

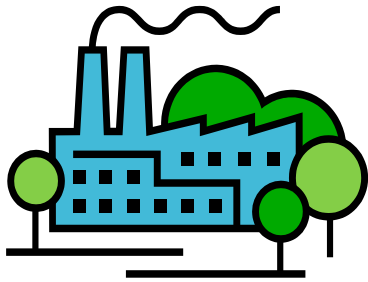
OCZYSZCZANIE PRZEMYSŁOWYCH GAZÓW ODLOTOWYCH

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

- absorpcję
- adsorpcję
- kondensację
- separację membranową

procesy chemiczne procesy w których przebiegają reakcje chemiczne:

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



ABSORPCJA

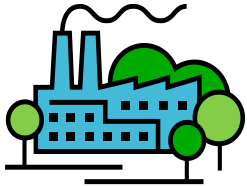
Absorpcja jest to dyfuzyjne przenoszenie cząsteczek substancji z jednej fazy (gazowej) przez granicę faz w objętość drugiej fazy (cieczy) wywołane różnicą stężenia w obu fazach. Czyli absorpcja polega na pochłanianiu zanieczyszczeń gazowych przez ciecz (absorbent).

Absorpcja zastosowanie:

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

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

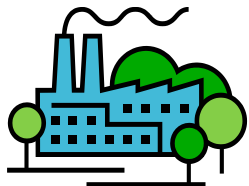
Produkt absorpcji - obojętny dla środowiska nie stanowi ponownego problemu do utylizacji.



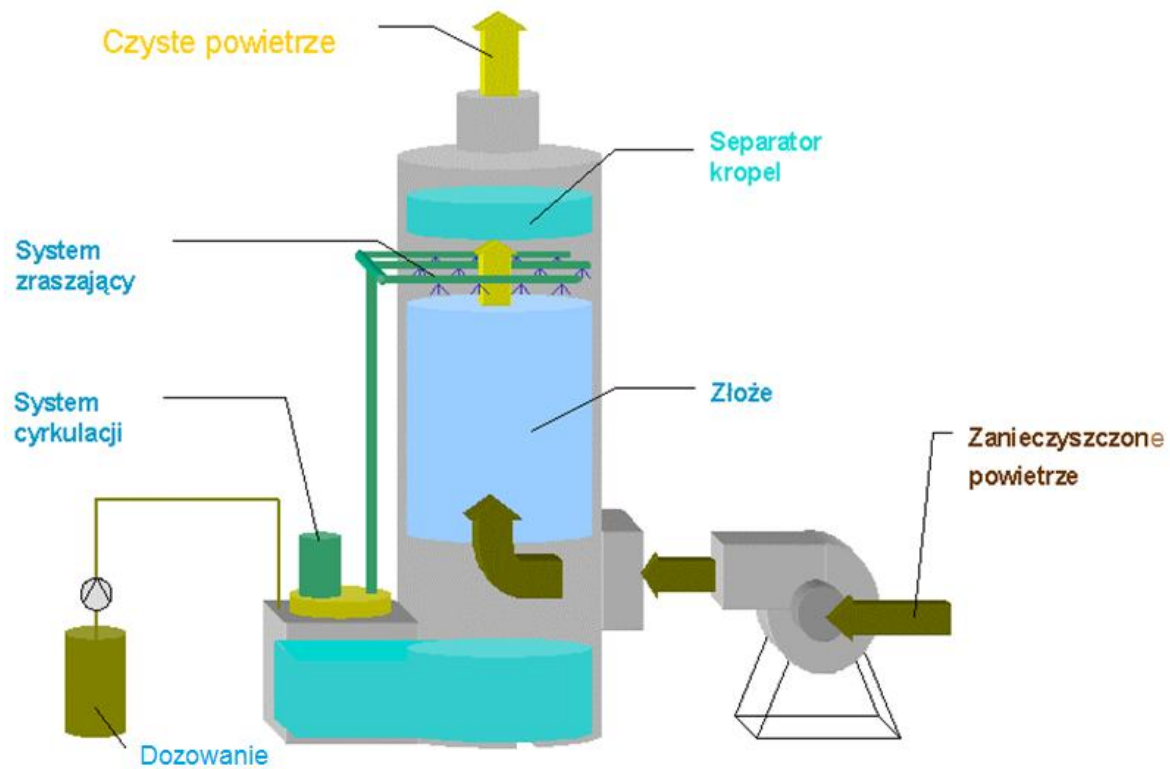
ABSORPCJA

Zwiększanie szybkości absorpcji:

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

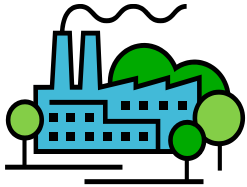


ABSORPCJA



Absorber , skruber

ADSORPCJA



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

Adsorbat - substancja, która ulega związaniu na granicy faz.

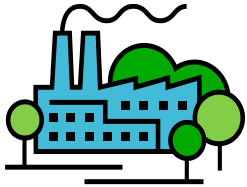
Adsorbent - substancja na powierzchni, której następuje proces adsorpcji.

Adsorpcja jest procesem egzotermicznym.

Proces odwrotny - desorpcji jest endotermiczny.

Dwa cykle- adsorpcja, desorpcja (regeneracja adsorbenta)

ADSORPCJA



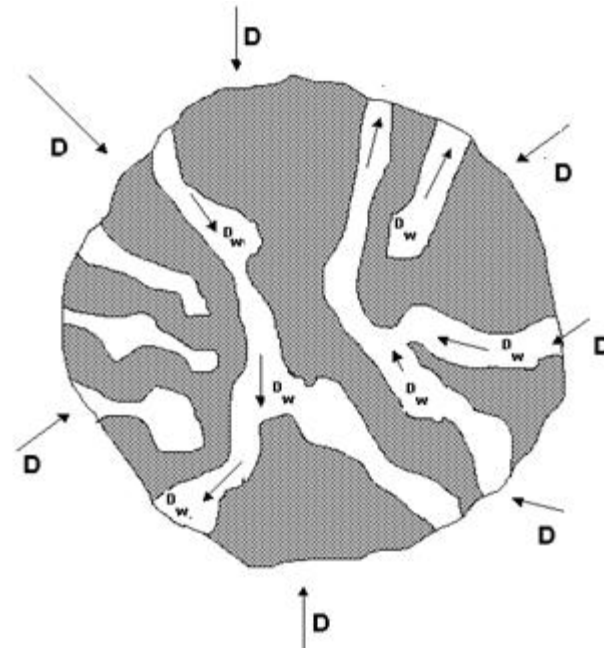
Etapy procesu adsorpcji:

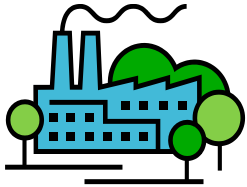
- dyfuzja cząsteczek z wnętrza fazy gazowej do powierzchni zewnętrznej (**D**),
- dyfuzja cząsteczek w porach adsorbenta do jego powierzchni wewnętrznej (**D_w**),
- adsorpcja fizyczna cząsteczek na powierzchni adsorbenta.

Etapy desorpcji

Zwiększanie szybkości adsorpcji

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





ADSORPCJA

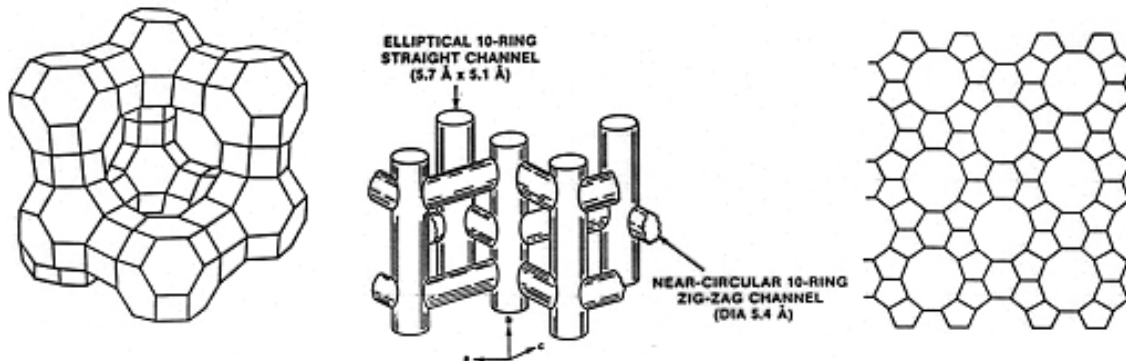
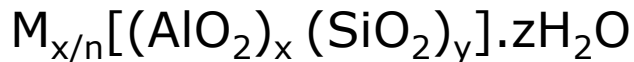
Adsorbenty

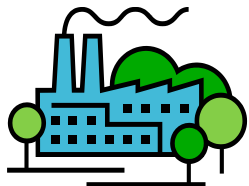
Węgiel aktywny

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

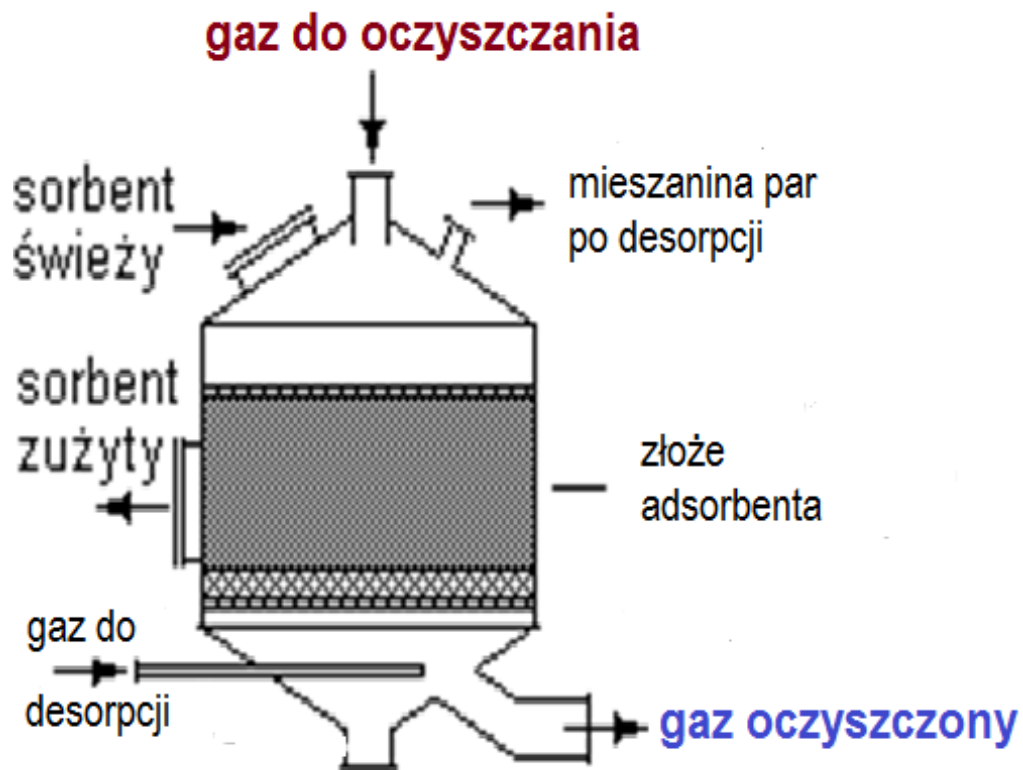
Adsorbenty: krzemowe - silikażel, ziemia Fullera, tlenek glinu

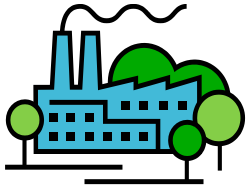
Adsorbenty glinowokrzemianowe - sita molekularne - zeolity syntetyczne o strukturze, w której wolne przestrzenie tworzą komory i kanały o ściśle określonych kształtach i wymiarach:





ADSORPCJA

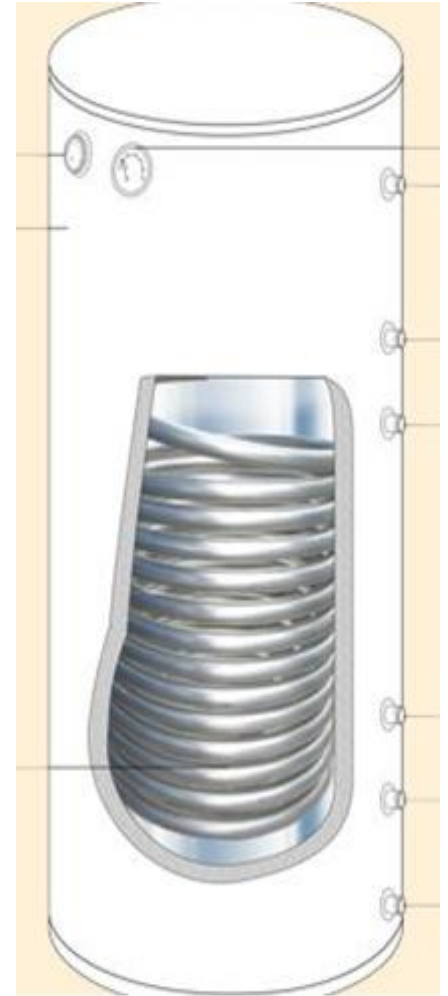


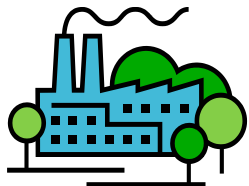


KONDENSACJA

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

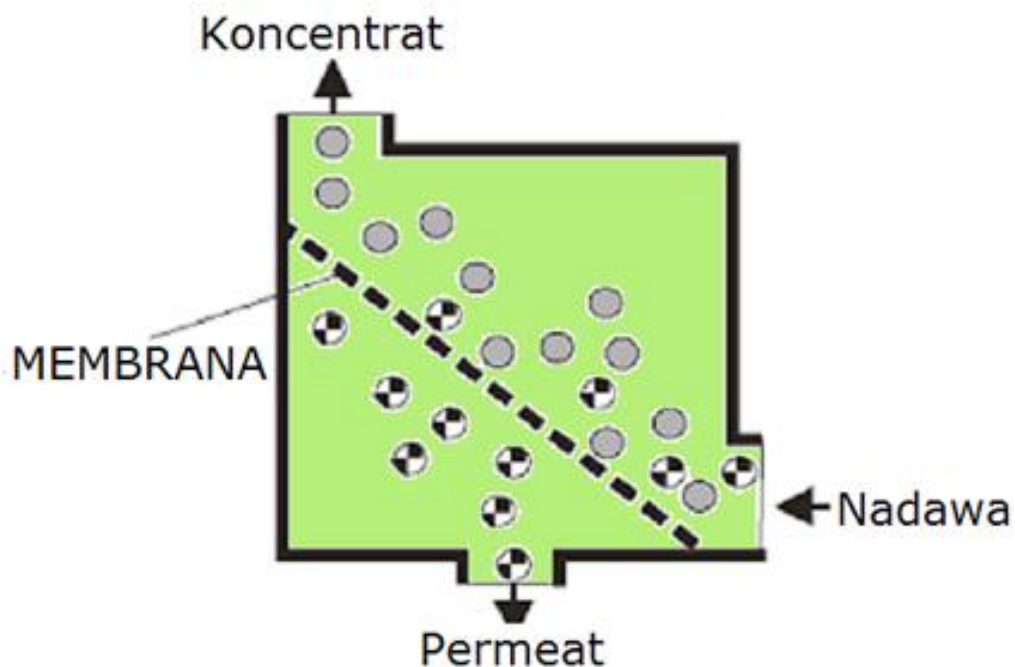
W metodzie kondensacji zanieczyszczeń gazowych stosuje się dwie metody chłodzenia: bezprzeponową i przeponową.



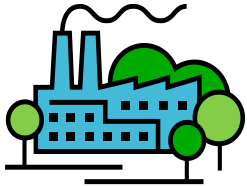


Metody membranowe

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



Zasada rozdziału strumieni w procesie membranowym

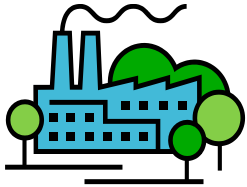


Metody membranowe

Transport cząsteczek - siła napędowa - to różnica:

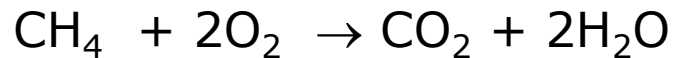
Ciśnienie,
Stężenie,
Temperatury,
Potencjału elektrycznego.

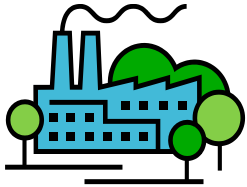
Rozdział zachodzi dzięki różnicy w szybkości transportu składników mieszaniny przez membranę.



METODY CHEMICZNE SPALANIE

Spalanie - usuwanie z gazów odlotowych niebezpiecznych dla środowiska substancji palnych takich jak węglowodory, tlenek węgla, rozpuszczalniki organiczne itp.. W reakcji spalania węglowodory są utleniane do CO₂ i H₂O. Spaleniu podlegać mogą również organiczne aerozolowe cząstki stałe, dymy, mgły i krople.

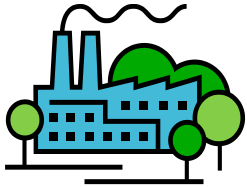




METODY KATALITYCZNE

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

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



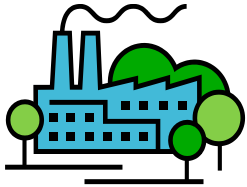
KATALIZA HETEROGENICZNA

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

Większość katalizatorów stałych zawiera trzy typy składników:

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

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



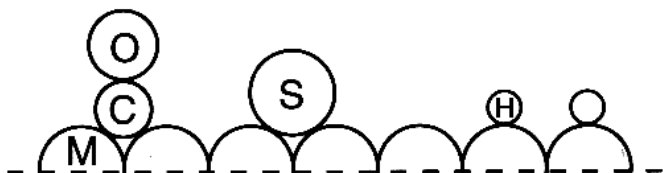
KATALIZA HETEROGENICZNA

Dezaktywacja katalizatorów:

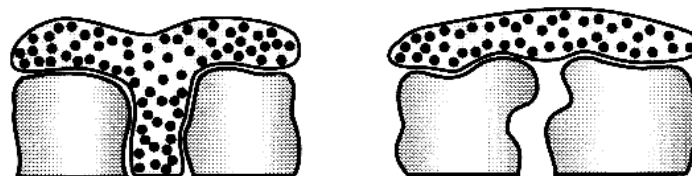
- blokowanie powierzchni przez depozyty pyłów
- koksowanie LZO (depozyty węglowe)
- sublimacja katalizatora
- spiekanie powierzchni aktywnych
- zatrucie katalizatora (**siarkowodór, siarczki organiczne i nieorganiczne, związki arsenu, związki fosforu, ołowiu, rtęci**)



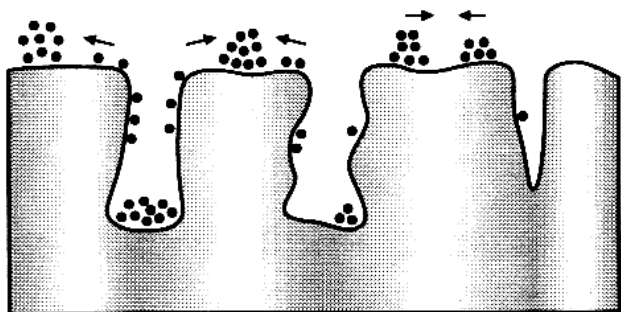
KATALIZA HETEROGENICZNA



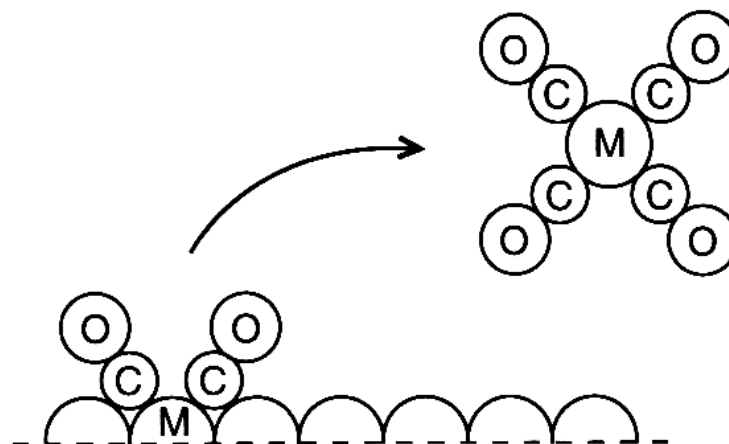
Zatrucie



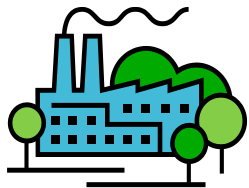
Depozyty



Spiekanie



Odparowanie

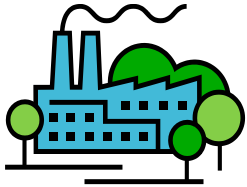


PROCESY KATALITYCZNE W OCHRONIE ŚRODOWISKA

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

ROZKŁAD KATALITYCZNY tlenków azotu na azot i tlen wobec katalizatorów.

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



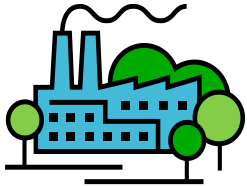
METODY BIOLOGICZNE

Biologiczne oczyszczanie gazów odlotowych opiera się na dwóch głównych procesach:

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

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

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



Metody odsiarczania gazów odlotowych

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

Metody odsiarczania dzieli się na:

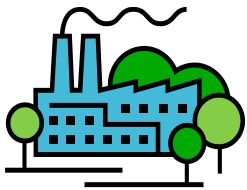
odpadowe

regeneracyjne (bezodpadowe)

lub

mokre (absorpcyjne)

suche (adsorpcyjne)



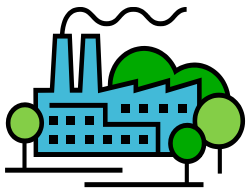
Metody odsiarczania gazów odlotowych

Metody mokre - absorpcyjne

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

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

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

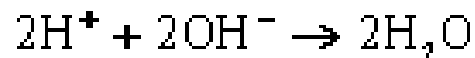
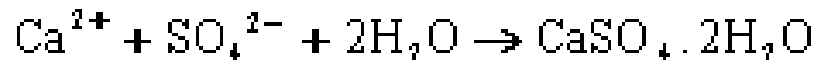
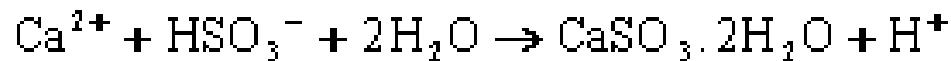
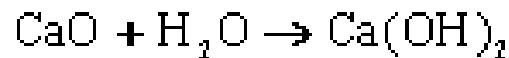
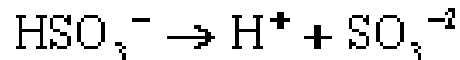
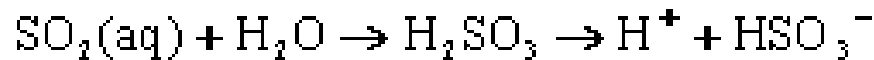


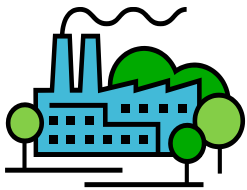
Metody odsiarczania gazów odlotowych

Metoda absorpcyjna, mokra, odpadowa

Metoda wapniowo-wapienna - odpadowa

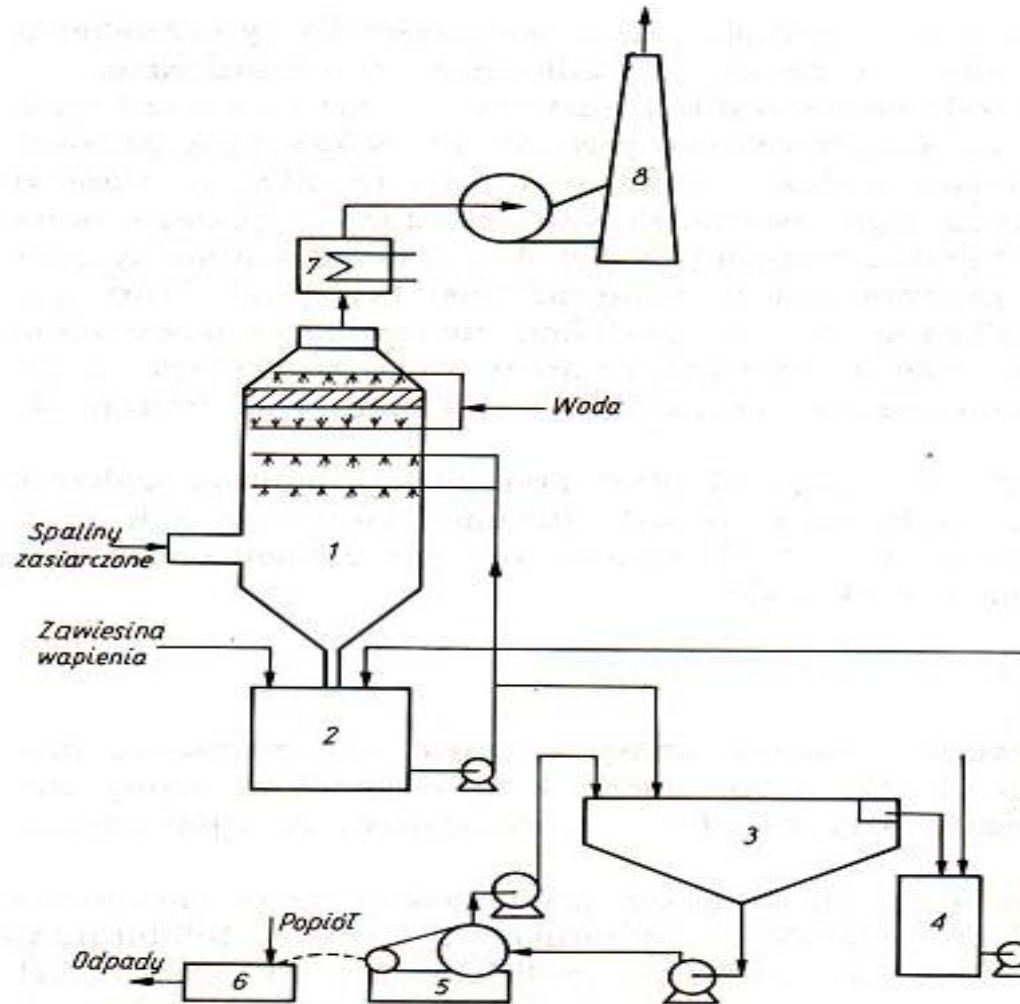
Metoda oparta jest na absorpcji SO_2 w zawieszynie wapna (CaO) lub kamienia wapiennego (CaCO_3).



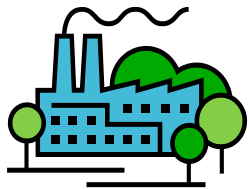


Metody odsiarczania gazów odlotowych

Metoda absorpcyjna, mokra, odpadowa



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



Metody odsiarczania gazów odlotowych

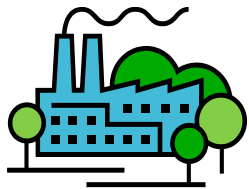
Metoda absorpcyjna, mokra, półodpadowa

Wapienna -wapniakowa z produkcją gipsu

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

Konieczne dokładne odpylenie gazów.

Reakcje takie jak w metodach odpadowych z tym, że utlenianie przeprowadza się niemal całkowicie w dodatkowym reaktorze lub doprowadzenie powietrza do absorbera, przez co otrzymuje się tylko gips $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



Metody odsiarczania gazów odlotowych

Metoda absorpcyjna, mokra, regeneracyjna (bezodpadowa)

Metoda magnezowa

Absorpcja

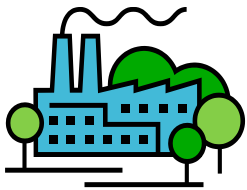
Oczyszczane gazy muszą być dokładnie odpylone;
absorbentem jest wodna zawiesina MgO:



Regeneracja polega na prażeniu wytrąconych siarczynów:



Dwutlenek siarki kierowany do produkcji kwasu siarkowego



Metody odsiarczania gazów odlotowych

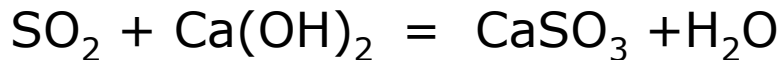
Metoda sucha - odpadowa

Absorpcyjna:

Absorpcja SO_2 w suszarni rozpyłowej z jednoczesnym odpylaniem.

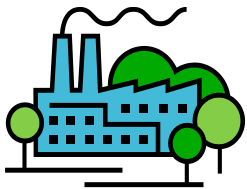
Rozpylona w atomizerach zawiesina lub roztwór absorbenta ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ itp.) kontaktuje się w suszarce z gorącymi gazami spalinowymi.

Reakcja główna:



Woda ulega odparowaniu.

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

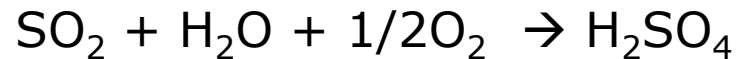


Metody odsiarczania gazów odlotowych

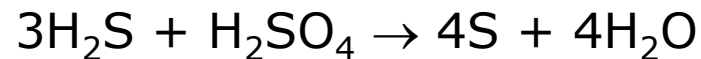
Metody suche - bezodpadowe

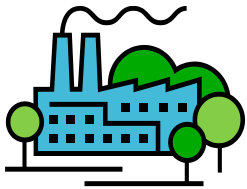
Adsorpcyjne:

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

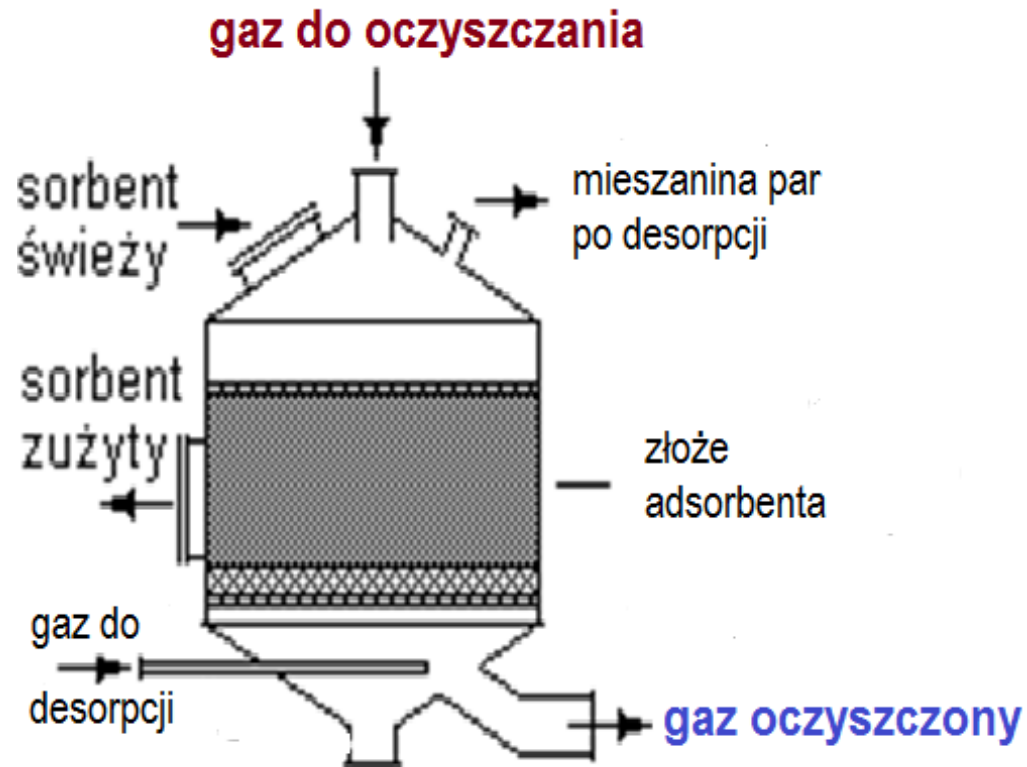


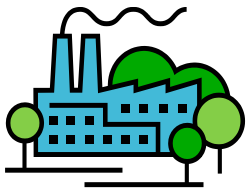
Regeneracja gazem obojętnym w temperaturze ok. 670K.





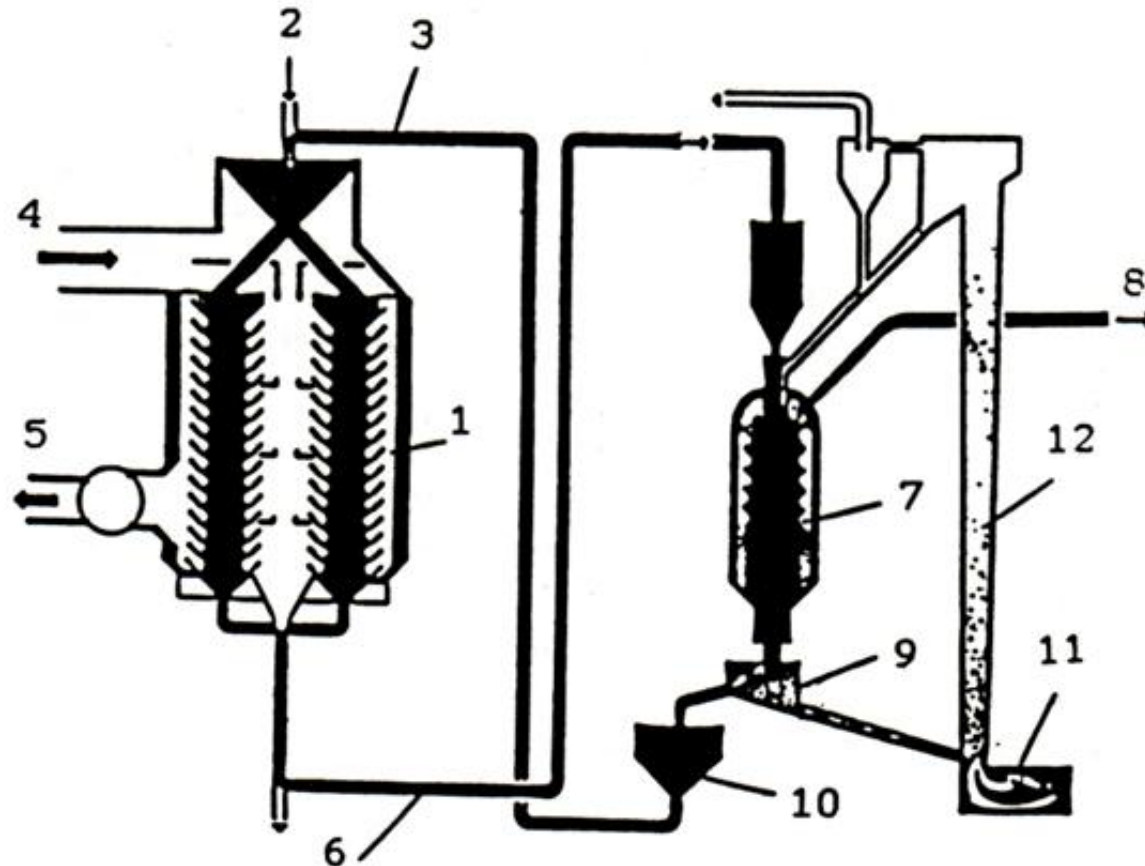
ADSORPCJA





Metody odsiarczania gazów odlotowych

Schemat odsiarczania gazów przy zastosowaniu węgla jako adsorbenta

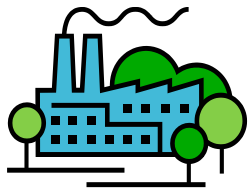


Odsiarczanie gazów spalinowych metodą Bergbau-Forschung

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

Metody odsiarczania gazów odlotowych

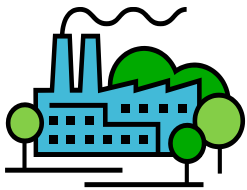
Porównanie metod mokrych i suchych



metody mokre,

wady

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



Metody odsiarczania gazów odlotowych

Porównanie metod mokrych i suchych

suche metody,

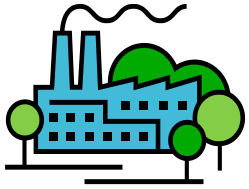
wady

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

zalety

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

Metody regeneracyjne >koszt> odpadowe



Usuwanie tlenków azotu z gazów odlotowych

Metody usuwania NO_x z gazów odlotowych:

Metody mokre;

metody absorpcyjne

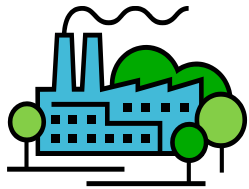
Metody suche;

adsorpcja

selektywna redukcja katalityczna,

nieselektywna redukcja katalityczna,

katalityczny rozkład



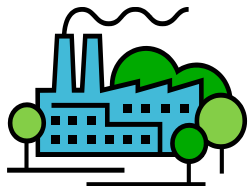
Usuwanie tlenków azotu z gazów odlotowych

Metody mokre

Metody mokre - absorpcyjne

1. Stosunek molowy $\text{NO}_2/\text{NO} = 1$, procesy absorpcji w roztworach alkalicznych takich, jak NaOH , Na_2CO_3 , $\text{Ca}(\text{OR})_2$, CaCO_3 , $\text{Mg}(\text{GH})_2$, MgCO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (90%)

2. Stosunek molowy $\text{NO}_2/\text{NO} \ll 1$ prowadzi się absorpcję alkaliczną w obecności substancji utleniających, takich jak podchloryn sodu, podchloryn wapnia, sole żelazowców, ozon, ditlenek chloru, woda utleniona oraz bardzo ekonomiczna metoda - gazy odlotowe są zraszane kwasem azotowym w wieżach absorpcyjnych



Usuwanie tlenków azotu z gazów odlotowych

Metody suche, bezodpadowe

Adsorpcja NO_x na zeolitach

1. Cykl adsorpcji i utleniania



2. Cykl regeneracji

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

Metoda adsorpcyjna

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