

INSTRUMENTY OCHRONY POWIETRZA ORAZ METODY ICH WYKORZYSTANIA

Skażenie środowiska jest zarówno **przyczyną obniżenia jakości** jak i wymiernych, często **znacznych strat**, w gospodarce każdego, dotkniętego nim kraju. Zmniejszają one dochód narodowy i poprzez to obniżają poziom dochodów indywidualnych, wpływając na wielkość konsumpcji indywidualnej i zbiorowej, a także na konkurencyjność produktów krajowych na rynku międzynarodowym.

Szacunki wielkości tych strat gospodarczych spowodowanych skażeniem środowiska w szeregu krajów wykazały, że odpowiadają one wartości kilku procent produktu krajowego brutto (PKB). Zmniejszenie skażenia bądź niedopuszczenie do jego wzrostu wraz z rozwojem gospodarczym wymaga środków, często niebagatelnych. W szczególnie niekorzystnej sytuacji znajdują się kraje, w których skażenie jest już wysokie, a wielkość dochodu narodowego i efektywność gospodarcza jeszcze niewielka.

W Polsce nadal istnieje ogromna różnica w wielkości realnych wydatków na ochronę środowiska jaka dzieli nas od krajów wysokorozwiniętych. O ogromnej różnicy w finansowaniu ochrony środowiska, jaka dzieli ciągle nas od krajów wysokorozwiniętych, świadczy najdobitniej suma wydatków na ten cel przypadająca rocznie na jednego mieszkańca. Niewiele jest informacji o wymiernych efektach ochrony środowiska, czyli wpływ na zdrowie i życie.

Tworzenie i realizacja skutecznej polityki ochrony środowiska, w tym ochrony atmosfery, zwłaszcza przy bardzo, jak widać, ograniczonych środkach wymaga pełnego wykorzystania wszystkich możliwych instrumentów (środków).

Wybór instrumentów wynika z analizy czynników wpływających na stan środowiska na obszarze będącym przedmiotem ochrony. Stawia to pod znakiem zapytania celowość opracowywania analiz określających skutki funkcjonowania pojedynczych zakładów, nie uwzględniających współoddziaływania wszystkich innych źródeł emisji, nie koniecznie dużych.

Czynniki wpływające na stopień skażenia powietrza

Stopień (stan) zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego nad wybranym obszarem zależy (najogólniej) od 5 czynników:

- **wielkości emisji z wszystkich emitorów znajdujących się na tym obszarze oraz rodzaju, ilości, rozmieszczenia i wysokości efektywnej emitorów,**
- **napływu zanieczyszczeń spoza tego obszaru,**
- **warunków klimatycznych i meteorologicznych regionu, na którym znajduje się rozpatrywany obszar,**
- **ukształtowania terenu,**
- **zagospodarowania terenu.**

Pierwsze dwa czynniki (**wielkość emisji i napływ zanieczyszczeń**) charakteryzują strumienie zanieczyszczeń i sposoby ich wprowadzania do atmosfery, pozostałe określają warunki rozprzestrzeniania się w niej zanieczyszczeń. W sumie kształtują one przestrzenno-czasowy rozkład stężeń - **imisji**.

Emisja - *charakteryzuje dany emitor [g/kg; mg/g itd.], określa także skuteczność działania urządzeń oczyszczających, a zarazem określa ilość zanieczyszczeń unoszonych do atmosfery [t/h; kg/h itp.].*

Imisja - *opisuje rozprzestrzenianie się zanieczyszczeń poprzez określenie ich stężenia [mg/m³].*

Kształtowanie stanu zanieczyszczenia atmosfery nad wybranym terenem możliwe jest przez wpływanie na jedynie niektóre z oddziałujących nań czynników. Praktycznie bowiem możliwości zmieniania klimatu i warunków meteorologicznych są żadne a ukształtowania terenu na ogół znikome. Za podstawowe, antropogenne przyczyny nadmiernego skażenia atmosfery (istniejącego lub mogącego wystąpić w wyniku planowanych działań, np. budowy nowych obiektów, zmian w zagospodarowaniu terenu) trzeba uznać: *nadmierną emisję zanieczyszczeń ze źródeł znajdujących się na rozpatrywanym obszarze, niekorzystne rozmieszczenie, wysokość i nadmierną koncentrację źródeł, zwłaszcza niskich, wadliwe zagospodarowanie terenu (jego zabudowę lub inne obiekty przestrzenne) utrudniające jego naturalne przewietrzanie, a w efekcie pogarszające możliwości szybkiego rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń w przyziemnych warstwach atmosfery i ich rozcieńczenie w powietrzu (obniżenie stężeń), napływ zanieczyszczeń spoza obszaru działania systemu.*

Jako **główne kierunki działania** w zakresie ochrony atmosfery należy przyjąć:

- *zmniejszenie emisji (lub niedopuszczenie do jej wzrostu) na rozpatrywanym obszarze poprzez likwidację znajdujących się tam źródeł emisji (lub niedopuszczenie do powstania nowych) bądź zmniejszenie emisji z tych źródeł,*
- *zmiany warunków rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń polegające bądź na ułatwieniu ich rozcieńczenia w powietrzu bądź na ograniczeniu ich oddziaływania na strefy podlegające szczególnej ochronie,*
- *zmniejszenie emisji ze źródeł znajdujących się poza obszarem systemu (lub niedopuszczenie do jej zwiększenia), poprawę warunków rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń z tych źródeł.*

Największe są **możliwości zmniejszenia emisji** ze źródeł znajdujących się na obszarze podlegającym kontroli oraz warunków wprowadzania emitowanych z nich zanieczyszczeń do atmosfery, a także warunków rozprzestrzeniania się ich, poprzez zmiany w zagospodarowaniu terenu.

Realne, choć często ograniczone, są możliwości **zmian strumienia zanieczyszczeń napływających z zewnątrz**, lecz skutki tych zmian następują na ogół wolno. Te właśnie trzy grupy możliwych oddziaływań winny wytyczać kierunki polityki ochrony atmosfery i kształtować instrumenty jej realizacji.

Instrumenty (środki) ochrony atmosfery można podzielić na:

- **prawne,**
- **ekonomiczne,**
- **techniczne**
- **organizacyjne.**

Mogą być także niekiedy wykorzystywane środki **polityczne**.

Pierwsze dwa rodzaje środków **kształtują politykę ochrony środowiska** (państwa, regionu, jednostki administracyjnej), wraz z pozostałymi stanowią także narzędzia dla realizacji tej polityki.

W praktyce **trudno jednak oddzielić rozwiązania techniczne od organizacyjnych**, zaś realizacja jednych i drugich z reguły wymaga zaangażowania środków finansowych.

Rozwiązania legislacyjne mogą często być wdrażane wyłącznie wtedy, jeśli towarzyszą im odpowiednie instrumenty ekonomiczne.

Środki prawne:

- **zasady konstytucyjne**; np. państwo i jego organy stwarzają warunki prawne dla skutecznej ochrony środowiska i są zobowiązane do ich egzekwowania,

- **prawo międzynarodowe; konwencje, umowy dwu- i wielostronne,**
- **uregulowania ustawowe oraz wykonawcze akty prawne** obejmujące zakazy i nakazy oraz sposoby ich egzekwowania, w tym zwłaszcza ustawy o ochronie środowiska, które określają: rodzaje zagrożeń, normy dopuszczalnego skażenia poszczególnych jego komponentów (w przypadku powietrza atmosferycznego np. wartości max dopuszczalnych imisji oraz odpowiadające im czasy ekspozycji), normy dopuszczalnych ilości zanieczyszczeń wprowadzanych do środowiska (np. strumienie lub wskaźniki dopuszczalnej emisji), sposoby postępowania w przypadkach wystąpienia zagrożeń, sposoby oceny określania uciążliwości, rodzaje i kompetencje organów pełniących nadzór nad stanem środowiska, zasady odpowiedzialności karnej i cywilnej,
- **prawo lokalne określające dodatkowe** (nie sprecyzowane w prawie krajowym) ograniczenia, zakazy i nakazy oraz środki ich egzekwowania, mogą to być np. lokalne opłaty i podatki, czy zakazy spalania wybranych rodzajów paliw w określonych miejscach czy sytuacjach i użytkowania pojazdów z silnikami spalinowymi.

Środki ekonomiczne:

- **polityka cen, ceł i podatkowa preferencja produkcji, importu** oraz stosowania urządzeń i technologii niskoemisyjnych i o niskim zapotrzebowaniu energii. Mogą to być np. relatywnie niższe ceny benzyny bezołowiowej czy ulgi przy zakupie nowego samochodu z katalizatorem pod warunkiem oddania do kasacji starego, napędzające równocześnie koniunkturę w przemyśle samochodowym,
- **systemy preferencji obejmujących niskoprocentowe kredyty, ulgi podatkowe i** dotacje na działania zmierzające do ograniczenia emisji, oszczędności paliw i energii, poprawy warunków rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń oraz rekompensujące koszty eksploatacji urządzeń i innych rozwiązań wchodzących w skład systemów ochrony atmosfery,
- **systemy opłat i kar za emisję oraz podatków pośrednich** związanych z działalnością powodującą emisję, w tym zasady naliczania, gromadzenia, wykorzystania i dysponowania zgromadzonymi z nich środkami,
- **zasady tworzenia fundacji proekologicznych i gospodarowania ich środkami.**

Środki techniczno-organizacyjne:

- * **ograniczenie emisji** poprzez modyfikację technologii w sferach produkcji i konsumpcji w kierunku zmniejszenia strumieni szeroko rozumianych odpadów (stałych, ciekłych i gazowych oraz odpadowej energii) w tym oczywiście zmniejszenia strumieni gazów odlotowych oraz unosu zawartych w nich zanieczyszczeń. Straty energii wiążą się w

prosty sposób z koniecznością wytwarzania jej w większych niż jest to niezbędne ilościach, co z kolei, jak to ma miejsce w Polsce, przy pokrywaniu większości potrzeb energetycznych -poprzez spalanie paliw powoduje nadmierny unos zanieczyszczeń w spalinach. Można tego dokonać poprzez:

- * **substytucję surowców a zwłaszcza paliw,**
- * **ograniczenie strat energii** podczas jej produkcji, transportu nośników energii oraz wykorzystania,
- * **stosowanie scentralizowanych,** skojarzonych systemów wytwarzania i dystrybucji czynników energetycznych,
- * **odzysk i wtórne wykorzystywanie energii odpadowej** a poprzez to zmniejszenie ilości spalanych paliw i związanego z nim unosu,
- * **wykorzystanie energii odnawialnej** (wiatru, słońca, biomasy) i geotermalnej,
- * **oczyszczanie gazów odlotowych,**
- * **poprawę warunków rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń** w dolnych warstwach atmosfery poprzez zwiększenie efektywnej wysokości emitorów, zastępowanie grup niskich emitorów (zwłaszcza o wylotach znajdujących się w strefie cienia aerodynamicznego) wyższymi, pojedynczymi emitorami, a także przez likwidację przeszkód terenowych powodujących kumulację zanieczyszczeń w warstwie przyziemnej lub oddzielenie za pomocą takich przeszkód stref o dopuszczalnym, większym skażeniu od stref podlegających specjalnej ochronie, przy równoczesnym zapewnieniu dobrego przewietrzania obu stref,
- **dyslokację źródeł emisji do stref** o ułatwionych warunkach rozprzestrzeniania się, w tym wytyczenie i specjalne oznakowanie objazdów terenów zurbanizowanych (dla ruchu tranzytowego),
- **zastępowanie środków transportu** powodujących emisję środkami mniej uciążliwymi (samochody i autobusy - trolejbusami, tramwajami, szybką koleją miejską czy metrem, przewóz samochodów koleją elektryczną w strefach podlegających szczególnej ochronie lub przy dalekim tranzycie),
- **organizację parkingów poza strefami** podlegającymi specjalnej ochronie oraz zastępczego, sprawnego transportu do tych stref i wewnątrz nich,
- **tworzenie organizacji, stowarzyszeń** dla wspólnego odzysku i zagospodarowania energii odpadowej, wykorzystania zasobów energii odnawialnej, zaopatrzenia w

nieuciążliwe nośniki energii, gromadzenia środków na realizację innych rozwiązań techniczno-organizacyjnych.

- **System ochrony atmosfery (SOA)**

Główne niedoskonałości dotychczas kreowanej w Polsce polityki ekologicznej w zakresie ochrony atmosfery to przede wszystkim przypadkowy wybór celów i rozproszenie środków. Jest to spowodowane z jednej strony brakiem nowoczesnych metod planowania przedsięwzięć służących zmniejszeniu skażenia powietrza, z drugiej zaś wynika z niedoskonałości rozwiązań legislacyjnych.

Brak jasno określonej metodyki planowania powoduje, że **znikoma ilość** dotychczasowych miejskich, wojewódzkich czy regionalnych programów ochrony atmosfery:

- ***nie precyzowała wystarczająco stanu wyjściowego***
-
- ***nie określała jednoznacznie celu (docelowego stanu skażenia)***
- ,
- ***nie przedstawiała wariantowych możliwości rozwiązań***
-
- ***nie dokonywała oceny wielkości zmniejszenia emisji, będącej przecież czynnikiem bezpośrednio zagrażającym organizmom żywym.***

Wobec tego nie mogła ona wskazywać optymalnej drogi osiągnięcia poprawy istniejącego, często bardzo niekorzystnego stanu.

Punktem wyjścia do skutecznej i efektywnej ochrony powietrza atmosferycznego muszą być bowiem:

- **przyjęcie emisji jako podstawowego parametru** odniesienia przy ocenie wszelkich planowanych przedsięwzięć,
- **analiza wszystkich czynników wpływających na poziom skażenia powietrza**
- **przestrzenno-czasowy rozkład zanieczyszczeń,**
- **precyzyjne określenie przyczyn skażenia istniejącego lub potencjalnego** (w planowanych inwestycjach),
- **wykorzystanie wszelkich** możliwych, a nie tylko technicznych środków,
- **objęcie planowanymi działaniami całego terenu** podlegającego ochronie,

- **wybór rozwiązań** na podstawie jasno określonych kryteriów ich efektywności przy użyciu przejrzystych metod oceny.

Przy opracowywaniu programów i planów ochrony atmosfery należy liczyć się ze znacznymi nakładami finansowymi.

Celem tworzenia i funkcjonowania SOA jest więc osiągnięcie lub utrzymanie na całym obszarze jego działania stanu zanieczyszczenia powietrza poniżej dopuszczalnych lub zadanych wartości wskaźników charakteryzujących ten stan (np. wartości max dopuszczalnych imisji, dozy zanieczyszczeń, częstości przekraczania max dopuszczalnych imisji). Żądany stan winien być osiągnięty najmniejszym nakładem kosztów.

Model systemu ochrony powietrza atmosferycznego

Zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego są tym specyficznym rodzajem zanieczyszczeń, które w sposób **bezpośredni i pośredni oddziałują na człowieka**, na niemal wszystkie elementy środowiska przyrodniczego i urbanistycznego oraz posiadają znaczny, trudny do określenia, przestrzenny i czasowy zasięg oddziaływania.

Istnieje związek między emisją zanieczyszczeń powietrza ze źródła, wraz z jej ilościową i jakościową charakterystyką, a skutkami emisji. Złożoność procesów zachodzących w atmosferze oraz w pozostałych komponentach środowiska powoduje, że zależność ta jest trudna do zdefiniowania i jest często szacowana tylko metodami statystycznymi.

Równocześnie rodzi się pytanie: **jaki jest lub jaki może być udział człowieka w tym całym systemie ochrony powietrza przed zanieczyszczeniami.**

Struktura Modelu

Poszczególne elementy systemu powiązane są między sobą zależnościami funkcyjnymi. *Postać funkcji można, z mniejszym lub większym przybliżeniem, zdefiniować tylko dla części zależności, łatwiej natomiast określić kierunek zależności.*

W modelu wyodrębniono obszary, w których działania człowieka, lub brak tych działań, mogą wpływać na jakościową i ilościową charakterystykę emisji zanieczyszczeń oraz obszary, w których procesy przebiegają zasadniczo poza możliwościami ingerencji człowieka, w których człowiek pozostaje jedynie obserwatorem.

Podjęmowane przez człowieka działania mogą posiadać różny charakter:

- **czynny bezpośredni** - działania powodujące konkretne zmiany ilościowe i jakościowe w zakresie powstawania zanieczyszczeń lub ich wprowadzania do środowiska,

- **czynny pośredni** - działania wymuszające powyższe zmiany ilościowe i jakościowe,
- **czynny pośredni - oceniający działania**, których celem winno być dostarczenie podstaw i argumentów dla podejmowania działań o charakterze czynnym.

Obszar działań czynnych bezpośrednich

Obszar ten obejmuje następujące elementy systemu:

- **źródła zanieczyszczeń,**
- **modyfikacja technologii i procesów produkcyjnych,**
- **redukcja zanieczyszczeń,**
- **techniczne warunki emisji,**
- **emisja pierwotnych zanieczyszczeń powietrza.**

Najważniejszym elementem tych działań jest modyfikacja technologii i procesów produkcyjnych tak, aby realizując zasadnicze cele działalności produkcyjnej, zminimalizować koszty środowiskowe produkcji.

Chodzi zatem o przesunięcie wysiłków z problematyki utylizacji odpadów przemysłowych (oczyszczania gazów odlotowych z zanieczyszczeń) na niedopuszczenie do ich powstawania.

Stąd też wynika konieczność prawidłowego sformułowania funkcji celu oraz określenie możliwych dróg jego osiągnięcia.

Przykładem może być zapewnienie mieszkańcom niezbędnego komfortu w zakresie pokrycia potrzeb energetycznych przy najniższych kosztach ekonomicznych i środowiskowych.

Analizie należy poddać następujące zagadnienia: *ograniczenie strat ciepłych budynków już istniejących oraz rozpatrzyć preferencje dla budownictwa energooszczędnego, ograniczenie zużycia energii i jej nośników przez maszyny i urządzenia, wprowadzenie regulacji systemów grzewczych, modernizacja systemów ciepłowniczych połączona z likwidacją lokalnych kotłowni, rozprowadzenie sieci gazowych w miastach i większych miejscowościach do wykorzystania gazu na cele grzewcze, stosowanie paliw wysoko-kalorycznych i nisko-siarkowych, minimalizacja emisji pyłów z ciepłowni węglowych, odsiarczanie spalin, usuwanie tlenków azotu, stosowanie czystych i odnawialnych źródeł energii.*

W podanym przykładzie tylko dwie drogi dotyczą procesów oczyszczania gazów z zanieczyszczeń. **Redukcja zanieczyszczeń stanowi tylko jeden z elementów działań czynnych bezpośrednich**, związana jest często jedynie z przeniesieniem zanieczyszczeń z powietrza do innych komponentów środowiska.

Naturalny ekosystem, jako całość **nie produkuje odpadów stałych, ciekłych czy gazowych**. To co jest odpadem dla jednego organizmu, stanowi źródło użytecznych surowców lub energii dla innych. Czy możliwe jest naśladowanie przyrody przez przemysł i tworzenie systemów, w których bilans odpadów poprodukcyjnych i pokonsumenckich będzie równy zero?.

Obszar procesów nie podlegających ingerencji człowieka

Od momentu wyemitowania zanieczyszczeń do powietrza **człowiek** pozostaje jedynie **biernym obserwatorem procesów zachodzących w atmosferze**.

Składniki gazowe, ciekłe i stałe wprowadzone do powietrza atmosferycznego przechodzą, w wyniku depozycji suchej i mokrej do obiegu przyrodniczego.

W atmosferze, zachodzą złożone procesy fizyczne i chemiczne, powodujące przekształcenie emitowanych związków w inne, często o większej toksyczności.

W tym obszarze możliwy zakres działań czynnych ogranicza się jedynie do kształtowania elementów topografii naturalnej i sztucznej.

Głównym celem są **działania bierne rejestrująco-oceniające** w zakresie:

- **pomiarów kontrolnych emisji,**
- **pomiarów stanu zanieczyszczenia powietrza,**
- **badania wpływu skażenia środowiska na ludzi, zwierzęta, rośliny, wodę, gleby, konstrukcje architektoniczne.**

Wyniki tych badań nie umożliwiają jednoznacznej identyfikacji źródeł, mogą jedynie stanowić podstawę do pewnych statystycznych uogólnień. Celem powyższych działań, w ujęciu modelu SOA, jest dostarczenie podstaw i argumentów medycznych, przyrodniczych, ekonomicznych dla podejmowania właściwych środków ekonomicznych i prawnych w zakresie strategii kontroli środowiska.

Obszar działań czynnych pośrednich

Elementy tego obszaru, w dłuższej perspektywie czasowej, mają decydujący wpływ na stan czystości powietrza poprzez stymulowanie lub wymuszanie działań

bezpośrednich, głównie modyfikacji technologii i procesów produkcyjnych. Obszar ten obejmuje następujące elementy systemu:

- **strategia rozwoju gospodarczego,**
- **strategia ochrony środowiska,**
- **unormowania prawne,**
- **stymulacje ekonomiczne.**

W przedstawionym modelu **człowiek widoczny jest jako sprawca degradacji środowiska**, równocześnie jednak jako **integralna część tego środowiska**, staje się **ofiara własnych działań**. Posiada jednak techniczne i prawne możliwości prowadzenia aktywnej ochrony środowiska.

Warunkiem skuteczności jest powiązanie w spójny system, działań specjalistów z różnych dziedzin. Przedstawiony model stanowi próbę całościowego, syntetycznego spojrzenia na problematykę ochrony powietrza, wraz z zaznaczeniem związków funkcyjnych pomiędzy poszczególnymi elementami systemu.

W modelu wyodrębniono obszary, w których działania człowieka mogą wpływać na charakterystykę emisji zanieczyszczeń oraz obszary, w których procesy przebiegają zasadniczo poza możliwościami ingerencji człowieka.

MOŻLIWOŚCI TECHNICZNE I EKONOMICZNE OGRANICZENIA EMISJI ZANIECZYSZCZEŃ W POLSCE

Błędy w precyzyjnym określaniu możliwości zaostrzania przepisów, doprowadziły do wydawania decyzji o emisji dopuszczalnej, sprzecznych ze zdrowym rozsądkiem i ekonomią. Nikt nie miał wątpliwości, że nie zostaną dotrzymane warunki emisji dopuszczalnych emisji SO₂ i NO₂ po 1997 roku w większości eksploatowanych kotłów, co stało się faktem.

Poprawa stanu powietrza nie będzie wyraźnie odczuwalna nawet po zainstalowaniu we wszystkich elektrowniach wysokosprawnych urządzeń do ograniczenia emisji tych gazów, bowiem **o standardzie życia w mieście i stanie zdrowia mieszkańców decydują niskie emisje** z małych i średnich kotłowni i palenisk domowych.

Polityka ekologiczna Państwa powinna być ukierunkowana głównie na **eliminację nadmiernej emisji pyłów, tlenku węgla, sadzy i węglowodorów**.

W tym zakresie niezbędne też jest szerokie przeniesienie uprawnień o wydawanie decyzji o emisji dopuszczalnej a także specjalnych zanieczyszczeń występujących w danym regionie do Terenowych Organów Administracji Państwowej.

Znaczne ograniczenie **emisji pyłu** jest możliwe i osiągalne w oparciu o krajowe możliwości produkcyjne urządzeń, często wystarczają tylko odpowiednio skonstruowane i egzekwowane przepisy.

Ograniczenie emisji jest możliwe w większości wypadków przez staranne eksploatowanie istniejących kotłów lub nieznaczną ich modyfikację. W skrajnych przypadkach może to także doprowadzić do rozwiązań systemowych (np. zmiana paliwa, podłączenie do sieci ciepłowniczej).

Powszechnie wiadomo, że **ograniczenie emisji zanieczyszczeń kosztuje** i w związku z tym przepisy prawne należy dostosować do aktualnej i przewidywalnej sytuacji ekonomicznej kraju.

Wiadomo, że rozwój kraju i konkurencyjność naszych towarów na rynkach obcych wynika między innymi z niskich cen energii i paliw płynnych. W związku z tym bardzo precyzyjnie należy określać warunki ograniczania emisji i dostosowywać je do lokalnych możliwości i potrzeb.

Techniki ograniczania emisji SO₂

Większość technologii ograniczania emisji SO₂ stosuje jako **sorbent związków wapnia**.

Generalną zasadę: najtańszy sorbent, max jego wykorzystanie i bezpieczny produkt, udało się zrealizować tylko w metodzie **mokrej wapienno-wapniakowej**. **Wapniakowa metoda** charakteryzuje się tym, że absorpcja w zawiesinie związków wapnia: wapniak, kreda, dolomit prowadzi do wytworzenia znacznych ilości szlamu o wysokim stopniu uwodnienia, zawierającego głównie CaSO₃ - wymagający szczególnych składowisk. Użycie **wapna palonego lub hydratyzowanego** w metodzie wapniakowo-wapiennej, jest powszechnie stosowane ze względu na bezpieczniejsze odpady, pomimo wysokich kosztów inwestycyjnych i eksploatacyjnych.

Wymienione technologie polegają na oczyszczaniu spalin odpylonych i są usytuowane poza układem spalania paliwa i odprowadzania spalin. **Można by je nazywać fabrykami do oczyszczania spalin, ze specjalnym układem do bezpiecznego odprowadzania spalin do komina (by-pass) w przypadku awarii w**

„fabryce”. Ze względów na koszty nie zadawała ona jednak wszystkich „producentów” gazów odlotowych.

Proces ograniczania emisji SO_2 zaczyna się więc już w strefie spalania, gdzie wprowadza się przy pomocy sprężonego powietrza odpowiednio **zmielony wapniak** a dalej stosuje się **drugi stopień oczyszczania, który** obejmuje **wprowadzenie reaktora**, w którym aktywnie wiąże się SO_2 .

Opinie ekspertów wskazują, że jest mało prawdopodobne, że po 2000 roku będą stosowane w ochronie powietrza obecnie oferowane technologie. Wprowadzone zostaną systemy usuwające jednocześnie wiele zanieczyszczeń gazowych (SO_2 , NO_x , lotne zanieczyszczenia organiczne).

Zintegrowany system ochrony atmosfery jest zespołem instalacji, wykorzystującej wiązkę elektronów w procesie oczyszczania gazów spalinowych. **Wysokoenergetyczne elektrony** powodują wzbudzenie szeregu składników mieszaniny gazowej, które stają się niezwykle reaktywne. **W obecności amoniaku** powstają: siarczan i azotan amonowy. **Tlenki azotu** są redukowane częściowo **do azotu atmosferycznego**. Substancje organiczne są również usuwane w dużej części.

W porównaniu do układu konwencjonalnego metoda ta charakteryzuje się wieloma zaletami:

- *jednoczesne usuwanie SO_2 i NO_x oraz lotnych zanieczyszczeń organicznych,*
- *całkowite usunięcie SO_3 (metoda wapniakowa usuwa 50% tego zanieczyszczenia,*
- *brak ścieków (proces suchy),*
- *mała wrażliwość na zmiany obciążenia kotła i składu spalin,*
- *wytwarzanie użytecznego produktu ubocznego (nawóz),*
- *małe gabaryty instalacji.*

NOWOCZESNE METODY OCHRONY POWIETRZA PRZY PRODUKCJI ŻELAZOMANGANU W WIELKICH PIECACH

Żelazomangan jest składnikiem niezbędnym przy produkcji stali, może być wytapiany **w piecach elektrycznych lub w wielkich piecach**. Pierwsza z nich jest kosztowna i dlatego stosowana jest jedynie w Norwegii.

Na początku lat 70-tych do produkcji FeMn używano w Polsce: niskoprocentowych rud manganowych (2590 kg/Mg FeMn), złomu (330 kg/Mg FeMn), kamień wapienny (335 kg/Mg FeMn), koksu (1780 kg/Mg FeMn). W standardowo prowadzonym procesie powstawały ogromne ilości zanieczyszczeń pyłowo – gazowych.

W chwili obecnej wsad wielkopiecowy do produkcji FeMn w Polsce jest całkowicie odmienny. Składa się **on wyłącznie z wysokowydajnej rudy manganowej z RPA o odpowiednim uziarnieniu** (5-50mm) w ilości 1200 kg/Mg FeMn, stabilizowanego spieku rudy manganu (500 kg/Mg FeMn) oraz koksu (1390 kg/mg FeMn. **Zawartość związków alkalicznych** (suma $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) została obniżona od 2,5% do 0,7%, a **wskaźnik zużycia koksu** w przeliczeniu na surówkę przeróbczą obniżony został do 560 kg/Mg FeMn. W podanych warunkach **ilość cyjanków powstających w wielkim piecu została obniżona o 99,6%**. **Zmniejszyła się także masa pyłu unoszonego** z przestrzeni pieca przez gaz wielkopiecowy. Na początku lat 70-tych masa unoszonego pyłu wynosiła około 290 kg/Mg FeMn, a obecnie została obniżona do około 110 kg/Mg FeMn, przy czym około 55% pyłu zatrzymuje odpylacz statyczny, stanowiący pierwszy stopień odpylania gazu wielkopiecowego. Postęp w zakresie technologii produkcji FeMn spowodował ograniczenie powstawania zanieczyszczeń pyłowo-gazowych, jednak dopiero wprowadzenie nowoczesnych rozwiązań techniczno-technologicznych dla ochrony powietrza spowodowało, że omawiany proces przestał być uciążliwy dla jakości powietrza.

W latach 1995-1996 zrealizowany został program modernizacji, w wyniku czego w sposób istotny wyeliminowano źródła emisji. Przede wszystkim **ograniczono pylenie podczas załadunku** (nawilżanie wsadu z 2% do 7%), **zmodernizowano gardziel wielkiego pieca**, przy czym ograniczono straty gazu wielkopiecowego o 96% i podniesiono żywotność urządzeń o 10 lat. **Po modyfikacji rozładunku odpylacza statycznego instalacji odpylania obniżono emisję zanieczyszczeń o około 50%**, dotyczy to także zabezpieczenia przed pyleniem punktu zsypu pyłu do wagonów. **Ograniczono o około 20% niezorganizowaną emisję zanieczyszczeń z hali lejniczej poprzez skrócenie czasu trwania spustu, zmianę długości rynien surówkowych oraz formowanie FeMn.**

Po modernizacji w hali lejniczej powstało nowe zorganizowane źródło emisji, do którego kierowane są gazy odlotowe lub zapyłone powietrze z: gardzieli pieca (100%), z rozładunku odpylacza statycznego (100%), z hali lejniczej i formowania FeMn (85%), a także z nagrzewnic dmuchu (59%). Gazy te są odpylane w filtrze tkaninowym szwedzkiej firmy ABB, o skuteczności odpylania 99%. Sumaryczny wskaźnik emisji nie przekracza 3 kg/Mg FeMn, największy udział w emisji całkowitej, wynoszący około 92%, posiada CO. Aktualne wskaźniki emisji zanieczyszczeń są niższe :

pył całkowity	99,1%
----------------------	--------------

tlenek węgla 96,6%

cyjanowodór 99,9%

Utrzymywanie produkcji FeMn jest w Polsce konieczne, ze względu na potrzeby hutnictwa żelaza i stali. Korzystna jest jego produkcja metoda wielkopieczową ze względu na niskie koszty i wydatek energetyczny.

Ten materiał pokazuje jak wielkie możliwości tkwią we wdrażaniu nowoczesnych rozwiązań techniczno-technologicznych dla ochrony środowiska. Mogą one zminimalizować ujemne oddziaływanie procesów produkcyjnych na środowisko, w tym na stan powietrza, przy poprawie jakości wyrobu oraz parametrów technicznych jego produkcji.

EMISJA PYŁÓW Z HUTY IM. T. SENDZIMIRA A STAN ŚRODOWISKA W JEJ OTOCZENIU

W pracach nad oceną stopnia zanieczyszczenia poszczególnych elementów środowiska naturalnego w rejonie Huty zauważono, że nawet wśród ludzi zawodowo związanych z ochroną środowiska występują różne poglądy na temat wpływu opadu pyłu i zawartych w nim metali ciężkich na zanieczyszczenie gleb i wód podziemnych. Odnosi się wrażenie, iż niektórzy z nich milcząco zakładają, że wraz z opadającym pyłem do środowiska przedostają się metale w postaci pierwiastkowej.

W różnych pracach mówi się o zawartości Pb, Cd i Zn, że metale te przeważnie nie występują jako czyste pierwiastki, lecz w postaci związków chemicznych.

Należy zwrócić uwagę na słowo „związki”, gdyż **rozmaite połączenia chemiczne tego samego pierwiastka** charakteryzują się często zupełnie odmiennymi własnościami, **różniąc się m.in. trwałością, rozpuszczalnością, reaktywnością, a także toksycznością dla ludzi i środowiska.**

Powszechnie występujący w aglomeracjach miejskich pył nie charakteryzuje się określonym składem chemicznym, ziarnowym, mineralogicznym czy fazowym, stanowi bowiem mieszaninę substancji pochodzenia naturalnego i antropogenicznego w proporcjach zależnych od miejsca prowadzenia badań.

Pyły definiowane są jako cząstki fazy stałej o zróżnicowanej wielkości znajdujące się w powietrzu atmosferycznym, powstające w wyniku procesów naturalnych

(burze pyłowe, erupcje wulkaniczne, erozja gleb i skał, pylenie roślin w okresie kwitnienia itp.) lub technicznych (rozdrabnianie materiałów litych lub łączenie rozdrobnionych, transport, procesy termiczne, obróbki ścierne itp.).

Można je podzielić na **dyspersyjne**, tj. powstające na skutek mechanicznego rozdrobnienia materiałów litych i **kondensacyjne** - tworzące się w wyniku skraplania i zestalania par. Te ostatnie mogą być zbudowane w całości z metali w postaci pierwiastkowej lub metale te stanowią jedynie otoczkę tzw. jąder kondensacji.

W przypadku cząstek o wielkości poniżej 10 mm mamy do czynienia z tzw. **pyłem zawieszonym**, pyłinki o średnicach większych tworzą pył opadający.

Huta jest nadal głównym „producentem” pyłów kondensacyjnych, które mogą być potencjalnym dostarczycielem metali ciężkich w postaci pierwiastkowej do środowiska. Powstające w poszczególnych wydziałach zakładów metalurgicznych **pyły różnią się między sobą wielkością i składem chemicznym ziaren**:

- w warunkach wielkiego pieca pary cynku, ołowiu, manganu itp. tworzą połączenia chemiczne z gazami (CO_2 , CO , SO_2 , H_2S i in.) i minerałami stanowiącymi pyły mechaniczne, głównie z krzemionką i krzemianami (pyły drobne o większej powierzchni właściwej, są bogatsze w składniki kondensacyjne niż pyły grube),
- pył pochodzący z procesu kondensacji par w piecach martenowskich, zwany brunatnym dymem, składa się z łatwo koagulujących ziaren wielkości 0,01 - 0,1 mm, gdzie podstawowym składnikiem są tlenki żelaza (do 95%) a zawartość ZnO może wówczas wynosić nawet 50%,
- wytop stali w piecach elektrycznych powoduje także tworzenie się pyłów kondensacyjnych, zawierających do 30% Fe og. i 8,5% MnO .

Oprócz ww. składników w pyłach emitowanych przez huty żelaza i stali występują zwykle tlenki: SiO_2 , Al_2O_3 , P_2O_5 , CuO , Cr_2O_3 , SnO_2 , CaF_2 , przy czym udziały poszczególnych składników pyłu mogą zmieniać się w szerokich granicach. Często na terenach hut żelaza lub w bezpośrednim ich sąsiedztwie znajdują się też zakłady energetyczne, z których emitowane są pyły zawierające głównie w wodzie szklivo, odmiany polimorficzne mullitu $3\text{Al}_2\text{O}_3 \times 2\text{SiO}_2$, kwarc oraz rozpuszczalny w wodzie gips. Pyły dyspersyjne pochodzą przede wszystkim z rozdrobnienia, przesypu, przerobu, przesiewu itp. procesów technicznych stosowanych w hutach.

W pyłach z Huty przeważają składniki są trudno rozpuszczalne w wodzie. Składniki rozpuszczalne (siarczany i chlorki) stanowią w badanych próbkach **10-20%**

masowych. Należy podkreślić, że zakład produkował przez wiele lat rekordowe ilości stali, a ochrona środowiska nie była największą jego troską.

Głównymi metalami wchodzącymi w skład związków tworzących cząstki pyłu były: Fe, Mg, Ca, Mn, Na, w mniejszych ilościach występowały: K, Zn, Pb, Cu a w śladowych Cd, Ni, Cr, Co. Aktualnie są to metale najczęściej występujące w pyłach emitowanych przez Hute.

Jak wykazały przytoczone badania, **cząstki pyłu zbudowane są głównie z trudno rozpuszczalnych w wodzie glinokrzemianów, węglanów i różnych form tlenków żelaza.** Wielkość opadu pyłu mierzona w różnych punktach pomiarowych na terenie strefy ochronnej nie jest jednakowa.

Przykładowo w 1994 roku opad pyłu w południowej części strefy wynosił od 105 - 233 Mg/km².rok, w części wschodniej 85-278 Mg/km².rok, północnej 138-227 Mg/km².rok, w zachodniej zaś 202-204 Mg/km².rok (norma 200 Mg/kg².rok. **Emitowany przez Hute pył zawieszony składa się głównie z drobnych pylinek zawierających metale ciężkie, których stężenia nie przekraczały dopuszczalnych wartości.** Dodatkowo na poziom stężenia metali wyemitowanych mają wpływ także: **elektrociepłownia Kraków, siłownia.** Z uwagi na relatywnie małe stężenie pyłu zawieszonego w powietrzu i jego rozmiary, jedynie niewielkie ilości metali trafiają tą drogą na powierzchnię ziemi i do wód podziemnych w postaci suchej depozycji oraz z opadami atmosferycznymi. Zbilansowane, przybliżone ilości wyemitowanych w latach 1984-94 przez Hute metali ciężkich są następujące: Pb - 360 Mg, Cd - 18Mg, Cu - 105 Mg, Mn - 260 Mg, Cr - 90 Mg, Ni - 14 Mg. Zakłada się, że kumulowanie w glebach i wodach podziemnych nie powinno wpływać na ich jakość w tak wielkim stopniu, jak się powszechnie uważa.

W 1994 roku **przeprowadzono badania stopnia zanieczyszczenia niektórych roślin** uprawianych w okolicach Huty (**kalarepa, rzodkiewka, buraki ćwikłowe**), posadzonych w ogródkach założonych na terenie zakładu, a uzyskane wyniki oznaczeń zawartości w nich Zn, Pb i innych metali potraktowano jako porównawcze w stosunku do ich zawartości w roślinach zebranych w strefie ochronnej i poza nią. Tylko zawartość Zn i Pb były wyższe na terenie zakładu w stosunku do innych okolic, poza tym **nie stwierdzono korelacji między ich zawartością a miejscem poboru prób.** Występują duże różnice międzygatunkowe w przyswajaniu i kumulacji pierwiastków.

Jeśli chodzi o **chemiczną jakość wód podziemnych** nie wygląda to zbyt optymistycznie, gdyż **istnieje możliwość infiltracji zanieczyszczeń przez lessowe warstwy nadkładu nad poziomem wodonośnym.**

Obserwowane niewielkie przekroczenia NDS mogą wynikać z dopływu wód wymywanych ze składowisk odpadów.

Nasuwa się wniosek, że przy obecnym stanie zabezpieczeń przed nadmierną emisją zanieczyszczeń można być spokojnym o środowisko.

Uważa się, że to przyroda sama generuje niektóre zanieczyszczenia.

WŁAŚCIWOŚCI EMISJI PYŁU I METALI CIĘŻKICH Z PROCESÓW SPALANIA WĘGLA W PALENISKACH DOMOWYCH

Prawie 80% pierwotnych nośników energii stanowi węgiel co jest przyczyną tego, że procesy spalania węgla są głównym źródłem krajowej emisji do powietrza większości zanieczyszczeń gazowych i stałych. **Pyłom emitowanym z procesów spalania węgla towarzyszy emisja do powietrza dużych ilości metali ciężkich.** Głównym źródłem emisji zanieczyszczeń gazowych i stałych okazują się **indywidualne paleniska domowe.**

W Krakowie emisja pyłów jedynie z pieców kaflowych jest taka jak emisja z pozostałych źródeł określanych jako lokalne źródła ciepła. Trendy zmian ogólnej ilości węgla kamiennego zużywanego w paleniskach domowych w latach 1980-1994 wskazują, że spadek ilości węgla konsumowanego w gospodarstwach domowych jest mniej wyraźny niż spadek ogólnej ilości węgla zużytego w Polsce w tych latach.

Brak urządzeń ochrony powietrza, które z oczywistych powodów nie są instalowane w emitorach palenisk domowych jest powodem bardzo wysokich emisji pyłu i metali do powietrza. W krajowym bilansie emisji tych metali do powietrza ilości te stanowiły: w przypadku Cd - 60%, As, Zn –ok. 40%, Cu, Cr i Pb – ok. 30% a Hg - 10%. **Eliminacja lub przynajmniej zmniejszenie ilości węgla spalanego** w paleniskach domowych **może w widoczny sposób obniżyć wielkość krajowej emisji metali ciężkich do powietrza.** Przy braku dotacji do ogrzewania, a tym samym małej szansie szerokiego wdrożenia paliwa gazowego lub ogrzewania elektrycznego w domach mieszkalnych, spalanie węgla w piecach domowych długo jeszcze będzie znaczącym źródłem emisji zanieczyszczeń w naszym kraju.

Używane dotąd piece domowe to: **piece kaflowe ceramiczne. pieco-kuchnie na ceglanej podmurówce, tzw. „żelaźnioki”, piece typu „Jawor”.**

Analizowano ilość spalanego węgla, jego jakość, sposób oczyszczania pieca, ilość wprowadzanego powietrza jak i rozwiązania techniczne.

Wyniki pomiarów emisji, przeprowadzone w indywidualnych paleniskach domowych, pozwoliły stwierdzić, że:

- *paleniska te nie stanowią jednolitego rodzaju źródeł emisji pyłów i metali,*
- *w zależności od rodzaju paleniska, istnieje zróżnicowanie udziału pyłu w poszczególnych zakresach frakcji emitowanego pyłu.*

KOMUNIKACYJNE ZANIECZYSZCZENIA POWIETRZA

Zgodnie z literaturą z ostatnich lat, ruch uliczny można traktować jako główne źródło zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego w aglomeracjach miejskich. W pewnych regionach jego udział w emisji tlenku węgla jest szacowany na około 70%, tlenków azotu - 23%, chociaż niektórzy autorzy doniesień optują za wartościami odpowiednio: 20% i 98%. Ruch uliczny jest największym źródłem węgla organicznego, emitowanego w postaci aerozoli, zawartość Pb w nich jest o rząd większa od ilości Pb w aerozolach innego pochodzenia. Incydent wystąpienia smogu w Wielkiej Brytanii w 1991 roku był spowodowany emisją ze źródeł komunikacyjnych. Na terenie Aten sprawdzono, że ruch uliczny jest odpowiedzialny w 64% za zanieczyszczenia dymem, w 8% - SO₂, w 67% - NO_x, w 64% - węglowodorami i prawie w 100% CO. Pojazdy mechaniczne są odpowiedzialne za 35% rocznego zanieczyszczenia węglowodorami aromatycznymi w USA.

Związków chemicznych, które można traktować jako zanieczyszczenia powietrza pochodzące z tak zwanych źródeł komunikacyjnych jest dużo. Są to główne czynniki wpływające na jakość środowiska. W dużych miastach normy jakości powietrza dla tych zanieczyszczeń są prawdopodobnie permanentnie nie dotrzymywane. Powszechnie używany jest model do określania przyczynków źródeł, tzw. model receptorowy, oparty na bilansie masy. **Wymagana jest w nim znajomość składu chemicznego zanieczyszczeń emitowanych przez najbardziej znaczące źródła wielopierścieniowych węglowodorowych (WWA).** Dokładne badania prowadzono w Chicago w USA, są one bardzo kosztowne i żmudne. Źródłami tymi były pojazdy mechaniczne w tunelu na autostradzie (tunel na autostradzie, traktowany jako źródło emisji), silniki Diesla i silniki benzynowe. Z każdą próbką WWA pobierane były próbki

pyłu drobnego (PM_{10}) i lotnych związków organicznych (LZO). **Do analizy przyjęto grupę 20 wybranych WWA.**

Emisja ze źródeł komunikacyjnych, z biegiem czasu, zmienia się pod względem wielkości, składu i struktury. Dzieje się tak na skutek postępu technicznego, przedsięwzięć w ochronie środowiska itp. Tak więc profil źródła zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego, którym jest ruch uliczny, musi być uaktualniany w sposób ciągły i to pod wieloma, coraz to innymi względami.

Rozprzestrzenianie zanieczyszczeń emitowanych ze źródeł komunikacyjnych

W przypadku zanieczyszczeń emitowanych z pojazdów mechanicznych i ich rozprzestrzeniania się w okolicach arterii komunikacyjnych najprostszym, jak się wydaje, przypadkiem do rozpatrzenia jest arteria komunikacyjna przebiegająca w pewnej odległości od innych źródeł zanieczyszczeń, nie będąca dnem **tzw. „kanionu ulicznego”**.

W Chicago określono natężenie ruchu na 6-cio pasmowej autostradzie (pomiaru prowadzono przez rok od 12 kwietnia 1986 - 11 kwietnia 1997 roku) - średni dzienny strumień pojazdów określono na 32 000 pojazdów benzynowych i 5 600 pojazdów z silnikiem Diesla. Pomiaru tła robione były w oddalonym o 15 km rezerwacie. W różnych odległościach od pobocza, na linii prostopadłej do drogi, z obu jej stron, w sposób ciągły zbierano osadzający się materiał i analizowano w nim zawartość: WWA, Pb, Cd, Cu. Okazuje się, że jakościowych różnic w zachowaniu się trzech metali i WWA w zasadzie nie ma. Depozycja (mokra i sucha) jest największa na poboczach drogi i gwałtownie maleje w granicach 20m od pobocza (z obu stron). Pomiaru pozwoliły na obliczenie prędkości opadania i współczynników wymywania w różnych miejscach poboru prób. Stwierdzono, że prędkość opadania maleje wraz z odległością od pobocza drogi bardzo szybko, współczynniki wymywania zaś rosną.

Bardziej skomplikowanym przypadkiem jest określenie uciążliwości zanieczyszczeń emitowanych przez źródła komunikacyjne w miastach. Powodem tego jest **konieczność bardzo szczegółowego uwzględnienia konfiguracji terenu - mianowicie zabudowy (kształt bloków, szerokość wysokość, szerokość przecznicy, strona ulicy - nawietrzna, odwietrzna, natężenie ruchu, rodzaj taboru, położenie źródła emisji, warunki meteorologiczne).**

Prace prowadzone (dla tej sytuacji) w **Chinach** pozwoliły stwierdzić, że główną formą transportu zanieczyszczeń w kanionie ulicy jest wymiana w pionie. Ważnym czynnikiem wpływającym na przepływ i turbulencję na dnie kanionu jest ruch uliczny.

Wnioski

- *profil średnich prędkości wiatru potwierdza pośrednio występowanie „strumienia wymywającego”,*
- *powietrze w kanionie jest zawsze cieplejsze niż na poziomie powyżej dachu, w obrębie kanionu powietrze jest dobrze wymieszane.*

Użycie ruchomej stacji pomiarowej mierzącej poziom stężeń na środku ulicy może dać bardziej adekwatne rezultaty, jeśli chodzi o ekspozycję pasażerów na zanieczyszczenia komunikacyjne.

Badania **prowadzone w Jeruzalem w 1986 roku** wskazują, że stężenia CO i NO_x zaobserwowane podczas jazdy środkiem ulicy i na skrzyżowaniach były o wiele wyższe od każdego pomiaru w innym punkcie. Poziomy zanieczyszczeń na środku poszczególnych odcinków ulicy były znacznie wyższe niż mierzone na poboczach tych odcinków, a najwyższe ich stężenia obserwowano podczas porannych godzin szczytu komunikacyjnego. Później stężenie NO_x spada w sposób ciągły, a stężenie CO wzrasta ponownie w godzinach szczytu popołudniowego. Fenomen ten jest tłumaczony przez wzrost użycia samochodów o napędzie benzynowym, podczas gdy głównym sprawcą emisji NO_x są autobusy z silnikami Diesla. Stwierdzono że konfiguracja uliczna (kanionu ulicy), to znaczy odległość między domami po obu stronach ulicy, głębokość kanionu, nachylenie, światła regulujące ruch i rozmieszczenie przejść dla pieszych może być dla stężeń zanieczyszczeń równie ważne jak natężenie ruchu. Okazało się, że porównywanie danych z dwóch punktów pomiarowych jest nie możliwe bo są duże rozbieżności.

OGRANICZANIE UCIAŹLIWOŚCI ZAPACHOWEJ

Gazy odlotowe mają często przykry zapach, mimo że nie są przekraczane wartości normowanych stężeń zanieczyszczeń. Za występowanie zapachu odpowiedzialne są domieszki śladowe, nie rejestrowane przez przyrządy lub mieszaniny gazów nie toksycznych, dla których nie ustalono granicznych stężeń. W takich wypadkach egzekwowanie przez służby ochrony środowiska działań prowadzących do ograniczenia emisji zanieczyszczeń jest trudne.

Wspomniane trudności nie znikną dopóki do polskich aktów prawnych nie zostaną wprowadzone jednoznacznie zdefiniowane pojęcia z dziedziny **odorymetrii** takie

jak: **zapachowa jakość powietrza, emisja odorów wyrażona w jednostkach zapachowych w metrze sześciennym itp.**

Niezbędne jest równoczesne przeprowadzenie normalizacji odpowiednich procedur pomiarowych. Wykazanie powtarzalności oznaczeń umożliwi ustalenie powszechnie akceptowanych **norm zapachowej jakości powietrza** oraz **dopuszczalnych emisji odorów**.

Ich wprowadzenia w życie coraz gwałtowniej domagają się mieszkańcy otoczenia wytwórni mączki rybnej lub mięsno-kostnej, zakładów farmaceutycznych, wysypisk komunalnych, zakładów celulozowych itp.

W krajach Unii Europejskiej próby określenia standardów zapachowej jakości powietrza trwają już od dawna, lecz nie są jeszcze zakończone. **W Polsce działania zmierzające do spełnienia standardów europejskich są koordynowane przez Departament Ochrony Zapachowej Jakości Powietrza**, powołanej w Instytucie Inżynierii Chemicznej i Chemii Fizycznej Politechniki Szczecińskiej.

Dezodoryzacja jest jednym z najtrudniejszych zagadnień techniki oczyszczania gazów odlotowych. **Niski próg wyczuwalności węchowej** wielu gazów charakteryzujących się przykrym zapachem, sprawia, że w większości przypadków dla jego likwidacji niezbędne jest usunięcie substancji odorowej w ok. 100%. **Właściwości odorotwórcze mają węglowodory nienasycone, pochodne tlenowe i nitrowe, halogenki oraz siarczki węglowodorów.** Dezodoryzacje prowadzi się w celu poprawy warunków pracy i bytowania ludzi przebywających lub przemieszczających się w środowisku oddziaływania substancji odorowych. **Dezodoryzacja gazu nie zapewnia zazwyczaj odzysku żadnej substancji z procesu technologicznego.** Metody dezodoryzacji gazów powinny być **tanie i skuteczne**. Najprościej byłoby usunąć te substancje ze źródła emisji.

Dominujący udział w dezodoryzacji gazów odlotowych mają **metody oparte na absorpcji, adsorpcji i spalaniu katalitycznym**. W ograniczonym stopniu stosowana jest **kondensacja** jako metoda wstępnego wydzielania pary wodnej lub kondensujących gazów. Metody te ograniczają się do substancji odorowych w wodzie i ulegających rozkładowi biologicznemu.

Dezodoryzacja jest prowadzona poprzez filtrację gazu przez przepuszczalne warstwy gleby lub kompostu, filtry impregnowane lub przez barbotaż przez roztwór biologicznie czynny.

Absorpcja, szczególnie przy dużych strumieniach gazu i małych stężeniach substancji odorowych (kilkaset ppm), jest w wielu przypadkach jedną z bardziej efektywnych metod. **Absorpcja jest połączona zwykle z reakcją chemiczną w roztworach alkalicznych** Na_2CO_3 , NaOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, KMnO_4 , NaOCl , ClO_2 lub polega na sorpcji w kwasie H_2SO_4 lub HCl .

W specyficznych warunkach stosuje się **utlenianie za pomocą ozonu i innych czynników utleniających**.

Rozwój technologiczny, wzrost liczby ludności i jej ciągłe zagęszczanie na niewielkich przestrzeniach oraz prawie niepohamowany przyrost konsumpcji, doprowadziły w wielu rejonach świata do powstawania olbrzymich ilości odpadów, których przyroda nie jest w stanie wchłonać. **Biomasa, stanowiąca około 40% całej masy odpadów komunalnych**, stwarza z jednej strony zagrożenie dla środowiska tak chemiczne jak i mikrobiologiczne, a z drugiej strony jest potencjalnym źródłem energii, substancji nawozowych, próchnicy itp. Jednym z możliwych kierunków **zagospodarowania biomasy jest kompostowanie**, które prowadzi się w różnych warunkach, w odkrytych przyzmacach i w zamkniętych reaktorach. Przekonano się także, że nie jest to proces łatwy do prowadzenia i bynajmniej bezodpadowy. **Kompostowaniu towarzyszy emisja nieprzyjemnych zapachów i stężonych ścieków**. Ze względu na powodowanie silnej emisji odorów jako niekompostowalne traktuje się odpady zwierzęce, tłuszcze i fekalia. Olbrzymi problem stanowi także wydzielanie biomasy z ogólnej ilości odpadów, co w zasadzie wymaga ich selektywnej zbiórki już w miejscu ich powstawania.

Osobnym zagadnieniem jest **zapewnienie odpowiedniej jakości kompostów** (zawartość metali ciężkich, toksyn organicznych), co prawdopodobnie eliminuje tą metodę, jako sposób utylizacji osadów z oczyszczalni ścieków

W trakcie kompostowania będącego złożonym, tlenowym procesem **mineralizacji i huminifikacji materii organicznej**, w wyniku zachodzących przemian następuje okresowo, stosunkowo silne zagrzenie wsadu (do $60-80^\circ$), czemu towarzyszy intensywna emisja produktów niepełnego utleniania biomasy i reakcji wtórnych.

Wiele z substancji gazowych i ciekłych powstających podczas **kompostowania**, ze względu na silny, a często i nieprzyjemny zapach, jest zaliczana do grupy tzw. odorantów, które są sklasyfikowane.

Wśród nich wyróżnia się:

- **kwasy tłuszczowe: propionowy, masłowy, walerianowy,**
- **alkohol amyłowy, aldehydy i ketony,**

- związki azotu (szczególnie pirydyna),
- związki siarki - merkaptan metylowy, butanatiol, sulfid dietylowy,
- związki nieorganiczne w tym amoniak i siarkowodór.

Utylizacja odpadów jest koniecznością dla współczesnych społeczeństw. Kompostowanie jak widać nie jest procesem całkowicie bezodpadowym. Szczególnie ważne staje się ograniczenie emisji zanieczyszczeń odorowych, aby nie było skarg ludności do lokalnych służb ochrony środowiska i prasy.

OBLICZENIA EMISJI ZANIECZYSZCZEŃ GAZOWYCH

Biorąc pod uwagę aglomerację miejską liczącą 250 tys. mieszkańców wyliczono, że z wysypiska emitowane jest **w ciągu roku na 1 mieszkańca 11,49m³ gazu, stąd w ciągu roku ilość powstającego gazu wynosi 2 873 000m³.**

Roczna emisja gazów z kompostowni przyjmuje wartość $2,6 \cdot 10^8 \text{m}^3$ a emisję CO₂ określa się na $24,44 \cdot 10^6 \text{m}^3$. Proces spalania odbywa się dwuetapowo.

Pierwszy etap zachodzi w komorze spalania, gdzie spala się stałe części odpadów. W **drugim etapie** w celu podgrzania gazu do temperatury powyżej 1423K konieczne jest dodatkowe zużycie gazu ziemnego.

W takiej sytuacji ilość emitowanych gazów wzrasta. Tym samym dla rozpatrywanej ilości odpadów roczna emisja spalin wynosi $3,1 \cdot 10^8 \text{m}^3$.

Każda z aktualnie stosowanych metod unieszkodliwiania odpadów komunalnych przyczynia się w znacznym stopniu do: *pogłębiania efektu cieplarnianego, największa jest szkodliwość zwykłego składowania odpadów na wysypisku (porównywalna ze spalarnią), z uwagi na znaczenie zjawiska globalnego ocieplania klimatu Ziemi wskazane jest, aby nowe wysypiska były wyposażane w instalacje odpompowywania i zagospodarowania gazu wysypiskowego.*

WPŁYW METOD UNIESZKODLIWIANIA ODPADÓW KOMUNALNYCH NA STAN ATMOSFERY

Rozwój techniki i przemysłu spowodował znaczny wzrost emisji różnego rodzaju zanieczyszczeń gazowych do atmosfery w tym gazów cieplarnianych (CO₂, CH₄, N₂O itp.). Efektem tego jest obserwowane ocieplenie klimatu Ziemi. Bardzo istotnym źródłem emisji gazów cieplarnianych zwłaszcza CO₂ są procesy energetyczne związane ze spalaniem paliw, szczególnie paliw stałych. Innym bardzo poważnym źródłem takich gazów, dotychczas raczej niezauważalnym, są technologie unieszkodliwiania odpadów komunalnych, których ilość ciągle wzrasta.

Najważniejszym **wskaźnikiem decydującym** o wyborze procesu unieszkodliwiania odpadów jest ich **skład**. W przypadku odpadów miejskich mamy do dyspozycji trzy rozwiązania: **składowanie, kompostowanie i spalanie**.

Niejednorodność materiału składowanego powoduje, że w warunkach naturalnych **następują liczne samorzutne procesy fizyczne, chemiczne i biologiczne**.

Procesem wyłącznie fizycznym jest wymywanie niektórych substancji przez wody opadowe. Zjawisko to w dużej mierze zależy od przepuszczalności składowanego materiału oraz przepuszczalności gruntu.

Masa organiczna zawarta w odpadach ulega procesom biochemicznego rozkładu w warunkach beztlenowych. Efektem czego są emitowane do atmosfery substancje proste, głównie metan i dwutlenek węgla. **Typowy gaz ulatniający się z wysypiska w okresie stabilnej fermentacji ma skład: CO₂ - 34%, CH₄ - 65%, pozostałe gazy - 1%**. W rzeczywistości jednak z uwagi na ciągłość procesu składowania (różny czas zalegania materiału na wysypisku) skład gazu emitowanego z różnych punktów wysypiska może odbiegać od przedstawionego.

W wyniku **kompostowania odpadów** o dużej zawartości substancji organicznej z udziałem drobnoustrojów otrzymuje się dużą **ilość CO₂ (często do 20%vol)** a także **nawóz gotowy do zagospodarowania**.

Spalanie odpadów zwane również termicznym unieszkodliwianiem odpadów polega zasadniczo na *odparowaniu wody w wysokiej temperaturze, wypaleniu związków organicznych i wyprażeniu ich aż do całkowitego zmineralizowania pozostałości*.

Gazy emitowane z rozpatrywanych procesów unieszkodliwiania odpadów komunalnych zawierają w swym składzie gazy aktywne w efekcie cieplarnianym - CO₂ oraz CH₄. Aby móc określić, a zwłaszcza porównać szkodliwość ich oddziaływania, konieczne jest **zastosowanie potencjału globalnego ocieplenia**, który pozwoli określić tzw. **równoważną emisję CO₂**.

Wartość tego wskaźnika oznacza **ile razy dany gaz jest groźniejszy w określonych warunkach od dwutlenku węgla**. Dla CO₂ = 1 a dla metanu równa się 21.

SEPARACJA MEMBRANOWA W MODYFIKACJI SKŁADU POWIETRZA

Na styku dwóch obszarów techniki - energetyki i inżynierii ochrony środowiska, leżą najistotniejsze problemy ochrony atmosfery, związane z **ograniczaniem wytwarzania oraz wychwytywania gazowych produktów spalania węgla w tlenie atmosferycznym obciążonym 80% azotu.**

Oczywiście najistotniejszym elementem jest modyfikacja procesu spalania, tak aby **powietrze zostało wzbogacone w tlen i zubożone w azot, co zmniejszy emisję tlenków azotu.** Zadaniemi niejako równoległymi są: **izolacja wodoru, jako substratu ekologicznie czystego spalania w tlenie z wytworzeniem pary wodnej i eliminacja dwutlenku węgla i paliw węglopochodnych - tak istotne dla ograniczenia efektu cieplarnianego.** Te badania w Polsce są na etapie projektowym i badań laboratoryjnych.

Z rozwojem kontrolowanej syntezy membran, którym nauczono się nadawać różną formę i strukturę wewnętrzną, a zwłaszcza porowatość i asymetrię w przekroju poprzecznym, stały się możliwe, od dawna przewidywane teoretycznie, technologie separacji gazów, tak z jednorazowego, wieloskładnikowego układu ciecz-ciecz, jak też z dwufazowego ciecz-gaz, czy ciecz-ciecz.

Ostatnia dekada wprowadziła do techniki takie membranowe operacje jednostkowe jak: **separacja gazów, permeacja par, perwaporacja czy destylacja membranowa.**

O ile **rozdział cząsteczek zawieszonych lub rozpuszczonych w roztworach oraz rozpuszczalnika** odbywa się przeważnie (poza elektrotransportem) przy wykorzystaniu efektu „sitowego”, przy którym **najistotniejsza jest wielkość porów** membrany, o tyle **rozdział gazów i par może zachodzić w efekcie rozpuszczania się składnika gazowego** w materiale membrany i przechodzenia przez nią na drodze transportu dyfuzyjnego a także w wyniku selekcjonowania na podstawie wielkości cząstek przez średnicę porów membrany.

W pierwszym wypadku wykorzystuje się membrany z octanów celulozy, szeroko stosowane w odsalaniu wody przez odwróconą osmozę oraz syntezowane estry i inne pochodne celulozy.

Obok nich znalazły zastosowanie membrany polisulfonowe, poliolefinowe, poliamidowe, z tlenku polifenyleny, z czterobromodwufenylopoliwęglanu oraz kompozytowe o różnych nieujawnionych strukturach.

W separacji gazów najczęściej spotyka się membranę w postaci tzw. włókna kapilarnego, które zapewnia najlepsze rozwinięcie powierzchni membrany i jej minimalną grubość, zwłaszcza w wariacie membran asymetrycznych, w których właściwa, **super cienka warstwa separacyjna** tzw. „skórka” **osadzona jest na znacznie grubszej, makroporowatej warstwie nośnej.**

Generalna zasada budowania przemysłowych układów membranowej separacji gazów jest zastosowanie membran o wysokiej selektywności rozdziału przy możliwie niskim koszcie inwestycyjnym i operacyjnym całego procesu. Tylko pod tymi warunkami wchodzące na rynek

techniki membranowe mogą konkurować z dobrze poznanymi metodami adsorpcyjnymi, kriogenicznymi itd.

Najbardziej zaawansowany i skutecznie konkurujący z metodami tradycyjnymi jest membranowy **proces separacji azotu z powietrza atmosferycznego**.

Ocenia się, że 2/3 nowych instalacji produkujących ten gaz, wzniesionych w 1994 roku, stosowało tą technologię. Proces ten jest szczególnie opłacalny tam, gdzie niezbyt wysublimowane wymagania dotyczące czystości azotu (pozostałość tlenu 0,5-5%) pozwalają na zastosowanie procesu jednostopniowego. Do takich zastosowań azotu należy chłodnictwo produktów spożywczych. **Wyższą czystość azotu można uzyskać przez ciśnieniową adsorpcję na węglu aktywnym, następującą po operacji membranowej.**

Membranowa separacja tlenu była dotąd zdominowana przez maksymalne wzbogacanie w tlen powietrza, zasilającego procesy energetycznego spalania węgla i paliw węglowodnorodnych. **Osiągnięto wzbogacenie powietrza w tlen rzędu 25-45%.**

Separacja wodoru jest najstarszym zastosowaniem membranowej separacji gazów, użytej do rozdzielania wodoru od amoniaku w gazie syntezowym. Dziś myśli się o wprowadzeniu tego procesu do wydzielania wodoru z mieszanin gazowych w petrochemiach i ciężkiej syntezie organicznej.

Zadanie jakie stanowi **separacja dwutlenku węgla** jest stosunkowo najmniej zaawansowane z punktu widzenia ochrony atmosfery. Nakładają się tu niekorzystne własności separacyjne CO₂, w stosunku do innych składników gazowych, duże objętości emisji elektrowniowych itp. Zagadnienie jest jednak takiej wagi, że tylko kwestią czasu jest jego rozwiązanie techniką membranową.

Z procesów membranowej separacji gazów, które są jeszcze częściowo w fazie rozwojowej, można wymienić ważne dla ochrony atmosfery **usuwanie z gazów odlotowych: CS₂, H₂, par związków organicznych, amoniaku.**

Na podstawie tych wybranych przykładów zastosowań technik membranowych można stwierdzić, że ma się do czynienia z nową, niezwykle dynamicznie rozwijającą się dziedziną techniki o strategicznym znaczeniu dla ochrony atmosfery i zachowania pierwotnych warunków klimatycznych na naszej planecie.

OCZYSZCZANIE PRZEMYSŁOWYCH GAZÓW ODLOTOWYCH

Za **zanieczyszczenia powietrza** będziemy uważali 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 niezbędną 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.

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 temperatura 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 temperatury 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, np. **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 alkili, formylowe, nadtlenoformylowe, nadtlenoacetylowe, mrówczanowe, karboksylowe. Część z nich to utleniacze. **Z emitowanych tlenków azotu i siarki** 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**.

Rozwiązanie problemu zanieczyszczeń atmosfery nad Europą wymaga współpracy wszystkich krajów tego kontynentu. Wynika to z niezaprzeczalnego faktu przemieszczania się zanieczyszczeń ponad granicami poszczególnych państw. Koniecznością staje się więc określenie odpowiedzialności ekonomicznej za emitowane do atmosfery zanieczyszczenia i powiązanie rozwoju gospodarczego z dopuszczalnymi limitami zanieczyszczeń dla określonych regionów. Limity te muszą tak być dobrane, aby nie nastąpiło na jakimkolwiek obszarze takie skumulowanie zanieczyszczeń, które zniszczy zdolność ekosystemu do samooczyszczania. Aby stworzyć fundament dla poprawy sytuacji ekologicznej na terenie Europy niezbędne jest opracowanie strategii działań opartej na naukowych podstawach. W strategii tej muszą być uwzględnione między innymi decyzje inwestycyjne (najczęściej pociągające za sobą duże koszty) dotyczące lokalizacji zakładów emitujących zanieczyszczenia do atmosfery. Oczywiście, że żaden kraj, a tym bardziej pojedynczy ośrodek naukowy, nie jest w stanie zebrać dostatecznych danych pozwalających na opracowanie działań proekologicznych w skali całego kontynentu. Integrującą rolę w zapoczątkowaniu kompleksowych badań nad rozwiązaniem problemów dotyczących zanieczyszczeń troposfery nad Europą odegrała Europejska Agencja Koordynacji Badań EUREKA. Zrzesza ona Komisję Wspólnot Europejskich oraz ponad 20 krajów, w tym od niedawna Polskę. Prace te dotyczą między innymi badań nad transportem i przemianami chemicznymi w troposferze nad Europą śladowych składników troposfery mających wpływ na środowisko. Główne nurty projektu obejmują: pomiary terenowe wykonywane z samolotów, balonów, statków i na stacjach naziemnych, badania laboratoryjne mechanizmu i kinetyki reakcji chemicznych zachodzących w troposferze, prace nad technikami pomiarowymi a także modelowanie troposferyczne.

kropelki chmur, aerozol wilgotny, kropelki deszczu

gazy tworzące aerozole, suchy aerozol, gazy nie tworzące aerozoli
powierzchnia Ziemi

Strzałki obrazują fizyczne i chemiczne procesy prowadzące do wymiany masy między różnymi fazami: **a-** emisja, **b-** opad suchy, **c-** opad mokry, **d-** przemiany gazu w cząstkę, **e-** nukleacja, **f-** kondensacja, **g-** odparowanie, **h-** rozpuszczanie, **i-** przechwytywanie aerozolu przez opadające krople, **j-** powstawanie opadu.

Konieczność ograniczania emisji zanieczyszczeń powietrza nie budzi wątpliwości, powstają jednak do rozwiązania problemy techniczne, ekonomiczne i prawne. W naszym kraju obowiązuje Rozporządzenie Ministra OŚLiZN z 15 lutego 1990 roku. Niestety błędy w precyzyjnym określaniu możliwości zaostreżania przepisów, doprowadziły do wydawania decyzji o emisji dopuszczalnej, sprzecznych ze zdrowym rozsądkiem i ekonomią. Prowadzone są zatem prace nad nowelizacją w/w Rozporządzenia, chociaż w niewielkim stopniu uwzględnia się aspekty ekonomiczne. Powszechnie wiadomo, że ograniczenie emisji SO_2 o 1000 kg z Elektrowni Bełchtów powinno być o wiele tańsze niż to samo ograniczenie z emisji kotła WR-10, w związku z tym przepisy o emisji dopuszczalnej muszą uwzględniać wielkość źródła emisji. Poprawa stanu powietrza nie będzie wyraźnie odczuwalna nawet po zainstalowaniu we wszystkich elektrowniach wysokosprawnych urządzeń do ograniczenia emisji SO_2 , bowiem o standardzie życia w mieście, na wsi i stanie zdrowia mieszkańców decydują niskie emisje z małych i średnich kotłowni i palenisk domowych. Polityka ekologiczna Państwa powinna być ukierunkowana głównie na eliminację nadmiernej emisji pyłów, tlenu węgla, sadzy i węglowodorów. W tym zakresie niezbędne jest też szerokie przeniesienie uprawnień o wydawanie decyzji o emisji dopuszczalnej pyłu, tlenu węgla, węglowodorów, a także specjalnych zanieczyszczeń występujących w danym rejonie do Terenowych Organów Administracji Państwowej. Znaczne ograniczenie emisji pyłu jest możliwe i osiągalne w oparciu o krajowe możliwości produkcyjne urządzeń, wystarczająco tylko odpowiednio skonstruowane i egzekwowane przepisy.

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. Skrubler 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**: $p_A^* = H C_A$; H - stała Henry'go [(N.m³)/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 skrubierach 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:

$A + bB \rightleftharpoons P$ 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. Powstawanie fazy stałej podczas absorpcji, w produkcji sody metodą Solvaya, otrzymywania siarczynów i siarczanów przy absorpcji SO_2 , fenolu z fenolanu sodu i innych wpływa na proces przenikania masy i powinno być uwzględnione podczas projektowania procesu. 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 jednoczesne 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, względnie proces ten zachodzi podczas oczyszczania właściwego gazu. 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 temperaturze 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 zatężane, 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**, koniecznej 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 przebicia.* 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 spalanie. 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, to zastosowanie znajdują metody spalania. **Spalanie** jest jedną z najczęściej stosowanych metod do usuwania z gazów odlotowych: węglowodorów, rozpuszczalników, substancji toksycznych (siarkowodór, cyjanowodór, CO). Spaleniu podlegają 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 temperaturze 500-700 K. Katalizatory procesu spalania są wrażliwe na blokowanie cząstkami stałymi obecnymi w gazie lub powstałymi podczas spalania. Trucznymi 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 (węgla) 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 CO₂** 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 CO₂ 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 $10\text{--}30 \text{ m}$ i wysokie $60\text{--}90 \text{ m}$ 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 osadzone 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, podobnie jak adsorbent w adsorberach, na siatkach metalowych, prętach ceramicznych i kształtkach różnego rodzaju.

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).

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.

OCZYSZCZANIE GAZÓW Z ZANIECZYSZCZEŃ GAZOWYCH

O d s i a r c z a n i e

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 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 . Siarkowódór 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**.

USUWANIE H_2S

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 piryty lub innych minerałów. Usuwanie piryty 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 piryty o 40-65 %. Istnieje wiele metod chemicznych opartych na utlenianiu i kaustyfikacji. Do utleniania stosuje się powietrze,

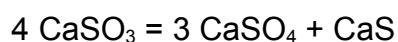
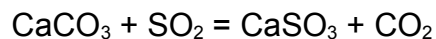
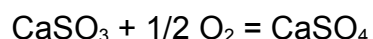
tlen, chlor, a do kaustyfikacji roztwory lub stopione NaOH, KOH, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i in. Ostatnio dużą uwagę poświęca się biologicznemu odsiarczaniu węgla. Sugeruje się stosowanie wielu mikroorganizmów - bakterii, lecz najbardziej odpowiednie okazują się być *Thiobacillus ferrooxidans* zdolne 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 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), DIPA (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 wydzielaniem 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.

Osiarczanie 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 SO_2 i NO_x , zmniejszenie emisji Na i K. Podczas spalania siarka z węgla jest szybko utleniana do SO_2 . Procesy tworzenia SO_2 i SO_3 są egzotermiczne



Konwersja SO_2 do SO_3 w niższych temperaturach spalin jest bardzo wolna, dlatego też spaliny oczyszcza się z SO_2 a nie z SO_3 . 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 CaCO_3 ulega rozkładowi a dalej reakcjom:



Optymalne warunki wiązania SO_2 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

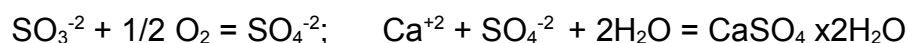
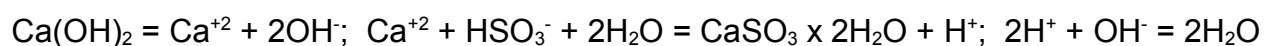
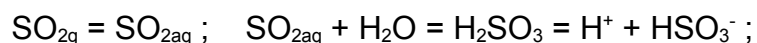
alkaliczne niektórych popiołów są prowadzone próby wykorzystania ich jako czynnika wiążącego SO₂ poprzez odpowiednie przygotowanie zawiesiny absorpcyjnej z popiołu lotnego wydzielonego z elektrofiltru lub przez bezpośredni kontakt zanieczyszczonego gazu z wodą w skruberze. Iniekcja do paleniska rozdrobnionej 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 złożo fluidalne. To złożo 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 to 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 SO₂ w substancję łatwą do usunięcia zarówno z gazu, jak i z układu oczyszczania. Najszerzej stosowane są procesy sorpcyjne połączone z utlenianiem SO₂. 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, przy czym określenie takie może się odnosić do stanu produktu końcowego, stosowania lub nie cieczy oraz do nawilżania i chłodzenia oczyszczonych gazów.

Metody mokre

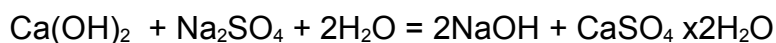
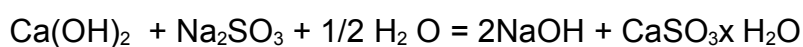
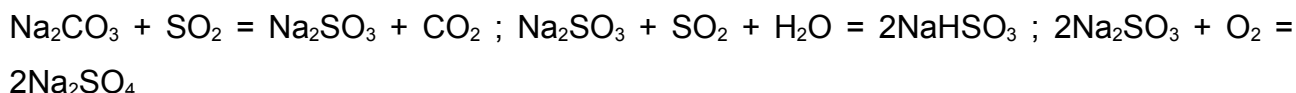
Metoda **wapniowo-wapienna** - jest procesem nieregeneracyjnym i oparta jest na absorpcji i reakcji chemicznej SO₂ w zawiesinie wapna lub kamienia wapiennego. Powstające siarczany i siarczyny stanowią zwykle odpad.



Metoda **podwójno-alkaliczna** gdzie stosowane są roztwory Na₂CO₃ lub NaOH i w niej nie zachodzi wytrącanie osadu. Zasadniczymi etapami procesu są:

1) absorpcja SO₂ - odpylone i nawilżone gazy w absorberze półkowym lub fluidyzacyjnym kontaktują się z recykulowanym roztworem alkalicznym,

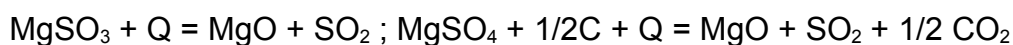
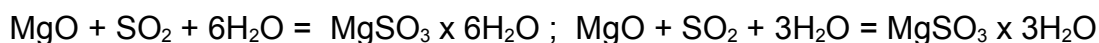
2) regeneracja - roztwór poabsorpcyjny jest zadawany zawiesiną Ca(OH)₂ przed skierowaniem do odstoju. Wydzielone kryształy ciała stałego w postaci szlamu podawane są do filtru bębnowego, skąd jako wilgotne ciało stałe są kierowane na składowisko odpadów lub do dalszego przerobu. Ciecz sklarowana przesyłana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



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



Metoda **magnezowa** - SO₂ 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 SO₂ 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 SO₂ 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 niepyłący granulat 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%.

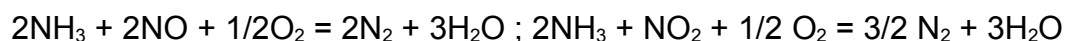
USUWANIE TLENKÓW AZOTU

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.

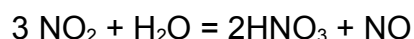
Ograniczenie emisji NO_x z procesów spalania związane jest z zapewnieniem właściwych parametrów procesu w relacji: czas - temperatura - skład gazu lub z koniecznością iniekcji do komory spalania substancji reagujących z powstającymi NO_x . Zasadniczymi czynnikami mającymi wpływ na powstawanie NO_x są:

- 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 polegają na:

- absorpcji NO_x , SO_2 i redukcji w fazie ciekłej NO_x do N_2 za pomocą siarczyny,
- 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 CO_2 , H_2O 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 bioskrubków absorpcja zanieczyszczeń zachodzi w zawiesinie (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.