

INNOWACYJNA TECHNOLOGIA USUWANIA NO_x Z GAZÓW ODLOTOWYCH ELEKTROWNI ORAZ ELEKTROCIEPŁOWNI SPALINOWYCH ZA POMOCA ́ HTP

Grzegorz Rarata
Instytut Lotnictwa

Streszczenie

Artykuł sygnalizuje nowatorskie podejście do problemu usuwania tlenków azotu oraz innych, uciążliwych zanieczyszczeń, z gazów odlotowych elektrowni oraz elektrociepłowni węglowych, za pomocą roztworów nadtlenu wodoru klasy HTP (jednoskładnikowego, raketowego materiału pędnego oraz uniwersalnego utleniacza zarazem). Znane są już od dwóch dekad technologie bazujące na wykorzystaniu mniej stężonych roztworów H_2O_2 (rzędu 0,1 – 5%) usuwania NO_x w fazie wodnej (wykorzystujące reakcje H_2O_2 z rozpuszczonymi NO_x). Omawiana jednak, eksperymentalna technika, opracowana m.in. przy udziale NASA, opiera się o wykorzystanie niezwykle reaktywnych form rodnikowych tlenu, jakie powstają w procesie rozkładu (np. katalitycznego lub też termicznego) HTP, a które mogą wydajnie i szybko utleniać NO już w fazie gazowej.

1. WPROWADZENIE

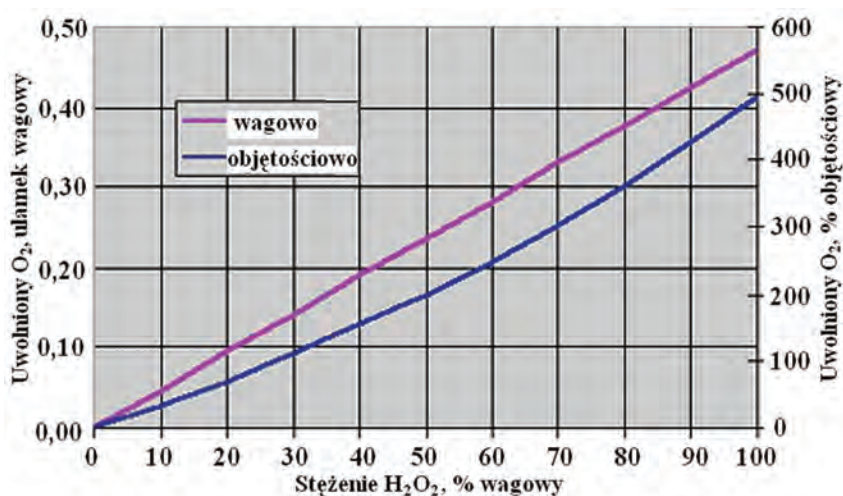
Nadtlenek wodoru, H_2O_2 , klasy HTP (oznaczany również jako RGHP) zaczyna być coraz intensywniej badany jako obiecujące medium do wytwarzania odpowiedniego natężenia rodników (tlenu singletowego) do rozkładu toksycznych wyziewów z spalinowych elektrowni węglowych (w urządzeniach o angielskiej nazwie „radical injectors”). Technologie tego typu badane są intensywnie w USA, m.in. przez KSC (Kennedy Space Center), Phoenix Systems International oraz Swift Enterprises [1, 2, 3]. Zwłaszcza przeprowadzone w tym względzie przez Phoenix Ltd. badania w instalacji pilotowej dowiodły m.in., że możliwe jest niemal 100% usunięcie NO z gazów odlotowych (poprzez utlenienie NO do NO_2 a następnie związanie chemiczne powstałego dwutlenku azotu do związku, który można wykorzystać jako nawóz.

Nadtlenek wodoru klasy HTP (czyli high-test hydrogen peroxide – stężony powyżej 70% oraz odpowiednio czysty) zyskuje obecnie (a właściwie ponownie, po okresie kiedy był intensywnie wykorzystywany w NASA oraz siłach zbrojnych, głównie w USA oraz Wielkiej Brytanii) coraz większą uwagę jako obiecujący, jednoskładnikowy materiał pędny oraz wydajny utleniacz, dotychczas stosowany głównie w dwuskładnikowych układach raketowych typu paliwo-utleniacz. Jedną z najważniejszych cech, która sprawia, że nadtlenek wodoru ma zastosowanie jako jednoskładnikowy materiał pędny, jest jego skłonność do energetycznego rozkładu do produktów gazowych, a przy tym jego wysoka stabilność, brak reakcji chemicznej ze składnikami

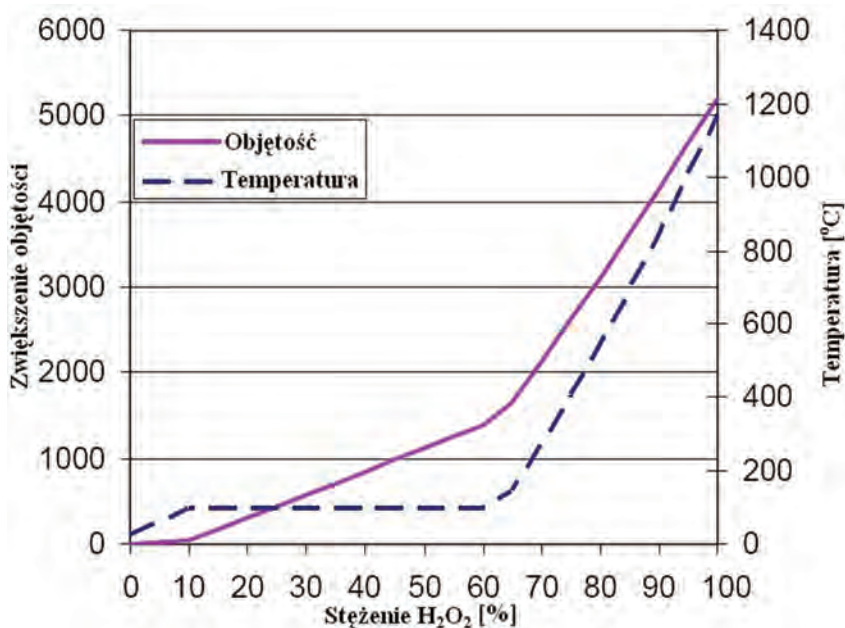
atmosfery oraz bardzo niska toksyczność. Nadtlenek wodoru w postaci czystej oraz stężonych roztworów jest związkami silnie endotermicznymi, a przez to nietrwałymi, mogącymi w temperaturze otoczenia podlegać reakcji rozkładu (w kontakcie z katalizatorem, np. MnO_2 , Ag czy też Pt na nośniku ceramicznym) do gorących produktów, tj. wody oraz tlenu atomowego (tzw. tlen *in statu nascendi*). Zapis globalnej reakcji jego rozkładu przedstawia równanie poniżej (z uwzględnieniem rekombinacji rodników tlenowych) [4]:



Powstający w powyższej reakcji tlen atomowy nazywany jest też rodnikiem tlenowym. Jest to atom, który posiada jeden niesparowany elektron (O). Konfigurację elektronową rodnika tlenowego można więc zapisać jako: (2, 7). W takim ujęciu również cząsteczki tlenku azotu czy też dwutlenku azotu należą do wolnych rodników [5]. Stężony, 90% H_2O_2 (HTP), zawiera w sobie 42,3% aktywnego tlenu (uwalnianego podczas jego rozkładu), zaś 70% HTP uwalnia 32,8% aktywnego O_2 (rys. 1). Oczywiście temperatura powstających gazów różnie wraz ze stężeniem roztworu HTP podlegającego rozkładowi (rys. 2).



Rys. 1. Wielkość uwalnianego tlenu (w stosunku masowym oraz objętościowym) przez roztwory H_2O_2

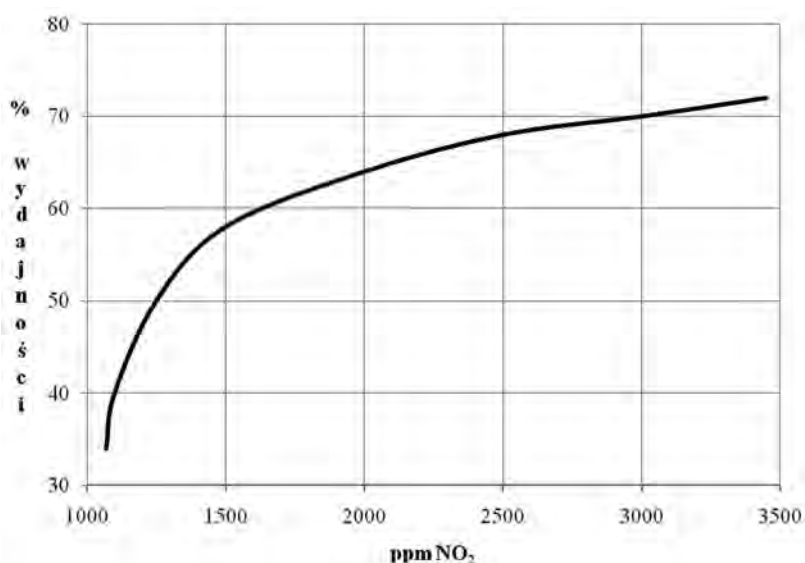


Rys. 2. Efekt adiabatycznego rozkładu H_2O_2 (temperatura oraz liczba litów gazu generowanego przez 1 litr H_2O_2)

Produkowany od połowy lat 90-tych ubiegłego wieku w Puławach H_2O_2 o najwyższym, dostępnym obecnie w kraju stężeniu, tj. 60% (głównie dla potrzeb przemysłu papierniczego oraz włókienniczego), generalnie nie nadaje się do celów napędowych oraz badań nad utlenieniem NO w fazie gazowej. Przede wszystkim z dwu powodów; po pierwsze zbyt małego stężenia, a po drugie zbyt dużego poziomu dodatków – głównie fosforanów – celem stabilizacji roztworu (rzędu nawet 450 ppm PO_4^{3-}). Fosforany są silnymi truciznami heterogenicznych katalizatorów rozkładu H_2O_2 opartych o takie metale aktywne jak srebro czy platyna. Jedyną więc opcją dla aktualnie prowadzonych w kraju prac badawczych, wymagających stosowania stężonego H_2O_2 , jest zakup próbek tej substancji za granicą (np. 70% „food grade” z Arkemy lub też o wiele droższy, klasy HTP, 87,5 oraz 90%, dostępny w Evonik Degussa). Innym zaś, dość często praktykowanym przez badaczy, zwłaszcza akademickich, rozwiązaniem jest własna produkcja H_2O_2 klasy HTP. Ta druga opcja, oprócz znajomości odpowiedniej metody preparatyki chemicznej (destylacja pod obniżonym ciśnieniem) wymaga również stosowania czystego półproduktu (H_2O_2 klasy „food grade” lub też „electronic grade”), tak aby możliwe było uprzednie usunięcie fosforanów na odpowiednim, kompatybilnym materiałowo z HTP, złożu jonitowym (do poziomu rzędu ułamka ppm).

2. PODSTAWY TEORETYCZNE NOWEJ METODY USUWANIA NO_x

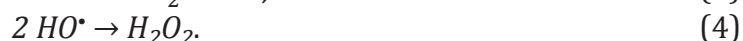
Od dawna wiadomo, że tlenki azotu rozpuszczają się w wodzie z wytworzeniem kwasu azotowego (III) oraz azotowego (V). Jednakże kwas azotowy jest nietrwały, i łatwo ulega reakcji dysproporcjonowania do NO oraz NO_2 . Aby zapobiec temu zjawisku absorpcję NO_x prowadzono w obecności czynnika utleniającego, jakim był niewielki (rzędu kilku %) dodatek H_2O_2 (standardowy potencjał utleniający równy 1,8 V) [6].



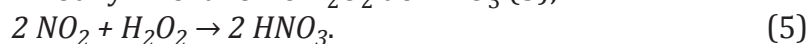
Rys. 3. Zależność skuteczności absorpcji NO_2 od jego stężenia w gazie [7]

Z powyższego rysunku (rys. 3) wynika, że efektywność absorpcji NO_2 zależy m.in. od jego stężenia w fazie gazowej. Zależy ona jednak również od takich czynników jak stosunek molowy NO do NO_2 , czas zajścia reakcji (który wynosi co najmniej kilka sekund) oraz stężenie powstającego w absorberze kwasu azotowego. W praktyce wszystko to sprawia, że pojawia się ryzyko wtórnego zanieczyszczenia powietrza na skutek desorpcji NO_x .

Najprostszy zapis, wykorzystywanego w opisywanym tutaj, nowatorskim procesie oczyszczania gazów odlotowych, mechanizmu reakcji rozkładu HTP oraz utleniania NO w fazie gazowej (w temperaturze rzędu 300 do 400°C), można przedstawić za pomocą następujących reakcji:



Powyższe reakcje przedstawiają typowy zapis rozkładu katalitycznego nadtlenu wodoru. Równania (2) oraz (3) odpowiadają zapisowi reakcji łańcuchowych, co oznacza, że powstałe w wyniku rozpadu katalitycznego H_2O_2 (reakcja 1) rodniki hydroksylowe (HO^\bullet) są w ich wyniku powielane, aż do momentu kiedy ulegną rekombinacji na cząstkach np. zanieczyszczeń lub też wzajemnej rekombinacji (reakcja 4). Dlatego też reakcja (1) jest kluczową dla zajścia początkowej fazy rozkładu H_2O_2 . W praktyce zaś okazuje się, że wystarczający jest nawet relatywnie niewielki udział części rozłożonego H_2O_2 (zaledwie kilka procent) do tego, aby wystąpiła znaczna konwersja obecnego w spalinach NO do NO_2 . Powstały w wyniku powyższych reakcji NO_2 może z kolei zostać utleniony w wodnym roztworze H_2O_2 do HNO_3 (5);



Powstający na skutek powyższej reakcji (5) kwas azotowy podlega odseparowaniu w odpowiednio w tym celu zaprojektowanym skruberze.

W testowej instalacji firma Phoenix Systems International zastosowała 70% H_2O_2 klasy HTP oraz odpowiedni katalizator do jego rozkładu. Ostatnie zaś wspólne testy polowe z NASA wykazały jeszcze lepszą skuteczność w usuwaniu NO , m.in. poprzez zastosowanie wydajniejszych katalizatorów rozkładu nadtlenu HTP. Dodatkowo, EPA (amerykańska Agencja Ochrony Środowiska) potwierdziła bardzo wysoką skuteczność nowego systemu oczyszczania gazów odlotowych w usuwaniu innych zanieczyszczeń, takich jak tlenki siarki oraz metale ciężkie, a zwłaszcza rtęć [1].

Dla optymalnego działania takiej instalacji wymagane jest wcześniejsze usunięcie tlenków siarki z gazów odlotowych (poprzez włączenie do systemu dodatkowego skrubera, który w efekcie końcowym produkuje kwas siarkowy). Rozdzielenie powstających kwasów w pozwala na skuteczniejsze usuwanie NO_x , a zwłaszcza słabo rozpuszczalnego w wodzie NO , poprzez jego szybki proces utleniania jeszcze w fazie gazowej. Okazuje się, że w tych samych warunkach (w fazie gazowej) znaczące ilości emitowanej rtęci (głównie w formie pierwiastkowej, jako para monoatomowa) również są utleniane i możliwe do usunięcia (wraz z powstającym kwasem siarkowym). Równie istotną kwestią pozostaje fakt, że metoda oparta o proces zachodzący w gazach odlotowych, w fazie gazowej, jest nie tylko wysokowydajną techniką usuwania podstawowych zanieczyszczeń z gazów odlotowych elektrowni węglowej, lecz także tanią, prostą w utrzymaniu oraz nie wpływającą bezpośrednio na proces spalania w palenisku (co jest problemem w przypadku większości selektywnych metod niekatalitycznych usuwania NO_x). Jedynie wykonanie instalacji, mającej bezpośredni kontakt z HTP, wymaga zastosowania odpowiednich materiałów konstrukcyjnych, będących kompatybilnymi z roztworami HTP (np. stali 316L, specjalnych stopów aluminium).

Badania przeprowadzone wspólnie przez Phoenix Systems International oraz NASA na testowej instalacji pilotowej potwierdziły, że dzięki technologii wykorzystującej produkty rozkładu HTP oraz ich reakcję w fazie gazowej, możliwe jest usunięcie ponad 98% NO_x , 99,9% SO_x oraz ponad 95% rtęci [1]. Ponadto, stwierdzono, że zastosowanie HTP o jeszcze większym stężeniu powinno pozwolić na zwiększenie efektywności całości procesu usuwania zanieczyszczeń.

3. PODSUMOWANIE

Wydaje się, że technologia usuwania tlenków azotu oraz wielu innych, uciążliwych dla środowiska zanieczyszczeń emitowanych ze strumieniem gazów odlotowych, w oparciu o ich utlenianie w fazie gazowej za pomocą reaktywnej formy tlenu, wytwarzanej z HTP oraz

odpowiedniego katalizatora jego rozkładu, jest nową, skuteczną metodą. Ponadto, technika taka jest atrakcyjną ekonomicznie alternatywą dla innych, np. selektywnych nie-katalitycznych metod (SNCR) oczyszczania gazów odlotowych z elektrowni i ciepłowni węglowych, które wymagają używania znacznych ilości reagentów takich jak amoniak lub mocznik oraz przestrzegania ściśle określonych warunków procesu spalania paliwa.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Chung L., Huang H.S.: *Phoenix-NASA Low Temperature Multi-Pollutant (NO_x , SO_x and Mercury) Control System for Fossil Fuel Combustion*, International Conference for Power Engineering, Hangzhou, China, 2007.
- [2] Rusek J.J.: *Hydrogen Peroxide for Propulsion and Power Applications: A Swift Perspective*, Swift Enterprises, Ltd., West Lafayette, Indiana, 2004.
- [3] Parrish C.F.: *High Temperature Decomposition of Hydrogen Peroxide*, National Aeronautics and Space Administration, USA.
- [4] Wernimont E., Ventura M., Garboden G., Mullens P.: *Past and Present Uses of Rocket Grade Hydrogen Peroxide*, General Kinetics, LLC Aliso Viejo, CA 92656.
- [5] Bartosz G.: *Druga twarz tlenu – Wolne rodniki w przyrodzie*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2003.
- [6] *Cost-effective Waste Water Treatment with INTEROX Hydrogen Peroxide*, Technical Publication, Solvay Chemicals, 2005.
- [7] Gierżatowicz R., Pawłowski L.: *Nadtlenek wodoru w sozotechnice – perspektywy wykorzystania*, Politechnika Lubelska, 1996.

Grzegorz Rarata

INNOVATIVE TECHNOLOGY OF NO_x REMOVAL FROM COAL-FIRED HEAT AND POWER-PLANTS FUMES WITH HTP

Abstract

Innovative technology for NO_x removal from coal-fired heat and power-plants developed by Phoenix Systems International and NASA is briefly presented. This is low temperature multi-pollutant control system. NASA jointly developed a gas-phase oxidizer system that effectively (~100%) converts nitric oxide (NO), the primary NO_x component from fossil-fuel combustion, to NO_2 . Initial laboratory work found that some of the catalysts can effectively decompose hydrogen peroxide and produce oxidative species that quickly oxidizes NO to NO_2 . It was found that the NO oxidizer system also oxidizes elemental Mercury in the gas phase, which ultimately led to a system that captures >95 percent of the total Mercury emissions. Capture of SO_x (primarily SO_2) was necessary in order to efficiently oxidize NO to NO_2 .