

WPLYW WYBRANYCH CZYNNIKÓW NA EFEKTYWNOŚĆ USUWANIA NO_x Z GAZÓW METODĄ OZONOWANIA

Maciej JAKUBIAK, Włodzimierz KORDYLEWSKI
Politechnika Wrocławska, Instytut Techniki Ciepłej i Mechaniki Płynów,
Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław
wlodzimierz.kordylewski@pwr.wroc.pl

STRESZCZENIE

W pracy przedstawiono wyniki badań doświadczalnych w skali laboratoryjnej i pilotowej nad usuwaniem NO_x z powietrza i częściowo ze spalin metodą ozonowania. Ozon służył do utleniania NO do NO₂, a następnie do wyższych tlenków azotu, które dalej były absorbowane w roztworze NaOH. W skali laboratoryjnej, z zastosowaniem płuczek dla roztworu NaOH, uzyskano efektywność utleniania NO i usuwania NO_x z powietrza odpowiednio 95 i 90% dla $O_3/NO \geq 1,5$. W skali pilotowej podobną efektywność w utlenianiu NO i usuwaniu NO_x z powietrza (spalin) osiągnięto, dla $O_3/NO \cong 2$. Stwierdzono, że dla nadstechiometrycznych warunków ozonowania stężenie NaOH w roztworze sorpcyjnym w niewielkim stopniu wpływa na efektywność usuwania NO_x. Zmiany temperatury w zakresie 20-60 °C praktycznie nie wpływały na wyniki ozonowania NO.

SYMBOLE

D – średnica wewnętrzna, mm
 H – wysokość, m
 L – długość, m
 $[NO]_{\text{wyl}}$ – udział NO w gazie oczyszczonym, ppm
 $[NO]_{\text{odn}}$ – udział NO w gazie nieoczyszczonym, ppm
 $[NO_x]_{\text{wyl}}$ – udział NO_x w gazie oczyszczonym, ppm
 $[NO_x]_{\text{odn}}$ – udział NO_x w gazie nieoczyszczonym, ppm
 Q – strumień objętości czynnika nośnego dla NO, m³/h
 X – stosunek molowy O₃/NO_{odn}, mol/mol

1. Wstęp

Podstawową metodą umożliwiającą ograniczenie emisji NO_x poniżej 200 mg/m³ (6% O₂) z bloków węglowych jest selektywna katalityczna redukcja (SCR). W związku z obowiązkiem spełnienia tego wymogu dla większości bloków węglowych od 1 stycznia 2016 r. także w Polsce przybywa tych instalacji [1]. Metoda jest bardzo skuteczna w usuwaniu NO_x ze spalin i ma statut BAT, ale jest też kosztowna pod względem inwestycyjnym i eksploatacyjnym i komplikuje eksploatację bloku, ponieważ proces redukcji NO_x zachodzi w zakresie temperatur 430-470 °C. Z tego względu poszukuje się alternatywnych metod ograniczania emisji NO_x. W krajowej energetyce standardem jest stosowanie metod pierwotnych ograniczania emisji NO_x, polegających na takiej modyfikacji procesów spalania, żeby ilość powstających NO_x była mniejsza. Niestety potencjał tych metod już się wyczerpał, stąd konieczne jest ich wspomaganie metodami wtórnymi, jak SCR lub SNCR.

Obiecującą alternatywą w tym zakresie w stosunku do metod „amoniakalnych” są obecnie rozwijane metody ograniczania emisji NO_x oparte na wstępnym utlenianiu trudno rozpuszczalnego NO do znacznie lepiej rozpuszczalnych wyższych tlenków azotu i ich

absorpcji w roztworach alkalicznych. Są to metody niskotemperaturowe, szczególnie atrakcyjne w połączeniu z instalacją mokrego odsiarczania spalin (IOS), która może stanowić naturalny absorber dla wyższych tlenków azotu. Dodatkową zaletą tych metod jest możliwość jednoczesnego z NO_x usuwania ze spalin także rtęci, po jej uprzednim utlenieniu.

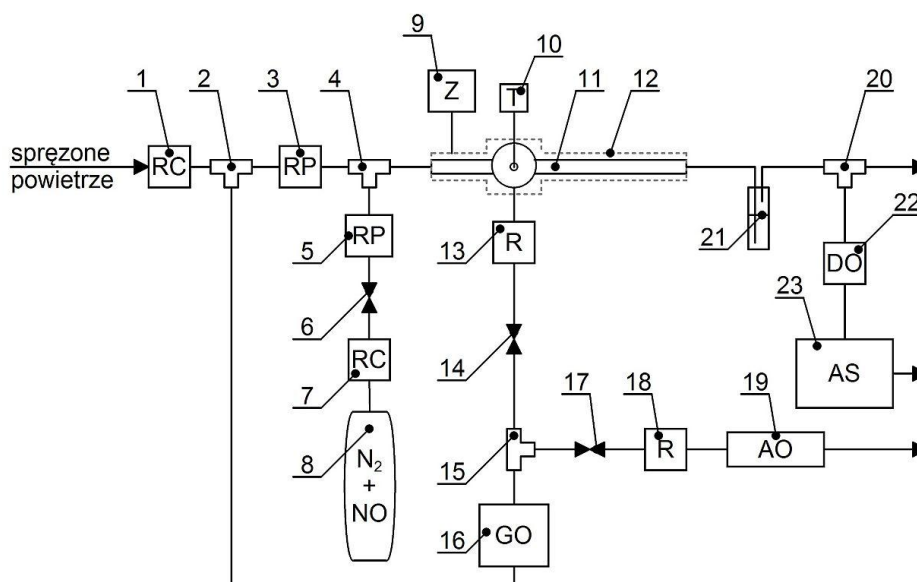
Będący silnym utleniaczem ozon jest najczęściej rozpatrywany, jako czynnik w etapie wstępnego utleniania NO. Dodatkowym argumentem dla jego stosowania jest istnienie dojrzałej technologii ozonowania w oczyszczaniu wody, skutkującej konkurencyjnym rynkiem na generatory ozonu dużej wydajności. W przypadku usuwania NO_x ze spalin przez ozonowanie NO i absorpcję, koszty związane z wytwarzaniem ozonu stanowiąc będą znaczącą część kosztów eksploatacyjnych metody. Z tego powodu konieczne jest prowadzenie badań w skali zbliżonej do instalacji przemysłowych celem zebrania doświadczeń pozwalających ocenić możliwości komercjalizacji metody.

W pracy przedstawiono wyniki badań doświadczalnych w skali laboratoryjnej i pilotowej nad wpływem wybranych czynników na efektywność usuwania NO_x z gazów metodą ozonowania i absorpcji wyższych tlenków azotu w roztworach alkalicznych.

2. Badania w skali laboratoryjnej

2.1. Stanowisko badawcze i metodyka badań

Reaktorem utleniającym (11) była rura z tworzywa sztucznego ($L = 0,72 \text{ m}$, $D = 6 \text{ mm}$), za którą była płuczka Dreshla (21) wypełniona absorbentem (100 ml 0,1 M roztworu NaOH) (rys. 1). Przez reaktor utleniający przepływało powietrze nośne ($Q = 125 \text{ dm}^3/\text{h}$) z rozcieńczonym tlenkiem azotu ($[\text{NO}]_{\text{odn}} \cong 200 \text{ ppm}$), który był dostarczany z butli sprężonego gazu (8). Ozon podawano do strumienia powietrza z NO bezpośrednio do reaktora utleniającego (11). Prędkość powietrza nośnego i liczba Reynoldsa w reaktorze utleniającym były odpowiednio: 1,23 m/s i 492. Czas przebywania w reaktorze był 0,59 s.



Rys. 1. Schemat stanowiska badawczego: 1, 7 – reduktory ciśnienia, 2, 4, 15, 20 – trójniki, 3, 5 – regulatory przepływu, 6, 14, 17 – zawory regulacyjne, 8 – butla NO, 9 – zasilacz, 10 – elektroniczny miernik temperatury (PT-100), 11 – przepływowy reaktor utleniający, 12 – drut oporowy, 13, 18 – rotametry, 16 – generator ozonu, 19 – analizator ozonu, 21 – płuczka Dreshla, 22 – destruktory ozonu, 23 – analizator spalin

Udziały NO i NO₂ w powietrzu za płuczką (21) mierzono przy użyciu analizatora spalin TESTO XL350 (23). W celu zabezpieczenia czujników elektrochemicznych analizatora przed wpływem nieprzereagowanego ozonu, zastosowano destruktory ozonu (22).

Strumień powietrza nośnego ustalano na stałym poziomie (125 dm³/h) za pomocą regulatora przepływu (3) (typ GFC17 firmy AALBORG INSTRUMENTS & CONTROL INC). Ten sam typ regulatora użyto do kontroli strumienia NO podawanego z butli (8), która zawierała mieszaninę 2,5 %_{obj.} NO w azocie (dostawca: MESSER).

Ozon był wytwarzany z powietrza w prototypowym generatorze ozonu DBD (16) firmy DORA POWER SYSTEMS [2]. Strumień objętości ozonu podawanego do reaktora (11) kontrolowano mierząc strumień gazu płynącego z ozonizatora do reaktora rotametrem (13) (KDG-1313RV0000: CASP SYSTEM Sp. z o.o. z zaworem (14)) oraz mierząc w gazie udział ozonu analizatorem ozonu BMT 964 (BMT MESSTECHNIK GMBH) (19).

Wypróbowano następujące absorbenty: wodę destylowaną (dostawca: CHEMPUR), zawiesinę wodną węglanu wapnia (dostawca CaCO₃: MERCK) i wodorotlenku wapnia (dostawca Ca(OH)₂: POCH S.A.) oraz roztwory wodne wodorotlenku sodu i potasu (dostawca NaOH i KOH: POCH S.A.).

Efektywność utleniania NO (OR) i usuwania NO_x (η) z gazu wyznaczano następująco:

$$OR = \left(1 - \frac{[NO]_{\text{wyl}}}{[NO]_{\text{odn}}}\right) \cdot 100\% \quad (1)$$

$$\eta = \left(1 - \frac{[NO_x]_{\text{wyl}}}{[NO_x]_{\text{odn}}}\right) \cdot 100\% \quad (2)$$

Stosunek strumienia moli O₃ podawanego do reaktora utleniającego (11) do strumienia moli NO napływającego do reaktora wraz z powietrzem nośnym oznaczano symbolem X. Szczegółowszy opis stanowiska badawczego i metodyki badań przedstawiono w pracy [3].

2.2. Wpływ stosunku molowego X na efektywność utleniania NO i usuwania NO_x

Efektywność utleniania NO wraz ze zwiększaniem się stosunku molowego $X = O_3/NO_{\text{odn}}$ poprawiała się; już dla $X = 0,75$ przekraczała 90%, a dalsze zwiększanie strumienia ozonu tylko nieznacznie poprawiało utlenianie (rys. 2). Współczynnik utleniania NO, zawyżony w stosunku do stechiometrii równania:

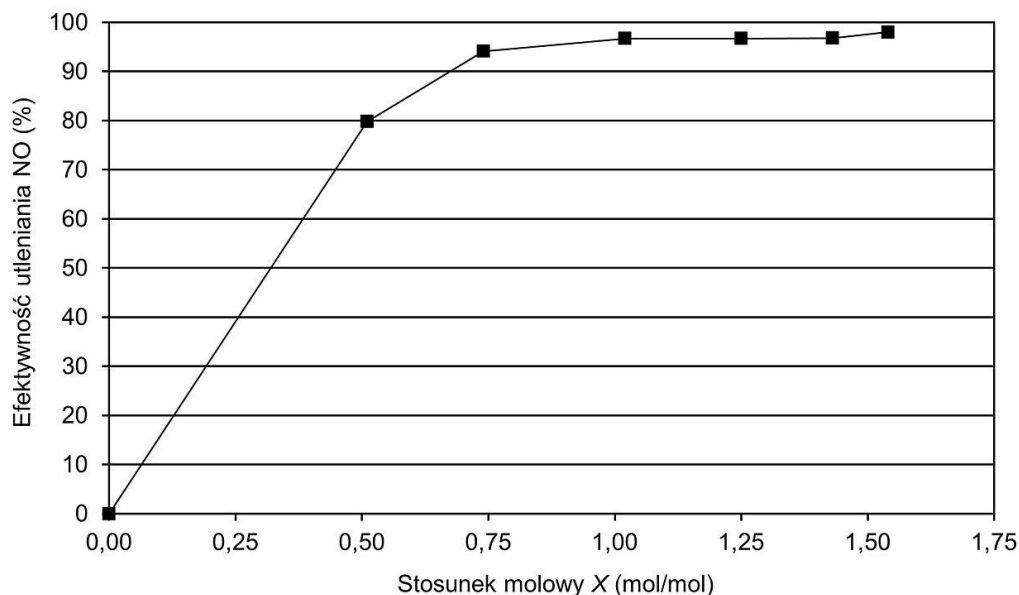


można tłumaczyć występowaniem dodatkowych reakcji między NO i NO₂ [3]:



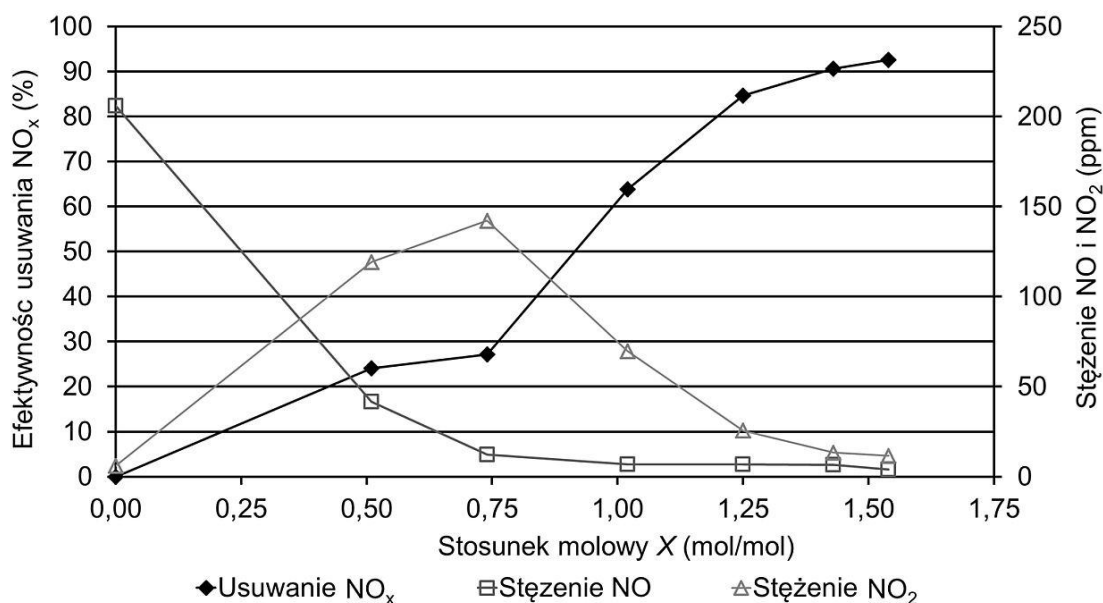
Mimo efektywnego utleniania NO, skuteczność usuwania NO_x dla stechiometrycznego stosunku molowego ($X \cong 1$), była wówczas zaledwie 60% (Rys. 3). Dopiero dla $X \geq 1,5$ sięgała ponad 90%. Wy tłumaczeniem jest fakt, że głównym produktem podstechiometrycznego ozonowania NO jest NO₂ [4], co prawda lepiej rozpuszczalny niż NO, ale nie tak dobrze, żeby być kompletnie absorbowany w roztworze NaOH.

Wyjaśnienia poprawy efektywności usuwania NO_x z gazu w nadstechiometrycznych warunkach ozonowania ($X \gg 1$) należy szukać w chemicznym reagowaniu nadmiarowego ozonu z ditlenkiem azotu NO_2 , ponieważ prowadzi ono dalej do powstania pięciotlenku diazotu [5]:



Rys. 2. Wpływ stosunku molowego X na efektywność utleniania NO ($[\text{NO}]_{\text{odn}} = 206 \text{ ppm}$)

Konwersja NO_x do N_2O_5 przed stopniem absorpcji jest korzystna, ponieważ N_2O_5 odznacza się bardzo dobrą rozpuszczalnością [6]. Ponadto, w odróżnieniu do NO_2 , N_2O_5 reagując z wodą daje stabilny kwas azotowy HNO_3 .



Rys. 3. Wpływ stosunku molowego X na efektywność usuwania NO_x ($[\text{NO}]_{\text{odn}} = 206 \text{ ppm}$, absorbent: 0,1 M roztwór NaOH)

2.3. Wpływ rodzaju absorbentu na efektywność usuwania NO_x z gazu nośnego

Absorbentami w doświadczeniu były: woda destylowana, zawiesiny CaCO_3 i Ca(OH)_2 oraz roztwory wodne KOH i NaOH . Doświadczenie przeprowadzono zgodnie z metodyką opisaną w p. 2.1, zmieniając rodzaj absorbentu, natomiast objętość absorbentu w płuczce (21) była 100 ml (rys. 1). Stężenie tlenu azotu na wlocie do instalacji było $[\text{NO}]_{\text{odn}} \approx 210$ ppm. Wyniki prób zebrano w tabeli 1.

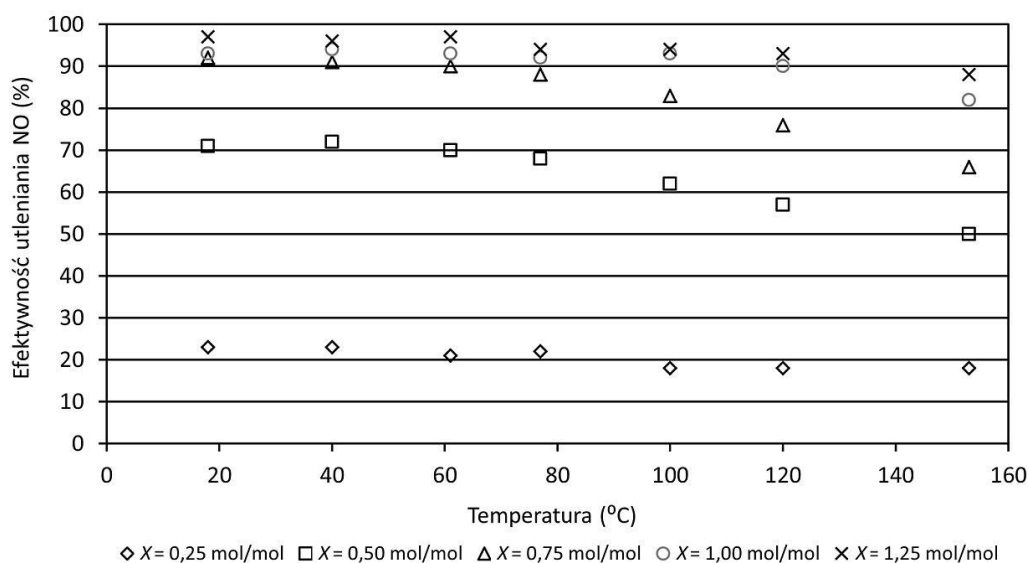
Tabela 1. Wpływ absorbentu na efektywność usuwania NO_x z gazu nośnego

X	H_2O	NaOH 0,01 M	NaOH 0,1 M	KOH 0,1 M	Ca(OH)_2 0,1 M	CaCO_3 0,1 M
mol/mol	%					
0,5	13,5	21,5	24,1	20,5	20,3	13,7
1,0	61,5	63,5	71,3	53,9	71,5	58,7
1,5	-	93,0	91,0	91,5	94,8	94,5

Różnice pomiędzy efektywnościami usuwania NO_x dla poszczególnych roztworów absorpcyjnych zależały od stosunku molowego. Największe różnice wystąpiły dla stechiometrycznego stosunku $X = 1$, natomiast dla $X = 1,5$ różnice były w zakresie niepewności pomiaru. Co ważne, również powszechnie stosowana w technologii mokrego odsiarczania spalin zawiesina CaCO_3 okazała się być skutecznym absorbentem.

2.4. Wpływ temperatury w reaktorze na efektywność utleniania NO

Ozon jest nietrwałym związkiem, a tempo jego rozkładu zwiększa się wraz ze wzrostem temperatury [7]. Jest to istotna cecha, jeśli ozon ma być stosowany w środowisku spalin kotłowych, których temperatura za elektrofiltrem jest w zakresie 120-180 °C. Z tego powodu wykonano badania nad wpływem temperatury gazu nośnego na efektywność utleniania NO ozonem zmieniając ją w zakresie 20-150 °C (rys. 4).



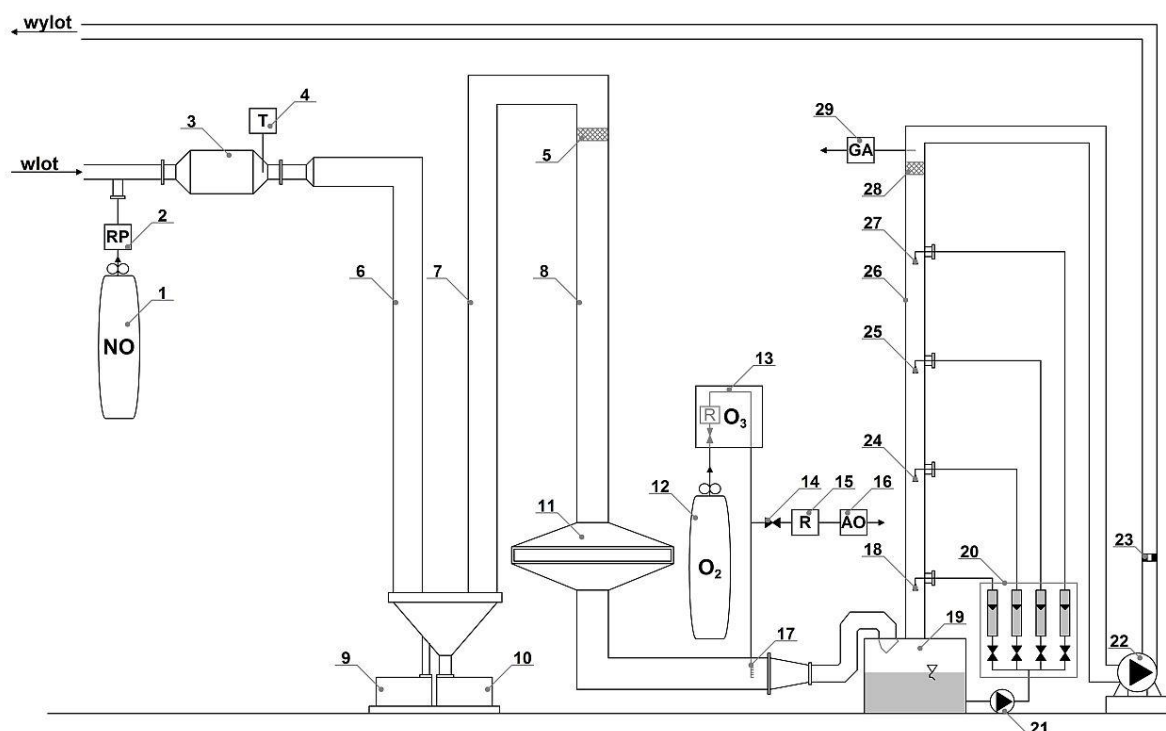
Rys. 4. Wpływ temperatury na efektywność utleniania NO ($[\text{NO}]_{\text{odn}} = 200$ ppm, absorbent: 0,1 M roztwór NaOH)

Począwszy od $T \geq 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ obserwowano rosnący stopień degradacji efektywności utleniania NO ze wzrostem temperatury, ale dla wartości X w zakresie 0,5-1 znaczące zmniejszenie się efektywności utleniania NO ozonem wstępowało dopiero od temperatury ok. $80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Najmniejszy wpływ temperatury na efektywność utleniania stwierdzono dla $X = 1,25$, prawdopodobnie z powodu nadmiaru ozonu.

3. Badania w skali pilotowej

3.1. Stanowisko badawcze

Pilotowe stanowisko badawcze zawierało kanał gazu nośnego złożony z 3 stalowych kolumn (6), (7), (8) o średnicy $D = 290\text{ mm}$ i łącznej długości $L \cong 15\text{ m}$ z filtrem tkaninowym (11), za którym znajdowała się natryskowa kolumna absorpcyjna (26) o średnicy $D = 190\text{ mm}$ i wysokości $H = 4\text{ m}$ (rys. 5). Kolumna absorbera (26) posadowiona była na zbiorniku sorbentu (19). Była ona wyposażona w 4 dysze rozpylające sorbent na czterech poziomach zraszania (18, 24, 25, 27) pod ciśnieniem $0,2\text{ MPa}$.



Rys. 5. Schemat instalacji pilotowej: 1 – butla NO, 2 – elektroniczny regulator przepływu, 3 – chłodnica, 4 elektroniczny miernik temperatury (PT-100) 5, 28 – odkraplacze, 6, 7, 8 – przewody spalinowe, 9, 10 – zbiorniki, 11 – filtr tkaninowy, 12 – butla O_2 , 13 – generator ozonu, 14 – zawór, 15, 20 – rotametry, 16 – analizator ozonu, 17 – lanca ozonu, 18, 24, 25, 27 – dysze sorbentu, 19 – zbiornik sorbentu, 21 – pompa, 22 – wentylator, 23 – zwężka pomiarowa, 26 – kolumna absorpcyjna, 29 – analizator gazu

Gazem nośnym było powietrze lub spaliny zasysane do instalacji pilotowej ($Q = 200\text{ m}^3/\text{h}$) wentylatorem (22). Do powietrza nośnego był dozowany NO z butli (1) (99,5% NO z AIR LIQUIDE POLSKA) przez regulator przepływu (2) typu GFC37 (INSTRUMENTS & CONTROL INC.). Stężenie NO i NO_2 w gazie nośnym było mierzone za odkraplaczem (28) przez analizator gazów wieloskładnikowych (29) GASMET DX-4000. Stężenia odniesienia

$[NO]_{odn}$ i $[NO_x]_{odn}$ oznaczały odpowiednio: stężenia NO i NO_x zmierzone w powietrzu nośnym lub spalinach za absorberem, kiedy ozon nie był generowany przez ozonizator (13).

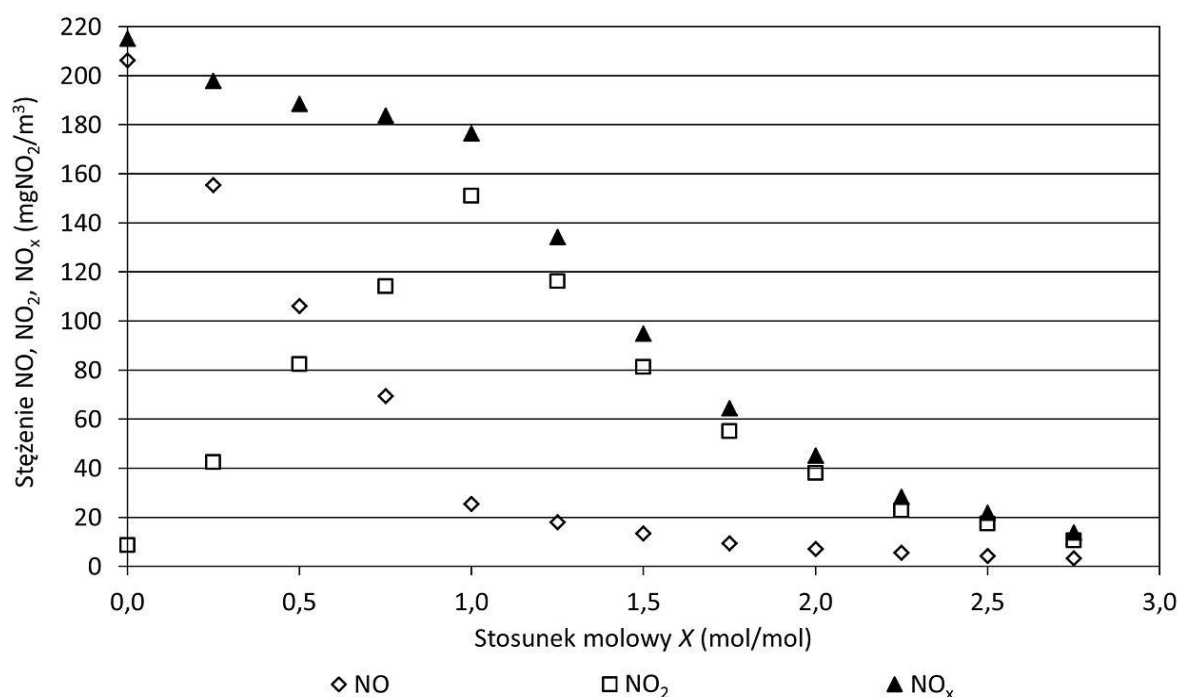
Ozon ($1 \div 5\%_{obj.}$ objętościowo w tlenie) był wstrzykiwany do powietrza nośnego pod ciśnieniem 0,07 MPa lancą (17) z pięcioma dyszami z prędkością objętościową $1,2 \text{ m}^3/\text{h}$. Rurowy reaktor utleniający był w przybliżeniu poziomym przewodem podłączonym do zbiornika sorbentu (19) (rys. 5). Czas kontaktu w reaktorze wynosił ok. 2 s.

Generator ozonu (13) typu OZAT CFS-3 2G firmy DEGREMONT TECHNOLOGIES LTD (OZONIA) był zasilany tlenem z butli (12). Strumień objętości ozonu był kontrolowany za pomocą dwóch rotametrów: główny wewnątrz generatora ozonu (13) do pomiaru strumienia objętości tlenu i pomocniczy (15) do pomiaru strumienia objętości mieszaniny ozonu/tlenu do analizatora ozonu (16) (model: DMT 964 BT, firmy BMT MESSTECHNIK GMBH).

Roztwór wodorotlenku sodu przygotowywany w zbiorniku (19), który służył jako sorbent był pompowany przez cztery rotametry (20) i rozpylany w kolumnie absorpcyjnej (26) przez dysze (18), (24), (25) i (27). W przypadku stosowania powietrza, jako gazu nośnego, proces utleniania był w temperaturze około 22°C , a dla spalin w temperaturze ok. 35°C . Procedura określania wartości efektywności utleniania NO (OR) oraz efektywności usuwania NO_x (η) była analogiczna z tą stosowaną w badaniach laboratoryjnych.

3.2. Wpływ stosunku molowego X na efektywność usuwania NO_x

Na rysunku 6 pokazano zmiany stężeń NO, NO_2 i NO_x w powietrzu nośnym w funkcji zmian stosunku molowego X (0-2,75) za odkraplaczem absorbera zasilanego 0,1 M roztworem NaOH ($L/G = 10 \text{ dm}^3/\text{m}^3$).



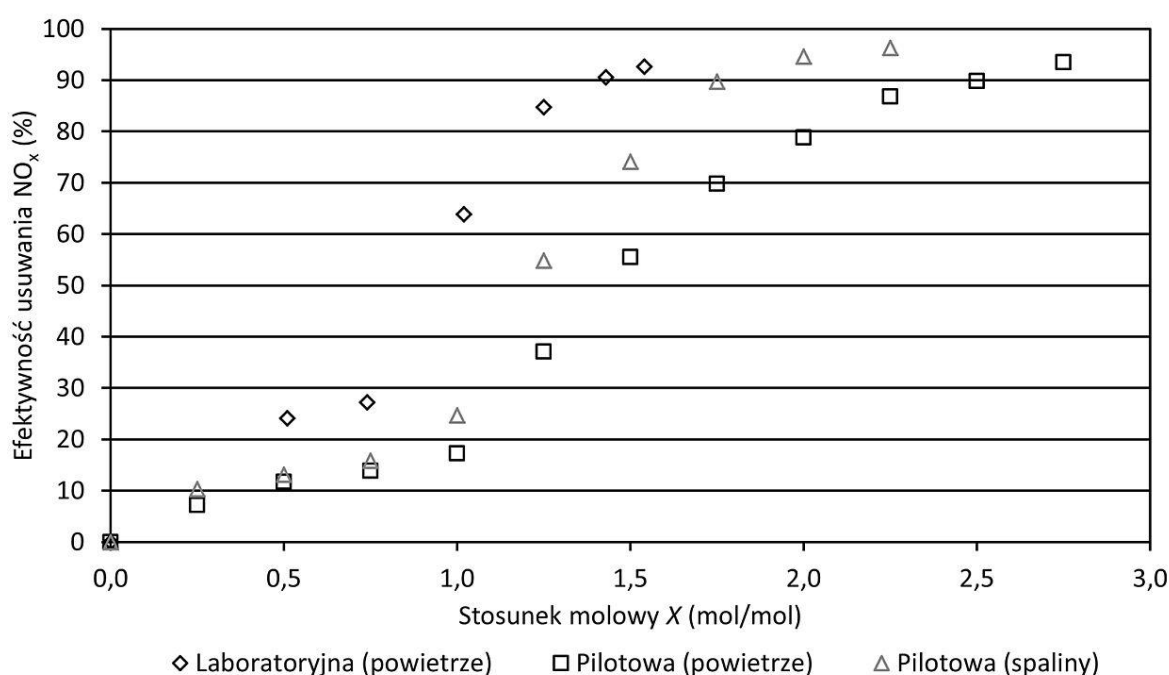
Rys. 6. Zmiany stężeń NO, NO_2 i NO_x w zależności od stosunku molowego X (absorbent: 0,1 M roztwór NaOH)

W podzakresie $X = 0-1$ występowało dynamiczne ubywanie NO i przybywanie NO_2 w wyniku utleniania NO ozonem. Zmiany stężenia NO_x były niewielkie. Dopiero dalszy wzrost

intensywności ozonowania ($X > 1$) powodował szybkie ubywanie NO_x (rys. 6). Stan ustalony procesu usuwania NO_x osiągnięto dla $X \cong 2,75$.

Podobne zachowanie układu obserwowano, kiedy czynnikiem nośnym NO_x były spaliny kotłowe. Dopiero nadstechiometryczne ozonowanie intensyfikowało proces usuwania NO_x ze spalin. Zachowanie układu w skali pilotowej było więc podobne, jak obserwowano w warunkach laboratoryjnych, ale w tym przypadku wymagany był większy nadmiar ozonu dla uzyskania podobnego efektu deNO_x .

Na rysunku 7 porównano skuteczność usuwania NO_x z gazu z użyciem ozonu do utleniania NO i roztworu NaOH do absorpcji produktów utleniania, w skali laboratoryjnej i pilotowej. Widać, że w skali laboratoryjnej usuwanie NO_x było skuteczniejsze. W instalacji pilotowej nośnikiem NO_x było powietrze lub spaliny, interesujące, że efektywność usuwania NO_x była lepsza w spalinach niż w powietrzu. Powodem mógł być fakt, że udział NO_x w spalinach był ponad dwa razy większy niż w powietrzu.

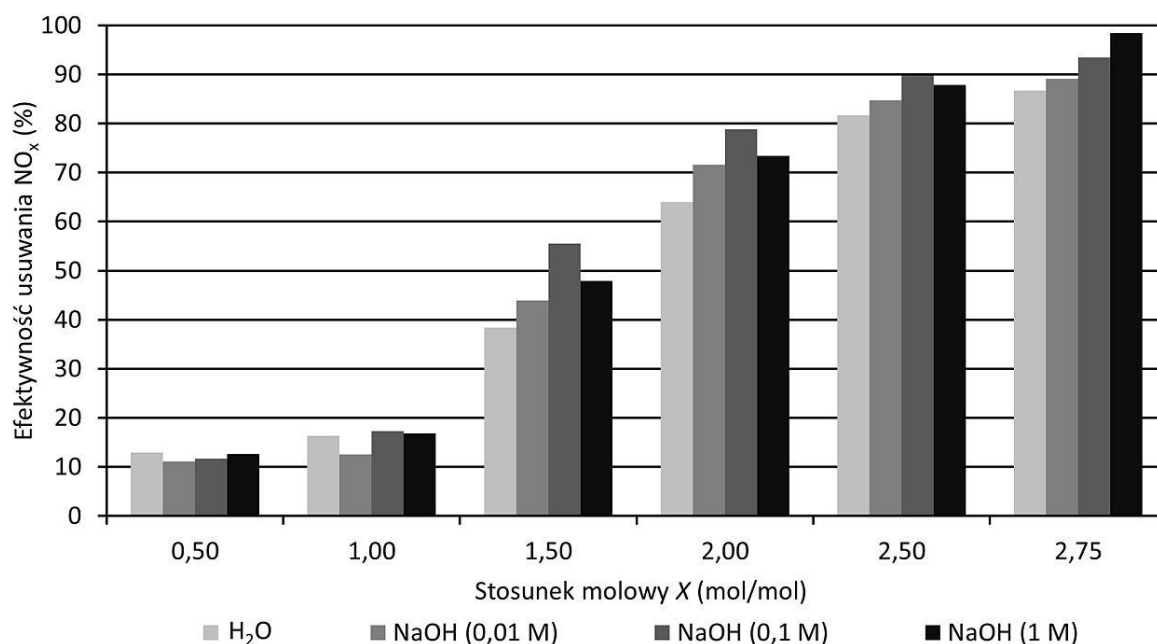


Rys. 7. Porównanie efektywności usuwania NO_x z gazu nośnego w skali laboratoryjnej i pilotowej (absorbent: 0,1 M roztwór NaOH)

3.3. Wpływ stężenia absorbentu na efektywność usuwania NO_x

Na rysunku 8 zebrano wyniki badań nad wpływem stężenia NaOH w roztworze na efektywność usuwania NO_x ze strumienia powietrza nośnego. W zakresie $X \leq 1$ efektywność usuwania NO_x nie przekraczała 20% i niewiele zależała od stężenia roztworu.

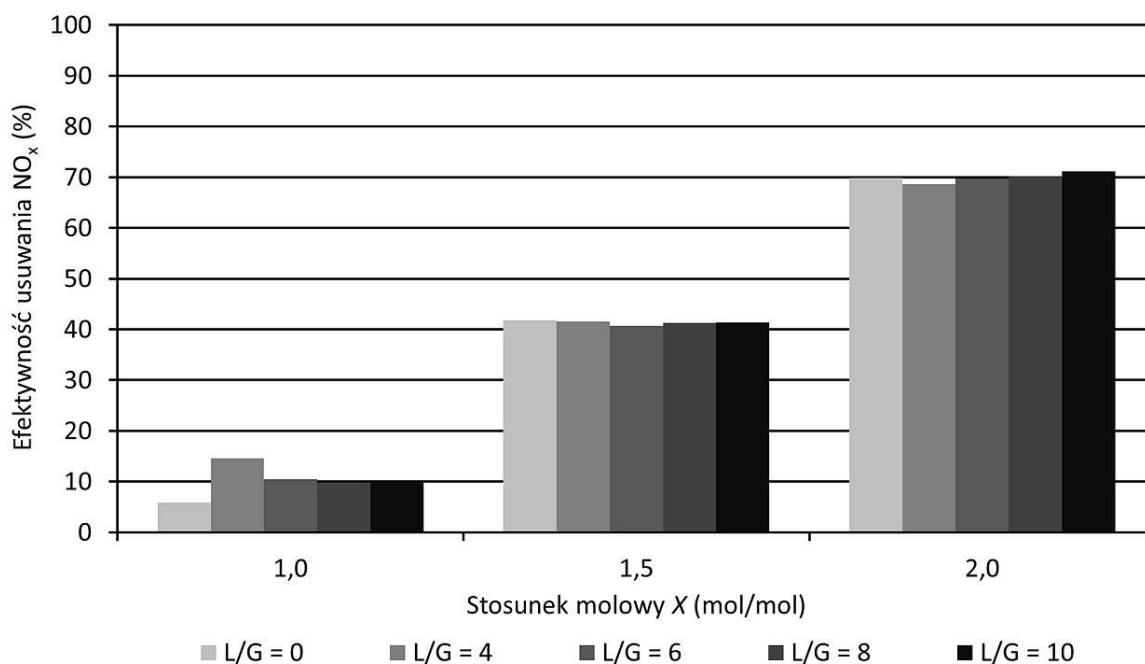
Niska efektywność usuwania NO_x w warunkach podstechiometrycznych może być tłumaczona utlenianiem NO prawie wyłącznie do NO_2 i mało efektywną absorpcją NO_2 . W przypadku, gdy podawano nadstechiometryczną ilość ozonu ($X > 1$) występowało wyraźniejsze zróżnicowanie efektywności usuwania NO_x w zależności od stężenia NaOH . Interesujące, że woda także okazała się efektywnym absorbentem.



Rys. 8. Efektywność usuwania NO_x w zależności od stężenia NaOH w roztworze ([NO]_{odn} = 100 ppm, L/G = 10 dm³/m³)

3.4. Wpływ stosunku L/G na efektywność usuwania NO_x

W instalacjach przemysłowych stosunek strumienia objętości absorbentu i strumienia gazu (L/G) jest ważnym parametrem, ponieważ wskazuje on na zapotrzebowanie mocy do pompowania sorbentu w absorberze natryskowym. Z tego powodu warte uwagi są wyniki pomiarów przedstawione na rysunku 9 pokazujące, jak zależała efektywność usuwania NO_x ze strumienia powietrza (200 m³/h) od strumienia absorbentu w kolumnie natryskowej.



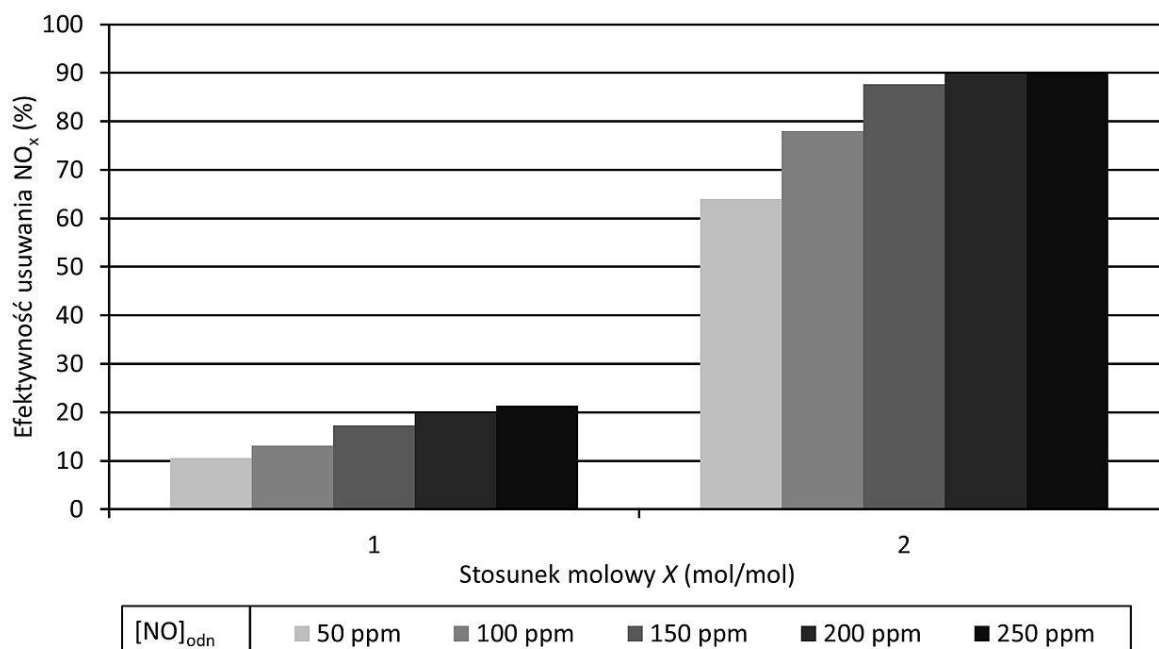
Rys. 9. Efektywność usuwania NO_x w zależności od stosowanego L/G ([NO]_{odn} = 100 ppm, (absorbent: 0,1 M roztwór NaOH))

W zakresie nadstechiometrycznego ozonowania ($X > 1$) efektywność usuwania NO_x praktycznie nie zależała od L/G , które zmieniano w zakresie $0\text{--}10 \text{ dm}^3/\text{m}^3$. Dużą efektywność usuwania NO_x uzyskano także dla małych wartości L/G , a nawet, kiedy do absorbera nie był dostarczany sorbent ($L/G = 0$), efektywność usuwania NO_x także była wysoka.

Należy to tłumaczyć właściwościami pięciotlenku diazotu (N_2O_5), który w temperaturze pokojowej jest ciałem stałym i tworzy w przepływającym gazie aerozol, ponadto jest dobrze rozpuszczalny, więc mógł być absorbowany na wilgotnych ścianach przewodu. Dobra rozpuszczalność N_2O_5 tłumaczy też jego efektywne wypłukiwanie w wodzie (Rys. 8).

3.5. Wpływ początkowego udziału NO w gazie na efektywność usuwania NO_x

Wpływ udziału NO w oczyszczanym gazie przed instalacją deNO_x jest szczególnie ważny, kiedy trzeba ograniczyć emisję NO_x do niskich lub bardzo niskich wartości $[\text{NO}_x]$. W celu oceny wpływu początkowego NO ($[\text{NO}]_{\text{odn}}$) na efektywność usuwania NO_x z gazu wykonano badania w układzie jak na rysunku 5 z powietrzem jako gazem nośnym, do którego dozowano NO z butli celem kontroli jego udziału w gazie. Poziom $[\text{NO}]_{\text{odn}}$ ustalano, kiedy do gazu nośnego nie podawano ozonu a do absorbera nie był natryskiwany sorbent.



Rys. 10. Wpływ udziału NO_{odn} w powietrzu nośnym przed instalacją deNO_x na efektywność usuwania NO_x ($L/G = 10 \text{ dm}^3/\text{m}^3$, absorbent: 0,1 M roztwór NaOH)

Wyniki pomiarów przedstawione na rysunku 10 wskazują, że efektywność usuwania NO_x metodą ozonowania zmniejszała się, kiedy udział NO odniesienia w oczyszczanym gazie malał. Było to szczególnie widoczne dla $[\text{NO}_x]_{\text{odn}} \leq 100 \text{ ppm}$ i występowało dla stechiometrycznego, jak i dla nadstechiometrycznego stosunku O_3/NO .

4. Dyskusja

Wyniki zrealizowanych badań laboratoryjnych i w instalacji pilotowej wyraźnie wskazały na występowanie efektu skali, mianowicie dla uzyskania podobnej efektywności usuwania NO_x , jak w skali laboratoryjnej metodą ozonowania, w skali pilotowej potrzebny

był proporcjonalnie do udziału NO znacznie większy wydatek ozonu, czyli większa wartość stosunku molowego O_3/NO . Wy tłumaczenia można szukać, na przykład, w trudniejszych warunkach mieszania ozonu z NO w przewodzie gazu nośnego o dużej średnicy, ale efekt skali był znacznie mniejszy w odniesieniu do utleniania NO (rys. 2 i 6), niż dla usuwania NO_x (rys. 7).

Prawdopodobnie bardziej istotna była absorpcja produktów utleniania NO ozonem, niż samo jego utlenianie, bowiem podczas nadstechiometrycznego ozonowania głównym produktem utleniania jest N_2O_5 . W badaniach w skali laboratoryjnej absorpcja w roztworze NaOH zachodziła w płucze, czyli powstały w gazie aerozol N_2O_5 mógł być dokładnie usunięty z gazu. W przypadku absorbera natryskowego prawdopodobieństwo usunięcia całego aerozolu N_2O_5 jest mniejsze, dlatego nadmiar ozonu wymagany dla uzyskania podobnego efektu usuwania NO_x był większy.

5. Podsumowanie i wnioski

Wyniki wykonanych badań wskazują, że ozonowanie NO połączone z absorpcją produktów utleniania w roztworach alkalicznych jest efektywną metodą usuwania NO_x ze spalin umożliwiającą zredukowanie jego stężenia do kilku mg/m^3 . Porównanie efektywności usuwania NO_x z gazu w warunkach laboratoryjnych i pilotowych wskazuje, że w warunkach rzeczywistych odazotowania spalin należy liczyć się ze znacznie większym zapotrzebowaniem ozonu niż wynika to z badań w małej skali. Wyniki zrealizowanych badań nad usuwaniem NO_x z gazów z zastosowaniem ozonu prowadzą do następujących wniosków:

1. Tlenek azotu jest efektywnie utleniany do ditlenku azotu ozonem w zakresie stosunku stechiometrycznego $X = 0-1$.
2. Usuwanie NO_x z gazu z zastosowaniem ozonu do utleniania NO i absorpcji produktów jego utleniania w roztworach alkalicznych w zakresie intensywności ozonowania $X = 0-1$ jest ograniczona do 20-25%.
3. Poprawę efektywności usuwania NO_x z gazu można uzyskać stosując znacznie bardziej intensywne ozonowanie ($X \geq 2$), dzięki któremu następuje konwersja NO_x do łatwo rozpuszczalnego N_2O_5 .
4. Zwiększenie skali instalacji oczyszczania gazu z tlenków azotu metodą ozonowania skutkuje niewielkim spadkiem efektywności utleniania NO, ale znacznym zmniejszeniem efektywności usuwania NO_x .

Literatura

1. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 22.04.2011 r. w sprawie standardów emisyjnych z instalacji, Dz. U. Nr 95, poz. 558, 2011
2. Dora J., Gostomczyk M.A., Jakubiak M., Kordylewski W., Miśta W., Tkaczuk M.: Parametric studies of the effectiveness of oxidation of NO by ozone. Chem. Process Eng., 2009, Vol. 30, 621–634
3. Jakubiak M., Kordylewski W.: Effectiveness of NO_x removal from gas via preoxidation of NO with ozone and absorption in alkaline solutions. Chem. Process Eng., 2010, Vol. 31, 699–709
4. Wang Z., Zhou J., Zhu Y., Wen Z., Liu J., Cen K.: Simultaneous removal of NO_x , SO_2 and Hg in nitrogen flow in a narrow reactor by ozone injection: Experimental results. Fuel Process. Technol., 2007, Vol. 88, 817–823

5. Skalska K., Miller J.S., Ledakowicz S.: Effectiveness of nitric oxide ozonation. Chem. Pap., 2011, Vol. 65, 193–197
6. Jakubiak M., Kordylewski W.: The effect of ozone feeding mode on the effectiveness of NO oxidation. Chem. Process Eng., 2011, Vol. 32, 229–239
7. Mok Y.S., Yoon E.Y.: Effect of ozone injection on the catalytic reduction of nitrogen oxides. Ozone Sci. Eng., 2006, Vol. 28, 105–110