

OCHRONA POWIETRZA

Atmosfera jest “płaszczem”, który chroni życie na Ziemi od środowiska kosmosu. Dostarcza ona dwutlenku węgla dla fotosyntezujących roślin i tlenu do oddychania, dostarcza azotu, który wiążą bakterie, przenosi wodę z oceanu na ląd, działając jako skraplacz przy olbrzymim oddziaływaniu sił Słońca. Niestety **jest też nośnikiem wielu zanieczyszczeń**, poczynając od dwutlenku siarki, aż do antropogenicznych aerozoli. Pełni ona wiele funkcji ochronnych, gdyż absorbuje dużą część promieniowania kosmicznego, promieniowanie elektromagnetyczne, transmituje promieniowanie w zakresie 300-2500 nm (część ultrafioletu, widzialne i podczerwień) oraz od 0,01-40μm (fale radiowe), nie przepuszcza szkodliwego promieniowania ultrafioletowego poniżej 300nm, pełni rolę stabilizatora ciepła i zapobiega znacznieszym wahaniom temperatur.

Głównymi składnikami suchego powietrza są:

azot~78%, tlen~21%, argon~ 1% dwutlenek węgla ~0,03%.

Podstawowy skład powietrza przy powierzchni Ziemi jest na ogół stały. Zmiany te w nieznaczny sposób wpływają na zawartość azotu i tlenu.

Powietrze wokół Ziemi stanowi skomplikowany chemicznie system.

*Wiele reakcji chemicznych przebiegających w atmosferze jest niezbędnych dla życia, ale **działalność człowieka burzy równowagę** tych procesów, wprowadzając obce dla danego środowiska substancje, tworząc mieszaninę związków odbiegającą od naturalnego składu powietrza. Substancje te ulegają przemianom, tworzą nowe związki chemiczne, które opadają na ląd i do wód powierzchniowych z deszczami i opadem suchym. Część z nich opada w pobliżu źródła emisji, inne przenoszone są w masach powietrza na tysiące kilometrów.*

W ekosystemie wodnym i glebowym odbywa się również cały **szereg reakcji chemicznych i biochemicznych, zakłócając równowagę środowiska.**

Dla zapewnienia czynnej ochrony powietrza przed nadmiernym zanieczyszczeniem **konieczne są działania inżynierskie** dotyczące zarówno *efektywnej redukcji rozmiarów już zaistniałej emisji zanieczyszczeń, jak i racjonalnej modyfikacji przynajmniej tych technologii produkcji, które wytwarzają zanieczyszczenia szczególnie uciążliwe.*

Działania te będą skuteczne jeśli oprze się je na wiarygodnych podstawach. Głównym ich elementem jest szczegółowe **rozpoznanie rodzajów i własności** powstających **zanieczyszczeń** oraz **miejsc i warunków wprowadzania** ich do atmosfery. Rozpoznanie to jest ważne ze względu na ocenę stanu i stopnia zanieczyszczenia i związanego z nim zagrożenia, ale także określa zakresy i sposoby prowadzenia prac badawczych, projektowych i konstrukcyjnych.

Wszelkie rozważania o stopniu zanieczyszczenia powietrza należy odnosić do poziomu wzorcowego, powszechnie uznanego za powietrze czyste. **W Europie powietrze stosunkowo najczystsze jest w mało zaludnionych okolicach nadmorskich.** W porównaniu z nim *powietrze osiedli wiejskich jest przeciętnie kilkanaście razy gorsze jakościowo, w małych miasteczkach kilkadziesiąt, w dużych zaś aglomeracjach miejskich bywa nawet kilkaset razy gorsze.*

W stratosferze obserwuje się rozdział grawitacyjny powodujący niewielkie zmiany w udziałach poszczególnych składników.

Odstępstwa od składu czystego powietrza mogą mieć różny charakter:

Niektóre **naturalne składniki mogą zmieniać swój udział** w stosunku do wartości określonej średnim składem. Przykładem mogą być wahania stężenia CO₂ - w lesie w ciągu dnia, w ciągu roku w niektórych szerokościach geograficznych dla warunków naturalnych, bądź zwiększona emisja zanieczyszczeń z działalności antropogenicznej.

Za zanieczyszczenia powietrza będziemy uważali więc składniki naturalne, jeśli ich udziały w powietrzu będą wyższe od zawartości określonych średnim składem powietrza czystego oraz składniki obce,

które nie występują w składzie naturalnym. Ta definicja traktuje wszystkie substancje jako nadmiarowe lub obce, w stosunku do przyjętego średniego składu powietrza czystego.

O stopniu szkodliwości lub uciążliwości atmosfery dla środowiska biologicznego a tym samym ze stworzeniem zagrożenia dla zdrowia i życia człowieka, decyduje toksyczność substancji zanieczyszczającej oraz jej stężenie.

Powietrze będzie więc nadmiernie zanieczyszczone wtedy, kiedy *udziały znajdujących się w nim zanieczyszczeń przekroczą progowe wartości stężeń, określane przez służby nadzoru sanitarnego jako wartości **najwyższych dopuszczalnych stężeń (NDS)**. Antropogeniczne źródła zanieczyszczeń zlokalizowane są przede wszystkim na lądzie.*

Każdy proces technologiczny składa się z trzech zasadniczych etapów: **pozyskania surowca, przygotowania surowca i podstawowego procesu technologicznego**. Integralną częścią każdego procesu technologicznego jest węzeł oczyszczania gazów odlotowych i ścieków.

Wielkość emisji i skład zanieczyszczeń będzie *zależał od stosowanego w procesie surowca, rodzaju technologii i sprawności urządzeń do oczyszczania gazów odlotowych*. Na podstawie znajomości jakościowego i ilościowego składu surowca można przewidywać wielkość emisji i skład emitowanych zanieczyszczeń. Również *stosowany w produkcji proces technologiczny ma istotny wpływ na wielkość i skład emisji*. W procesach energo- i materiałochłonnych należy się spodziewać znacznych emisji zanieczyszczeń.

Zanieczyszczenia powietrza występują we wszystkich stanach skupienia, przyjmując różne formy strukturalne.

Obok podstawowych gazów, **do naturalnych składników powietrza zalicza się:** *pyły i gazy pochodzące z wybuchów wulkanicznych, aerozole i gazy emitowane z powierzchni mórz i oceanów,*

popioły pochodzenia roślinnego, powstające podczas pożarów lasów, a także powstałe w wyniku reakcji chemicznych gazów uwolnionych w procesach rozkładu materii organicznej, gazy powstałe na skutek wyładowań atmosferycznych, cząstki roślinne i organizmy żywe.

Dla określenia rodzaju wielofazowego układu niezbędna jest znajomość następujących cech: *źródła pochodzenia i formy występowania rozproszonej substancji, rodzaju rozproszenia, stopnia rozdrobnienia rozpraszanej substancji.*

Skład jakościowy i rozkład stężeń zanieczyszczeń w powietrzu są zmienne w czasie i przestrzeni. Ze względu na dużą zmienność stężeń zanieczyszczeń *powietrza zagadnienie wyboru i ustalenia punktów pomiarowych jest zagadnieniem niezwykle istotnym i należy kierować się następującymi kryteriami:*

gęstość zaludnienia,

koncentracja zakładów przemysłowych,

warunki geograficzne i topograficzne,

warunki meteorologiczne,

warunki mikroklimatu lokalnego.

Przy rozmieszczaniu punktów pomiarowych **należy uwzględnić lokalną różę wiatrów.**

PRZEMIANY ZANIECZYSZCZEŃ W POWIETRZU ATMOSFERYCZNYM

Powietrze stanowi **“gigantyczny reaktor”**, w którym przebiegają różnorodne procesy chemiczne i fizyczne. Przebieg tych procesów zależy w znacznym stopniu od stanu atmosfery. Sprzyjają temu **stany inwersji temperaturowej**, które mają ścisły związek z występowaniem poważnych

problemów zanieczyszczenia powietrza. W warunkach normalnych temp. powietrza maleje wraz z wysokością.

Powierzchniowe warstwy powietrza ogrzewają się od powierzchni ziemi i rozprężają. Ciepłe, lżejsze powietrze unosi się do góry, przenika przez warstwy powietrza chłodnego, które opada w dół, ogrzewa się, rozpręża i unosi do góry. Wytworzone w ten sposób prądy ułatwiają dyfuzję zanieczyszczeń i przyczyniają się do ich rozcieńczenia.

Jeśli struga zimnego powietrza przepływa na małej wysokości, wypierając do góry warstwę ciepłego powietrza - to zajmuje jego miejsce. W tych warunkach temperatura powietrza maleje do pewnej wysokości (450-900m) i potem wzrasta wraz z wysokością (900-1800m). Powyżej tej wysokości obserwuje się znowu normalną zależność, czyli spadek temp. wraz z wysokością.

Warstwa ciepłego powietrza, zalegająca na wysokości (900-1800 m), stanowi warstwę inwersyjną, przykrywającą niższe warstwy atmosfery. Stanowi ona barierę dla niskich, chłodnych warstw powietrza i utrudnia ich pionową cyrkulację, powodując wzrost stężeń zanieczyszczeń. Stan ten charakteryzuje się zazwyczaj pogodą bezchmurną. Stwarza to korzystne warunki dla reakcji fotochemicznych, w wyniku których powstają zanieczyszczenia wtórne, jak smog utleniający i inne.

Pod warstwę inwersyjną są emitowane zanieczyszczenia: *tlenki węgla, azotu, siarki, węglowodory, pyły.*

Z węglowodorów na drodze reakcji fotochemicznych powstają rodniki organiczne: *alkilowe, alkoksylowe, nadtlenków alkilowe, formylowe, nadtlenoformylowe, nadtlenoacetylowe, mrówczanowe, karboksylowe. Część z nich to utleniacze.*

Z emitowanych tlenków azotu powstaje kwas azotawy i azotowy, z których na drodze reakcji fotochemicznych powstają rodniki nieorganiczne: *wodorotlenowy, nadtlenowodorotlenowy.*

W warunkach inwersyjnych obserwuje się również wzrost stężenia tlenu atomowego i ozonu. Jeżeli nałożymy na to emisję pyłów o zróżnicowanym składzie oraz emisję pary wodnej, to otrzymamy skomplikowany wielofazowy i wieloskładnikowy układ reakcyjny.

Fotochemiczne reakcje, indukowane w atmosferze przez promieniowanie słoneczne, wpływają na ostateczną postać związków chemicznych w poszczególnych warstwach atmosfery. W efekcie pochłoniętej energii, powstają cząsteczki wzbudzone, obok rodników i zjonizowanych atomów i cząsteczek. Elektron absorbujący kwant energii może zajmować kilka poziomów energetycznych. Im większy jest kwant energii pochłoniętej przez atom, tym dalej od jądra zostaje przeniesiony elektron i tym słabiej jądro na niego oddziałuje. Wzbudzona cząsteczka może łatwo oddać energię innej cząsteczce lub atomowi, wzbudzone w atmosferze cząsteczki mogą również ulegać dysocjacji. Energia pozyskiwana przez molekułę podczas absorpcji może być tracona na emisję tego samego promieniowania w procesie zwanym **luminescencją** (**fluorescencja** - natychmiastowa reemisja światła, **fosforescencja** - opóźniona reemisja). Jeśli wzbudzenie molekuły zachodzi wraz z reakcją chemiczną mamy do czynienia z **chemoluminescencją**. Na drodze fotochemicznej będą reagować **substancje absorbujące** wysokoenergetyczne promieniowanie **w zakresie 300-700 nm**.



Powstała wzbudzona cząstka A^* może ulec:

fluorescencji



dezaktywacji zderzeniowej

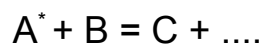


gdzie M to trzecie ciało, nie biorące udziału w reakcji, niezbędne jednak do pochłaniania energii reakcji,

dysocjacji



bezpośredniej reakcji



Przy rozważaniach pierwotnych procesów fotochemicznych należy zidentyfikować substancje absorbujące w zakresie 300-700 nm. W powietrzu istotną rolę odgrywają dwie ostatnie reakcje.

Przemiany tlenu węgla i ditlenku węgla

Tlenek węgla powstaje w wyniku *niezupełnego spalania węgla lub związków zawierających węgiel, wysokotemperaturowej redukcji ditlenku przez substancje zawierające węgiel, wysokotemperaturowej dysocjacji ditlenku.*

W wyniku przemysłowej emisji CO jego stężenie powinno ulegać podwojeniu co 4 -5 lat. **Większość tlenu węgla w atmosferze jest produktem przejściowym utleniania metanu przez rodniki hydroksylowe. Poważnym źródłem CO jest także utlenianie węglowodorów pochodzenia antropogenicznego. Degradacja chlorofilu, zachodząca jesienią, uwalnia do atmosfery około 20% CO rocznie.**

Antropogeniczne źródła nie są do końca poznane. Różnorodność źródeł emisji tlenu węgla i względnie krótki czas przebywania w atmosferze, powodują występowanie znacznych, regionalnych różnic stężeń.

Najważniejszym procesem obniżającym stężenie CO jest reakcja z rodnikami HO^{}. W rzeczywistości przyrost CO w atmosferze jest znacznie mniejszy.*

Reakcja utleniania CO do CO₂ przebiega bardzo powoli i w niższych warstwach atmosfery jest około 0,1% CO na godzinę w obecności światła słonecznego. W wyniku prowadzonych badań stwierdzono, że niektóre mikroorganizmy zawarte w glebie mają zdolność szybkiego przyswajania CO z atmosfery. Udział tego procesu w usuwaniu CO jest przeważający. W USA określono zdolność pochłaniania CO przez mikroorganizmy na 500 mln ton rocznie, co 5-ciokrotnie przewyższa wielkość emisji do atmosfery. W miastach stężenie CO zależy od natężenia emisji z pojazdów mechanicznych i od rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń, czyli od warunków atmosferycznych

(przy braku terenów zielonych i gleby). Tlenek węgla zawiera pośrednio olbrzymi wpływ na skład chemiczny troposfery i stratosfery. Oddziałuje on na stężenie ozonu, bardzo niekorzystnie wpływa na organizm ludzki.

Miliardy ton ditlenku węgla uwalniane zostają corocznie w procesach spalania paliw stałych, płynnych i gazowych. W temperaturze poniżej 100°C nie powstaje CO ani CO₂, bowiem tlen nie reaguje z węglem, lecz jest pochłaniany przez węgiel, tworząc kompleks pośredni węglowo-tlenowy (C_xO_y), a w miarę wzrostu temperatury kompleks ten ulega rozpadowi na tlenek i ditlenek węgla w różnym stosunku. Produkcja metali i tlenków metali, jest źródłem CO₂.

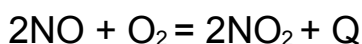
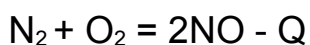
Istnieją w zasadzie trzy płaszczyzny działań, zmierzające do zmniejszenia jego emisji.

Pierwsza - to wzrost efektywności wykorzystania energii, **druga** - to upowszechnienie wykorzystania alternatywnych źródeł energii i **trzecia** zwiększenie naturalnych procesów fotosyntezy (ochrona lasów tropikalnych, zalesianie nieużytków).

Przemiany tlenków azotu

Symbol NO_x oznacza mieszaninę gazów: NO i NO₂. Oznacza się je często łącznie, z powodu labilności. Gazy te przedostają się do atmosfery z naturalnych źródeł emisji (przemiany biochemiczne, światło) i w wyniku antropogenicznej działalności. **Powstają one w reakcji azotu z tlenem powietrza.**

Połączenie 3% tlenu i 75% azotu, typowe dla procesu spalania w różnych piecach (elektrownie i elektrociepłownie), **produkuje tlenek azotu na poziomie stężeń 500 ppm w ciągu 23 min przy 1315 °C.** *Gdy temperatura wzrasta do 1980 °C, czas na powstanie tego samego stężenia NO wynosi już tylko 0,117 s. W temperaturze pokojowej tlenek azotu powstaje na poziomie 1,1x 10⁻¹¹ ppm.*

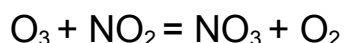


Pierwsza reakcja przebiega w wysokich temperaturach (powyżej 1450 K) i stanowi uboczną reakcję spalania.

Reakcji drugiej sprzyja niska temp. i wysokie stężenie tlenu. Warunki te spełnione są za wylotem z komina.

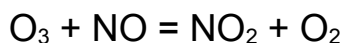
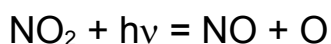
W rzeczywistości 10% NO zostaje utleniona ze względu na znaczny spadek stężenia substratów. *Badania nad stężeniem tlenków azotu wykazały ścisłą korelację pomiędzy natężeniem ruchu ulicznego a wzrostem zawartości NO_x.*

W powietrzu występuje także **podtlenek azotu**. Znacznym jego **źródłem jest stosowanie nawozów azotowych a także w wyniku przekształcania terenów leśnych w rolnicze**. W ostatnim okresie zauważa się wzrost jego stężenia. Czas przebywania NO_x w powietrzu wynosi 3-4 dni. Istnieją więc naturalne procesy ich usuwania, w tym reakcje fotochemiczne.



Zaproponowany mechanizm nie został jeszcze potwierdzony.

Końcowym produktem przemian NO_x jest kwas azotowy, który po reakcji z metalami zawartymi w pyłach jest usuwany z atmosfery pod postacią soli, przez opady deszczu lub wraz z pyłami. Istnieją jeszcze inne mechanizmy przemian NO_x :



Szybkości tych reakcji są w przybliżeniu jednakowe i **mieszanina znajduje się w stanie dynamicznej równowagi** a stężenia produktów powinny utrzymywać się na stałym poziomie. Tak jednak nie jest, **obserwuje się wzrost stężenia ozonu**. *Jest to spowodowane zaburzeniem cyklu fotolitycznego przez węglowodory. W środowisku*

miejskim dobowe zmiany stężeń NO_x i O_3 zależą od promieniowania słonecznego i ruchu ulicznego.

Przed świtem poziom NO i NO_2 pozostaje stały, ze zwiększeniem natężenia ruchu ulicznego wzrasta gwałtownie poziom NO , wraz ze wzrostem nasłonecznienia następuje wzrost stężenia NO_2 związany ze wzmożoną konwersją pierwotnego NO do wtórnego NO_2 , ze wzrostem stężenia ozonu następuje spadek stężenia NO , ze zmniejszeniem nasłonecznienia i spadkiem natężenia ruchu stężenie NO zaczyna powoli wzrastać.

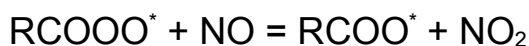
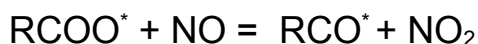
Po zachodzie słońca fotochemiczny mechanizm konwersji tlenków zanika, natomiast przeważać zaczyna udział reakcji utleniania przez nagromadzony ozon, wynikiem czego jest spadek jego stężenia. Obserwacja tych zmian jest możliwa przy użyciu szybkich metod pomiarowych, pracujących w sposób ciągły. **Wszystkie te przemiany zachodzą w wyniku fotodysocjacji według bardzo skomplikowanych mechanizmów. Często w reakcje te wchodzi związki organiczne. Ditlenek azotu ostatecznie usuwany jest z atmosfery w postaci soli azotowych lub organicznego azotu, tam gdzie tworzy się fotochemiczny smog, czy też kwasu azotowego.** Są to główne procesy, w których następuje włączenie azotu w cykl biologiczny. Ditlenek azotu jest biochemicznie bardziej aktywny i bardziej toksyczny niż tlenek azotu. Przebywanie od kilku minut do jednej godziny w pomieszczeniu, gdzie stężenie NO_2 jest od 50-100 ppm, powoduje zapalenie płuc, przy wyższych stężeniach wywołuje bronchit, zaś stężenie ponad 500 ppm po dwóch dniach powoduje zgon. Wzrost uszkodzeń obserwuje się na roślinności ekspozowanej na działanie NO_x . Prawdopodobnie jest to związane z powstawaniem **azotanu nadtlenku acetylu (PAN), tworzącego się podczas fotochemicznego smogu.**

Przemiany węglowodorów i tlenków azotu

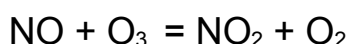
Naturalne źródła węglowodorów to *procesy biologiczne, aktywność geotermiczna i procesy zachodzące w pokładach węgla, ropy naftowej i gazu ziemnego. Głównym źródłem antropogennym jest transport, procesy przemysłowe, odparowywanie rozpuszczalników organicznych stanowi 10% emisji przemysłowej.*

Węglowodory w stanie pierwotnym jak i po przemianach wtórnych, są zagrożeniem dla środowiska. Same węglowodory w nieznacznym stopniu ulegają reakcjom fotochemicznym (R^* , $RCOO^*$, $RCOOO^*$ powstają one w wyniku reakcji z ozonem), są natomiast bardzo reaktywne w stosunku do innych substancji będących produktami reakcji fotochemicznych.

Na skutek emisji węglowodorów cykl fotochemiczny NO_2 zostaje zaburzony, w wyniku czego powstają wtórne zanieczyszczenia: ozon, azotan nadtlenku acetylu zgodnie z proponowanym mechanizmem:

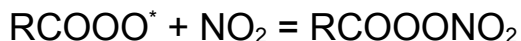


Reakcje te są konkurencyjne dla procesu usuwania ozonu w cyklu fotolitycznym



Wspólnym produktem obu reakcji jest NO_2 .

Końcowym produktem tego cyklu są **azotany organicznych nadtlenków**



Jeżeli rodnikiem R będzie tu CH_3 - będziemy mieli do czynienia z azotanem nadtlenku acetylu PAN *wchodzącym w skład smogu utleniającego, którego stężenie zmienia się wyraźnie w zależności od pory roku i zależy ściśle od stopnia nasłonecznienia. Zwiększonych stężeń PAN i ozonu należy spodziewać się w wielkich miastach, w okresach występowania inwersji i intensywnego nasłonecznienia.*

Przemiany tlenków siarki

Głównym źródłem emisji SO₂ jest spalanie paliw zawierających w swym składzie związki siarki. **Zawartość siarki w węglu, ropie naftowej i gazie ziemnym jest zróżnicowana. Ropa naftowa** zawiera zazwyczaj od dziesiątych części procenta do około 2-3%. **W węglu** jej zawartość może sięgać nawet do 5%, natomiast gaz ziemny zawiera znacznie mniej siarki.

W skali światowej 1/3 związków siarki pochodzi ze źródeł przemysłowych a pozostałe z naturalnych jako H₂S i SO₂. Zanieczyszczenia ze źródeł naturalnych rozłożone są w miarę równomiernie.

Ze źródeł sztucznych są skoncentrowane na stosunkowo małych przestrzeniach aglomeracji miejskich i przemysłowych. Dotychczas do atmosfery uwolnionych zostało mniej niż 5% siarki znajdującej się w rozpoznanych złożach ropy naftowej i węgla. Największa emisja spalin nastąpiła po II-ej wojnie światowej.

W Europie największa emisja siarki występuje w Wlk. Brytanii, Niemczech, Czechach, Polsce i Rosji. Przeważająca część SO₂ emitowana do atmosfery nad Europą Zachodnią przenoszona jest wiatrem nad Skandynawię. Ten **swoisty “eksport” siarki w atmosferze sprawia, że na terytorium Norwegii aż 92% tego pierwiastka w opadach pochodzi ze źródeł zlokalizowanych w innych państwach. W Polsce ponad połowa emisji siarki pochodzi ze źródeł własnych.**

Wiele niewiadomych w cyklu siarki odnosi się do jej **nie antropogenicznego pochodzenia**. Prawdopodobnie największym źródłem ditlenku siarki w atmosferze jest siarkowódór, powstający w wyniku aktywności mikrobiologicznej. Związki siarki przedostają się do atmosfery podczas wybuchów wulkanicznych oraz z oceanów wraz z aerozolami. W skali całego globu masa związków siarki emitowana w wyniku działalności antropogenicznej jest bliska tej, która trafia tam drogą

naturalną, natomiast w silnie uprzemysłowionych regionach Europy i Ameryki Północnej tylko 10% emisji przypada na procesy naturalne. Dinitlenek siarki jest jednym z tych gazów, które biorą udział w procesie formowania się aerozoli. Większość SO_2 w powietrzu jest utleniana do kwasu siarkowego i soli siarczanowych. Prawdopodobnie to siarczany tworzą mętną mgłę pokrywającą wysoko uprzemysłowione regiony. Dinitlenek siarki podlega kilku typom reakcji, do których zaliczamy: reakcje fotochemiczne i chemiczne, zwłaszcza w obecności tlenków azotu, węglowodorów; reakcje chemiczne z kropelkami wody.

Istotna jest zawartość soli metali i amoniaku; reakcje chemiczne z cząsteczkami gleby uniesionymi do atmosfery, w skład których wchodzi glinokrzemiany.

Uproszczony mechanizm powstawania tlenków siarki można opisać następującymi reakcjami:



Wydajność ostatniej reakcji jest stosunkowo mała, w wysokich temp. równowaga ustala się szybko, lecz **stężenie tlenku siarki(VI) w mieszaninie jest niskie.**

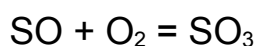
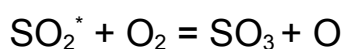
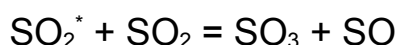
W powietrzu atmosferycznym ta konwersja prowadzi w obecności pary wodnej do kwasu siarkowego. Proces ten przebiega przez reakcje fotochemiczne i katalityczne i zależy od: zawartości pary wodnej w powietrzu; intensywności, czasu trwania i widma promieniowania słonecznego; liczby związków i substancji katalizujących ten proces; obecności sorbentów i substancji alkalicznych.

W porze dziennej w warunkach **małej wilgotności powietrza** istotną rolę **odgrywają reakcje fotochemiczne SO_2 i NO_2 oraz obecność węglowodorów.**

W porze nocnej w warunkach **dużej wilgotności powietrza** lub podczas opadów deszczu **następuje sorpcja SO_2 na alkalicznych kropelkach wody, z jednoczesnym powstawaniem siarczanów** lub

adsorpcja na cząstkach pyłów, z jednoczesnym katalitycznym utlenianiem do siarczanów.

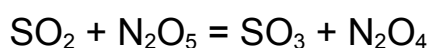
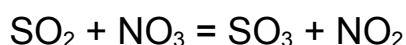
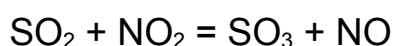
Jednym z istotnych procesów w homogenicznym utlenianiu SO_2 w powietrzu jest **utlenianie fotochemiczne do SO_3** . Szybkość tego procesu **nie zależy od stężenia tlenu**. Proces konwersji może być tłumaczony obecnością tlenu atomowego na drodze reakcji wzbudzonego SO_2^* z tlenem cząsteczkowym.



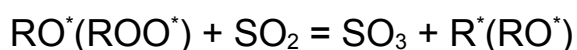
Powstający w tych reakcjach SO_3 reaguje z parą wodną, w wyniku czego powstaje mgła kwasu siarkowego



Obecność tlenków azotu przyspiesza konwersję SO_2 do SO_3 . Istotną rolę odgrywa tu tlen atomowy powstający w reakcji fotolizy NO_2 .

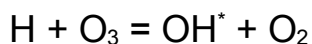
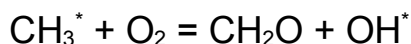


Wprowadzenie węglowodorów do układu (SO_2 - NO_2 - powietrze), powoduje **znaczny wzrost szybkości utleniania SO_2** . Proces ten przebiega najprawdopodobniej poprzez stadia pośrednie z udziałem produktów reakcji między ozonem a olefinami

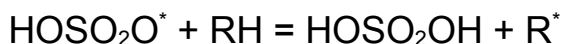


Mechanizm ten jest prawdopodobny tylko dla stężeń węglowodorów większych od 0,1 ppm, czyli w atmosferze typowej dla miast i rejonów uprzemysłowionych.

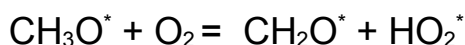
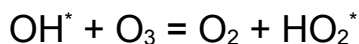
Ważną rolę w procesie utleniania SO₂ odgrywają rodniki nieorganiczne (OH i OH₂)^{*} w okresach nasilenia reakcji fotochemicznych. Rodnik hydroksylowy powstaje w różnych wtórnych reakcjach fotochemicznych:



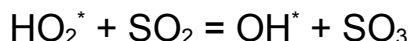
Zaproponowano następujący mechanizm utleniania ditlenku siarki w reakcji łańcuchowej:



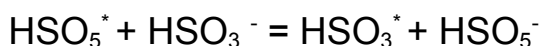
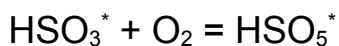
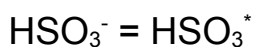
Rodniki R^{*} mogą inicjować kolejną reakcję łańcuchową. Rodniki nadtlenowodorotlenowe powstają w reakcjach:



Kolejną reakcją jest utlenianie SO₂ :



Heterogeniczne utlenianie SO₂ w strudze spalin, z jednoczesnym nakładaniem się pary wodnej pochodzącej z wież chłodniczych, przebiega w kropelkach aerozolu, w których absorbuje się SO₂ lub na cząsteczkach pyłów z zaadsorbowaną parą wodną. Reakcje te są katalizowane przez chrom, żelazo, mangan i wanad - obecne w cząstkach pyłów pochodzących ze spalania węgla. Na przebieg procesu ma wpływ pH oraz obecność innych zanieczyszczeń. Proces utleniania roztworów siarczynów w kontakcie z powietrzem, przebiega prawdopodobnie zgodnie z mechanizmem:

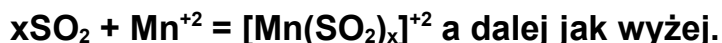




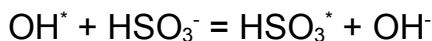
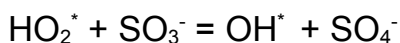
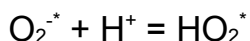
Szybkość tej reakcji zależy od stężenia SO_2 i pH, przy wyższych wartościach pH zwiększa się rozpuszczalność SO_2 (reakcji tej sprzyja obecność amoniaku).

W rejonach uprzemysłowionych wartości pH są niskie to przyspieszenie konwersji spowodowane jest najprawdopodobniej obecnością katalizatorów.

W reakcjach tych biorą udział pośrednie kompleksy SO_2 i kationy manganu:



Zaproponowano również mechanizm, w którym powstaje pośredni kompleks $[\text{Mn}(\text{SO}_3)_3]^{4-}$ inicjujący dwie reakcje łańcuchowe HSO_3^* i HO_2^* .



Istnieje również możliwość konwersji SO_2 na cząstkach pyłów zawierających katalizatory w warstewce zaadsorbowanej na powierzchni wody. Stwierdza się wyraźny wpływ wilgotności powietrza i brak wpływu temperatury. Zaobserwowano również, że **aktywność oksydacyjna aerozolu znacznie maleje na odległości pierwszego kilometra od źródła emisji**, a dalej się ustala.

Niemal **połowa ditlenku siarki w atmosferze jest usuwana przez utlenianie do siarczanów czy kwasu siarkowego**, a druga część przez **suchy opad aerozoli i deszcze**.

Oddziaływanie jego na roślinność może być bezpośrednie i pośrednie.

To **pierwsze** uwidacznia się w postaci uszkodzeń igieł i liści, poprzez uszkodzenie warstwy ochronnej wosku. Wewnątrz liści i igieł zniszczeniu ulegają membrany, co powoduje zakłócenia w systemie odżywiania i w bilansie wodnym. **Pośrednie uszkodzenia** są następstwem zakwaszenia deszczy i gleby. Drzewa i krzewy liściaste są na ogół mniej wrażliwe niż roślinność iglasta. Wraz ze wzrostem wilgotności powietrza potęgują się zniszczenia wśród roślinności.

Obecność ditlenku siarki w powietrzu wpływa negatywnie na system oddechowy człowieka. Śmierć człowieka następuje wówczas, gdy w powietrzu obecny jest ditlenek siarki na poziomie 500 ppm.

METODY POBORU PRÓBEK POWIETRZA

Do oceny stanu czystości powietrza atmosferycznego służą pomiary stężeń zanieczyszczeń. Pomiary takie wykonuje się w różnych odległościach od źródeł emisji a także w gazach opuszczających źródło.

Klasyczny pomiar stężeń zanieczyszczeń składa się z trzech zasadniczych etapów:

poboru próbki zanieczyszczeń,

analizy ilościowej próbki,

przeliczenia wyników analiz na wymagane jednostki.

Od poprawnego wykonania każdego z tych etapów zależy **dokładność końcowego wyniku** pomiaru, a **szczególnie ważny jest dokładny i reprezentatywny pobór.**

Ze znanych **metod poboru zanieczyszczeń** największe znaczenie mają dwie: **aspiracyjna i izolacyjna**. O zastosowaniu tych metod decyduje stopień zanieczyszczenia powietrza oraz metoda analizy, którą stosuje się do ilościowej oceny zanieczyszczeń.

Metoda aspiracyjna

Stosuje się ją w razie **małego stężenia zanieczyszczeń** w miejscach poboru.

Zasadą tej metody jest przepuszczanie znanej objętości badanego powietrza przez odpowiednio dobrane ciekłe lub stałe substancje pochłaniające zwane sorbentami.

Podczas poboru prób, oznaczana *substancja łączy się z sorbentem w wyniku zjawisk fizycznych: rozpuszczanie, adsorpcja, absorpcja, chemisorpcja oraz reakcji chemicznych.* Przy wyborze sorbentu

należy pamiętać, że powinien on wykazywać odpowiednie powinowactwo do badanej substancji, spełniającej także **warunek selektywności**.

Na dokładność poboru próbki zanieczyszczeń metodą aspiracyjną wpływają: *szybkość przepływu powietrza przez sorbent, zjawisko aeracji (wtórne wymywanie zanieczyszczenia z roztworu strumieniem powietrza), ilość przepuszczonego powietrza.*

Gdy **wiązanie** oznaczanej substancji **z sorbentem** następuje w **wyniku reakcji chemicznej**, wydajność wydzielania zależy od szybkości tej reakcji. Szybkość ta decyduje o natężeniu przepływu powietrza przez sorbent. **Jeśli pochłanianie** następuje **w wyniku rozpuszczania**, wydajność procesu zależy od szybkości przechodzenia do roztworu składnika znajdującego się w fazie gazowej, która zależy od: szybkości własnej ruchu cząsteczki gazowej, napięcia powierzchniowego roztworu pochłaniającego, rozpuszczalności substancji w danym roztworze itd. **Zwiększenie wydajności wydzielania substancji z powietrza** uzyskuje się przez przedłużenie czasu reakcji i zwiększenie powierzchni kontaktu gazu z roztworem (zastosowanie związków powierzchniowo-czynnych, zmniejszenie szybkości przepływu powietrza, wydłużenie drogi gazu).

Aby **ograniczyć wpływ aeracji** na ilość wydzielanej substancji w aspiracyjnej metodzie poboru próbek zanieczyszczeń powietrza, **wprowadza się kilka płuczek połączonych szeregowo**. Objętość przepuszczanego powietrza przez sorbent musi być dostatecznie duża, aby oznaczana substancja mogła wydzielić się w ilości przekraczającej próg wykrywalności (czułości) stosowanej metody oznaczeń ilościowych.

Jeśli oznaczana substancja występuje w powietrzu w *postaci gazu lub par*, to pochłanianie jej w większości przypadków odbywa się w *sorbencie ciekłym*. Jeżeli zaś jest ona w **postaci ciekłego lub stałego aerozolu** (dym, mgła, obłok), to pobór prób odbywa się z zastosowaniem **sorbentu stałego lub ciekłego**.

Jako sorbenty stałe stosuje się najczęściej: *watę szklaną, wełnę mineralną, węgiel aktywny, filtry bibułowe.*

Sorbenty ciekłe obejmują różnorodność *roztworów pochłaniających, dobieranych w zależności od rodzaju badanej substancji. Przykładowo sorbentem ciekłym dla amoniaku jest woda lub kwas, dla SO₂ roztwór jodu lub roztwór tetrachlorortęcianu sodu.*

W **skład zestawu aparatury** stosowanej do poboru próbek zanieczyszczeń powietrza metodą aspiracyjną wchodzi: pochłaniacze z sorbentami, przyrządy do wyznaczania objętości przepuszczonego powietrza, urządzenia zasysające powietrze. Najczęściej stosowanym rodzajem pochłaniaczy są **płuczki**, zaś do najczęściej stosowanych przyrządów mierzących objętość gazu należą **gazomierze wodne lub gazomierze suche i rotametry**. Rotametry działają na zasadzie ustalenia się poziomu pływak w wznoszącym się strumieniu gazu. Pływak jest umieszczony w rurze, a wysokość jego wznosu zależy od natężenia przepływu gazu, na rurze rotametry jest podziałka (w m³/h).

Metoda izolacyjna

Stosuje się ją w razie występowania **dużych stężeń zanieczyszczeń**. Metoda ta polega na pobraniu do naczynia określonej objętości powietrza, którą następnie poddaje się analizie.

Do pobrania próby powietrza omawianą metodą służą tzw. **pipety próżniowe**. Są to szklane lub metalowe rury o różnych objętościach, zakończone kranami na szlif lub teflonowymi albo węzami gumowymi z zaciskiem. Przed pobraniem próby należy w pipecie wytworzyć podciśnienie wypompowując powietrze pompą próżniową. Taką pipetę przenosi się na miejsce poboru prób, otwiera krany, a po wypełnieniu powietrzem zamyka i zawartość pipety poddaje analizie

Innym sposobem wytwarzania podciśnienia w pipecie jest opróżnianie jej z wody, którą wcześniej musi być napełniona.

Metody poboru próbek powietrza zawierającego zanieczyszczenia pyłowe

Pomiar stopnia zapylenia może odbywać się za pomocą różnego rodzaju **pyłomierzy oraz filtrów mierniczych**. **Ilość wydzielonego pyłu** powinna wynosić **minimum 50 mg**, a więc ze względu na zakres mierniczy przez filtr **należy przepuścić 10-3300m³ powietrza**.

Air Sampler jest najczęściej używaną **ssawą**. Przyrząd ten umożliwia zasysanie powietrza z natężeniem około 1,8 m³/min, co przy 24 - godzinnym okresie pomiaru odpowiada około 2600 m³. Poprzez odpowiedni dobór filtru można wydzielać z powietrza ziarna pyłu do 0,01 μm. Filtr pomiarowy należy przed pomiarem suszyć do stałej masy i wyznaczyć jego masę z dokładnością 0,1 mg.

Oprócz pyłu, który stanowi zanieczyszczenie pierwotne podobnie oznacza się **aerozole atmosferyczne**.

Oprócz pomiarów stopnia zapylenia, **cząstki aerozolu poddaje się separacji**.

Ze względu na kontrolę zanieczyszczeń środowiska, wystarczający jest podział cząstek na dwie frakcje o średnicach: $d < 10\mu\text{m}$ i $d > 10\mu\text{m}$. Przyjmuje się, że mniejsze cząstki zachowują się jak molekuły gazowe. W związku z tym ich prędkości opadania są małe i trudno poddają się wszelkim ruchom turbulencyjnym w atmosferze. Do oddzielania frakcji gruboziarnistej służą **cyklony oraz płytki do osadzania cząstek pokryte substancjami lepкими**. Duże zastosowanie w oddzielaniu frakcji mają impaktory kaskadowe.

Cyklony są bardziej łatwe do obsługi i mają dość prostą konstrukcję. Służą one do wstępnego rozdziału cząstek z pobieranej próbki powietrza.

Innym rodzajem przyrządów służących do separacji aerozolu atmosferycznego są **próbniki dychotomiczne**. **Próbnik dwufiltrowy** jest jego przykładem. Składa się on z filtru wstępnego o dużych porach gromadzącego frakcje gruboziarniste, a następnie filtru służącego do zatrzymywania cząstek drobnoziarnistych.

OCZYSZCZANIE PRZEMYSŁOWYCH GAZÓW ODLOTOWYCH

Problem usuwania zanieczyszczeń emitowanych do atmosfery z przemysłowymi gazami odlotowymi nabiera dużego znaczenia. Należy

podkreślić, że *już na etapie projektowania procesów technologicznych trzeba analizować problemy zanieczyszczeń atmosfery i decydować o ich rozwiązaniu, wybierając metody wytwarzania produktów, które dają minimum odpadów.*

Zmniejszenie emisji zanieczyszczeń we wdrożonych już technologiach jest niezbędne również z ekonomicznego punktu widzenia.

Znanych jest wiele metod i urządzeń do usuwania zanieczyszczeń aerozolowych lub gazowych ze strumienia gazu. Aby właściwie zaprojektować aparaturę do oczyszczania gazów, należy na bieżąco kontrolować proces oraz prawidłowo określać wielkości emisji zanieczyszczeń do atmosfery, znane muszą być przede wszystkim rodzaje zanieczyszczeń i ich stężenia, a ponadto procesy fizykochemiczne przebiegające w źródle emisji, wpływ parametrów procesu na wielkość emisji, właściwości gazu nośnego i zawartych w nim zanieczyszczeń.

Do zasadniczych właściwości strumienia zanieczyszczeń zalicza się: *natężenie przepływu strumienia gazu, jego temperaturę i ciśnienie oraz stężenie zanieczyszczeń, temperatura punktu rosy, rodzaj i stężenie zanieczyszczeń śladowych, korozyjność, palność, wybuchowość, stopień toksyczności, charakter substancji odorowych, rozmiar cząstek i ich gęstość, zwilżalność, rozpuszczalność, przewodność elektryczna, twardość oraz przyczepność cząstek aerozolowych.*

Pobieranie próbek zanieczyszczeń i dalsze postępowanie pomiarowo-analityczne powinno być wnikliwie przeanalizowane.

Przed wykonaniem analizy zanieczyszczeń należy ustalić, jakie niezbędne informacje trzeba uzyskać oraz jaka musi być ich dokładność. **Właściwe pobieranie próbki jest kluczowym zagadnieniem** w całym procesie oznaczania zanieczyszczeń.

Ustalając miejsce pobierania należy zachować następujące warunki: *strumień zanieczyszczanego gazu musi być reprezentatywny dla danego źródła jako całości lub jego części, objętość próbki powinna umożliwiać oznaczenie stężenia zanieczyszczeń, pomiar powinien umożliwiać oznaczenie stężenia zanieczyszczeń, pomiar powinien umożliwiać określenie objętości strumienia gazu, zapewnić bezpieczne warunki dla personelu prowadzącego pomiary, wykonanie założonego programu, zachowanie odpowiednich odległości na drodze przepływu strumienia w celu pobrania próbki reprezentatywnej.*

Pomiary mogą być wykonywane bezpośrednio w strumieniu gazu odlotowego lub poza strumieniem.

Sonda lokalizowana w punktach pomiarowych stanowi jeden z zasadniczych elementów układu pomiarowego zarówno przy określaniu stężenia cząstek aerozolowych jak i podczas pomiarów objętości strumienia gazu.

Pomiar objętości strumienia gazu przy oznaczaniu zanieczyszczeń gazowych wykonuje się **ruką Pitota**, która służy także do bezpośrednich pomiarów prędkości liniowej gazu w punkcie, w którym jest umieszczona. Każdy pomiar objętości strumienia gazu wymaga jednoczesnego pomiaru temperatury i ciśnienia.

Pomiar ciśnienia jest wykonywany *manometrami wskaźnikowymi bądź ciśnieniowymi U-rurkowymi prostymi lub nachylonymi.*

Temperatura punktu rosy strumienia gazu, jako miara wilgotności, jest istotna wówczas, gdy obecne są substancje korozyjne.

Określenie zawartości pary wodnej w strumieniu gazu *może być wykonane metodą kondensacji, adsorpcji lub psychrometryczną.*

Temperaturę gazu mierzy się termometrami rtęciowymi w zakresie 270-620 K lub alkoholowymi w zakresie 200-550 K, ponadto stosuje się termopary, termometry oporowe. Jako temperaturę standardową przyjmuje się 217,16 K, zaś w praktycznych problemach technicznych 293 K lub 298 K. Na ogół przy

pomiarach strumienia gazu i obliczaniu emisji zanieczyszczeń zachowuje się **warunki standardowe: $T = 298\text{ K}$ i $101\,326\text{ Pa}$.**

Do pomiaru małych objętości strumieni gazu stosowane są **kryzy (zwężki)** pomiarowe. Poważną wadą kryz są stosunkowo duże straty ciśnienia gazu (15-55%). **Zwężka Venturiego** jest stabilna i dość dokładna. Jednym z najbardziej rozpowszechnionych przyrządów do pomiaru objętości strumienia płynów jest **rotametr**. Używane są często gazomierze mokre i suche, przepływomierze wirnikowe zwane anemometrami.

Do wydzielania cząstek z pobranej próbki aerozolu stosuje się **sączki membranowe i bibułkowe, warstwy tkaniny lub włókien**. Gdy zawartość pyłu jest duża, przed filtrami instaluje się **cyklony**. Wydzielanie cząstek może być połączone z **analizą frakcyjną na impaktorach**. Do wydzielania cząstek wykorzystany może być również gradient elektrostatyczny lub termiczny. Cząstki aerozolowe można też wydzielać w **wodnych płuczkach uderzeniowych**.

Do wydzielania zanieczyszczeń gazowych z pobranej próbki stosuje się najczęściej ***absorpcję w odpowiedniej cieczy, adsorpcję na stałych sorbentach, wymrażanie lub pobieranie próbki do pojemnika***.

Oznaczenie analityczne wykonuje się metodami instrumentalnymi. Zanieczyszczenia lotne o przykrym zapachu, **zwanym odorem** zwykle wykrywane są przez specjalnie przeszkolonych ludzi. ***Pomiary ilościowe zanieczyszczeń odorowych oparte są na oznaczeniach organoleptycznych i analitycznych.***

ODPYLANIE GAZÓW

Opylanie gazów polega na usuwaniu z nich cząstek aerozolowych. Cząstki te mogą być **stałe lub ciekłe**. Proces ich usuwania odbywa się w odpylaczach. **Sprawność odpylania gazu** określają wymagania technologiczne, jak np. potrzeba wyodrębniania cennego produktu w postaci cząstek aerozolowych bądź otrzymanie czystych gazów odlotowych, bądź też konieczność przestrzegania odpowiednich przepisów i norm.

Nie zawsze właściwości strumienia gazów i cząstek aerozolowych można ustalić na podstawie identyfikacji źródła. W wielu przypadkach nowo projektowanych procesów technologicznych dane na temat wymienionych właściwości uzyskuje się z teoretycznych obliczeń lub badań modelowych.

Pełna znajomość właściwości oczyszczanego gazu oraz cząstek aerozolowych jest jednym z podstawowych warunków doboru odpowiedniej metody odpylania gazu i odpowiedniej konstrukcji odpylacza. Konieczna jest znajomość podstaw fizycznych procesu odpylania, w którym zasadniczym obiektem rozważań są właściwości cząstek aerozolowych.

Znajomość takich charakterystycznych parametrów cząstek, jak **gęstość, średnica, oporność, twardość, adhezyjność, palność, rozpuszczalność itd.** jest niezbędna, aby móc przewidzieć efekty odpylania. Najmniejsze cząstki mogą teoretycznie przebywać nieskończenie długo w stanie zawieszenia, natomiast cząstki duże, łatwo wypadają z gazu pod wpływem działania sił grawitacji.

Z rozmiarem cząstek wiąże się skuteczność działania sił usuwających cząstki z gazu. Wykorzystuje się przy tym **działanie pojedynczych lub kombinację sił:** grawitacji, bezwładności, sił odśrodkowych, dyfuzyjnych łącznie ze zjawiskiem termo- i dyfuzjoforezy, sił elektrostatycznych i magnetycznych oraz bezpośredniego zderzenia cząstek z przegrodą - kolektorem lub też zwiększenie rozmiarów cząstek poprzez koagulację.

Znajomość mechanizmów odpylania jest konieczna szczególnie w przypadku cząstek o rozmiarach submikronowych, stanowiących najpoważniejsze zagrożenie dla ludzi i ich środowiska, gdyż jest podstawą zarówno projektowania jak i prowadzenia procesu odpylania z odpowiednio dużą sprawnością. Ponadto uzyskuje się możliwość doboru efektywnego odpylacza pod względem sprawności odpylania i zapotrzebowania mocy. Stosowane są **metody odpylania suchego lub mokrego** w zależności od postaci wydzielonych cząstek - **suchy pył lub zawiesina**.

Zasadniczymi typami odpylaczy są **komory osadcze (pyłowe) i inercyjne, cyklony, filtry tkaninowe i warstwowe, elektrofiltry i skrubery**. Problematyką pyłów i cząstek aerozolowych jest zainteresowanych wiele dziedzin wiedzy. **Cząstki stałe** będące składnikiem pyłów lub dymów mają zwykle kształt nieregularny z wyjątkiem cząstek otrzymanych w wyniku kondensacji natomiast **cząstki cieczy** (krople) mają tendencję do przyjmowania kształtu kulistego. Oprócz cząstek o kształtach regularnych najczęściej **występują cząstki płaskie i igłowe** o różnych stosunkach wymiarów podstawowych.

Nieregularny kształt i higroskopijność cząstek są głównym powodem rozpraszania światła i **powstawania mgły w atmosferze**. Cząstki o powierzchniach nieregularnych mają większą tendencję do wzajemnych zderzeń i aglomeracji.

Ze zmniejszeniem rozmiarów cząstek wpływ kształtu staje się coraz mniejszy. Wiele cząstek popiołu lotnego z procesów spalania rozdrobnionego węgla ma postać pustych kul lub ich aglomeratów, pyły metalurgiczne mają kształt gwiazdzisty lub płaski inne natomiast kształt igieł.

Spośród charakterystycznych kształtów wymienić można: **sferyczne** (węgiel aktywny, skrobia, dymy tlenków żelaza, PCW i inne tworzywa, kulki szklane), **prostokątne** (proszek żelaza, kwarc i inne minerały), **odłamkowe** (cement, korund, tlenek glinu, pigmenty organiczne, **płaskie** (mika, grafit), **prętowe** (talk, mika), **włókniste** (włókna tekstylne, celuloza).

Szybkość procesów chemicznych i wielu procesów fizycznych zależy od powierzchni cząstek. Do analizy i oceny ilościowej procesu odpylania i tym samym mechanizmów wydzielania cząstek są konieczne odpowiednie **kryteria, jak sprawność odpylania, zapotrzebowanie**

energii, koszt odpylania i dodatkowo zużycie wody w procesach odpylania mokrego.

Często w celu polepszenia sprawności oczyszczania gazu stosuje się kilka odpylaczy współpracujących ze sobą w różnych układach. Podczas usuwania z gazu cząstek submikronowych koszt energii może być dominujący w stosunku do innych wydatków.

W **odpylaczach mokrych** ważnym parametrem jest również zużycie cieczy na jednostkę objętości gazu, tak ze względu na pobieranie jej ze źródeł zaopatrzenia, jak i koszty regeneracji. Rodzaj źródła zanieczyszczeń i jego właściwości wpływają zasadniczo na dobór aparatury odpylającej i koszt prowadzenia tego procesu.

Ekonomika oczyszczania gazu jest związana więc z kosztami inwestycyjnymi i eksploatacyjnymi. Minimalizacja tych kosztów jest najistotniejszym zagadnieniem ekonomiki procesu oczyszczania gazów odlotowych.

Proces wydzielania cząstek aerozolowych z gazu, zwany **odpylaniem gazu**, jest złożonym układem sił działających w przestrzeni odpylacza w celu usunięcia cząstek z gazu i osadzania ich na powierzchni kolektora. W trakcie odpylania **cząstki aerozolowe pozostawać mogą pod działaniem sił grawitacji, bezwładności, dyfuzyjnych, elektrostatycznych**. Pozostając dostatecznie długo w obszarze działania wymienionych sił, cząstki mogą osadzać się na powierzchni kolektora w wyniku bezpośredniego zderzenia lub mogą być do niej kierowane wskutek działania wymienionych sił. Zwiększenie efektywności procesu odpylania uzyskać można przez zwiększenie udziału jednego z działających mechanizmów - **najczęściej wzrostu rozmiarów cząstek lub zwiększenia ich ładunku elektrycznego**. Elementarnymi kolektorami cząstek aerozolowych w odpylaczach są powierzchnie płaskie, sferyczne, cylindryczne, a oprócz tego elementy o kształtach

nieregularnych w postaci warstw. W rozważaniach teoretycznych zakłada się, że każde zderzenie cząstki z powierzchnią kolektora jest równoznaczne z wydzieleniem jej z gazu, co nie zawsze jest słuszne. *Uwzględniając działanie sił bliskiego zasięgu w układzie cząstka-powierzchnia kolektora, takich jak siły van der Waalsa, elektrostatyczne, kapilarne, założenie to może być skorygowane. Oprócz sił* wynikających z oddziaływania gazu i cząstek w warunkach ruchu zarówno ustalonego, jak i nieustalonego na cząstki działać mogą również inne siły zewnętrzne. Jedną z nich jest powszechnie działająca **siła grawitacji** związana z masą cząstki. W wyniku nałożenia się siły oporu wypadkowa siła jest skierowana pionowo w dół i pod jej działaniem cząstka opada najpierw ruchem przyspieszonym, a następnie ustalonym, aż do osiągnięcia prędkości granicznej. *Cząstki aerozolowe pod wpływem ruchów Browna* podlegać mogą również **zderzeniom wzajemnym**, co w sprzyjających warunkach prowadzić może do powstania większych aglomeratów do tzw. **koagulacji**.

Koagulacja cząstek aerozolowych może przebiegać również w obecności innych sił działających w układzie. **Kolektorami** mogą być powierzchnie graniczne: płaskie, cylindryczne wewnętrzne lub zewnętrzne (włókna cylindryczne), kuliste (krople cieczy), warstwy elementów stałych o kształtach nieregularnych w postaci różnego rodzaju kształtek i włókien. **Do przeprowadzenia analizy procesów odpylania** z cząstek aerozolowych o określonym rozmiarze i danej gęstości konieczna jest znajomość rodzaju sił działających na cząstki aerozolowe, ich wartości i kierunki działania. Ruch cząstek w kierunku powierzchni wydzielania - kolektora - odbywa się zawsze w kierunku odwrotnym do sił oporu ze strony gazu. Wypadkowy ruch cząstek określa oddziaływanie omówionych sił oraz różnicę prędkości cząstek aerozolowych i gazu.

Wydzielanie cząstek aerozolowych **w wyniku zderzenia z powierzchnią kolektora** wskutek działania sił bezwładności nazywane jest *wydzielaniem (osadzaniem) inercyjnym* zwanym też *bezwładnościowym*.

Wydzielanie cząstek aerozolowych ze strumienia gazów pod **wpływem działania sił pola elektrycznego** zachodzić może wskutek: obecności ładunków elektrycznych na cząstkach powstających podczas wytwarzania aerozolu, obecności swobodnych jonów w strumieniu gazu, zewnętrznego pola elektrycznego wytworzonego przez wyładowania koronowe. Cząstki z tym samym ładunkiem elektrycznym mogą być przyciągane lub odpychane w zależności od polarności kolektora. Cząstki obojętne elektrycznie mogą być “wciągane” do niejednorodnego pola elektrycznego wytworzonego przez naładowany kolektor wskutek indukcji lub w wyniku zakłóceń pola wywołanego obecnością dielektrycznego kolektora.

Pole magnetyczne od wielu lat jest stosowane do separacji cząstek stosunkowo dużych rozmiarów o właściwościach magnetycznych z mieszaniny ciał sypkich i zawiesin.

W przypadku wydzielania z gazu cząstek o właściwościach magnetycznych, małych rozmiarów znajduje zastosowanie pole magnetyczne o dużym gradiencie.

Wydzielanie grawitacyjne cząstek aerozolowych jest uzasadnione wówczas, gdy graniczna prędkość ich opadania jest porównywalna lub większa od prędkości wywołanej działaniem innych mechanizmów. W przemysłowym odpylaniu gazów odlotowych z cząstek małych rozmiarów mechanizm ten nie ma większego znaczenia. Wzrost rozmiaru cząstek stwarza możliwość stosowania prostych metod i urządzeń odpylających mniej kosztownych.

Zwiększyć rozmiary cząstek można wskutek **koagulacji** (aglomeracji) cząstek lub kondensacji pary wodnej na ich powierzchni. **Naturalna koagulacja** cząstek submikronowych występuje spontanicznie w wyniku

ruchów Browna. Większe możliwości zwiększania rozmiarów cząstek wiążą się z **koagulacją akustyczną i elektrostatyczną**. Koagulację akustyczną, poprzedzającą właściwe odpylanie gazu, prowadzi się najczęściej w aparatach typu kolumnowego w czasie kilku sekund przy częstotliwości drgań 1-4 Hz. Wiadomo, że wskutek obecności ładunków elektrycznych cząstki aerozolowe oddziałują wzajemnie na siebie. W określonych warunkach prowadzić to może do wzajemnych zderzeń cząstek i ich połączenia w większe agregaty - jest to **koagulacja elektrostatyczna**. Pomimo obiecujących możliwości metoda nie znalazła szerszego zastosowania w procesach odpylania. Najszersze zastosowanie w praktyce znalazła **kondensacja pary wodnej** na cząstkach aerozolowych, prowadząca do zwiększenia ich rozmiarów.

W wyniku kondensacji pary na cząstkach efektywna ich masa wzrosnąć może 100 i więcej razy. Kondensację prowadzi się poprzez: *przenoszenie lub odprowadzenie ciepła z układu aerozolowego, konwersję energii wewnętrznej układu w inną postać energii, jak praca lub prędkość*.

Metody zwiększania rozmiarów cząstek przez kondensację znajdują największe zastosowanie w przypadku odpylania mokrego.

Oprócz zwiększania rozmiarów cząstek stosuje się w praktyce **dyfuzjoforezę**, co znacznie polepsza sprawność odpylania w odniesieniu do cząstek submikronowych. Ze względu na niejednorodność układów aerozolowych w praktyce odpylania przemysłowych gazów odlotowych istnieje duża liczba aparatów odpylających, różniących się zasadami działania i rozwiązaniami konstrukcyjnymi.

Podział odpylaczy jest oparty na zasadach fizycznych procesów odpylania, sposobach usuwania cząstek aerozolowych z gazu, podobieństwie rozwiązań konstrukcyjnych bądź też na tym, jaki jest stan wydzielonego pyłu - suchy czy mokry.

Jedną z najprostszych metod odpylania gazów jest **grawitacyjne wydzielanie cząstek** aerozolowych ze strumienia gazu. Stanowi ona zwykle **wstępny etap oczyszczania gazu**. Gdy w strumieniu aerozolu udział cząstek o rozmiarach

powyżej 100 μm , a w niektórych przypadkach powyżej 50 μm , jest dominujący, a ponadto gdy duże jest stężenie cząstek, wówczas odpylanie gazu może być prowadzone w **odpylaczach grawitacyjnych, zwanych komorami osadczymi (pyłowymi) lub komorami półkowymi**.

W odpylaczach odśrodkowych - **cyklonach** - wykorzystuje się bardziej efektywny mechanizm odpylania polegający na działaniu sił odśrodkowych na cząstki aerozolowe.

Charakteryzują się prostotą konstrukcji, zwartą budową, brakiem części ruchomych, możliwością pracy w warunkach wysokiej temperatury i dużego ciśnienia, niewielkimi kosztami wykonania oraz nieskomplikowaną obsługą. Zasadniczą **wadą cyklonów** jest znaczny spadek ciśnienia gazu niezbędny do efektywnego odpylania. W konstrukcjach klasycznych cyklonów **strumień aerozolu wprowadzany jest stycznie** do cylindrycznej części aparatu. W innych rozwiązaniach **ruch wirowy** następuje wskutek przepływu strumienia aerozolu przez nieruchomy wirnik, którego łopatki mają zarys linii śrubowej.

W cyklonach klasycznych **z rewersyjnym przepływem** gazu (*zmiana kierunku przepływu o 180 stopni*), gaz wpływa stycznie do części cylindrycznej, a następnie spiralnie spływa w dół do wierzchołka części stożkowej, gdzie zmienia kierunek na przeciwny. Poruszając się dalej ruchem wirowym spiralnym wzdłuż osi cyklonu do góry, opuszcza cyklon centralnie umieszczoną rurą odlotową. W cyklonach **z wlotem osiowym** przed wlotem do części cylindrycznej gaz przepływa przez zespół prostych lub profilowanych łopatek nachylonych pod odpowiednim kątem do poziomu lub przez pełny element śrubowy, gdzie następuje zmiana ruchu z prostoliniowego na wirowy. W **cyklonach przelotowych** gaz po wprowadzeniu w ruch wirowy nie zmienia już swego kierunku przepływu.

Na podstawie analizy sprawności odpylania cyklonów stwierdza się, że sprawność wzrasta przede wszystkim ze zwiększaniem średnicy i gęstości cząstek, zmniejszaniem średnicy cyklonu przy zachowaniu odpowiednich proporcji pozostałych wymiarów, zwiększaniem prędkości gazu, wzrostem przyczepności cząstek do ścian cyklonu. **Sprawność odpylania w cyklonie**

zwiększa się ze zmniejszeniem jego średnicy, wynika stąd, że większą sprawność odpylania można uzyskać, stosując **szereg małych cyklonów zamiast jednego dużego**.

W praktyce umieszcza się pojedyncze cyklony o małej średnicy we wspólnych płytach sitowych - dolnej i górnej. Zespół ten zamknięty jest w obudowie, do której zbiorczym przewodem doprowadza się i odprowadza strumień gazu. Wspólny jest też zbiornik wydzielonego pyłu. Jest to **multicyklon**.

Odpylacze filtracyjne

Zasada działania odpylaczy filtracyjnych jest oparta na przepływie strumienia odpylanego gazu przez **zespół porowatych kolektorów**. W wyniku działania *mechanizmów inercyjnego, dyfuzyjnego, częściowo elektrostatycznego oraz efektu zaczepienia*, cząstki aerozolowe osadzają się na powierzchni kolektorów, a z biegiem procesu odpylania - filtracji - na uprzednio wydzielonych już cząstkach.

Wydzielone cząstki stanowią wówczas właściwą warstwę filtracyjną, która musi być okresowo usuwana, gdy spadek ciśnienia gazu osiągnie dopuszczalną wartość. Proces odpylania filtracyjnego jest więc cykliczny, w którym są **powtarzane cykle odpylania i oczyszczania (regeneracji) przegrody filtracyjnej**. W procesach odpylania gazów odlotowych rozróżnić można dwa podstawowe typy przegród: filtry tkaninowe, w których przegrodę filtracyjną stanowią tkaniny tkane, plecione lub włókna filcowe, formowane w kształcie worków, kieszeni lub rozpinane na płaskich ramach, filtry warstwowe w postaci mniej lub bardziej przypadkowo upakowanych luźnych lub sprasowanych włókien, ziaren (granul) nieruchomych, ruchomych. Pył wydzielany w odpylaczu jest suchy.

Filtry tkaninowe i włókniste wykonuje się z włókien naturalnych i syntetycznych, np. bawełny, wełny, nylonu, teflonu, włókna szklanego. Na warstwy filtracyjne są stosowane włókna mineralne i metalowe, wata żużlowa, siatki metalowe i inne. Warstwy filtracyjne ziarniste tworzą ziarna

piasku, żwiru i innych materiałów granulowanych, zależnie od warunków odpylania. **Regeneracja filtru** polega na dynamicznym oddziaływaniu sił na tkaninę lub warstwę filtracyjną w wyniku czego wydzielony pył w dużym stopniu zostaje usunięty. **Filtry tkaninowe** regeneruje się wstrząsając je mechanicznie lub przedmuchując powietrzem w kierunku przeciwnym do procesu odpylania.

Regeneracja warstwy włókien lub ziaren polega na ich myciu, okresowym wstrząsaniu lub okresowej wymianie. Warstwy ruchome lub fluidalne mogą być regenerowane mechanicznie okresowo lub w sposób ciągły.

Decydujący wpływ na przepuszczalność tkanych materiałów filtracyjnych ma **sposób tkania i zwartość tkaniny**.

Tkaniny muszą być dostatecznie porowate, lecz nie mogą gromadzić cząstek we wnętrzu i przepuszczać drobnych cząstek aerozolowych. Zdolność tkanin do regeneracji zależy od ich powierzchni, a także często od tworzącego się pola elektrostatycznego. **Realną powierzchnią filtracji jest powierzchnia pyłu na tkaninie**. Projektowanie filtrów tkaninowych zaczyna się od doboru tkaniny filtracyjnej, która powinna spełniać odpowiednie warunki. Powinna ona mieć dużą zdolność do zatrzymywania cząstek, musi być odporna na korozyjne i erozyjne działanie strumienia aerozolu, na wpływ temperatury, musi być odporna mechanicznie. Pozostałe czynniki, jak zdolność do uwalniania pyłu i właściwości elektrostatyczne, są określone głównie przez powierzchniowe preparowanie tkanin. Nienormalna praca filtru jest zwykle wynikiem błędów w projektowaniu, warunków procesu odmiennych od projektowanych lub uszkodzeń mechanicznych.

Objawami nienormalnej pracy są: nadmierna emisja, wysoki spadek ciśnienia gazu, zablokowanie worków i szybkie zużywanie się tkaniny. Krytycznymi momentami w pracy filtrów jest uruchamianie oraz zatrzymanie ze względu na możliwość kondensacji, blokadę worków.

Filtry warstwowe są utworzone z włókien pojedynczych ułożonych względem siebie w sposób mniej lub bardziej jednorodny w postaci pakietów, mat, kopert bądź ziaren różnego rozmiaru i różnego kształtu w postaci luźnej warstwy o różnej porowatości, spieków ceramicznych lub metalowych.

Ze względu na duże opory przepływu gazu, trudności regeneracji oraz wysoki koszt filtry tego rodzaju nie znajdują większego zastosowania w odpylaniu przemysłowych gazów odlotowych.

W filtrach warstwowych, w przeciwieństwie do tkaninowych, cząstki aerozolowe są wydzielane w całej warstwie filtracyjnej. Wykonuje się je z włókien naturalnych, sztucznych i metalowych.

Filtry włókniste wykonane są z włókien ceramicznych lub metalowych. Do tej grupy zalicza się filtry siatkowe i tzw. filtry lepkie zwilżane cienką warstwą nielotnych olejów. Regeneruje się je odpowiednimi rozpuszczalnikami. Wzrost sprawności odpylania i spadku ciśnienia jest tu bardziej równomierny niż w warunkach suchych.

Filtry membranowe bibułowe wysokiej sprawności i wydajności stosowane są w przemyśle atomowym do wydzielania cząstek promieniotwórczych, w biotechnologii do usuwania bakterii, mgieł z powietrza i z technologicznych gazów odlotowych, w klimatyzacji itp. Filtry te są nieregenerowalne.

Filtry ziarniste, dzięki dostępności i niskim kosztom elementów wypełnienia oraz możliwości pracy w podwyższonych temp. i ciśn.. są przedmiotem zainteresowania przy odpylaniu gazów w procesach zgazowania i upłynniania węgla, spalania fluidalnego, odsiarczania wysokotemperaturowego i in. Filtracja może być realizowana w warstwie nieruchomej. Sprawność filtracji zależy od rozmiaru cząstek, charakterystyki warstwy oraz warunków przebiegu procesu odpylania.

Odpylanie gazu w **warstwie ruchomej** polega na przepływie strumienia aerozolu przez poruszającą się okresowo lub w sposób ciągły warstwę wypełnienia. Ruch warstwy ziaren pomiędzy przegrodami odbywa się zwykle pod wpływem sił grawitacji. Gaz przemieszcza się we wszystkich kierunkach, a wydzielanie cząstek aerozolowych zachodzi wskutek znanych mechanizmów. Wydatną **poprawę sprawności** uzyskać można poprzez wzrost oddziaływań

elektrycznych pomiędzy ruchomymi granulami warstwy i cząstkami aerozolowymi.

Odpylanie w złożu fluidalnym następuje wtedy gdy przy odpowiedniej prędkości strumienia gazu przez nieruchomą warstwę ziaren zostaje ona wprowadzona w stan zawieszenia połączony z mniej lub bardziej bezładnym ruchem ziaren w przestrzeni aparatu fluidyzacyjnego. Ten pseudo płynny stan warstwy ziaren nazywa się złożem fluidalnym.

Elektrofiltry - ich działanie polega na ładowaniu elektrostatycznym cząstek, wydzielaniu naładowanych cząstek z pola elektrycznego, usuwanie cząstek pyłu z powierzchni wydzielania. Proces odpylania w elektrofiltrach jest prowadzony w przestrzeni pomiędzy dwiema elektrodami, przez którą przepływa strumień odpylanego gazu. Gdy elektrody te spełniają jednocześnie funkcję ładowania i wydzielania cząstek z gazu, to elektrofiltr jest nazywany jednostopniowym. Gdy w elektrofiltrze są stosowane dwie pary elektrod, jedna do ładowania, a druga do ich wydzielania, nosi on nazwę dwustopniowego.

W elektrofiltrach płytowych elektrodami osadczymi - anodami - są płaskie lub profilowane zastawiane równoległe do kierunku przepływu strumienia aerozolu. Pole elektryczne wytworzone w przestrzeni między elektrodami powoduje, że naładowane cząsteczki aerozolowe wędrują w kierunku anody, na której się osadzają, a następnie są usuwane z obszaru działania pola. Układ elektrod jest powtarzany wielokrotnie w układzie równoległym oraz szeregowym.

Odpylacze mokre są zwane inaczej **skruberami lub płuczkami**. Strumień zapyłonego gazu jest odpylany wskutek kontaktu z cieczą. W nich obok odpylania prowadzone mogą być jednocześnie procesy oczyszczania gazów z zanieczyszczeń gazowych oraz chłodzenie i nawilżanie gazu. Strumień gazu zanieczyszczony ze źródła emisji kierowany jest do odpylacza - skrubera, gdzie zanieczyszczenia z gazu są przenoszone do fazy ciekłej.

W skruberze w wyniku burzliwego kontaktu gazu i cieczy wytwarzają się krople cieczy, które są unoszone i porywane przez strumień gazu oczyszczonego. Aby tego uniknąć stosuje się **odkraplacze**. Cząstki aerozolowe w odpylaczach mokrych wydzielane są na kroplach, strugach lub warstewkach cieczy,

zależnie od typu odpylacza. **Zagospodarowanie powstałej zawiesiny**, obecność w gazach tzw. kwaśnych zanieczyszczeń, duże zapotrzebowanie mocy ogranicza stosowanie tej metody.

W skuberze z natryskiem strumień kropeł w postaci pełnego stożka jest kierowany do góry i porusza się w przeciwnym kierunku do gazu.

Sprawność odpylania w tych aparatach w dużym stopniu zależy od jakości rozpylenia cieczy na krople. Inne rozwiązanie techniczne to **skrubery uderzeniowe**. Cząstki aerozolowe w nich są wydzielane głównie w wyniku bezpośredniego zderzenia z powierzchnią cieczy, inercyjnego osadzania na tych powierzchniach i na tworzących się kroplach. **W odpylaczach mechanicznych** zasadniczym elementem roboczym odpylania gazu jest obracający się wirnik, który rozpyla i miesza ciecz lub wymusza i przyspiesza przepływ gazu. Strumienie gazu i cieczy mogą przepływać przez wypełnienie ruchome w tzw. **skruberach fluidyzacyjnych** (z ruchomym wypełnieniem). *Wypełnieniem mogą być materiały stałe (kamień, żwir, koks) lub elementy specjalnie wytworzone w tym celu (kule, pierścienie, siodełka).* O wyborze skrubera do procesu odpylania gazu decyduje wiele czynników: *brak przeciwwskazań dla obecności cieczy w strumieniu gazu oczyszczanego, produkt odpylania nie stwarza problemu wtórnego zanieczyszczenia środowiska wodnego, cząstki lub gaz powodują zagrożenie pożarowe lub eksplozyjne, konieczność chłodzenia gazu, konieczność jednoczesnego oczyszczania gazu od zanieczyszczeń.*

PROCESY OCZYSZCZANIA GAZÓW Z ZANIECZYSZCZEŃ GAZOWYCH

Przenoszenie cząstek gazowych, zwane **przenoszeniem masy**, wywoływane różnicą stężeń w danym układzie, w płynie nieruchomym odbywa się wskutek dyfuzji cząsteczkowej, natomiast w układzie przepływowym przyspieszenie przenoszenia masy zachodzi w wyniku dyfuzji burzliwej. **Siłą napędową procesu wymiany masy** jest proporcjonalność szybkości przenoszenia masy do wymienionej różnicy stężeń. Różne są właściwości fizykochemiczne zanieczyszczonych

strumieni gazów, różne są warunki występowania stanu równowagi oraz różny jest poziom dopuszczalnej emisji do atmosfery.

Do oczyszczania gazów z zanieczyszczeń gazowych wykorzystuje się prawie wszystkie podstawowe procesy wymiany masy - **absorpcję, adsorpcję, procesy spalania bezpośredniego i katalitycznego oraz kondensację.**

Absorpcja polega na pochłanianiu zanieczyszczeń gazowych przez ciecz (absorbent). Stosowana jest wówczas, gdy stężenie zanieczyszczeń wynosi kilka procent, a w przypadku gazów rozcieńczonych, gdy są one łatwo rozpuszczalne w absorbencie. Absorbentami są: woda, roztwory soli, kwasów, zasad, związki o właściwościach redoks. Proces absorpcji w roztworach jest połączony zwykle z reakcją chemiczną, wskutek czego zmniejsza się stężenie równowagowe ustalonego składnika nad cieczą.

Adsorpcja polega na sorpcji zanieczyszczeń gazowych przez adsorbent (sorbent). Adsorpcja umożliwia oczyszczanie dużych strumieni gazów o małym stężeniu zanieczyszczeń do poziomu ppm. Ponadto tą metodą można jednocześnie usuwać z gazu wiele zanieczyszczeń, zwłaszcza substancje organiczne. Pojemność sorpcyjną adsorbentów ogranicza równowaga adsorpcyjna.

Spalanie bezpośrednie (termiczne) lub katalityczne stosowane jest do usuwania z gazów odlotowych węglowodorów poprzez ich utlenianie do CO_2 i H_2O , bądź wskutek przemiany chemicznej zanieczyszczeń na substancje pożądane lub łatwe do wydzielenia.

Kondensacja jest metodą usuwania z gazów odlotowych substancji o niskim ciśnieniu par, gdy nie jest wymagane bardzo dokładne oczyszczanie gazu, do stężeń kilku ppm. Konieczność wymrażania gazu w końcowym etapie oczyszczania tą metodą ogranicza jej zastosowanie.

Absorpcja

Jest to dyfuzyjne przenoszenie cząstek gazu do cieczy wywołane gradientem stężenia w obu fazach. Zasadnicze etapy absorpcji są następujące:

- **przenoszenie składnika do powierzchni cieczy,**
- **rozpuszczenie w warstwie granicznej na powierzchni cieczy,**
- **przenoszenie składnika zaabsorbowanego w głąb cieczy.**

Absorpcję prowadzi się w skrubkach. Usuwanie absorpcyjne zanieczyszczeń gazowych jest oparte na procesach jednostkowych inżynierii chemicznej i nie może być uważane za analogiczne do procesu usuwania cząstek aerozolowych. Usuwając jednocześnie z gazu cząstki aerozolowe i zanieczyszczenia gazowe w tym samym skrubie, analiza procesu wydzielania musi być prowadzona oddzielnie. Zasadniczym celem absorpcji jest usuwanie zanieczyszczeń gazowych wskutek ich **fizycznego rozpuszczenia w cieczy lub w połączeniu z reakcją chemiczną.** W tym celu konieczne jest spełnienie szeregu warunków przy najniższym nakładzie energii, np. zapewnić trzeba odpowiednio długi czas kontaktu oraz dużą burzliwość przepływu gazu przez ciecz. Nie sprzyja to efektywnemu wydzielaniu cząstek aerozolowych. **Skrub nie może być jednocześnie dobrym absorberem i dobrym odpylaczem.**

Przy oczyszczaniu gazów odlotowych zwykle występują małe stężenia zanieczyszczeń gazowych, stąd też absorpcja przebiega w układach rozcieńczonych. Podczas absorpcji może zachodzić **bezprzeponowa wymiana ciepła, kondensacja oraz nawilżanie gazów.** Jeżeli stężenie zanieczyszczeń jest stosunkowo duże, absorpcja stanowić może metodę odzysku wartościowych substancji. Może stanowić wstępny etap oczyszczania gazu w procesie kompleksowego oczyszczania lub końcowy, gdy absorpcja jest połączona z reakcją chemiczną.

W celu przeniesienia określonej masy zanieczyszczeń z gazu do cieczy konieczne jest przeniknięcie cząstek przez strefę przyległą do granicy faz i przez granicę faz, tj. przez powierzchnię międzyfazową. Przenikanie limitowane jest przez opory wnikania masy, które istnieć mogą po obu stronach wymienionych faz oraz na ich granicy. Przenoszenie cząstek do granicy faz zarówno w fazie gazowej jak i ciekłej określa szybkość dyfuzji cząstkowej i burzliwej.

Na granicy faz istnieją dwie zasadnicze bariery utrudniające przenikanie gazu do cieczy lub z cieczy. **Bariera fizyczna** polega na blokowaniu przez cząstki powierzchni międzyfazowej dostępnej do wnikania cząstek gazu.

Bariera hydrodynamiczna natomiast wynika z napięcia powierzchniowego i przeciwstawia się ruchowi cieczy w warstwie bezpośrednio przyległej do powierzchni międzyfazowej i dyfuzja cząsteczkowa decyduje o przenoszeniu cząstek w tej strefie. W fazie ciekłej głównie dyfuzja burzliwa decydować będzie o utrzymaniu stałego stężenia w cieczy.*

Rozpuszczalność w stanie równowagi w układach rozcieńczonych, z którymi mamy do czynienia w absorpcji określa

prawo Henry'ego: $p_A^* = H C_A$; gdzie: H - stała Henry'go $[(N \cdot m^3)/kmol]$.

Prawo to nie obowiązuje gdy rozpuszczone gazy wchodzi w reakcje chemiczne, ulegają dysocjacji, gdy ich ciśnienia cząstkowe są większe niż 100 kPa lub temperatury są bardzo niskie. Zwiększenie ciśnienia w układzie absorpcji powoduje wzrost rozpuszczalności, a obniżenie temperatury - spadek stałej H i również wzrost rozpuszczalności. Jeżeli gaz jest dobrze rozpuszczalny w cieczy, to małemu stężeniu składnika w gazie odpowiadać będzie duże stężenie w cieczy. W stanie równowagi szybkość absorpcji równa jest szybkości desorpcji składnika z cieczy. Osiągnięcie stanu równowagi wymaga jednak bardzo długiego czasu kontaktu faz, co w praktyce nie jest możliwe.

Absorpcję prowadzi się w skrubkach zwanych absorberami jedno- lub wielostopniowymi (absorbery półkowe). W **absorberze jednostopniowym** zachodzi ciągły proces absorpcji w wyniku bezpośredniego kontaktu strumieni gazu i cieczy, które następnie są rozdzielane. W zależności od czasu ich kontaktu i dynamiki procesów między fazami układ absorpcyjny zbliżyć się może do stanu równowagi i określany jest wówczas pojedynczym stopniem równowagi. W przypadku absorpcji gazów o małej rozpuszczalności w celu zbliżenia się do stanu równowagi w układzie gaz - ciecz konieczna jest większa niż jeden liczba stopni kontaktu. Szybkość absorpcji zwiększa się wówczas, gdy zachodzi reakcja chemiczna między cieczą i gazem, przy czym wzrasta współczynnik wnikania po stronie cieczy.

Absorpcja z reakcją chemiczną jest stosowana często w przemyśle chemicznym i pokrewnym jako metoda otrzymywania wielu półproduktów i produktów. Przy oczyszczaniu gazów odlotowych absorpcja z reakcją chemiczną jest jedną z zasadniczych metod usuwania zanieczyszczeń kwaśnych, takich jak: SO_2 , SO_3 , H_2S , NO_x , HF , Cl_2 , HCl i in.

Podczas **absorpcji z reakcją chemiczną** składnik A reaguje z substancją B zawartą w cieczy, w wyniku czego powstaje produkt P o właściwościach odmiennych od substancji wyjściowej A:

$A + bB \Rightarrow P$ gdzie: k_1 i k_2 to szybkości właściwe reakcji w określonych kierunkach. Szybkość reakcji jest proporcjonalna do stężenia reagentów, a różnice wynikają z rzędowości reakcji. Podczas absorpcji z reakcją chemiczną opory przy przenikaniu masy występować mogą w warstewce gazowej, ciekłej lub we wnętrzu cieczy.

Reakcja przebiega szybko w stosunkowo wąskiej strefie warstewki ciekłej natomiast wolno w warstewce granicznej oraz we wnętrzu cieczy.

W procesach oczyszczania gazów odlotowych oprócz wody stosowane są również **rozpuszczalniki niewodne**, w których absorpcja związana jest

zwykle z odwracalną reakcją chemiczną. **Regeneracja rozpuszczalnika następuje poprzez desorpcję gazu.**

W wielu przypadkach oczyszczania gazów metodą absorpcji w cieczy są obecne cząstki ciała stałego, wskutek jednoczesnego prowadzenia odpylania gazu, powstawania cząstek w układzie absorpcyjnym w wyniku reakcji chemicznych lub celowego wprowadzenia ich do cieczy absorpcyjnej. Celowo wprowadzane do układu absorpcyjnego gaz - ciecz, cząstki stałe stanowią mogą elementy obojętne chemicznie, zwiększające burzliwość układu, katalizatory, substancje reaktywne chemicznie, sorbenty naturalne i syntetyczne oraz substancje reaktywne chemicznie oraz substancje biologicznie czynne. Wymienione cząstki stałe są formowane w postaci warstw nieruchomych, są rozpraszane w cieczy za pomocą strumieni gazu, gazu i cieczy lub mieszadeł mechanicznych, bądź stanowią układ trójfazowy przepływowy.

Przenoszenie masy z fazy gazowej do powierzchni cząstki stałej odbywa się etapami wskutek przenikania przez granicę faz gaz - ciecz i wnikania z głębi fazy ciekłej do powierzchni cząstki. Jeżeli cząstki są porowate i reakcja chemiczna przebiega na ich powierzchni, to dochodzi dodatkowy etap związany z dyfuzją w porach i szybkością reakcji.

Gdy cząstki stałe są reaktywne chemicznie, to oprócz funkcji absorbentu spełniać mogą również rolę substratu wyjściowego do wytwarzania pożądanego produktu. Reakcja przebiegać może na powierzchni cząstek słabo rozpuszczalnych, co jest równoznaczne z adsorpcją

Stabilizację dużej siły napędowej i wysoką sprawność absorpcji uzyskać można przez **umieszczenie w cieczy substancji mającej zdolności sorpcyjne** w stosunku do składnika gazowego rozpuszczonego w cieczy. Ten sposób prowadzenia absorpcji umożliwia eliminowanie w niektórych przypadkach kosztownych rozpuszczalników oraz upraszcza utylizację odpadów. Jednym z takich układów jest zawiesina węgla aktywnego w

wodzie. Procesy tego rodzaju są prowadzone w **reaktorach fluidyzacyjnych, barbotażowych oraz w zbiornikach z mieszadłem.**

Procesy **oczyszczania biologicznego gazów** prowadzi się w **biofiltrach lub bioskruberach**. Biofiltrację prowadzoną w warstwach bioaktywnych określa się również mianem biodegradacji, szczególnie gdy stężenie zanieczyszczeń przypadające na jednostkę masy sorbentu jest bardzo małe i tlen jest w nadmiarze.

Biofiltracja prowadzona w warstwach ziemnych nie zanieczyszcza ziemi, gdyż biodegradacja gazów zachodzi szybko. Wymagana objętość warstwy ziemi jest dużo większa niż w innych metodach oczyszczania.

W bioskruberach substancje aktywną biologicznie stanowi zawiesina wodna odpowiednich mikroorganizmów. Absorpcję zanieczyszczeń gazowych i regenerację zawiesiny “wyczerpanej” prowadzi się w tym samym lub oddzielnym bioskruberze.

Z jednoczesną wymianą ciepła i masy mamy do czynienia w wielu procesach oczyszczania gazów. W przypadku wywiązywania się ciepła podczas absorpcji następuje ogrzewanie cieczy i jednocześnie jej chłodzenie wskutek odparowywania rozpuszczalnika. W procesach oczyszczania gazów odlotowych zwykle różne są ciepła fizyczne strumieni. Stąd w wielu przypadkach konieczne jest chłodzenie gazu przed oczyszczaniem. Z ogólnego punktu widzenia efekty z tym związane są na ogół niekorzystne.

Adsorpcja

Polega na wydzielaniu i zatrzymywaniu składników płynu na powierzchni zewnętrznej i wewnętrznej ciała stałego zwanego adsorbentem (sorbentem). Zatrzymywanie cząstek na powierzchni zachodzi w wyniku **działania sił fizycznych i chemicznych bliskiego zasięgu**. Energia wiązania adsorbowanych cząstek z powierzchnią jest porównywalna z ciepłem kondensacji. Proces adsorpcji jest egzotermiczny. Proces

odwrotny, usuwanie cząstek zaadsorbowanych z powierzchni do przestrzeni otaczającego płynu zwany desorpcją wymaga więc doprowadzenia ciepła. **Efektywnej adsorpcji sprzyjać więc będzie duża powierzchnia właściwa adsorbentu i niska temperatura.**

Adsorpcja jest selektywna i największą zdolność do adsorpcji wykazują cząsteczki gazów o dużej masie i niskiej temp. wrzenia. Ulegając adsorpcji, wypierają przy tym inne cząstki o mniejszej energii wiązania. Niektóre procesy adsorpcji są nieodwracalne, np. **chemisorpcja**. Energia wiązania cząstek na powierzchni jest tu tak duża, że zaadsorbowana substancja może być **zdesorbowana** tylko w postaci związku chemicznego lub usunięta jak substancja stała. Podczas adsorpcyjnego oczyszczania gazów zanieczyszczenia o małym stężeniu, 20-30 ppm, są zateżniane, co w dalszym etapie umożliwia ich spalanie lub ekonomiczne wykorzystanie.

Proces adsorpcji składnika gazowego **w pierwszym etapie** jest związany z jego wędrówką do powierzchni zewnętrznej adsorbentu. Etap ten jest określony szybkością dyfuzji cząstek gazu w fazie gazowej.

Dalszym etapem jest dyfuzja w porach do powierzchni wewnętrznej i adsorpcja na jej powierzchni. Dyfuzja w porach jest często dyfuzją wewnętrzną i w dużym stopniu zależy od stosunku średniej średnicy porów do średniej drogi swobodnej cząsteczek gazu.

Dyfuzja wewnętrzna może więc być również bardzo wolna i decydować o szybkości całego procesu. Gdy cząsteczki gazu są adsorbowane na powierzchni stosunkowo małymi siłami (siły van der Waalsa), to proces nazywa się **adsorpcją fizyczną**. Gdy te siły są zbliżone do wiązania chemicznego, mamy do czynienia z **adsorpcją chemiczną - chemisorpcją**.

Wymienione rodzaje adsorpcji określają zasadnicze różnice w mechanizmie przebiegu procesu. **Adsorpcja fizyczna** gazu zachodzi z dużą szybkością, w niskich temperaturach, w dowolnym miejscu

powierzchni adsorbentu. Dla przebiegu chemisorpcji w tych warunkach niezbędne jest natomiast **doprowadzenie tzw. energii aktywacji**.

Jest ona konieczna do wytworzenia odpowiedniego wiązania (kompleksu) adsorbent - substancja adsorbowana. Krzywe adsorpcji, zwane **izotermami adsorpcji**, w procesie chemisorpcji wskazują na jednocząsteczkowość warstwy zaadsorbowanych cząstek, gdy natomiast podczas adsorpcji fizycznej warstwy te mogą być wielocząsteczkowe. Jednym z najstarszych i najpospolitszych adsorbentów jest węgiel znany **jako aktywowany, węgiel aktywny, węgiel aktywny-drzewny**.

Węgiel aktywny wytwarzany jest poprzez ogrzewanie stałych substancji organicznych do temp. **1200 K w atmosferze redukującej**. W wyniku otrzymuje się porowate cząstki, zbudowane z dużej ilości obojętnych atomów węgla, pomiędzy którymi brak jest gradientu elektrycznego i stąd jego powinowactwo do związków niepolarnych. Jest on efektywnym sorbentem cząstek organicznych z gazów wilgotnych.

Pozostałe sorbenty, stanowią **proste lub złożone tlenki** o budowie niejednorodnej i niejednorodnym rozkładzie ładunków elektrycznych w sieci przestrzennej, w wyniku czego są sorbentami polarnymi.

Sorbenty te mają większą selektywność sorpcji niż węgiel oraz dużą zdolność sorpcji cząstek polarnych. Wadą ich jest jednak obniżenie zdolności sorpcji zanieczyszczeń w obecności pary wodnej.

Adsorbenty krzemowe i glinokrzemowe (sylikażel, ziemia Fullera, zeolity syntetyczne, sita molekularne oraz tlenki glinu) - często są aktywowane.

Do ilościowej oceny procesu adsorpcji konieczna jest znajomość danych równowagowych określających zależność stężenia substancji zanieczyszczającej w strumieniu gazu od zawartości tej substancji w masie adsorbentu. Ilość zaadsorbowanego gazu w jednostce masy adsorbentu w stanie równowagi jest funkcją temperatury, ciśnienia oraz rodzaju gazu i adsorbentu.

Objętość gazu zaadsorbowanego **przy stałej masie adsorbentu i w stałej temperaturze w zależności od ciśnienia gazu** jest nazywana **izotermą adsorpcji**.

Izotermy adsorpcji wskazują na możliwą efektywność oczyszczania gazu poprzez adsorpcję określonego składnika z fazy gazowej, to jednak do wyznaczenia niezbędnego czasu kontaktu gazu i adsorbentu, konieczna jest znajomość danych dynamicznych pojemności sorpcyjnej adsorbentu. Jeśli gaz przepływa początkowo przez warstwę adsorbentu pozbawioną zanieczyszczeń to adsorpcja w pierwszej fazie biegnie szybko, w miarę jak adsorbent się nasycy, szybkość spada, aż osiągnie stan przebiccia.

Jeżeli strumień gazu jest niewielki o zmiennym rodzaju zanieczyszczeń, to przy małym ich stężeniu w strumieniu **należy stosować pakiety adsorbentu**, nie podlegające regeneracji. Nośnikiem substancji adsorbującej są zwykle warstwy celulozowe lub włókna o odpowiedniej zawartości węgla. **Utylizację** pakietów przeprowadza się przez **spalenie**.

Istnieją adsorbery **pracujące z warstwą nieruchomą, ruchomą i fluidalną**. Każda instalacja adsorpcyjna oprócz aparatów zasadniczych - adsorbera i desorbera - powinna być wyposażona w urządzenia i aparaty pomocnicze. Właściwy dobór i montaż tych urządzeń jest niezbędny dla prawidłowej eksploatacji instalacji adsorpcyjnej.

Spalanie

Oczyszczanie gazów odlotowych zarówno metodą absorpcji jak i adsorpcji ma tę wadę, że zdolność do oczyszczania gazu maleje ze wzrostem temperatury, przy dużym zapyleniu i przy dużej ilości substancji o złożonym składzie. Jeśli stężenia zanieczyszczeń są małe (<0,3% obj.) i odzysk ich ekonomicznie jest nieopłacalny a toksyczność ich jest na tyle duża, że oczyszczanie jest konieczne, stosuje się spalanie.

Spalanie jest jedną z najczęściej stosowanych metod do usuwania z gazów odlotowych: węglowodorów, rozpuszczalników, substancji toksycznych (siarkowodor, cyjanowodor, CO). Spaleniu podlegać mogą również organiczne aerozolowe cząstki stałe, dymy, mgły i krople. Wymienione zanieczyszczenia emitowane są jako gazy odlotowe technologiczne oraz wentylacyjne. **Spalanie zanieczyszczeń gazowych może być prowadzone bezpośrednio w płomieniu**, lecz przy małych stężeniach jest to sposób nieekonomiczny, związany z możliwością eksplozji w kominie i przedostania się zanieczyszczeń do atmosfery. W celu neutralizacji zanieczyszczeń o małym stężeniu stosuje się **spalanie termiczne**. Bardziej ekonomiczną metodą, ze względu na mniejsze zapotrzebowanie energii, jest **spalanie katalityczne** zanieczyszczeń. Odpowiednio aktywny katalizator umożliwia spalanie w temp. 500-700 K. Katalizatory procesu spalania są wrażliwe na blokowanie cząstkami stałymi obecnymi w gazie lub powstałymi podczas spalania. Truciznami są również metale - ołów i miedź.

Spalanie w tym przypadku traktuje się indywidualnie i nie łączy się z innymi procesami oczyszczania. Spalanie katalityczne umożliwia całkowite unieszkodliwienie zanieczyszczeń o małych stężeniach (przy dużej powierzchni kontaktu, odpowiednim czasie w temp. nieco wyższej od temp. zapłonu).

Spalanie całkowite (katalityczne) jest wymagane w procesie usuwania substancji odorowych o niskim progu wyczuwalności węchowej. Znajduje zastosowanie do oczyszczania gazów odlotowych przy produkcji fenolu, bezwodników maleinowego i ftalowego, detergentów, wyrobów gumowych, żywic i tworzyw sztucznych, środków farmaceutycznych, farb i lakierów, włókien sztucznych, produktów rolno-spożywczych. Procesy utleniania katalitycznego w przemyśle chemicznym są stosowane w wielu syntezach organicznych i nieorganicznych (utlenianie NH_3 i SO_2).

Metody **dopalania katalitycznego** zanieczyszczeń są stosowane w ruchomych źródłach zanieczyszczeń - pojazdach spalinowych.

Zasadniczym **celem spalania zanieczyszczeń gazowych** jest przekształcanie ich, w możliwie jak najwyższym stopniu, w substancje obojętne lub mniej toksyczne niż pierwotne. W wyniku spalania zanieczyszczeń palnych organicznych (węglu) ulegają one utlenianiu do CO_2 i H_2O . Podczas spalania związków organicznych siarki, azotu, chlorowcopochodnych, metaloorganicznych w produktach spalania obecne będą również tlenki i halogenki wymienionych substancji oraz amoniak i azot. O efektywności spalania zanieczyszczeń decydują: właściwy nadmiar powietrza, czas kontaktu reagentów, temperatura spalania i burzliwość w strefie spalania, które określa kinetyka reakcji. W praktyce spalanie termiczne jest skomplikowane. **Bezpośrednio spalać** można gazy palne mające dostatecznie duży zasób energii w postaci ciepła spalania (50% większe od całkowitej wartości spalania).

Spalać w ten sposób można odlotowe gazy palne wprost lub z niewielkim dodatkiem paliwa gazowego lub ciekłego. Ten rodzaj spalania jest stosowany przede wszystkim w przemyśle rafineryjnym i petrochemicznym. Spalanie odbywa się w charakterystycznych pochodniach.

Gazy spala się termicznie wówczas, gdy ciepło ich spalania jest mniejsze niż 1900 kJ/m^3 . Do utleniania zanieczyszczeń gazowych konieczne jest tu spalanie dodatkowego paliwa gazowego lub ciekłego. Spalanie termiczne jest dość kosztowne, stosowane jest do spalania gazów zawierających palne cząstki aerozolowe lub gdy obecne są w nich trucizny katalizatorów. Spalanie jest tu wolniejsze i prowadzi się je zwykle w zakresie temp. $900\text{-}1400 \text{ K}$, w czasie $0,3 - 0,5 \text{ s}$.

Stopień neutralizacji spalonego gazu zależy od rodzaju substancji i jego stężenia początkowego, a produktami często są: formaldehyd,

HCOH, CO (powstający w $T < 1300\text{ K}$). Konwersja CO do CO_2 w dużym stopniu zależy od zawartości pary wodnej w gazach. Reakcja CO z rodnikiem OH^* zachodzi wg reakcji $\text{CO} + \text{OH}^* = \text{CO}_2 + \text{H}^*$ i jest dużo szybsza niż reakcja CO z tlenem w temperaturach niższych. Dopalenie CO w procesie spalania termicznego zanieczyszczeń jest trudne (wymaga wysokiej temp. , a w obecności CO_2 idzie proces odwrotny). Tlenki azotu i siarki powstają przede wszystkim podczas spalania paliwa dodatkowego, zaś spalanie chlorowcopochodnych powoduje powstawanie ich różnych pochodnych. Często należy je usuwać metodą absorpcji.

Spalanie w pochodniach jest stosowane wówczas, gdy ciepło spalania gazów ze względów ekonomicznych nie może być odzyskiwane, a przepływ gazów jest zmienny i nieokreślony. **Pochodnie stanowią dysze z palnikami umieszczone na szczycie komina gazów odlotowych.**

Pochodnie w wymienionych przypadkach przejmują zaburzenia w procesie technologicznym i stanowią tzw. upust bezpieczeństwa w razie przerw w jego przebiegu oraz gdy istnieje możliwość występowania procesów nie kontrolowanych lub niebezpiecznych.

Gazy kierowane do spalania są oczyszczane (odkraplane) z kropel wody i olejów, a następnie przepływają przez tzw. barierę gazową, zamknięcie wody lub odpowiednie uszczelnienie komina uniemożliwiające cofnięcie się płomienia. Pochodnie zapala się na szczycie odpowiednim palnikiem. Rozróżnia się pochodnie niskie 10-30 m i wysokie 60 -90 m nad poziom ziemi. Przebieg spalania klasyfikowany jest jako bezdymny, nie dymny, palny lub endotermiczny.

W **spalaniu katalitycznym** strumień zanieczyszczonego gazu w mieszaninie z powietrzem przepływa przez warstwę odpowiedniego katalizatora, którego zadaniem jest obniżenie energii aktywacji. W tym przypadku maleje zapotrzebowanie na nadmiar stosowanego powietrza i dodatkowe paliwo oraz zmniejsza się możliwość tworzenia NO_x podczas

spalania. **Jako katalizatory** najczęściej są stosowane *metale z grupy platynowców w postaci czystej lub stopów, tlenki miedzi, chromu, niklu, kobaltu*. Wymienione katalizatory są osadzane na odpowiednim, obojętnym chemicznie nośniku, który zapewnia dużą powierzchnię katalizatora oraz odpowiednio dużą liczbę miejsc aktywnych dla przebiegu reakcji. Zakres temperatur spalania typowych zanieczyszczeń gazowych wynosi 500-920 K. W zakresie tym spalanie katalityczne z reguły jest bezpłomieniowe. Efektywność katalizatora z czasem maleje i niezbędna jest okresowa jego regeneracja lub wymiana. Przeciętny czas pracy katalizatorów spalania wynosi 3-5 lat. Katalizator w reaktorze jest umieszczony w rurkach lub odpowiednich pojemnikach.

Kondensacja

Tą metodę stosuje się szczególnie wtedy gdy zanieczyszczenie stanowią węglowodory i ich pochodne o wysokich temp. wrzenia oraz gdy odzyskujemy cenne substancje.

Przy małym ciśnieniu par wymienionych zanieczyszczeń w temp. otoczenia mogą być one kondensowane wskutek chłodzenia wodą lub strumieniem powietrza w wymiennikach ciepła - kondensatorach. W przypadku oczyszczania gazów odlotowych emitowanych do atmosfery metoda ta nie znajduje zastosowania. Do kondensacji zanieczyszczeń gazowych, zwanych **oparami**, są stosowane dwie zasadnicze metody chłodzenia : bezprzeponowa (w skrubkach natryskowych lub półkowych) i przeponowa (w wężownicach).

OCZYSZCZANIE GAZÓW Z ZANIECZYSZCZEŃ GAZOWYCH

ODSIARCZANIE

Istnieje prosta relacja pomiędzy stopniem zanieczyszczenia powietrza SO_2 a stanem zdrowia ludności narażonej na jego oddziaływanie. Stężenie progowe odoru dla SO_2 wynosi 0,3-1,0 ppm (w warunkach standardowych $1 \text{ ppm} = 2620 \mu\text{g SO}_2/\text{m}^3$). Już przy stężeniu ok. 3 ppm drażni i atakuje śluzówki oraz drogi oddechowe. Obok SO_2 w skład zanieczyszczeń siarkowych gazów odlotowych w wielu przypadkach

wchodzi również SO_3 i H_2S , zaś SO_3 powstaje podczas spalania obok dwutlenku stanowiąc 1-10% jego stężenia. W powietrzu SO_3 ulega bardzo szybko reakcji z parą wodną z utworzeniem H_2SO_4 . Siarkowodór w procesach oczyszczania gazów jest źródłem SO_2 , H_2SO_4 lub siarki elementarnej.

Oprócz wymienionych związków w gazach odlotowych znajdują się związki siarki w postaci zredukowanej CS, COS, CS_2 oraz organiczne: RSH, RSR, RS_2R . **Organiczne związki siarki (odorowe)** są wydzielane z gazów zwykle metodami adsorpcji i spalania.

Najpoważniejszymi **źródłami emisji SO_2** są zakłady energetyczne i ciepłownicze, metalurgiczne oraz przemysłu chemicznego. Zasadniczy udział w emisji SO_2 ma spalanie różnych gatunków węgla, stąd większość metod odsiarczania jest związana z procesami przetwarzania węgla. **Siarkę** można usuwać na etapie przygotowania węgla do spalania, podczas spalania lub ze spalin odlotowych. Paliwa ciekłe i gazowe są odsiarczane w skali przemysłowej - przed spalaniem. Radykalnym rozwiązaniem byłoby **odsiarczanie węgla**, lecz jest to zabieg bardzo kosztowny. Spośród metod odsiarczania największe nadzieje rokuje **odsiarczanie w paleniskach fluidyzacyjnych**. Powstający podczas spalania SO_2 jest wiązany celowo wprowadzanymi do paleniska stałymi substancjami alkalicznymi. Odsiarczanie spalin oparte jest na procesach podstawowych, jak absorpcja lub adsorpcja, połączonych często z katalityczną reakcją chemiczną. Metody odsiarczania dzieli się na **odpadowe lub regeneracyjne, bądź mokre i suche**.

Węgiel, ropa naftowa i gaz naturalny są zasadniczymi surowcami energetycznymi a także surowcami wyjściowymi w wielu gałęziach przemysłu. We wszystkich przypadkach stosowania paliw obecność siarki jest niepożądana. W węglu siarka występuje w postaci pirytu lub innych minerałów. **Usuwanie pirytu** odbywa się na drodze fizyko-chemicznej. W

metodach fizycznych węgiel rozdrabnia się a następnie wykorzystując różnice w gęstości, rozmiarach i kształcie cząstek oraz właściwościach powierzchniowych, elektrycznych i magnetycznych separuje się siarkę w hydrocyklonach, wirówkach lub na stołach koncentracyjnych. Flotacja pianowa jest stosowana do rozdziału drobnych cząstek, umożliwiając redukcję pirytu o 40-65 %. Istnieje wiele metod chemicznych opartych na utlenianiu i kaustyfikacji. Do utleniania stosuje się powietrze, tlen, chlor, a do kaustyfikacji roztwory lub stopione NaOH, KOH, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i in.

Ostatnio dużą uwagę poświęca się **biologicznemu odsiarczaniu węgla**. Sugeruje się stosowanie wielu mikroorganizmów - bakterii, lecz najbardziej odpowiednie okazują się być *Thiobacillus ferrooxidans* zdolne do usunięcia do 90 % pirytu z węgla. Bakterie *Sulfolobus* (*Acidianus brierleyi*) wykorzystuje się do **usuwania siarki organicznej** (do 50 %). Podobne właściwości posiadają *Pseudomonas* atakujące tiofeny w strukturze węgla. Usuwanie siarki z ropy naftowej jest zasadniczym procesem oczyszczania w rafineriach. Bezpośrednio odsiarcza się destylat jak i pozostałość. Organiczne związki siarki są usuwane poprzez katalityczne uwodornienie ropy naftowej, w wyniku czego siarka przechodzi w siarkowodór (metoda Clausa lub Stretforda usuwania H_2S z gazów). **Usuwanie związków siarki z paliw gazowych** do poziomu określonego normami jest wymogiem technologicznym ze względu na szkodliwe oddziaływanie na sieć transportu, rurociągi, rozdzielnie, urządzenia odbiorcze i środowisko.

Metody usuwania H_2S z powyższych gazów oparte są zasadniczo na absorpcji fizycznej w odpowiednich rozpuszczalnikach, absorpcji z reakcją chemiczną oraz adsorpcji w warstwach porowatych. Do absorpcji z reakcją chemiczną duże zastosowanie znalazły **rozpuszczalniki aminowe**: MEA (monoetanolamina), DEA (dietanolamina) - reaguje z COS i CS_2 , TEA (trietanolamina), MDEA (dietanolometyloamina), DCA

(eter hydroksyaminoetylowy), DIDA (diaminoizopropanol). Stosowanie powyższych absorbentów jest uzależnione od selektywności absorpcji H_2S w obecności CO_2 ze względu na to, że kwas węglowy jest mocniejszym kwasem niż siarkowodorowy, odmiennie niż w układach SO_2 i CO_2 . Oprócz wymienionych w metodach chemisorpcji są stosowane roztwory $NaOH$, Na_2FeO_4 , NH_3 oraz cytryniany, związki organiczne typu chinonów, węglany.

Chemisorpcję prowadzi się w absorberach półkowych i wypełnionych. Suche oczyszczanie gazów od H_2S jest związane z przepływem zanieczyszczonych gazów przez warstwę rudy darniowej z ewentualnym dodatkiem innych sorbentów, ZnO osadzony na różnego rodzaju nośnikach, na węglu aktywnym. Podczas adsorpcji na powierzchni adsorbentu (szczególnie na węglu) zachodzi częściowo proces utleniania siarkowodoru z wydzieleniem siarki. Szybkość utleniania zwiększa się w obecności amoniaku i pary wodnej w temperaturze 330 K. Wydzieloną na węglu siarkę usuwa się zwykle przez ekstrakcję siarczkiem amonu, a nasycony roztwór wielosiarczku rozkłada się parą wodną. Zregenerowany węgiel jest zwracany do adsorpcji.

Odsiarczanie w procesie spalania

Usuwanie siarki podczas spalania paliwa jest związane zasadniczo ze spalaniem węgla w kotłach energetyczno-ciepłowniczych, przeznaczenia ogólnego i przemysłowego. Paliwa ciekłe i gazowe są oczyszczane przed ich spalaniem. Klasyczną techniką spalania paliw stałych jest **spalanie w warstwie lub zawiesinie pyłu**.

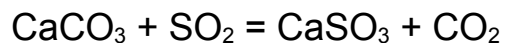
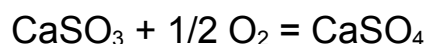
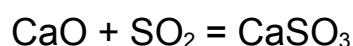
Spalanie w warstwie przeprowadza się w paleniskach mechanicznych (rusztowych), na których przy dobrym rozdziale powietrza powstają produkty spalania i w sposób ciągły lub okresowy odprowadzane są pozostałości nie spalone.

Spalanie węgla w zawiesinie pyłowej jest techniką stosowaną w kotłach energetycznych. Pył węglowy i powietrze są szybko i intensywnie mieszane w obrębie palnika. **Paleniska fluidyzacyjne** zapewniają dobre warunki spalania, zapewniają możliwość jednoczesnego usuwania SO₂ i NO_x, zmniejszenie emisji Na i K. Podczas spalania siarka z węgla jest szybko utleniana do SO₂. Procesy tworzenia SO₂ i SO₃ są egzotermiczne



Konwersja SO₂ do SO₃ w niższych temperaturach spalin jest bardzo wolna, dlatego też spaliny oczyszcza się z SO₂ a nie z SO₃. Około 5-15% S reaguje nieodwracalnie z naturalnymi alkalicznymi związkami węgla i przechodzi do popiołu.

W celu zwiększenia stopnia odsiarczania powstała koncepcja iniekcji do paleniska dodatkowej masy substancji alkalicznych lub prowadzenia procesu spalania w złożu fluidalnym. Sorbent jest wprowadzany do strefy spalania ponad palnikami pyłowymi. Po zmieszaniu ze spalinami, w wysokiej temperaturze strefy spalania przebiega proces **kalcynacji rozdrobnionego wapienia**, którego główny składnik CaCO₃ ulega rozkładowi a dalej reakcjom:



Optymalne warunki wiązania SO₂ i wykorzystania wapienia określone są przez odpowiedni czas kontaktu reagentów, temperaturę i sposób mieszania oraz właściwości sorbentu.

Sprawność odsiarczania spalin może być zwiększona jeżeli strumień spalin odlotowych zapyłony popiołem lotnym, produktami kalcynacji

wapienia i odsiarczania jest skierowany do skrubera, w którym występuje intensywny kontakt z wodą. Oczyszczone, odkroplone i podgrzane spaliny są kierowane do komina. Biorąc pod uwagę właściwości alkaliczne niektórych popiołów są prowadzone próby wykorzystania ich jako czynnika wiążącego SO_2 .

Odpowiednio przygotowuje się zawiesinę absorpcyjną z popiołu lotnego wydzielonego z elektrofiltru lub przez bezpośredni kontakt zanieczyszczanego gazu z wodą w skruberze. Iniekcja do paleniska rozdrobnionej mieszaniny wapienia i dolomitu umożliwia zwiększenie sprawności odsiarczania w palenisku do 60%, a przy zastosowaniu skrubera do 90%. **W paleniskach fluidyzacyjnych** ziarna substancji niepalnych - popiołu, wapienia lub dolomitu - fluidyzowane strumieniem powietrza tworzą zasadnicze złożę fluidalne. To złożę jest zasilane rozdrobnionym węglem. **W zależności od ciśnienia i stanu fluidyzacji** wyróżnia się kotły ze stacjonarnym paleniskiem fluidyzacyjnym atmosferycznym, stacjonarnym ciśnieniowym i cyrkulacyjnym atmosferycznym.

Efektywność wykorzystania sorbentów może być zwiększona przez ich aktywację fizyczną lub chemiczną. Poważną wadą odsiarczania w paleniskach fluidyzacyjnych jest zwiększony strumień masy odpadów stałych i możliwość przenikania z niego substancji rozpuszczalnych do wód gruntowych podczas składowania.

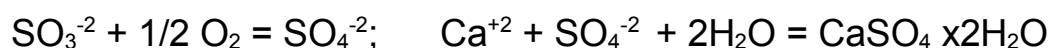
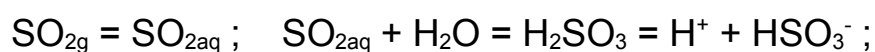
Odsiarczanie gazów odlotowych

Odsiarczanie w największym stopniu jest związane z oczyszczaniem spalin kotłowych oraz gazów odlotowych z przeróbki ropy naftowej, wytopu i przeróbki metali, produkcji kwasu siarkowego. Ogólną zasadą odsiarczania jest przekształcenie SO_2 w substancję łatwą do usunięcia zarówno z gazu, jak i z układu oczyszczania. Najszerzej stosowane są procesy sorpcyjne połączone z **utlenianiem SO_2** . Stosowany podział

technologii odsiarczania gazów wiąże się z odzyskiem siarki w postaci produktów handlowych lub wytwarzaniem odpadów siarkowych. Zarówno **procesy regeneracyjne jak i nieregeneracyjne** odsiarczania mogą być prowadzone jako **mokre lub suche**.

METODY MOKRE

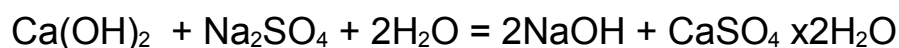
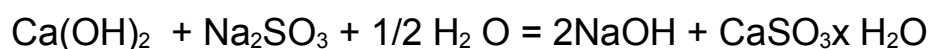
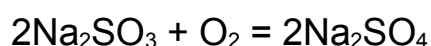
Metoda **wapniowo-wapienna** - jest procesem nieregeneracyjnym i oparta jest na absorpcji i reakcji chemicznej SO_2 w zawiesinie wapna lub kamienia wapiennego. Powstające siarczany i siarczyny stanowią zwykłe odpad.



Metoda **podwójno-alkaliczna** gdzie stosowane są roztwory Na_2CO_3 lub NaOH i w niej nie zachodzi wytrącanie osadu. Zasadniczymi etapami procesu są:

1) **absorpcja SO_2** - odpylone i nawilżone gazy w absorberze półkowym lub fluidyzacyjnym kontaktują się z recykulowanym roztworem alkalicznym,

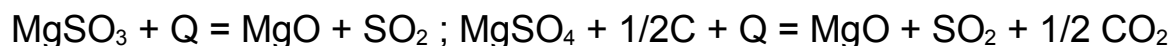
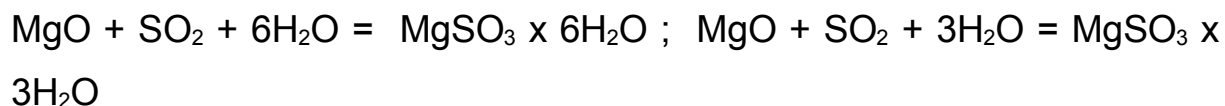
2) **regeneracja** - roztwór poabsorpcyjny jest zadawany zawiesiną $\text{Ca}(\text{OH})_2$ przed skierowaniem do odstojnika. Wydzielone kryształy ciała stałego w postaci szlamu podawane są do filtru bębnowego, skąd jako wilgotne ciało stałe są kierowane na składowisko odpadów lub do dalszego przerobu. Ciecz sklarowana przesyłana jest do zmiękczenia.



Proces Wellman-Lord - do absorpcji stosowany jest wodny roztwór siarczynu sodu.



Metoda magnezowa - SO_2 absorbowany jest w alkalicznym roztworze soli magnezu. Jest to metoda regeneracyjna.



Dwutlenek siarki stanowi surowiec do produkcji kwasu siarkowego, siarki elementarnej. Zregenerowany MgO wraca do obiegu.

Metoda cytrynianowa - absorpcję SO_2 z oczyszczonych wstępnie gazów odlotowych prowadzi się w roztworze wodnym siarczynów, siarczanów, tio- i polisulfonianów sodu, buforowanym kwasem cytrynowym. Do tej grupy metod odsiarczania należą: metoda amoniakalna oraz metody absorpcji w roztworach amin.

METODY SUCHE

Metody te charakteryzują się tym, że procesy wiązania chemicznego SO_2 przebiegają w stanie suchym, tj. w układzie gaz-ciało stałe, lub produkty odsiarczania użytkowe lub odpadowe są otrzymywane w stanie suchym. Unika się kłopotów związanych z osadzaniem się w aparatach ciał stałych, kontrolą pH, podgrzewaniem gazów oczyszczonych oraz gromadzeniem ciekłych odpadów. Oparte są one na adsorpcji na sorbentach stałych - tlenkach metali lub węgla aktywowanym - i absorpcji z reakcją chemiczną z jednoczesnym suszeniem produktów odsiarczania.

Porównanie mokrych i suchych metod odsiarczania dotyczyć może m. in. *zapotrzebowania reagentów i energii, gromadzenia i neutralizacji odpadów, eksploatacji i obsługi oraz ekonomiki procesu.*

Koszt reagentów do odsiarczania stanowi 25-35% kosztów eksploatacji. Metody odpadowe suche są preferowane ze względu na wyższy koszt $\text{Ca}(\text{OH})_2$ w porównaniu z CaCO_3 .

Metody suche umożliwiają lepsze wykorzystanie istniejących środków transportu i stwarzają mniej problemów z gromadzeniem odpadów. Produkty odsiarczania są praktycznie nierozpuszczalne, łatwe do przetworzenia na niepylący granulaty o różnym zastosowaniu. Ogólnie metody suche odpadowe są o ok. 30-40% tańsze od metod mokrych w porównywalnych warunkach. Metody regeneracyjne odsiarczania są na ogół bardziej kosztowne niż odpadowe (około 60% droższe). Całkowity koszt odsiarczania np. w RFN wynosi 325 mln DM, w tym koszt reagentów ok. 30%, instalacji ok. 40%, energii 6%.

USUWANIE TLENKÓW AZOTU

Obecność NO_x w atmosferze w ilościach przekraczających wielkości śladowe, stanowi poważne zagrożenie dla środowiska. Wynika ono w największym stopniu z powstawania w atmosferze HNO_3 , kwasu mocniejszego niż H_2SO_4 , stanowiącego jeden z głównych składników "kwaśnych deszczów". Głównym źródłem emisji NO_x są procesy spalania paliw w kotłach energetycznych, komunikacja oparta na silnikach spalinowych, przemysł chemiczny i metalurgia. Źródłem powstawania NO_x jest utlenianie N_2 z powietrza w wysokiej temperaturze spalania i konwersja azotu chemicznie związanego w paliwie do NO_x . W tej mieszaninie NO_2 stanowi 0,5 -10%, zaś w gazach odlotowych przy produkcji kwasu azotowego ok. 50-69%, stąd gazy odlotowe są pomarańczowo-brązowe. Ograniczyć emisję można bezpośrednio w źródle ich powstawania bądź też przez oczyszczanie gazów odlotowych metodami redukcji, utleniania w fazie gazowej lub ciekłej z jednoczesną sorpcją w sorbentach lub na sorbentach stałych. **Ograniczenie emisji NO_x** z procesów spalania związane jest z zapewnieniem właściwych parametrów procesu w relacji: czas - temperatura - skład gazu.

Zasadniczymi czynnikami mającymi wpływ na powstawanie NO_x są:

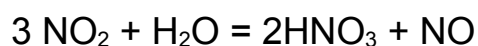
1) temperatura spalania (w wysokich temp. stężenie wzrasta)

- 2) stosunek ilości powietrza do paliwa w strefie,
- 3) stopień wymieszania paliwa, powietrza i produktów spalania,
- 4) szybkość przenoszenia ciepła,
- 5) rodzaj paliwa- zdolność do tworzenia tlenków maleje w kolejności: węgiel, ropa, gaz.

Usuwanie NO_x z gazów odlotowych - amoniak jest czynnikiem redukującym NO_x do N_2 w obecności katalizatora: platyna, tlenki żelaza, wanadu, tytanu osadzonych na porowatych nośnikach.



W przypadku konieczności usuwania NO_x z niewielkich strumieni gazów odlotowych są stosowane reduktory ciekłe takie jak: mocznik, tiomocznik i siarczyny, kwas mrówkowy. Wiele metod usuwania NO_x z gazów opartych jest na ich utlenianiu lub ewentualnym zatężaniu NO_2 i jego absorpcji w wodzie, roztworach HNO_3 lub H_2SO_4 w solach lub zasadach.



Jednoczesne usuwanie SO_2 i NO_x może być prowadzone na mokro bądź sucho.

Procesy suche oparte są na:

- *selektywnej redukcji katalitycznej NO_x za pomocą amoniaku i adsorpcji SO_2 na węglu aktywowanym,*
- *selektywnej redukcji katalitycznej NO_x za pomocą amoniaku i reakcji SO_2 z CuO ,*
- *adsorpcji obu tlenków na sorbentach stałych lub ciekłych suszonych podczas sorpcji,*
- *jonizacji zanieczyszczonego strumienia spalin w obecności NH_3 .*

Metody te charakteryzują się brakiem odpadów, jednak wadę stanowi konieczność uprzedniego, dokładnego odpylania gazów, wysoki koszt NH_3 , możliwość emisji do atmosfery NH_3 i siarczynów, wysokie temperatury procesu.

Procesy mokre

- absorpcji NO_x , SO_2 i redukcji w fazie ciekłej NO_x do N_2 za pomocą siarczynu,
- absorpcji NO_x , SO_2 i utlenieniu ich do azotanów i siarczanów,
- utlenianiu NO do NO_2 w fazie gazowej i absorpcji NO_2 do NO_3^- .

Zaletą procesów mokrych jest niewrażliwość na zapylenie gazów, wysoki stopień odsiarczania i usunięcie NO_x do ok. 90%, a wadą jest wysoki koszt ogólny, skomplikowana aparatura procesowa, obecność azotanów i innych produktów ubocznych w ściekach.

Usuwanie fluoru, chloru i ich związków z gazów odlotowych opiera się głównie na procesie **absorpcji z reakcją chemiczną w wodzie i w roztworach wodnych oraz na chemisorpcji na sorbentach stałych.**

Oczyszczanie gazów z F_2 prowadzi się przez absorpcję w 5-10% roztworze NaOH lub KOH , dla HF wymagany jest węglan sodu lub wapno, do Cl_2 stosuje się ciecze alkaliczne, dla HCl preferowana jest woda. Często stosuje się filtry jonitowe ziarniste i włókniste. **Usuwanie F_2** może być prowadzone w złożu fluidalnym granulowanego Al_2O_3 , duże zastosowanie znajduje mieszanina 96% CaO i 4% Na_2O w postaci granulatu.

Do usuwania HF i HCl z gazów są stosowane również metody suche polegające na iniekcji suchego Ca(OH)_2 , Al_2O_3 .

Do usuwania chlorku winylu stosuje się zwykle N-metylopirolidon, bądź katalityczne utlenianie.

Biologiczne oczyszczanie gazów odlotowych prowadzi się w biofiltrach lub w skrubkach. Biofiltry stanowią warstwy materiałów naturalnych: ziemia, kompost, torf, kora, liście drzew a także tworzywa sztuczne i syntetyczne. Obecność wilgoci w warstwie biofiltru sprzyja procesowi utleniania mikrobiologicznego. Biofiltr zawiera zwykle jedną lub kilka warstw biologicznie aktywnych materiałów. Typowa warstwa biofiltru ma wysokość ok. 1m., mogą one być otwarte lub zamknięte z kominem odlotowym. Gazy kierowane do oczyszczania uprzednio chłodzi się, usuwa

z nich cząstki aerozolowe, nawilża się. W biowarstwie wskutek działania mikroorganizmów zachodzi biodegradacja zanieczyszczeń gazowych z wytworzeniem CO₂, H₂O i biomasy.

Bioskrubery są z warstwą stałego, nieruchomego wypełnienia lub z warstwą rozproszonych cząstek biomasy w postaci szlamu. W pierwszym przypadku zanieczyszczone gazy przepływają przez wypełnienie zraszane wodą, które absorbują się i dalej dyfundują do biowarstwy osadzonej na elementach wypełnienia, gdzie ulegają biodegradacji. W drugim typie bioskruberów absorpcja zanieczyszczeń zachodzi w zawieszynie (mechanizm podobny jak przy oczyszczaniu ścieków metodą osadu czynnego).

Dezodoryzacja gazów wymaga specyficznego indywidualnego podejścia do każdego problemu. Nie zapewnia ona zazwyczaj odzysku żadnej substancji z procesu technologicznego. Jedną z najbardziej ekonomicznych metod jest ograniczenie lub całkowite wyeliminowanie substancji odorowych ze źródła emisji. Rozważając neutralizację substancji odorowych przez rozproszenie w atmosferze za pośrednictwem komina, ze względu na warunki meteorologiczne nie zawsze jest możliwe, stosuje się absorpcję, spalanie termiczne a także adsorpcję.

Metody niekonwencjonalne i wspomagające

Nowe technologie są związane przede wszystkim z najnowszymi technikami wytwarzania i przetwarzania materiałów: w mikroelektronice, przemyśle optycznym i farmaceutycznym. Do tych sposobów oczyszczania gazów zalicza się procesy prowadzone w reaktorach aerozolowych, plazmowych, w strumieniu elektronów - w polu elektrycznym oraz procesy separacji membranowej. Ponadto należy wymienić procesy wspomagające, jak procesy elektrochemiczne, fotokatalityczne i w polu ultradźwięków.