazotowania spalin z kotłowni do wartości 75÷78%.

W kraju eksploatuje się obecnie 30 małych i średnich instalacji do odsiarczania spalin z kotłów rusztowych metodą dwualkaliczną DAM [17]. Z tego względu rysuje się możliwość sprawdzenia różnych wariantów metody chelatowej w warunkach polskich i poznanie rzeczywistych kosztów jej stosowania. W instalacjach tych do przygotowania i dozowania chelatu Fe(II)EDTA można wykorzystać istniejący układ zbiorników, który służy do uzupełniania strat jonów sodu w obiegu roztworu sorpcyjnego [17].

Koncepcja rozwiązania technologicznego

Z analizy danych literaturowych wynika jednoznacznie, że proces oczyszczania spalin można przeprowadzić najskuteczniej i najprościej przez ich zraszanie roztworem alkalicznym. Uzyskuje się przy tym usunięcie ze spalin SO₂, SO₃, HCl, HF i pyłu, a także częściowe ograniczenie emisji NO_x. Zastosowanie łącznego odpylania i odsiarczania spalin umożliwia też zmniejszenie zużycia sorbentów (Ca(OH)₂ i NaOH), dzięki wymywaniu z pyłów rozpuszczalnych soli, tj. Na⁺, K⁺, Ca²⁺ i Mg²⁺. Alkaliczny odczyn roztworu sorpcyjnego umożliwia wybudowanie całej instalacji do oczyszczania spalin ze stałej węglowej, bez zabezpieczeń antykorozyjnych, co wielokrotnie zmniejsza koszty inwestycyjne.

Konieczność oczyszczania spalin z małych kotłowni zmusza do poszukiwania niekonwencjonalnych rozwiązań, uwzględniających przede wszystkim:

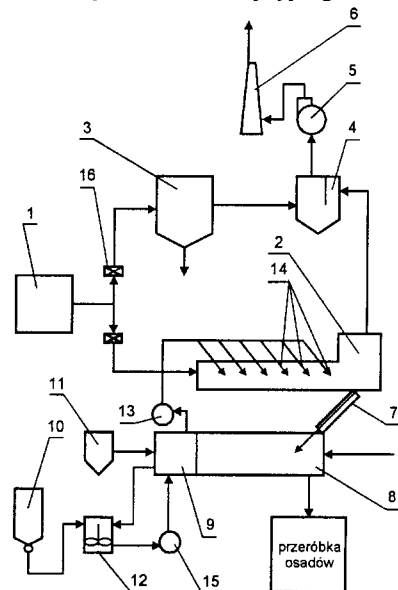
- zmienność obciążeń kotła: 39÷110%,
- dużą obecność tlenu w spalinach: 8÷18%,
- zmienne temperatury spalin: 100÷250 °C,
- znaczny udział popiołu w spalinach: 0,05÷1,5 g/Nm³,
- niski poziom techniczny kotłowni i obsługi.

Bardzo ważne jest tu takie zaprojektowanie instalacji do oczyszczania spalin, aby nigdy nie wystąpiła konieczność ograniczenia produkcji energii z powodu awarii instalacji.

Czynności związane z eksploatacją instalacji do oczyszczania spalin metodą dwualkaliczną DAM [17] wynikają z konieczności obsługi następujących układów:

- oczyszczanie spalin,
- podgrzanie spalin oczyszczonych, obieg roztworu sorpcyjnego,
- gospodarka osadami.

Zasady procesu ilustruje schemat technologiczny instalacji dla kotła WR-25 (rys.6) [18]. W instalacjach tych do przygotowania i dozowania chelatu Fe(II)EDTA można wykorzystać istniejący układ zbiorników, który służy do uzupełniania strat jonów sodu w obiegu roztworu sorpcyjnego.



Rys. 6. Schemat technologiczny zmodyfikowanej metody dwualkalicznej DAM (1 – kocioł, 2 – skrubler, 3 – filtr pulsacyjny, 4 – komora mieszania, 5 – wentylator, 6 – komin, 7 – koryto, 8 – osadnik dwukomorowy, 9 – komora ssawna osadnika, 10 – zbiornik Ca(OH)₂, 11 – zbiornik NaOH + modyfikator, 12 – mieszacz, 13 – pompa roztworu sorpcyjnego, 14 – dysze, 15 – pompa Ca(OH)₂, 16 – zasuw)

Pomiary wykonane na instalacjach stosujących technologię DAM potwierdziły wysokie skuteczności odsiarczania ($98\pm 99,5\%$) i odpylania ($98\pm 99,8\%$) oraz odazotowania spalin ($20\pm 40\%$) [17]. Zastosowanie więc dodatku chelatu Fe(II)EDTA jako modyfikatora roztworu sorpcyjnego w technologii DAM pozwoli na zintensyfikowanie procesu odazotowania spalin do wartości $75\pm 78\%$.

LITERATURA

1. J. KUROPKA: Oczyszczanie gazów spalinowych – tendencje światowe. Gaz, Woda i Technika Sanitarna, 1990, nr 7, s. 128–131.
2. P. NECKER: Überblick über die NO_x -Minderungsmaßnahmen in Europa. NO_x -Symposium, Karlsruhe, 1985, S. D1–D44.
3. W. SCHULTESS: Möglichkeiten zur NO_x -Minderung für kleinen und mittlere Anlagen. Staub. Reinhaltung der Luft, 1987, 10, S. R23–R2.
4. K. HANNES: Möglichkeiten zur NO_x -Minderung für große Feuerungsanlagen. Staub, Reinhaltung der Luft, 1987, 10, S. R15–R22.
5. J. KUROPKA: Oczyszczanie gazów odlotowych z zanieczyszczeń gazowych. Urządzenia i technologie. Wyd. PWR., Wrocław 1991.
6. J. KUROPKA: Odazotowanie spalin – stan obecny i perspektywy rozwoju. Ochrona Środowiska, 1995, nr 1(56), ss. 19–24.
7. J. KUROPKA: Oczyszczanie gazów odlotowych z tlenków azotu. Prace nauk. Inst. Inż. Ochr. Środow. PWR., nr 62, ser. Monografie nr 30, Wrocław 1988.
8. H. HIKITA et.al.: Kinetics of absorption of NO into gaseous Na_2SO_3 solutions containing Fe(III)-EDTA-Na and $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Journal of Chem. Eng. of Japan, 1978, 11(5), pp. 360–365.
9. M. TERAMOTO et.al.: Absorption of dilute nitric monoxide in gaseous solutions of Fe(II)-EDTA and mixed solutions of Fe(II)-EDTA and Na_2SO_3 . Journal of Chem. Eng. of Japan, 1978, 11(6), pp. 450–457.
10. E. SADA et.al.: Absorption of NO in aqueous solutions of Fe(II)EDTA chelate and aqueous slurries of MgSO_3 with Fe(II)EDTA chelate. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 1981, 20(1), pp. 46–49.
11. E. SADA et.al.: A kinetic study of absorption of NO into aqueous solutions of Na_2SO_3 with added Fe(II)EDTA chelate. Ind. Eng. Chem. Fundam., 1986, 25(3), pp. 386–390.
12. E. SADA et.al.: Absorption of dilute NO into aqueous solutions of Na_2SO_3 with added Fe(II)NTA and reduction kinetics of Fe(III)NTA by Na_2SO_3 . Ind. Eng. Chem. Res., 1987, 26, pp. 2016–2019.
13. H. NYMOEN et.al.: Absorption of NO in aqueous solutions of Fe(II)EDTA: determination of the equilibrium constant. Chem. Engng. & Proc., 1993, 1, pp. 9–12.
14. M.A. GOSTOMCZYK in.: Intensyfikacja procesu odazotowania spalin w pełnoprzemysłowej instalacji odsiarczania i odpylania spalin w PEC Chrzanów poprzez modyfikację roztworu sorpcyjnego. Raport Inst. Inż. Ochr. Środow. PWR., nr SPR-58, 1993 (praca nie publikowana).
15. J. KUROPKA in.: Intensyfikacja procesu odazotowania spalin przez modyfikację roztworu sorpcyjnego. Mat. II symp. „Ograniczanie emisji zanieczyszczeń do atmosfery – POL-EMIS '94”, Szklarska Poręba 1994, ss. 99–106, wyd. PZITS nr 673.
16. M.A. GOSTOMCZYK: Oczyszczanie spalin z kotłów rusztowych metodą dwualkaliczną zmodyfikowaną DAM. Mat. konf. „Ograniczanie zanieczyszczeń z urządzeń energetycznych”, Poznań 1995, ss. 35–43.
17. J. KUROPKA: Opracowanie technologii intensyfikacji procesu odazotowania spalin dla kotłowni i elektrociepłowni. Raport Inst. Inż. Ochr. Środow. PWR., nr SPR-71, 1995 (praca nie publikowana).
18. M.A. GOSTOMCZYK, T. TRYBUŚ: Analiza kosztów łącznego odpylania i odsiarczania spalin z kotłów rusztowych o mocy do $30 \text{ MW}_{\text{th}}$. Mat. konf. „Ograniczanie zanieczyszczeń z urządzeń energetycznych”, Poznań 1995, ss. 45–55.

Removal of Nitrogen Oxides from Flue Gases by the Chelate Method

A method for the enhancement of nitrogen oxides removal is proposed. In this method, the nitrogen oxides produced in the course of the combustion process are removed in a separate device for wet FGD. The efficiency of NO_x removal is related to the concentrations of oxygen, sulphur dioxide and nitrogen oxide

in the flue gases from stoker-fired boilers, as well as to the content of sulphite ions and ferrous ions in the sorptive solution. It has been found that the use of chelate as a modifier for the sorptive solution in the wet FGD system enhances the process efficiency up to $75\text{--}78\%$.