

mgr inż. Dariusz Łuszkiewicz

Tytuł rozprawy doktorskiej

USUWANIE ZANIECZYSZCZEŃ ZE SPALIN OZONEM – CHARAKTERYSTYKA PRODUKTÓW

Promotor: prof dr hab. inż. Maria Jędrusik, prof. nadzw. PWR

Streszczenie pracy:

Ze względu na zagrożenie dla środowiska naturalnego emisje NO_x , SO_2 i pyłów z procesów spalania węgla w kotłach są limitowane. W Polsce od 2016 roku obowiązują standardy emisyjne wymienionych zanieczyszczeń, zgodne z dyrektywą IED [1] oraz rozporządzeniem Ministra Środowiska [2]. Aktualnie obowiązujące limity zanieczyszczeń zostały zaostrzone w ramach tzw. konkluzji BAT. Zapisy konkluzji obejmują zaostrzenie standardów względem NO_x , SO_2 oraz wprowadzają limity stężenia rtęci, amoniaku, HCL i HF. Od 17.08.2017 rozpoczął się 4 letni okres dostosowawczy Polską energetykę do wymogów emisyjnych zapisanych w konkluzjach BAT [3].

Najczęściej stosowaną w blokach węglowych technologią usuwającą SO_2 ze spalin jest metoda mokra wapienna, której skuteczność osiąga poziom $<95\%$ [4]. W stosunku do usuwania tlenków azotu zaleca się stosowanie współpracy metody pierwotnych w połączeniu z metodą wtórną np. SCR (Selective Catalytic Reduction) [3]. Selektywna katalityczna redukcja pozwala na osiągnięcie skuteczności usuwania NO_x ze spalin, sięgającej 95% [5]. Wadą stosowania osobnej instalacji odazotowania i odsiarczania są wyższe koszty eksploatacyjne i inwestycyjne, szczególnie dla mniejszych jednostek [6, 7].

Alternatywnym sposobem dla bloków węglowych może być usuwanie kilku zanieczyszczeń w zakresie jednej instalacji oczyszczania spalin, metodą ozonowania spalin, która umożliwia ograniczenia emisji tlenków azotu, rtęci oraz dwutlenku siarki. Ozonowanie spalin należy do grupy metod polegających na utlenianiu zanieczyszczeń trudno rozpuszczalnych (NO , Hg^0) do form wyżej utlenionych i absorpcji ich razem z SO_2 w absorberze IOS (instalacja odsiarczania spalin), tzw. metody oksydacyjne [5, 8]. Podstawą metody ograniczania emisji NO_x drogą ozonowania spalin jest utlenianie nierozpuszczalnego w wodzie tlenku azotu (NO) do postaci wyżej utlenionych (NO_2 , NO_3 , N_2O_5) za pomocą ozonu (O_3) a następnie ich absorpcja razem z SO_2 w alkalicznym absorbencie (np. NaOH , KOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ lub $\text{Mg}(\text{OH})_2$). Metoda ta może być stosowana w istniejących blokach węglowych wyposażonych w mokrą instalację odsiarczania.

Jednakże usunięcie zanieczyszczeń ze spalin to tylko częściowe rozwiązanie problemu. Istotnym elementem każdej metody oczyszczania spalin są jej produkty, będąc finalnym efektem oczyszczania muszą mieć formę możliwą do ich odprowadzania do wód (ścieki), składowania (odpady stałe) lub wykorzystania (utyliczacji). Powstające w absorberze produkty reakcji wyższych tlenków azotu (powstających w wyniku reakcji NO z ozonem) z alkaliami, to azotany i azotyny a w przypadku dwutlenku siarki to są siarczany i siarczyny. Jeżeli produkty odazotowania spalin wiązane w absorberze mają być odprowadzane do wód np. postaci ścieków to istotne jest rozróżnienie ich stężenia ze względu na standardy czystości ścieków przemysłowych [9].

Biorąc pod uwagę możliwość wykorzystania, otrzymywanych w absorberze związków, bardziej korzystne jest uzyskiwanie azotanów oraz siarczanów. Azotany mogą zostać użyte na szeroką skalę, jako nawozy rolnicze natomiast, siarczany w zależności od zastosowanego sorbentu mogą być wykorzystane w rolnictwie (jako dodatek do nawozów) lub budownictwie (gips).

Mając powyższe na uwadze, głównym celem pracy doktorskiej było zbadanie wpływu intensywności i warunków ozonowania spalin, na właściwości i skład produktów metody zatrzymywanych w absorberze IOS. Celami pośrednimi było zbadanie wpływu składu spalin na skład chemiczny produktów uzyskiwanych w absorberze oraz optymalizacja procesu pod kątem maksymalizacji stężenia azotanów i siarczanów.

W pracy doktorskiej przedstawiono tezę, że zastosowanie metody ozonowania spalin ze spalania węgla sprzyja konwersji tlenków azotu do azotanów oraz dwutlenku siarki do siarczanów w roztworach alkalicznych, co pozwala na wykorzystanie produktów reakcji i może czynić tą metodę bezodpadową.

W celu udowodnienia powyższej tezy, wykonano badania w ramach których określono wpływ zastosowania metody ozonowania spalin na kompozycję produktów odsiarczania (siarczany i siarczyny) oraz odazotowania (azotany i azotyny) zatrzymywane w absorberze IOS. Badania wykonano w skali laboratoryjnej i pilotowej na spalinach z kotła pyłowego OP-430 zlokalizowanego na terenie ZEC Kogeneracja Wrocław. W skali laboratoryjnej, w celu zasymulowania warunków panujących w absorberze IMOS zastosowano płuczki Dreshla a w skali pilotażowej wykorzystano pionową kolumnę natryskową. Jako sorbent w skali laboratoryjnej oraz pilotażowej wykorzystano 0,1 molowy roztwór wodorotlenku sodu ($NaOH$). W celu określenia kompozycji produktów reakcji w absorberze po ozonowaniu pobierano próbki roztworu po sorpcyjnego, które poddawano analizie na zawartość jonów. Do określenia stężenia jonów azotynowych (NO_2^-) oraz azotanowych (NO_3^-) w roztworze z absorbera wykorzystano metodę spektrofotometrii absorpcyjnej w zakresie UV, do określenia stężenia jonów siarczynowych (SO_3^{2-}) wykorzystano metodę jodometryczną a stężenie siarczanów (SO_4^{2-}) wyznaczono za pomocą metody ICP-OES. Oprócz wymienionych jonów badano także stężenie jonów węglanowych (CO_3^{2-}) i wodorowęglanowych (HCO_3^-) za pomocą metody miareczkowania konduktometrycznego.

Na podstawie badań laboratoryjnych określono, że zastosowanie metody ozonowania spalin sprzyja konwersji jonów siarczynowych do siarczanowych oraz azotynowych do azotanowych w porównaniu z układem bez ozonowania. W pracy zaproponowano mechanizmy powstawania jonów w roztworze $NaOH$ przy osobnym usuwaniu z gazu nośnego NO i SO_2 oraz przy jednoczesnym ich usuwaniu oraz wyjaśniono wpływ obecności CO_2 i H_2O w gazie nośnym przed ozonowaniem. W celu maksymalizacji udziału siarczanów i azotanów w cieczy po sorpcyjnej zaproponowano zastosowanie „reaktora utleniającego” wydłużającego czas kontaktu ozonu ze spalinami, co pozwala na zmniejszenie ilości ozonu kierowanego do instalacji oraz wpływa pozytywnie na stopień konwersji azotynów do azotanów oraz siarczynów do siarczanów. Pozytywny wpływ ozonowania na utlenianie siarczynów i azotynów w absorberze sprawia, że jest możliwe wykorzystanie produktów metody ozonowania np. jako materiały budowlane lub nawozy sztuczne, co czyni przedstawioną technologię bezodpadową. Wykonane badania w skali laboratoryjnej stanowiły podstawę do zaplanowania badań w skali pilotażowej na spalinach z elektrowni zasilanej węglem kamiennym.

Na podstawie wyników pomiarów w skali pilotażowej potwierdzono, że ozonowanie spalin jest niezwykle efektywne i umożliwia dotrzymanie standardów emisyjnych wynikających zapisów tzw. konkluzji BAT. Potwierdzono pozytywny wpływ zastosowania ozonowania spalin na formowanie się siarczanów w cieczy z absorbera, co oznacza, że w rzeczywistej instalacji oczyszczania spalin będzie można ograniczyć ilość powietrza kierowanego do natleniania roztworu w mokrej instalacji odsiarczania spalin. Potwierdzono również pozytywny wpływ zastosowania „reaktora utleniającego” na skuteczność odazotowania oraz formowane w absorberze produkty odazotowania i odsiarczania.

Leszkiewicz

Literatura:

- [1] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 24 listopada 2010 r. w sprawie emisji przemysłowych (zintegrowane zapobieganie zanieczyszczeniom i ich kontrola) (Dz.U. 2010, L 334).
- [2] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 22.04.2011 r. w sprawie standardów emisyjnych z instalacji (Dz. U. 2011, nr 95, poz. 558).
- [3] Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Large Combustion Plants - Industrial Emissions Directive 2010/75/EU, Institute for Prospective Technological Studies Sustainable Production and Consumption Unit European IPPC Bureau, Final Draft (June 2016).
- [4] Srivastava R. K., *Controlling SO₂ Emissions – A Review of Technologies*, United States Environmental Protection Agency, Office of Research and Development: Washington, DC, 2000.

- [5] Kuropka J., *Technologie oczyszczania gazów z dwutlenku siarki i tlenków azotu*, Politechnika Wrocławska, Wrocław 2012.
- [6] Zhang H., Tong H., Chen C., *Mechanism of Simultaneous Desulfurization and Denitrification for Flue Gas*, Environ. Sci. Technol., 84, s. 1864-1873, 2006.
- [7] Martinelli R., Doyle J. B., Redinge K. E., *SO_x-NO_x-Rox Box Technology Review and Global Commercial Oppurtunites*, 4th annual Clean Coal Technology Conference, Denver, CO, 1995.
- [8] Carpenter A. M., *Advances in multi-pollutant control*, IEA CLEAN COAL CENTRE, 2013.
- [9] Rozporządzenie Ministra Środowiska w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego (Dz. U. 2009, nr 27, poz. 169)