

WSTĘPNE UTLENIANIE TLENKÓW AZOTU ZA POMOCĄ OZONU JAKO SPOSÓB NA INTENSYFIKACJĘ PROCESU ABSORPCJI

Kinga SKALSKA, Grzegorz WIELGOSIŃSKI, Jacek S. MILLER,
Stanisław LEDAKOWICZ

Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska, Politechnika Łódzka
ul. Wólczańska 213, Łódź 90-924
e-mail: kinga.skalska@p.lodz.pl

STRESZCZENIE

Rodzajem zanieczyszczeń przynoszącym najwięcej negatywnych skutków dla środowiska są zanieczyszczenia powietrza. Wynika to z faktu, że duża część zanieczyszczeń wyemitowanych do atmosfery przedostaje się do wody i gleby, prowadząc w efekcie do skażenia również tych elementów środowiska. Głównymi zanieczyszczeniami atmosfery są tlenki siarki (głównie SO_2), cząstki stałe, monotlenek węgla (CO) i ditlenek węgla (CO_2), niespalone węglowodory (produkty niepełnego spalania) i tlenki azotu (NO_x). Tlenki azotu są uważane za jedno z najgroźniejszych zanieczyszczeń dla atmosfery. Znanych jest wiele technologii ograniczania emisji NO_x . W artykule omówiono metody wykorzystujące proces ozonowania w fazie gazowej w celu zwiększenia wydajności procesu absorpcji. Przedstawiono również procesy utleniania stosowane w fazie ciekłej zmierzające to poprawy skuteczności metod absorpcyjnych.

1. Wstęp

Tlenki azotu NO_x (NO i NO_2) są uważane za jedno z najgroźniejszych zanieczyszczeń atmosfery, ponieważ emisja tych związków przyczynia się do wystąpienia poważnych problemów środowiskowych, tj. kwaśnych deszczy, smogu fotochemicznego oraz ozonu troposferycznego. Uważa się je za zanieczyszczenie atmosfery prawie 10-krotnie bardziej szkodliwe od tlenku węgla oraz kilkakrotnie od ditlenku siarki [1]. Obecność wysokich stężeń tych gazów w atmosferze prowadzi do wystąpienia wielu problemów zdrowotnych u ludzi wystawionych na ich działanie.

Negatywne skutki emisji tlenków azotu do atmosfery dostrzeżono już w latach 50. XX wieku, kiedy to określono ich rolę przy powstawaniu smogu fotochemicznego [2]. Rosnąca świadomość ekologiczna społeczeństwa a także zauważalne negatywne efekty emisji zanieczyszczeń do atmosfery stymulują wprowadzanie coraz bardziej surowych limitów emisyjnych. Przykładem tego rodzaju działań są wprowadzone ostatnio, pod postacią protokołów z Göteborga i Kyoto, restrykcyjne regulacje dotyczące emisji tlenków azotu. Mimo, że dostępny jest szeroki wachlarz technologii ograniczania emisji tlenków azotu z zakładów przemysłowych jak i ze źródeł mobilnych wprowadzone nowe limity wymuszają poszukiwanie skuteczniejszych technologii ograniczania emisji tych związków do atmosfery. W związku z tym na świecie prowadzonych jest wiele badań mających na celu opracowanie nowych metod rozwiązania problemu emisji tlenków azotu oraz badań zmierzających do zwiększenia wydajności metod powszechnie już stosowanych.

Metody absorpcji tlenków azotu za pomocą roztworów wodnych należą do historycznie pierwszych, w przemyśle chemicznym, sposobów przeciwdziałania emisji NO_x do atmosfery [1, 3]. Absorpcja alkaliczna jest wykorzystywana już od lat 50. XX wieku. Natomiast techniki takie jak selektywna niekatalityczna redukcja (SNCR) i selektywna katalityczna redukcja

(SCR) pojawiły się dopiero odpowiednio w latach 70. i 80. XX wieku [2]. Do najpopularniejszych obecnie metod ograniczania emisji NO_x z zakładów przemysłowych należą selektywna katalityczna redukcja (SCR) oraz proces absorpcji zanieczyszczeń w roztworach wodnych. Selektywna katalityczna redukcja posiada tę zaletę, iż proces redukcji monotlenku i ditlenku azotu prowadzi do powstania tylko wody i azotu cząsteczkowego, czyli produktów obojętnych dla środowiska. Ponadto, przy zastosowaniu nowoczesnych katalizatorów, można uzyskać co najmniej 85% ograniczenie emisji NO_x . Jednakże technologia ta ma także poważne wady. Konieczność stosowania katalizatorów, które mają ograniczony „czas życia” oraz mogą ulegać zatrutowaniu składnikami obecnymi w gazach odlotowych powoduje, że selektywna katalityczna redukcja nie jest rozwiązaniem tanim.

Drugie najbardziej popularne rozwiązanie, tj. proces absorpcji, w zależności od zastosowanych sorbentów i rodzaju aparatu może dać redukcję emisji tlenków azotu na poziomie 90%. Procesy absorpcji charakteryzują się prostotą eksploatacji, dużą sprawnością oczyszczania z tlenków azotu, niskim spadkami ciśnienia [3]. Do wad można zaliczyć konieczność oczyszczania ścieków poabsorpcyjnych oraz zbyt małą szybkość procesu, przez co w warunkach przemysłowych konieczne są duże objętości aparatów [3].

Głównymi źródłami emisji NO_x są wszelkie procesy spalania, m.in. procesy spalania w elektrowniach i elektrociepłowniach oraz w silnikach spalinowych. Pozostałe źródła odgrywają mniejszą rolę. Już pod koniec lat 60. National Air Pollution Control Administration (USA) ustaliła, że udział przemysłowych procesów syntezy chemicznej, w tym instalacji kwasu azotowego, w globalnej emisji NO_x do atmosfery jest stosunkowo niewielki [1]. Procesy chemiczne, w rezultacie których do atmosfery emitowane są tlenki azotu to: produkcja kwasu azotowego, nawozów sztucznych, materiałów wybuchowych, pochodnych kwasu azotowego w syntezie organicznej, utlenianie związków organicznych, otrzymywanie kwasu adypinowego i szczawiowego [1, 4, 5]. Pomimo dużej liczby procesów chemicznych generujących tlenki azotu, emisja NO_x z tych źródeł stanowi zaledwie około 6% globalnej emisji NO_x [6]. Nie mniejsza to jednak wymagań emisyjnych stawianych zakładom przemysłowym, ponadto specyfika gazów odlotowych generowanych w przemyśle chemicznym ogranicza w pewnym stopniu możliwość przeniesienia metod stosowanych w procesach spalania. Konieczne jest opracowanie metod charakteryzujących się dużą wydajnością, a także opłacalnymi ekonomicznie.

Ze względu na fakt, że zagadnieniu selektywnej katalitycznej redukcji poświęcono w ostatnim czasie wiele prac przeglądowych, w tej pracy autorzy postanowili zająć się wątkiem mniej popularnym, choć również intensywnie badanym przez naukowców na całym świecie, tj. procesem absorpcji tlenków azotu oraz jego intensyfikacją poprzez zastosowanie czynników utleniających.

2. Metody ograniczania emisji tlenków azotu wykorzystujące proces absorpcji

Ze względu na charakterystykę gazów odlotowych z zakładów chemicznych metodami obecnie najczęściej wykorzystywanymi w tego typu zakładach są: absorpcja w roztworach zasadowych lub redukcja z wykorzystaniem wodoru, metanu lub amoniaku [7]. Jak już wspomniano w pracy postanowiono skupić się na metodach intensyfikacji procesu absorpcji. Proces absorpcji jest procesem niezmiernie skomplikowanym. W trakcie tego procesu szereg związków azotu bierze udział w wielu odwracalnych i nieodwracalnych reakcjach [7, 8]. Wiadomo, że proces absorpcji tlenków azotu może być prowadzony z wykorzystaniem różnych sorbentów, tj.:

- wody

- wodnych roztworów kwasów nieorganicznych (kwasu azotowego, siarkowego i mieszaniny tych kwasów), tzw. absorpcja kwaśna,
- wodnych roztworów zasad, tzw. absorpcja alkaliczna.

Wykorzystanie różnych roztworów sorpcyjnych, w wyniku czego powstają różne produkty, dodatkowo komplikuje zagadnienie absorpcji. Główną wadą tradycyjnej absorpcji jest brak możliwości otrzymania gazów odlotowych nie zawierających NO_x . Jest to związane z rozkładem powstałego HNO_2 w obecności silnego kwasu do kwasu azotowego (V) i monotlenku azotu zgodnie z równaniem [7-9]:



W przypadku procesów absorpcji wykorzystywanych jako technologie kontroli emisji tlenków azotu obecnych w gazach resztkowych, ditlenek azotu stanowi z reguły około 50% NO_x . Ponadto, ze względu na niskie stężenia tlenków azotu, absorpcja jest mało wydajna. We wszystkich wariantach efekt końcowy procesu zależy od stopnia utlenienia gazów zawierających tlenki azotu. Podobnie jak przy absorpcji gazów nitrozowych, monotlenek azotu przechodzi przez kolumnę absorpcyjną bez zmian. O ile ditlenek azotu rozpuszcza się doskonale w wodzie i roztworach wodnych, to rozpuszczalność monotlenku azotu jest bardzo niska. Powoduje to ogromne kłopoty z usunięciem tego zanieczyszczenia z gazów odlotowych. Kolejnym problemem, jaki pojawia się w absorpcyjnych metodach usuwania tlenków azotu jest fakt, że w wodzie i alkalicznych roztworach wodnych ditlenek azotu tworzy w stosunku równomolowym dwa kwasy – kwas azotowy (III) i azotowy (V) lub ich sole. Zarówno w przypadku gospodarczego wykorzystania roztworu poabsorpcyjnego (np. do produkcji nawozów) jak i przy odprowadzaniu go do ścieków, obecność kwasu azotowego III (lub azotanu sodowego III) stanowi istotną przeszkodę, stąd konieczne jest jego utlenienie w fazie ciekłej do kwasu azotowego V (azotanu sodowego).

Rozwiązaniem jest równoczesne utlenianie tlenków azotu w fazie ciekłej lub w etapie poprzedzającym proces absorpcji – w fazie gazowej. Utlenianie monotlenku azotu tlenem do ditlenku azotu w fazie gazowej jest procesem wolnym ($k = 5.56 \cdot 10^3 \text{ dm}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$ [1]), w szczególności w przypadku niskich stężeń reagentów. Ze względów praktycznych jak i ekonomicznych niezbędne okazało się znalezienie odpowiedniego czynnika utleniającego. Do najczęściej stosowanych sposobów utleniania zalicza się:

- utlenianie kwasem azotowym,
- podwyższenie stopnia utleniania przez dodatek ditlenku azotu lub gazów nitrozowych o znacznie wyższym stopniu utlenienia
- przyspieszenie utleniania NO tlenem obecnym w gazach odlotowych na drodze stosowania odpowiednich katalizatorów,
- utlenianie w fazie gazowej ozonem lub ditlenkiem chloru [1].

W fazie ciekłej można również zastosować nadmanganian potasu, chloryn sodu, podchloryn sodu, nadtlenek wodoru, ditlenek chloru i ozon [9]. Obecnie prowadzone są ponadto badania naukowe dotyczące zastosowania w fazie gazowej fotokatalitycznego utleniania i niskotemperaturowej plazmy [6]. Wykorzystanie ozonu w fazie gazowej istotnie zwiększa szybkość reakcji utleniania monotlenku azotu do ditlenku azotu ($k = 1,08 \cdot 10^7 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [11]). Ozon okazał się skutecznym utleniaczem w procesach w fazie gazowej, głównie dzięki swojej wysokiej selektywności, dużej wydajności utleniania, dużej szybkości utleniania, a także dzięki jego samoistnemu rozkładowi do produktów obojętnych [12]. Poniżej przedstawiono ciekawsze z proponowanych sposobów intensyfikacji procesu absorpcji. Szczególną uwagę poświęcono procesom ozonowania.

2.1. Utlenianie w fazie ciekłej

W 1996 roku Thomas i Vanderschuren przeprowadzili absorpcję NO_x w roztworach wodnym kwasu azotowego zawierających H_2O_2 . W obecności H_2O_2 kwas azotowy (III) ulegał utlenieniu do HNO_3 , w rezultacie zmniejszając stężenie NO_x w gazach wylotowych [9]:



Metoda ta jest interesująca szczególnie dla zakładów produkujących kwas azotowy, gdyż nie tylko prowadzi do ograniczenia emisji NO_x ale także prowadzi do zwiększonej produkcji kwasu azotowego, bez wytwarzania dodatkowych produktów ubocznych. W 2001 roku Chu i inni zaproponowali jednoczesną absorpcję SO_2 i NO w roztworach $\text{KMnO}_4/\text{NaOH}$ w temperaturze 50°C [13]. Niedawno Chacuk i in. (2007) badali proces ozonowania kwasu azotowego (III) w roztworach kwasu azotowego (V) [7]. Udało im się uzyskać całkowite utlenienie obecnego w roztworze HNO_2 do HNO_3 . Deshwal i inni zastosowali natomiast proces absorpcji NO w ditlenku chloru [14]. Zbadali oni przede wszystkim wpływ stężenia NO , obecności SO_2 oraz pH roztworu na skuteczność absorpcji. Produktami końcowymi procesu są kwas azotowy (V) oraz kwas solny. Zaobserwowali 100% utlenianie NO do NO_2 , oraz 60% skuteczność redukcji ilości NO_x . Czynnikiem utleniającym może także być dodawany w trakcie procesu produkcyjnego [5]. Dyer-Smith i Jenny (2005) porównali skuteczność zastosowania ozonu i nadtlenu wodoru w procesach utleniania i nityfikacji kwasem azotowym (V). Oba utleniacze stosowano w procesie produkcji azotanu miedzi. W obu przypadkach tlenki azotu są utleniane do pentatlenku diazotu, który w reakcji z wodą daje kwas azotowy (V). Zarówno H_2O_2 jak i O_3 okazały się być skuteczne, jednakże zastosowanie ozonu jest bardziej ekonomiczne. W związku z różnorodnością stosowanych w fazie ciekłej utleniaczy różne także są stosowane parametry i otrzymywane produkty końcowe.

2.2. Utlenianie w fazie gazowej

Inną grupą rozwiązań jest prowadzenie procesu utleniania w fazie gazowej bezpośrednio przed procesem absorpcji. Można tutaj wyróżnić dwa główne podejścia do zagadnienia intensyfikacji procesu absorpcji poprzez zastosowanie ozonu, tj. utlenianie NO do NO_2 bądź utlenianie NO do tlenków azotu o wyższym stopniu utlenienia azotu – N_2O_5 . W dalszej części pracy omówiono oba sposoby. Różnią się one przede wszystkim ilością stosowanego ozonu, a także otrzymywanymi produktami w procesie absorpcji.

2.2.1. Ozonowanie do NO_2

Homogeniczny proces utleniania NO do NO_2 z wykorzystaniem ozonu jako czynnika utleniającego i następującą potem absorpcją był obiektem wielu badań [12, 15-18]. Głównym celem jest przekształcenie nierozpuszczalnego monotlenku azotu w rozpuszczalny ditlenek azotu z wykorzystaniem stechiometrycznych ilości ozonu, według reakcji:



Reakcja ta jak już wspomniano jest reakcją szybką. Badania własne w oparciu o analizę FTIR gazów poreakcyjnych wykazały, że zastosowanie ozonu w ilościach wynikających ze stechiometrii jest wystarczające do utlenienia około 95% NO [19-21]. Ponadto

dla stosunków podstechiometrycznych potwierdzono, że stopień konwersji rośnie ze wzrostem stężenia początkowego monotlenku azotu. Sposób oczyszczania gazów zawierających w większości NO, polegający na utlenianiu NO do NO₂ i absorpcji w wodzie lub kwasie azotowym, został opatentowany już w roku 1976 przez Picchierauri [cyt. za 3]. Wśród polskich badaczy pierwszym, który badał proces ozonowania tlenków azotu był Pollo. W 1986 roku opisał badania absorpcji tlenków azotu w wodzie, z zastosowaniem ozonu, które potwierdziły dużą skuteczność metody oraz celowość stosowania ozonu w procesie intensyfikacji kwaśniej absorpcji NO_x [cyt. za 3]. Dimov w 1986 roku prowadził badania wpływu ozonu na absorpcję alkaliczną tlenków azotu w kolumnach z wypełnieniem i w kolumnach półkowych [cyt. za 3]. W zakresie stężeń początkowych tlenków azotu 0,2-1,0% i dla stosunku stężenia ozonu do stężenia tlenku azotu zmieniającego się od 0 do 1,0 Dimov, stwierdza, że zastosowanie ozonu w procesie absorpcji NO_x zabezpiecza wysoki stopień absorpcji przy stosunkowo niedużym zużyciu ozonu [cyt. za 3]. Jaroszyńska-Wolińska w 2002 roku opisała znaczne przyśpieszenie procesu usuwania NO przez utlenianie ozonem i absorpcję w wodzie [15]. Wydajność procesu wyniosła 90% pomimo zastosowania podstechiometrycznych stężeń ozonu.

Interesujące wyniki przedstawili Mok (2006) oraz Mok i Lee (2006) [17, 18]. Mok (2006) zaproponował dwuetapowy proces ograniczania emisji NO_x składający się z komory ozonowania i absorbera zawierającego roztwór redukujący [17]. NO jako główny składnik NO_x występujących w gazach wylotowych z zakładów energetycznych był utleniany ozonem do NO₂. Następnie NO₂ był redukowany do N₂ przy zastosowaniu siarczku sodu Na₂S jako czynnika redukującego. W rezultacie Mok uzyskał 95% redukcję NO_x z czego 75% NO_x zostało zredukowane do N₂ a 25% rozpuszczone w roztworze. Wykazał on także, iż dodatek ozonu jest bardziej energooszczędny od zastosowania bezpośrednio w strumieniu gazów typowej nisko-temperaturowej plazmy. Kolejne propozycje wykorzystania ozonu w procesach oczyszczania gazów odlotowych łączą w sobie usuwanie tlenków azotu i tlenków siarki. Mok i Lee (2006) zbadali opisane powyżej rozwiązanie przy jednoczesnym usuwaniu NO_x oraz SO₂ z gazów odlotowych [18]. Otrzymali oni skuteczność usunięcia NO_x i SO₂ odpowiednio 95% i 100%. Zagadnienie jednoczesnego usuwania NO_x oraz SO₂ badali również Wei-yi i inni (2011) [12]. Jako czynnik sorbujący zastosowali oni zawiesinę piroluzytu (minerału składającego się głównie z MnO₂). Uzyskali oni 82% usunięcia NO w następujących warunkach prowadzenia procesu: początkowe stężenie NO – 750 ppm, początkowe stężenie SO₂ – 2000 ppm, stężenie ozonu – 900 ppm, stężenie piroluzytu – 500 g/dm³ oraz temperatura – 25°C. Usunięcie SO₂ sięgało 100%. Produktem po procesie absorpcji jest mieszanina Mn(NO₃)₂ i MnSO₄.

Istnieją także propozycje jednoczesnego usuwania wielu zanieczyszczeń, nie tylko NO_x i SO₂. Przykładowo Wang i inni w 2007 opisali równoczesne usuwanie NO_x, SO₂ oraz rtęci poprzez zastosowanie iniekcji ozonu przed procesem absorpcji w 1% (w/w) roztworze Ca(OH)₂ [22]. W procesie prowadzonym w obecności 360 ppm ozonu, ze strumienia symulowanych gazów odlotowych zawierających 215±10 ppm NO, 220±10 ppm SO₂ oraz 50±0,5 µg/m³ Hg usunięto około 97% NO, 100% SO₂ oraz do 89% Hg.

2.2.2. Ozonowanie do N₂O₅

Rozwinięciem opisanego w poprzednim rozdziale rozwiązania jest prowadzenie procesu ozonowania nierozpuszczalnego monotlenku azotu przy ponadstechiometrycznych ilościach ozonu zapewniających jego utlenienie do tlenków azotu o wyższym stopniu utlenienia. Proces prowadzi się głównie w celu otrzymania dużych ilości pentatlenku diazotu. Reakcje przebiegające w trakcie procesu przedstawiono poniżej:



Wyższe tlenki azotu są dobrze rozpuszczalne w wodzie (rozpuszczalność N_2O_5 – około $500 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$) i mogą być łatwo usunięte ze strumienia gazów w wyniku procesu absorpcji w wodzie prowadząc do powstania HNO_3 lub w roztworach alkalicznych dając azotany. Absorpcja tak utlenionych NO_x umożliwia otrzymanie gazów odlotowych praktycznie nie zawierających tlenków azotu, gdyż nie ma wtórnej emisji monotlenku azotu w wyniku rozkładu kwasu azotowego (III). Rozwiązanie wydaje się szczególnie atrakcyjne dla zakładów produkujących oraz wykorzystujących kwas azotowy.

Zainteresowanie wykorzystaniem ozonu jako czynnika utleniającego podczas utleniania tlenków azotu do wyższych form pojawiło się już w latach 70. XX wieku. Badania takie prowadzili m.in. Iidzima (1974), Okabe i Okuwaki (1974), Pitskelauri i inni (1974) [1]. Pitskelauri i inni (1974) utleniali NO w gazach odlotowych nadmiarem ozonu lub mieszaniną ozonu i powietrza, a powstający N_2O_5 usuwano drogą absorpcji wodnej [cyt. za 1].

W 2001 roku nagrodzono technologię opracowaną przez The BOC Group Inc. nazwaną Low-temperature NO_x absorption (LoTOx) [23]. W technologii tej czynnikiem utleniającym jest ozon wytworzony *in situ* z tlenu. Ozonowanie tlenków azotu prowadzone jest przy ponadstechiometrycznych stosunkach O_3/NO . Powstały N_2O_5 oraz kwas azotowy mogą być absorbowane w wodzie bądź neutralizowane w roztworach alkalicznych. Proces ten pozwala na uzyskanie wysokiej skuteczności usunięcia NO_x wynoszącej ponad 90%. Ponadto w procesie mogą być usuwane także inne zanieczyszczenia powietrza (np. tlenki siarki oraz pyły). Belco Technologies Corporation opracowało i opatentowało metodę kontrolowania emisji NO wykorzystywaną w zakładach energetycznych. W metodzie tej gazy odlotowe są wstępnie schładzane do 333-343 K (60-70°C) przez wstrzykiwanie wody. Następnie NO_x obecne w gazach są utleniane ozonem, a produkty absorbowane w wodzie. Stosowanie tej techniki pozwala osiągnąć ponad 90% skuteczność usunięcia NO_x z gazów odlotowych [cyt. za 24].

Wśród polskich naukowców zagadnienie to badali także Dora i inni (2009) [24]. Proces absorpcji utlenionych ozonem tlenków azotu prowadzili w wodnych roztworach $CaCO_3$ lub NaOH. Zbadali wpływ warunków występujących w instalacjach kotłowych na efektywność usuwania NO_x . Zaobserwowali oni najwyższy stopień usunięcia tlenków azotu dla temperatur z zakresu 17-20°C. Nie opisali natomiast wpływu zastosowanego sorbentu.

Jakubiak i Kordylewski (2010) badali efektywność procesu absorpcji tlenków azotu ozonowanych przy stosunku molowym O_3/NO w zakresie 0,5-1,5 w roztworach, np. NaOH, KOH, $Ca(OH)_2$, $CaCO_3$ oraz w wodzie [25]. Testy wykazały, że skuteczność usunięcia NO_x w procesie absorpcji poprzedzonym utlenianiem NO ozonem przy stosunku molowym $O_3/NO > 1,5$ jest praktycznie niezależna od zastosowanego sorbentu.

Badania własne dotyczące ozonowania NO_x w fazie gazowej prowadzone w latach 2007-2010 potwierdziły, że aby otrzymać całkowite przekształcenie monotlenku azotu do tlenków innych niż NO_2 , stosunek molowy O_3/NO musi być większy od 1,5 [19, 21]. W gazach reakcyjnych otrzymuje się mieszaninę pentatlenku diazotu i kwasu azotowego. W

ramach tych prac ozonowaniu podano tlenki azotu w zakresie stężeń występujących w gazach odlotowych z zakładów produkujących kwas azotowy, tj. NO – 60-800 ppm ($2,7 \cdot 10^{-6}$ – $3,5 \cdot 10^{-6}$ mol·dm⁻³), NO₂ – 20-400 ppm ($8,9 \cdot 10^{-7}$ – $1,8 \cdot 10^{-5}$ mol·dm⁻³), N₂O – 780-1500 ppm ($3,5 \cdot 10^{-5}$ – $6,7 \cdot 10^{-5}$ mol·dm⁻³). Zbadano m.in. wpływ stosunku molowego O₃/NO, czasu przebywania oraz stężenia początkowego NO na stopień konwersji NO oraz selektywności utleniania NO do NO₂, N₂O₅ oraz HNO₃. Ustalono, że stopień konwersji NO rośnie wraz ze wzrostem stosunku molowego O₃/NO do wartości 1, przy której uzyskuje wartość większą od 95%. Dalszy wzrost stosunku molowego O₃/NO nie wpływa na stopień konwersji NO. Natomiast selektywność NO do NO₂ maleje ze wzrostem stosunku molowego O₃/NO od prawie 100% przy O₃/NO = 0,5-1 do zaledwie kilku procent dla stosunku molowego dla O₃/NO >2. Selektywność NO do N₂O₅ oraz NO do HNO₃ rośnie ze wzrostem O₃/NO do wartości 1,5, po czym utrzymuje się na stałym poziomie, mimo dalszego zwiększania stosunku molowego O₃/NO [19].

Przeprowadzono także eksperymenty, w których gazy poreakcyjne absorbowano w 0,01 mol dm⁻³ roztworze NaOH. Rezultaty tych doświadczeń potwierdziły wyższą skuteczność absorpcji gazów poreakcyjnych poddanych ozonowaniu przy stosunku molowym O₃/NO > 2 niż przy stosunku O₃/NO zbliżonym do 1.

Ponadto przeprowadzono również serię eksperymentów na pilotowej instalacji do produkcji kwasu azotowego w Instytucie Nawozów Sztucznych w Puławach, gdzie ozonowaniu poddano rzeczywiste gazy reszkowe o składzie: NO – 400 ppm, NO₂ – 300 ppm oraz N₂O – 280 ppm. Wyniki badań przeprowadzonych w Instytucie Nawozów Sztucznych w Puławach pozwoliły potwierdzić skuteczność procesu ozonowania NO_x oraz brak wpływu N₂O obecnego w gazach na proces ozonowania [20].

Eksperymenty przeprowadzone w układach przepływowych oraz okresowym pozwoliły sformułować model kinetyczny procesu ozonowania NO_x. Opracowany model kinetyczny wraz z wyznaczonymi stałymi szybkości reakcji został pozytywnie zweryfikowany w oparciu o dane doświadczalne z procesu ozonowania NO i NO₂ oraz mieszaniny tych tlenków azotu w różnych stosunkach NO/NO₂ [21, 26].

Pewien problem nadal stanowi koszt wytworzenia dużych ilości ozonu w przypadku procesów wykorzystujących ozon w ilościach ponadstechiometrycznych, w celu zapewnienia konwersji monotlenku azotu do pentatlenku diazotu. Rozwiązaniem może tu być proces utleniania prowadzony dwuetapowo. Zhou i inni (2005) opatentowali technologię wykorzystującą najpierw katalityczne utlenianie monotlenku azotu do ditlenku azotu, a następnie ozonowanie NO₂ do N₂O₅ za pomocą ozonu [27]. Następnie zanieczyszczenia te są usuwane z gazów przez zastosowanie procesu absorpcji w wodnym roztworze sorpcyjnym. Roztwór ten oczyszczany jest dostępnymi metodami.

W ostatnich latach pojawiło się wiele zgłoszeń patentowych i patentów, w których jest mowa o wykorzystaniu ozonu do intensyfikacji procesu absorpcji. Miedzy innymi metoda jednoczesnego usuwania NO_x oraz SO_x z gazów odlotowych powstających w procesach spalania paliw kopalnych oraz w procesach chemicznych. NO_x oraz SO₂ są utleniane ozonem odpowiednio do N₂O₅ i wyższych tlenków siarki a następnie absorbowane [28]. Powstałe kwasy zostają zneutralizowane i odprowadzone do miejskiej oczyszczalni ścieków. Suchak i inni opisali również sposób jednoczesnego usuwania NO_x, SO₂, Hg oraz HCl z gazów odlotowych z procesów przemysłowych [29].

3. Podsumowanie

Intensyfikację procesu absorpcji można prowadzić zarówno w fazie ciekłej już w aparacie absorpcyjnym jak i w fazie gazowej przed doprowadzeniem gazów odlotowych

do kolumny absorpcyjnej. Praktycznie można się pokusić o wniosek, że znaczna część z proponowanych obecnie rozwiązań, dotyczących ograniczenia emisji tlenków azotu poprzez zastosowanie procesów absorpcyjnych, była już obiektem badań w latach 70. i 80. XX wieku. Jednakże, praktyczne możliwości zastosowania ozonu w przemyśle pojawiły się stosunkowo niedawno. Mimo, że pierwsze generatory ozonu powstały już w latach 50. XIX wieku, 30 lat temu możliwość wdrożenia na skalę przemysłową metody ozonowania tlenków azotu w celu intensyfikacji procesu absorpcji podczas ich usuwania z gazów odlotowych budziła bardzo duże wątpliwości. Było to związane głównie z dużym zużyciem energii elektrycznej, a w związku z tym wysokimi kosztami eksploatacyjnymi oraz trudnościami występującymi przy projektowaniu technicznych ozonatorów [1]. Obecnie, między innymi w wyniku konieczności poszukiwania nowych sposobów ograniczania emisji NO_x , a także w wyniku opracowania wydajniejszych i bardziej energooszczędnych przemysłowych generatorów ozonu, metody te powtórnie znalazły się w polu zainteresowań naukowców. Dodatkowym czynnikiem wpływającym na atrakcyjność takich rozwiązań jest możliwość pozyskiwania produktów bezodpadowych. Zastosowanie utleniaczy pozwala zwiększyć skuteczność eliminacji tlenków azotu z gazów odlotowych a także zmniejszyć objętości kolumn absorpcyjnych. Liczba publikacji dotyczących tych zagadnień stale rośnie. Mimo to nadal nie wiadomo na ile opłacalne może być ozonowanie tlenków azotu prowadzone przy ponadstechiometrycznych stosunkach O_3/NO . Według danych zamieszczonych przez Jodzisa (2005), koszt generacji jednego kilograma ozonu w nowoczesnych technologiach nie przekracza 2 \$ USA [30]. Nie jest to jednak kwota mała, stąd szuka się rozwiązań tańszych. Przykładowo można połączyć kilka sposobów utleniania tlenków azotu tak aby zmniejszyć ilość potrzebnego ozonu. Monotlenek azotu można katalitycznie bądź fotokatalitycznie utlenić do ditlenku azotu, który następnie utleniony zostaje ozonem do pentatlenku diazotu.

Przeprowadzone badania własne oraz przedstawiony przegląd najnowszej literatury potwierdzają, że metoda ta może znaleźć zastosowanie w zakładach wykorzystujących bądź produkujących kwas azotowy. Nie bez znaczenia jest tu fakt, że w gazach resztkowych z zakładów azotowych NO_2 stanowi około 50% strumienia NO_x , a nie 5% jak w przypadku gazów odlotowych z procesów spalania. W rezultacie oczyszczanie gazów z zakładów azotowych będzie wymagało zastosowania znacznie mniejszych ilości ozonu. Istotny jest również produkt otrzymywany w procesie oczyszczania gazów odlotowych, którym w przypadku tej metody oraz zastosowania jako sorbentu wody lub roztworu kwasu azotowego jest po prostu kwas azotowy (V), który można odprowadzić do instalacji produkcyjnej.

Podziękowania:

Autorzy pragną wyrazić podziękowanie Ministerstwu Nauki i Szkolnictwa Wyższego za finansowanie badań „Ograniczanie emisji tlenków azotu do atmosfery na drodze ozonowania” w ramach projektu zamawianego PBZ- MEiN-3/2/2006.

Literatura

1. Bistrón S.: Metody przeciwdziałania emisji tlenków azotu ze źródeł przemysłowych do powietrza atmosferycznego. Wyd. Zakład Narodowy im. Ossolinowskich, Wrocław 1978
2. Muzio L.J., Quartucy G.C.: Implementing NO_x control: research to application. Prog. Energy Combust. Sci., 1997, vol. 23, 233-266

3. Kuropka J.: Oczyszczanie gazów odlotowych z tlenków azotu. Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1988
4. Jethani K.R., Suchak N.J., Joshi J.B.: Modelling and simulation of a spray column for NO_x absorption. *Comp. Chem. Eng.*, 1992, vol. 16 (1), 11-25
5. Dyer-Smith P., Jenny P.: Application of ozone to avoid the production of nitrous gases (NO_x) during industrial nitrification and oxidation with nitric acid. *IAO 17th World Ozone Congress-Strasbourg*, 2005, VII.3.11
6. Skalska K., Miller J.S., Ledakowicz S.: Trends in NO_x abatement: a review. *Sci. Total Environ.*, 2010, vol. 408, 3976-3989
7. Chacuk A., Miller J.S., Wilk M., Ledakowicz S.: Intensification of nitrous acid oxidation. *Chem. Eng. Sci.*, 2007, vol. 62, 7446-53
8. Thomas D., Vanderschuren J.: Modeling of NO_x absorption into nitric acid solutions containing hydrogen peroxide, *Ind. Eng. Res.*, 1997, vol. 36, 3315-3322
9. Thomas D., Vanderschuren J.: The absorption-oxidation of NO_x with hydrogen peroxide for the treatment of tail gases, *Chem. Eng. Sci.*, 1996, vol. 51, 2649-2654
10. Skalska K., Miller J.S., Ledakowicz S.: Kinetics of nitric oxide oxidation, *Chem. Pap.*, 2010, vol.64(2), 269-272
11. Atkinson R.: Reactions of oxygen species in the atmosphere. In: Foote Ch.S., Valentine J.S., Greenberg A., Liebman J.F., editors. *Active oxygen in chemistry*. Glasgow: Blackie Academic and Professional, 1995, 249-279
12. Wei-yi S., Sang-Ian D., Shan-shan Z., Shi-jun S., Wen-ju J.: Simultaneous absorption of NO_x and SO₂ from flue gas with pyrolusite slurry combined with gas-phase oxidation of NO using ozone. *J. Hazard. Mater.*, 2011, vol. 192, 124-130
13. Chu H., Chien T.W., Li S.Y.: Simultaneous absorption of SO₂ and NO from flue gas with KMnO₄/NaOH solutions, *Sci. Total Environ.*, 2001, vol. 275, 127-135
14. Deshwal B.R., Jin D.S., Lee S.H., Moon S.H., Jung J.H., Lee H.K.: Removal of NO from flue gas by aqueous chlorine-dioxide scrubbing solution in a lab-scale bubbling reactor, *J. Hazard. Mater.*, 2008 vol. 150, 649-655
15. Jaroszyńska-Wolińska J.: Ozone application to a two-stage NO removal from waste gases. *Pol. J. Chem. Technol.*, 2002, vol. 4(2), 5-7
16. Jaroszyńska-Wolińska J.: Badanie reakcji tlenków azotu z ozonem generowanym w plazmie niskotemperaturowej. *Instytut Chemii i Techniki Jądrowej*, Warszawa 2009
17. Mok Y.S.: Absorption – reduction technique assisted by ozone injection and sodium sulfide for NO_x removal from exhaust gas. *Chem. Eng. J.*, 2006, vol. 118, 63-67
18. Mok Y.S., Lee H.: Removal of sulfur dioxide and nitrogen oxides using ozone injection and absorption-reduction technique, *Fuel Process. Technol.*, 2006, vol. 87, 591-597
19. Skalska K., Miller J.S., Ledakowicz S.: Effectiveness of nitric oxide ozonation, *Chem. Pap.*, 2011, vol. 65 (2), 193-197
20. Skalska K., Miller J.S., Wilk M., Ledakowicz S.: Nitrogen oxides ozonation as a method for NO_x emission abatement, *Ozone-Sci. Eng.* 2011 (w druku)
21. Skalska K.: Badanie procesu utleniania tlenków azotu za pomocą ozonu – Praca Doktorska, Łódź, 2010
22. Wang Z., Zhou J., Zhu J., Wen Z., Liu J., Cen K.: Simultaneous removal of NO_x, SO₂ and Hg in nitrogen flow in a narrow reactor by ozone injection: Experimental results. *Fuel Process. Technol.*, 2007, vol. 88, 817-823
23. Anonimus: Low-temperature NO_x absorption wins top prize. *Chem. Eng. (N.Y.)*, 2001, vol. 108(11), 92-93

24. Dora J., Gostomczyk M.A., Jakubiak M., Kordylewski W., Mista W., Tkaczuk M.: Parametric studies of the effectiveness of oxidation of NO by ozone. *Chem. Proc. Eng.*, 2009, vol.30, 621-634
25. Jakubiak M., Kordylewski W.: Effectiveness of NO_x removal from gas via preoxidation of NO with ozone and absorption in alkaline solutions. *Chem. Proc. Eng.*, 2010, vol. 31, 699-709
26. Skalska K., Miller J.S., Ledakowicz S.: Kinetic model of NO_x ozonation and its experimental verification, *Chem. Eng. Sci.*, 2011, vol. 66 (14), 3386–3391
27. Zhou B., Lee L-K., Suchak N.J., Catalyst and process for oxidation and removal of nitrogen oxides (NO_x) from combustion gases, U.S. Pat. nr 6 875 409, 2005
28. Skelley A.P., Koltick J.M.Jr., Rohrer W.M.Jr., Suchak N.J., Process for removing NO_x and SO_x from exhaust gases, 1993
29. Suchak N.J., Nadkarni S.K., Kelton R.E., Kotlik J.M., Improved process for the removal of contaminants from gas streams, EP 1 524 023, 2005
30. Jodzis S.: Metody otrzymywania ozonu – laboratoryjne i przemysłowe. w *Występowanie i właściwości ozonu*, pod red. Perkowski J, Zarzycki R., Łódź 2005, PAN Oddział w Łodzi, Komisja Ochrony Środowiska, 64-100