

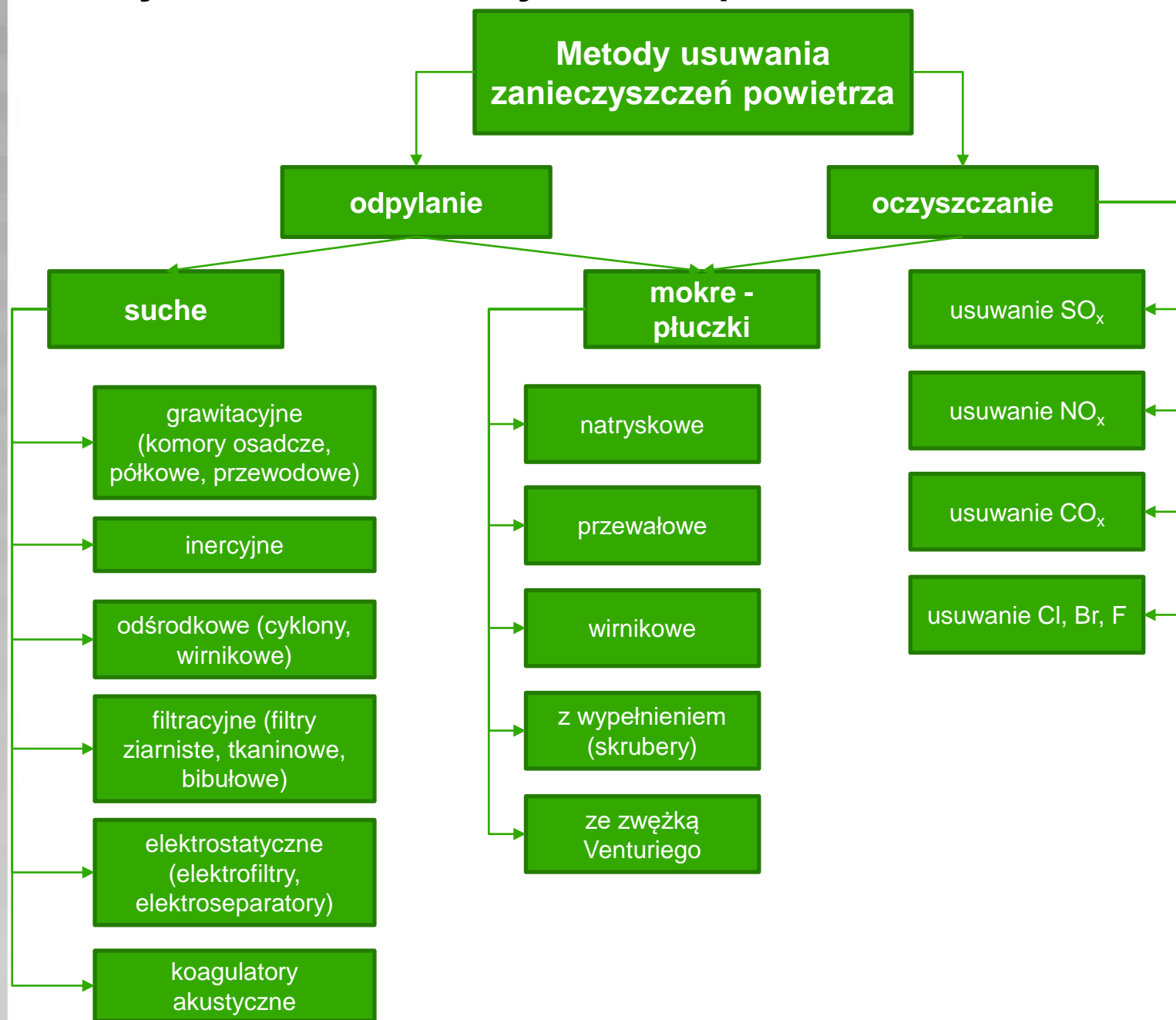
**Ochrona  
środowiska  
w technologii  
chemicznej  
(OŚTCh)**



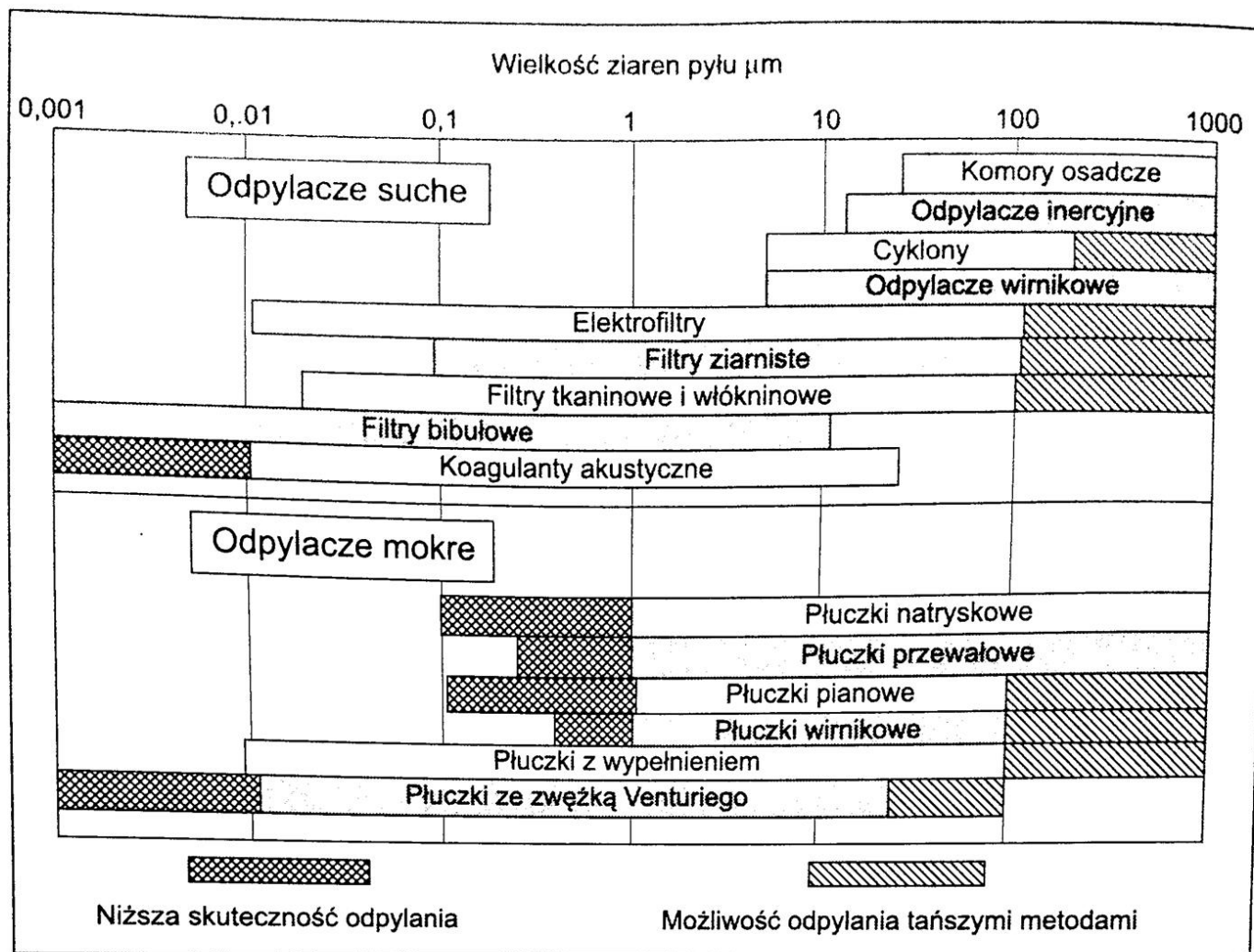
## **Metody ochrony powietrza, wody i gleby w przemyśle**



# Metody usuwania zanieczyszczeń z powietrza



# Metody usuwania zanieczyszczeń z powietrza – podział i skuteczność odpylaczy



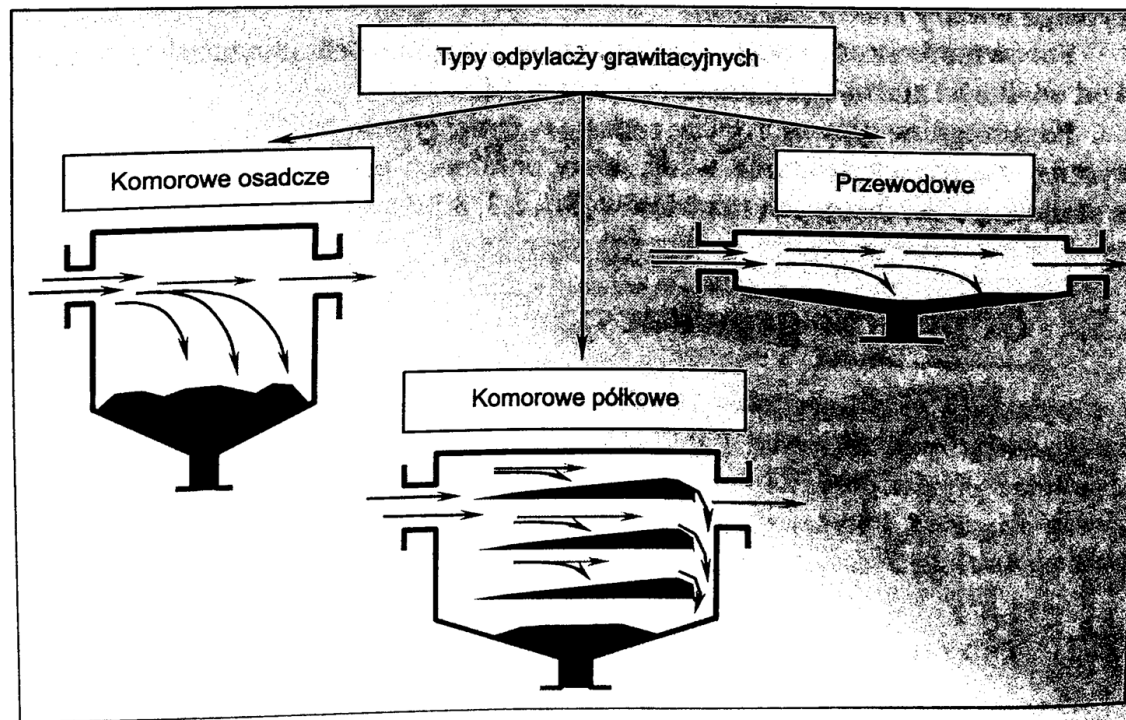
Rys. 3.4. Porównanie różnych typów odpylaczy pod kątem ich skuteczności w zależności od średniej wielkości ziaren pyłu



# Metody **suche** usuwania zanieczyszczeń z powietrza – **odpylacze grawitacyjne**

Charakterystyka:

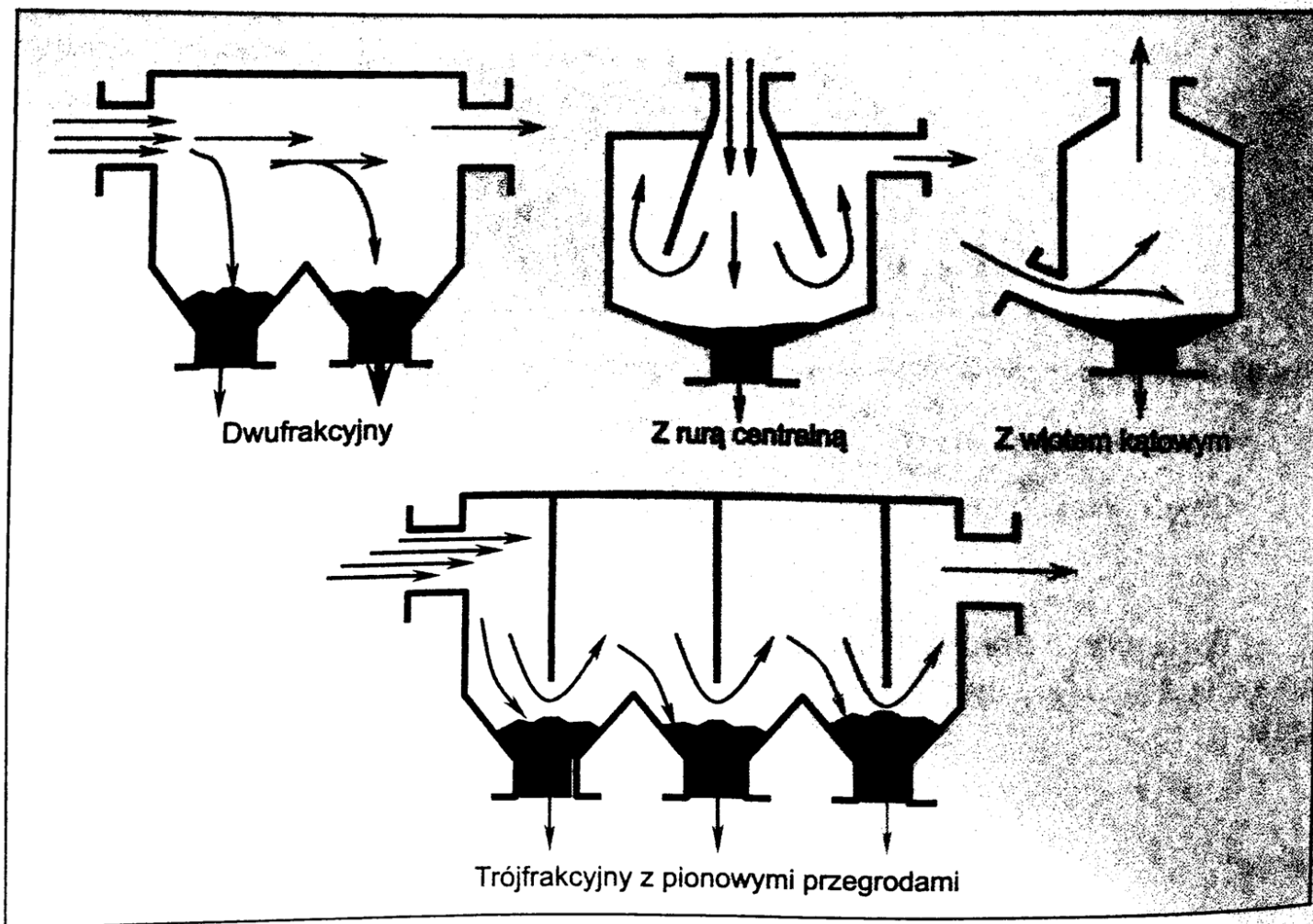
- do oddzielenia pyłu od gazu wykorzystuje się ich różnice ciężarów właściwych
- różni się trzy podstawowe typy grawitacyjnych odpylaczy: komorowe zwykłe, komorowe półkowe, przewodowe



Rys. 3.5. Typy odpylaczy grawitacyjnych

- odpylacze komorowe i półkowe są urządzeniami wolnostojącymi, do których króćca wlotowego przyłącza się rurociąg z gazem zapylnym i odprowadza króćcem odlotowym gaz oczyszczony
- odpylacze przewodowe montuje się bezpośrednio w rurociągach transportujących zapylny gaz

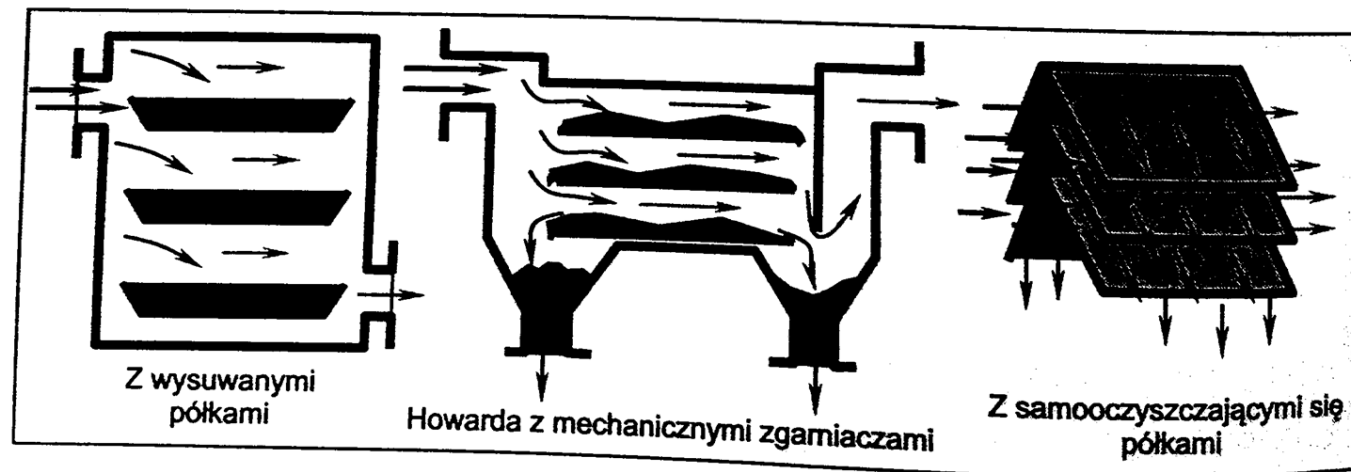
# Metody **suche** usuwania zanieczyszczeń z powietrza – **odpylacze grawitacyjne komorowe**



Rys. 3.7. Rodzaje odpylaczy grawitacyjnych



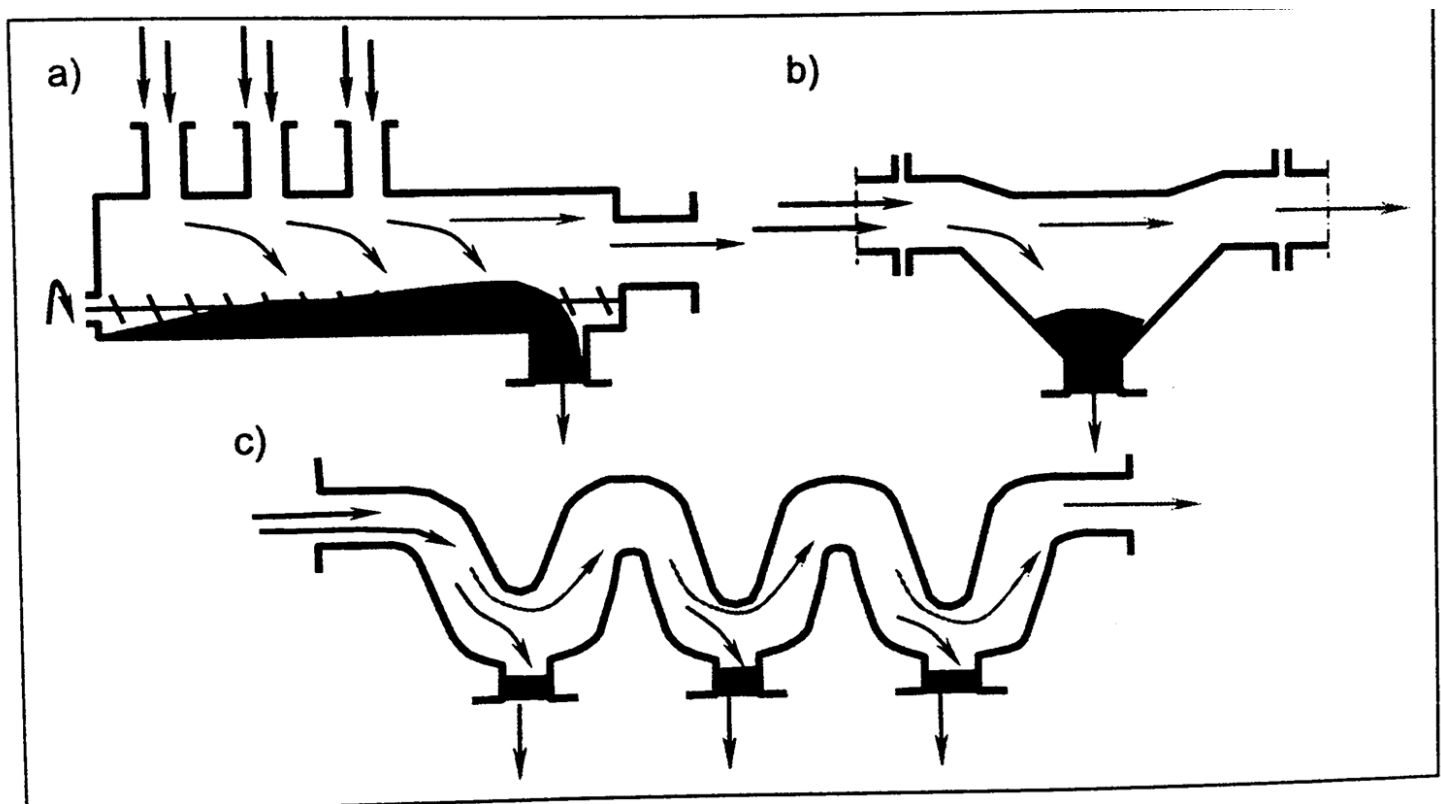
# Metody **suche** usuwania zanieczyszczeń z powietrza – **odpylacze grawitacyjne półkowe**



Rys. 3.11. Odpylacze grawitacyjne półkowe



# Metody **suche** usuwania zanieczyszczeń z powietrza – **odpylacze grawitacyjne przewodowe**



Rys. 3.12. Separatory grawitacyjne przewodowe: a) ze wspólnym zbiorczym kolektorem, b) do wbudowania w rurociąg, c) jednoprzewodowy zwykły





## Metody **suche** usuwania zanieczyszczeń z powietrza – **odpylacze grawitacyjne, zalety i wady**

### **Zalety:**

- prosta budowa i brak części ruchomych
- możliwość budowy instalacji o dużych gabarytach i wydajnościach
- niskie koszty aparatu i jego eksploatacji
- małe opory przepływu
- niewielkie zapotrzebowanie mocy do przetłaczania gazu
- możliwość odpylania gazów gorących, a więc spalin bez konieczności ich studzenia

### **Wady:**

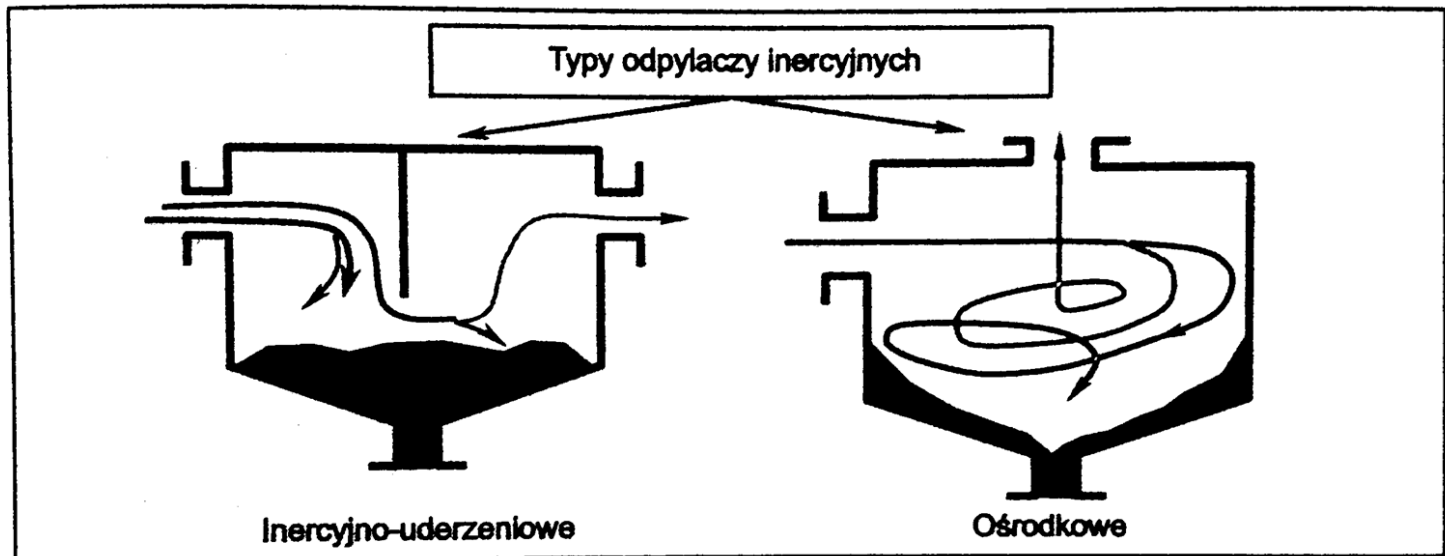
- mała skuteczność odpylania – służą do wstępnego oczyszczania gazu z pyłu



# Metody **suche** usuwania zanieczyszczeń z powietrza – **odpylacze inercyjne**

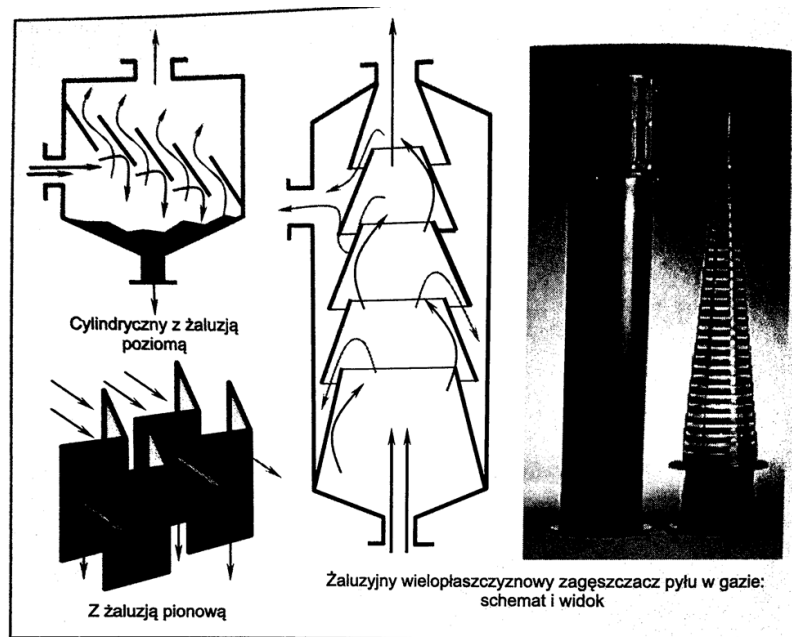
Charakterystyka:

- w swoim działaniu wykorzystują cylindryczną komorę do zawirowania zanieczyszczonego gazu; cięższe od powietrza składniki mieszaniny (pyły, wióry) są odrzucane na zewnątrz w wyniku działania siły odśrodkowej, dodatkowo ocierając się o wewnętrzne ściany cylindrycznej komory wytracają energię kinetyczną i pod wpływem grawitacji opadają do leja cyklonu
- rozróżnia się dwa podstawowe typy inercyjnych odpylaczy: inercyjno-uderzeniowe i inercyjno-odśrodkowe

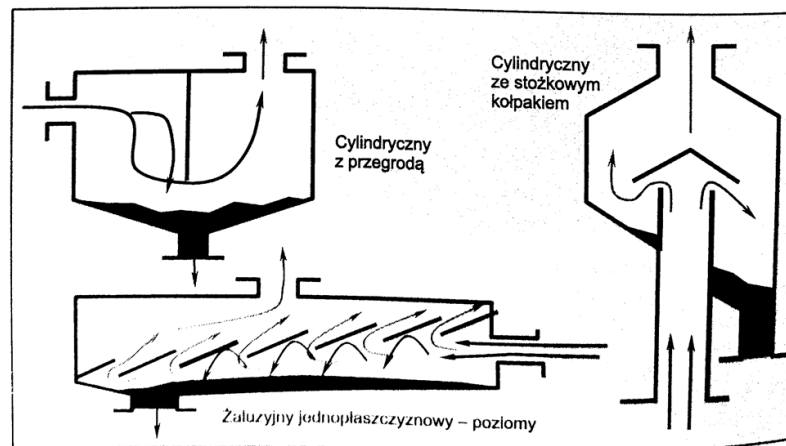


Rys. 3.14. Typy odpylaczy inercyjnych

# Metody **suche** usuwania zanieczyszczeń z powietrza – **odpylacze inercyjne, odpylacze inercyjno-uderzeniowe**



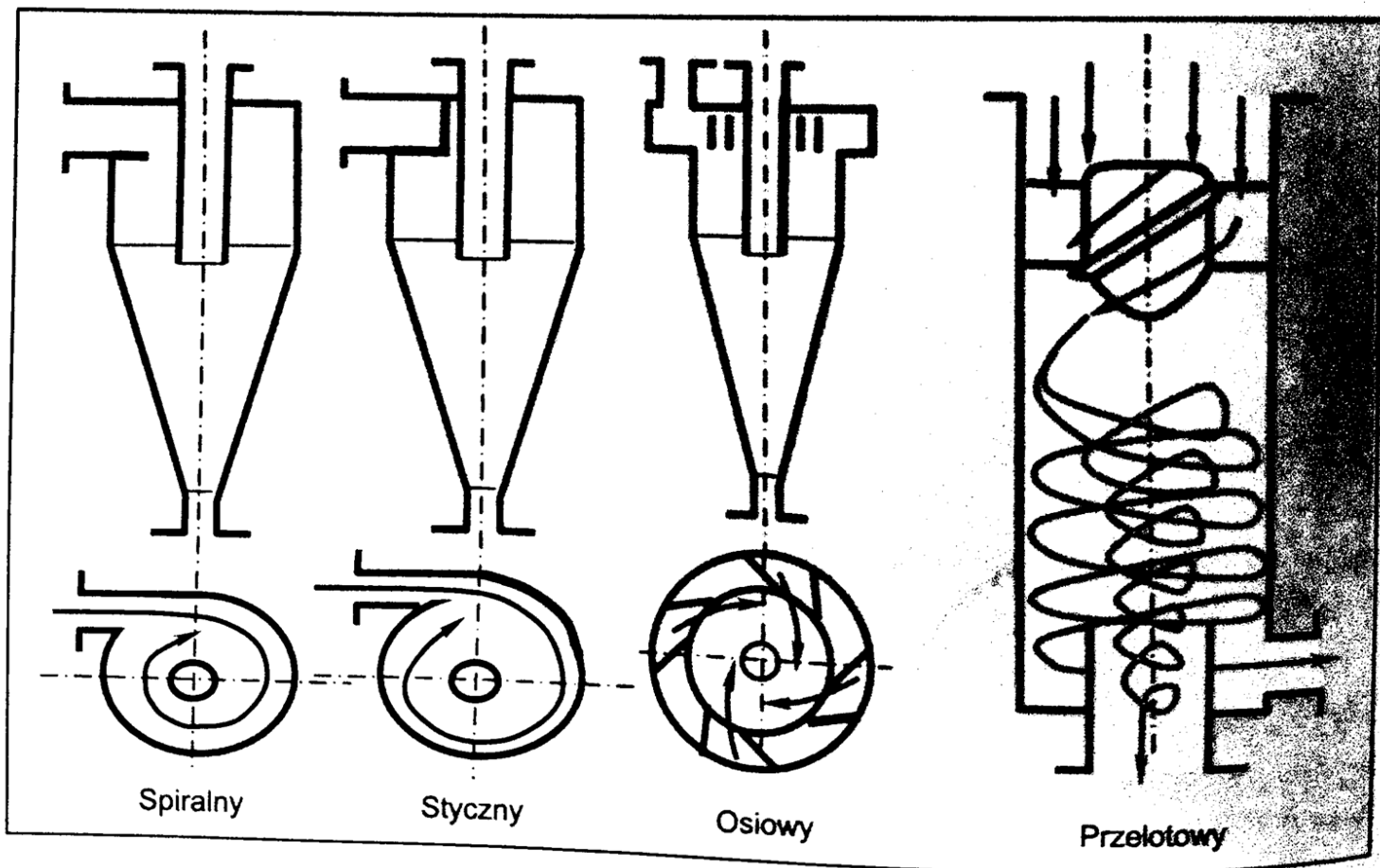
Rys. 3.15. Rodzaje odpylaczy inercyjno-uderzeniowych do oddzielania pyłu odpadowego (popiół) lub zagęszczania pyłu, będącego produktem (mleko w proszku, pigment, lekarstwo)



Rys. 3.16. Rozwiązania konstrukcyjne odpylaczy inercyjno-uderzeniowych



Metody **suche** usuwania zanieczyszczeń z powietrza –  
**odpylacze inercyjne, odpylacze inercyjno-odśrodkowe**  
**(cyklony)**



Rys. 3.19. Typy cyklonów



## Metody **suche** usuwania zanieczyszczeń z powietrza – **odpylacze inercyjne, zalety i wady**

### **Zalety:**

- prosta budowa i brak części ruchomych
- możliwość odpylania gazów gorących
- niewielkie gabaryty (mniejsze niż grawitacyjnych)
- niskie koszty

### **Wady:**

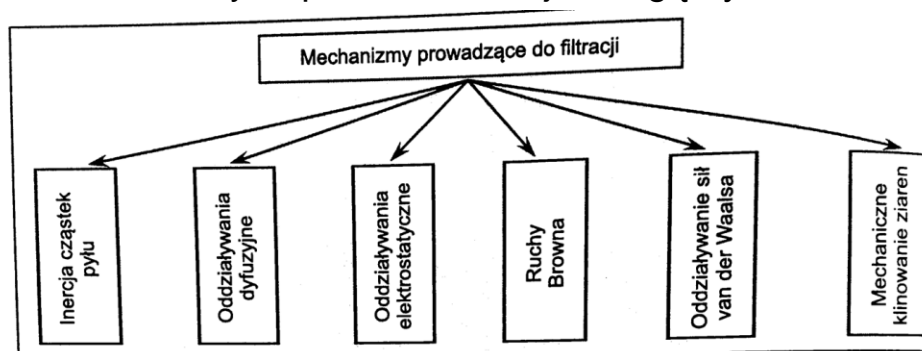
- szybkie zużycie (ścieranie ścianek) ze względu na większe niż w przypadku odpylaczy grawitacyjnych prędkości przepływu i tarcie opylu o ścianki
- dużo większe zużycie mocy niż w odpylaczach grawitacyjnych
- mała skuteczność dla pyłu o średnicach  $d_{\min} < 10-20 \mu\text{m}$



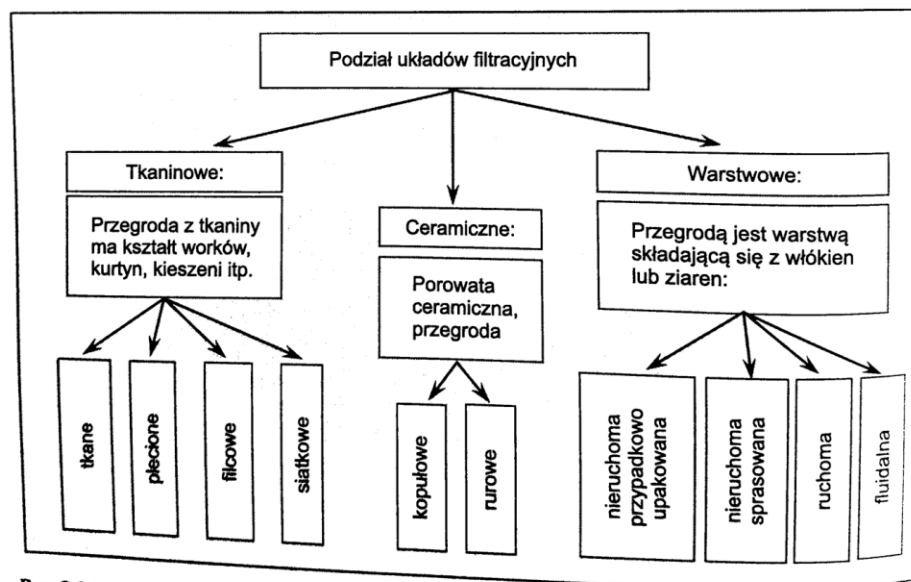
# Metody **suche** usuwania zanieczyszczeń z powietrza – **odpylacze filtracyjne**

Charakterystyka:

- polega na przepływie mieszaniny aerozolowej gazu i ciała stałego przez porowatą przegrodę lub zespół porowatych przegród i osadzeniu się drobin pyłu na nich
- biorą udział różne mechanizmy w procesie filtracji i mogą być stosowane różne układy filtracyjne



Rys. 3.23. Mechanizmy odpowiedzialne i biorące udział w filtracji



Rys. 3.24. Podział układów filtracyjnych



## Metody **suche** usuwania zanieczyszczeń z powietrza – **odpylacze filtracyjne, zalety i wady**

### **Zalety:**

- są skuteczne: 99,9% filtrów tkaninowych dla cząstek  $d \geq 0,1\mu\text{m}$ ; 99,99% filtrów ceramicznych dla cząstek o wymiarach  $d < 0,3\mu\text{m}$
- mogą być stosowane do oczyszczania gorących gazów i spalin (filtry z wypełnieniem ceramicznym)

### **Wady:**

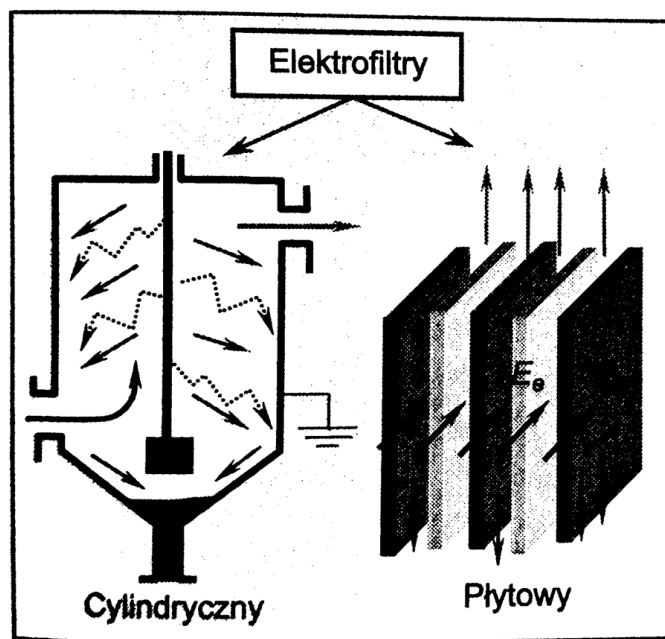
- filtry tkaninowe należą do droższych filtrów, gdyż wymagają dużych powierzchni tkanin
- mają duże gabaryty
- małe wydajności ze względu na małe prędkości przepływu



# Metody suche usuwania zanieczyszczeń z powietrza – elektrofiltry

Charakterystyka:

- mechanizm elektrofiltracji jest związany z działaniem pola elektrostatycznego (prawo Coulomba) elektrod, które powoduje osadzanie się cząstek stałych na płaskiej elektrodzie wychwytywającej
- znane są dwa typy elektrofiltrów: cylindryczny i płytowy



Rys. 3.39. Typy elektrofiltrów



## Metody **suche** usuwania zanieczyszczeń z powietrza – **elektrofiltry, zalety i wady**

### Zalety:

- możliwość odpylania w sposób ciągły bardzo znacznych ilości spalin
- możliwość uzyskania bardzo dużej sprawności dochodzącej do 99,9%
- minimalna liczba części ruchomych
- małe opory przepływu gazów
- możliwość odpylania gorących gazów

### Wady:

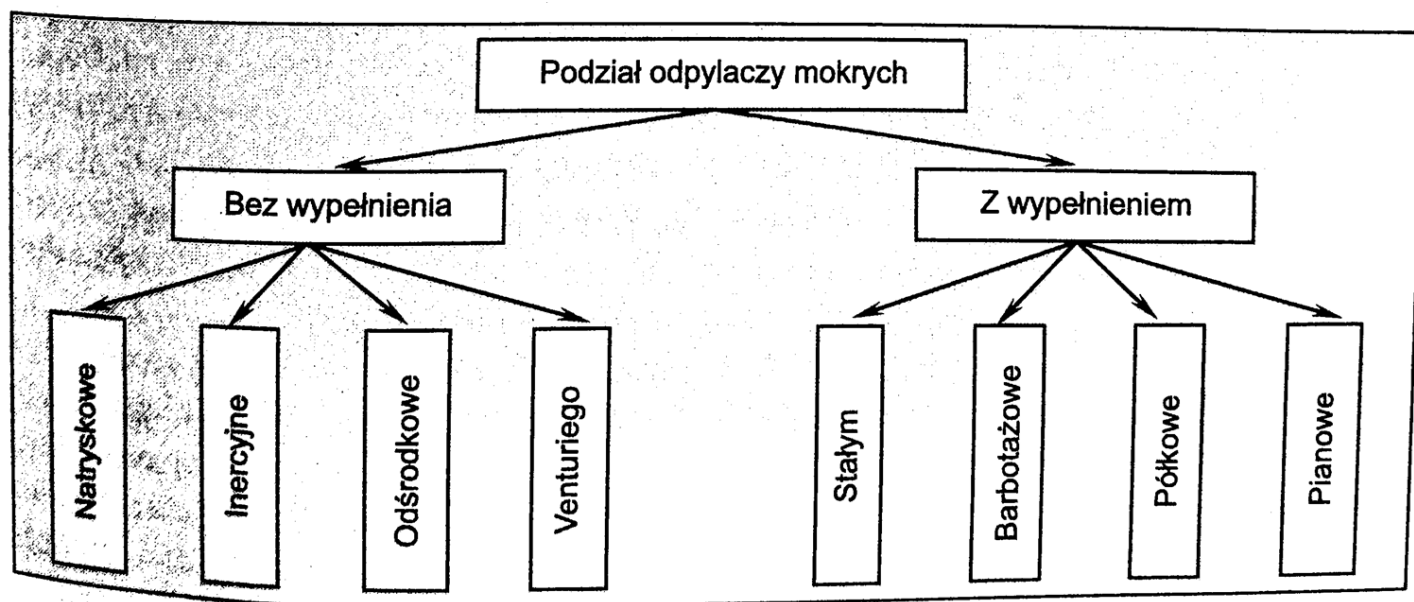
- duży koszt wytwarzania, zwłaszcza zespołów zasilających
- duże gabaryty
- wrażliwość na zmiany parametrów gazów odlotowych
- możliwość zapalenia się gazów palnych
- znaczna czułość na zmiany temperatury i wilgotności spalin
- znaczna czułość na zmiany charakterystyki pyłu, zwłaszcza jego rezystywności (oporu właściwego)



# Metody mokre usuwania zanieczyszczeń z powietrza – odpylanie i oczyszczanie mokre

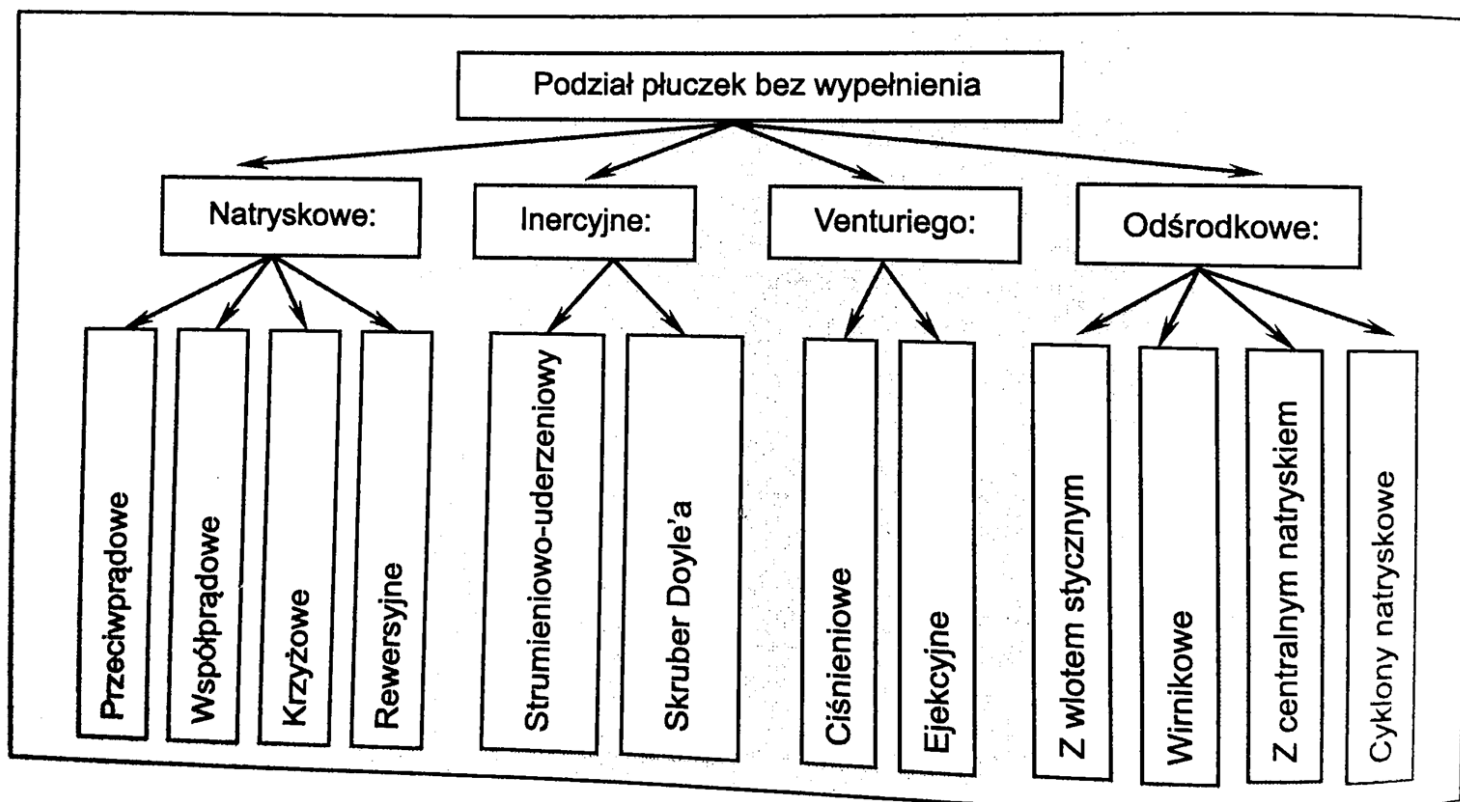
Charakterystyka:

- w odpylaniu mokrym ziarna pyłu są wychwytywane na kroplach rozpylanej cieczy
- odpylaniu mokremu towarzyszy jednocześnie proces oczyszczania powietrza z zanieczyszczeń gazowych, które rozpuszczają się w cieczy zraszającej
- odpylanie mokre jest skuteczniejsze niż odpylanie suche - mokry proces wychwytywania pyłu z powietrza jest poprzedzony jego koagulacją w skupiska i aglomeraty o większych wymiarach i ciężarze niż pojedyncze ziarna pyłu
- odpylacze do odpylania mokrego zwane są również płuczkami lub skruberami
- dzielą się na dwie grupy: bez wypełnienia i z wypełnieniem



Rys. 4.3. Podział odpylaczy mokrych

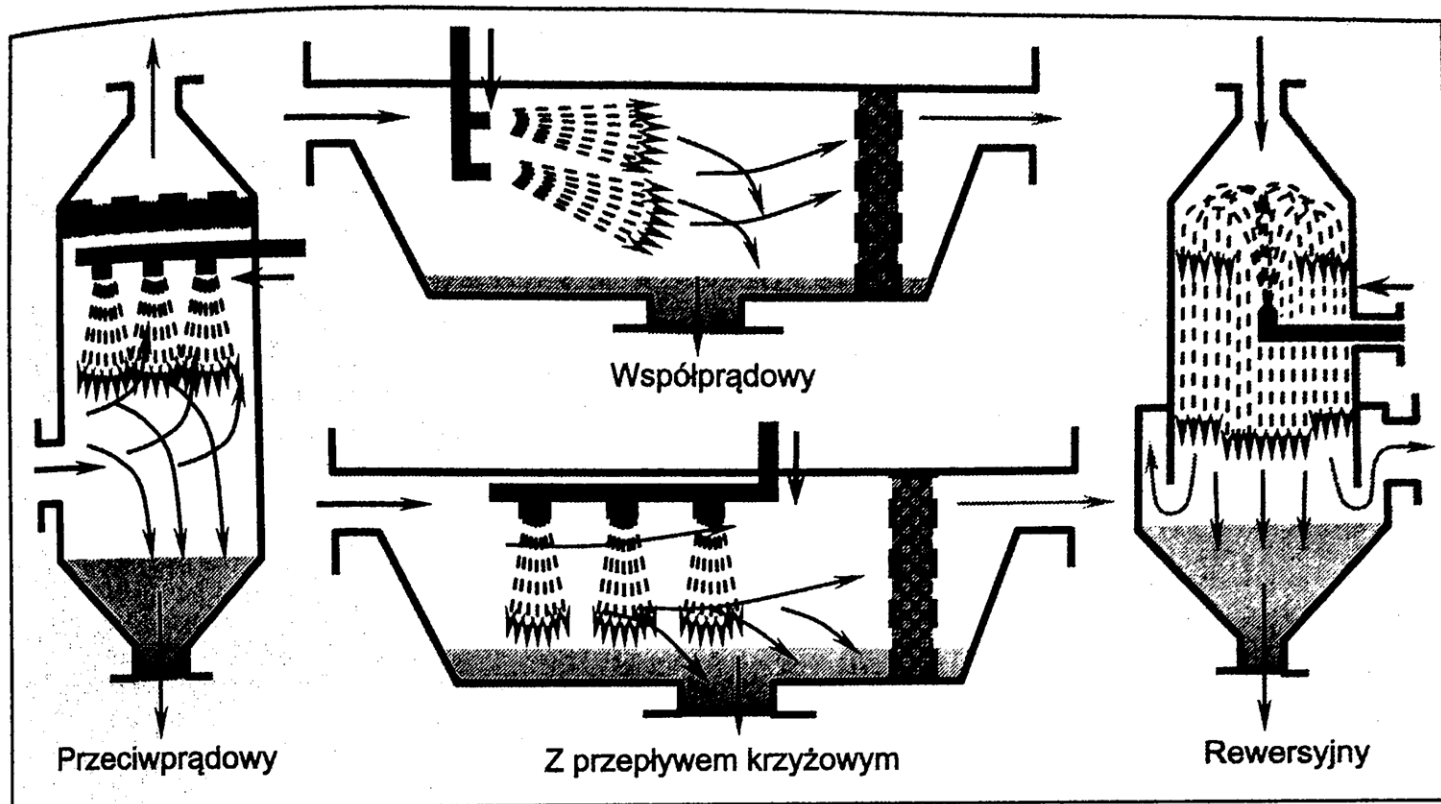
# Metody mokre usuwania zanieczyszczeń z powietrza – płuczki bez wypełnienia (skrubery)



Rys. 4.4. Podział odpylaczy mokrych bez wypełnienia



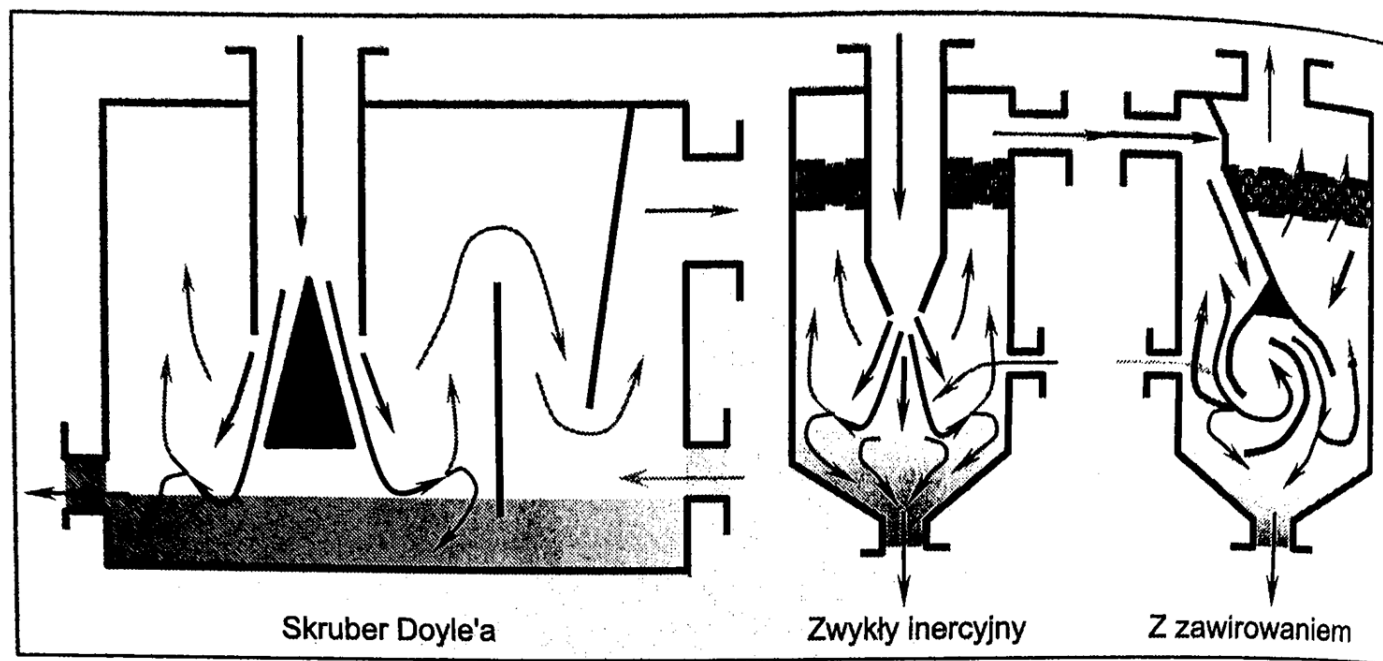
Metody **mokre** usuwania zanieczyszczeń z powietrza –  
**płuczki bez wypełnienia, odpylacze natryskowe**



Rys. 4.5. Schematy odpylaczy natryskowych



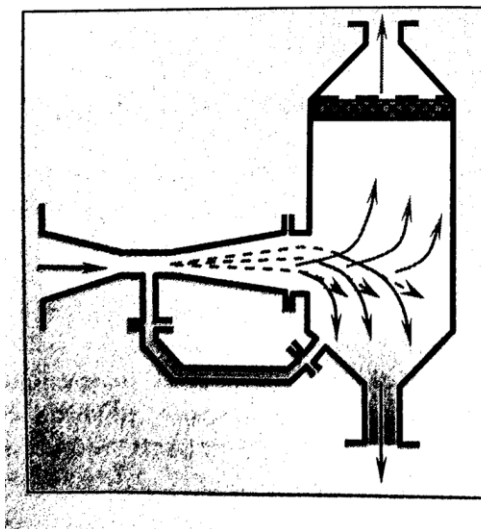
# Metody **mokre** usuwania zanieczyszczeń z powietrza – **płuczki bez wypełnienia, odpylacze inercyjne**



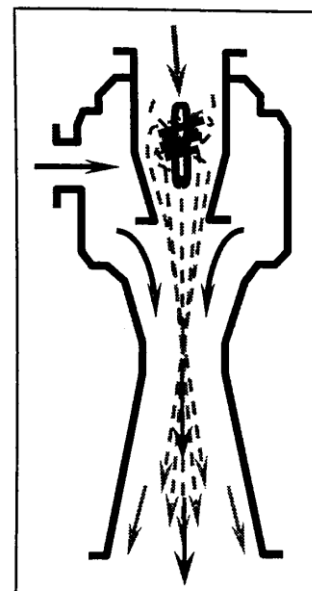
Rys. 4.7. Typy mokrych odpylaczy inercyjnych



# Metody mokre usuwania zanieczyszczeń z powietrza – płuczki bez wypełnienia, odpylacze Venturiego



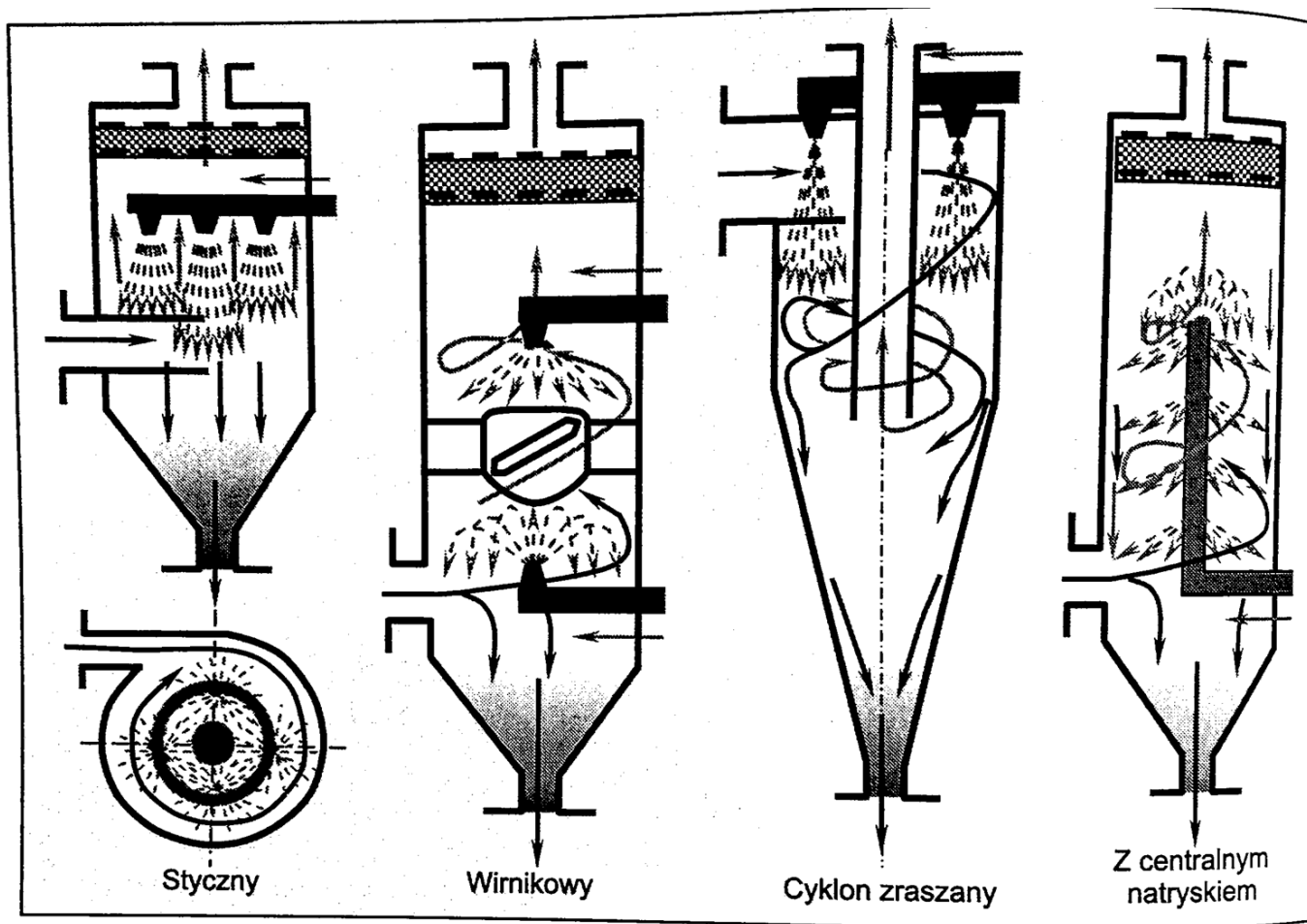
Rys. 4.8. Skruber Venturiego ciśnieniowo-rozpraszający



Rys. 4.9. Skruber eżektorowy



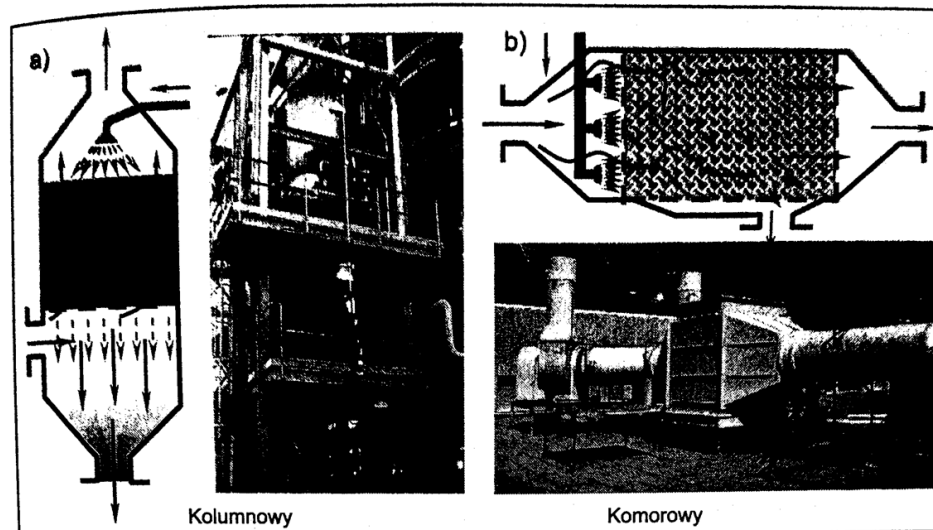
Metody **mokre** usuwania zanieczyszczeń z powietrza –  
**płuczki bez wypełnienia, odpylacze odśrodkowe**



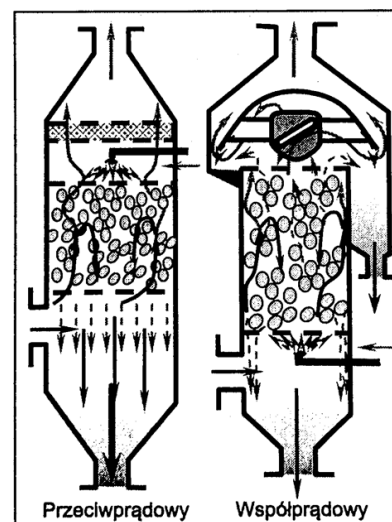
Rys. 4.11. Typy skrubarów odśrodkowych



# Metody mokre usuwania zanieczyszczeń z powietrza – płuczki z wypełnieniem, z wypełnieniem stałym



Rys. 4.14. Schematy i widok skrubierów z nieruchomym (stacjonarnym) złożem: a) kolumnowy pionowy, b) komorowy poziomy

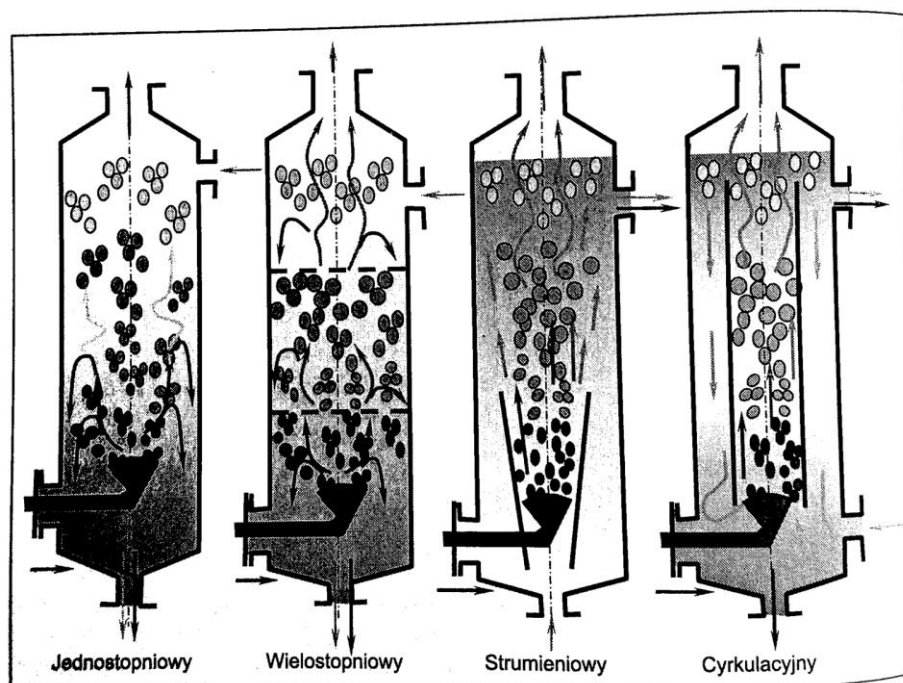


Rys. 4.15. Schematy skrubierów z wypełnieniem ruchomym

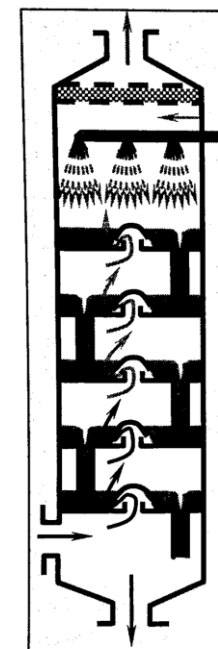




# Metody mokre usuwania zanieczyszczeń z powietrza – płuczki z wypełnieniem, z wypełnieniem ciekłym



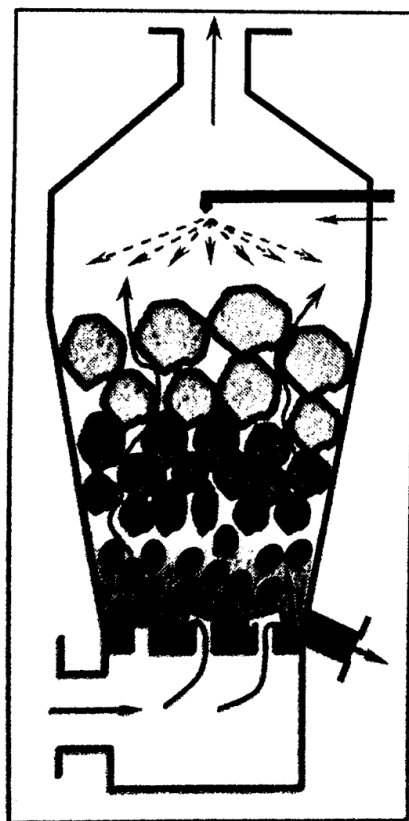
Rys. 4.16. Schematy i zasady działania podstawowych typów skrubierów barbotażowych



Rys. 4.17. Skrubler półkowy



# Metody **mokre** usuwania zanieczyszczeń z powietrza – **płuczki z wypełnieniem, skrubery pianowe**



**Rys. 4.20.** Schemat i zasada działania skrubera pianowego<sup>30</sup>



## Metody **mokre** usuwania zanieczyszczeń z powietrza – **zalety i wady**

### **Zalety:**

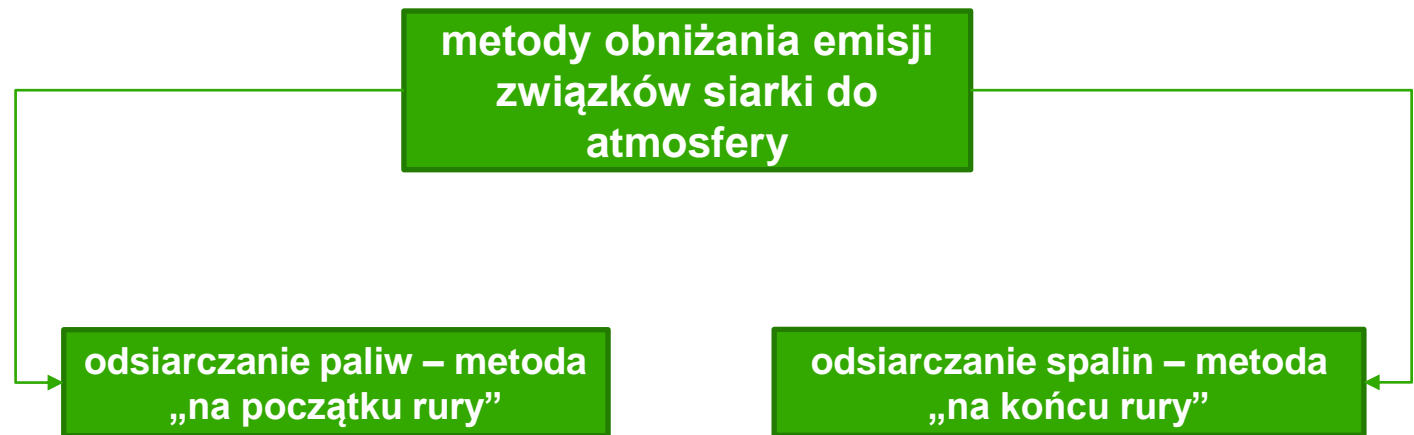
- możliwość odpylania gazów z ich jednoczesnym chłodzeniem (gazu spalinowe)
- możliwość oddzielania nawet koloidalnych pyłów oraz pyłów o właściwościach wybuchowych
- oprócz odpylania możliwość jednoczesnej absorpcji niektórych zanieczyszczeń gazowych – dzięki tej zalety zastosowania przemysłowe tych urządzeń przesunięte są w kierunku oczyszczania gazów gdzie występują jako kolumny lub płuczki absorpcyjne

### **Wady:**

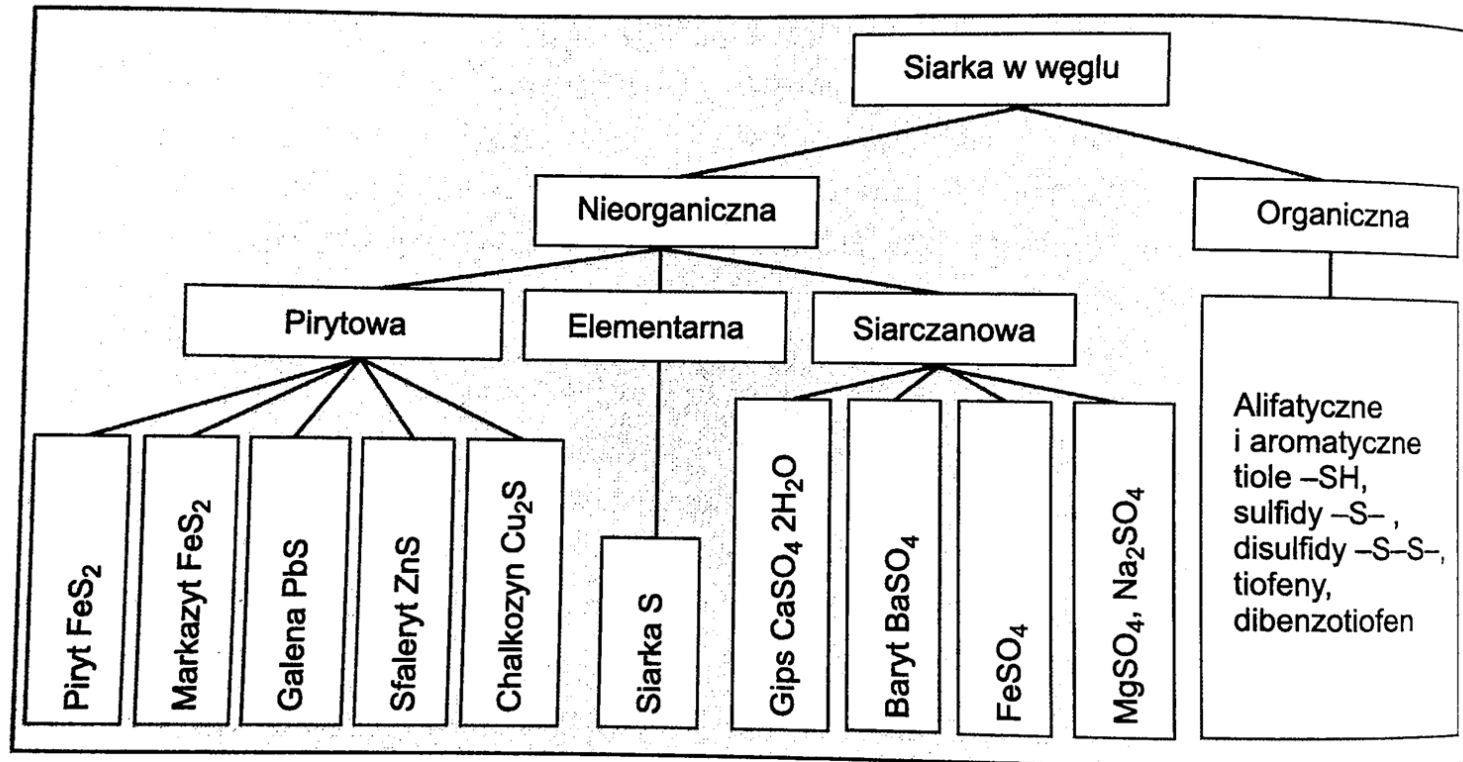
- przechodzenie zanieczyszczeń z gazu do płynu i związane z tym trudności z gospodarką ściekową
- duże koszty eksploatacyjne
- duże zużycie wody (oprócz skruberów pianowych)



## Metody odsiarczania

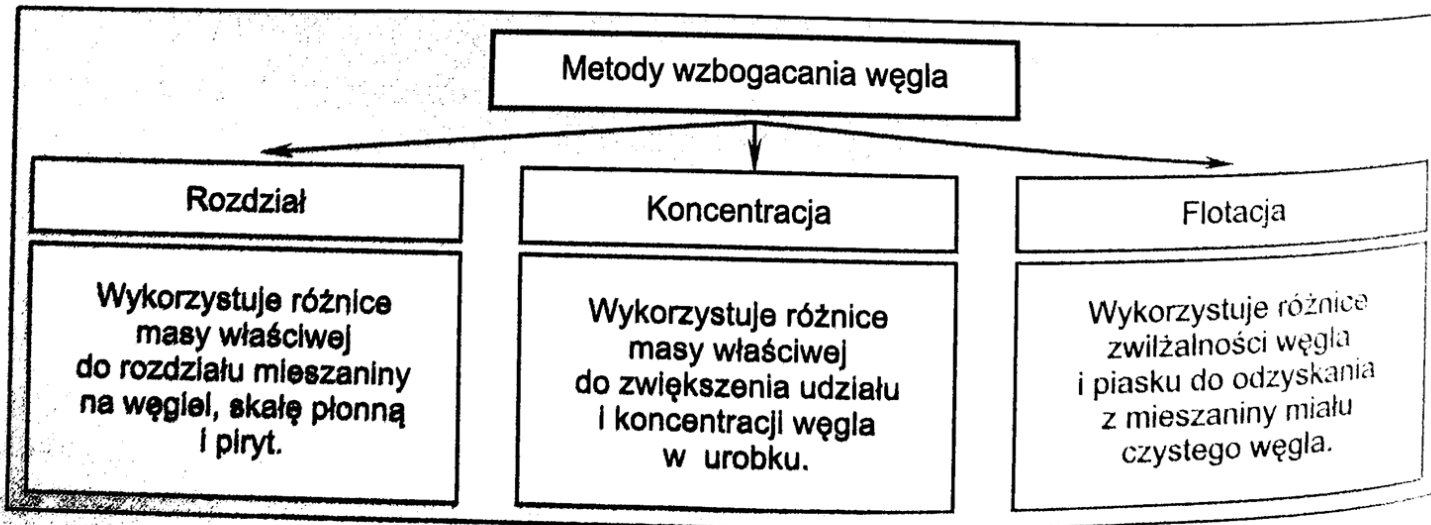


## Odsiarczanie paliw stałych



Rys. 5.1. Związki siarki występujące w węglu [5.25]

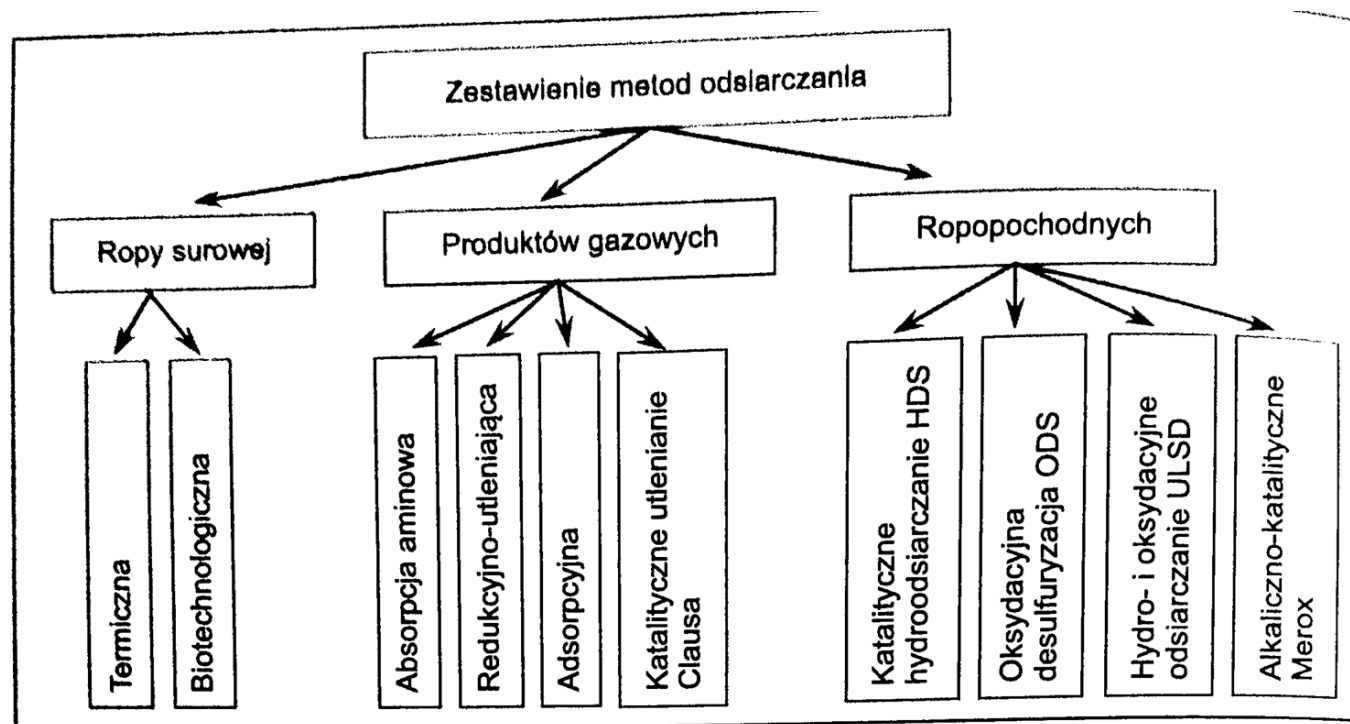
# Metody odsiarczania paliw stałych



Rys. 5.2. Podział i charakterystyka metod wzbogacania węgla

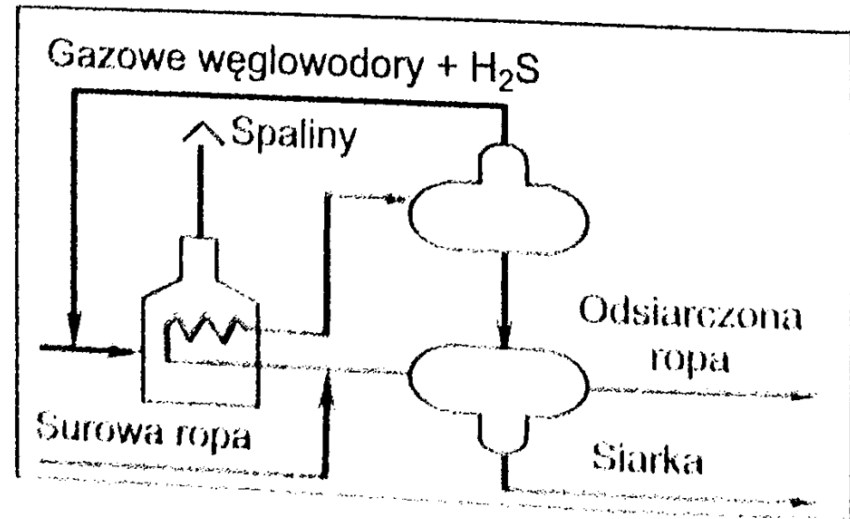


# Metody odsiarczania gazu, ropy naftowej i ropopochodnych



**Rys. 6.1.** Zestawienie metod odsiarczania surowej ropy naftowej, gazu ziemnego i innych produktów gazowych oraz produktów ropopochodnych

# Metody odsiarczania surowej ropy – metoda termiczna



Rys. 6.2. Schemat instalacji do termicznego odsiarczania ropy surowej





# Metody odsiarczania gazów, **odsiarczanie aminowe gazów zawierających siarkowodor**

- stosowane do usuwania  $H_2S$  z gazów odlotowych i odpadowych z instalacji technologicznych odsiarczania: gazów płynnych, gazów po regeneracji etanoloamin po odsiarczaniu aminowym, gazów z krakingu katalitycznego, gazów z hydroodsiarczania olejów napędowych, smarnych i gudronu, z wytwórni olefin, hydrokrakingu oleju próżniowego
- jako absorbenty stosowane są:

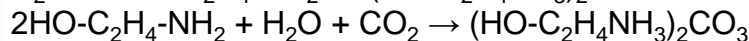
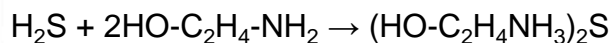
MEA – monoetanoloamina  $HO-C_2H_4-NH_2$

DEA – dietanoloamina  $(HO-C_2H_4)_2-NH$

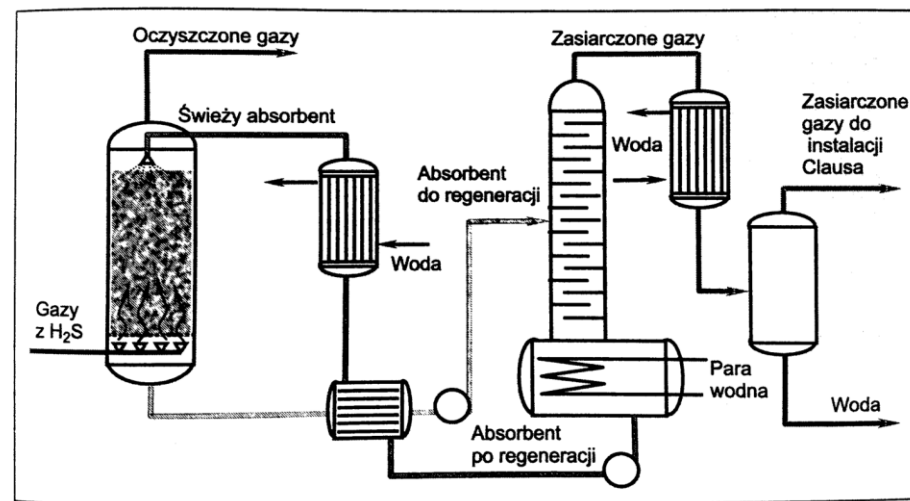
TEA – trietanoloamina  $(HO-C_2H_4)_3-NH$

MDEA – metyldietanoloamina  $(HO-C_2H_4)_2-NCH_3$

DGA – diglikoloamina  $O(C_2H_4NH_2)_2$



- niezbyt wysoka skuteczność usuwania  $H_2S$
- minimalna ilość lub brak emisji substancji chemicznych



Rys. 6.4. Schemat technologiczny instalacji do aminowej desulfuryzacji

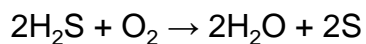
## Metody odsiarczania gazów, **redukcyjno-utleniająca konwersja H<sub>2</sub>S**

- obejmuje konwersję H<sub>2</sub>S na siarkę elementarną lub siarczany przeprowadzaną na mokro w obecności katalizatorów zdyspergowanych lub rozpuszczonych w roztworze
- w przeciwieństwie do metody aminowej charakteryzuje się znacznie większą skutecznością usuwania siarkowodoru
- towarzyszy jej duża ilość wysoko zanieczyszczonych i trujących dla biologicznych oczyszczalni ścieków płynnych odpadów, które wymagają indywidualnego oczyszczania



## Metody odsiarczania gazów, **adsorpcyjna metoda desulfuryzacji gazów zsiarczonych**

- węgiel aktywny wychwytuje z zsiarczonych gazów  $\text{H}_2\text{S}$ , który następnie w obecności powietrza utlenia się do S

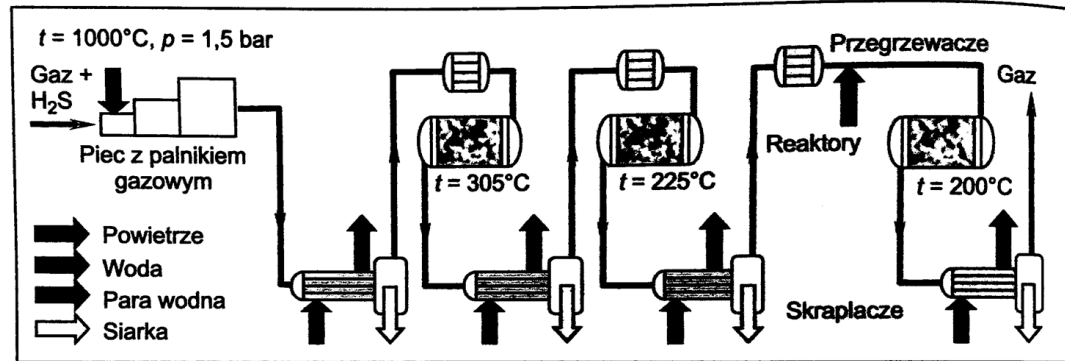
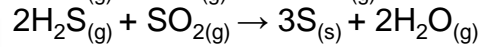
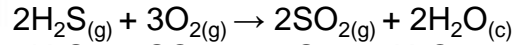


- otrzymana siarka handlowa może być użyta np.: do produkcji kwasu siarkowego, w przemyśle gumowym do sieciowania kauczuku w procesach wulkanizacji, do produkcji tworzyw sztucznych



# Metody odsiarczania gazów, proces Clausa

- oparty jest na katalitycznej egzotermicznej reakcji utleniania siarkowodoru do siarki elementarnej
- stosowany w rafineriach do usuwania siarki występującej w formie siarkowodoru

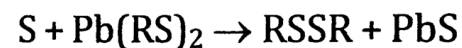
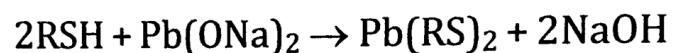
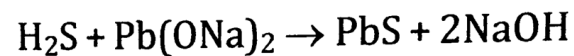


Rys. 6.5. Schemat instalacji Clausa do odsiarczania

# Metody odsiarczania produktów z ropy naftowej

## 1. Wstępna rafinacja ropopochodnych

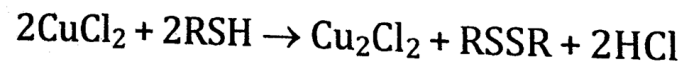
### Metoda ołowiowo-sodowa



### Metoda podchlorynowa



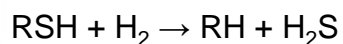
### Metoda chlorkowo-miedziowa



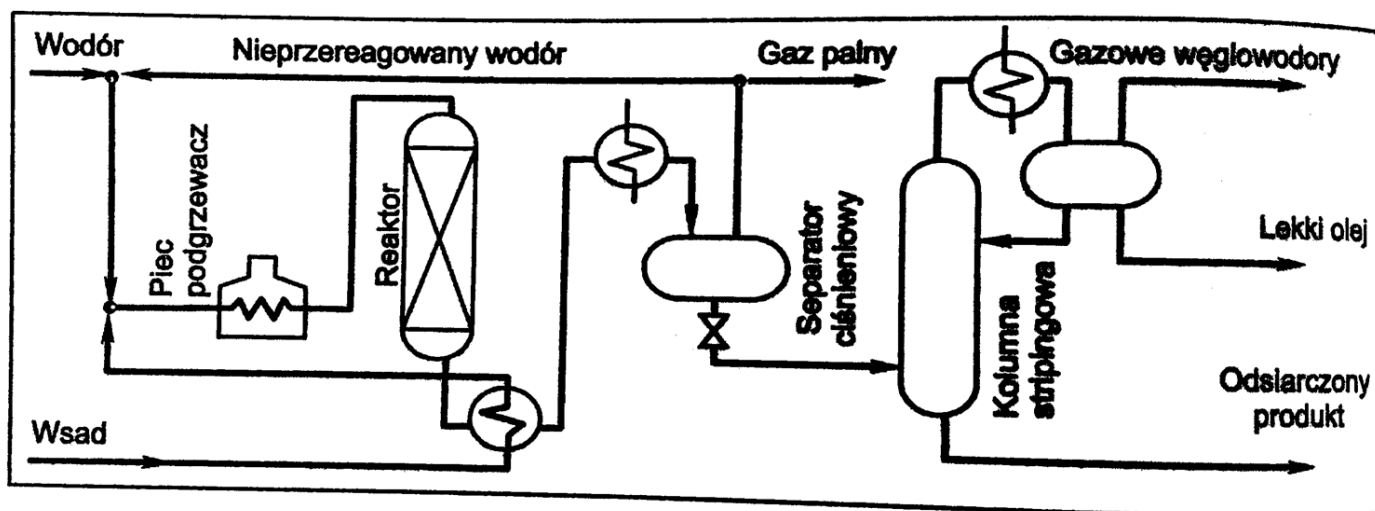
## Metody odsiarczania produktów z ropy naftowej

2. Hydroodsiarczanie (HDS) – katalityczne usuwanie siarki z produktów naftowych

- produkty naftowe są poddane działaniu wodoru w obecności katalizatorów w postaci kobaltu i molibdenu osadzonych na tlenku glinu;
- w wyniku reakcji redukcji związku siarki przechodzą w wolną siarkę lub siarkowodor, który można następnie usunąć w instalacji Clausa



- proces jest prowadzony w temp. ok. 300°C i pod ciśnieniem 30 MPa

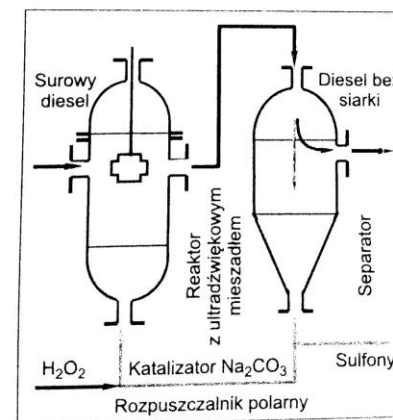
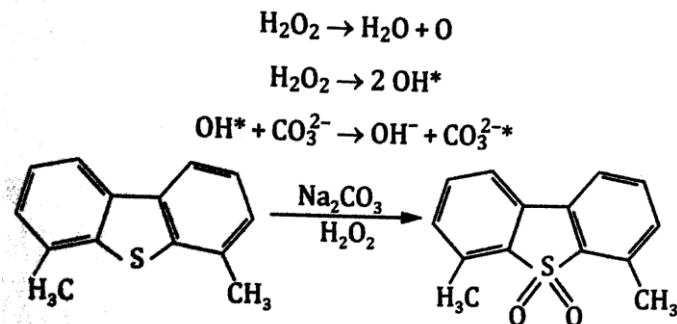


Rys. 6.8. Schemat instalacji do hydroodsiarczania

# Metody odsiarczania produktów z ropy naftowej

3. Desulfuryzacja oksydacyjna (ODS) – dotyczy głównie paliw silnikowych i polega na utlenieniu występujących w nich związków siarki do sulfotlenków

- można stosować zarówno w odsiarczaniu lekkich i średnich frakcji naftowych, jak również może stanowić końcowy etap oczyszczania komponentów paliw i produktów naftowych z instalacji hydroodsiarczania
- utleniaczem mogą być nadtlenki organiczne lub nadtlenek wodoru
- powstające związki sulfonowe są polarne i dzięki temu łatwo je ekstrakcyjnie oddzielić od oczyszczanego paliwa
- przykład – usuwanie z oleju napędowego 4,6-dimetylodibenzotiofenu (4,6-DMDBT)

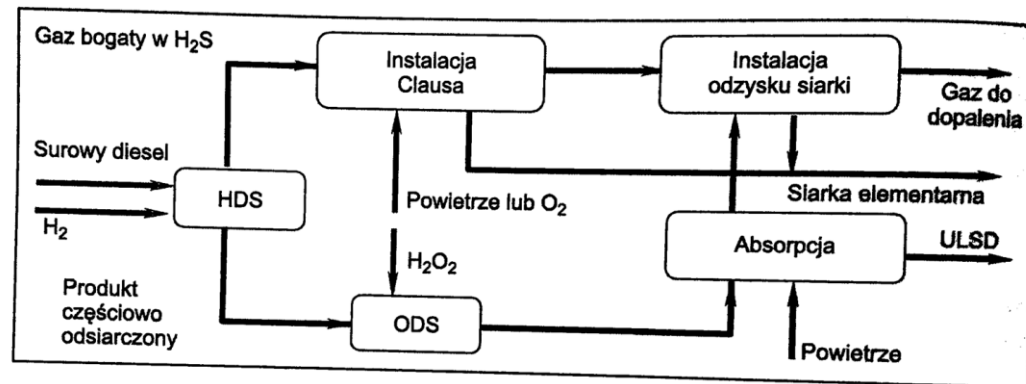


Rys. 6.9. Schemat technologiczny odsiarczania oleju napędowego metodą ODS [6.1]

- przewaga nad hydroodsiarczaniem:
  - pozwala usuwać związki siarki, których nie można pozbyć się technologią HDS
  - nie wymaga wysokich ciśnień ani temperatur – może przebiegać w łagodniejszych warunkach
  - wyższa selektywność
  - jest tańsza – nie korzysta z drogiego wodoru

# Metody odsiarczania produktów z ropy naftowej

4. Technologia ULSD – technologia otrzymywania oleju napędowego bez siarki; składa się z jego hydroodsiarczania i odsiarczania oksydacyjnego



Rys. 6.10. Schemat linii technologicznej do otrzymywania oleju napędowego (diesla) o zawartości siarki <10 ppm

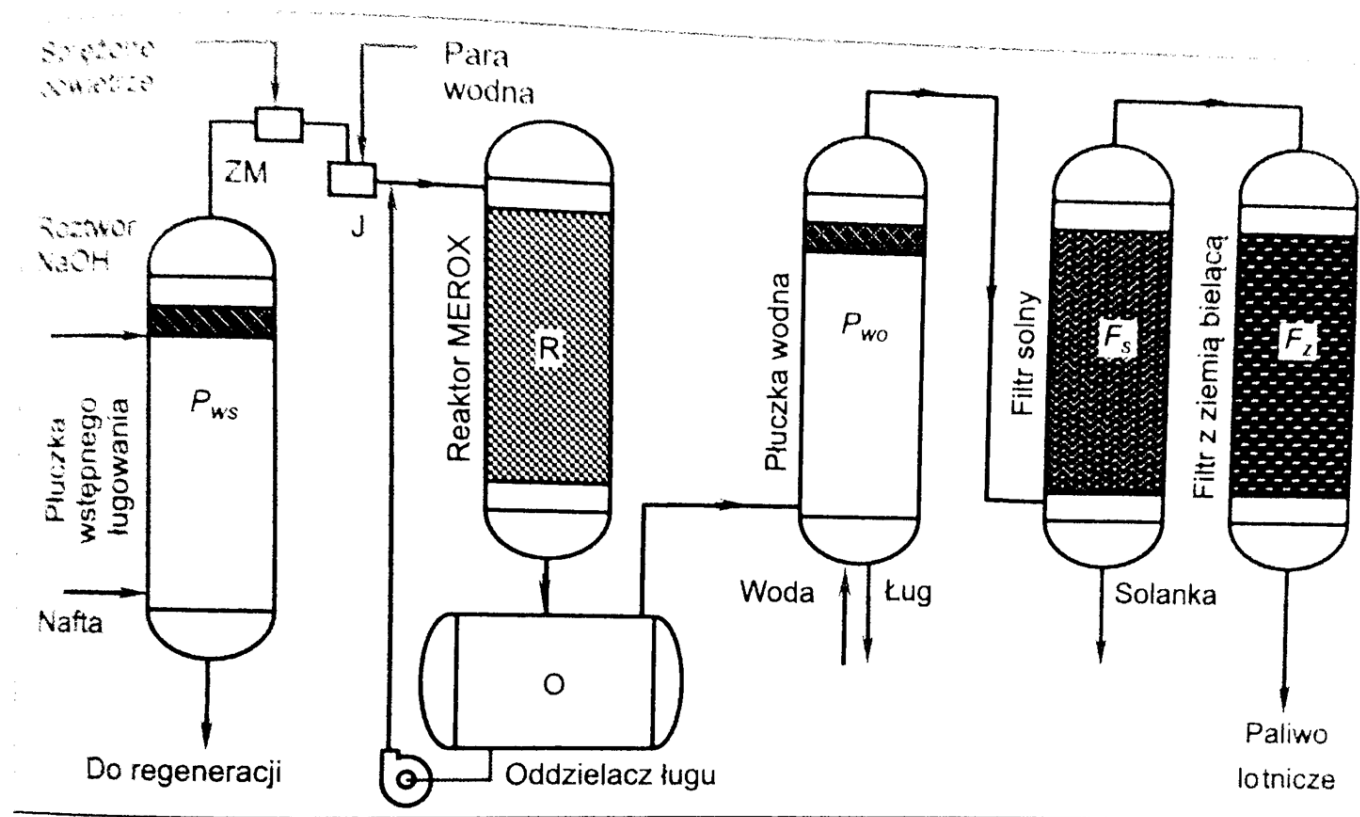
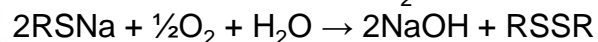
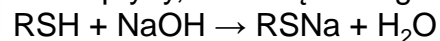




# Metody odsiarczania produktów z ropy naftowej

5. Proces Merox – polega na alkaliczno-katalitycznej obróbce chemicznej frakcji naftowych w celu utlenienia merkaptanów do dwusiarczków

Odsiarczanie przebiega w dwóch etapach – w pierwszym w obecności wodnego roztworu NaOH powstają merkaptyny, które są w drugim etapie utleniane z udziałem katalizatora:



Rys. 6.12. Schemat instalacji Merox do odsiarczania paliwa lotniczego

# Ochrona powietrza przez odsiarczanie spalin

Tabela 7.1. Charakterystyka typowych technologii odsiarczania spalin

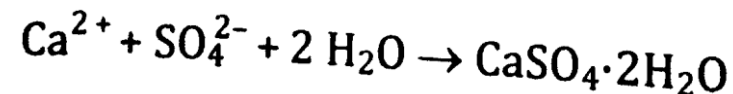
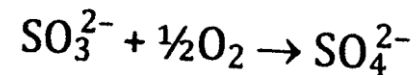
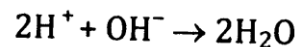
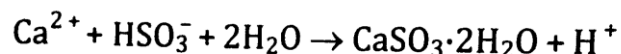
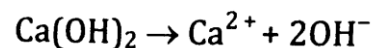
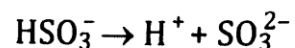
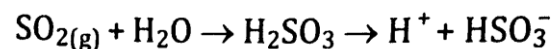
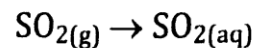
Metoda	Typowe zastosowania	Rodzaj stosowanego reagenta	Skuteczność usuwania SO <sub>2</sub> /HCl
Mokre	energetyka, przemysł papierniczy	zawiesina wapienna, wapno magnezowe	97% SO <sub>2</sub> 99,9% HCl
Sucha absorpcja	przemysł metalurgiczny, piece, spalarnie odpadów miejskich	kamień wapienny, wodorowęglan sodowy, tlenek glinowy	80% SO <sub>2</sub> 98% HCl
Półsucha	spalarnie odpadów miejskich i niebezpiecznych, kotły węglowe	zawiesina wapienna	95% SO <sub>2</sub> 99% HCl



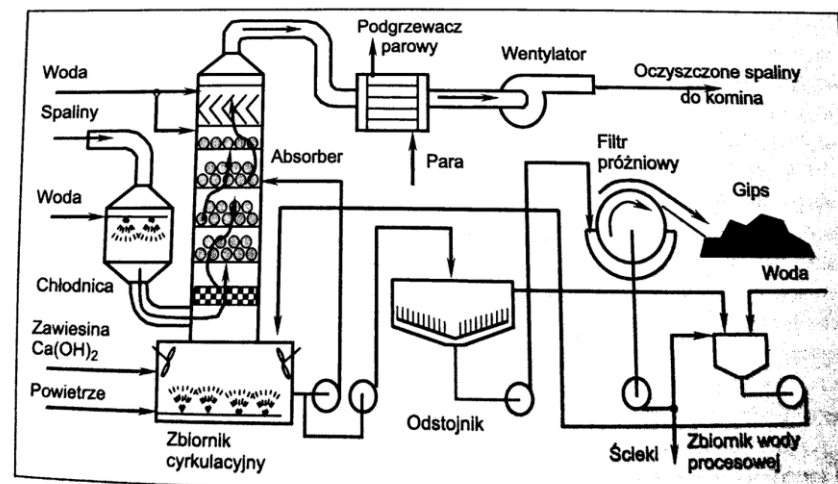
# Ochrona powietrza przez odsiarczanie spalin, **odsiarczanie mokre**

Metoda wapniowo-wapienna

- opiera się na absorpcji  $\text{SO}_2$  w wodnej zawieszynie wapna lub kamienia wapiennego wg reakcji



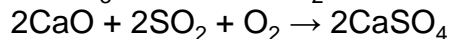
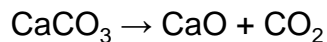
- skuteczność odsiarczania wynosi 80-90%
- produktem końcowym jest gips handlowy
- do wad należy duża ilość ścieków o wysokim stężeniu chlorków, które muszą być oczyszczone, konieczność dogrzenia oczyszczonych, ale nasyconych wilgocią spalin przed ich wprowadzeniem do komina, znaczne zużycie energii, duża powierzchnia zajmowana przez instalację



Rys. 7.2. Schemat odsiarczania mokrego metodą wapniowo-wapienną [7.10]

## Ochrona powietrza przez odsiarczanie spalin, **odsiarczanie suche**

- sorbentem jest zmielony kamień wapienny  $\text{CaCO}_3$ , który w kotle fluidalnym rozkłada się do  $\text{CaO}$ , a ten łącznie z nadmiarem tlenu pochłania  $\text{SO}_2$  ze spalin



- zalety: niskie koszty inwestycyjne i eksploatacyjne, możliwość zastosowania w obecnie eksploatowanych kotłach, niewielka powierzchnia zabudowy, produkt reakcji jest w stanie suchym, brak ścieków
- wady: niska skuteczność odsiarczania, zatykanie przewodów produktami procesu i zwiększone obciążenie urządzeń odpylających

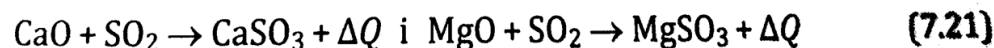
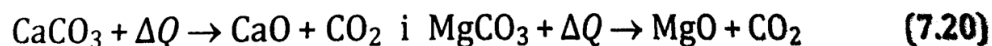


# Ochrona powietrza przez odsiarczanie spalin, **odsiarczanie półsuche**

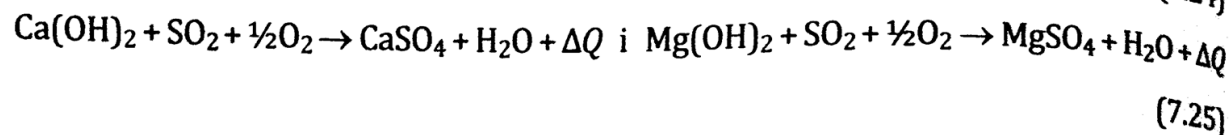
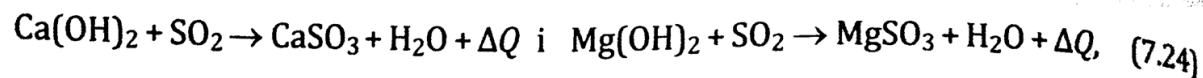
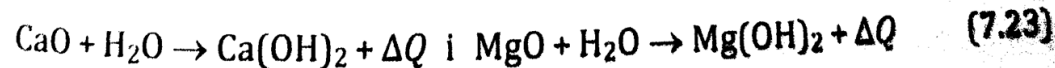
- składa się z dwóch technologii: suchej (etap I) i mokrej (etap II)

## 1. Metoda FSI + Q

**Etap I** – termiczny rozkład zmielonego kamienia wapiennego  $\text{CaCO}_3$  lub dolomitu  $\text{CaCO}_3/\text{MgCO}_3$  itd., tak jak w odsiarczaniu suchym (7.18) i (7.19):



**Etap II** – wstrzykiwanie wody do spalin, która reaguje z nieprzereagowanymi tlenkami  $\text{CaO}$  i  $\text{MgO}$



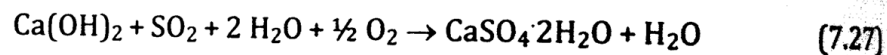
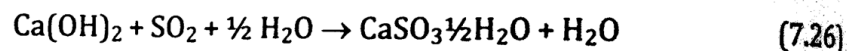
# Ochrona powietrza przez odsiarczanie spalin, **odsiarczanie półsuche**

## 2. Metoda WAFIT

### Metoda WAFIT (wersja z wstrzykiwaniem $\text{Ca}(\text{OH})_2$ )

W metodzie WAFIT (wapno filtr tkaninowy), opracowanej w Raciborskiej Fabryce Kociołów RAFAKO, zamiast wstrzykiwania wody do spalin można je kierować do absorbera i rozpylać w nich sorbent w postaci mleka wapiennego o stężeniu 15÷25% mas., otrzymanego z wapna palonego po hydratacji.

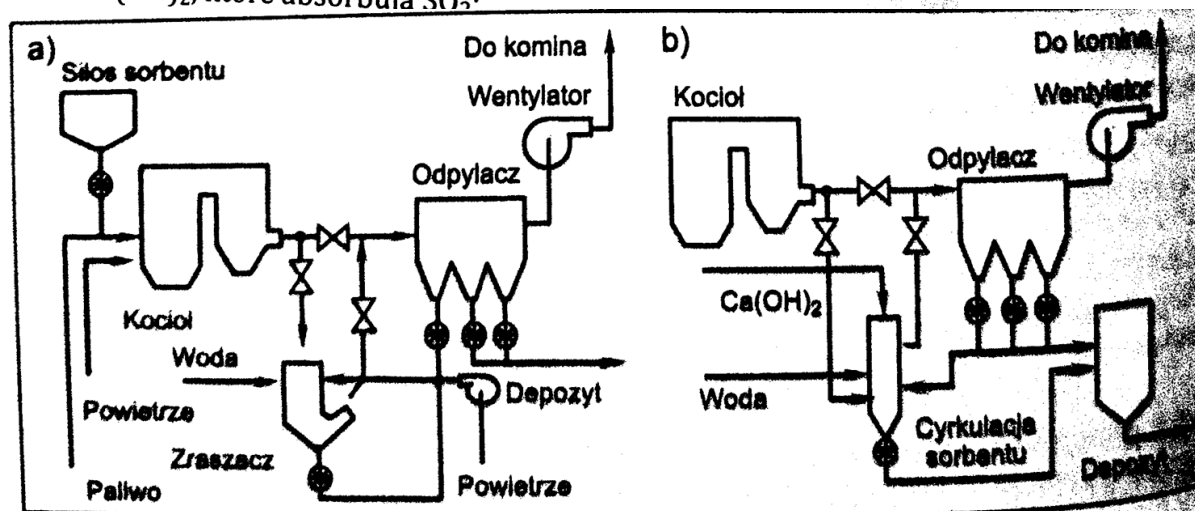
W wyniku absorpcji  $\text{SO}_2$  dochodzi do reakcji



Etap I odsiarczanie zawiesiną  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  jest taki sam jak w przypadku wstrzykiwania  $\text{H}_2\text{O}$ , ale Etap II składa się już trzech procesów [7.22]:

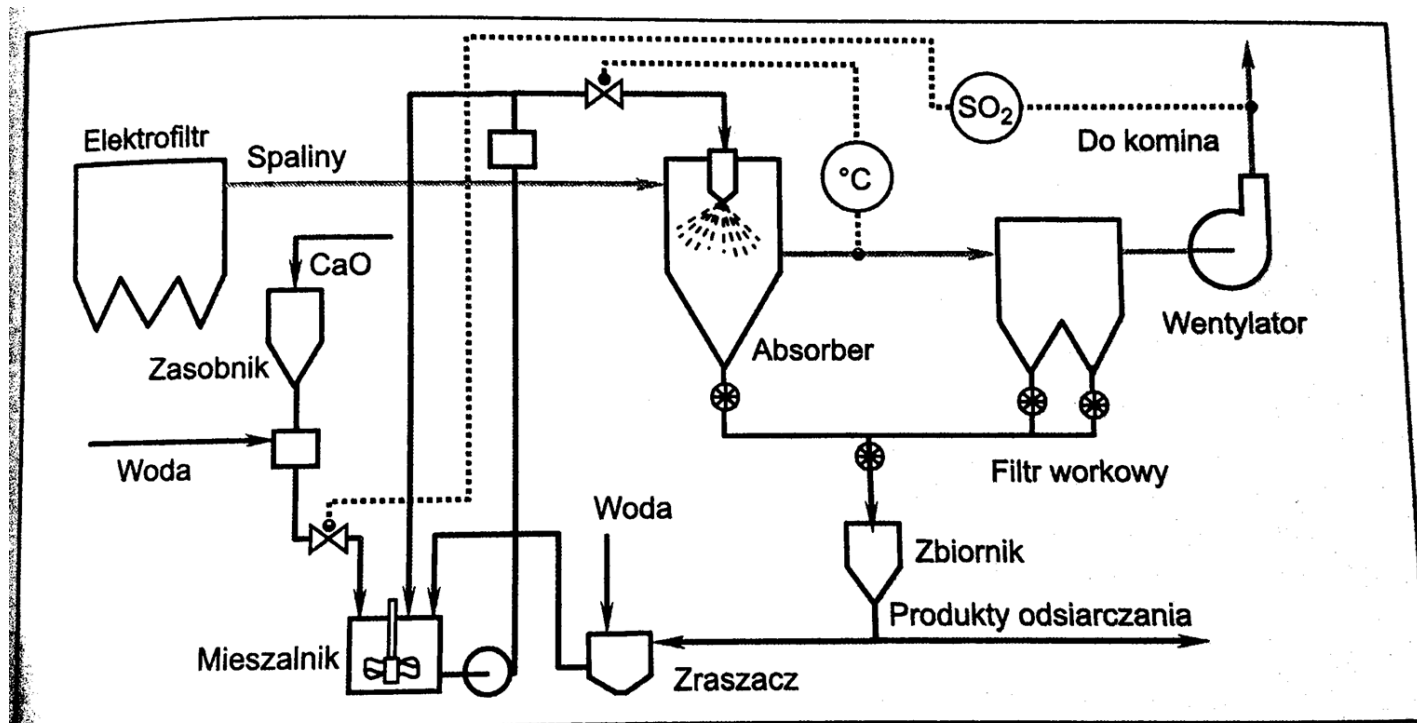
- Proces I** – suszenie kropeł oraz dyfuzja  $\text{SO}_2$  w fazie gazowej, proces ten przebiega ze stałą prędkością;
- Proces II** – dyfuzja pary wodnej z zestalających się i tworzących aglomeraty cząstek  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , które absorbują  $\text{SO}_2$ .

Proces II:



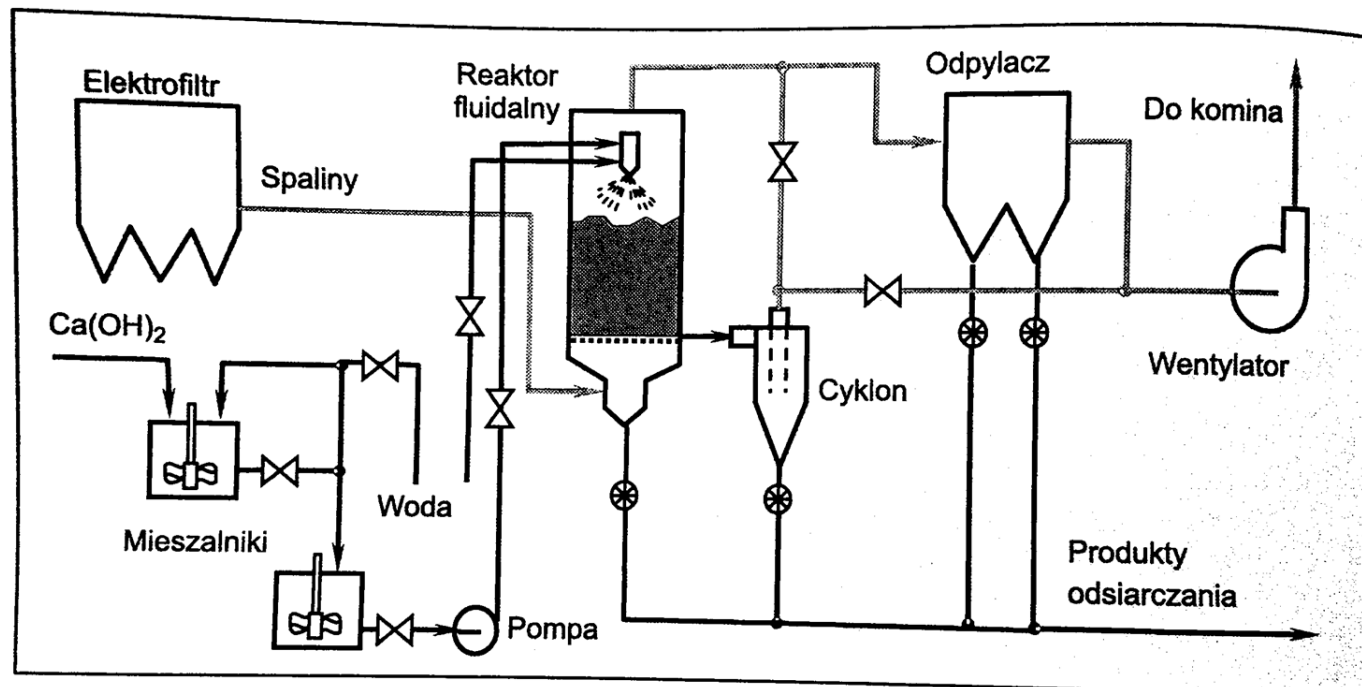
Rys. 7.5. Schematy odsiarczania półsuchego f-my RAFAKO metodą: a) PSI + Q, b) WAFIT [7.29]

## 3. Metoda wapienna półsucha Nitro-Atomizer-Flakt



Rys. 7.6. Schemat ideowy półsuchej wapiennej metody Nitro-Atomizer-Flakt odsiarczania spalin [7.1]

## 4. Metoda półsuchego odsiarczania spalin - FOOG

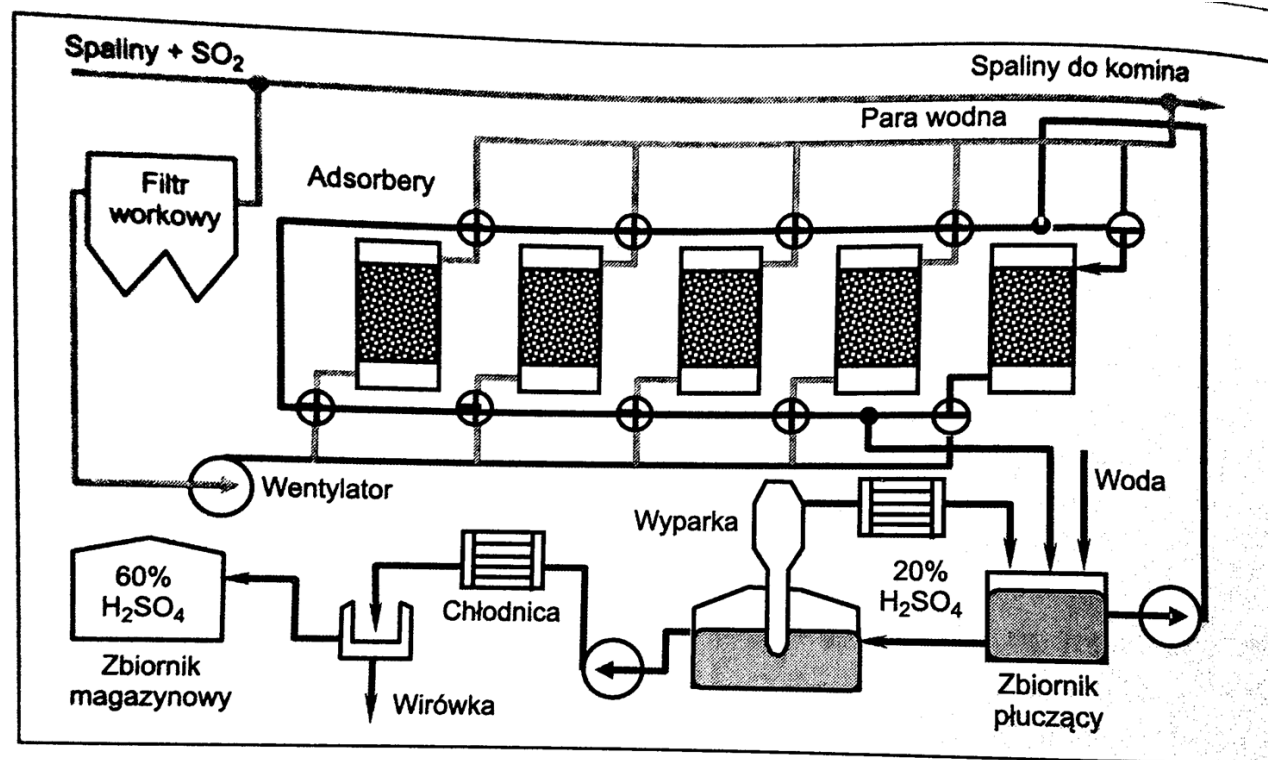


Rys. 7.7. Schemat ideowy półsuchej metody FOOG [7.10]



# Ochrona powietrza przez odsiarczanie spalin, **odsiarczanie adsporcycyjno-utleniające**

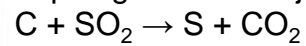
- polega na adsorbowaniu  $\text{SO}_2$  na powierzchni aktywowanego katalizatorem węgla sorpcyjnego lub na wypełnieniu z włókien węglowych aktywowanych poliakrylonitrylem



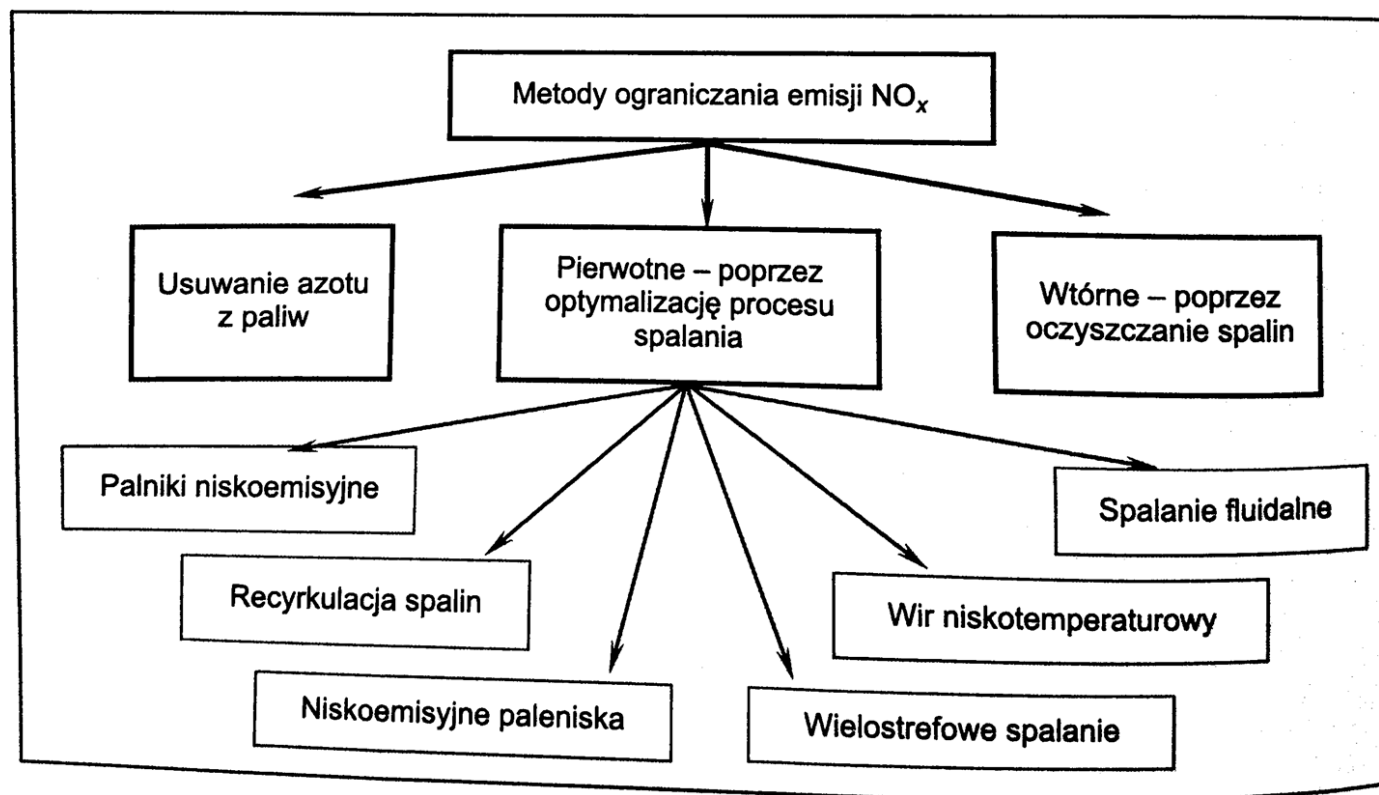
Rys. 7.9. Schemat pilotażowej instalacji Hitachi do adsorpcyjnego oczyszczania spalin z jednoczesną produkcją  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [7.8]

# Ochrona powietrza przez odsiarczanie spalin, **odsiarczanie metodą RESOX**

- polega na redukcji w temp. 260-420°C SO<sub>2</sub> antracytem do siarki elementarnej

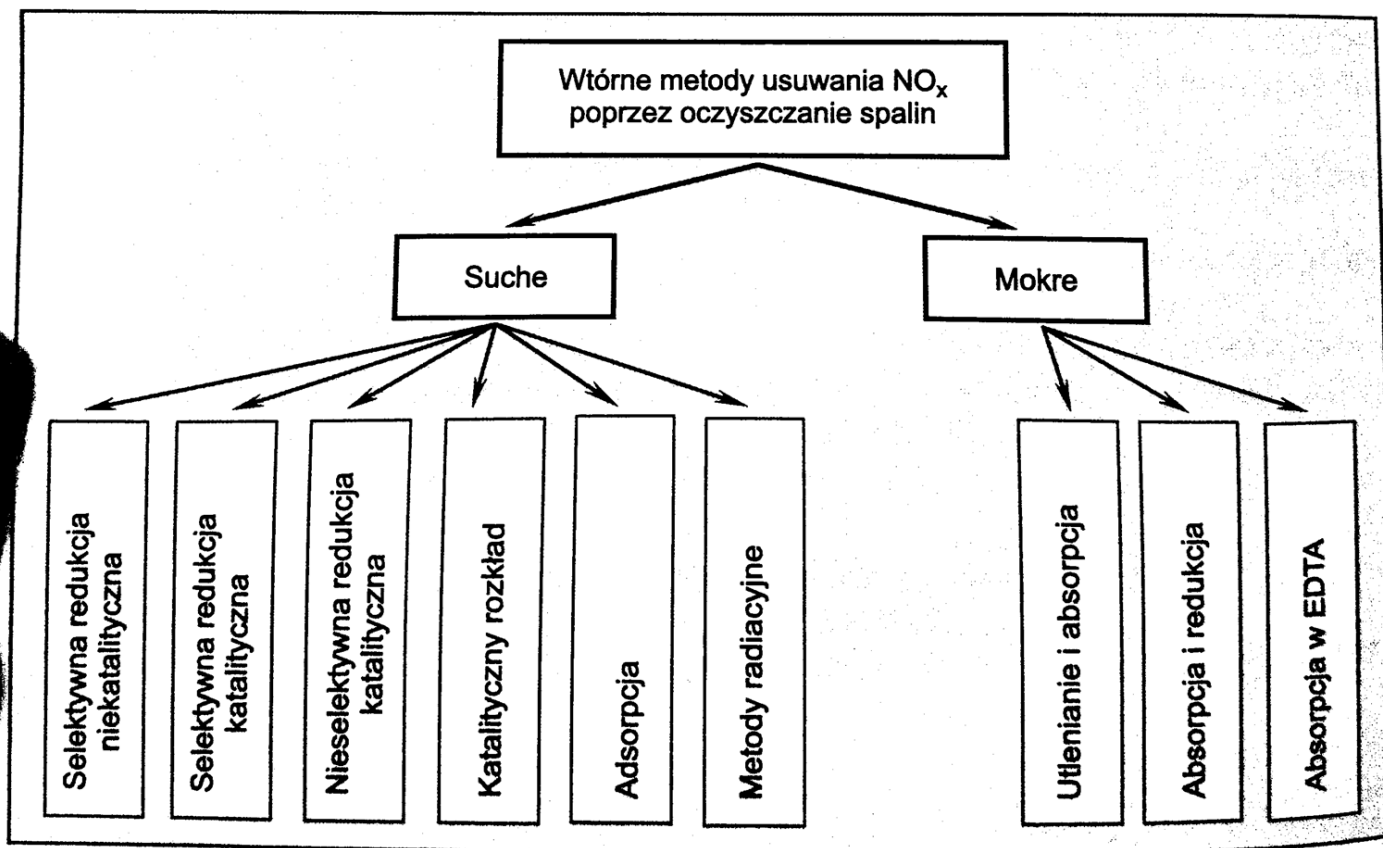


# Ochrona powietrza przez ograniczanie emisji $\text{NO}_x$



Rys. 8.1. Podział metod ograniczania emisji  $\text{NO}_x$



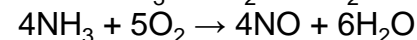
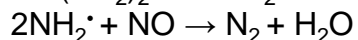
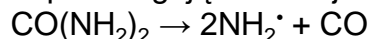
Ochrona powietrza przez usuwanie  $\text{NO}_x$  ze spalin

Rys. 9.1. Podział metod wtórnych usuwania tlenków azotu ze spalin

# Ochrona powietrza przez usuwanie NO<sub>x</sub> ze spalin, **suche metody usuwania tlenków azotu ze spalin**

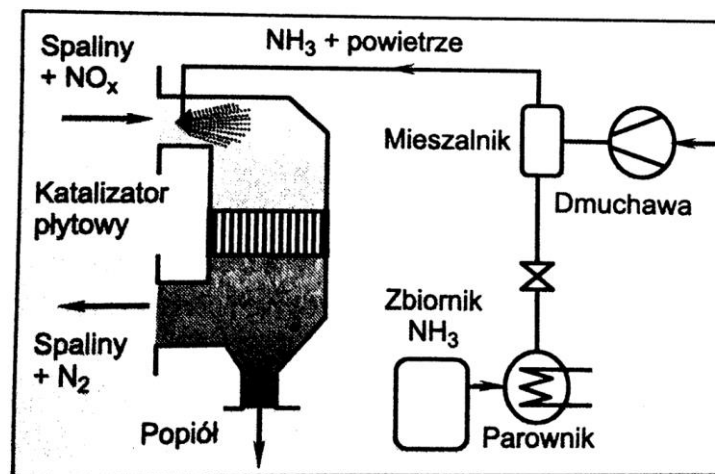
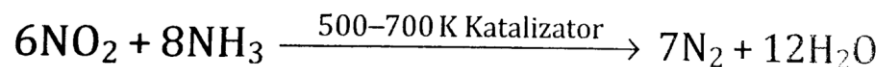
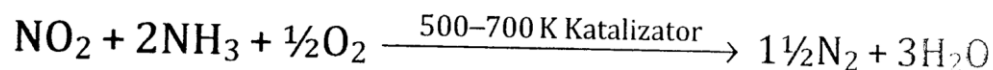
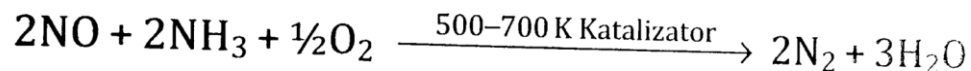
## 1. Selektywna niekatalityczna redukcja NO<sub>x</sub> SNCR

- polega na iniekcji mocznika lub amoniaku do komory spalania najlepiej do zawirowanych spalin
- przebiegające reakcje:



## 2. Selektywna sucha redukcja katalityczna NO<sub>x</sub> SCR

- polega na redukcji NO<sub>x</sub> do N<sub>2</sub> przy udziale NH<sub>3</sub>, ale w obecności katalizatora
- katalizatorami są platynowce (zwłaszcza Pt, Rh, Pd) oraz tlenki metali przejściowych

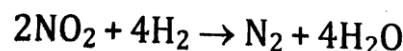
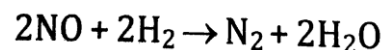
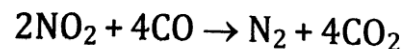
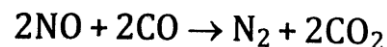
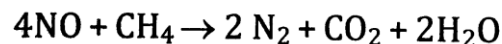


Rys. 9.3. Schemat instalacji SCR z katalizatorem płytowym do redukcji NO<sub>x</sub> [9.61]

# Ochrona powietrza przez usuwanie $\text{NO}_x$ ze spalin, **suche metody usuwania tlenków azotu ze spalin**

## 3. Nieselektywna sucha redukcja katalityczna $\text{NO}_x$ NSCR

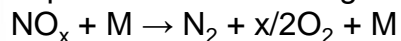
- reduktorem zamiast mocznika czy amoniaku są węglowodory, tlenek węgla lub wodór



- reduktory nie są selektywne i reagują również z tlenem, jeżeli pozostanie w spalinach
- katalizatorami są platyna, pallad, tlenki metali przejściowych na osnowie glinu, jego tlenków lub glinokrzemianów
- metoda stosowana m.in. do oczyszczania spalin w pojazdach samochodowych

## 4. Katalityczny suchy rozkład $\text{NO}_x$

- nie wymaga dodawania do strumienia gazów innych reagentów, które oprócz podrażnienia kosztów mogą prowadzić do wtórnego skażenia środowiska nimi bezpośrednio lub produktami ich rozkładu



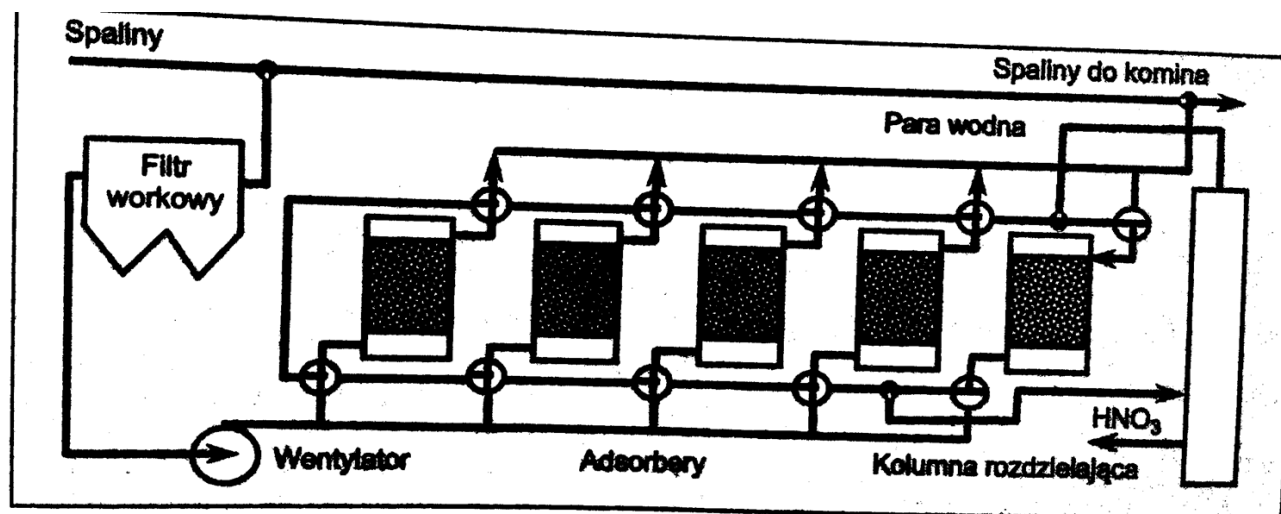
- katalizatory: zeolity Y lub ZSM-5 pokryte jonami miedzi lub platyny
- wymagana ścisła kontrola temperatury



# Ochrona powietrza przez usuwanie $\text{NO}_x$ ze spalin, **suche metody usuwania tlenków azotu ze spalin**

## 5. Sucha adsorpcja $\text{NO}_x$

- wykorzystuje się ciała porowate o bardzo dobrze rozwiniętej powierzchni, które wychwytyją cząsteczki o masie większej niż cząsteczki gazu lub cieczy, w której się znajdują
- stosowane sorbenty: zeolity, węgiel aktywny, anionity, ziemia krzemkowa
- metoda wykorzystywana m.in. do produkcji kwasu azotowego poprzez utlenianie wychwyconego ze spalin na zeolitach  $\text{NO}$  lub  $\text{NO}_x$  i kolejno ekstrakcję na gorąco parą wodną
- technologia o bardzo wysokiej sprawności, niegenerująca ścieków i odpadów stałych, ale ze względu na konieczność regenerowania zeolitów – technologia droga



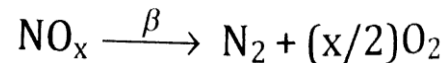
Rys. 9.6. Schemat technologii produkcji kwasu azotowego z tlenków azotu pozyskanych podczas adsorpcyjnego oczyszczania spalin



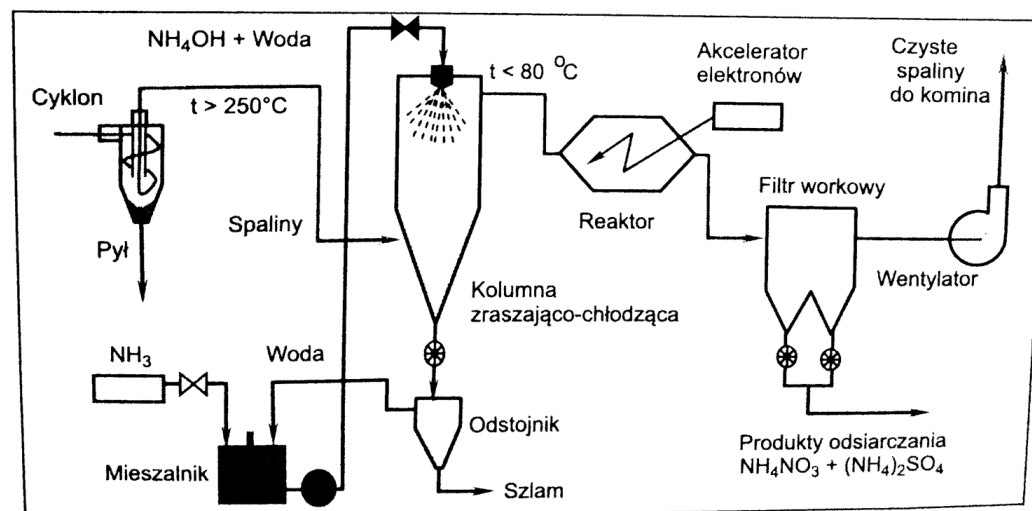
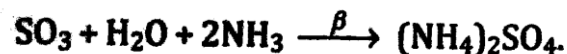
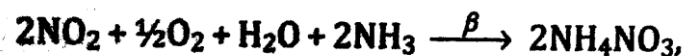
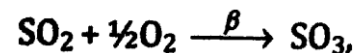
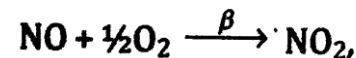
# Ochrona powietrza przez usuwanie $\text{NO}_x$ ze spalin, **suche metody usuwania tlenków azotu ze spalin**

## 6. Sucha radiacyjna metoda usuwania $\text{NO}_x$

- wykorzystuje się promieniowanie  $\beta$ , które rozkłada tlenki azotu zgodnie z reakcją



- w tej metodzie do spalin dodaje się amoniak, lub w przypadku ich schładzania wodę amoniakalną, więc końcowym produktem jest mieszanina siarczanu amonu i azotanu amonu
- w polskiej wersji metody przeprowadzono modyfikację polegającą na radiacyjnym utlenieniu  $\text{NO}$  i  $\text{SO}_2$  odpowiednio do  $\text{NO}_2$  i  $\text{SO}_3$ , z których w reakcji z parą wodną i amoniakiem powstaje aerozol siarczanu(VI) i azotanu(V) amonu



Rys. 9.8. Schemat instalacji pilotażowej do oczyszczania spalin metodą radiacyjną wdrażanej w Elektrowni Pomorzany, wchodzącej w skład Zespołu Dolna Odra

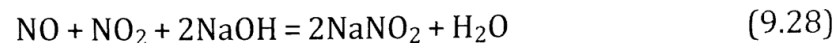


# Ochrona powietrza przez usuwanie NO<sub>x</sub> ze spalin, **mokre metody usuwania tlenków azotu ze spalin**

## 1. Usuwanie NO<sub>x</sub> w ciekłych absorberach alkalicznych

Metody prostej absorpcji nadają się do usuwania tlenków azotu z gazów odłotowych, powstałych w chemicznych procesach nitracyjnych lub w trawieniu metali kwasem azotowym, w których udziały NO i NO<sub>2</sub> są zbliżone. Metoda ta nie jest skuteczna dla spalin, w których NO  $\gg$  NO<sub>2</sub>.

W przypadku, gdy stosunki objętościowe NO i NO<sub>2</sub> są równe lub zbliżone z niewielką przewagą NO<sub>2</sub>, to wówczas w alkalicznym absorbencie zachodzi ich wspólna reakcja:



Przy nadmiarze ditlenku azotu oprócz reakcji (9.28) zachodzi również:



Przy nadmiarze NO w reakcję (9.28) wejdzie tylko równoważna ilości NO<sub>2</sub> ilość NO, a nieprzereagowana reszta pozostanie w formie gazowej. Przypadek ten dotyczy spalin, które nie powinny być tą metodą oczyszczane.

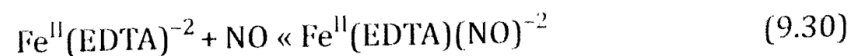
W metodzie tej absorbentem mogą być roztwory wodne wodorotlenku sodowego NaOH, niekiedy wodorotlenku amonowego NH<sub>4</sub>OH, wodorotlenku potasowego KOH, najczęściej jest stosowany jednak roztwór węglanu sodowego Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> lub amonowego (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Ich aktywność pod kątem absorpcyjności NO<sub>x</sub> jest następująca: KOH > NaOH > NH<sub>4</sub>OH > Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> > K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>  $\gg$  (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> [9.1].



# Ochrona powietrza przez usuwanie NO<sub>x</sub> ze spalin, **mokre metody usuwania tlenków azotu ze spalin**

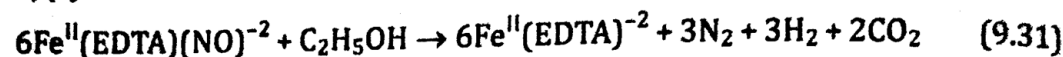
## 2. Adsorpcja w EDTA

Metoda polega na absorpcji NO w chelatowych kompleksach II żelaza z EDTA (*ethylene diamine tetraacetic acid*) zgodnie z reakcją:



Regenerację utworzonego z tlenkiem azotu, żelaza i EDTA kompleksu można przeprowadzać metodami chemicznymi, elektrochemicznymi i biologicznymi, te ostat-

**nie o nazwie BiodeNOx przeprowadza się przy pomocy beztlenowych bakterii denitryfikujących:**



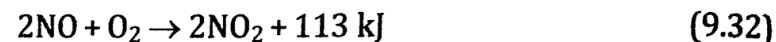
**Etanol jest donorem elektronu [9.20]. Do regeneracji absorbentu, przez redukcję zawartego w nim NO do N<sub>2</sub> przy pomocy bakterii beztlenowych, można także zastosować roztwór glukozy, który okazał się również doskonałym donorem elektronów pierwotnych [9.21. 9.78].**



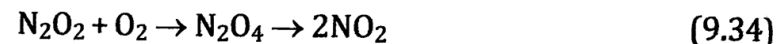
# Ochrona powietrza przez usuwanie $\text{NO}_x$ ze spalin, **mokre metody usuwania tlenków azotu ze spalin**

## 3. Metody utleniająco-absorpcyjne

**Metody te polegają na utlenieniu NO do  $\text{NO}_2$ , który następnie ulega absorpcji**



Przy czym reakcja ta jest sumaryczną reakcją dwóch reakcji pośrednich utleniania NO



Szybkość reakcji (9.34) jest tym większa, im większe są stężenia  $\text{N}_2\text{O}_2$  i  $\text{O}_2$  w gazach. Z kolei równowaga reakcji (9.33) jest przesunięta w kierunku wzrostu ilości  $\text{N}_2\text{O}_2$ , wraz ze spadkiem temperatury. W efekcie szybkość utleniania NO (9.32) rośnie w gazach bogatych w tlen i w niskiej temperaturze, której utrzymywanie jest kosztownym procesem technologicznym.



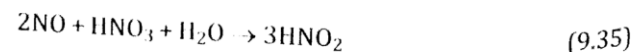
# Ochrona powietrza przez usuwanie NO<sub>x</sub> ze spalin, **mokre metody usuwania tlenków azotu ze spalin**

## 4. Metody z zastosowaniem silnych utleniaczy i absorpcji

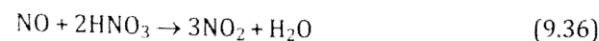
- absorpcję NO przeprowadza się w roztworach wodnych dopiero po jego utlenieniu silnymi utleniaczami

### **Kwas azotowy**

Szybkość utleniania NO zależy od stężenia HNO<sub>3</sub>, gdy jest ono mniejsze niż 35% reakcja przebiega zgodnie z równaniem



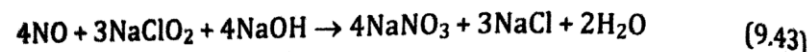
Przy stężeniu powyżej 60% reakcja utleniania NO ma przebieg



Reakcja (9.36) przebiega w fazie gazowej. Jej wydajność zależy od szybkości dyfuzji NO z fazy gazowej oraz dyfuzji gazowego HNO<sub>3</sub> z granicy ciecz-gaz do miejsca ich kontaktu, w którym dochodzi do reakcji.

### **Podchloryn sodu**

Absorpcja NO podchlorynem sodu (NaClO<sub>2</sub>) musi być również prowadzona w alkalicznych roztworach



**W kwaśnym środowisku podchloryn rozkłada się do ditlenku chloru (ClO<sub>2</sub>), który jest również silnym utleniaczem, ale jednocześnie związkem silnie toksycznym.**



# Ochrona powietrza przez usuwanie $\text{NO}_x$ ze spalin, **mokre metody usuwania tlenków azotu ze spalin**

## 4. Metody z zastosowaniem silnych utleniaczy i absorpcji

### Ozon

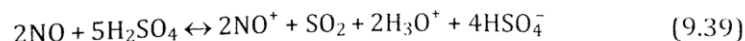
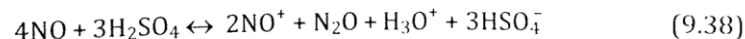
Przy stężeniu NO poniżej 50 ppm bardzo dobrym utleniaczem okazał się ozon, który reaguje z NO wg reakcji



a powstający ditlenek azotu jest następnie absorbowany w roztworach wodorotlenków: KOH, NaOH,  $\text{NH}_4\text{OH}$  lub węglanów:  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ .

### Kwas siarkowy

Reakcje utleniania NO kwasem siarkowym, będącym jednocześnie absorberem, są następujące:



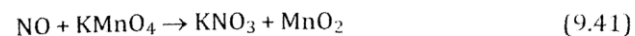
### Nadtlenek wodoru

Utlenianie NO w fazie ciekłej za pomocą nadtlenu wodoru przebiega zgodnie z równaniem

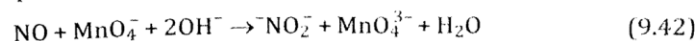


### $\text{KMnO}_4$

Utlenianie NO w roztworze wodnym nadmanganianu potasu może przebiegać, w zależności od pH, w dwóch kierunkach. W środowisku lekko zasadowym wydzielą się brunatny ditlenek manganu

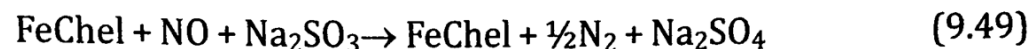
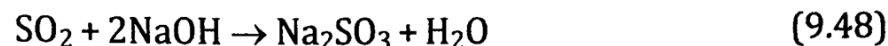
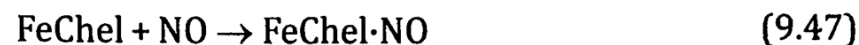


a w silnie zasadowym powstają zielone jony manganianawe



## 1. Metoda SHL

W metodzie SHL (*Saarberg-Hölter-Lurgi*) jednoczesnego usuwania NO<sub>x</sub> i SO<sub>x</sub> sorbentem jest roztwór ługu sodowego NaOH lub zawiesina mlecza wapiennego Ca(OH)<sub>2</sub> i chelatów żelaza FeChel [9.10]. Sorbent ten jest rozpylany w gorących spalinach, w których zachodzą reakcje



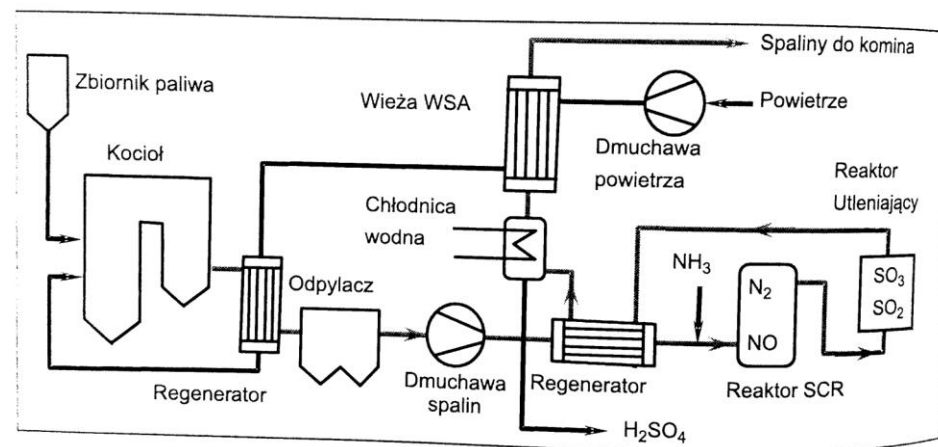
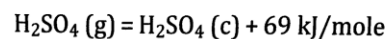
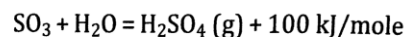
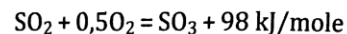
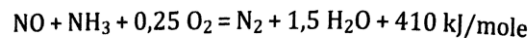
Jest to technologia bezodpadowa, gdyż azot gazowy nie jest zanieczyszczeniem środowiska, a siarczan wapnia jest przetwarzany na gips handlowy.

Niemiecką technologię oczyszczania spalin opracowaną przez Saarberg-Hölter-Lurgi, ale bez dodatku FeChel, zastosowano w PGE Elektrownia Opole SA. Jej eksploatacyjna skuteczność odsiarczania wynosi 95% (przy gwarantowanej 92%). Zastosowana technologia zapewnia również częściowe usunięcie ze spalin metali ciężkich oraz całkowitą redukcję chlorowodoru i fluorowodoru. Tlenki azotu w elektrowni tej są usuwane metodą wstrzykiwania mocznika do spalin [9.76, 9.88].



# Ochrona powietrza przez jednoczesne usuwanie NO<sub>x</sub> i SO<sub>2</sub> ze spalin

## 2. Metoda WSA-SNOX



Rys. 9.11. Schemat oczyszczania spalin metodą WSA-SNOX [9.15]

W metodzie WSA (*wet sulphuric acid*) spaliny o temperaturze  $t = 350^\circ\text{C}$ , są schładzane do  $t = 200^\circ\text{C}$  w celu odpylenia w filtrach workowych i następnie ponownie podgrzewane do ok.  $450^\circ\text{C}$  i po wzbogacaniu mieszanką amoniaku i powietrza trafiają do kolumnowego reaktora katalitycznego.

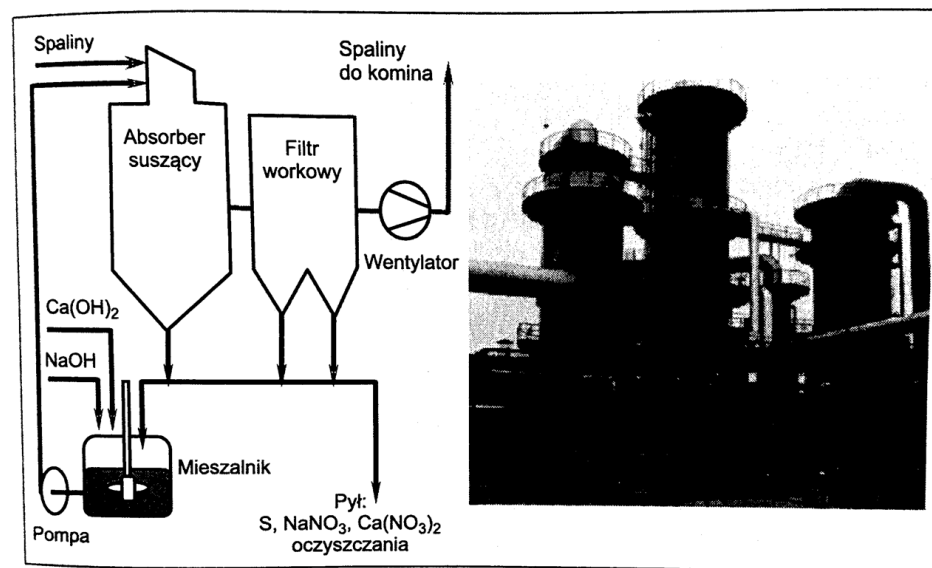
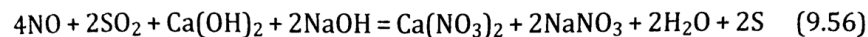
W pierwszym stopniu reaktora zachodzi selektywna redukcja katalityczna NO<sub>x</sub> do N<sub>2</sub>. Jej skuteczność wynosi ponad 95%. Natomiast w drugim następuje katalityczne utlenianie SO<sub>2</sub> do SO<sub>3</sub>, z wydajnością 96÷98%. Spaliny, po wyjściu z reaktora, są ochładzane w wymienniku ciepła, który ogrzewa spaliny kierowane do komina. W czasie schładzania, w temperaturze  $t = 130\div 140^\circ\text{C}$ , SO<sub>3</sub> reaguje z parą wodną, tworząc wykrapłający się 95% kwas siarkowy (VI) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Przed trafieniem do komina spaliny są ponownie podgrzewane. Technologia SNOX spełnia wysokie wymagania stawiane proekologicznym technologiom bezodpadowym. Zużywa się w niej niewielkich ilości wody, która nie odpływa do ścieków, lecz pozostaje składnikiem H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – produktu handlowego i nie powstają też w niej odpady stałe. Oczyszczone spaliny odpowiadają ilościowo zanieczyszczeniom, jakie wystąpiłyby przy spalaniu gazu ziemnego. Dzięki tym cechom metoda ta jest konkurencyjna, w stosunku do metod mokrego lub suchego odsiarczania spalin w przypadku spalania węgla znacznie zasiarczonych, a dodatkowo umożliwia również redukcję NO<sub>x</sub> [9.91].

# Ochrona powietrza przez jednoczesne usuwanie NO<sub>x</sub> i SO<sub>2</sub> ze spalin

## 3. Zmodyfikowana metoda suszenia rozpyłowego SDA

W typowej metodzie wapiennego suszenia rozpyłowego SDA (*spray drying absorption*), pokazanej na rys. 9.13, są usuwane tylko tlenki siarki (SO<sub>2</sub> i SO<sub>3</sub>) oraz HCl. Jeżeli do zawiesiny Ca(OH)<sub>2</sub> wprowadzi się 10% NaOH, to wówczas można usuwać jednocześnie i tlenki azotu. Produktami w metodzie SDA są: siarka, NaNO<sub>3</sub> i Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, zgodnie z reakcją



Rys. 9.13. Schemat instalacji do usuwania NO i SO<sub>2</sub> metodą suszenia rozpyłowego oraz widok takiej instalacji [9.86]

Koszty jednoczesnego usuwania NO i SO<sub>2</sub> metodą suszenia rozpyłowego, której schemat jest przedstawiony na rys. 9.11, są mniejsze o ok. 20% w porównaniu z osobno stosowanymi metodami: redukcji NO<sub>x</sub> SCR i odsiarczania mokrego, a skuteczność wynosi dla NO<sub>x</sub> ok. 55% oraz dla SO<sub>2</sub> > 95% [9.68].

Technologię SDA stosuje się nie tylko w elektrowniach i elektrociepłowniach, ale także w innych branżach przemysłowych [9.62].

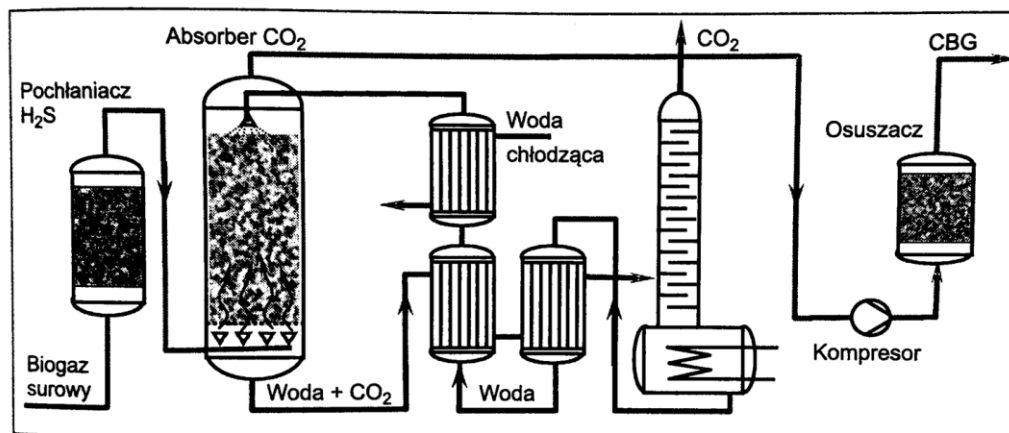


# Technologie związane z CO<sub>2</sub>, metody usuwania CO<sub>2</sub> z gazów

## 1. Separacja absorpcyjna

Absorpcja wodą WS (*water scrubbing*) polega na selektywnym wypłukiwaniu CO<sub>2</sub> zimną wodą, w której się on, w przeciwieństwie do innych gazów, np.: N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, bardzo dobrze rozpuszcza. Proces ten przeprowadza się w skrubkach, kolumnach

absorpcyjnych, płuczkach lub gazowo-wodnych cyklonach. Optymalne warunki to:  $p = 1,0 \div 1,2$  MPa i  $t = \text{ok. } 20^\circ\text{C}$  [9.59]. Przez ogrzanie wody odzyskuje się CO<sub>2</sub>, a wodę po schłodzeniu zwraca do procesu. Ciśnieniowa absorpcja umożliwia uzyskanie z biogazu gaz o zawartości CH<sub>4</sub> powyżej 96%. Koszty inwestycyjne i eksploatacyjne technologii WS wynoszą odpowiednio: ok. 5+8 mln PLN (500 m<sup>3</sup>/h) i ok. 8+9,5 mln PLN (1200 m<sup>3</sup>/h) oraz ok. 0,7 mln PLN (500 m<sup>3</sup>/h) i ok. 1,15 mln PLN (1200 m<sup>3</sup>/h) [9.56]. Zapotrzebowanie na energię zawiera się od 0,03 do 0,11 kWh/kg CO<sub>2</sub> [9.33]. Są dwie wersje technologii WS, w jednej użytą wodę odprowadza się do kanalizacji, w drugiej zwraca po termicznej regeneracji i schłodzeniu. Na rysunku 15.16 przedstawiono schemat instalacji niskociśnieniowej absorpcji WS z regeneracją wody do produkcji CBG (*compressed bio-gas*), który w przypadku zasilania nim pojazdów (w Szwecji autobusów) zwykle, w celu podniesienia jego kaloryczności, wzbogaca się dodatkiem propanu.

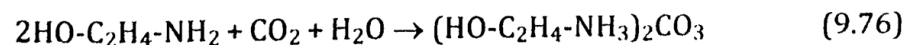


Rys. 9.16. Schemat instalacji do usuwania CO<sub>2</sub> z biogazu metodą niskociśnieniowej absorpcji wodą

# Technologie związane z CO<sub>2</sub>, metody usuwania CO<sub>2</sub> z gazów

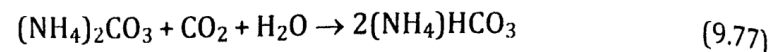
## 2. Separacja chemiabsorpcyjna

Jest to odmiana absorpcji, w której zamiast wody stosuje się roztwory związków chemicznych, takich jak: aminy, KOH, NaOH [9.25, 9.43]. Technologia chemisorpcyjnego wzbogacania biogazu z zastosowaniem 30% roztworu amin Am (*amines washing*), np.: monoetanolaminy (MEA) lub metyldietanolaminy (MDEA) jest wydajniejsza i tańsza, niż absorpcja wodna i przebiega zgodnie z odwracalną w temperaturze  $T = 383$  K reakcją:



Koszty inwestycyjne i eksploatacyjne technologii Am wynoszą odpowiednio: ok. 8 mln PLN (500 m<sup>3</sup>/h) i ok. 9,5÷11,5 mln PLN (1200 m<sup>3</sup>/h) oraz ok. 0,7 mln PLN (500 m<sup>3</sup>/h) i ok. 1,35 mln PLN (1200 m<sup>3</sup>/h) [9.56]. Zużycie energii w zależności od metody wynosi od 0,11 (wysokie ciśnienie) do 0,34–0,8 kWh/kg CO<sub>2</sub> (niskie ciśnienie) [9.33].

Kolejną metodą chemiabsorpcji CO<sub>2</sub> jest metoda amoniakalna, polegająca na schłodzeniu spalin do  $T = 283$  K i dodaniu NH<sub>3</sub>, który z kondensującą wodą i CO<sub>2</sub> tworzy węglan amonu, przechodzący następnie w kwaśny węglan amonu



Powyższa reakcja jest odwracalna po ogrzaniu zawiesiny do  $T = 393$  K i zwiększeniu ciśnienia do  $p = 2$  MPa. W efekcie odzyskuje się ze spalin ok. 90% czystego sprężonego CO<sub>2</sub>.



# Technologie związane z CO<sub>2</sub>, metody usuwania CO<sub>2</sub> z gazów

## 3. Separacja adsorpcyjna

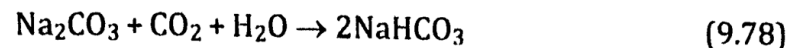
Adsorpcja polega na pochłanianiu CO<sub>2</sub> na powierzchni złoża o dobrze rozwiniętej powierzchni (ziemia okrzemkowa, węgiel aktywny, glinokrzemiany). Rozróżnia się wersję zmienno-ciśnieniową PSA (*pressure swing adsorption*) lub temperaturową TSA (*temperature swing adsorption*), mieszaną (PTSA) lub zmiennoelektryczną ESA (*electric swing adsorption*), w której regenerację powoduje przepływ prądu elektrycznego [9.56]. W pozostałych przypadkach złożo regeneruje się przez: zmianę ciśnienia, ogrzewanie np.: parą wodną lub przedmuchiwanie złoża powietrzem [9.39, 9.63] lub obniżenie ciśnienia (V-PSA).

Badania pilotażowe separacji CO<sub>2</sub> ze spalin zostały przeprowadzone na instalacji o wydajności 1000 m<sup>3</sup>/h w Tokyo Electric Power oraz w wersji DR-VPSA (*dual-reflux vacuum- pressure swing adsorption*) w Elektrowni Łagisza.

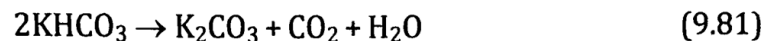
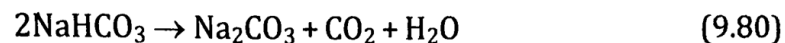


## 4. Separacja chemiadsorpcyjna

W metodzie tej chemisorpcja zachodzi w wyniku reakcji ze związkami osadzonymi na wypełnieniu stałym o dobrze rozwiniętej powierzchni, np.: węgla aktywnym, zeolicie, ziemi krzemkowej itd. W przypadku pochłaniania CO<sub>2</sub> związkiem tym może być węglan sodu lub potasu, który w egzotermicznych reakcjach pochłaniania, powodujących nagrzewanie złoża do temperatury  $t = 70+80^{\circ}\text{C}$ , przechodzi w wodowęglan, zgodnie z reakcjami



Reakcje endotermicznej regeneracji zachodzą w wyniku ogrzania wypełnienia do temperatury  $t > 150^{\circ}\text{C}$



Proces przeprowadza się w dwóch równoległe pracujących pionowych cylindrycznych adsorberach, w których wypełnienie spoczywa na dnach sitowych. Układ trójdrogowych zaworów elektromagnetycznych automatycznie steruje przemianym przepływem gazu przez kolumny tak, aby w jednym adsorberze zachodziło pochłanianie, a drugi w tym czasie był regenerowany. Stopień usuwania ditlenku węgla dochodzi w tej metodzie do 95%, przy czystości odzyskanego po regeneracji CO<sub>2</sub> powyżej 99% [9.77].



# Technologie związane z CO<sub>2</sub>, metody usuwania CO<sub>2</sub> z gazów

## 5. Separacja membranowa

Rozdział gazów jest możliwy również z użyciem membran separacyjnych lub absorpcyjnych. Pierwsze mają pory o wymiarach umożliwiających przepuszczenie cząstek jednego i zatrzymanie drugiego gazu. Drugie o selektywnej absorpcyjności i przewodności wychwytyją tylko jeden ze składników gazowych, w tym przypadku CO<sub>2</sub>, który przechodzi przez nie na drugą stronę membran. Technologia ta jest z powodzeniem stosowana do wzbogacania biogazu przez ciśnieniowe rozdzielanie CO<sub>2</sub> od CH<sub>4</sub>. Przy czym ze względu na koszty metoda ta może być stosowana od wydajności biogazu powyżej 500 m<sup>3</sup>/h [9.59].



## Wykorzystanie ditlenku węgla w przemyśle spożywczym

Przemysł spożywczy jest dużym odbiorcą CO<sub>2</sub>, który jest nietoksyczny, bezzapachowy, antybakteryjny, nie utlenia i osłania przed dostępem powietrza i dlatego jest stosowany od gazowania napojów, konserwacji, chłodzenia i przechowywania produktów spożywczych, wytwarzania aerozoli spożywczych (bita śmietana), dekofeinacji kawy, w stanie nadkrytycznym do produkcji ekstraktów ziołowych, chmielowych, zapachowych, smakowych i naturalnych barwników, remineralizacji wody odsolonej lub destylowanej itd.

## Zagospodarowanie ditlenku węgla w przemyśle lekkim i ciężkim

Kolejne cechy CO<sub>2</sub>, takie jak: niepalność, tanie w eksploatacji parametry stanu nadkrytycznego, dostępność i niska cena predestynują ten gaz do kolejnych zastosowań, takich jak: środek gaśniczy, pralniczy, osłonowy w spawalnictwie typu MIG (*metal inert gas*) i MAG (*metal active gas*), jako rozpuszczalnik, środek chłodzący, do produkcji suchego lodu.

## Zapotrzebowanie na CO<sub>2</sub> w rolnictwie

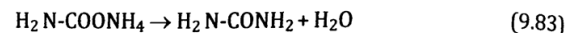
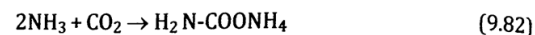
W uprawach foliowych, szklarniowych i w inspektach kontrolowany dodatek tego gazu (tylko dniem) ponad stężenie występujące w powietrzu zwiększa wydajność plonów i intensyfikuje proces wzrostu roślin ozdobnych, warzyw i owoców. Wodne uprawy alg, które wymagają dostarczania CO<sub>2</sub>, wytwarzają tłuszcze i białka, przetwarzane następnie na biodiesel ...



# Technologie związane z CO<sub>2</sub>, wykorzystanie CO<sub>2</sub> w przemyśle chemicznym

## Synteza mocznika

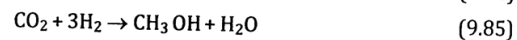
Światowe zapotrzebowanie na mocznik przez przemysł: nawozów azotowych, tworzyw sztucznych, farb i lakierów, chemii gospodarczej i środków piorących, farmaceutycznych jest na poziomie 150 mln ton (2010 r.) [9.46]. Reakcja przebiega dwuetapowo, suchy lód z amoniakiem reaguje egzotermicznie do karbaminianu amonu ( $p = 1,8 \div 2,5$  MPa), który rozkłada się endotermicznie ( $p = 0,2 \div 0,5$  MPa) do mocznika i wody



Zużycie energii wynosi 1,8 ton pary wodnej na tonę mocznika w konwencjonalnej wersji procesu 0,8 ÷ 1,0 ton pary/tonę mocznika w wersji energooszczędnej SSP (*stamicarbon stripping process*).

## Synteza metanolu

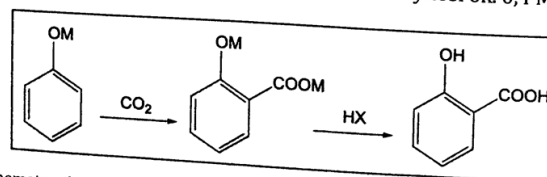
Substratem jest gaz syntezowy, w którym optymalny stosunek modułu  $M = (\text{H}_2 - \text{CO}_2)/(\text{CO} + \text{CO}_2)$  powinien by zawarty w granicach 2,05 ÷ 2,15 [9.24]. Egzotermiczna wysokociśnieniowa ( $t = 250^\circ\text{C}$ ,  $p = 5 \div 10$  MPa) reakcja ma przebieg



Katalizatorami mogą być związki miedzi, ZnO/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lub Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, umożliwiające prowadzenie procesu w łagodniejszych warunkach. Zużycie energii 42 GJ/Mg MeOH po wprowadzeniu niskociśnieniowej technologii LURGI wynosi obecnie (29 ÷ 32) GJ/Mg. Metanol jest stosowany do produkcji wielu związków organicznych oraz biodiesla z oleju rzepakowego i innych paliw MDE (eter dietylowy), MTBE (eter metylo-tertbutylowy), TAME (metylo-tert-amylowy). Roczna produkcja CH<sub>3</sub>OH wynosi ok. 35 Tg (2007 r.) [9.70].

## Synteza kwasu salicylowego

Kwas salicylowy, będący półproduktem syntezy aspiryny, salicylanów i innych leków, otrzymuje się z fenolu i ditlenku węgla zgodnie z reakcją Kolbego–Schmitta. Przebiega ona dwuetapowo z utworzeniem salicylanu sodu ( $t = 100^\circ\text{C}$ ,  $p = 0,5$  MPa), który w kolejnym etapie ( $t = 150 \div 160^\circ\text{C}$ ) ulega temperaturowej hydrolizie do wolnego kwasu salicylowego (rys. 9.20). Roczna produkcja tego kwasu wynosi ok. 0,4 Mg (2007 r.).



Rys. 9.20. Schemat reakcji otrzymywania kwasu salicylowego, gdzie M = Na lub Li

# Technologie związane z CO<sub>2</sub>, wykorzystanie CO<sub>2</sub> w przemyśle chemicznym

## **Synteza węglanów i poliwęglanów organicznych, cyklicznych, liniowych**

Ten nowy kierunek chemicznej technologii organicznej wykorzystuje CO<sub>2</sub> do produkcji: syntetycznych włókien i tworzyw sztucznych (poliestrowych, poliakrylowych, poliwęglanowych, uretanowych), rozpuszczalników wysokowrzących, lakierów, baterii litowych (węglan etylenu), plastyfikatorów itd.

## **Synteza węglanów nieorganicznych**

Ditlenek węgla stosuje się także do produkcji węglanów i wodorowęglanów nieorganicznych, np.: ołowiu, sodu, potasu, amonu i innych. Znajdują one zastosowanie do produkcji: szkła (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), szkliva, smarów i utwardzaczy polietylenu (PbCO<sub>3</sub>), sody oczyszczonej dla przemysłu spożywczego, farmaceutycznego, chemicznego i kosmetycznego (NaHCO<sub>3</sub>), surowców i półproduktów dla przemysłu ceramicznego, skórzanego, tekstylnego, fotograficznego, środków piorących, a także wielu syntez w przemyśle chemicznym (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>).

Przemysł chemiczny, przy obecnym poziomie i strukturze, pomimo tak licznych zastosowań CO<sub>2</sub> w produkcji (mocznik, metanol, tworzywa sztuczne, węglany itd.) ma go w nadmiarze, gdyż jest on produktem odpadowym innych technologii i przemysł ten nie jest w stanie go więcej zużyć. Ponieważ powstają jednak wciąż nowe technologie chemiczne, biotechnologiczne oraz trwają prace nad sztuczną fotosyntezą, a więc sytuacja ta może ulec zmianie.





# Technologie związane z CO<sub>2</sub>, niekonwencjonalne sposoby wykorzystania CO<sub>2</sub>

## Do wspomagania wydobywania ropy

Technologia ta nazywana EOR (*enhanced oil recovery*) polega na wstrzykiwaniu do wyeksploatowanego złoża sprężonego CO<sub>2</sub>, który rozpuszcza się w ropie i zmniejsza jej lepkość i pozornie objętość. Odpompowaną mieszaninę rozdziela się na powierzchni na ropę i gaz, który po sprężeniu zawraca się do złoża. Zużycie ok. 0,5 Mg CO<sub>2</sub> na baryłkę dodatkowo wydobytej ropy (złoże Weyburn Kanada). Do czasu całkowitego wyeksploatowania złoża technologia deponowania w nim CO<sub>2</sub> jest samofinansująca się. Koszty w USD, oszacowane dla wdrożenia inwestycji CO<sub>2</sub>-EOR w złożach na Morzu Północnym wynoszą 1,7 mld rurociagi, 2,2 mld instalacje separacji i wychwyty CO<sub>2</sub>, 5 mld same instalacje EOR.

## Do wspomagania wydobywania gazu ziemnego lub metanu

Jest to analogiczna technologia do EOR, ale przewidziana dla gazu ziemnego CO<sub>2</sub>-EGR (*enhanced gas recovery*) lub metanu z kopalń węgla CO<sub>2</sub>-ECBM (*enhanced coal bed methane recovery*). Jej zamierzeniem jest wypieranie cięższym ditlenkiem węgla lżejszego metanu ze złóż gazu ziemnego, kopalń węgla lub ze złóż hydratów. Prace rozpoznawcze, prowadzone na instalacji pilotażowej CO<sub>2</sub>EGR do wtłaczania CO<sub>2</sub> do złoża K-12 B na Morzu Północnym, przez firmę Gaz de France, zostały przerwane w wyniku fiaska finansowego i technologicznego



# Technologie związane z CO<sub>2</sub>, niekonwencjonalne sposoby wykorzystania CO<sub>2</sub>

## Do wspomagania wydobywania ropy

Technologia ta nazywana EOR (*enhanced oil recovery*) polega na wstrzykiwaniu do wyeksploatowanego złoża sprężonego CO<sub>2</sub>, który rozpuszcza się w ropie i zmniejsza jej lepkość i pozornie objętość. Odpompowaną mieszaninę rozdziela się na powierzchni na ropę i gaz, który po sprężeniu zawraca się do złoża. Zużycie ok. 0,5 Mg CO<sub>2</sub> na baryłkę dodatkowo wydobytej ropy (złoże Weyburn Kanada). Do czasu całkowitego wyeksploatowania złoża technologia deponowania w nim CO<sub>2</sub> jest samofinansująca się. Koszty w USD, oszacowane dla wdrożenia inwestycji CO<sub>2</sub>-EOR w złożach na Morzu Północnym wynoszą 1,7 mld ruropia, 2,2 mld instalacje separacji i wychwyty CO<sub>2</sub>, 5 mld same instalacje EOR.

## Do wspomagania wydobywania gazu ziemnego lub metanu

Jest to analogiczna technologia do EOR, ale przewidziana dla gazu ziemnego CO<sub>2</sub>-EGR (*enhanced gas recovery*) lub metanu z kopalń węgla CO<sub>2</sub>-ECBM (*enhanced coal bed methane recovery*). Jej zamierzeniem jest wypieranie cięższym ditlenkiem węgla lżejszego metanu ze złóż gazu ziemnego, kopalń węgla lub ze złóż hydratów. Prace rozpoznawcze, prowadzone na instalacji pilotażowej CO<sub>2</sub>EGR do wtłaczania CO<sub>2</sub> do złoża K-12 B na Morzu Północnym, przez firmę Gaz de France, zostały przerwane w wyniku fiaska finansowego i technologicznego

## Do wspomagania pracy elektrowni geotermalnych

Ma to być nowa technologia o niezatwierdzonej jeszcze nazwie EGS (*enhanced geothermal systems*), HFR (*hot fractured rocks*) lub HDR (*hot dry rocks*). Ma ona polegać na wstrzykiwaniu sprężonego CO<sub>2</sub> do złóż petrotermalnych, i napędzaniu turbiny gazowej CO<sub>2</sub> w stanie nadkrytycznym. Obecnie w Elektrowniach Geotermalnych wstrzykuje się wodę lub ścieki, a otrzymaną parę zasila turbiny parowe napędzające turbogeneratory.

