

ODSIARCZANIE I ODAZOTOWANIE GAZÓW ODLOTOWYCH Z WYSOKIMI STĘŻENIAMI NO_x PRZY UŻYCIU WIĄZKI ELEKTRONÓW Z AKCELERATORA

Andrzej G. CHMIELEWSKI¹, Janusz LICKI², Andrzej PAWELEC¹, Zbigniew ZIMEK¹,
Sylvia WITMAN¹, Andrzej BIGOS²

¹ Instytut Chemii i Techniki Jądrowej, ul. Dorodna 16, 03-195 Warszawa,

² Narodowe Centrum Badań Jądrowych, ul. Andrzeja Sołtana 7, 05-400 Otwock-Świerk,
licki@cyf.gov.pl

STRESZCZENIE

Gazy odlotowe z wysokimi stężeniami NO_x są emitowane z wysokotemperaturowego spalania paliw kopalnych a szczególnie paliw z wysoką zawartością azotu paliwowego (węgiel kamienny i ciężkie oleje opałowe), technologii produkcji kwasu azotowego oraz w hutnictwie żelaza i stali. Wysokie stężenia NO_x występują w gazach odlotowych z wysokoprężnych silników Diesla, montowanych na statkach transoceanicznych. Celem niniejszej pracy było zbadanie przydatności technologii napromieniowania spalin wiązką elektronów z akceleratora do odazotowania i odsiarczania takich spalin. Z przeprowadzonych badań parametrycznych wynika, że efektywność usunięcia NO_x zależy od zaabsorbowanej dawki napromieniowania, stężenia wlotowego NO_x, temperatury napromieniowywanych spalin i stechiometrii amoniaku dozowanego do spalin. W przeprowadzonych badaniach zaobserwowano synergiczny wpływ wysokich stężeń SO₂ na usunięcie NO_x ze spalin.

1. Wstęp

Gazy odlotowe z wysokimi stężeniami tlenków azotu (NO_x) są emitowane z wielu procesów technologicznych związanych głównie z produkcją bądź wykorzystaniem kwasu azotowego. Wysokie stężenia NO_x występują w gazach odlotowych z wysokotemperaturowego spalania paliw kopalnych a szczególnie paliw z wysoką zawartością azotu paliwowego (węgiel kamienny i ciężkie oleje opałowe). Do napędu statków transoceanicznych są używane wysokoprężne silniki Diesla, opalane przeważnie ciężkimi olejami opałowymi. W gazach odlotowych ze statków transoceanicznych występują wysokie stężenia NO_x do 1500 ppmv i stężenia SO_x do 700 ppmv [1, 2]. W gazach wentylacyjnych z produkcji kwasu azotowego występują NO_x w stężeniach dochodzących do 2000 ppmv [3]. W wyżej wymienionych przypadkach konieczne jest odazotowanie spalin. W klasycznych rozwiązaniach przemysłowych stosuje się metodę selektywnej redukcji katalitycznej (SCR) połączonej zwykle z mokrą metodą odsiarczania spalin. Podstawową trudnością w realizacji takiego przedsięwzięcia jest fakt, że katalizatory używane w metodzie SCR są wrażliwe na obecność SO₂ w oczyszczanym gazie. Katalizatory ulegają zatruciu w gazach zawierających duże stężenia SO_x. Wynika stąd potrzeba wysoko efektywnego odsiarczania spalin przed ich skierowaniem do metody SCR. Użycie katalizatora narzuca specyficzne wymagania odnośnie prowadzenia procesu odazotowania spalin (np. temperatura spalin, prędkość przepływu spalin). Czas efektywnej pracy katalizatora jest ograniczony a do końca nie rozwiązano problemu ich regeneracji.

Celem niniejszej pracy było przebadanie przydatności technologii napromieniowania spalin wiązką elektronów z akceleratora do odazotowania i odsiarczania spalin z wysoką zawartością NO_x. Technologia ta została wdrożona w skali przemysłowej w trzech

elektrowniach węglowych: Chengdu i Hangzhou w Chinach i Pomorzany w Polsce. W tabeli 1 przedstawiono stężenia SO_2 i NO_x w gazach odlotowych z tych elektrowni oraz uzyskane usunięcia.

Tabela 1. Podstawowe parametry procesowe przemysłowych instalacji napromieniowania spalin wiązką elektronów z akceleratora.

Parametr	Jednostka	Elektrownia Chengdu Chiny	Elektrownia Hangzhou Chiny	Elektrownia Pomorzany Polska
Strumień objętościowy spalin	m_n^3/h	300 000	305 400	270 000
Wlotowa temperatura spalin	$^{\circ}\text{C}$	150	145	140
Wlotowe stężenie SO_2	mg/m_n^3	5150	2770	2000
Wlotowe stężenie NO_x	mg/m_n^3	820	410	600
Efektywność usunięcia SO_2	%	80	85	90
Efektywność usunięcia NO_x	%	18	55	70
Parametry wiązki elektronów		800 keV 320 kWx2	800 keV 320 kWx2	700 keV 260 kWx4

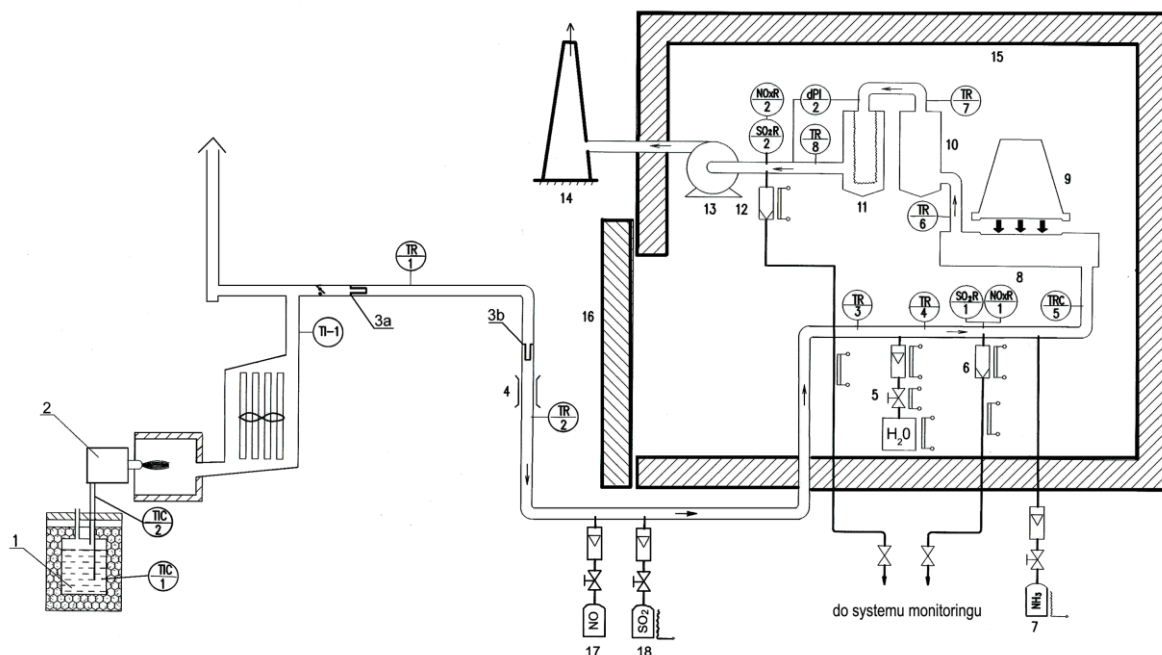
Instalacje zbudowane w Chinach były przewidziane tylko do odsiarczania spalin. Jedynie instalacja w Elektrowni Pomorzany w Szczecinie została zaprojektowana na jednoczesne odsiarczanie i odazotowanie spalin. Obecnie trwają badania przydatności tej technologii w różnych zastosowaniach. Jednym z nich są spaliny z wysokimi stężeniami NO_x . Powyższe badania przeprowadzono w zakresie stężeń NO_x od 200 do 1500 ppmv i SO_2 około 700 ppmv.

2. Badania eksperymentalne

2. 1. Instalacja badawcza

Badania przeprowadzono na instalacji laboratoryjnej w Instytucie Chemii i Techniki Jądrowej (ICHtJ) w Warszawie. Na rys. 1 przedstawiono schemat przepływowy instalacji.

Do spalin ze spalania lekkiego oleju opałowego C2 (Petrochemia Płock) dozowano gazowe NO i SO_2 z butli (17 i 18 na rys. 1) dla uzyskania zakładanych stężeń obu tych polutantów. Tak przygotowaną mieszaninę modelową napromieniowywano w komorze procesowej (KP) wiązką elektronów z akceleratora ILU-6M (800 keV, max moc wiązki 20 kW). Po napromieniowaniu spaliny kierowano do filtra workowego (11), gdzie wydzielał się produkt końcowy. Oczyszczone gazy uwalniano do atmosfery poprzez komin (14). Do pomiaru stężeń SO_2 i NO_x w mieszaninie modelowej przed i po jej napromieniowaniu wiązką elektronów użyto dwa niezależne zestawy ekstrakcyjnych analizatorów spalin z firmy Thermo Environmental Instruments, Co. (USA). Jeden zestaw użyto do pomiaru składu spalin na wlocie do instalacji (oznaczono System 1) a drugi na wylocie z instalacji (System 2).



Rys. 1. Schemat przepływowy instalacji laboratoryjnej IChTJ.

- | | |
|--|---|
| 1 - zbiornik z olejem, | 10 - komora retencyjna, |
| 2 - palnik olejowy, | 11 - filtr workowy, |
| 3a - filtr do wyłapywania sadzy, | 12 - pobór spalin do analizy - wylot z procesu, |
| 3b - filtr pyłowy, | 13 - wentylator wyciągowy, |
| 4 - kryza pomiarowa , | 14 - komin, |
| 5 - dozowanie pary wodnej, | 15 - ściana osłonowa, |
| 6 - pobór spalin do analizy - wlot do procesu, | 16 - drzwi osłonowe, |
| 7 - dozowanie amoniaku, | 17 - dozowanie NO, |
| 8 - komora procesowa (KP), | 18 - dozowanie SO ₂ . |
| 9 - akcelerator elektronów, | |

W skład każdego systemu wchodziły:

- zestaw do kondycjonowania gorącej próbki spalin i jej rozcieńczania Model 900,
- SO₂ analizator (pulsed fluorescent) Model 40,
- chemiluminescencyjny analizator NO/NO_x Model 10A/R,
- generator gazu zerowego Model 111S.

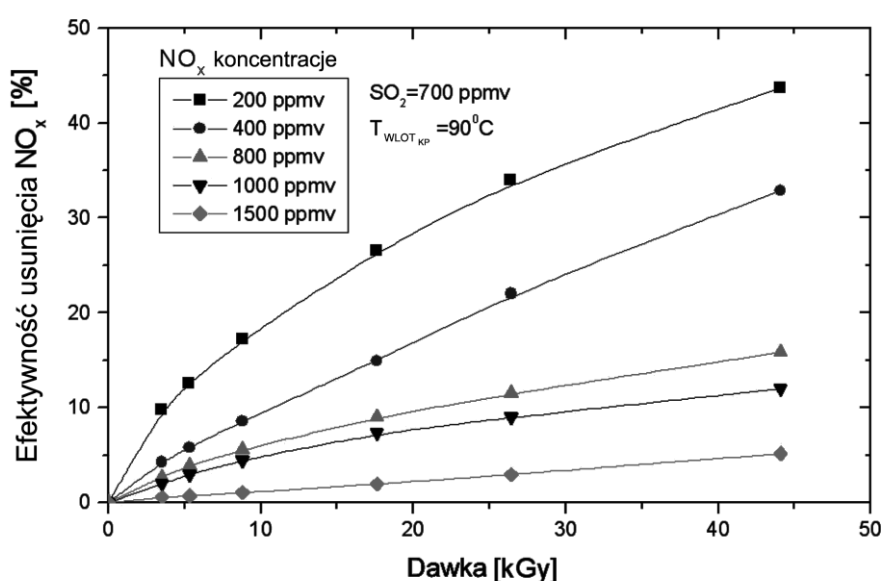
W dwóch punktach instalacji zainstalowano sondy do poboru próbek spalin do analizy. Sondy zaopatrzone w zestaw ogrzewanych filtrów ceramicznych utrzymywanych w temperaturze 150°C. Odpylone próbki spalin przesyłano w ogrzewanych rurkach ze stali kwasoodpornej do zestawu Model 900 w odpowiednim systemie. Oba systemy kalibrowano przy użyciu dwóch mieszanin kalibracyjnych zawartych w butlach gazowych z firmy Messer. Dodatkowo do pomiaru składu mieszaniny modelowej użyto przenośny analizator spalin typ Lancom Series II (Land Combustion, Anglia).

3. Rezultaty i wnioski

Przeprowadzono badania parametryczne w celu określenia wpływu poszczególnych parametrów na uzyskiwane efektywności usuwania SO_2 i NO_x z mieszanin modelowych. Zwykle w procesie napromieniowania spalin wiązką elektronów do spalin przed ich wlotem do komory procesowej dozuje się podstechiometryczną ilość amoniaku. Powyższe badania przeprowadzono w dwóch etapach: bez dodatku amoniaku (etap I) i z dodatkiem amoniaku (etap II).

3. 1. Rezultaty badań parametrycznych efektywności usuwania NO_x przeprowadzonych w etapie pierwszym

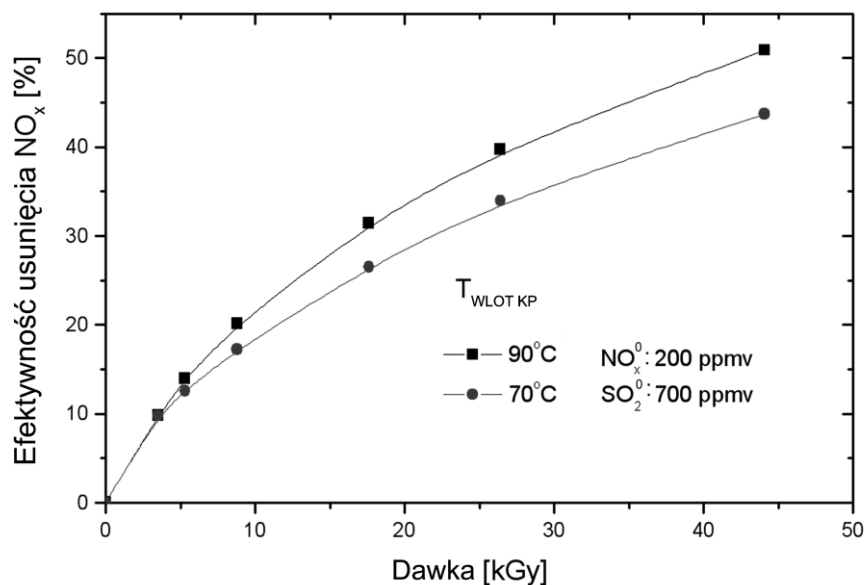
Na rys. 2 przedstawiono wpływ stężenia wlotowego NO_x na efektywność jego usunięcia z mieszaniny modelowej.



Rys. 2. Wpływ stężenia wlotowego NO_x na efektywność jego usunięcia.

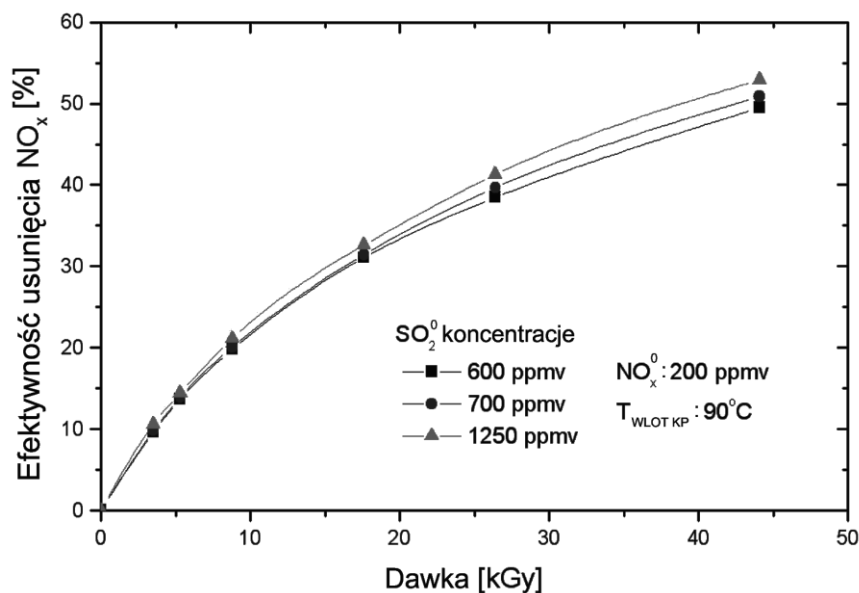
Ze wzrostem stężenia NO_x maleje efektywność jego usunięcia. Dla ustalonego stężenia NO_x efektywność jego usunięcia wzrasta ze wzrostem dawki zaabsorbowanej w mieszaninie gazowej. Proces rozpoczyna się zerowym usunięciem przy zerowej dawce. Ze wzrostem zaabsorbowanej dawki wzrasta usunięcie NO_x . Przy wysokich dawkach obserwuje się stan nasycenia. Wszystko to świadczy o tym, że usunięcie NO_x jest wynikiem procesu radiacyjnego napromieniowania spalin. Przy stężeniach NO_x powyżej 1000 ppmv efektywność jego usunięcia nie przekraczała 12%.

Na rys. 3 przedstawiono wpływ temperatury napromieniowywanych gazów na uzyskiwane usunięcia NO_x .



Rys. 3. Wpływ temperatury napromieniowywanych spalin na uzyskiwane usunięcia NO_x .

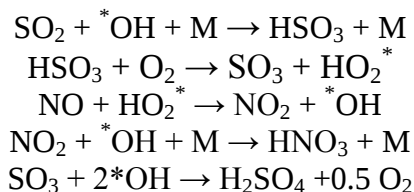
Świadczy to, o radiacyjnym charakterze procesu usuwania NO_x . Z przeprowadzonej serii badań wynika, że dla uzyskania wysokich usunięć NO_x optymalny zakres temperatur napromieniowywanych gazów zawiera się w przedziale $90\text{--}110^\circ\text{C}$. W wielu procesach technologicznych wysokim stężeniom NO_x towarzyszą wysokie stężenia SO_2 . Przeprowadzono badania wpływu wysokich stężeń SO_2 na usunięcie NO_x z mieszaniny modelowej. Wyniki badań przedstawiono na rys. 4.



Rys. 4. Wpływ wysokiego stężenia SO_2 na efektywność usunięcia NO_x

Wysokie stężenia SO_2 korzystnie wpływają na usunięcie NO_x . Ten synergiczny efekt wysokiego stężenia SO_2 wynika z następującego cyklu reakcji radiochemicznych

zachodzących w napromieniowanych spalinach. W tym procesie istotną rolę odgrywa wolny rodnik $\cdot\text{OH}$ wytwarzany z gazów matrycowych (N_2 , O_2 , CO_2 i H_2O):

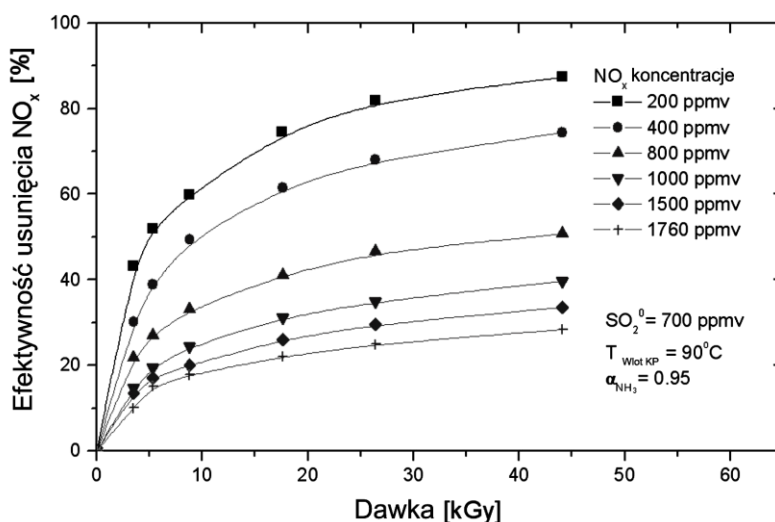


W drugiej reakcji wytwarzany jest wolny rodnik $\text{HO}_2\cdot$, który efektywnie utlenia NO z regeneracją wolnego rodnika $\cdot\text{OH}$. Ten łańcuch reakcji radiochemicznych prowadzi do redukcji stężeń SO_2 i NO_x z wytworzeniem kwasów azotowego i siarkowego.

3. 2. Rezultaty badań parametrycznych efektywności usuwania NO_x przeprowadzonych w etapie drugim

Do mieszaniny modelowej na wlocie do komory procesowej dozowano podstechiometryczną ilość gazowego amoniaku z butli. Tak przygotowaną mieszaninę gazową napromieniowywano wiązką elektronów z akceleratora. Gazowy amoniak w reakcji z kwasami azotowym i siarkowym tworzy odpowiednio siarczan i azotan amonu, które były odbierane w filtrze workowym. W drugim etapie badań przeprowadzono standardowe badania parametryczne efektywności usuwania NO_x .

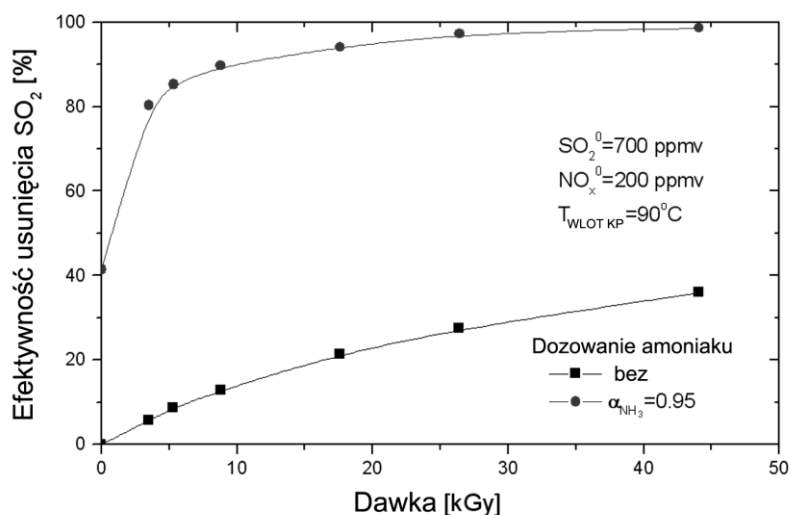
Rys. 5 prezentuje wpływ stężenia wlotowego NO_x na uzyskiwane efektywności usunięcia NO_x .



Rys. 5. Wpływ stężenia wlotowego NO_x na efektywność jego usunięcia w przypadku dozowania podstechiometrycznej ilości gazowego NH_3

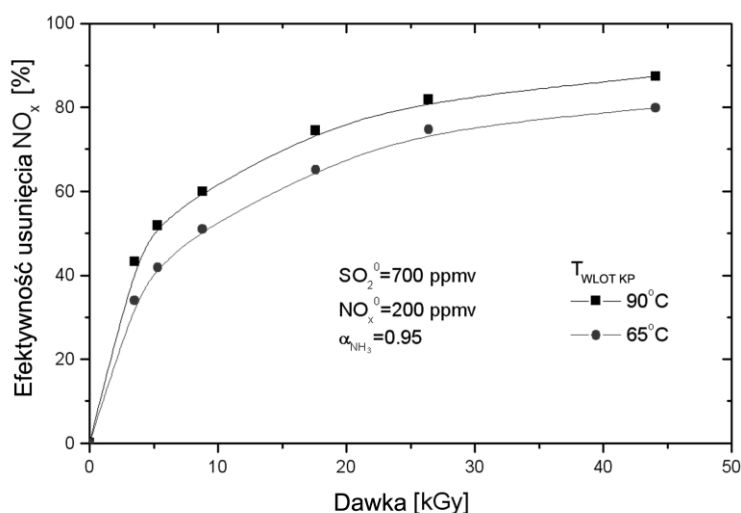
W tym przypadku uzyskiwano znacznie większe efektywności usunięcia NO_x , a w filtrze workowym wydzielał się sproszkowany produkt końcowy w postaci siarczanu i azotanu amonu. Efektywność usunięcia NO_x wzrastała ze wzrostem zaabsorbowanej dawki. Przy zerowej dawce uzyskiwano zerowe usunięcie, a dla dużych dawek obserwowano stany

nasycenia. Przy stężeniach NO_x powyżej 1000 ppmv uzyskiwano usunięcia poniżej 40%. W przypadku usunięcia SO_2 mamy do czynienia z dwoma procesami: procesem radiacyjnym i tzw. procesem termicznym. Proces termiczny związany jest z bezpośrednią reakcją gazowego amoniaku z dwutlenkiem siarki jeszcze przed wlotem do komory procesowej. Wydajność tej reakcji silnie zależy od temperatury gazu i jego wilgotności. W rezultacie obserwujemy usunięcia SO_2 bez użycia wiązki elektronów (przy dawce zerowej). Na rys. 6 przedstawiono wpływ dozowania NH_3 na efektywność usunięcia SO_2 .



Rys. 6. Wpływ dozowania amoniaku do mieszaniny modelowej na efektywność usunięcia SO_2

Przebadano również wpływ temperatury napromieniowywanych gazów na efektywność usunięcia NO_x (rys. 7).



Rys. 7. Wpływ temperatury napromieniowywanych gazów na efektywność usunięcia NO_x w przypadku dozowania amoniaku

Podobnie jak w pierwszym etapie badań, większe usunięcie NO_x uzyskiwano w wysokiej temperaturze napromieniowywanych gazów. Potwierdzono pozytywny wpływ wysokich stężeń SO_2 na usunięcie NO_x z mieszaniny modelowej.

4. Podsumowanie

Przeprowadzone badania napromieniowania mieszanin gazowych z wysokimi stężeniami NO_x wiązką elektronów z akceleratora wykazały jednoczesne usuwanie SO_2 i NO_x z mieszaniny. Efektywność usunięcia NO_x silnie zależy od zaabsorbowanej dawki, stężenia wlotowego NO_x , obecności SO_2 w mieszaninie i temperatury napromieniowywanej mieszaniny gazowej. Dozowanie gazowego amoniaku do mieszaniny modelowej przed jej wlotem do komory procesowej (przed napromieniowaniem wiązką elektronów) znacznie zwiększyło efektywności usunięcia NO_x i SO_2 . Optymalne temperatury napromieniowywanych gazów zawierały się w przedziale 90-110°C. Efektywność usunięcia NO_x spada ze wzrostem stężenia wlotowego NO_x . Wysokie dawki napromieniowania są niezbędne do usunięcia wysokich stężeń NO_x w spalinach. Wynika stąd potrzeba użycia akceleratorów elektronów o wysokiej mocy wiązki w systemie pracy ciągłej. W pracy [4] wykazano teoretycznie, że bardziej efektywne byłoby użycie dedykowanego akceleratora z impulsową wiązką elektronów. Właściwy dobór parametrów impulsu elektronowego (czasu trwania impulsu elektronowego, mocy impulsu i czasu jego retencji) pozwala zwiększyć efektywność usunięcia NO_x i SO_2 . Z przeprowadzonych obliczeń teoretycznych wynika, że optymalnym rozwiązaniem byłoby użycie impulsów elektronowych o następujących parametrach: czas trwania impulsu 30 ns, częstotliwość jego repetycji około 10 kHz i moc impulsu dawka 1 kGy na puls. Powyższe rozważania teoretyczne stały się podstawą do tworzenia nowej generacji impulsowych akceleratorów elektronów, co znacznie ułatwi wdrożenie tej technologii. Produkt końcowy wytwarzany w tej technologii może być użyty jako nawóz sztuczny, bądź jako komponent do produkcji komercyjnych granulowanych nawozów sztucznych typu NPK lub NPKS

Literatura

1. Cooper D.A.: Exhaust emissions from ship at berth. Atmos. Environ., 2003, Vol. 37: 3817-3830.
2. Corbett J.J., Koehler H.W.: Update emission from ocean shipping. Journal of Geophysical Research, 2003, Vol. 108: 4650-4675.
3. Luck F., Roiron J.: Selective catalytic reduction of NO_x emitted by nitric plants. Catalysis Today, 1999, Vol. 4, 205-218.
4. Penetrante B.M.: Removal of NO_x from Diesel generator exhaust by pulsed electron beams. 11-th IEEE International Pulsed Power Conference, Baltimore, MD, June 29-July 2, 1997, 1261-1268.