

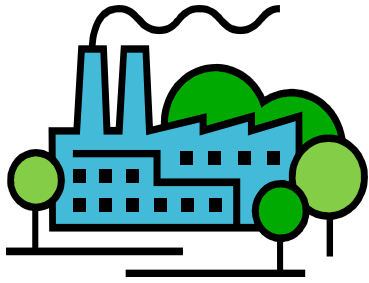
OCZYSZCZANIE PRZEMYSŁOWYCH GAZÓW ODLOTOWYCH

Do oczyszczania gazów z zanieczyszczeń gazowych wykorzystuje się podstawowe procesy wymiany masy **procesy fizyczne**:

- absorpcję
- adsorpcję
- kondensację
- separację membranową

procesy chemiczne procesy w których przebiegają reakcje chemiczne:

- procesy spalania bezpośredniego i termicznego
- metody katalityczne:
 - spalanie (utlenianie) katalityczne
 - redukcja katalityczna
 - rozkład katalityczny
- metody biologiczne



ABSORPCJA

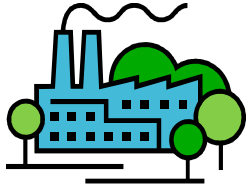
Absorpcja jest to dyfuzyjne przenoszenie cząsteczek substancji z jednej fazy (gazowej) przez granicę faz w objętość drugiej fazy (cieczy) wywołane różnicą stężenia w obu fazach. Czyli absorpcja polega na pochłanianiu zanieczyszczeń gazowych przez ciecz (absorbent).

Absorpcja zastosowanie:

- stężenie zanieczyszczeń wynosi kilka procent
- gazy rozcieńczone, gdy zanieczyszczenia są łatwo rozpuszczalne w absorbencie.

Absorbenty: woda, roztwory kwasów, zasad, soli o właściwościach utleniających lub redukujących, związki organiczne.

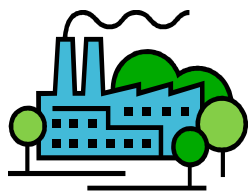
Produkt absorpcji - obojętny dla środowiska nie stanowi ponownego problemu do utylizacji.



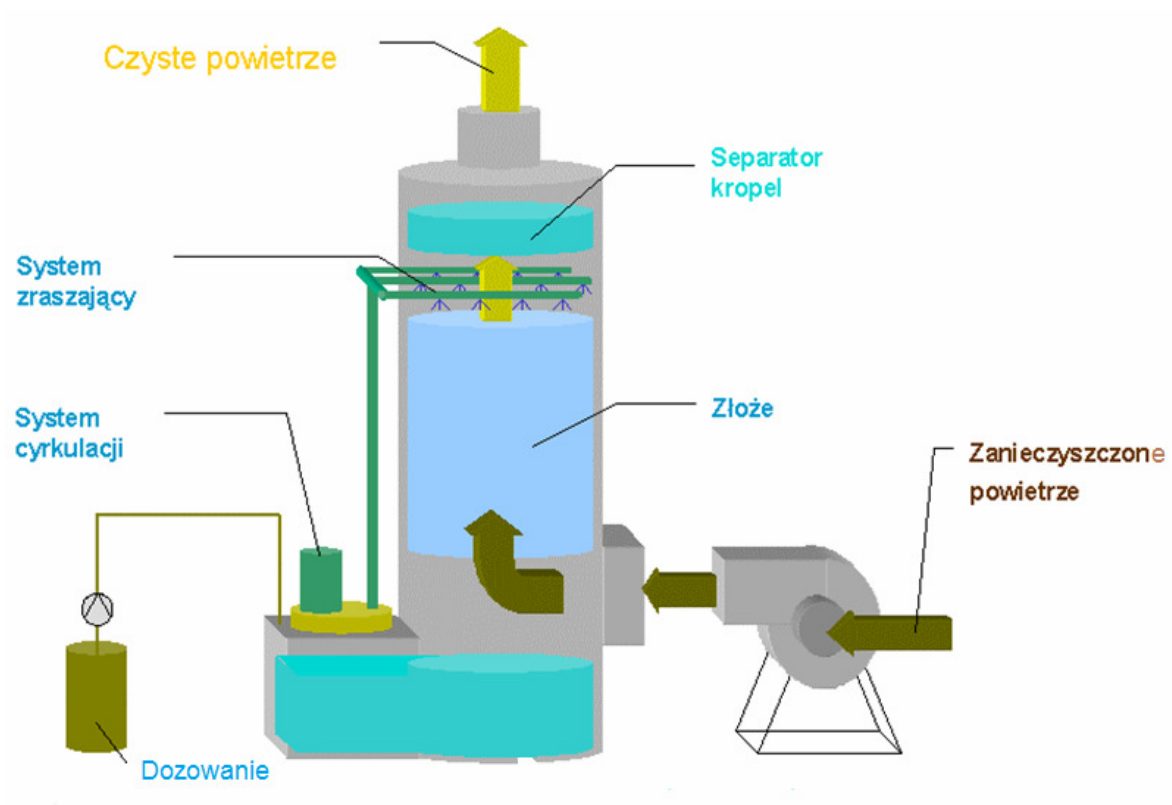
ABSORPCJA

Zwiększanie szybkości absorpcji:

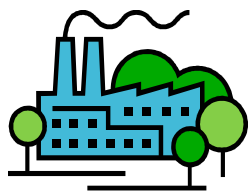
1. zwiększenie powierzchni międzyfazowej
2. zwiększenie szybkości dyfuzji
3. absorpcja z reakcją chemiczną – np. z reakcją utleniania - roztwory utleniaczy takich jak chlor, dwutlenek chloru, podchloryn sodowy, nadmanganian potasu oraz obecnie najbardziej popularny ozon.
4. wprowadzane do układu absorpcyjnego gaz - ciecz, cząstek stałych: elementy obojętne chemicznie zwiększające burzliwość układu, katalizatory, substancje reaktywne chemicznie, sorbenty naturalne i syntetyczne oraz substancje biologicznie czynne.



ABSORPCJA



Absorber , skruber



ADSORPCJA

Adsorpcja jest procesem, w którym cząsteczki (lub cząstki , fragment cząsteczki - rodnik, atom) jednej substancji zostają związane na powierzchni innej substancji.

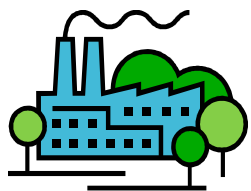
Adsorbat - substancja, która ulega związaniu na granicy faz.

Adsorbent - substancja na powierzchni, której następuje proces adsorpcji.

Adsorpcja jest procesem egzotermicznym.

Proces odwrotny - desorpcji jest endotermiczny.

Dwa cykle- adsorpcja, desorpcja (regeneracja adsorbenta)



ADSORPCJA

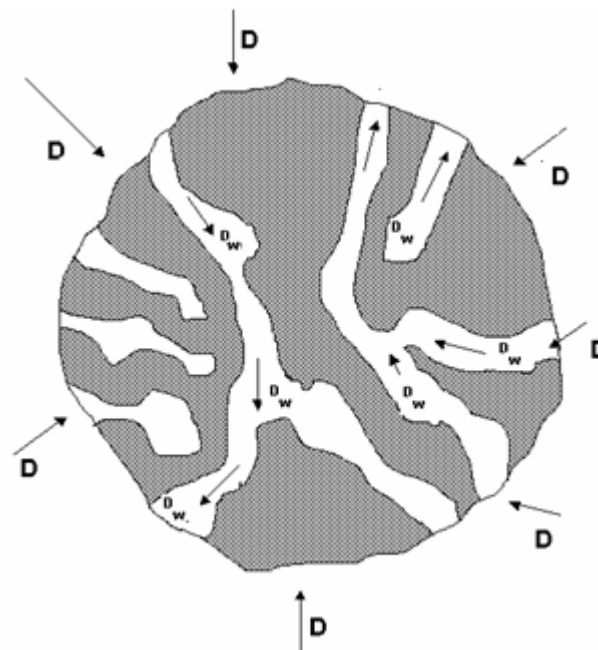
Etapy procesu adsorpcji:

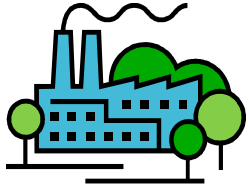
- dyfuzja cząsteczek z wnętrza fazy gazowej do powierzchni zewnętrznej (**D**),
- dyfuzja cząsteczek w porach adsorbenta do jego powierzchni wewnętrznej (**D_w**),
- adsorpcja fizyczna cząsteczek na powierzchni adsorbenta.

Etapy desorpcji

Zwiększanie szybkości adsorpcji

- zwiększenie powierzchni międzyfazowej -
- rozdrabnianie adsorbenta
- zwiększanie burzliwości przepływu





ADSORPCJA

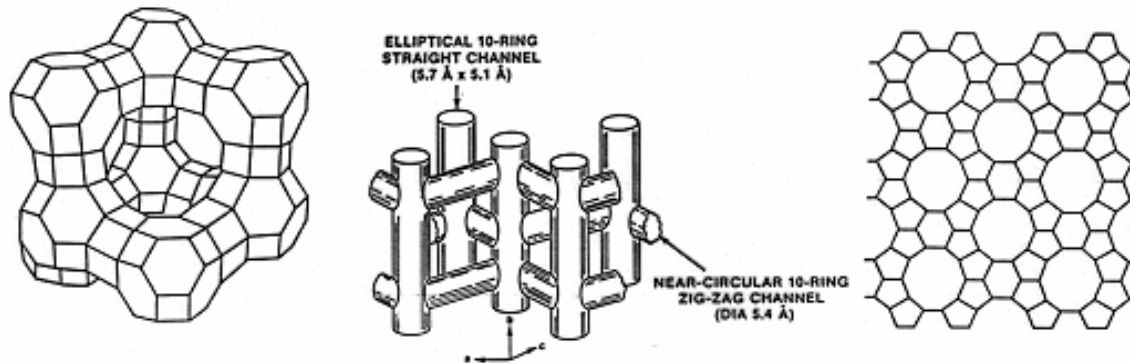
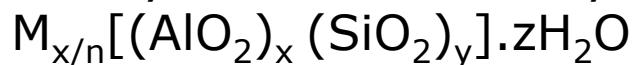
Adsorbenty

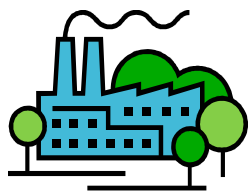
Węgiel aktywny

Powierzchnia właściwa węgla aktywnych sięga 1000 m²/g. Węgiel aktywny stosowany w procesach oczyszczania gazów musi mieć postać ziarnistą i odpowiednią wytrzymałość mechaniczną.

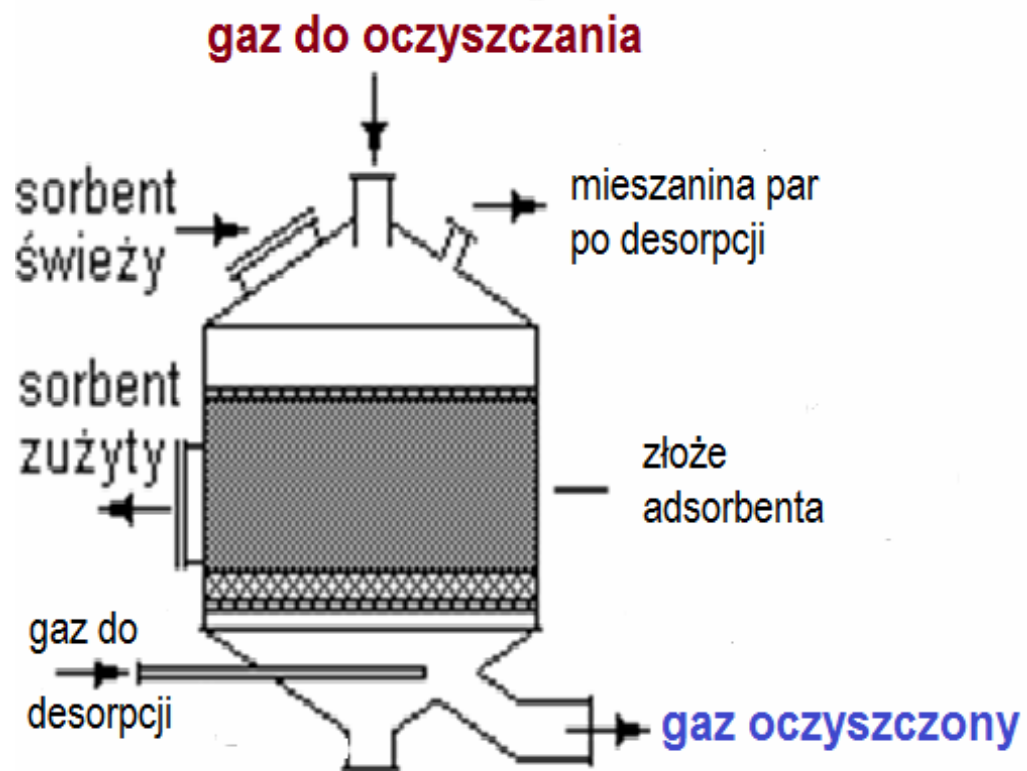
Adsorbenty: krzemowe - silikażel, ziemia Fullera, tlenek glinu

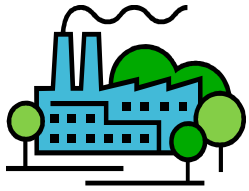
Adsorbenty glinowokrzemianowe - sita molekularne - zeolity syntetyczne o strukturze, w której wolne przestrzenie tworzą komory i kanały o ściśle określonych kształtach i wymiarach:





ADSORPCJA

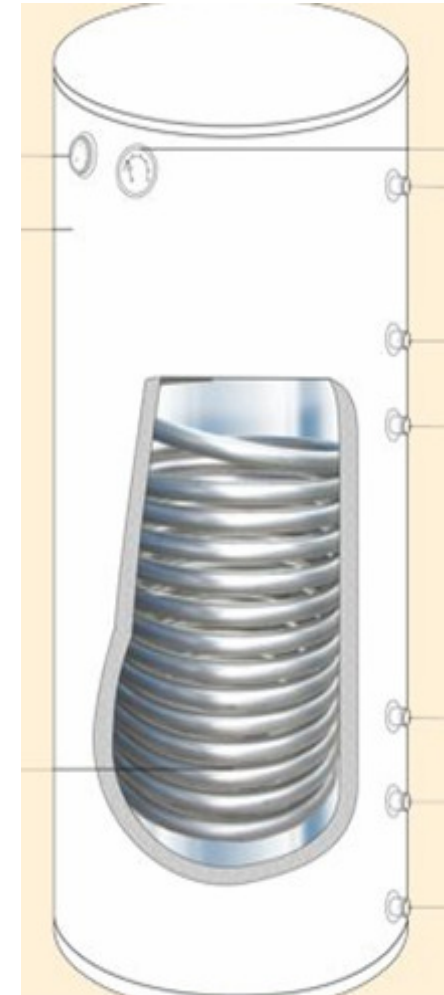


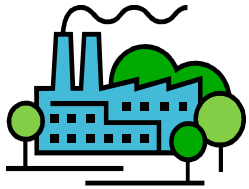


KONDENSACJA

Kondensacja jest metodą usuwania z gazów odlotowych substancji o wysokich temperaturach wrzenia przez chłodzenie wodą lub powietrzem w wymiennikach ciepła.

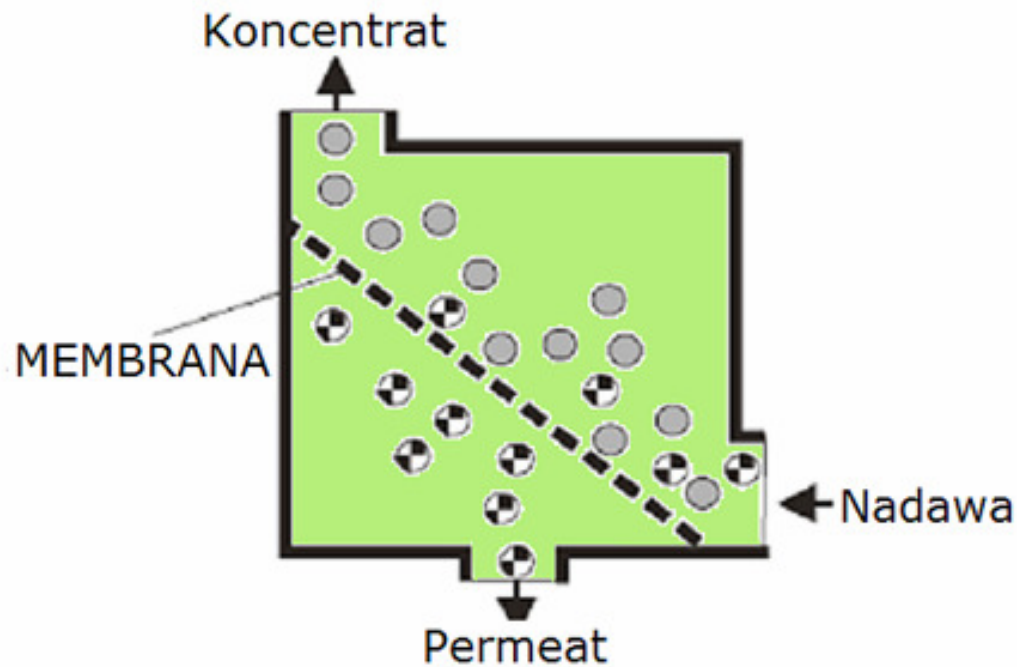
W metodzie kondensacji zanieczyszczeń gazowych stosuje się dwie metody chłodzenia: bezprzeponową i przeponową.



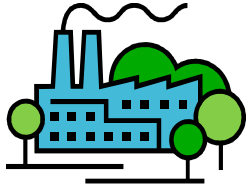


Metody membranowe

Separacja membranowa oparta jest na selektywnej przepuszczalności zanieczyszczeń przez membrany ze środowiska gazów odlotowych.



Zasada rozdziału strumieni w procesie membranowym

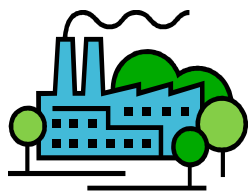


Metody membranowe

Transport cząsteczek - siła napędowa - to różnica:

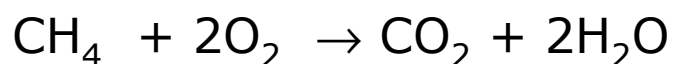
Ciśnienie,
Stężenie,
Temperatury,
Potencjału elektrycznego.

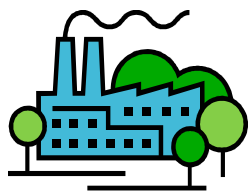
Rozdział zachodzi dzięki różnicy w szybkości transportu składników mieszaniny przez membranę.



METODY CHEMICZNE SPALANIE

Spalanie - usuwanie z gazów odlotowych niebezpiecznych dla środowiska substancji palnych takich jak węglowodory, tlenek węgla, rozpuszczalniki organiczne itp.. W reakcji spalania węglowodory są utleniane do CO_2 i H_2O . Spaleniu podlegać mogą również organiczne aerozolowe cząstki stałe, dymy, mgły i krople.

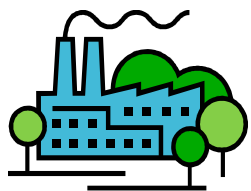




METODY KATALITYCZNE

Katalizą nazywa się zjawisko zmiany szybkości reakcji chemicznych w wyniku oddziaływania na reagenty substancji zwanych katalizatorami.

Katalizator definiuje się jako substancję, która zwiększa szybkość z jaką reakcja chemiczna osiąga stan równowagi, sama się jednak nie zużywa i której symbol nie występuje w równaniu stechiometrycznym.



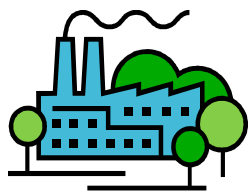
KATALIZA HETEROGENICZNA

Centrum aktywne jest to atom lub grupa atomów powierzchni, która tworzy z substratami wiązanie chemiczne prowadzące do powstania kompleksu przejściowego a następnie produktu

Większość katalizatorów stałych zawiera trzy typy składników:

- 1.substancja aktywna (0,1 – 100%)
- 2.nośnik
- 3.Promotor

Etapy reakcji katalitycznej – dyfuzja, adsorpcja, reakcja chemiczna, desorpcja, dyfuzja do fazy gazowej



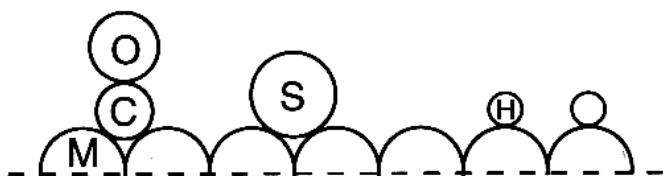
KATALIZA HETEROGENICZNA

Dezaktywacja katalizatorów:

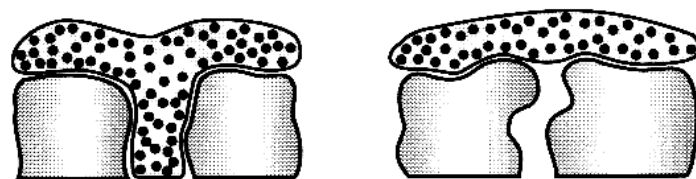
- blokowanie powierzchni przez depozyty pyłów
- koksowanie LZO (depozyty węglowe)
- sublimacja katalizatora
- spiekanie powierzchni aktywnych
- zatrutowanie katalizatora (**siarkowodór, siarczki organiczne i nieorganiczne, związki arsenu, związki fosforu, ołowiu, rtęci**)



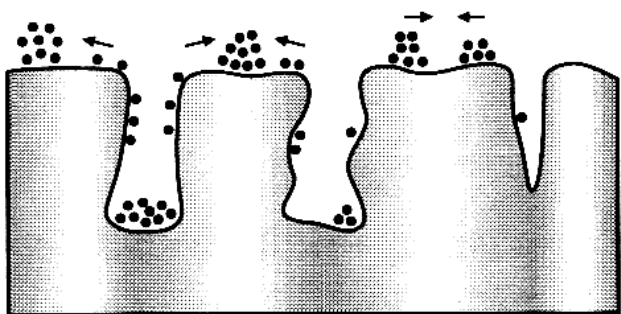
KATALIZA HETEROGENICZNA



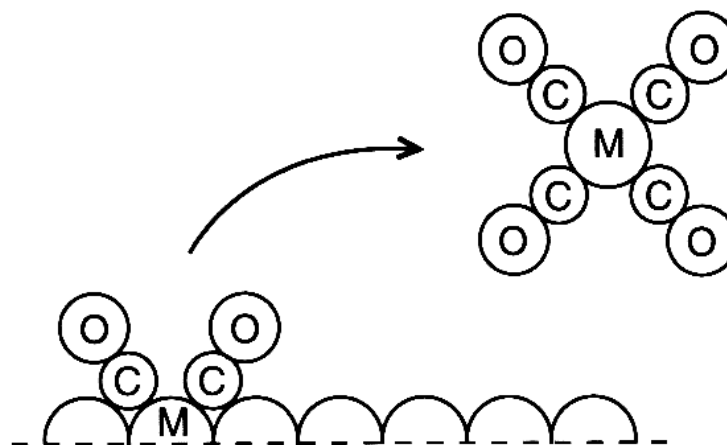
Zatrucie



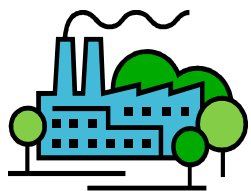
Depozyty



Spiekanie



Odparowanie

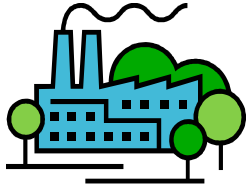


PROCESY KATALITYCZNE W OCHRONIE ŚRODOWISKA

REDUKCJA KATALITYCZNA stosowana w procesach usuwania tlenków azotu z gazów odlotowych polega na redukcji tlenków azotu za pomocą różnych reduktorów jak amoniaku, tlenku węgla lub węglowodorów w obecności katalizatorów.

ROZKŁAD KATALITYCZNY tlenków azotu na azot i tlen wobec katalizatorów.

UTLENIANIE KATALITYCZNE węglowodorów, tlenku węgla do ditlenku węgla i wody.



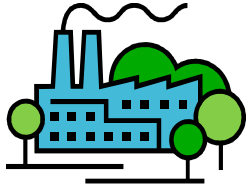
METODY BIOLOGICZNE

Biologiczne oczyszczanie gazów odlotowych opiera się na dwóch głównych procesach:

- **absorpcja** zanieczyszczeń w wodzie,
- **biologiczny rozkład** pochłoniętych zanieczyszczeń przez mikroorganizmy.

Efekt wspólnego oddziaływania w/w procesów jest taki, że:

- wskutek absorpcji gazy zostają oczyszczone,
- wskutek biologicznego rozkładu zanieczyszczeń zachodzi regeneracja sorbentu.



Metody odsiarczania gazów odlotowych

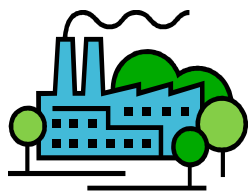
W dużych elektrowniach rzędu 1000 MW emitowane są do atmosfery strumienie spalin rzędu 5 mln m³/h

Metody odsiarczania dzieli się na:

odpadowe
regeneracyjne (bezodpadowe)

lub

mokre (absorpcyjne)
suche (adsorpcyjne)



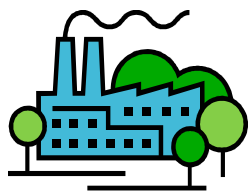
Metody odsiarczania gazów odlotowych

Metody mokre - absorpcyjne

A) odpadowe – produkt odsiarczania (mieszanina gipsu, siarczynu wapnia i popiołu) wydalany jest w całości na składowiska, do wypełnień górniczych lub do morza; składowiska wymagają rekultywacji (!)

B) półodpadowe – produktem jest gips $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, który można wykorzystać np. w budownictwie, ale często jest składowany (mniejsze zagrożenie dla środowiska niż produkt odsiarczania metodą odpadową)

C) bezodpadowe – absorbent zostaje zregenerowany, a wydzielony SO_2 wykorzystuje się do produkcji H_2SO_4 , siarki elementarnej lub w innych gałęziach przemysłu (najkorzystniejsze rozwiązanie)

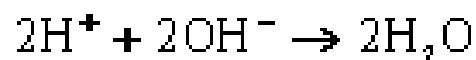
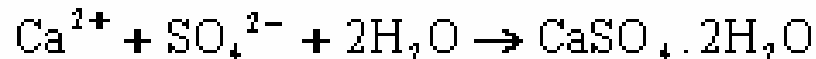
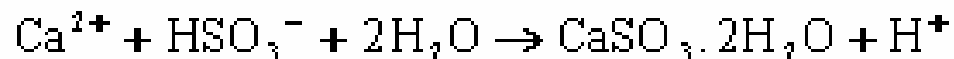
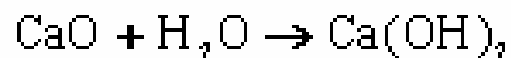
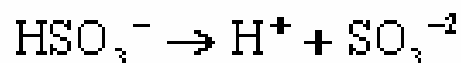
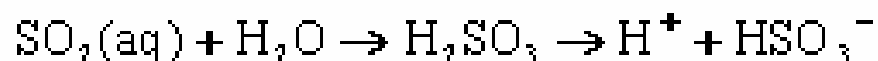


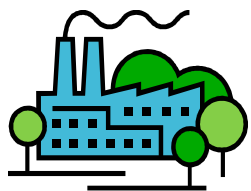
Metody odsiarczania gazów odlotowych

Metoda absorpcyjna, mokra, odpadowa

Metoda wapniowo-wapienna - odpadowa

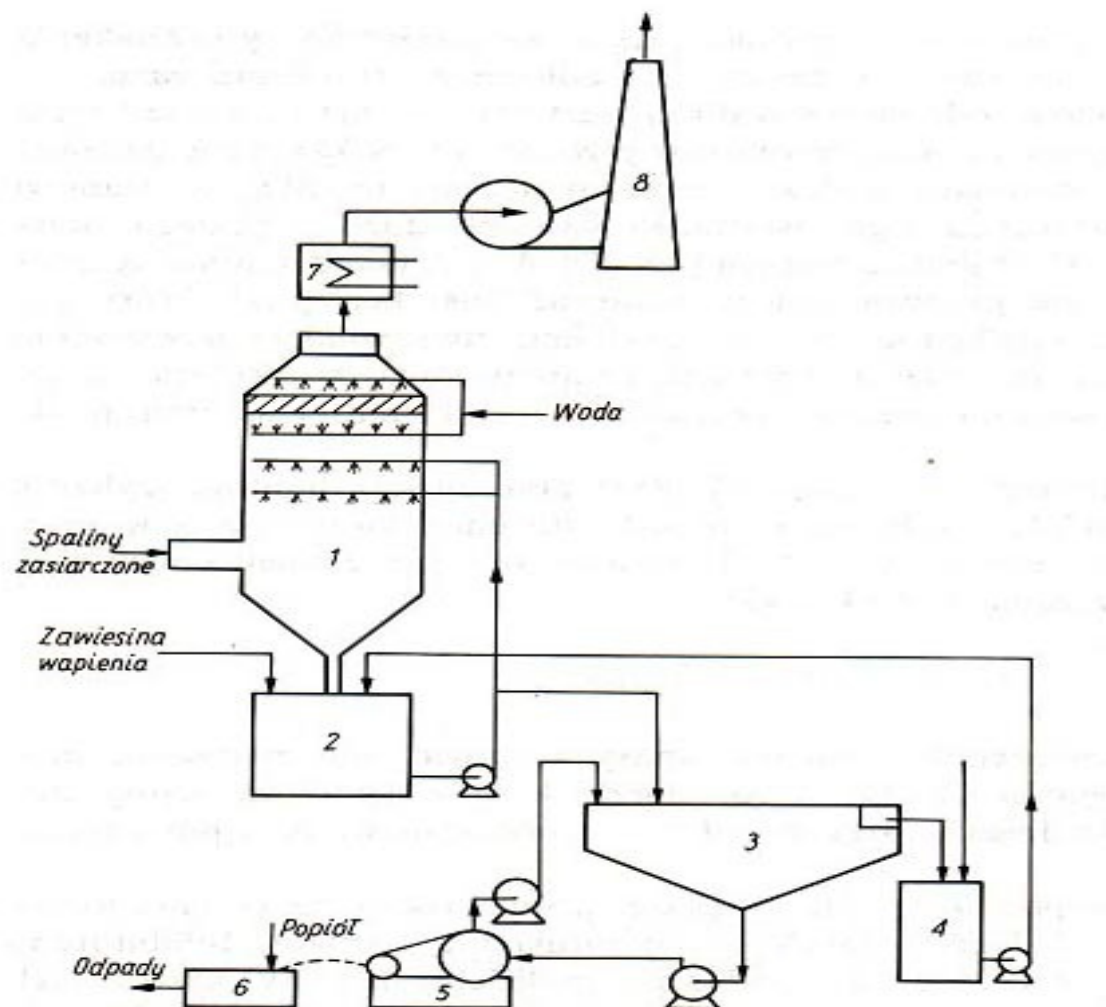
Metoda oparta jest na absorpcji SO_2 w zawieszynie wapna (CaO) lub kamienia wapiennego (CaCO_3).



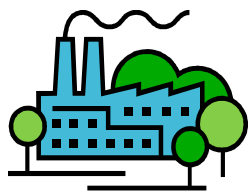


Metody odsiarczania gazów odlotowych

Metoda absorpcyjna, mokra, odpadowa



Schemat instalacji odsiarczania spalin metodą wapienną. 1 – skruber, 2 – zbiornik pośredni, 3 – odstojnik, 4 – zbiornik cieczy klarownej, 5 – filtr, 6 – mieszalnik, 7 – podgrzewacz spalin, 8 – komin [6]



Metody odsiarczania gazów odlotowych

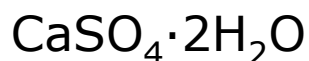
Metoda absorpcyjna, mokra, półodpadowa

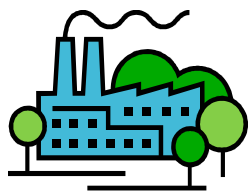
Wapienna -wapniakowa z produkcją gipsu

Metoda oparta jest na absorpcji SO_2 w zawieszynie wapna (CaO) lub kamienia wapiennego (CaCO_3).

Konieczne dokładne odpylenie gazów.

Reakcje takie jak w metodach odpadowych z tym, że utlenianie przeprowadza się niemal całkowicie w dodatkowym reaktorze lub doprowadzenie powietrza do absorbera, przez co otrzymuje się tylko gips





Metody odsiarczania gazów odlotowych

Metoda absorpcyjna, mokra, regeneracyjna (bezodpadowa)

Metoda magnezowa

Absorpcja

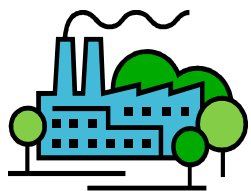
Oczyszczane gazy muszą być dokładnie odpylone;
absorbentem jest wodna zawiesina MgO:



Regeneracja polega na prażeniu wytrąconych siarczynów:



Dwutlenek siarki kierowany do produkcji kwasu siarkowego



Metody odsiarczania gazów odlotowych

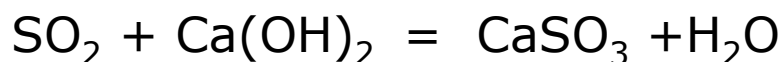
Metoda sucha - odpadowa

Absorpcyjna:

Absorpcja SO_2 w suszarni rozpyłowej z jednoczesnym odpylaniem.

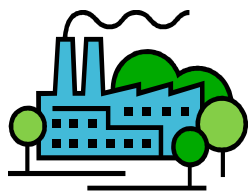
Rozpylona w atomizerach zawiesina lub roztwór absorbenta ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ itp.) kontaktuje się w suszarce z gorącymi gazami spalinowymi.

Reakcja główna:



Woda ulega odparowaniu.

Powstałą suchą mieszaninę siarczynu i siarczanu wapnia wraz z pyłem usuwa się w odpylaczach, najlepiej tkaninowych.

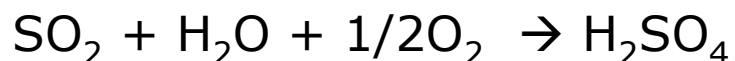


Metody odsiarczania gazów odlotowych

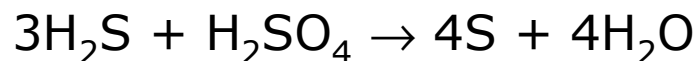
Metody suche - bezodpadowe

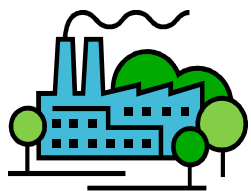
Adsorpcyjne:

Węgiel aktywny - adsorbent, temp. 390 – 420K,
Adsorpcja SO₂ z reakcją chemiczną

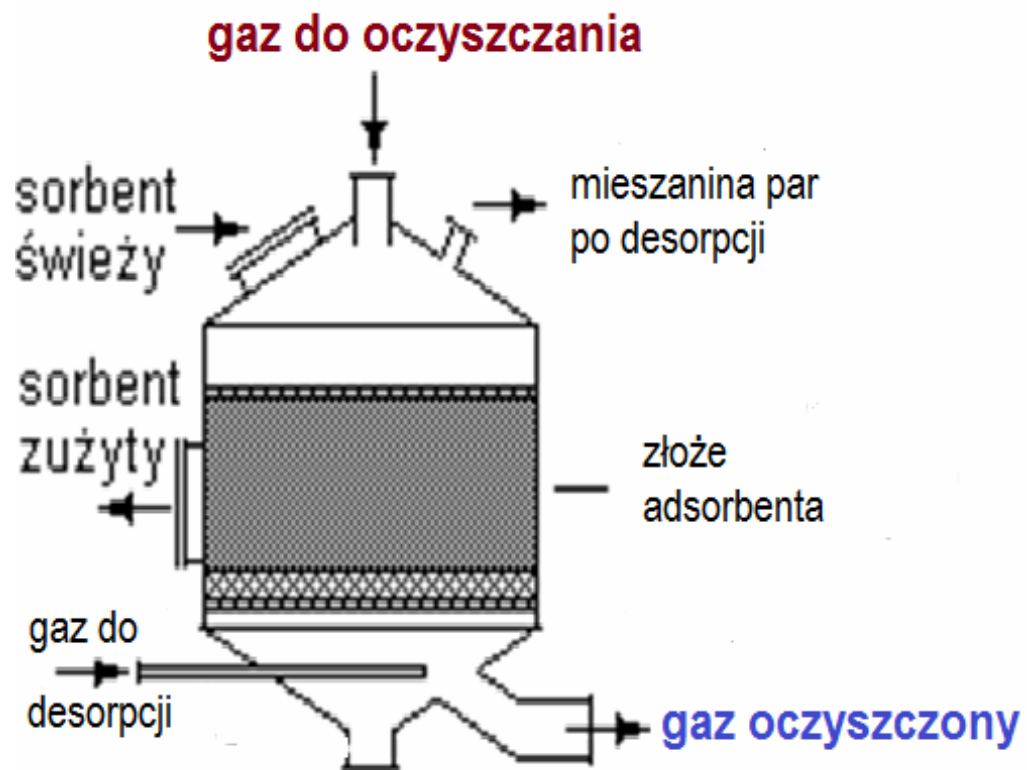


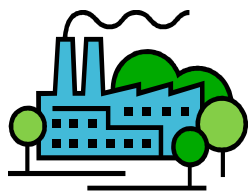
Regeneracja gazem obojętnym w temperaturze ok. 670K.





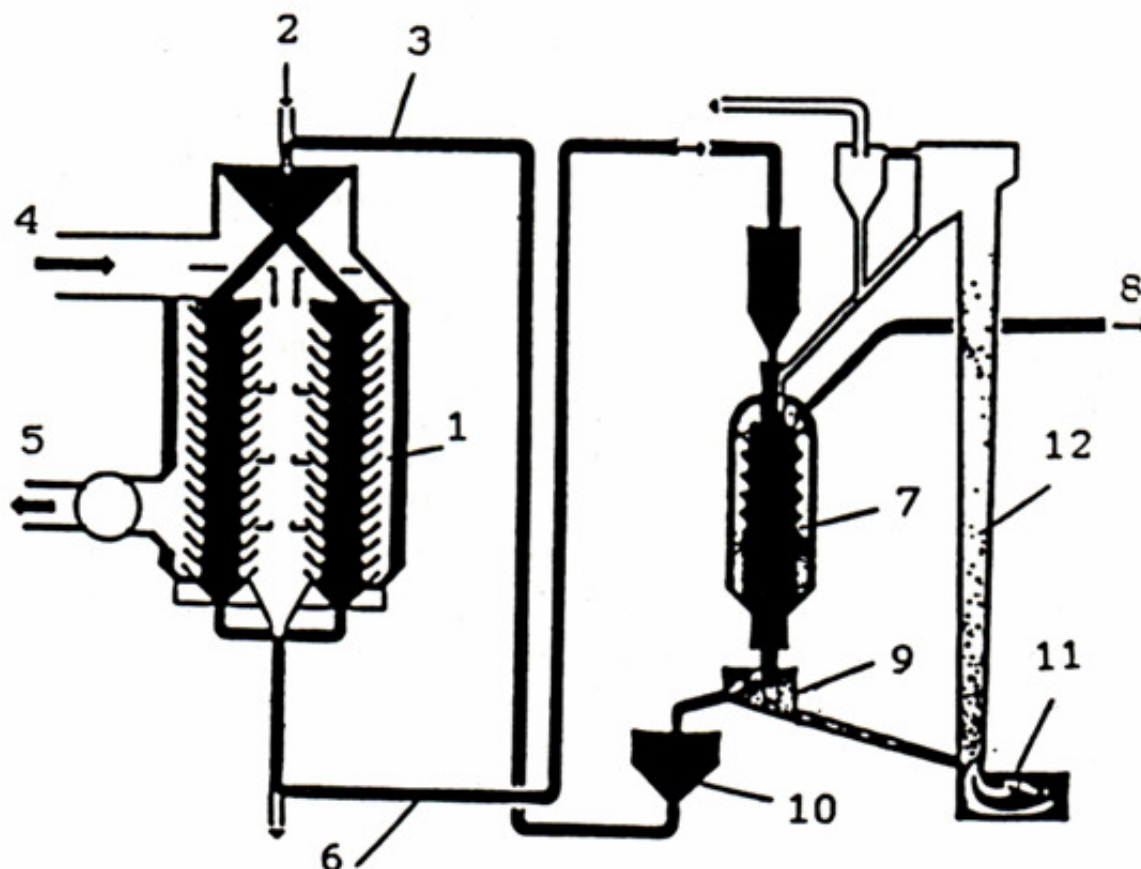
ADSORPCJA





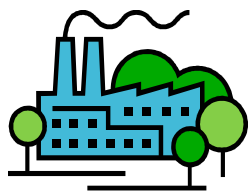
Metody odsiarczania gazów odlotowych

Schemat odsiarczania gazów przy zastosowaniu węgla jako adsorbenta



Odsiarczanie gazów spalinowych metodą Bergbau-Forschung

1 – adsorber, 2 – koks aktywny, 3 – koks aktywny z regeneratora, 4 – gaz zanieczyszczony, 5 – gaz oczyszczony, 6 – koks aktywny do regeneracji, 7 – regenerator, 8 – gaz wzbogacony w SO_2 , 9 – sito wibracyjne, 10 – chłodnica, 11 – komora spalania, 12 – piasek do regeneratora



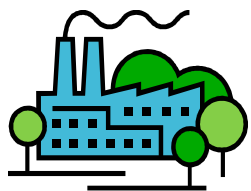
Metody odsiarczania gazów odlotowych

Porównanie metod mokrych i suchych

metody mokre,

wady

- konieczność podgrzewania gazów odlotowych powyżej punktu rosy kwasu siarkowego, co znacznie podwyższa koszty oczyszczania.
- konieczność usuwania wody z produktów.



Metody odsiarczania gazów odlotowych

Porównanie metod mokrych i suchych

suche metody,

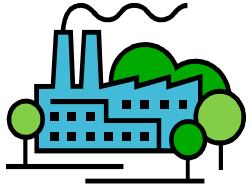
wady

- mała efektywność wykorzystania ziaren sorbentu,
- mała prędkość gazu,
- duże straty sorbentu podczas regeneracji.
- stosowane w metodach suchych sorbenty są bardziej kosztowne niż w metodach mokrych
- duże wymiary aparatów rzędu 100 m³.

zalety

- zużycie wody jest o ok. 50% mniejsze lub woda nie jest stosowana.
- zużycie energii w metodach suchych jest mniejsze
- metody suche tworzą mniej odpadów.
- produkty odsiarczania są łatwe do przetworzenia na niepylący granulat
- w metodach suchych nie stosuje się wielu aparatów stosowanych w metodach mokrych oraz nie występuje problem blokowania wnętrza aparatury osadami i korozji.

Metody regeneracyjne >koszt> odpadowe



Usuwanie tlenków azotu z gazów odlotowych

Metody usuwania NO_x z gazów odlotowych:

Metody mokre;

metody absorpcyjne

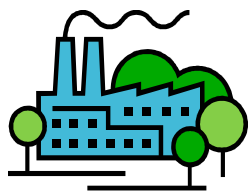
Metody suche;

adsorpcja

selektywna redukcja katalityczna,

nieselektywna redukcja katalityczna,

katalityczny rozkład

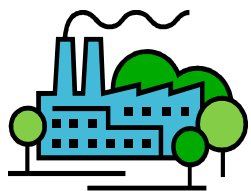


Usuwanie tlenków azotu z gazów odlotowych

Metody mokre

Metody mokre - absorpcyjne

1. Stosunek molowy $\text{NO}_2/\text{NO} = 1$, procesy absorpcji w roztworach alkalicznych takich, jak NaOH , Na_2CO_3 , Ca(OR)_2 , CaCO_3 , Mg(GH)_2 , MgCO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (90%)
2. Stosunek molowy $\text{NO}_2/\text{NO} \ll 1$ prowadzi się absorpcję alkaliczną w obecności substancji utleniających, takich jak podchloryn sodu, podchloryn wapnia, sole żelazowców, ozon, ditlenek chloru, woda utleniona oraz bardzo ekonomiczna metoda - gazy odlotowe są zraszane kwasem azotowym w wieżach absorpcyjnych



Usuwanie tlenków azotu z gazów odlotowych **Metody suche, bezodpadowe**

Adsorpcja NO_x na zeolitach

1. Cykl adsorpcji i utleniania



2. Cykl regeneracji

Zdesorbowany NO₂ kieruje się do kolumny absorpcyjnej w instalacji kwasu azotowego.

Metoda adsorpcyjna

- wysoka sprawność, jest bezodpadowa,
- koszt adsorbentów jest wysoki
- regeneracja kolumny