

A4124I

Prace Naukowe Instytutu Inżynierii Ochrony Środowiska
Politechniki Wrocławskiej

Seria: Monografie

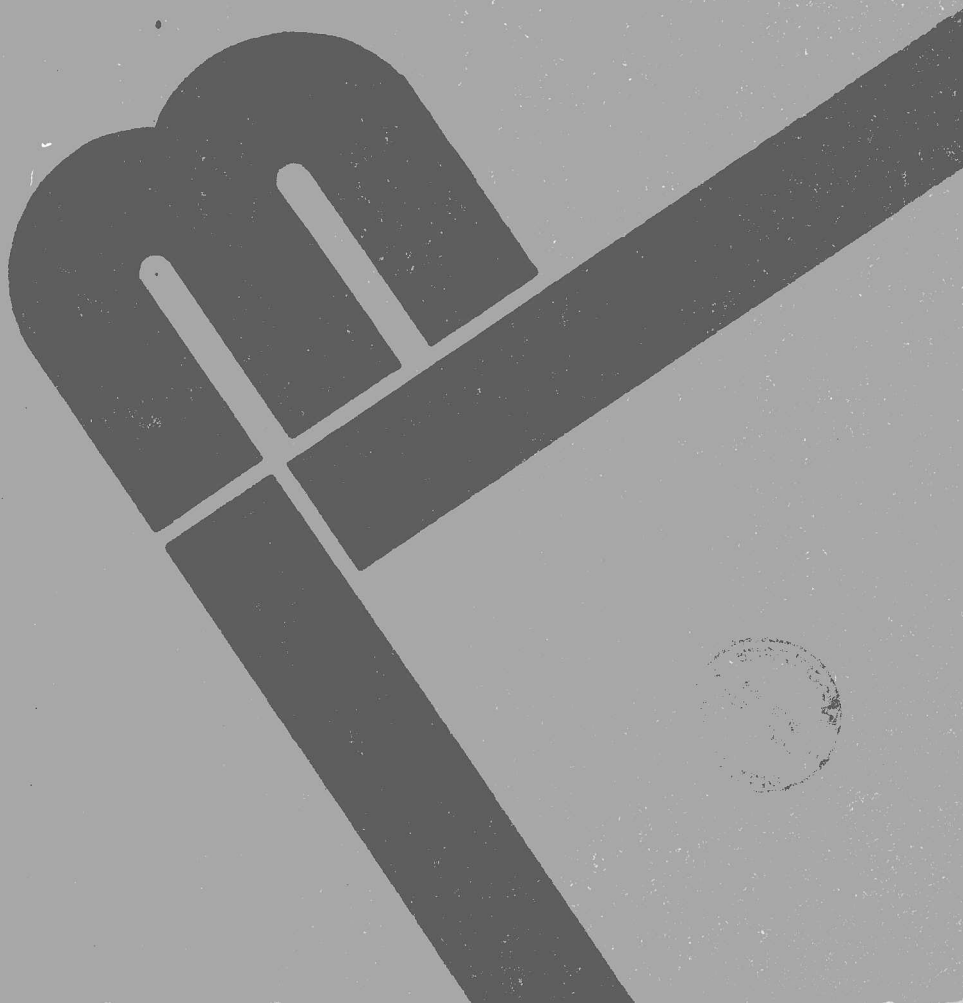
Mag 62

30

Józef Kuropka

Oczyszczanie gazów odlotowych z tlenków azotu

Wrocław 1988



PRACE NAUKOWE POLITECHNIKI WROCLAWSKIEJ

Scientific Papers of the Institute of Environment Protection Engineering
No. 62 of the Technical University of Wrocław No. 62

Monographs

No. 30

1988

Józef KUROPKA

Removal of nitrogen oxides from industrial gases

Prace Naukowe Instytutu Inżynierii
Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej

62

Seria:
Monografie

30

Józef Kuropka

Oczyszczanie gazów odlotowych z tlenków azotu



Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej · Wrocław 1988

Recenzenci

Jan KONIECZYŃSKI

Iwo POLLO

Redaktor naukowy

Edward GOMÓŁKA

Opracowanie redakcyjne i korekta

Maria KOPEĆ

© Copyright by Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1988

WYDAWNICTWO POLITECHNIKI WROCŁAWSKIEJ
Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

ISSN 0084 – 2869

Nakład 250 + 70. Ark. wyd. 10,75. Ark. druk. 9. Papier offset. kl. III, 70 g, B1.
Oddano do druku w listopadzie 1988 r. Druk ukończono w grudniu 1988 r.
Zakład Graficzny Politechniki Wrocławskiej. Zam. nr. 3914/88. Cena zł 270,-

Oczyszczanie, gazy odlotowe, tlenki azotu, absorpcja kwaśna, absorpcja alkaliczna, substancje utleniające, substancje redukujące, sorpcja, aniony, technologie

Józef KUROPKA*

OCZYSZCZANIE GAZÓW ODLOTOWYCH Z TLENKÓW AZOTU

Przedstawiono problem skażenia środowiska tlenkami azotu oraz środki zmierzające do poprawy i ochrony środowiska naturalnego. Dokonano kompleksowej analizy aktualnego stanu techniki w zakresie metod oczyszczania gazów odlotowych z tlenków azotu oraz podjęto badania własne opracowania technologii oczyszczania gazów odlotowych z tlenków azotu. Stwierdzono przydatność wybranych roztworów absorpcyjnych do unieszkodliwiania tlenków azotu z gazów odlotowych oraz możliwość intensyfikacji procesu oczyszczania. Ustalono empiryczne zależności opisujące wpływ podstawowych parametrów takich, jak stężenie tlenków azotu w gazie, prędkość gazu, stężenie i rodzaj roztworu absorpcyjnego, gęstość zraszania, rodzaj i wysokość wypełnienia oraz opory przepływu gazu, na proces oczyszczania gazów z tlenków azotu. Opracowano korelacje uogólniające wyniki badań absorpcji kwaśnej i alkalicznej tlenków azotu oraz sorpcji tlenków azotu na anionitach w postaci funkcji $\eta = 1 - \exp[-f(\text{zmiennie procesu})]$. Wielowariantowe badania dały podstawę do opracowania technologii usuwania i utylizacji tlenków azotu z gazów odlotowych po produkcji kwasu siarkowego metodą nitrozową oraz technologii unieszkodliwiania tlenków azotu z małych emitorów. Opracowane technologie stanowią propozycję oczyszczania gazów odlotowych z tlenków azotu w bardzo prostym układzie technologicznym. Mają więc uzasadnienie zarówno ekonomiczne, jak i ze względu na ochronę środowiska naturalnego w szerokim pasie wokół zakładów emitujących tlenki azotu.

1. WSTĘP

Zanieczyszczenie powietrza atmosferycznego wskutek emisji szkodliwych substancji zawartych w gazach odlotowych to jeden z głównych prob-

* Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

lemów rozwijającego się przemysłu. Szczególnie niepokoi szybki wzrost ilości wyrzucanych do powietrza atmosferycznego takich zanieczyszczeń gazowych, jak dwutlenek siarki, tlenki azotu, tlenek węgla, fluorowodor i czterofluorek krzemu, siarkowodor, dwusiarczki węgla i inne. Zanieczyszczenia te w postaci par i gazów powstają w procesach produkcyjnych jako produkty uboczne bądź odpadowe. Jeśli przedostają się do powietrza otaczającego stanowiska pracy w większych stężeniach, stają się niebezpieczne dla zdrowia pracowników bezpośrednio związanych z produkcją. Emitowane z zakładu działają szkodliwie na całe środowisko biologiczne znajdujące się w okolicy, nieraz bardzo odległej. Z tych względów troska o czystość powietrza atmosferycznego jest sprawą ogromnej wagi.

O ile problem ograniczenia emisji pyłów jest rozwiązany, o tyle rozwiązanie problemu neutralizacji szkodliwych gazów odprowadzanych do powietrza atmosferycznego wymaga dalszych licznych prób i badań. Wynika to nie tylko z różnych własności fizykochemicznych i zmiennego składu poszczególnych składników gazowych, ale także z różnych proporcji ich zawartości, niejednokrotnie agresywnego i wybuchowego charakteru, jak i z różnych objętości natężeń przepływu gazów emitowanych do atmosfery.

Analizując przyczyny nadmiernego zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego substancjami toksycznymi należy stwierdzić, że jedną z głównych przyczyn takiego stanu jest niedostateczne dopracowanie parametrów wielu procesów technologicznych, a także niewłaściwa hermetyzacja eksploatowanych urządzeń, w których te procesy zachodzą. Opracowanie skutecznych, a jednocześnie stosunkowo tanich sposobów unieszkodliwiania zanieczyszczeń gazowych nie jest łatwe również dlatego, iż niejednokrotnie należałoby oczyszczać olbrzymie objętości przemysłowych gazów odlotowych zawierających niewielkie ilości zanieczyszczeń gazowych.

Liczne prace badawcze prowadzone szczególnie w krajach uprzemysłowianych rozwijają się w dwóch zseksjonowanych kierunkach: technologicznym i aparaturowym. W pierwszym przypadku poszukuje się jak najprostszej i taniej technologii oczyszczania gazów, natomiast w drugim - prowadzi się prace nad najbardziej racjonalnymi rozwiązaniami konstrukcyjnymi aparatów i urządzeń uwzględniając przede wszystkim efektywność ekonomiczną inwestycji i eksploatacji.

W obu jednak kierunkach wybór najważniejszego układu oczyszczającego odlotowe gazy przemysłowe jest uzależniony od parametrów oczyszczanego gazu i możliwości utylizacji produktów oczyszczania w macierzystym zakładzie oraz możliwości technicznych i ekonomicznych. Obecna zaś sytuacja ekonomiczna kraju determinuje poszukiwanie takich technologii oczyszczania gazów, które umożliwiają ograniczenie emisji zanieczyszczeń gazowych do powietrza atmosferycznego przy minimalnych nakładach.

2. PROBLEM SKAŻENIA ŚRODOWISKA TLENKAMI AZOTU

Tlenki azotu stanowią jeden z najbardziej uciążliwych składników gazowych zanieczyszczających powietrze atmosferyczne. Spośród kilku możliwych form występowania tlenków azotu (N_2O , NO , N_2O_3 , NO_2 , N_2O_4 , N_2O_5) w powietrzu atmosferycznym najwięcej jest tlenku azotu (NO) i dwutlenku azotu (NO_2). Ich sumę ($NO+NO_2$) w inżynierii środowiskowej przyjęto oznaczać wspólnym symbolem NO_x .

Zanieczyszczenia te działają silnie toksycznie na środowisko naturalne człowieka, biorąc m. in. istotny udział w tworzeniu smogu fotochemicznego.

2.1. Tlenki azotu - emisja, imisja, wartości dopuszczalne

Szacuje się, że w Polsce roczna emisja tlenków azotu wynosi około 1,5 do 2 mln Mg [1]. Zanieczyszczenia te towarzyszą wszystkim procesom spalania paliw stałych, ciekłych i gazowych. Pochodzą więc z energetyki, transportu, zwłaszcza samochodowego i samolotowego, jak również z gospodarstw domowych. Typowymi wartościami emisji, jeśli chodzi o kotły niekontrolowane, są emisje w zakresie od 250 do 1400 mg/m^3 dla gazu i od 500 do 1500 mg/m^3 dla oleju [2]. Tlenki azotu towarzyszą wszystkim procesom wysokotemperaturowym, m. in. w hutnictwie żelaza i stali. W gazach pieców martenowskich sumaryczne stężenie NO_x podczas wytopu bez użycia tlenu może wynosić od 600 do 800 mg/m^3 . Intensyfikacja zaś procesu tlenem powoduje podwyższenie stężenia NO_x do 1000 $mg NO_x/m^3$ i powyżej tej wartości [3].

Źródłem emisji tlenków azotu do powietrza atmosferycznego są także technologie, w wyniku których powstają tlenki azotu w następstwie odpowiednich reakcji chemicznych. Należą tu przede wszystkim zakłady chemiczne produkujące kwas azotowy i nawozy sztuczne, kwas siarkowy metodą nitrozową, pochodne kwasu azotowego w syntezie organicznej. Ponadto źródłem emisji tlenków azotu są wszelkie reakcje powierzchniowego roztworzenia metali w kwasie azotowym.

Według Nowickiego [1] w Polsce roczna emisja tlenków azotu do powietrza atmosferycznego z technologii przemysłowych wynosi od 0,4 do 0,7 mln Mg. Źródła te stanowią istotne zagrożenie dla środowiska ze względu na ich niekiedy znaczną lokalną koncentrację.

Większość ważniejszych źródeł emisji wydala do atmosfery gazy o niskim stopniu utlenienia, co bardzo komplikuje rozwiązanie usuwania tlenków azotu z gazów odlotowych [4] (tab. 1).

Ważniejsze źródła emisji tlenków azotu [4]

Źródło emisji	Zawartość w gazach		Stopień utlenienia NO_2/NO_x
	O_2 , mg	NO_x , ppm	
Spalanie:			
- gazu ziemnego	5	150-300	0,03
- ropy	1-5	250-400	0,1
- węgla	5	500-1000	0,05
Piece			
- metalurgiczne	5-15	100-300	0,3
- szklarskie	10	500-1000	0,05
- cementowe	10-20	100-400	0,1
Zakłady petrochemiczne	5-10	200-400	0,1
Zakłady kwasu azotowego	2-3	1500-4000	0,1-0,5
Gazy nitrozowe z trawienia metali i innych źródeł	różnie	2000-3000	

W kraju, przy stosowaniu węgla jako głównego surowca energetycznego i obecnie i w przyszłości, należy obawiać się znacznego wzrostu zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego tlenkami azotu o niskim stopniu utlenienia, a zatem odznaczających się tendencją do kumulowania w atmosferze i przenoszenia na znaczne odległości [5].

Wartości dopuszczalnych stężeń tlenków azotu (w przeliczeniu na N_2O_5) zostały określone rozporządzeniem Rady Ministrów z dnia 30 września 1980 r. (Dz. U. z dnia 5 listopada 1980 r. Nr 24, poz. 89) i wynoszą w mg/m^3 :

- a) dla obszarów chronionych
 - w ciągu 30 min - 0,5
 - średniodobowe - 0,15
 - średnioroczne - 0,022
- b) dla obszarów specjalnych
 - w ciągu 30 min - 0,15
 - średniodobowe - 0,05
 - średnioroczne - 0,0079.

Uwzględniając współczynnik toksyczności NO_x względem SO_2 (który wynosi 2,9) można przyjąć, że oddziaływanie tlenków azotu jako zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego w skali Polski jest co najmniej tego samego rzędu co dwutlenku siarki. Ograniczenia wprowadzone w krajach uprzemysłowionych definiują w postaci odpowiednich aktów prawnych dopusz-

czalne wartości NO_x , emitowanych z gazami odlotowymi na poziomie 200 mg/m^3 [2].

2.2. Mechanizm powstawania tlenków azotu

Przyczyną powstawania tlenków azotu w procesach spalania jest homogeniczna reakcja tlenu z azotem w wysokiej temperaturze. Spośród wszystkich znanych tlenków azotu w bezpośredniej syntezie z pierwiastków w reakcji endotermicznej tworzy się jako jedyny tlenek azotu. Istotny wpływ na ilość tworzącego się tlenku azotu ma wysokość temperatury spalania [6].

Teoretycznie w zakresie temperatury 293–803 K stężenie NO wynosi od 0,12 do 346 mg/m^3 , natomiast w zakresie temperatury 1773–2273 K gwałtownie wzrasta i wynosi od 3200 do 21500 mg/m^3 [3].

Utworzony tlenek azotu jest związkami nietrwałymi i w miarę obniżania temperatury spalin albo ulega rozpadowi na azot i tlen, albo w sprzyjających warunkach dąży do utworzenia trwałego związku, jakim jest dwutlenek azotu. Czynnikiem sprzyjającym przejściu tlenku azotu w dwutlenek azotu jest obniżona temperatura przy równoczesnej obecności wolnych atomów tlenu.

W emitowanych do powietrza atmosferycznego spalinach współistnieją obydwie te związki. O ilości powstających tlenków azotu (NO_x) decydują m. in. temperatura spalania, stężenie reagentów (N_2 i O_2) w czasie spalania, czas kontaktu reagentów zwłaszcza w strefie wysokich temperatur, rodzaj urządzeń paleniskowych, rodzaj paliwa i jakość jego mieszania z powietrzem itp. [2], [3].

Przyczyną emisji NO_x przez przemysł chemiczny jest natomiast niepełne oczyszczenie gazów poreakcyjnych, wywołane warunkami technicznymi (np. zbyt duża zawartość tlenku azotu w mieszaninie tlenków azotu podczas absorpcji) oraz ekonomicznymi.

2.3. Skutki toksycznego oddziaływania tlenków azotu na człowieka i jego środowisko

Tlenek azotu jest gazem bezbarwnym i bez zapachu, trwałym w wysokich temperaturach, w niskich natomiast ulega rozkładowi na tlen i azot, bądź też łączy się z tlenem dając dwutlenek azotu. Tlenek azotu jest bezpośrednio w bardzo małym stopniu szkodliwy dla otoczenia.

Przeciwnie właściwości wykazuje dwutlenek azotu, działający bezpośrednio szkodliwie na człowieka i jego środowisko. Dwutlenek azotu ma czerwonobrunatny kolor i ostry duszący zapach. Z punktu widzenia sanitarnego dwutlenek azotu jest substancją o bardzo dużym stopniu toksyczności. Istotne znaczenie ma fakt, że dwutlenek azotu jest zaliczany do

Obecność nadmiernych ilości NO_x w powietrzu atmosferycznym prowadzi do uszkodzenia i niszczenia roślinności oraz drzewostanu.

Dwutlenek azotu w zetknięciu z wilgocią (para wodna) reaguje jako bezwodnik azotawo-azotowy, z równoczesnym utworzeniem kwasu azotawego (HNO_2) i azotowego (HNO_3).

Kwas azotowy jest przyczyną korozji metali, działa destruktywnie na bardzo wiele materiałów budowlanych, niszczy również tkaniny. Specjaliści coraz częściej sygnalizują, że tlenki azotu stanowią duże zagrożenie dla górnych warstw stratosfery ziemskiej, gdyż powodują rozkład ozonu, naturalnej osłony powierzchni Ziemi przed promieniowaniem ultrafioletowym Słońca [2], [3]. Duża zaś toksyczność tlenków azotu, inicjowanie przez nie reakcji fotochemicznych i wpływ na przeźroczystość powietrza atmosferycznego stawiają je w rzędzie najbardziej niebezpiecznych zanieczyszczeń.

2.4. Możliwości ograniczenia emisji tlenków azotu

Ograniczenie emisji tlenków azotu do powietrza atmosferycznego przez zakłady energetyczne i ogrzewcze [2], [10] możliwe jest obecnie przez:

- a) przeróbkę i uszlachetnianie paliwa (m. in. zgazowanie węgla),
- b) ograniczenie ilości tlenków azotu wytwarzanych w procesie spalania,
- c) usuwanie tlenków azotu z gazów spalinowych.

O ile pierwszy kierunek ograniczenia emisji tlenków azotu nie rokuje nadziei na zastosowanie go w najbliższej przyszłości, ponieważ jest mało efektywny i wymaga budowy potężnego przemysłu uszlachetniającego paliwa, o tyle dwa następne kierunki są stosowane i rozwijane obecnie na dużą skalę w wielu wysoko uprzemysłowionych krajach.

Ograniczenie powstawania tlenków azotu w procesie spalania jest możliwe przez [2]:

- modyfikację konstrukcji kotłów
- stosowanie palników o specjalnej konstrukcji
- minimalny nadmiar powietrza
- zredukowany podgrzew powietrza
- doprowadzenie wody i pary do strefy spalania
- recyrkulację spalin
- spalanie dwustrefowe (redukcja, utlenianie)
- spalanie katalityczne
- spalanie w złożu fluidalnym
- spalanie rusztowe.

Realizacja wymienionych sposobów ograniczenia ilości powstających tlenków azotu w kotłach energetycznych nie jest możliwa w jednakowym

stopniu i we wszystkich przypadkach. Wartości redukcji tlenków azotu sięgają od 10 do 80% w zależności od rodzaju paliwa i kotła oraz zastosowanej metody.

Bardzo efektywny jest trzeci kierunek ograniczenia emisji tlenków azotu, gdyż pozwala zmniejszyć zawartość tlenków azotu w spalinach o 70-85%, a w niektórych przypadkach nawet o 95%. Instalacje do usuwania tlenków azotu ze spalin są jednakże bardzo kosztowne i dlatego są stosowane przede wszystkim w krajach wysoko uprzemysłowionych, szczególnie w Japonii, USA i RFN. W krajach tych prowadzone są również obecnie bardzo intensywne prace badawcze nad łącznym usuwaniem tlenków azotu i dwutlenku siarki z gazów spalinowych [11]-[13]. Rozwój zaś dopalaczy spalin samochodowych powinien w najbliższej przyszłości doprowadzić do znacznego ograniczenia emisji tlenków azotu z silników.

Zawartość tlenków azotu w przemysłowych gazach odlotowych można zmniejszyć do granic określonych normami sanitarnymi przez wydzielanie toksycznych związków ze strumienia gazów opuszczających instalację i zawrócenia ich do głównego procesu produkcyjnego, bądź też przeprowadzenia ich w związki użyteczne. Takie postępowanie wydaje się najbardziej racjonalne z ekonomicznego punktu widzenia. Niestety, żadna ze współcześnie opracowanych i opartych na tej zasadzie metod nie spełnia oczekiwań, obciążając proces główny w mniejszym lub większym stopniu dodatkowymi kosztami. Wynika to między innymi ze złożoności samych procesów technologicznych, jak i konieczności stosowania niekiedy kombinowanych metod usuwania tlenków azotu z przemysłowych gazów odlotowych.

3. OCZYSZCZANIE GAZÓW ODLOTOWYCH Z TLENKÓW AZOTU - OBECNY STAN TECHNIKI

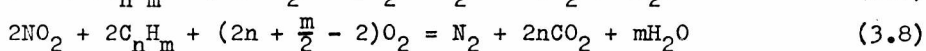
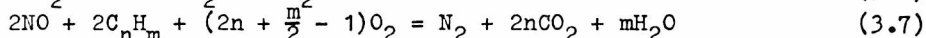
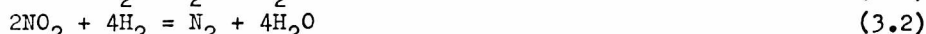
Metody proponowane i stosowane do usuwania tlenków azotu z gazów odlotowych można usystematyzować według różnych kryteriów [11]-[20], przy czym podział taki zawsze jest niepełny i dokonywany nieco subiektywnie. Przegląd niektórych opublikowanych w świecie informacji dotyczących przemysłowych instalacji do oczyszczania gazów odlotowych z tlenków azotu może być przydatny podczas podejmowania decyzji dotyczących rozwiązania tego problemu w Polsce. Dotychczas bowiem wszelkie badania krajowe różnych metod usuwania tlenków azotu z gazów odlotowych kończyły się na skali ówiercechnicznej, a przemysłowe zastosowanie którejkolwiek z nich nadal czeka na realizację.

Stosowane w ostatnich latach metody usuwania związków azotu z gazów odlotowych można podzielić na następujące grupy: redukcja katalityczna, adsorpcja, absorpcja.

3.1. Redukcja katalityczna

Redukcja katalityczna jest efektywną, ale i bardzo kosztowną metodą oczyszczania gazów odlotowych [2]. Jest stosowana przede wszystkim w krajach wysoko uprzemysłowionych do unieszkodliwiania tlenków azotu z gazów spalinowych oraz z gazów odlotowych, powstających podczas produkcji kwasu azotowego. Metoda ta wymaga użycia katalizatorów oraz jako gazów redukcyjnych: wodoru, tlenku węgla, metanu i innych węglowodorów, również amoniaku, który w obecności tlenu reaguje selektywnie z tlenkami azotu.

W zależności więc od użytego gazu redukcyjnego proces usuwania tlenków azotu z gazów może być nieselektywny lub selektywny. Nieselektywna redukcja katalityczna tlenków azotu dla typowych gazów redukcyjnych opiera się na następujących reakcjach [2],[15],[17],[21]:



Jeżeli gazy odlotowe zawierają tlen, reaguje on również z gazem redukcyjnym. Dlatego w celu zupełnego oczyszczenia gazów z tlenków azotu wymagany jest pewien nadmiar gazu redukcyjnego, gdyż szybkość redukcji tlenu jest większa niż szybkość redukcji tlenków azotu. Produktami reakcji nieselektywnej redukcji katalitycznej tlenków azotu są: azot, woda i dwutlenek węgla, a więc obojętne składniki powietrza atmosferycznego. Proces redukcji przebiega zazwyczaj w zakresie temperatur od 473 do 773 K, a jako katalizatory stosuje się platynę i pallad na nośnikach. Na katalizatorze platynowym, przy obciążeniu 10000 m³/m³h i w temperaturze 573 K Kafarov [22] uzyskał 100-proc. redukcję tlenków azotu do wolnego azotu. W celu zainicjowania procesu kontaktowania, mieszanina gazów musi być podgrzana do temperatury wyższej od temperatury zapoczątkowania reakcji, która zależy od aktywności katalizatora i rodzaju gazu redukującego.

Wskutek egzotermiczności reakcji temperatura gazów rośnie, przy czym bardzo silnie na jej wzrost wpływa obecność tlenu w gazach odlotowych. Wzrost zawartości tlenu w oczyszczanym gazie o 1% odpowiada przyrostowi temperatury na katalizatorze o 130-140 stopni w wypadku metanu i o 160 stopni w wypadku wodoru [23].

Ponieważ przegrzanie katalizatora powyżej jego wytrzymałości termicznej (dla większości katalizatorów w temperaturze ok. 1073 K) powoduje utratę aktywności i skraca jego żywotność, obecność tlenu jest niepożądana. Uwzględniając zaś duże zużycie gazów redukujących i idące w ślad za tym wysokie koszty eksploatacyjne, nie wydaje się, aby nieselektywna redukcja katalityczna tlenków azotu z gazów odlotowych miała większe perspektywy wykorzystania praktycznego [2].

Selektywna redukcja katalityczna tlenków azotu polega na użyciu amoniaku jako gazu redukującego w obecności katalizatora. Proces redukcji przebiega według następujących równań [2], [15]:



Tlenki azotu ulegają przemianie na azot i wodę, a więc obojętne składniki atmosfery. Proces wymaga temperatury gazu w granicach od 423 K do 673 K, w zależności od zakresu aktywności katalizatora [24]. W obszarze stosowanych temperatur amoniak jest skutecznym reduktorem, zapewniającym przebieg reakcji w obecności tlenu [25]. Stwierdzono, że tlen nawet zwiększa szybkość procesu [26]. Wydajność reakcji uzależniona jest od temperatury reakcji, rodzaju katalizatora, stosunku molowego NH_3/NO_x oraz prędkości przepływu gazu przez warstwę katalizatora [24], [25].

Skuteczność procesu selektywnej redukcji katalitycznej tlenków azotu zdefiniowana jest przede wszystkim przez aktywność katalizatora [2], [24]. Redukcja tlenków azotu amoniakiem przebiega selektywnie zarówno na metalach szlachetnych (Pt, Rh, Pd), jak i tlenkach metali przejściowych (V_2O_5 , TiO_2 , MoO_3), przy czym te ostatnie są mniej podatne na zatrucia [27]-[30]. Zgodnie z danymi japońskimi, żywotność katalizatora wynosi co najmniej 3 lata w elektrowniach opalanych węglem i od 5 do 7 lat w elektrowniach opalanych olejem i gazem. Zaletą stosowania amoniaku jako czynnika redukcyjnego jest niski, około 20-30 stopni, wzrost temperatury złoża katalizatora. Zużycie zaś amoniaku do redukcji nie przekracza 2 moli na mol tlenków azotu [25].

Proces selektywnej redukcji katalitycznej tlenków azotu amoniakiem badał na instalacji pilotowej Atróščenko [31]. Jako katalizator stosowano tlenek żelazowy z dodatkiem aktywatora. Podczas obciążenia katalizatora od 5000 do 13200 m^3 na m^3h i stosunku $\text{NH}_3/\text{NO}_x = 1,15$ do 1,25 autor uzyskał około 97-procentową redukcję tlenków azotu do wolnego azotu.

Również prace Gajewskiego [25], [32] prowadzone w skali ćwierćtechnicznej i półtechnicznej nad katalityczną selektywną redukcją tlenków

azotu w obecności amoniaku pozwalają zmniejszyć o ok. 97% emisję tlenków azotu do atmosfery. Zaprojektowana instalacja na ok. 16000 normalnych m^3/h gazów odlotowych z układu absorpcji przewiduje zużycie 54,7 kg/h amoniaku, natomiast zapotrzebowanie katalizatora platynowego o zawartości 0,2% Pt na nośniku z tlenku glinowego wynosi 0,32 m^3 na rok.

Pożarskaja [33] wdrożyła selektywną redukcję katalityczną tlenków azotu w zakładach produkujących azotan cynku. Jako katalizator stosowano tlenek wanadowy. Podczas obciążenia katalizatora od 10000 do 25 000 m^3/m^3h instalacja zapewnia 80-95-procentową skuteczność oczyszczania.

Šubrt [34] natomiast informuje o wynikach przemysłowej instalacji Renox, która została wybudowana w zakładach produkcji kwasu azotowego. Instalacja selektywnej redukcji katalitycznej o przepustowości gazów odlotowych od 25000 do 124000 m^3/h pozwala ograniczyć emisję tlenków azotu o ponad 95%.

W wielu krajach europejskich (zwłaszcza w RFN, w Austrii i w Holandii) pracują urządzenia doświadczalne, które zostały w ostatnich latach zainstalowane w elektrowniach, elektrociepłowniach, a także w zakładach produkujących kwas azotowy, w celu rozpoznania optymalnych warunków eksploatacyjnych selektywnej redukcji katalitycznej tlenków azotu z gazów odlotowych [17].

Większość natomiast ze znanych w świecie przemysłowych instalacji selektywnej redukcji katalitycznej tlenków azotu pracuje obecnie w Japonii (ponad 160) [24]. Wybudowały je w latach 1975-1985 firmy o światowej renomie w dziedzinie technik oczyszczania gazów odlotowych: Babcock Hitachi, Kawasaki Heavy Industries, Mitsubishi Heavy Industries i Ishikawajima-Harima Heavy Industries [35]. W elektrowniach o łącznej mocy 26000 MW zainstalowano ok. 80 instalacji (w tym 19% - dla kotłów gazowych, 60% - dla kotłów olejowych i 21% - dla kotłów węglowych), natomiast pozostałe ponad 80 instalacji wybudowano w zakładach przemysłu petrochemicznego, metalurgicznego i innych [17].

Metoda selektywnej redukcji katalitycznej do oczyszczania gazów odlotowych z tlenków azotu, mimo zaawansowanych w Polsce prac [25], [27], [28], [32], [36]-[38], nie ma w chwili obecnej większego zastosowania, przede wszystkim z powodu znacznych nakładów inwestycyjnych i eksploatacyjnych. Podstawowym mankamentem w warunkach krajowych jest brak amoniaku. Koszt urządzenia do selektywnej redukcji katalitycznej jest w największym stopniu wynikiem zapotrzebowania na masę katalizatora (w zależności od stężenia NO_x w gazach), zależy od żywotności katalizatora i od zużycia amoniaku oraz od rocznej liczby godzin pracy w pełnym obciążeniu.

3.2. Adsorpcja

Metody adsorpcyjne oczyszczania gazów odlotowych z tlenków azotu zostały dokładnie opisane w pracach [39]-[50]. Prace te dotyczą przede wszystkim przypadków wykorzystania właściwości adsorpcyjnych węgla aktywnego, żelu kwasu krzemowego i zeolitów naturalnych oraz syntetycznych (sit molekularnych). Zastosowanie przez Nekriča [47] w warunkach przemysłowych zeolitu H-erionit pozwoliło praktycznie całkowicie (z około 100-proc. sprawnością) oczyszczać gaz z tlenków azotu w czasie 16 godzin, przy stężeniu początkowym tlenku azotu w gazie 0,3% obj.

Niezależnie od stosowania tradycyjnych adsorbentów proponuje się wykorzystanie anionitów do usuwania tlenków azotu z gazów odlotowych [51]-[60]. Sorpcję tlenków azotu z mieszanin gazowych prowadzono na anionitach w formie wodorotlenowej, osiągając efektywność sorpcji od 99,4 do 100%. Z analizy danych zawartych w literaturze i badań własnych wynika, że właściwości adsorpcyjne i desorpcyjne anionitów są niejednokrotnie lepsze od właściwości tradycyjnych adsorbentów [58]-[60].

Pewne znaczenie zyskały węgle aktywne jako nośnik w procesach adsorpcyjnych, realizowanych z udziałem reakcji chemicznej [61], [62]. Tak na przykład znane są metody, w których do neutralizacji tlenków azotu używa się węgli aktywnych nasyconych amoniakiem [63] lub solami amonowymi [64]. Procesy te, przebiegające w temperaturach od 373 K do 473 K, odznaczają się dużą skutecznością oczyszczania gazów.

Metody adsorpcyjne nie znalazły jednak powszechnego zastosowania w instalacjach przemysłowych przede wszystkim ze względów ekonomicznych oraz ze względu na trudności związane z regeneracją adsorbenta lub utylizacją nasyconych mas chłonnych.

3.3. Absorpcja

W proponowanych metodach tej grupy wykorzystuje się podstawowe właściwości tlenków azotu występujących w gazach - ich rozpuszczalność w wodzie [65]-[88] lub w roztworach kwasu azotowego [89]-[112] i siarkowego [112]-[124] oraz zdolność do tworzenia odpowiednich soli, azotanów i azotynów w reakcjach z substratem o charakterze alkalicznym [125]-[154].

3.3.1. Absorpcja kwaśna

Metody absorpcji kwaśnej są analogiczne do absorpcji gazów nitrozowych w procesie technologicznym otrzymywania kwasu azotowego [65], [66].

W procesie tym kwas azotowy otrzymuje się przez absorpcję dwutlenku azotu w wodzie, według sumarycznej reakcji:



natomiast wydzielony tlenek azotu utlenia się częściowo tlenem, zawartym w gazach nitrozowych do dwutlenku azotu według reakcji:



Ze względu na małą szybkość reakcji utleniania, proces prowadzi się w kilku wieżach o odpowiednio dużych objętościach. Każda więc intensyfikacja procesu pozwala zmniejszyć zawartość tlenków azotu w gazach odlotowych oraz uzyskać dodatkowe ilości kwasu azotowego przez wzrost jego koncentracji. Dlatego wiele prac dotyczyło rozpoznania mechanizmu i kinetyki [67]-[70], [80]-[87] oraz określenia optymalnych parametrów procesu absorpcji tlenków azotu [67]-[71], [76], [77], [82], [88]. Przedmiotem badań były również możliwości zastosowań różnorodnych rozwiązań konstrukcyjnych kolumn absorpcyjnych [71]-[79], [82]. Intensyfikację procesu absorpcji tlenków azotu przez zmianę konstrukcji i typu półki w kolumnach absorpcyjnych zaproponował Durych [76]. Zamiast dotychczas istniejących półek barbotażowych autor zastosował półki sitowe z ruchomym wypełnieniem, uzyskując ograniczenie emisji tlenków azotu o ok. 50% w porównaniu z półkami barbotażowymi.

Kryster [89] badał w instalacji półprzemysłowej możliwość absorpcji tlenków azotu rozcieńczonym kwasem azotowym. Stężenie kwasu azotowego pełniącego rolę cieczy absorpcyjnej zmieniano w zakresie 10 do 40% masowych HNO_3 . Stężenie tlenków azotu wynosiło od 0,17 do 0,36% obj., a stopień utlenienia wynosił 26-28%. Doświadczenia prowadzone były w kolumnie o średnicy 0,4 m z zastosowaniem 4 półek sitowych lub z wypełnieniem pierścieniami Raschiga o wysokości 2,4 m. Autor otrzymał dane o zmianach stopnia absorpcji w zależności od gęstości zraszania, stężenia tlenków w gazie, prędkości gazu, temperatury i stężenia kwasu azotowego. W miarę wzrostu stężenia kwasu azotowego obniżał się stopień absorpcji tlenków azotu, przy czym dla stężenia powyżej 25% HNO_3 spadek ten był bardzo silny, a przy 40% HNO_3 przeważała reakcja utleniania tlenku azotu z rozkładem kwasu azotowego, prowadząc do podwyższenia stężenia tlenków azotu w gazach odlotowych. Prace dotyczące doboru optymalnych warunków procesu absorpcji tlenków azotu w roztworach kwasu azotowego prowadzili również Atrōščenko [90]-[93], Cejtlin [99]-[101], Tereščenko [96]-[98], i inni [94], [95], [102]-[112].

Tereščenko [96]-[98] przebadał wpływ stężenia kwasu azotowego w zakresie 30-80% mas. oraz stężenia tlenków azotu w gazach odlotowych od 2 do 30% obj. Autor stwierdza, że decydujący wpływ na szybkość procesu wykazują opory dyfuzyjne w fazie gazowej. W celu intensyfikacji procesu

absorpcji tlenków azotu w rozcieńczonym kwasie azotowym Janiczek [105] zaproponował absorpcję tlenków azotu w wielostopniowym reaktorze z zastosowaniem regeneracji poabsorpcyjnego kwasu tlenem. W metodzie tej osiągnięto 90-proc. zmniejszenie stężenia tlenków azotu w oczyszczonych gazach. Dohnalek [106] natomiast proponuje dwustopniową absorpcję tlenków azotu w kwasie azotowym w kolumnach wypełnionych pierścieniami Raschiga. W pierwszym stopniu absorpcja tlenków azotu zachodzi w 55-proc. roztworze kwasu azotowego, natomiast w drugim stopniu - w 5-proc. roztworze kwasu azotowego.

Wiele publikacji [113]-[122] omawia możliwość zastosowania do absorpcji tlenków azotu stężonych kwasów nieorganicznych i ich mieszanin. Najczęściej wymienianym absorbentem jest kwas siarkowy, z którym tlenki azotu $\text{NO}/(\text{NO}+\text{NO}_2) = 0,5$ tworzą kwas nitrozylosiarkowy [113]-[115]. Regenerację roztworu poabsorpcyjnego przeprowadza się w podwyższonej temperaturze. Mechanizm absorpcji tlenków azotu przez kwas siarkowy przedstawiono w pracy [113], natomiast w pracach [114]-[120] badano wpływ różnych parametrów na sprawność absorpcji tlenków azotu. Švarcštejn [116] przeprowadził badania absorpcji tlenków azotu w 76,5-proc. H_2SO_4 w kolumnie z wypełnieniem. Stężenie tlenków azotu w gazie wynosiło od 0,1 do 1,8% obj., prędkość liniowa gazu - 0,3 do 3,0 m/s, a gęstość zraszania była równa $8 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$. W pracach [117], [118] stwierdzono, że znacznie lepszy skutek pochłaniania uzyskuje się stosując mieszaninę kwasu siarkowego i azotowego. Metodę tę stosuje się w jednym z zakładów przemysłowych w Związku Radzieckim i uzyskuje zmniejszenie stężenia tlenków azotu w gazach odlotowych do 0,06% obj.

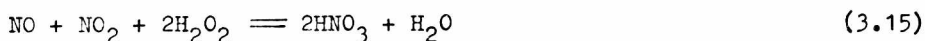
Hubert [121] proponuje usuwać tlenki azotu z gazów w kolumnie, w której gaz jest zraszany w przeciwprądzie 80-92-proc. roztworem kwasu siarkowego. Regenerację cieczy absorpcyjnej autor zaleca prowadzić w temperaturze od 398 K do 548 K, działając na nią amoniakiem, mocznikiem lub siarczanem amonu. Tlenki azotu zawarte w roztworze poabsorpcyjnym redukują się do azotu, a kwas siarkowy jest zwracany ponownie na kolumnę.

W wielu krajach udzielono patentów na metody stosujące utleniacze w środowisku kwaśnym, jak woda utleniona [123]-[127], ozon w fazie gazowej [128]-[130], czy pięciotlenek wanadu [131]-[133].

Hagiwara [123] usuwał tlenki azotu z gazów odlotowych w kolumnie wypełnionej pierścieniami Raschiga. W przeciwprądzie do gazu zawierającego 0,1% obj. NO i 0,1% obj. NO_2 w kolumnie cyrkulował roztwór 10-proc. HNO_3 i 0,2-proc. H_2O_2 o natężeniu zraszania $8,3 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$. Podczas natężenia przepływu gazu przez kolumnę $0,28 \text{ m}^3/\text{s}$ autor uzyskał 94-proc. sprawność oczyszczania gazów odlotowych z tlenków azotu. Dimov [127] sprawdził możliwość absorpcji tlenków azotu w roztworach kwasu azotowe-

go z dodatkiem wody utlenionej w szerokim zakresie stężeń roztworu absorpcyjnego. Autor stwierdził, że najlepsza sprawność oczyszczania gazów z tlenków azotu uzyskuje się stosując 20-30 % kwasu azotowego z dodatkiem wody utlenionej.

Depommier [124] opatentował sposób oczyszczania gazów odlotowych emitowanych przez fabryki kwasu azotowego, polegający na absorpcji tlenków azotu w wodzie utlenionej zgodnie z reakcjami



Autor prowadził absorpcję w temperaturach 283-298 K uzyskując 80% sprawności, z użyciem wody utlenionej od 0,59 do 4,4 mola na mol odzyskanego kwasu azotowego.

Picchielauri [128] opatentował sposób oczyszczania gazów zawierających w większości NO, polegający na utlenieniu NO do NO₂ ozonem i absorpcji NO₂ w wodzie lub w kwasie azotowym.

Badania procesu absorpcji tlenków azotu w wodzie, z zastosowaniem ozonu jako czynnika utleniającego, prowadził również Pollo [129]. Wielokrotnie badania autora potwierdziły dużą skuteczność metody oraz celowość stosowania ozonu w procesie intensyfikacji kwaśnej absorpcji tlenków azotu z rozcieńczonych gazów. Pollo [130] proponuje utleniać tlenki azotu w gazach odlotowych dwustopniowo: ozonem z powietrzem lub ozonem z tlenem w fazie gazowej i każdorazowo po utlenieniu - ich absorpcję w wodzie. Na podstawie danych eksperymentalnych autor określił równanie kryterialne, umożliwiające zaprojektowanie instalacji pilotowej.

Progrebnaia [131] natomiast opisuje metodę usuwania tlenku azotu z gazów odlotowych, polegającą na reakcji utleniania tlenku azotu pięciotlenkiem wanadu w środowisku kwasu azotowego o pH = 5. Półtechniczna instalacja oczyszczająca gazy odlotowe składała się z dwóch kolumn absorpcyjnych o średnicy 0,5 m i wysokości 3 m. Wypełnienie stanowiły pierścienie Raschiga. Stężenie początkowe tlenku azotu w gazie zmieniało się od 0,14 do 1% obj., natomiast prędkość gazu w przedziale od 0,1 do 0,5 m/s. Gęstość zraszania kwaśną suspensją pięciotlenku wanadu zmieniała się od 4,9 do 20,8 m³/m²h. Sprawność oczyszczania gazów z tlenków azotu wynosiła 98%.

Optymalizację procesu absorpcji tlenków azotu w roztworach HNO₃ z dodatkiem V₂O₅ wykonał Bursa [132], [133]. Otrzymał on równanie regresji uzależniające stężenie równowagowe tlenków azotu nad sorbentem od składu sorbentu i temperatury, które pozwala określić optymalne warunki realizacji procesu.

Możliwość unieszkodliwiania gazów nitrozowych w roztworach kwasu siarkowego i mocznika badał Fukui [134] i Warsaw [135]. Szczypiński

[136] natomiast zastosował do usuwania tlenków azotu z gazów odlotowych następujące cieczy absorpcyjne: wodny roztwór mocznika, roztwór kwasu fosforowego oraz roztwór kwasu azotowego z dodatkiem i bez dodatku mocznika. Najlepsze wyniki oczyszczania gazów odlotowych z tlenków azotu uzyskał autor stosując jako ciecz absorpcyjną 30-proc. roztwór kwasu azotowego z dodatkiem mocznika. Metoda ta nie została dotychczas wdrożona w skali przemysłowej.

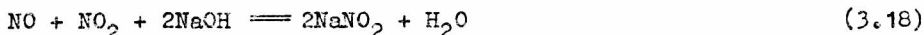
Mimo interesującego charakteru, również propozycje użycia roztworów soli dwuwartościowych metali (Fe, Co, Cu, Ni, Mn) w środowisku kwaśnym do usuwania tlenków azotu z gazów odlotowych nie doczekały się realizacji w skali przemysłowej [137]-[143].

3.3.2. Absorpcja alkaliczna

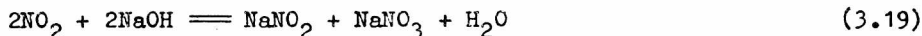
Wykorzystanie procesu absorpcji alkalicznej w celach ochrony środowiska determinowane jest własnościami fizykochemicznymi tlenku i dwutlenku azotu. Dwutlenek azotu w porównaniu z tlenkiem azotu odznacza się dostatecznie dużą rozpuszczalnością i reaktywnością z wodą oraz z wodnymi roztworami alkalicznymi, w związku z czym może być absorbowany w roztworach [15], [19], [66]. Tlenek azotu natomiast jest słabo rozpuszczalny w wodzie i odznacza się niewielką reaktywnością z roztworami alkalicznymi. Aby usunąć tlenek azotu z gazów metodą absorpcji w roztworach, należy utlenić go do dwutlenku azotu zgodnie z reakcją



Wiadomo, że jeśli w mieszaninie NO i NO₂ stosunki objętościowe tych dwóch tlenków będą się kształtować tak, że objętość tlenku azotu będzie równa lub mniejsza od objętości dwutlenku azotu, to w wyniku zetknięcia z roztworem alkalicznym, np. z wodorotlenkiem sodowym, nastąpi łączna absorpcja obu tlenków zgodnie z reakcją



Przy nadmiarze dwutlenku azotu, oprócz procesów opisanych równaniem (3.18), nastąpi połączenie dwutlenku azotu z wodorotlenkiem sodowym, zgodnie z reakcją



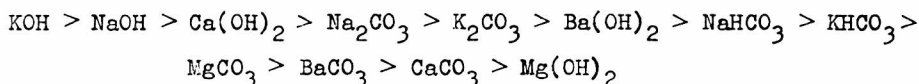
Przy nadmiarze tlenku azotu w reakcję (3.18) wejdzie tylko równoważna dwutlenkowi azotu ilość cząsteczek tlenku azotu, natomiast pozostałe cząsteczki tlenku azotu nie połączą się z wodorotlenkiem sodowym i pozostaną w fazie gazowej.

Atroščenko [66] stwierdził, że absorpcji w roztworach alkalicznych ulega zdecydowanie najszybciej mieszanina tlenków azotu o stosunku ob-

jętościowym dwutlenku azotu do tlenku azotu większym lub równym jednostki. Jako ciecz absorpcyjną stosowano roztwór wodorotlenku sodowego [144]-[163], niekiedy wodorotlenku amonowego [151], [155], [176], [177], wodorotlenku potasowego [147], najczęściej węglanu sodowego [164]-[168] lub czasami węglanu amonowego [169]-[175]. Do oczyszczania gazów odlotowych z tlenków azotu metodą absorpcji stosowano również roztwory azotanu amonowego [178]-[179] oraz roztwory wodorotlenku magnezowego [180], [181] i wodorotlenku wapniowego [181]-[185].

Ozasa [150] proponuje oczyszczać gazy odlotowe przy stosunku $\text{NO}_2:\text{NO} = 1,05:1$ w roztworze wodorotlenku sodowego. Jako wypełnienie w kolumnach absorpcyjnych autor poleca materiały o własnościach katalitycznych i adsorpcyjnych. Sprawność absorpcji tlenków azotu przy prędkości gazu 0,5 m/s była równa 96%. Na podstawie przeprowadzonych badań Ozasa stwierdza, że wzrost stężenia wodorotlenku sodowego w cieczy absorpcyjnej powyżej 2% nie wpływa na sprawność absorpcji. Sprawność absorpcji tlenków azotu w roztworze NaOH zależy jednak od temperatury. Autor zaobserwował zmniejszenie się sprawności absorpcji o 20% wraz ze zwiększeniem temperatury procesu od 283 do 323 K.

Wpływ stężenia i rodzaju cieczy absorpcyjnej na szybkość absorpcji tlenków azotu badał Kuznecov [147]. Stwierdził on, że zmiana początkowego stężenia badanych roztworów od 10 do 100 g/dm³ zwiększa szybkość absorpcji 4-5 razy. Kuznecov ustalił ponadto szereg aktywności roztworów alkalicznych użytych do absorpcji tlenków azotu, która maleje następująco:



Mechanizm procesu absorpcji tlenków azotu w roztworach alkalicznych badali również Aoki [159] i Carta [160]. Określili oni szybkość absorpcji tlenków azotu w roztworach wodorotlenku sodowego oraz wpływ jonów azotynowych na proces absorpcji.

W wielu pracach próbowano zintensyfikować proces absorpcji alkalicznej przez zastosowanie kolumn o odpowiedniej konstrukcji. Stosowano kolumny jedno- i wielopółkowe w warunkach pianowych [147], [151], [154], [155], [162], [173], kolumny z wypełnieniem stacjonarnym [163], [166], [171], [172], [175] lub z wypełnieniem ruchomym [168], kolumny natryskowe z różnymi rozwiązaniami rozpylania cieczy absorpcyjnej [144], [161], [165], [173], [174], [183], [185]. Do oczyszczania gazów odlotowych z tlenków azotu wykorzystano również absorbery mechaniczne [181], [182], szczególnie w tych przypadkach, gdy jako ciecz absorpcyjną stosowano roztwory wodorotlenku lub węglanu wapniowego.

Ganz [165] opisuje absorpcję roztworem węglanu sodowego w kolumnie

natryskowej, zaopatrzonej w wirnikowy rozpryskiwacz cieczy. Autor wykazał, że szybkość procesu absorpcji wzrasta ze spadkiem temperatury, podwyższeniem stężenia tlenu i dwutlenku azotu w gazie, szczególnie w zakresie 1-1,5% obj. i ze wzrostem stężenia węgla sodowego w roztworze do 150 g/dm³. Przy wyższych stężeniach Na₂CO₃ oraz przy stężeniach azotanów i azotynów powyżej 250 g/dm³ obserwowano zmniejszenie szybkości absorpcji. Stosując kolumny natryskowe do usuwania tlenków azotu z gazów odlotowych w procesie trawienia metali Milgrom [161] uzyskał 75-85-proc. skuteczność oczyszczania. Prędkość gazu w kolumnie wynosiła 5 m/s, natomiast gęstość zraszania - 45 m³/m²h.

Instalację przemysłową do oczyszczania gazów odlotowych w procesie trawienia metali opisuje Neelov [185]. Gazy odlotowe o natężeniu 175 tys. m³/h pochłaniane są w kolumnie natryskowej o średnicy 4 m. Prędkość gazu w kolumnie wynosi 4 m/s, gęstość zraszania 20-60 m³/m²h, a czas kontaktu faz 1-10 s. Jako roztwór absorpcyjny stosuje się wodorotlenek wapniowy o pH = 10-11. Skuteczność oczyszczania gazu odlotowego z tlenków azotu o stężeniu 0,1-1,5 g/m³ wynosi 77-85%, natomiast zużycie roztworu absorpcyjnego 115 kg/h.

Badania absorpcji tlenków azotu w kolumnie półkowej w warunkach pianowych prowadził Pozin [164], który określił wpływ parametrów fizykochemicznych i hydrodynamicznych na proces absorpcji. Stwierdził on, że szybkość absorpcji jest tym mniejsza, im mniejsza jest zawartość tlenków azotu w gazie. Stopień absorpcji tlenków azotu o stężeniu 0,2% obj. na jednej półce kolumny w zakresie prędkości gazu od 0,5 do 1,5 m/s wynosi 10-18%. Zawartość 150 g/dm³ azotynów i azotanów sodowych w 5-proc. roztworze Na₂CO₃ praktycznie nie wpływa na absorpcję. Dalszy jednak ich wzrost do wartości 500 g/dm³ powoduje zmniejszenie stopnia absorpcji o 8%.

Porównania pracy wielopółkowych kolumn pianowych działających w układzie przeciwpłdowym i współpłdowym (o identycznej charakterystyce geometrycznej półek) dokonał Bistron [154], [155]. Czynnikiem absorbującym był roztwór wodorotlenku sodowego o stężeniu 1,1-1,2 mola/dm³, natomiast gaz zawierał 1% obj. tlenu azotu. Na podstawie wyników badań przeprowadzonych w skali ówierótechnicznej autor stwierdził, że zastosowanie układu współpłdowego do oczyszczania gazów z tlenków azotu pozwala na zmniejszenie wymiarów kolumny oraz umożliwia zmianę jej obciążenia w bardzo szerokim zakresie.

Do usuwania tlenków azotu z gazów nitrozowych Šajmardanov [168] proponuje zastosować absorpcję alkaliczną w kolumnie z wypełnieniem ruchomym. W kolumnie składającej się z 6-8 sekcji autor uzyskał optymalne oczyszczenie gazów z tlenków azotu przy prędkości gazu 1,02 m/s i gęstości zraszania roztworu absorpcyjnego 14,15 m³/m²h. Stosunek objętoś-

ciowy NO do NO₂ był równy jedności. Jako ciecz absorpcyjną stosowano 5-proc. roztwór węgla sodowego. W kolumnie o wysokości 10 m Šajmardanov ograniczył zawartość tlenków azotu w gazie z 0,3% obj. do 0,04% obj.

Sposób prowadzenia absorpcji rozcieńczonych tlenków azotu roztworami alkalicznymi, gdy stopień utlenienia tlenków azotu jest niekorzystny, opatentował Janiczek [151]. Autor proponuje prowadzenie procesu absorpcji alkalicznej w wielopółkowej kolumnie w warunkach pianowych oraz międzystopniowe wzbogacenie gazu oczyszczanego dwutlenkiem azotu lub kwasem azotowym pochodzącym z zewnętrznego źródła.

Firma Mitsubishi [175] opatentowała sposób oparty na następujących zasadach: strumień gazu odlotowego zawierający niekorzystny stosunek NO do NO₂ (większy od jedności) dzieli się na dwie części, a następnie jedną część strumienia wzbogaca się tak, aby po połączeniu strumieni uzyskać stosunek NO do NO₂ mniejszy lub równy jedności. Sprawność procesu absorpcji wynosi 90% przy natężeniu przepływu gazu 1000 m³/s i natężeniu zraszania 1 m³/s. Jako ciecz absorpcyjną stosowano 10-proc. roztwór węgla amonowego. Stężenie tlenków azotu w gazach oczyszczonych nie przekracza 0,02 g/m³.

Kinetykę absorpcji tlenków azotu w roztworze węgla amonowego badał Atroščenko [169]. Doświadczenia prowadzono z gazami nitrozowymi o zmiennym stopniu utlenienia i o zawartości tlenków azotu w zakresie 1,5-10% obj. Osa [186] wskazuje na możliwość wykorzystania 10-proc. roztworu (NH₄)₂HPO₄ do oczyszczania gazów z tlenków azotu. Podczas badań uzyskano tą metodą 93,6-proc. sprawność. Kaneko [187] natomiast opatentował sposób absorpcji tlenków azotu w 10-30-proc. roztworze Ca(H₂PO₄)₂

Firmy Goodpasture [178] oraz Rupprecht [179] proponują unieszkodliwiać tlenki azotu z gazów emitowanych przez fabryki kwasu azotowego w roztworze azotanu amonu. Proces absorpcji tlenków azotu jest prowadzony czterostopniowo w warunkach pianowych w kolumnach z półkami przelewowymi. Tlenki azotu są absorbowane kolejno w roztworach azotanu amonu o narastającym pH od 0,5 do 8,2 oraz w wodzie o pH od 8 do 9. Sprawność absorpcji wynosi 96%.

Wolstein [177] natomiast, do usuwania tlenków azotu z gazów odlotowych emitowanych przez fabryki kwasu azotowego zastosował metodę dwustopniową. W pierwszym stopniu autor zaleca absorpcję alkaliczną (Na₂CO₃ lub NH₄OH) w kolumnie z wypełnieniem, natomiast w drugim stopniu zawarte w gazie tlenki azotu proponuje usunąć metodą selektywnej redukcji katalitycznej.

Ide [188] zaś opatentował metodę usuwania tlenków azotu z gazów odlotowych w roztworach NaOH i NaHCO₃, przy czym proces oczyszczania prowadzi w trzech stopniach. W pierwszym stopniu z gazów usuwa się dwutlenek azotu ze sprawnością ok. 65% w kolumnie absorpcyjnej zraszanej roz-

tworem NaOH i NaHCO_3 . W drugim stopniu w reaktorze gaz jest kontaktowany z roztworem H_2O_2 . Zachodzi wówczas reakcja utleniania tlenku azotu do dwutlenku azotu, który w trzecim stopniu jest usuwany w kolumnie absorpcyjnej zraszanej roztworem NaOH i NaHCO_3 . Sprawność oczyszczania gazów odlotowych z tlenków azotu wynosiła ok. 80%.

3.3.2.1. Absorpcja alkaliczna z substancjami utleniającymi

Problem podniesienia stopnia utleniania tlenków azotu usiłowano rozwiązać przez absorpcję z równoczesnym utlenieniem tlenku azotu związkami łatwo oddającymi tlen w fazie ciekłej. Jako przydatne do tych celów brano m. in. związki o silnie utleniających właściwościach, jak: podchloryn sodowy [189]-[198], chloryn sodowy [199]-[205], [211]-[214], podchloryn wapniowy [206]-[210], nadmanganian potasowy i dwuchromian potasowy [215]-[222], sole żelaza, miedzi, niklu i kobaltu [223]-[231] oraz woda utleniona [232]-[239].

Takeuchi [189] absorbował tlenki azotu z bardzo dobrą sprawnością w alkalicznych roztworach podchlorynu sodowego w zakresie temperatur od 313 do 343 K. Podobny sposób postępowania opisuje Govorov [190], który do oczyszczania gazów z tlenków azotu stosował roztwory alkaliów (KOH, NaOH lub $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$) z dodatkiem podchlorynu sodowego. Stopień oczyszczania gazów o zawartości 0,35% tlenków azotu wynosił 90-95%, natomiast zużycie podchlorynu sodowego 10 dm^3/h , a alkaliów 20-40 dm^3/h .

Usuwanie tlenków azotu z gazów odlotowych w roztworze zawierającym 4% NaOH i 7,4% NaOCl prowadził również Krüger [191], uzyskując dużą sprawność oczyszczania. Podobne wyniki uzyskał Kristesku [192] i Schmitz [193]. Badania absorpcji tlenków azotu w alkalicznych roztworach podchlorynu sodowego przedstawiono w pracach Instytutu Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej [194]-[198]. Doświadczenia prowadzono w płucze barbotażowej i w kolumnie z wypełnieniem na gazach sztucznie preparowanych. Stwierdzono, że stopień absorpcji tlenków azotu wynosi ponad 90%, a sam proces przebiega prawie ze stechiometryczną pojemnością sorpcyjną roztworu [194]. Badania technologiczne w warunkach przemysłowych opisano w pracy [197] stwierdzając, że sprawność absorpcji tlenków azotu nie zależy od stężenia NaOH w roztworze sorpcyjnym, natomiast stężenie NaOCl istotnie wpływa na sprawność absorpcji NO [198]. Zużycie roztworu sorpcyjnego do zaabsorbowania 1 kg NO_x w przeliczeniu na NO_2 wynosiło 1,645 kg NaOCl i 0,891 kg NaOH.

W patentach japońskich [199]-[201] zaproponowano usuwanie tlenków azotu z gazów odlotowych w alkalicznym roztworze chlorynu sodowego. Takasaki [199] usuwał NO i NO_2 (stosunek 1:1) z gazów odlotowych w kolumnie przeciwpądowej zraszanej roztworem absorpcyjnym o stężeniu 20 g/dm^3 NaClO_2 w temperaturze 278-303 K. Sprawność oczyszczania wynosiła 90,5%. Matsuda [200] natomiast, stosując roztwór alkaliczny o stęże-

niu 10 g/dm^3 NaOH i 1 g/dm^3 NaClO_2 , uzyskał 97-proc. sprawność oczyszczania gazów z tlenków azotu. 88-procentową sprawność usunięcia tlenków azotu z gazów uzyskał Tejima [201], stosując roztwór absorpcyjny o składzie 90 g/dm^3 NaClO_2 i 5 g/dm^3 NaOH.

Mechanizm i kinetykę procesu absorpcji NO_x w alkalicznych roztworach chlorynu sodowego badał Sada [202-204]. Stwierdził on, że stałe szybkości reakcji zmniejszają się wykładniczo wraz ze stężeniem NaOH. Zbyt małe natomiast stężenie jonów wodorotlenowych powoduje rozkład chlorynu sodowego do gazowego dwutlenku chloru, który następnie w fazie gazowej utlenia tlenek azotu. Sada uważa, że aby powstrzymać rozkład NaClO_2 i zapewnić cieczy absorpcyjnej stałą zdolność utleniającą, należy utrzymać stężenie jonów OH^- na stałym poziomie. Proponuje więc używać trudno rozpuszczalnych wodorotlenków alkalicznych Ca(OH)_2 lub Mg(OH)_2 .

Maki [205] zastosował do oczyszczania gazów z tlenków azotu roztwór chlorynu sodu o stężeniu 50 g/dm^3 i 300 g/dm^3 CaSO_4 . W temperaturze 303 K autor uzyskał 100% oczyszczenia gazu.

Możliwość zastosowania roztworów podchlorynu wapniowego o stężeniu $3-15 \text{ g/dm}^3$ do usuwania tlenków azotu z gazów odlotowych przedstawia Furuta [206]-[209]. Autor uzyskiwał 95-100-proc. sprawność oczyszczania gazów z tlenków azotu. Nekrič [210] natomiast opatentował metodę absorpcji tlenków azotu w 10-12-proc. roztworze podchlorynu wapniowego z dodatkiem 0,001-0,01% mas. środków powierzchniowo czynnych. Prowadząc proces absorpcji w urządzeniach typu Venturiego autor osiągnął ponad 90-proc. sprawność oczyszczania gazu.

Senjo [211] proponuje usuwać tlenki azotu z gazów odlotowych przez utlenienie NO do NO_2 ozonem w ilości $0,55 \text{ g O}_3/\text{m}^3$ i absorpcję dwutlenku azotu w kolumnie natryskowej zraszanej roztworem NaClO_2 o stężeniu 30 g/dm^3 . Takie prowadzenie procesu usuwania tlenków azotu z gazów pozwoliło autorowi uzyskać 93-proc. sprawność oczyszczenia gazów z NO_2 przy całkowitej likwidacji NO.

Shirakawa [212] i Kunibe [213] opisują dwustopniowy proces oczyszczania gazów z tlenków azotu, przy czym w pierwszym stopniu gaz jest kontaktowany z roztworem NaClO_2 (10 g/dm^3 , 50 g/dm^3), natomiast w drugim stopniu jest zraszany roztworem Na_2SO_3 (40 g/dm^3 , 80 g/dm^3). Uzyskano ponad 96-proc. sprawność oczyszczania gazów z tlenków azotu.

Kilkustopniowe oczyszczanie gazów z tlenków azotu prowadził również Mochizuki [214], który najpierw absorbował tlenki azotu w roztworze NaOH o stężeniu $20-100 \text{ g/dm}^3$, następnie utleniał NO do NO_2 roztworem NaClO_2 o stężeniu $10-50 \text{ g/dm}^3$, ponownie absorbował tlenki azotu w roztworze NaOH o stężeniu $20-100 \text{ g/dm}^3$ i w końcowym stopniu zredukował pozostałe tlenki azotu do wolnego azotu roztworem $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ o stężeniu $10-$

-100 g na dm^3 lub roztworem Na_2S o stężeniu 20-50 g/dm^3 . W procesie tym uzyskano ponad 94-proc. sprawność oczyszczania gazów z tlenków azotu.

Ganz [215], analizując warunki wyboru czynnika pochłaniającego w zależności od stopnia utlenienia NO_x , badał między innymi ich absorpcję w roztworach: chlorynu sodu, nadchloranu potasu, nadmanganianu potasu i wody utlenionej.

Lukjanica [216] badała kinetykę reakcji tlenku azotu w wodnych roztworach nadmanganianu potasu, dwuchromianu potasu i wody utlenionej w temperaturach 293 i 343 K, w zależności od stężenia utleniacza i pH roztworu.

Bowman [217] prowadził badania absorpcji tlenków azotu w kolumnie o średnicy 0,76 m z wypełnieniem o wysokości 1,58 m. Jako ciecz absorpcyjną autor stosował wodne roztwory wodorotlenku sodowego z dodatkiem utleniaczy: kwasu chromowego i nadmanganianu potasowego. Dla dużych stężeń tlenków azotu w gazach autor uzyskał ok. 65-proc. sprawność oczyszczania. Roztwór wodorotlenku sodowego i nadmanganianu potasowego (2 i 4%) stosował również Nakai [218] do usuwania tlenków azotu z gazów odlotowych, uzyskując podobne sprawności oczyszczania. Wykorzystanie tych roztworów do oczyszczania gazów z tlenków azotu poleca także Kawasaki [219].

Ulrich [220] natomiast opatentował sposób absorpcji tlenków azotu w alkalicznych roztworach dwuchromianu i nadmanganianu potasu. Możliwości wykorzystania wymienionych roztworów w procesie oczyszczania gazów odlotowych z tlenków azotu badał również Pollo [221], [222], który stwierdził, że sprawność procesu od 96 do 100% nie zależy od stężenia KMnO_4 , lecz tylko od stężenia NO w gazie. Wzrost natomiast efektywności utleniania i absorpcji tlenków azotu w roztworach chromianów zachodzi ze spadkiem wartości pH.

Absorpcję tlenków azotu w 10-proc. roztworze NaOH i 10-proc. roztworze FeSO_4 , zmieszanych w stosunku 3:10, prowadził Saito [223]. Autor uzyskał ok. 90-proc. sprawność absorpcji tlenków azotu.

Bresson [224] do oczyszczania gazów z tlenków azotu stosował roztwór absorpcyjny zawierający od 2 do 50 milimoli soli żelazawych na dm^3 , od 0,1 do 4 moli soli amonowych na dm^3 oraz od 0,1 do 5,0 moli amoniaku na dm^3 . Przy stosunku natężenia zraszania do natężenia przepływu gazu 1:5 i czasie kontaktu 10-50 s Bresson ograniczył emisję tlenków azotu o 99,5%. Autor nie podaje jednak danych co do regeneracji lub utylizacji roztworów posorpcyjnych.

Mirnak [225] przedstawia sposób usuwania tlenków azotu z gazów odlotowych z zakładów azotowych przez absorpcję w alkalicznym roztworze żelazocyjanku potasowego o pH od 7,3 do 13. Proces oczyszczania autor prowadził w kolumnie pianowej. Otrzymany azotan potasowy proponuje

Mrnak zużyć jako nawóz mineralny, a roztwór poabsorpcyjny zregenerować wodorotlenkiem wapniowym.

W patentach niemieckich i japońskich [226]-[231] proponuje się wykorzystanie alkalicznych roztworów z dodatkiem soli żelaza, miedzi, niklu, kobaltu. Zastosowanie przez Hishinumę [226] związków kompleksowych kobaltu i amoniaku $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{+2}$ do usuwania tlenków azotu z gazów odlotowych pozwoliło ograniczyć emisję o 90%. Zwiększenie sprawności oczyszczania gazów z tlenków azotu do 95% autor uzyskał stosując związki kompleksowe kobaltu z etanoloaminą $\text{Co}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})^{+2}$.

Na możliwość wykorzystania wody utlenionej w procesie alkalicznej absorpcji tlenków azotu wskazano w patentach japońskich [188], [232]-[236] oraz w pracach [127], [215], [216], [237]-[239].

Do usuwania tlenków azotu z gazów odlotowych Azuma [233], [234] zastosował roztwór zawierający 1 mol KOH na dm^3 i 0,12 mol H_2O_2 na dm^3 . W kolumnie półkowej, przy prędkości gazu 1,5 m/s i stosunku natężeń przepływu roztworu absorpcyjnego do gazu wynoszącym 1:2, autor uzyskał 91-proc. usunięcie NO i 98-proc. usunięcie NO_2 .

Dimov [127], [239] badał absorpcję tlenków azotu w roztworach wodorotlenku sodowego z dodatkiem wody utlenionej oraz w roztworach węglanu sodowego z dodatkiem wody utlenionej. Na podstawie badań laboratoryjnych w kolumnie z wypełnieniem autor stwierdził, że wpływ dodatku wody utlenionej do roztworu alkalicznego na stopień absorpcji jest niewielki (od 4,5 do 9%), co jednak pozwala oczyścić gazy zawierające 0,5-1,0% obj. tlenków azotu ze sprawnością 85-95%. Malikov [238] natomiast do oczyszczania gazów z tlenków azotu wykorzystał roztwór zawierający wodorotlenek potasowy, nadmanganian potasowy i wodę utlenioną. W kolumnie jednopółkowej autor oczyszczał 5000-8100 m^3/h gazu zawierającego 50-220 mg/m^3 tlenków azotu, ze sprawnością ok. 75%. Zużywał na to 0,2-0,5 dm^3 roztworu/ m^3 gazu. Yudate [236] opatentował metodę usuwania tlenków azotu z gazów odlotowych, w której jako roztwór absorpcyjny zastosował wodorotlenek sodowy, wodę utlenioną z dodatkiem jonów soli Cu^{+2} lub Fe^{+2} . Uzyskano 93,5-proc. oczyszczenie gazów z tlenków azotu. Horiike [235] natomiast proponuje oczyszczać gazy odlotowe z tlenków azotu trójstopniowo. W pierwszym stopniu tlenki azotu absorbują się w roztworze alkalicznym, w drugim stopniu - są utleniane i absorbowane w roztworze alkalicznym z dodatkiem wody utlenionej, a w trzecim stopniu pozostałe tlenki azotu są zredukowane do wolnego azotu w roztworze siarczku sodowego. W procesie tym uzyskano 99-proc. sprawność oczyszczania gazów odlotowych z tlenków azotu.

Duże zainteresowanie wzbudziła możliwość usuwania tlenków azotu z gazów odlotowych w roztworach alkalicznych (NaOH , Na_2CO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$) z zastosowaniem jako utleniacza w fazie gazowej ozonu [240]-[246] oraz

dwutlenku chloru [247]-[253]. Badania wpływu ozonu na absorpcję alkaliczną tlenków azotu prowadził Dimov [245], [246] w kolumnach z wypełnieniem i w kolumnach półkowych. W zakresie stężeń początkowych tlenków azotu 0,2-1,0% i dla stosunku stężenia ozonu do stężenia tlenku azotu zmieniającego od 0 do 1,0 Dimov stwierdza, że zastosowanie ozonu w procesie absorpcji tlenków azotu zabezpiecza wysoki stopień absorpcji przy stosunkowo niedużym zużyciu ozonu. Wyraźny efekt daje zastosowanie ozonu w absorpcji tlenków azotu o małym stężeniu. Właściwym aparatem w tym procesie jest kolumna z wypełnieniem.

Zastosowanie dwutlenku chloru jako utleniacza w procesie absorpcji tlenków azotu przedstawiono w wielu patentach japońskich [247]-[251]. Większość z nich odnosi się do jednoczesnego usuwania tlenków azotu i dwutlenku siarki z gazów spalinowych. Warunki realizacji procesu badał Takahashi [252]. W związku z bardzo dużą szybkością utleniania dwutlenek chloru dodaje się do gazów bezpośrednio przed kolumną absorpcyjną. Stopień absorpcji przy prędkościach gazu około 4 m/s przekracza 95%. W publikacji [253] Takahashi przedstawił wyniki zastosowania tej metody w instalacji o obciążeniu 62 tys. m³/h.

3.3.2.2. Absorpcja alkaliczna z substancjami redukującymi

Wykorzystanie własności redukujących roztworów alkalicznych zawierających siarczki, siarczyny lub tiosiarczyny stwarza możliwość usunięcia tlenków azotu z gazów odlotowych do postaci wolnego azotu. Z punktu widzenia ochrony środowiska jest to najlepsza forma postępowania. Stąd procesy te są przedmiotem licznych prac badawczych [254]-[268] oraz zgłoszeń patentowych [269]-[321], w większości japońskich.

W patentach [235], [269]-[277] opisano metody oczyszczania gazów odlotowych z tlenków azotu w alkalicznych roztworach siarczku sodowego. Takase [269] usuwał tlenki azotu z gazów w przeciwprądowej kolumnie absorpcyjnej zraszanej roztworem 20 g/dm³ NaOH i 20 g/dm³ Na₂S. Sprawność oczyszczania wynosiła 95,4%. Yamamoto [270] w podobnym procesie stosował system dwustopniowy. Po zroszeniu gazów roztworem NaOH o stężeniu 50 g/dm³ i rozkładzie tlenków azotu roztworem Na₂S o stężeniu 20 g/dm³ autor osiągnął 97,8-proc. sprawność oczyszczania gazów z tlenków azotu. Horiike [235] natomiast, prowadząc trójstopniowy proces oczyszczania gazów z tlenków azotu, osiągnął 99,1-proc. sprawność redukcji tlenków azotu. Kushiro [271] proponuje usuwać tlenki azotu z gazów odlotowych w roztworze Na₂S o stężeniu 23,5 g/dm³. Prowadząc proces w przeciwprądzie w kolumnie z półką perforowaną, przy natężeniu przepływu gazu 13,3·10⁻³ m³/s i natężeniu zraszania roztworem 0,01 m³/s, autor uzyskał sprawność oczyszczania 95,75%. Badając natomiast w tych samych warunkach doświadczeń roztwór o składzie 37,5 g/dm³ Na₂SO₃ i 23,5 g/dm³ Na₂S Kushiro [271] uzyskał 94,5-proc. sprawność usunięcia tlenków azotu z ga-

zów odlotowych. Ichikawa [272] zaś, badając absorpcję tlenków azotu w roztworze o stężeniu $20 \text{ g/dm}^3 \text{ Na}_2\text{S}$, uzyskał 90-proc. sprawność procesu. Badania te autor przeprowadził w kolumnie wypełnionej pierścieniami Raschiga, przy prędkości przepływu gazu 10 m/s .

Ento [274] i Waki [275] badali absorpcję tlenków azotu w roztworze o stężeniu $20 \text{ g/dm}^3 \text{ NaOH}$ z dodatkiem $20 \text{ g/dm}^3 \text{ Na}_2\text{CO}_3$ i w roztworze o stężeniu $20 \text{ g/dm}^3 \text{ Na}_2\text{CO}_3$ z dodatkiem $70 \text{ g/dm}^3 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Sprawność absorpcji tlenków azotu w roztworze $\text{NaOH-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ wynosiła 94,8%, natomiast w roztworze $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ - 90,2%. Przeprowadzone przez Ento badania porównawcze w roztworze NaOH i Na_2CO_3 wykazały, że dodatek $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ do roztworów absorpcyjnych zwiększa sprawność procesu o ok. 35%. Zeininger [276] opatentował sposób oczyszczania gazów polegający na absorpcji tlenków azotu w roztworze KOH , NaOH , Ca(OH)_2 lub Na_2CO_3 z dodatkiem roztworu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$ lub $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$. Stosunek $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ do NO_x wynosił 0,4 do 1,0. Przeprowadzone przez autora badania laboratoryjne na roztworze o stężeniu $12 \text{ g/dm}^3 \text{ NaOH}$ i $19 \text{ g/dm}^3 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ pozwoliły uzyskać 98,9-proc. sprawność absorpcji tlenków azotu. Senjo [277] natomiast, do alkalicznego roztworu tiosiarczynu sodu proponuje dodać 2 g/dm^3 o-aminofenolu lub trójnitrofenolu. W instalacji przemysłowej, o przepustowości $100000 \text{ m}^3/\text{h}$ gazu, autor uzyskał ponad 90-proc. sprawność oczyszczenia gazów z tlenków azotu.

W większości danych zawartych w literaturze wskazuje się na możliwość wykorzystania do oczyszczania gazów odlotowych z tlenków azotu alkalicznych roztworów siarczynu sodowego [213], [214], [254]-[264], [278]-[287], siarczynu amonowego [264]-[266], [288]-[297] oraz roztworów, w których oprócz siarczynów stosuje się substancje wpływające korzystnie na przebieg procesu [143], [227]-[229], [267], [268], [298]-[321].

Dietz [260], [261] przedstawił wyniki badań laboratoryjnych absorpcji tlenków azotu roztworami siarczynu sodowego. Porównując właściwości absorpcyjne wodorotlenku, węgla i siarczynu sodowego Dietz stwierdza, że ten ostatni odznacza się najlepszą przydatnością do absorpcji tlenków azotu. Najodpowiedniejszy do absorpcji jest roztwór 15-proc.

Mechanizm procesu absorpcji tlenków azotu w alkalicznych roztworach siarczynu sodowego badali Kameoka [254], Takeuchi [255]-[257] i Weisweiler [258]. Określili oni szybkość absorpcji tlenków azotu oraz wpływ jonów siarczynowych na proces absorpcji, wskazując na możliwość wykorzystania alkalicznych roztworów siarczynu sodowego w warunkach przemysłowego oczyszczania gazów odlotowych z tlenków azotu. Takami [280] opatentował metodę 2-stopniowego usuwania tlenków azotu z gazów odlotowych. W pierwszym stopniu tlenki azotu o stosunku $\text{NO}:\text{NO}_2 = 1$ absorbował w roztworze wodorotlenku sodowego o stężeniu 10 g/dm^3 , w drugim zaś stopniu

redukował pozostałe tlenki azotu do wolnego azotu w alkalicznym roztworze siarczynu sodowego o stężeniu 50 g/dm^3 . Proces przebiegał bardzo efektywnie, ze sprawnością 90,7% dla NO i 99,2% dla NO_2 . Dwustopniowe oczyszczanie gazów z tlenków azotu proponuje również Azuma [281], przy czym zaleca dodawać ozon do gazów przed pierwszym stopniem. Nishimoto [287] natomiast stosuje jako utleniacz tlenku azotu gazowy dwutlenek chloru, a następnie oczyszcza gazy odlotowe w alkalicznym roztworze siarczynu sodowego, uzyskując ponad 98-proc. sprawność procesu oczyszczania. W patentach [288]-[290] proponuje się do oczyszczania gazów z tlenków azotu zastosować alkaliczne roztwory siarczynu amonowego. Hori [288] opisuje proces, w którym gazy zawierające tlenki azotu kontaktowano w dwu rotacyjnych absorberach z 10-proc. roztworem siarczynu sodowego, uzyskując bardzo dobre wyniki oczyszczania. Podobne prace prowadził Moriguchi [289]. Gazy odlotowe zawierające tlenki azotu oczyszczał on w przeciwprądowej kolumnie absorpcyjnej zraszanej 7-proc. roztworem siarczynu sodowego. Przy natężeniu przepływu gazów $5 \text{ m}^3/\text{h}$ i natężeniu zraszania $0,095 \text{ m}^3/\text{h}$ Moriguchi uzyskał 75,8-proc. sprawność absorpcji tlenku azotu i całkowite usunięcie dwutlenku azotu z gazów odlotowych. Wpływ temperatury i pH roztworów siarczynu i dwusiarczynu amonowego na sprawność oczyszczania gazów z tlenków azotu i dwutlenku siarki badała Kutepova [265]. Autorka przeprowadziła badania w kolumnie absorpcyjnej o średnicy $0,05 \text{ m}$ i wysokości $0,42 \text{ m}$. Otrzymane roztwory poabsorpcyjne siarczanu amonowego proponuje wykorzystać jako nawóz sztuczny. Wykorzystanie tej metody redukcji tlenków azotu do jednoczesnego usuwania tlenków azotu i dwutlenku azotu z gazów spalinowych opisano w licznych patentach [291]-[297]. Kuse [295] prowadził proces oczyszczania gazów z NO_x i SO_2 w roztworze $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ o stężeniu 75 g/dm^3 ze sprawnością 77% dla tlenków azotu i 70% dla dwutlenku siarki. Atsukawa [296] opracował metodę usuwania tlenków azotu i dwutlenku siarki z gazów, która polega na przeciwprądowej absorpcji w kolumnie zraszanej roztworem $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ o stężeniu 100 g/dm^3 , a następnie utlenieniu tlenku azotu stechiometryczną ilością ozonu. Otrzymamy gaz, zawierający dwutlenek azotu, kontaktuje się w kolejnym stopniu z roztworem $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ o stężeniu 200 g/dm^3 . Gaz po oczyszczeniu nie zawierał ozonu, ani też dwutlenku azotu, natomiast tlenki azotu usunięto w 80%, a dwutlenek siarki w 97%.

Oprócz roztworów zawierających wyłącznie siarczyny, w procesie oczyszczania gazów z tlenków azotu stosuje się dodatkowe substancje, jak sole żelaza [143], [227], [229], [298]-[305], sole miedzi, kobaltu, niklu [228], [306]-[313] oraz związki kompleksowe żelaza z EDTA [267], [268], [314]-[321].

Takabatake [298] opatentował sposób usuwania tlenków azotu z gazów

w roztworze siarczynu amonowego o stężeniu 100 g/dm^3 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ z dodatkiem 5 g/dm^3 FeCl_3 . W innym patencie Tabatake zastosował do oczyszczania gazów z tlenków azotu roztwór absorpcyjny zawierający 75 g/dm^3 FeSO_4 i $11,6 \text{ g/dm}^3$ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ oraz niewielką ilość środka powierzchniowo czynnego.

Moriguchi [301] natomiast usuwał tlenki azotu z gazów odlotowych w absorberze zraszany roztworem $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$ z $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ i CuSO_4 . Autor ten prowadził również dwustopniowy proces oczyszczania gazów odlotowych z tlenków azotu [301], [307]. W pierwszym stopniu w skruberze zraszany roztworem 25 g/dm^3 KMnO_4 , 25 g/dm^3 H_2SO_4 i 25 g/dm^3 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ Moriguchi prowadził proces utlenienia NO do NO_2 , a następnie w drugim stopniu absorbował NO_2 w 50 g/dm^3 roztworze $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$. Przy natężeniu przepływu gazu $0,015 \text{ m}^3/\text{h}$ autor uzyskał 80-proc. usunięcie tlenków azotu z gazów odlotowych. Nakayama [303] opatentował sposób unieszkodliwiania tlenków azotu z gazów odlotowych w roztworze siarczynu sodowego zmieszany z odpadowym roztworem, otrzymanym po zraszaniu koksu wielkopiecowego. Autor uzyskał ponad 92-proc. skuteczność oczyszczania. Sakano [317] dodaje związki chelatujące do roztworu absorbującego tlenki azotu. W roztworze o stężeniu $0,05 \text{ mola/dm}^3$ FeCl_3 , $0,2 \text{ mola/dm}^3$ EDTA i $0,5 \text{ mola/dm}^3$ Na_2SO_3 Sakano usuwał tlenki azotu z gazów odlotowych z 95-proc. sprawnością. Chemizm i kinetykę procesu absorpcji tlenków azotu w roztworach siarczynów z dodatkiem kompleksu żelaza z EDTA badali Hikita [267], Teramoto [268] i Sada [320], [321]. Określili oni szybkość procesu oraz wpływ dodatku kompleksu żelaza z EDTA na sprawność oczyszczania gazów z tlenków azotu. W ostatnich latach zaznacza się wyraźny wzrost zainteresowania tą metodą redukcji tlenków azotu z gazów, przy czym autorzy wielu prac zwracają uwagę na możliwość wykorzystania jej w procesie oczyszczania odlotowych gazów energetycznych [322]-[325]. Dużo uwagi poświęcono oznaczeniom produktów reakcji, powstających przede wszystkim w roztworze. Skład roztworu i możliwości jego regeneracji są jednym z głównych czynników decydujących o atrakcyjności zastosowania chelatów do wspólnego usuwania tlenków azotu i dwutlenku siarki na skalę przemysłową.

3.4. Jednoczesne usuwanie tlenków azotu i dwutlenku siarki z gazów odlotowych

W ostatnich latach coraz więcej uwagi w piśmiennictwie światowym poświęca się metodom jednoczesnego usuwania tlenków azotu i dwutlenku siarki z gazów spalinowych [2], [11]-[13], [17]-[20], [24], [35], [247]-[253], [321]-[337]. Najczęściej modyfikuje się znane metody oczyszczania gazów z tlenków azotu i wykorzystuje do jednoczesnego usuwania tlenków azotu i dwutlenku siarki z gazów.

Z metod katalitycznych firmy o światowej renomie (Babcock Hitachi, Kawasaki Heavy Industries, Mitsubishi Heavy Industries, Ishikawajima-Harima Heavy Industries) proponują selektywną redukcję katalityczną. Propozycje te różnią się jedynie rodzajem i strukturą zastosowanych katalizatorów (tlenki żelaza, chromu, miedzi, tytanu, kobaltu, itp.) oraz konstrukcją urządzeń oczyszczających [11]-[13], [17], [18], [24], [35], [326]-[328]. Zastosowanie tlenku miedzi do jednoczesnego usuwania tlenków azotu i dwutlenku siarki z gazów zaproponowano w metodzie Shell Cu-O [2], [11], [18]. W temperaturze 658 K dwutlenek siarki reaguje z tlenkiem miedzi tworząc siarczan miedziowy, który jest równocześnie wykorzystany w obecności amoniaku jako katalizator procesu redukcji tlenków azotu do wolnego azotu. Regenerację kontaktu prowadzi się gazem redukującym (wodorem), a następnie utlenia miedź do tlenku miedzi. W wyniku regeneracji otrzymuje się gaz stężony o zawartości 70% SO₂ [18]. Sprawność oczyszczenia gazu z dwutlenku siarki wynosiła 90%, tlenków azotu natomiast w przedziale od 40 do 70% [2].

Z metod adsorpcyjnych na uwagę zasługuje metoda Bergbau-Forschung [11], [43], [18], [24], [334], w której wykorzystano w dwustopniowym złożu ruchomym własności katalityczne i adsorpcyjne węgla aktywnego. Optymalna temperatura procesu wynosiła od 393 do 413 K. Regeneracja złoża pozwala osiągnąć 10-30-proc. stężenie SO₂ w gazie podawanym do produkcji H₂SO₄. W Japonii pracują instalacje przemysłowe o wydajności od 30000 m³/h do 300000 m³/h. Pozwalają one zmniejszyć emisję dwutlenku siarki o 95%, a tlenku azotu o 80%.

Wśród metod absorpcyjnych, które znalazły w ostatnich latach zastosowanie do jednoczesnego usuwania tlenków azotu i dwutlenku siarki z gazów, można wyróżnić następujące grupy [2], [11], [13]:

- a) utleniająco-absorpcyjno-redukcyjne,
- b) utleniająco-absorpcyjne,
- c) absorpcyjno-redukcyjne,
- d) absorpcyjno-utleniające.

Przykładem znacznego zaawansowania technologicznego jest technologia oferowana przez firmę Kureha Chemical Industry [11], [24] jednoczesnego usuwania NO_x i SO₂ w roztworze siarczynu sodowego i kwasu octowego z produkcją gipsu. Na instalacji pilotowej o przepustowości gazu 5000 normalnych m³/h uzyskano 99-proc. sprawność absorpcji SO₂ oraz 80-90-proc. sprawność absorpcji NO_x. W najbliższych planach firma Kureha zamierza przebadać skuteczność metody na prototypie w elektrowni o mocy 5-50 MW. Aby utrzymać tak dużą sprawność usuwania NO_x, konieczne jest zachowanie odpowiedniego stosunku SO₂ do NO_x, który determinowany jest zawartością tlenu w spalinach. Minimalny stosunek wynosi (2,5-3) : 1. Problemem do rozwiązania pozostaje wtórna emisja amoniaku, używanego do absorpcji

kwasu octowego z gazów oraz zapewnienie zbytu produktu ubocznego, który ze względu na złą jakość jest składowany na hałdach.

W procesie jednoczesnego usuwania NO_x i SO_2 opracowanym przez firmę Ishikawajima-Harima Heavy Industries [11], [24], [35], [330] tlenek azotu jest utleniany do dwutlenku azotu przez ozon wstrzykiwany do strumienia gazów, natomiast absorpcja NO_2 i SO_2 zachodzi w przeciwprądowej kolumnie roztworem CaCO_3 o pH = 4-6. Roztwór absorpcyjny zawiera również CuCl_2 i NaCl , jako katalizatory wspomagające absorpcję dwutlenku azotu. Produktem ubocznym jest gips. Na instalacji pilotowej o wydajności 5000 normalnych m^3/h oczyszczano spaliny ze sprawnością 90% - SO_2 i 80% - NO_x . Obecnie firma prowadzi badania na prototypie, oczyszczając 27000 normalnych m^3/h spalin (9 MW), przy czym szczegółowych informacji dotyczących tych badań nie opublikowano.

Firma Fuji Kasui Engineering oraz firma Sumimoto Metal Industries [11], [24], [35] opracowały proces Moretana Sodium oraz Moretana Calcium. Według procesu Moretana Sodium pracuje pięć prototypowych jednostek o mocy 10-40 MW, oczyszczających spaliny zawierające 1500 ppm SO_2 , 200 ppm NO_x , 4% O_2 i 0,1 g na m^3 pyłu. Sprawność usuwania wynosi 95%, a sprawność usuwania NO_x - 90%. W procesie tym do utleniania NO do NO_2 stosuje się gazowy ClO_2 , a do absorpcji SO_2 i NO_2 roztwór NaOH i Na_2SO_3 . W procesie Moretana Calcium stosuje się roztwór Ca(OH)_2 i CaSO_3 . Jedyнным istotnym problemem tego procesu jest stosowanie silnego utleniacza gazowego, który już przy małych stężeniach stanowi duże zagrożenie dla obsługi.

Interesujący sposób usuwania tlenków azotu i dwutlenku siarki z gazów odlotowych za pomocą techniki radiacyjnej został opracowany przez Japoński Instytut Wykorzystania Energii Atomowej [336]. W kraju natomiast koncepcję technologiczną radiacyjnego oczyszczania gazów odlotowych z SO_2 i NO_x przedstawił Trznadel [337]. Do oczyszczania gazów spalinowych zastosowano akcelerator elektronów, za pomocą którego napromieniano gazy w układzie przepływowym zarówno w małej skali (5 do 40 normalnych m^3/h), jak również w skali pilotowej (1000 normalnych m^3/h). Podczas ekspozycji gazów odlotowych dawką ok. 20 kJ/kg efektywność usuwania SO_2 wynosi 98%, natomiast NO_x - 90%. Na podstawie opublikowanych wyników należy sądzić, że metoda radiacyjnego oczyszczania gazów rokuje nadzieję na wykorzystanie jej w skali przemysłowej. Trznadel [337] podaje, że do oczyszczenia gazów odlotowych z jednostki energetycznej o mocy 500 MW wymagane jest zastosowanie akceleratorów o mocy ok. 10 MW. Koszt oczyszczania gazów metodą radiacyjną związany jest w większości z kosztem akceleratora i jego eksploatacją.

3.5. Omówienie metod oczyszczania gazów odlotowych z tlenków azotu

Większość z omówionych metod oczyszczania gazów odlotowych z tlenków azotu to metody oparte na ekonomiczności procesu oczyszczania gazów. Z cytowanej literatury wynika, że w świecie dotychczas nie dysponuje się wypróbowaną w skali technicznej uniwersalną metodą ograniczającą lub prowadzącą do całkowitej likwidacji emisję tlenków azotu. Wybór optymalnego rozwiązania w aspekcie ochrony środowiska i efektywności ekonomicznej jest bowiem uzależniony od parametrów oczyszczanego gazu i możliwości utylizacji produktów oczyszczania w konkretnym zakładzie przemysłowym.

Rozpatrując natomiast wady i zalety zaprezentowanych metod usuwania tlenków azotu z gazów odlotowych można dokonać następujących porównań.

1. Redukcja katalityczna

Zalety:

- a) bardzo ekonomiczna dla małych stężeń tlenu w gazach odlotowych,
- b) duża sprawność oczyszczania gazów z tlenków azotu (η ponad 95%),
- c) nie ma problemu ze ściekami i odpadkami stałymi.

Wady:

a) możliwość zatrucia katalizatora metalami, związkami organicznymi i nieorganicznymi siarki itp., a tym samym zmniejszenie aktywności katalizatora,

b) konieczność podgrzewania gazów i doprowadzenia do układu oczyszczającego odpowiedniego gazu redukcyjnego,

c) ciągła analiza składu emitowanych gazów i automatyczna regulacja dopływu gazu redukcyjnego,

d) znaczne nakłady inwestycyjne i eksploatacyjne.

Podstawową wadą w warunkach krajowych jest brak amoniaku.

2. Adsorpcja

Zalety:

- a) duża sprawność oczyszczania gazów odlotowych z tlenków azotu ($\eta = 98\%$),
- b) nie ma problemu ze ściekami i odpadkami stałymi.

Wady:

a) wysoki koszt adsorbentu,

b) regeneracja adsorbentu gorącym powietrzem lub przegrzaną parą wodną.

3. Absorpcja

Zalety:

- a) prostota eksploatacji,

- b) duża sprawność oczyszczania gazów z tlenków azotu (p ponad 90%),
- c) niski spadek ciśnienia.

Wady:

- a) problem utylizacji ścieków poabsorpcyjnych.

Analiza cytowanej literatury wykazuje, że niektóre z prezentowanych metod mają duże znaczenie dla energetycznych gazów odlotowych ze względu na możliwość równoczesnego usuwania głównych zanieczyszczeń - dwutlenku siarki i tlenków azotu. Inne natomiast mogą być uwzględniane podczas usuwania tlenków azotu z gazów odlotowych mniejszych zakładów przemysłowych. Obecnie bardzo często problem usunięcia tlenków azotu z odlotowych gazów przemysłowych uzależniony jest od możliwości ekonomicznych inwestora. Dlatego bardzo kosztowne instalacje selektywnej redukcji katalizacyjnej tlenków azotu są stosowane przede wszystkim w krajach wysoko uprzemysłowionych. W chwili obecnej metodę tę polecają przede wszystkim firmy japońskie, które gwarantują dużą sprawność procesu oczyszczania, przy możliwości zastosowania różnych katalizatorów. W kraju natomiast metoda selektywnej redukcji katalizacyjnej nie jest stosowana ze względu na brak amoniaku oraz znaczne nakłady inwestycyjne i eksploatacyjne. Względy ekonomiczne zadecydowały również o małym zastosowaniu w instalacjach przemysłowych metod adsorpcyjnych. Ponadto przyczyniły się do tego trudności związane z regeneracją adsorbentu lub utylizacją nasyconych mas chłonnych. Metody absorpcji tlenków azotu w roztworach należą do najwcześniej wprowadzonych do technologii oczyszczania przemysłowych gazów odlotowych.

Wszystkie wymienione metody pochłaniania tlenków azotu w kwasach prowadzą do wytwarzania kwasu azotowego lub stężonych tlenków azotu, nie dają więc produktów ubocznych, lecz zwiększają ilość produktu zasadniczego. W większości przypadków są to nieskomplikowane pod względem inżynierskim i chemicznym procesy. Wspólną ich wadą jest zbyt mała szybkość wymiany masy, co w warunkach przemysłowych wymaga dużych objętości aparatów. Z metodami tymi wiąże się również wiele ważnych problemów korozyjnych, pomijanych zazwyczaj w opracowaniach dotyczących badań w skali laboratoryjnej. Metody zaś absorpcji tlenków azotu w roztworach alkalicznych odznaczają się na ogół lepszą sprawnością. Metody te zazwyczaj są bardziej kosztowne, ponieważ dają produkty, które wymagają dodatkowego postępowania technologicznego. Zapewniają jednak zmniejszenie zawartości tlenków azotu w przemysłowych gazach odlotowych do granic określonych normami sanitarnymi.

Ogólnie można powiedzieć, że metody absorpcyjne cechuje zazwyczaj uproszczony schemat technologiczny i prosta, typowa aparatura. Realizacja procesu również nie powoduje większych trudności eksploatacyjnych. Brak jest jednak w literaturze światowej niezbędnych informacji do pro-

jektowania instalacji do oczyszczania gazów odlotowych z tlenków azotu. Dlatego w Instytucie Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej od wielu lat prowadzone są badania zmierzające do ustalenia istotnych parametrów procesu oczyszczania gazów odlotowych z tlenków azotu za pomocą roztworów [19], [58], [60], [142], [194]-[198], [262], [338]-[352].

4. CEL PRACY

Podjęte badania opracowania technologii usuwania tlenków azotu z odlotowych gazów przemysłowych mają uzasadnienie zarówno w aspekcie ekonomicznym (niskie koszty inwestycyjno-eksploatacyjne instalacji), jak i ze względu na ochronę środowiska naturalnego człowieka w szerokim paśmie wokół zakładów emitujących tlenki azotu.

Rozwój produkcji, a zwłaszcza rozwój przemysłu, jest nieodpartą koniecznością, bez niego nie będzie postępu społecznego i gospodarczego, a z drugiej strony - tenże rozwój produkcji powoduje wzrastające wciąż zanieczyszczenie powietrza atmosferycznego.

Dlatego celem pracy było ukazanie problemu skażenia środowiska tlenkami azotu oraz środków zmierzających do poprawy i ochrony środowiska przed tymi zanieczyszczeniami. Celem technicznym pracy było:

1. Określenie przydatności wybranych roztworów absorpcyjnych do unieszkodliwiania tlenków azotu z przemysłowych gazów odlotowych.
2. Ustalenie empirycznych zależności opisujących wpływ podstawowych parametrów, takich jak stężenie tlenków azotu w gazie, prędkość gazu, stężenie i rodzaj roztworu absorpcyjnego, natężenie zraszania, rodzaj i wysokość wypełnienia oraz opory przepływu gazu, na proces absorpcji tlenków azotu.
3. Określenie możliwości intensyfikacji absorpcji tlenków azotu z przemysłowych gazów odlotowych.
4. Zbadanie wpływu mgły kwasu siarkowego na proces absorpcji tlenków azotu w warunkach pracy ciągłej na instalacji oczyszczającej gazy odlotowe w zakładzie produkującym kwas siarkowy metodą nitrozową.
5. Opracowanie technologii oczyszczania gazów z tlenków azotu.

5. OCZYSZCZANIE GAZÓW ODLOTOWYCH Z TLENKÓW AZOTU - BADANIA WŁASNE

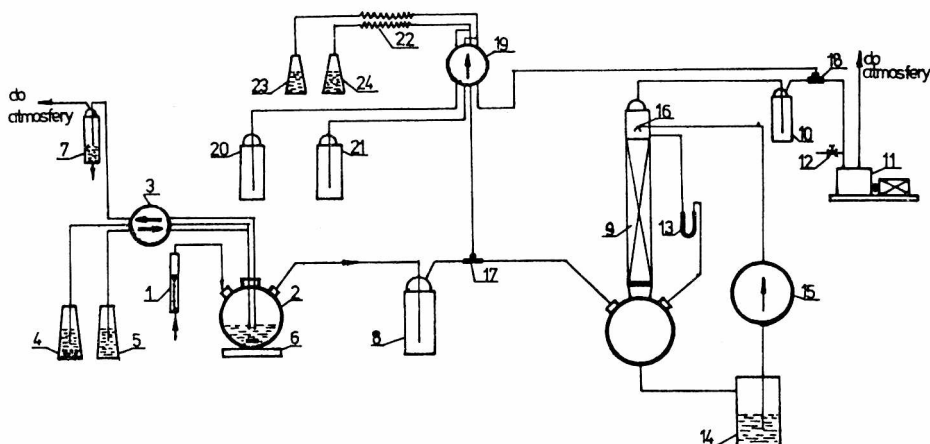
Istotny wpływ na skuteczność oczyszczania gazów odlotowych z zanieczyszczeń gazowych ma zastosowanie kolumn absorpcyjnych lub innych urządzeń o odpowiedniej konstrukcji. Na podstawie literatury [353]-[361]

można stwierdzić, że mimo dużej liczby różnorodnych urządzeń nie ma jednak uniwersalnych urządzeń, które mogą być stosowane w każdym przypadku oczyszczania gazów odlotowych. W zależności bowiem od oporów przepływu gazu, żądanej skuteczności oczyszczania, własności fizykochemicznych i dyfuzyjnych układu oraz od tego, czy konieczne jest odprowadzenie ciepła, dobiera się odpowiednie urządzenie do oczyszczania gazów. W przypadku oczyszczania gazów odlotowych z tlenków azotu postanowiono, że badania dotyczące absorpcji tlenków azotu w roztworach będą prowadzone w kolumnie z wypełnieniem. Podczas doboru takiego, a nie innego urządzenia kierowano się tym, że kolumny z wypełnieniem pracują w szerokim zakresie obciążeń fazą ciekłą i gazową, mają prostą konstrukcję, są niezawodne w działaniu, a wyniki badań laboratoryjnych pozwalają na ekstrapolację do większej skali.

5.1. Stosowana aparatura i metodyka badań

5.1.1. Opis instalacji doświadczalnej

Badania oczyszczania gazów z tlenków azotu przeprowadzono w instalacji schematycznie przedstawionej na rys. 2. Powietrze atmosferyczne doprowadzono przez rotametr 1 do kolby 2, w której wytwarzano miesza-



Rys. 2. Schemat instalacji doświadczalnej do oczyszczania gazów odlotowych z tlenków azotu

Fig.2. Experimental system for the removal of NO_x from industrial gases of the atmosphere with nitrogen dioxide. The required concentration of nitrogen dioxide was achieved by adding pump 3 to flask 2 a certain amount of sodium azide 4 and sulfuric acid 5, with continuous stirring 6 of reagents. The amount of reagents in flask 2 was continuously added in the form of a continuous flow.

miar pompką 3 do zbiornika 7. Mieszanie powietrza i dwutlenku azotu wprowadzano następnie przez odkraplacz 8 do kolumny z wypełnieniem 9 o średnicy 0,025 m, skąd po oczyszczeniu wydalało ją przez odkraplacz 10 pompką próżniową 11 do atmosfery. Natężenie przepływu gazu regulowano zaworem 12, a jego wartość odczytywano na rotametrze 1. Opory przepływu gazu przez kolumnę odczytywano na manometrze cieczowym 13. Roztwór zraszający podawano ze zbiornika 14 pompką 15 i dyszką zraszającą 16. Stężenie dwutlenku azotu przed i za kolumną z wypełnieniem (17, 18) określano kolorymetrycznie na Specolu z przystawką EKA. Gaz do analizy zasysano pompką 19. Równocześnie pompką 19 podawano roztwór pochłaniający (20, 21), który w dwóch spiralach 22 reagował z dwutlenkiem azotu, zmieniając przy tym swoje zabarwienie. Uzyskane w odpowiednich odstępach czasowych próbki (23, 24) analizowano i przeliczano na zawartość dwutlenku azotu w badanym gazie.

5.1.2. Metodyka pomiarów

Doświadczenia prowadzono w kolumnie z wypełnieniem o wysokości 1 m i średnicy 0,025 m, przy następujących parametrach:

natężenie przepływu gazu (strumień objętości)	- $(4,9-49,0) \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$
prędkość liniowa gazu	- 0,1-1,0 m/s
stężenie początkowe NO_2 w gazie	- 1,0-10,0 g/m ³ (0,05-0,5% obj.)
natężenie przepływu roztworu zraszającego	- $(6,8-54,4) \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$
gęstość zraszania	- 5-40 m ³ /m ² h
temperatura procesu	- 298 K

dla różnych rodzajów wypełnień oraz różnych rodzajów i stężeń roztworu zraszającego. W czasie eksperymentów dla danego rodzaju wypełnienia oraz rodzaju i stężenia roztworu zraszającego utrzymywano na stałym poziomie natężenie przepływu gazu, natomiast zmieniano stężenie NO_2 w gazie i natężenie roztworu zraszającego. W przebadanym zakresie parametrów zmiennych wyniki stanowią średnie z 3 pomiarów.

5.1.2.1. Pomiar natężenia przepływu gazu przez kolumnę

Przepływ mieszaniny powietrza i dwutlenku azotu przez kolumnę z wypełnieniem wywołany był pompką ssąco-tłoczącą typ MP-10. Natężenie przepływu gazu mierzono rotametrem 1. Na podstawie zaś wskazania rotametry oraz znajomości powierzchni przekroju kolumny obliczano prędkość liniową gazu ze wzoru:

$$w = \frac{Q}{A}, \quad (5.1)$$

w którym

Q - natężenie przepływu gazu (strumień objętości), m³/s,
A - powierzchnia przekroju kolumny, m²,

w - prędkość liniowa gazu.

Czas trwania doświadczenia mierzono stoperem.

5.1.2.2. Pomiar oporów przepływu gazu przez kolumnę

Pomiaru spadku ciśnienia w kolumnie dokonywano U-rurką manometryczną 13, wypełnioną wodą lub rtęcią. Różnicę poziomów w U-rurce odczytywano na skali milimetrowej z dokładnością 10^{-3} m. W czasie doświadczenia notowano okresowo co 600 s opory przepływu gazu, a po jego zakończeniu obliczano średni opór przepływu danej serii pomiarowej. Ten sposób obliczania oporów przepływu gazu przez kolumnę sorpcyjną stosowano we wszystkich doświadczeniach.

5.1.2.3. Sprawność absorpcji

Stężenie dwutlenku azotu w gazie przed i za kolumną z wypełnieniem (17, 18) określano kolorymetrycznie, według zmodyfikowanej metody zastosowanej w analizatorze Air Monitor [362]. Roztwór pochłaniający zawierał: 15 g/dm³ kwasu winowego, 15 g/dm³ sulfanilamidu, 0,05 g/dm³ soli dwusodowej kwasu 2-naftylo-3,6-dwusulfonowego oraz 0,005 g/dm³ dwuchlorowodoru N-1-naftyloetylenodwuaminy. Sprawność absorpcji obliczano jako średnią arytmetyczną z kilku pomiarów w ustalonych okresach czasu, stosując następujące przeliczenia:

$$\eta = \left(1 - \frac{C_{\text{śr}}}{C_o}\right) 100\%, \quad (5.2)$$

$$C_{\text{śr}} = \frac{\sum_{n=1}^n C_n}{n}, \quad (5.3)$$

w których

- η - sprawność absorpcji, %,
- C_o - stężenie NO₂ w gazie przed kolumną, g/m³,
- $C_{\text{śr}}$ - średnie stężenie NO₂ w gazie po kolumnie, g/m³,
- n - liczba próbek oczyszczanego gazu pobrana do analizy.

5.1.2.4. Pomiar natężenia przepływu roztworu zraszającego i gęstość zraszania w kolumnie

Roztwór zraszający podawano pompą typ S-33, o znanym natężeniu przepływu roztworu. Wartość natężenia przepływu roztworu zraszającego przez kolumnę sprawdzano po zakończeniu doświadczenia obliczając ze wzoru:

$$q = \frac{V \cdot C}{\tau}, \quad (5.4)$$

w którym

- q - objętościowe natężenie roztworu zraszającego (strumień objętości), m³/s,

V_c - objętość roztworu zraszającego, m^3 ,

τ - czas trwania eksperymentu, s.

Gęstość zraszania w kolumnie obliczano ze wzoru:

$$L = \frac{3600 q}{A} \quad (3.5)$$

w którym

L - gęstość zraszania, m^3/m^2h ,

q - objętościowe natężenie roztworu zraszającego (strumień objętości), m^3/s ,

A - powierzchnia przekroju kolumny, m^2 .

5.1.3. Zasada doboru reagentów

Zawartość tlenków azotu w przemysłowych gazach odlotowych można zmniejszyć do norm dopuszczalnych bądź przez wydzielanie toksycznych związków ze strumienia gazów opuszczających instalację i zawrócenie ich do głównego procesu produkcyjnego, bądź też przeprowadzenie ich w związki użyteczne. Takie postępowanie wydaje się najbardziej racjonalne z ekonomicznego punktu widzenia. Podstawowe więc założenie, którym kierowano się podczas doboru roztworów poddanych badaniom opisanym w niniejszej pracy, oparto na stwierdzeniu, że:

a) w procesie absorpcji w roztworach wykorzystuje się podstawowe własności tlenków azotu zawartych w gazach - ich rozpuszczalność w wodzie lub w roztworach kwasu azotowego i siarkowego oraz zdolność do tworzenia odpowiednich soli, azotanów i azotynów w reakcjach z substratem o charakterze alkalicznym,

b) aby usunąć tlenek azotu z gazów w procesie absorpcji w roztworach, należy go utlenić do dwutlenku azotu,

c) absorpcji w roztworach ulega zdecydowanie najszybciej mieszanina tlenków azotu o stosunku molowym tlenku do dwutlenku azotu równym jedności,

d) roztwory absorpcyjne powinny stwarzać możliwość utylizacji produktów absorpcji na terenie zakładu,

e) roztwory te powinny odznaczać się dobrą sprawnością i dużą pojemnością absorpcyjną w stosunku do tlenków azotu.

Na podstawie danych zawartych w literaturze oraz badań własnych [340] przeprowadzonych w płuczce barbotażowej wytypowano do badań absorpcji tlenków azotu w kolumnie z wypełnieniem następujące roztwory:

a) do absorpcji kwaśnej:

- H_2O , HNO_3 , H_2SO_4

- H_2O , HNO_3 , H_2SO_4 z dodatkiem substancji utleniających; jako substancje utleniające stosowano $FeSO_4$, $Fe(NO_3)_3$, $Mn(NO_3)_2$, $Cu(NO_3)_2$, $Ni(NO_3)_2$, $Zn(NO_3)_2$, $KMnO_4$, $CoSO_4$, $K_2Cr_2O_7$

b) do absorpcji alkalicznej:

- NaOH, KOH, NH_4OH , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$
- NaOH z dodatkiem substancji utleniających: NaOCl, H_2O_2 , KMnO_4 , $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_3\text{SO}_4$, $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_3\text{SO}_4 + \text{EDTA}$, $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_3\text{SO}_4 + \text{EDTA} + \text{CH}_3\text{COOH}$
- NaOH z dodatkiem substancji redukujących: Na_2SO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$, Na_2S , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$
- NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$.

W celu zapewnienia we wszystkich doświadczeniach w czasie trwania procesu absorpcji porównywalnego kontaktu między fazą ciekłą i gazową stosowano jako wypełnienie standardowe kolumny absorpcyjnej metalowe pierścienie Palla o wymiarach 0,025x0,025x0,0006 m.

5.2. Badania absorpcji tlenków azotu w roztworach kwaśnych

Założeniem tej serii pomiarów było:

1. Sprawdzenie możliwości zastosowania absorpcji kwaśnej (w wodzie w roztworach kwasu azotowego i w roztworach kwasu siarkowego) do oczyszczania gazów odlotowych z wytwórni kwasu azotowego, z wytwórni kwasu siarkowego metodą nitrozową oraz z małych emitorów, np. z procesu trawienia metali kwasem.

2. Określenie wpływu zmian wielkości podstawowych parametrów takich, jak: prędkość gazu, stężenie tlenków azotu w gazach oczyszczanych, stężenie i rodzaj roztworu oraz gęstość zraszania, na kinetykę procesu absorpcji tlenków azotu w roztworach kwaśnych.

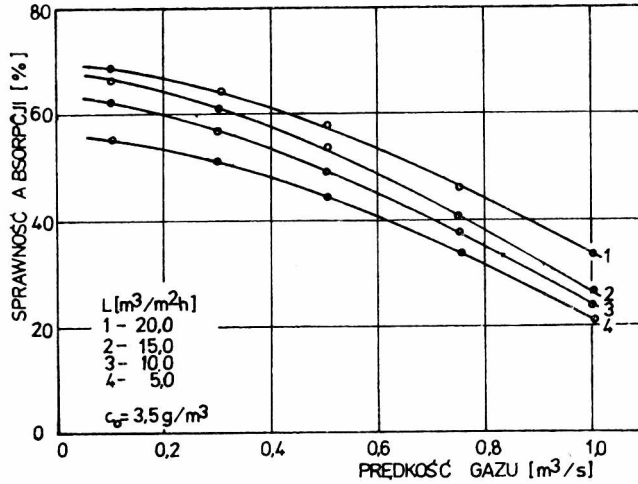
3. Określenie wpływu dodatku katalizatorów w roztworach kwaśnych na kinetykę procesu absorpcji tlenków azotu.

Doświadczenia prowadzono w ten sposób, że kilkanaście, czasami i więcej pomiarów tworzyło serię. W obrębie jednej serii wielkościami stałymi było stężenie tlenków azotu w gazie (przy stosunku $\text{NO}_2:\text{NO}$ równym jednościami), stężenie roztworu zraszającego oraz natężenie zraszania, a parametrem zmiennym prędkość gazu. Wykresy sporządzano na podstawie wyników z trzech doświadczeń dla danej prędkości gazu.

5.2.1. Absorpcja tlenków azotu w wodzie i w roztworach kwasów nieorganicznych

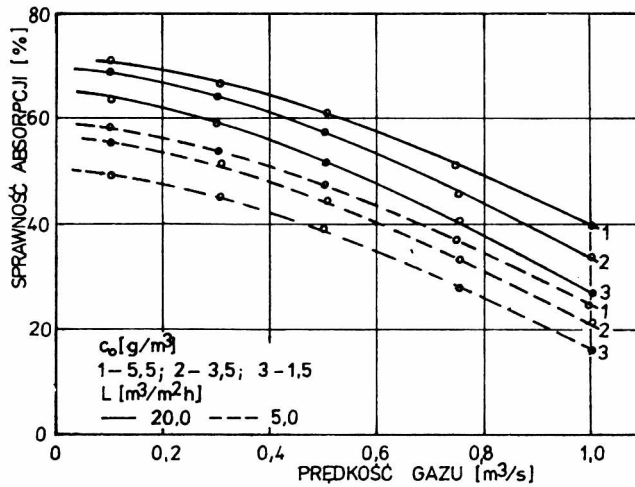
5.2.1.1. Absorpcja w wodzie

Bezpośrednim, graficznym odwzorowaniem uzyskanych z badań wyników, charakteryzujących absorpcję tlenków azotu w wodzie, są - pokazane na rys. 3-6 - wykresy zależności sprawności absorpcji od prędkości gazu, stężenia NO_2 w gazie oraz gęstości zraszania. Analizując przebieg tych zależności zauważono, że w przebadanym zakresie parametrów zmiennych sprawność absorpcji malała znacznie w miarę zwiększania się prędkości gazu powyżej 0,5 m/s (rys. 3) dla wszystkich wartości liczbowych gęstości



Rys. 3. Wpływ prędkości gazu na sprawność absorpcji tlenków azotu przy stężeniu początkowym NO_2 w gazie $C_0 = 3,5 g/m^3$ dla różnych gęstości zraszania wodą

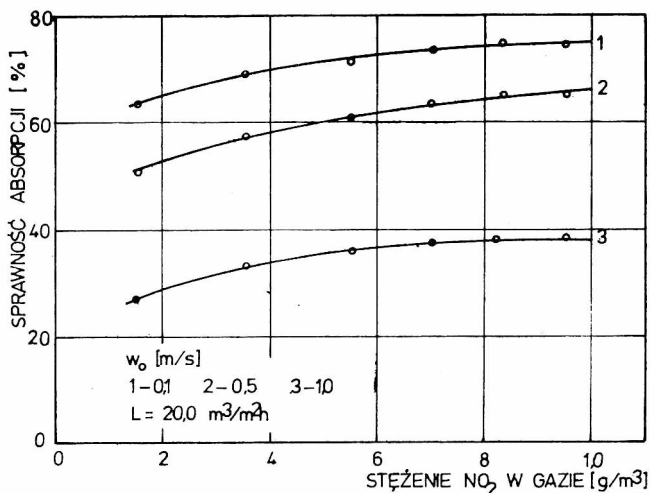
Fig.3. Absorption efficiency versus gas flow velocity for a constant initial NO_2 concentration in the gas stream ($3.5 g/m^3$) and various spraying rates of water



Rys. 4. Wpływ stężenia tlenków azotu w gazie na sprawność absorpcji dla gęstości zraszania wodą równych 20 i $5 m^3/m^2 h$ i dla różnych stężeń początkowych NO_2 w gazie:

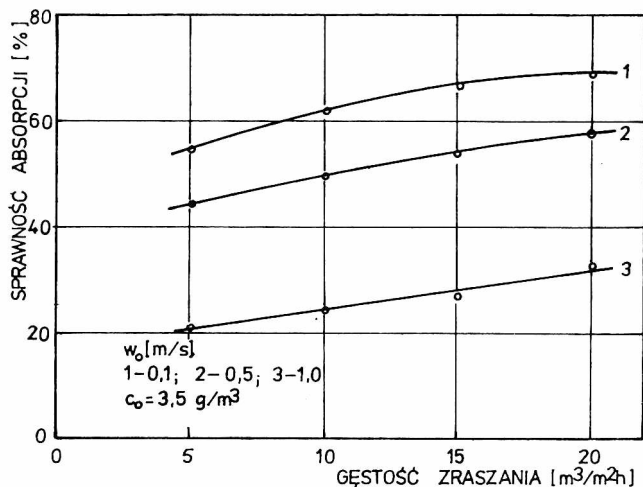
$$1 - C_0 = 5,5 g/m^3; 2 - C_0 = 3,5 g/m^3; 3 - C_0 = 1,5 g/m^3$$

Fig.4. Absorption efficiency versus NO_x concentration in the gas stream for various initial NO_2 concentrations: 1 - $C_0 = 5.5 g/m^3$, 2 - $C_0 = 3.5 g/m^3$, 3 - $C_0 = 1.5 g/m^3$, and two spraying rates of water: 20 and $5 m^3/m^2 h$



Rys. 5. Zależność sprawności absorpcji od stężenia tlenków azotu w gazie dla różnych prędkości gazu przy stałej gęstości zraszania wodą równej 20 m³/m²h

Fig. 5. Absorption efficiency versus NO_x concentration in the gas stream for various gas flow velocities and a constant spraying rate of water (20 m³/m² h)

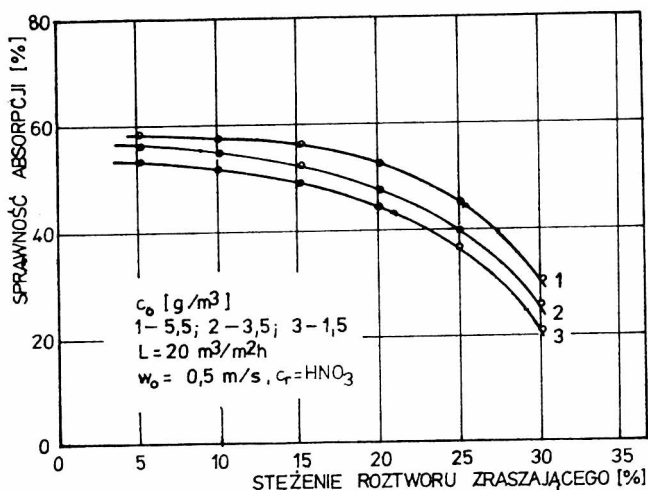


Rys. 6. Zależność sprawności tlenków azotu od gęstości zraszania wodą przy stałym stężeniu początkowym NO₂ w gazie dla różnych prędkości gazu

Fig. 6. Absorption efficiency versus spraying rate of water for a constant initial NO₂ concentration in the gas stream and various gas flow velocities

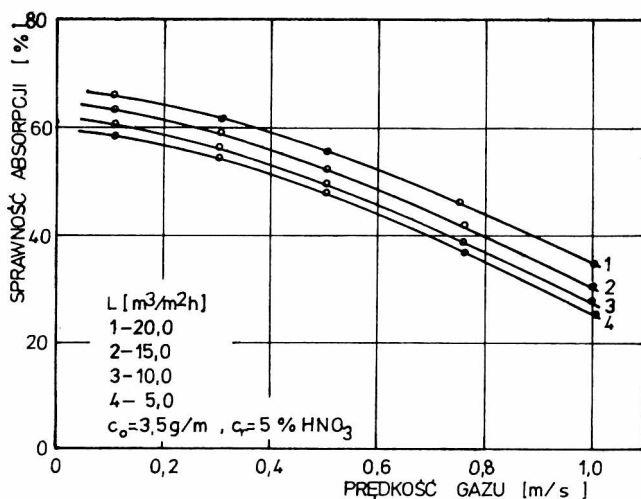
ci zraszania. Wpływ stężenia NO_2 w gazie pokazano na rys. 4 i 5. Zależności przedstawione na rys. 4 potwierdzają zaobserwowane wcześniej gwałtowne zmniejszenie sprawności absorpcji ze wzrostem prędkości gazu, z zachowaniem stałej wartości stężenia początkowego NO_2 w gazie oraz gęstości zraszania. Ponadto w przebadanym zakresie parametrów zmiennych jest widoczny wzrost sprawności absorpcji wraz ze zwiększaniem się stężenia początkowego NO_2 w gazie. Z analizy zależności przedstawionych na rys. 5 widać, że oddziaływanie stężenia NO_2 w gazie na kinetykę absorpcji tlenków azotu w wodzie wzrosło o ok. 10% dla wszystkich wartości prędkości gazu, gdy stężenie początkowe NO_2 w gazie osiągnęło wartość $6,5 \text{ g/m}^3$ (0,31% obj.). Wpływ gęstości zraszania na sprawność absorpcji tlenków azotu pokazano na rys. 6. Z przebiegu krzywych widać, że przy stałym stężeniu początkowym NO_2 w gazie równym $3,5 \text{ g/m}^3$ oraz stałych wartościach prędkości gazu, sprawność absorpcji tlenków azotu w wodzie wzrasta średnio o 10–15% wraz ze wzrostem gęstości zraszania w granicach od 5 do $20 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$. Wpływ gęstości zraszania na sprawność absorpcji jest większy dla mniejszych wartości prędkości gazu, a więc wówczas, gdy czas kontaktu gazu z roztworem zraszającym jest dłuższy.

5.2.1.2. Absorpcja w roztworach kwasu azotowego



Rys. 7. Zależność sprawności absorpcji tlenków azotu od stężenia roztworu kwasu azotowego dla gęstości zraszania równej $20 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$, prędkości gazu równej $0,5 \text{ m/s}$ i stężeń początkowych NO_2 w gazie; 1 - $C_0 = 5,5 \text{ g/m}^3$; 2 - $C_0 = 3,5 \text{ g/m}^3$; 3 - $C_0 = 1,5 \text{ g/m}^3$

Fig.7. Absorption efficiency versus nitric acid concentration for various initial NO_2 concentrations in the gas stream: 1 - $C_0 = 5.5 \text{ g/m}^3$, 2 - $C_0 = 3.5 \text{ g/m}^3$, 3 - $C_0 = 1.5 \text{ g/m}^3$, for a constant spraying rate: $20 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$, and a constant gas flow velocity: 0.5 m/s



Rys. 8. Wpływ prędkości gazu na sprawność absorpcji tlenków azotu przy stężeniu początkowym NO_2 w gazie $C_0 = 3,5 \text{ g/m}^3$ dla różnych gęstości zraszania 5% roztworem kwasu azotowego

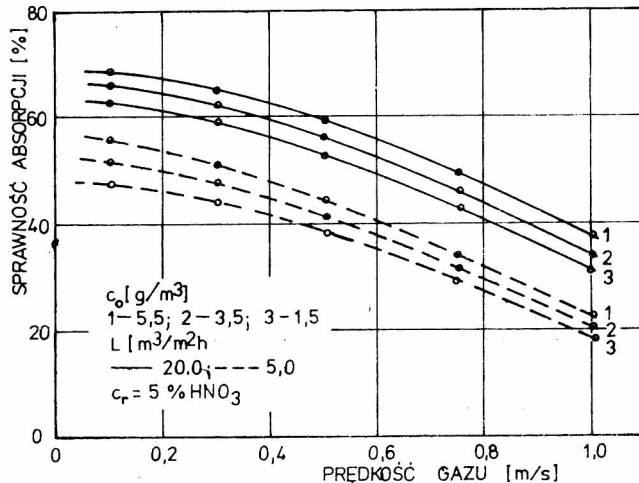
Fig. 8. Absorption efficiency versus gas flow velocity for a constant initial NO_2 concentration in the gas stream (3.5 g/m^3) and various spraying rates of 5% nitric acid solution

Doświadczenia tej serii pomiarowej miały dodatkowo wykazać, jak zmienia się sprawność absorpcji tlenków azotu w roztworze kwasu azotowego wraz ze zwiększaniem się stężenia roztworu zraszającego. W czasie trwania eksperymentu zmieniano stężenie roztworu kwasu azotowego w przedziale 5-30% mas., utrzymując na stałym poziomie stężenie początkowe NO_2 w gazie, prędkość gazu oraz gęstość zraszania w kolumnie absorpcyjnej. Wpływ stężenia roztworu kwasu azotowego na sprawność absorpcji przedstawiono na rys.7. Z przedstawionej zależności widać, że sprawność absorpcji - w przedziale stężeń 5-30% mas. kwasu azotowego - zmniejsza się nieznacznie do stężenia kwasu azotowego równego 20% mas., po czym gwałtownie spada. Przykładowo: jeżeli dla 5-proc. roztworu kwasu azotowego sprawność absorpcji gazu, zawierającego $5,5 \text{ g NO}_2/\text{m}^3$, przy prędkości gazu $0,5 \text{ m/s}$ i gęstości zraszania $20 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$ wynosiła 58,7%, a dla 20-proc. roztworu kwasu azotowego - 52,9%, to dla 30-proc. roztworu kwasu azotowego zmalała do 30,0%. W toku doświadczeń nie obserwowano ponadto istotnych różnic w charakterze krzywych dla innych wartości stężeń początkowych NO_2 w gazie oczyszczanym. Na podstawie analizy uzyskanych wyników do dalszych badań porównawczych wytypowano 5-proc. roztwór kwasu azotowego.

W celu określenia wpływu prędkości gazu oraz gęstości zraszania na

kinetykę procesu absorpcji tlenków azotu w 5-proc. roztworze kwasu azotowego prowadzono doświadczenia przy stałym stężeniu początkowym NO_2 w gazie, dla zmiennych prędkości gazu od 0,1 do 1 m/s oraz gęstości zraszania w przedziale od 5 do 20 $\text{m}^3/\text{m}^2\text{h}$. Przebieg zależności sprawności absorpcji od prędkości gazu dla różnych gęstości zraszania przedstawiono na rys. 8. Z analizy przebiegu tych zależności widać, że przy stałej wartości gęstości zraszania sprawność absorpcji tlenków azotu maleje wraz ze wzrostem prędkości gazu. Charakter krzywych jest analogiczny dla wszystkich zbadanych wartości gęstości zraszania, przy czym sprawność absorpcji rośnie ze wzrostem gęstości zraszania 5-proc. roztworem kwasu azotowego.

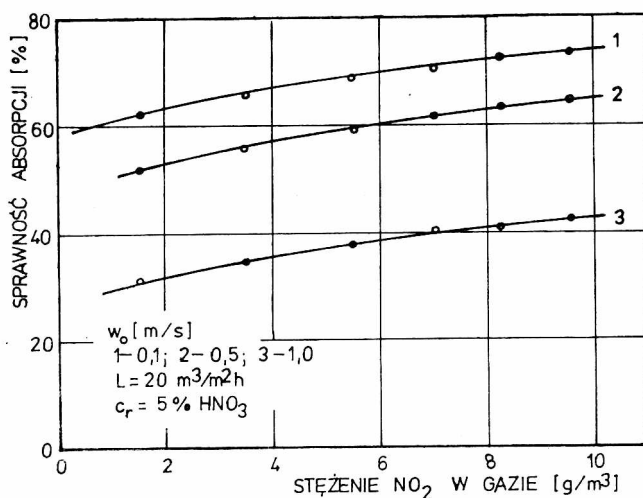
Wpływ stężenia początkowego NO_2 w oczyszczanym gazie na sprawność absorpcji tlenków azotu w 5-proc. roztworze kwasu azotowego zilustrowano graficznie na rys. 9 i 10. Zależności przedstawione na rys. 9 po-



Rys. 9. Wpływ stężenia tlenków azotu w gazie na sprawność absorpcji dla gęstości zraszania 5% roztworem kwasu azotowego równych 20 i 5 $\text{m}^3/\text{m}^2\text{h}$ i różnych stężeń początkowych NO_2 w gazie: 1 - $c_0 = 5,5 \text{ g/m}^3$; 2 - $c_0 = 3,5 \text{ g/m}^3$; 3 - $c_0 = 1,5 \text{ g/m}^3$

Fig. 9. Absorption efficiency versus NO_x concentration in the gas stream for various initial NO_2 concentrations: 1 - $c_0 = 5.5 \text{ g/m}^3$, 2 - $c_0 = 3.5 \text{ g/m}^3$, 3 - $c_0 = 1.5 \text{ g/m}^3$, and two spraying rates (20 and 5 $\text{m}^3/\text{m}^2\text{h}$) of 5% nitric acid solution

twierdzącą zaobserwowane wcześniej zmniejszanie się sprawności absorpcji ze wzrostem prędkości gazu oraz jej wzrost w miarę zwiększania gęstości zraszania, z zachowaniem stałej wartości stężenia początkowego NO_2 w gazie. Ponadto w przebadanym zakresie parametrów zmiennych jest widoczny wzrost sprawności absorpcji wraz ze wzrostem stężenia początkowego NO_2 w oczyszczanym gazie.



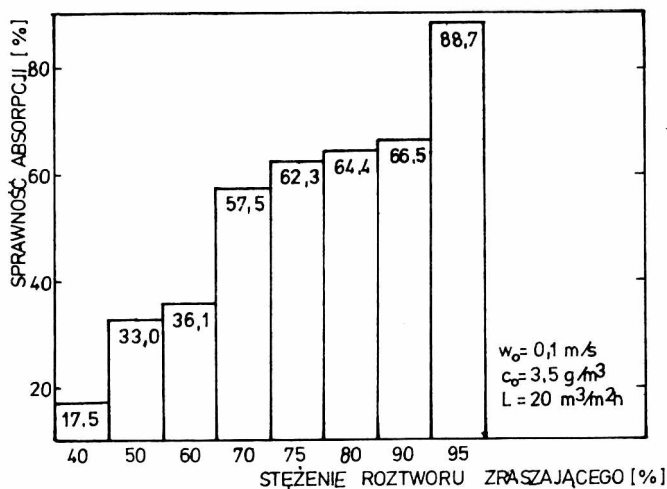
Rys. 10. Zależność sprawności absorpcji od stężenia tlenków azotu w gazie dla różnych prędkości gazu, przy stałej gęstości zraszania 5% roztworem kwasu azotowego równej $20 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$

Fig. 10. Absorption efficiency versus NO_x concentration in the gas stream for various gas flow velocities and a constant spraying rate ($20 \text{ m}^3/\text{m}^2 \text{ h}$) of 5% nitric acid solution

Z analizy zależności przedstawionych na rys. 10 widać, że oddziaływanie stężenia początkowego NO_2 w gazie na kinetykę absorpcji tlenków azotu w 5-proc. roztworze kwasu azotowego zwiększa się wraz ze zmniejszeniem się prędkości gazu. Ponadto można zaobserwować, że wpływ stężenia początkowego NO_2 w gazie na sprawność absorpcji zaznacza się wyraźnie do wartości $6,5 \text{ g NO}_2/\text{m}^3$, powyżej tej wartości zaś zależność ta jest liniowa.

5.2.1.3. Absorpcja w roztworach kwasu siarkowego

Ideą przewodnią tego cyklu badań było sprawdzenie możliwości wykorzystania w procesie absorpcji tlenków azotu stężonych roztworów kwasu siarkowego. Eksperymenty wykonano dla stężeń roztworu kwasu siarkowego w przedziale od 40 do 95% mas., przepuszczając przez kolumnę absorpcyjną gaz, zawierający $3,5 \text{ g NO}_2/\text{m}^3$, z prędkością $0,1 \text{ m/s}$. Wyniki badań przedstawiono na wykresie zależności sprawności absorpcji od stężenia roztworu zraszającego (rys. 11). Wpływ wartości stężenia roztworu kwasu siarkowego na absorpcję tlenków azotu jest widoczny najbardziej dla roztworu kwasu siarkowego o stężeniu 95% mas., a następnie dla roztworów kwasu siarkowego z przedziału stężeń od 70 do 90% mas. Niewielki wpływ natomiast zaobserwowano dla roztworów kwasu siarkowego o stężeniu poniżej 60% mas. W celu określenia wpływu prędkości gazu, stężenia początkowego NO_2 w gazie oczyszczanym i gęstości zraszania na proces absorpcji

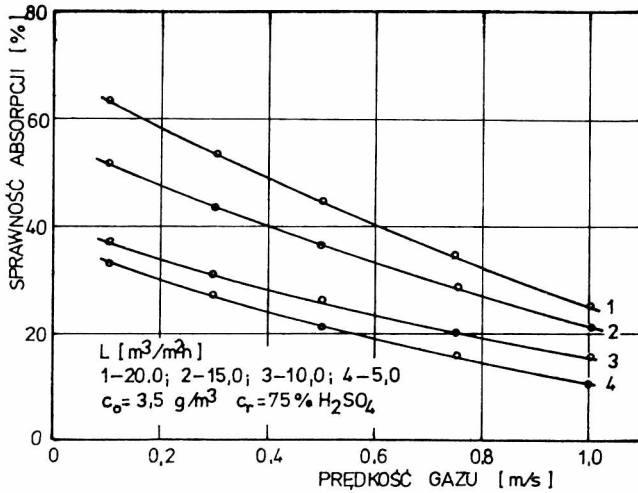


Rys. 11. Zależność sprawności absorpcji tlenków azotu od stężenia roztworu kwasu siarkowego przy stałym stężeniu początkowym NO_2 w gazie $C_0 = 3,5 \text{ g/m}^3$, dla prędkości gazu równej $0,1 \text{ m/s}$

Fig 11. Absorption efficiency versus sulphuric acid concentration for a constant initial NO_2 concentration in the gas stream (3.5 g/m^3) and a constant gas flow velocity (0.1 m/s)

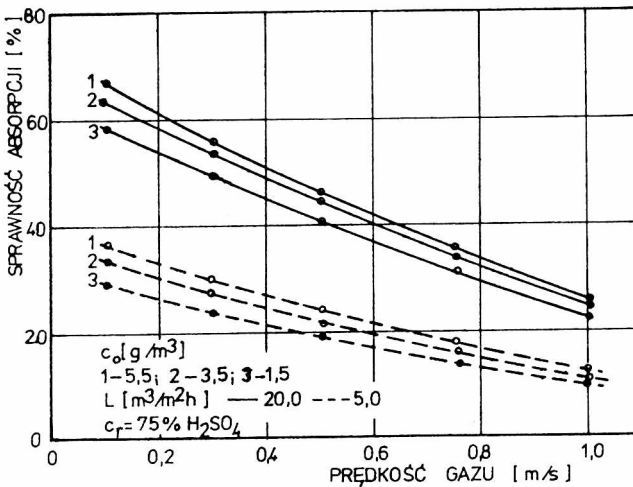
tlenków azotu w stężonych roztworach kwasu siarkowego, w badaniach stosowano 75-proc. roztwór kwasu siarkowego. Bezpośrednim odwzorowaniem graficznym uzyskanych z badań wyników, są - pokazane na rys. 12-14 - wykresy zależności i sprawności absorpcji od prędkości gazu, gęstości zraszania i stężenia początkowego NO_2 w gazie.

Z zależności pokazanej na rys. 12 i 13 widać, że sprawność procesu absorpcji tlenków azotu w 75-proc. roztworze kwasu siarkowego maleje w miarę zwiększania prędkości gazu z zachowaniem stałego stężenia początkowego NO_2 w oczyszczanym gazie oraz stałej gęstości zraszania 75-proc. roztworem kwasu siarkowego. W charakterze krzywych zależności sprawności absorpcji od prędkości gazu nie obserwowano istotnych różnic dla wszystkich wartości gęstości zraszania, przy czym dla większych wartości gęstości zraszania uzyskiwano lepsze sprawności absorpcji. Przykładowo: przepuszczając przez kolumnę gaz zawierający $3,5 \text{ g NO}_2/\text{m}^3$ z prędkością $0,3 \text{ m/s}$ uzyskano dla gęstości zraszania 75-proc. kwasem siarkowym równej $20 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$ 53,9-proc. sprawność absorpcji, natomiast



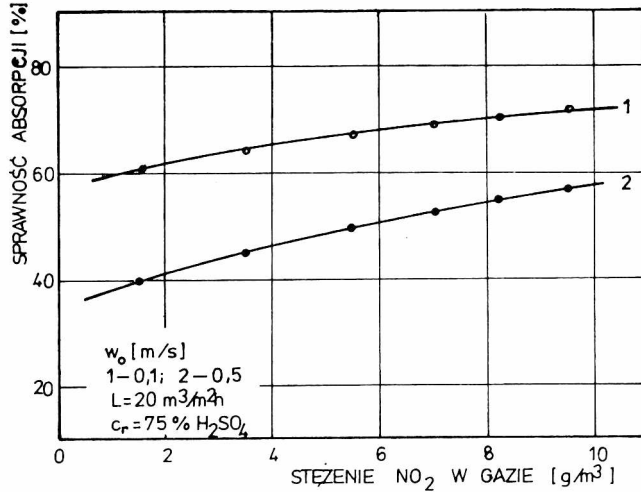
Rys. 12. Wpływ prędkości gazu na sprawność absorpcji tlenków azotu przy stężeniu początkowym NO_2 w gazie $C_o = 3,5 \text{ g/m}^3$, dla różnych gęstości zraszania 75% kwasem siarkowym

Fig. 12. Absorption efficiency versus gas flow velocity for a constant initial NO_2 concentration in the gas stream (3.5 g/m^3) and various spraying rates of 75% sulphuric acid solution



Rys. 13. Wpływ stężenia tlenków azotu w gazie na sprawność absorpcji dla gęstości zraszania 75% roztworem kwasu siarkowego równych 20 i $5 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$ i różnych stężeń początkowych NO_2 w gazie: 1 - $C_o = 5,5 \text{ g/m}^3$; 2 - $C_o = 3,5 \text{ g/m}^3$; 3 - $C_o = 1,5 \text{ g/m}^3$

Fig. 13. Absorption efficiency versus NO_x concentration in the gas stream for various initial concentrations of NO_2 : 1 - $C_o = 5.5 \text{ g/m}^3$, 2 - $C_o = 3.5 \text{ g/m}^3$, 3 - $C_o = 1.5 \text{ g/m}^3$, and two spraying rates (20 and $5 \text{ m}^3/\text{m}^2 \text{ h}$) of 75% sulphuric acid solution



Rys. 14. Zależność sprawności absorpcji od stężenia tlenków azotu w gazie dla różnych prędkości gazu przy stałej gęstości zraszania 75% roztworem kwasu siarkowego

Fig.14. Absorption efficiency versus NO_x concentration in the gas stream for various gas flow velocities and a constant spraying rate of 75% sulphuric acid solution

dla $15 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$ - 44,1-proc. sprawność, zaś dla $10 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$ - 31,2-proc. sprawność. Z zależności przedstawionych na rys. 13 zauważono ponadto, że sprawność absorpcji dla tej samej gęstości zraszania 75-proc. roztworem kwasu siarkowego rośnie wraz ze wzrostem stężenia początkowego w gazie. Wpływ stężenia początkowego NO₂ w gazie na sprawność procesu absorpcji tlenków azotu w 75-proc. roztworze kwasu siarkowego zilustrowano na rys. 14. Z wykresu tego widać, że wpływ ten zaznacza się istotnie do wartości stężenia początkowego NO₂ w gazie $6,5 \text{ g/m}^3$ (0,31% obj.), natomiast przy większych wartościach stężeń początkowych NO₂ w gazie obserwowano mniejsze oddziaływanie na proces absorpcji. Zmniejszenie natomiast prędkości gazu, z zachowaniem stałego stężenia początkowego NO₂ w gazie i stałej gęstości zraszania, powodowało wzrost sprawności absorpcji tlenków azotu.

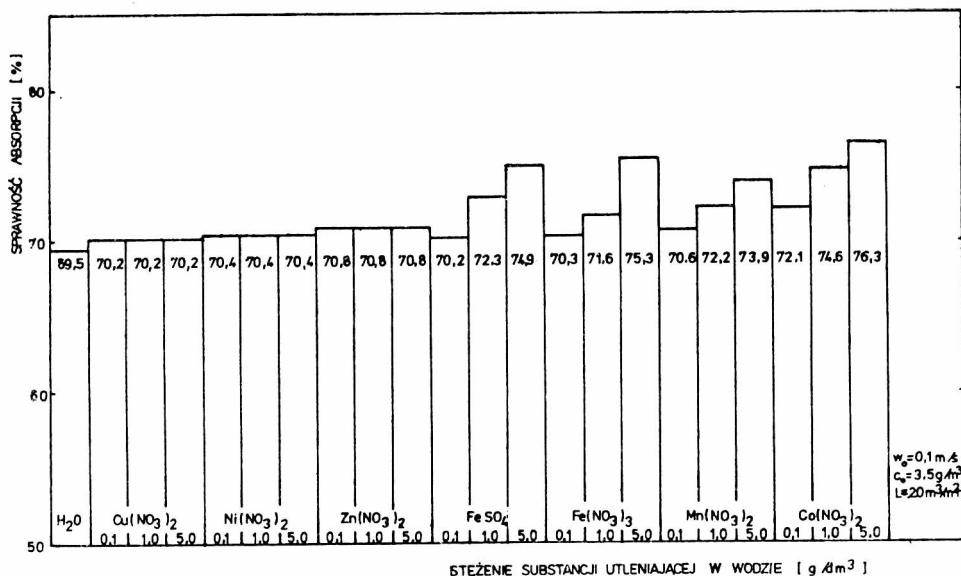
5.2.2. Absorpcja tlenków azotu w roztworach kwaśnych z dodatkiem substancji utleniających

W doświadczeniach tej serii pomiarowej sprawdzano możliwość poprawienia kinetyki procesu absorpcji tlenków azotu - w wodzie, w roztworach kwasu azotowego i w roztworach kwasu siarkowego - przez dodatkowe zastosowanie w roztworze zraszającym substancji utleniających w postaci soli miedzi, niklu, cynku, żelaza, manganu, chromu i kobaltu. Dla najbardziej zaś efektywnych substancji utleniających wykonano w warunkach

doświadczeń pomiary określające wpływ prędkości gazu, stężenia początkowego NO_2 w gazie i gęstości zraszania na sprawność absorpcji tlenków azotu w roztworach kwaśnych z dodatkiem substancji utleniającej.

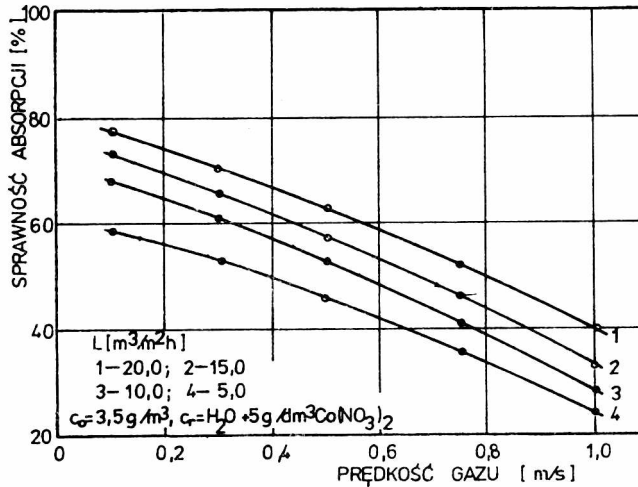
5.2.2.1. Absorpcja w wodzie z dodatkiem substancji utleniającej

Wyniki badań o charakterze rozpoznawczo-porównawczym przedstawiono na rys. 15. Uzyskanie tego typu danych wymagało utrzymania na stałym



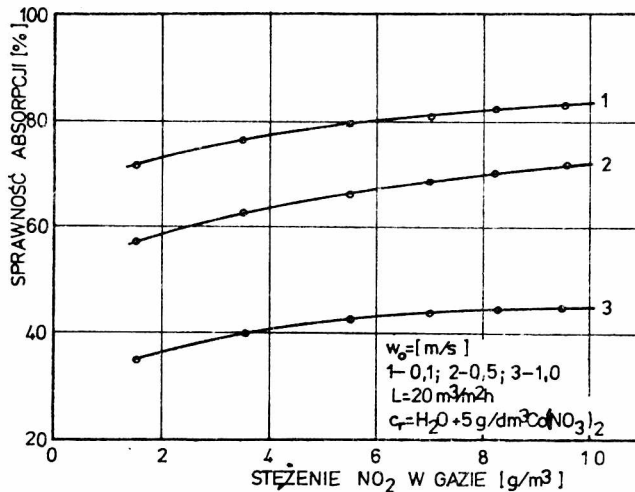
Rys. 15. Wpływ dodatku substancji utleniającej na absorpcję tlenków azotu w wodzie

Fig. 15. Oxidizing-substance-enhanced absorption of NO_x in aqueous solution
 poziomie stężenia NO_2 w gazie oczyszczonym $3,5 \text{ g/dm}^3$, prędkości gazu $0,1 \text{ m/s}$ oraz gęstości zraszania $20 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$. Dodatek substancji utleniającej w wodzie wynosił odpowiednio $0,1$; $1,0$ i $5,0 \text{ g/dm}^3$ w przeliczeniu na czysty metal. Z wykresu zależności sprawności absorpcji od stężenia substancji utleniającej w wodzie widać, że w warunkach doświadczeń wśród atestowanych substancji utleniających najlepsze własności wykazuje azotan kobaltu o stężeniu 5 g/dm^3 . Na rysunku 16 przedstawiono zależność absorpcji od prędkości gazu, przy zmiennych gęstościach zraszania wodą z dodatkiem 5 g/dm^3 azotanu kobaltu i stałym stężeniem NO_2 w gazie oczyszczanym. Z zależności tej wynika, że sprawność absorpcji maleje ze wzrostem prędkości gazu dla wszystkich gęstości zraszania. Charakter krzywych jest podobny do tych, które obserwowano podczas absorpcji w wodzie bez dodatkowych substancji. Wpływ stężenia początkowego NO_2 w gazie pokazano na rys. 17. Przedstawione zależności potwierdziły wcześniej



Rys. 16. Wpływ prędkości gazu na sprawność absorpcji tlenków azotu w wodzie z dodatkiem $5 g/m^3 Co(NO_3)_2$, przy stężeniu początkowym NO_2 w gazie $c_0 = 3,5 g/m^3$ dla różnych gęstości zraszania

Fig. 16. Efficiency of NO_x absorption in water with $5 g/m^3 Co(NO_3)_2$ enhancement for a constant initial NO_2 concentration in the gas stream ($3.5 g/m^3$) and various spraying rates



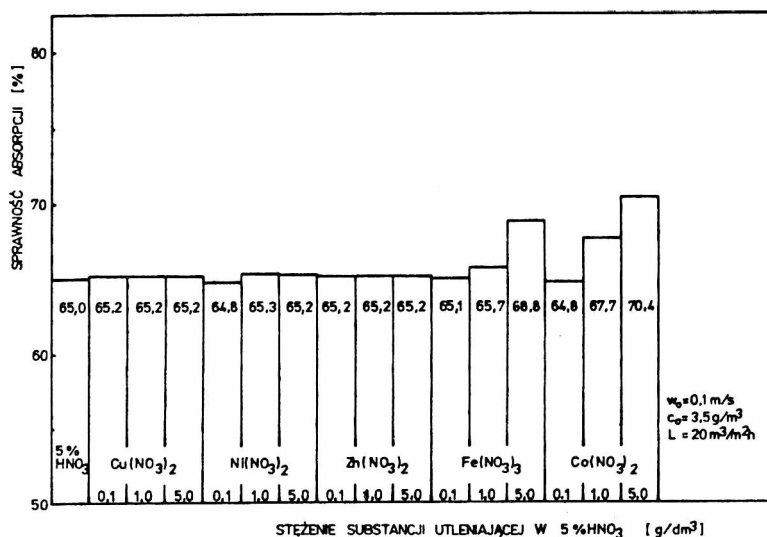
Rys. 17. Zależność sprawności absorpcji od stężenia tlenków azotu w gazie dla różnych prędkości gazu, przy stałej gęstości zraszania wodą z dodatkiem $5 g/m^3 Co(NO_3)_2$ równej $20 m^3/m^2h$

Fig. 17. Absorption efficiency versus NO_x concentration for various gas flow velocities and a constant spraying rate ($20 m^3/m^2 h$) of water with $5 g/m^3 Co(NO_3)_2$ enhancement

zaobserwowane zmniejszanie się sprawności absorpcji ze wzrostem prędkości gazu oraz wzrost sprawności absorpcji w miarę zwiększania się stężenia początkowego NO_2 w gazie, przy czym do wartości $6,5 \text{ g NO}_2/\text{m}^3$ wpływ ten jest wyraźny.

5.2.2.2. Absorpcja w roztworach kwasu azotowego z dodatkiem substancji utleniającej

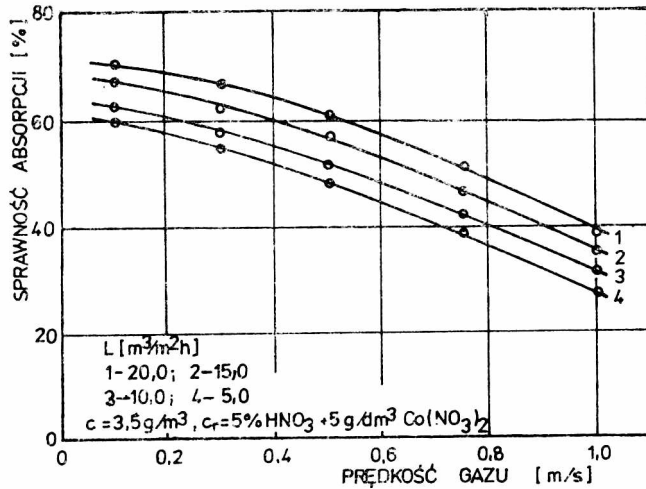
W analogicznych warunkach prowadzenia doświadczenia - wśród atestowanych substancji utleniających w 5-proc. roztworze kwasu azotowego - najlepsze wyniki uzyskano z azotanem kobaltu o stężeniu $5 \text{ g}/\text{dm}^3$ (rys.18),



Rys. 18. Wpływ dodatku substancji utleniającej na absorpcję tlenków azotu w 5% roztworze kwasu azotowego

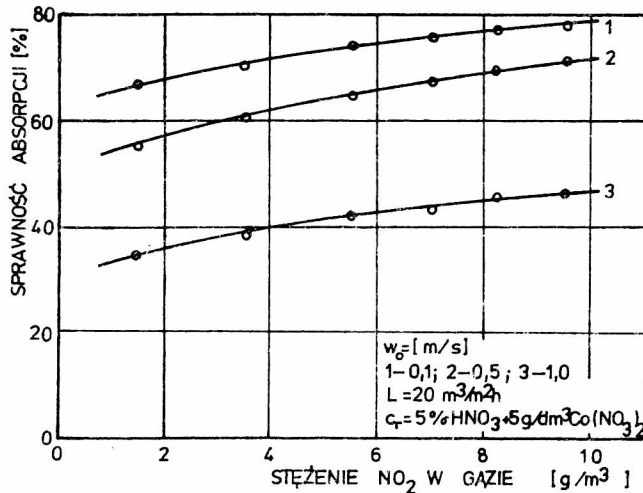
Fig.18.Oxidizing-substance-enhanced absorption of NO_x in 5% nitric acid solution

przy czym sprawność absorpcji w porównaniu z 5-proc. roztworem kwasu azotowego wzrosła jedynie o 5,4%. Bezpośrednim zaś odwzorowaniem graficznym uzyskanych z badań wyników, charakteryzujących wpływ dodatku $5 \text{ g}/\text{dm}^3$ azotanu kobaltu w 5-proc. roztworze kwasu azotowego na kinetykę absorpcji tlenków azotu, są - pokazane na rys. 19 i 20 - wykresy zależności sprawności absorpcji od prędkości gazu i stężenia początkowego NO_2 w gazie, dla różnych gęstości zraszania. Otrzymane zależności potwierdziły wcześniej zaobserwowane prawidłowości charakteryzujące absorpcję tlenków azotu w 5-proc. roztworze kwasu azotowego bez dodatku substancji utleniającej.



Rys. 19. Wpływ prędkości gazu na sprawność absorpcji tlenków azotu w 5% roztworze kwasu azotowego z dodatkiem $5 \text{ g/m}^3 \text{ Co}(\text{NO}_3)_2$, przy stężeniu początkowym NO_2 w gazie $C_0 = 3,5 \text{ g/m}^3$ dla różnych gęstości zraszania

Fig. 19. Absorption efficiency versus gas flow velocity for 5% nitric acid solution with $5 \text{ g/m}^3 \text{ Co}(\text{NO}_3)_2$ enhancement for a constant initial NO_2 concentration in the gas stream (3.5 g/m^3) and various spraying rates

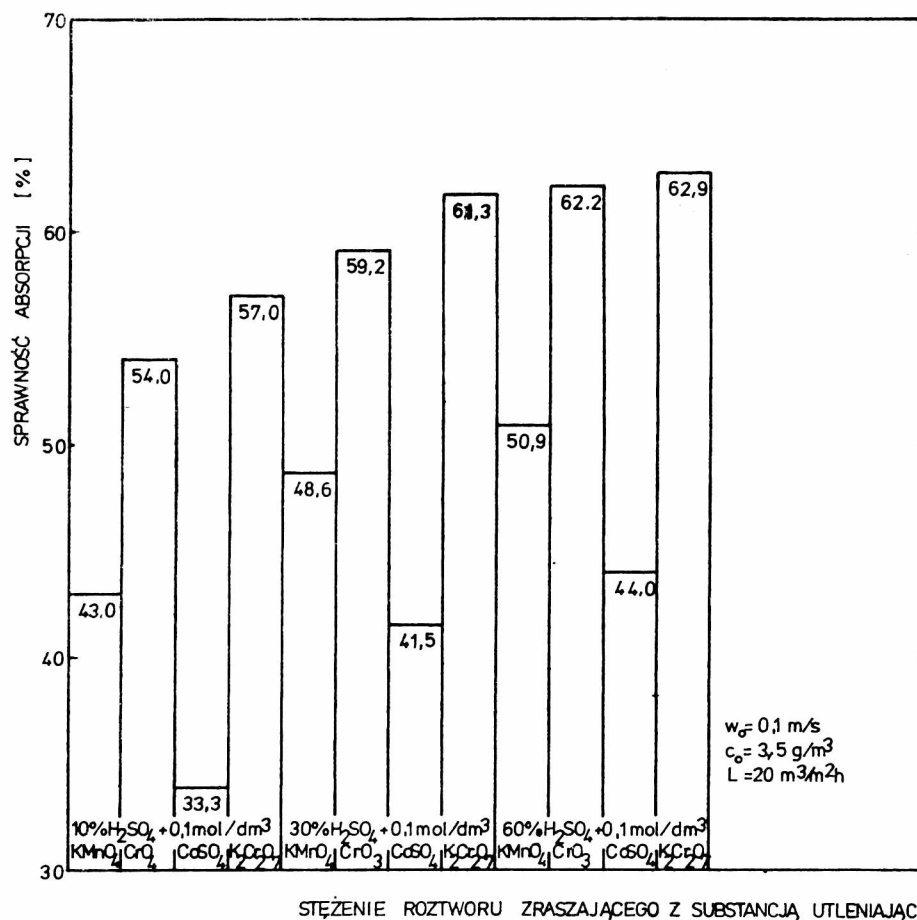


Rys. 20. Zależność sprawności absorpcji od stężenia tlenków azotu w gazie dla różnych prędkości gazu, przy stałej gęstości zraszania, 5% roztworem kwasu azotowego z dodatkiem $5 \text{ g/m}^3 \text{ Co}(\text{NO}_3)_2$ równej $20 \text{ m}^3/\text{m}^2 \text{ h}$

Fig. 20. Absorption efficiency versus NO_2 concentration in the gas stream for various gas flow velocities and a constant spraying rate ($20 \text{ m}^3/\text{m}^2 \text{ h}$) of 5% nitric acid solution with $5 \text{ g/m}^3 \text{ Co}(\text{NO}_3)_2$ enhancement

5.2.2.3. Absorpcja w roztworach kwasu siarkowego z dodatkiem substancji utleniającej

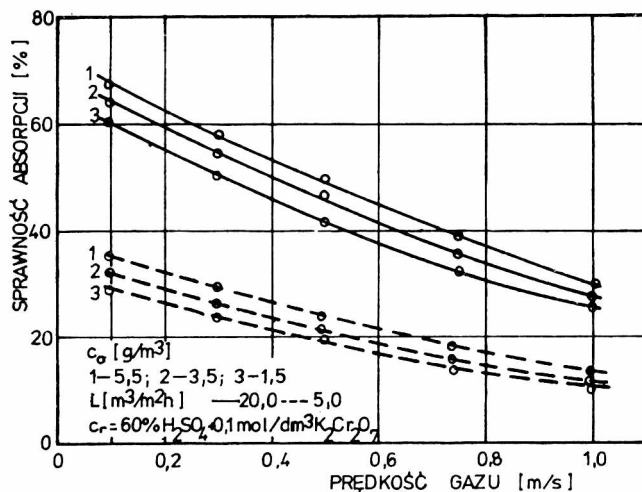
Wpływ dodatku substancji utleniającej do roztworu kwasu siarkowego na sprawność absorpcji tlenków azotu pokazano na rys. 21. Substancję utleniającą dodawano w ilości $0,1 \text{ mola/dm}^3$ do kwasu siarkowego o stężeniu 10, 30 i 60% mas. W czasie trwania zaś eksperymentów dla danego rodzaju



Rys. 21. Wpływ dodatku substancji utleniającej na absorpcję tlenków azotu w roztworach kwasu siarkowego

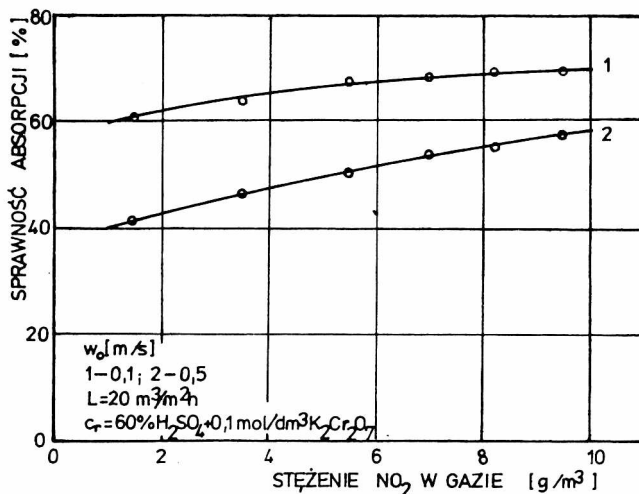
Fig.21. Oxidizing-substance-enhanced absorption of NO_x in nitric acid solution

roztworu zraszającego utrzymywano na stałym poziomie prędkość gazu $0,1 \text{ m/s}$, gęstość zraszania $20 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$ oraz stężenie początkowe NO_2 w gazie oczyszczanym. Z wykresu widać, że w warunkach doświadczeń wybranych substancji utleniających dla wszystkich stężeń kwasu siarkowego najlepsze własności wykazywał dwuchromian potasowy. Największą wartość spraw-



Rys. 22. Wpływ prędkości gazu i gęstości zraszania na absorpcję tlenków azotu w 60% roztworze kwasu siarkowego z dodatkiem 0,1 mol/dm³ K₂Cr₂O₇, dla różnych stężeń początkowych NO_x w gazie: 1 - C₀ = 5,5 g/m³; 2 - C₀ = 3,5 g/m³; 3 - C₀ = 1,5 g/m³

Fig. 22. Efficiency of NO_x absorption in 60% sulphuric acid solution with 0.1 mol/dm³ K₂Cr₂O₇ enhancement versus gas flow velocity and spraying rate for various initial NO₂ concentrations in the gas stream: 1 - C₀ = 5.5 g/m³, 2 - C₀ = 3.5 g/m³, 3 - C₀ = 1.5 g/m³



Rys. 23. Zależność sprawności absorpcji od stężenia tlenków azotu w gazie dla prędkości gazu równej 0,1 i 0,5 m/s, przy stałej gęstości zraszania 60% roztworem kwasu siarkowego z dodatkiem 0,1 mol/dm³ K₂Cr₂O₇ równej 20 m³/m²h

Fig. 23. Absorption efficiency versus NO_x concentration in the gas stream for two gas flow velocities (0.1 and 0.5 m/s), and a constant spraying rate (20 m³/m² h) of 60% sulphuric acid solution enhanced with 0.1 mol/dm³ K₂Cr₂O₇

ności absorpcji uzyskano stosując 60-proc. kwas siarkowy z $0,1 \text{ mol/dm}^3$ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Wpływ podstawowych parametrów procesu absorpcji na sprawność absorpcji w 60-proc. roztworze kwasu siarkowego z dodatkiem $0,1 \text{ mol/dm}^3$ dwuchromianu potasowego przedstawiono na rys. 22 i 23. Wyniki tych badań potwierdziły zaobserwowany charakter przebiegu krzywych zależności sprawności absorpcji od prędkości gazu, gęstości zraszania i stężenia początkowego NO_2 w gazie, jaki otrzymano podczas absorpcji w roztworach kwasu siarkowego, przy czym widoczny jest tutaj wpływ substancji utleniającej na proces absorpcji.

5.2.3. Omówienie wyników badań

Zaprezentowane w p. 5.2 doświadczenia przeprowadzone przy zmianie wielu istotnych parametrów, takich jak: stężenie początkowe NO_2 w gazie, prędkość gazu, stężenie i rodzaj roztworu zraszającego, stężenie i rodzaj substancji utleniającej w roztworze zraszającym oraz gęstość zraszania, pozwalają na podjęcie próby uogólnień dotyczących kinetyki procesu absorpcji tlenków azotu w roztworach kwaśnych oraz na sprecyzowanie zależności między niektórymi wielkościami występującymi w układzie. Zebrany materiał doświadczalny weryfikuje również dane z literatury o możliwościach wykorzystania absorpcji kwaśnej w kolumnach z wypełnieniem do oczyszczania gazów odlotowych, zawierających tlenki azotu o stężeniu od $1,5 \text{ g/m}^3$ do $9,5 \text{ g/m}^3$ (odpowiednio od 0,07 do 0,46% obj.).

Z obserwacji odnotowanych w serii badań, dotyczącej określenia wpływu istotnych parametrów procesu na kinetykę absorpcji tlenków azotu w roztworach kwaśnych wynika, że charakter krzywych zależności sprawności absorpcji od prędkości gazu, gęstości zraszania i stężenia początkowego NO_2 w gazie jest podobny dla wszystkich zastosowanych roztworów zraszających. W przebadanym zakresie parametrów zmiennych różnią się one jedynie wartością sprawności tlenków azotu. Dane porównawcze absorpcji tlenków azotu w wybranych roztworach kwaśnych - uzyskane w kolumnie z wypełnieniem, przy stałej prędkości gazu $0,1 \text{ m/s}$, stężeniu początkowym NO_2 w gazie - $3,5 \text{ g/m}^3$ oraz gęstości zraszania $20 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$ - przedstawiono w tab. 3. Utrzymanie w kolumnie absorpcyjnej gęstości zraszania na poziomie $20 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$ zapewniało maksymalne pokrycie powierzchni wypełnienia przez roztwór zraszający, a tym samym pozwoliło w warunkach doświadczeń oczyszczać gaz z tlenków azotu z najlepszą sprawnością. Wpływ gęstości zraszania na sprawność procesu jest większy dla mniejszych prędkości gazu, a więc wówczas, gdy czas kontaktu gazu z roztworem zraszającym jest dłuższy. Zaobserwowano również, że sprawność absorpcji tlenków azotu w badanych roztworach kwaśnych (zarówno w czystych, jak i z dodatkiem substancji utleniającej) maleje ze wzrostem prędkości gazu. W przebadanym zakresie parametrów zmiennych zauważono

Dane porównawcze absorpcji tlenków azotu w roztworach kwaśnych
(dla $C_0 = 3,5 \text{ g/m}^3$, $W_0 = 0,1 \text{ m/s}$, $L = 20 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$)

Roztwór zraszający	Sprawność absorpcji %
Woda	68,7
Woda + $5 \text{ g/dm}^3 \text{ Co(NO}_3)_2$	76,3
5% HNO_3	65,9
5% HNO_3 + $5 \text{ g/dm}^3 \text{ Co(NO}_3)_2$	70,4
95% H_2SO_4	88,7
75% H_2SO_4	62,3
60% H_2SO_4	36,1
60% H_2SO_4 + $0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	62,9

ponadto wyraźny wpływ stężenia początkowego NO_2 w gazie na sprawność absorpcji do granicznej wartości około $6,5 \text{ g/m}^3$ (0,31% obj.). Powyżej tej wartości zwiększanie stężenia początkowego NO_2 w gazie zwiększało sprawność procesu nieznacznie. Wpływ zaś stężenia roztworu zraszającego na sprawność absorpcji był istotnie zauważalny podczas absorpcji tlenków azotu w roztworach kwasu azotowego i w roztworach kwasu siarkowego.

I tak dla roztworów kwasu azotowego wpływ ten uwidacznia się najbardziej w przedziale od 5 do 20% mas. kwasu azotowego, po czym gwałtownie zanika. Wpływ natomiast roztworów kwasu siarkowego jest widoczny najbardziej dla roztworu o stężeniu 95% mas. kwasu siarkowego, mniejszy dla roztworów w przedziale stężeń od 70 do 90% mas. kwasu siarkowego i niewielki dla roztworów o stężeniu poniżej 60% mas. kwasu siarkowego. Zastosowanie w roztworze zraszającym dodatkowo substancji utleniających w postaci soli miedzi, niklu, cynku, żelaza, manganu i chromu wykazało, że wśród atestowanych substancji utleniających w wodzie i w 5-proc. roztworze kwasu azotowego najlepsze wyniki oczyszczenia gazu z tlenków azotu uzyskano z dodatkiem azotanu kobaltowego, natomiast w 60-proc. roztworze kwasu siarkowego - z dodatkiem dwuchromianu potasowego.

Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że absorpcja w roztworach kwaśnych przebiega z dobrą sprawnością przy niewielkich prędkościach gazu i może być stosowana podczas:

- a) absorpcji w wodzie lub w 5-proc. roztworze kwasu azotowego do oczyszczania gazów odlotowych emitowanych z procesu trawienia metali; uzyskany kwas mógłby być wykorzystany do przygotowania kąpieli trawiennej,
- b) absorpcji w rozcieńczonych roztworach kwasu azotowego, maksymalnie o stężeniu 25% mas., do oczyszczania gazów odlotowych z zakładów produkujących kwas azotowy,

c) absorpcji w stężonych roztworach kwasu siarkowego (95% mas.) w procesie technologicznym kwasu siarkowego metodą nitrozową, w fabryce nawozów fosforowych stosując następujący cykl produkcyjny:

- absorpcja tlenków azotu w stężonym kwasie siarkowym do osiągnięcia stężenia nitrozy ok. 5% mas.

- usunięcie nitrozy z kwasu siarkowego posorpcyjnego i rozcieńczenie go do stężenia ok. 75% mas. w wieżach Glowera

- przetłoczenie zdenitrozowanego kwasu do produkcji superfosfatu,

d) absorpcji w roztworze kwasu siarkowego z dodatkiem chromianów do oczyszczania gazów odlotowych emitowanych z procesu chromowania w galwanizerni; pozwoli to wykorzystać ścieki powstające w procesach galwanizerskich do oczyszczania gazów odlotowych na terenie macierzystego zakładu.

5.3. Badania absorpcji tlenków azotu w roztworach alkalicznych

Celem tej serii pomiarów było:

1. Sprawdzenie możliwości zastosowania absorpcji alkalicznej (w roztworach wodorotlenków i węglanów, w roztworach alkalicznych z substancjami utleniającymi lub redukującymi, w roztworach soli nieorganicznych) do oczyszczania gazów odlotowych z dużych zakładów przemysłowych (wytwórnie kwasu azotowego lub kwasu siarkowego metodą nitrozową) oraz z małych zakładów (galwanizernie, trawialnie itp.).

2. Określenie wpływu zmian wielkości podstawowych parametrów, takich jak: prędkość gazu, stężenie tlenków azotu w gazie oczyszczanym, stężenie i rodzaj roztworu oraz gęstość zraszania, rodzaj i wysokość wypełnienia oraz opory przepływu gazu, na kinetykę procesu absorpcji tlenków azotu.

3. Określenie wpływu substancji utleniających w roztworach alkalicznych na kinetykę absorpcji tlenków azotu.

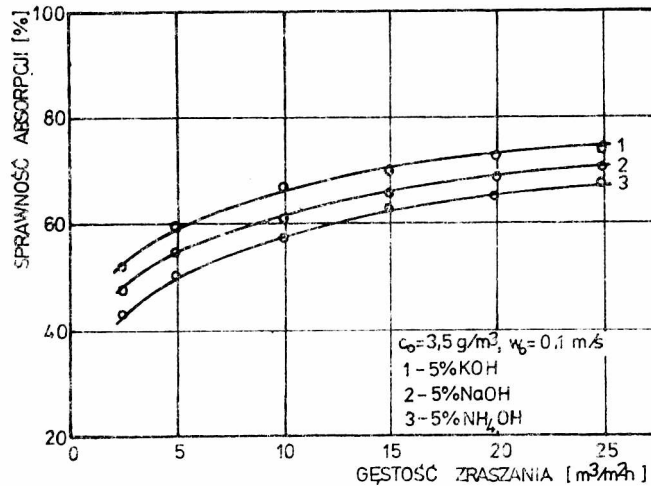
4. Określenie wpływu substancji redukujących w roztworach alkalicznych na sprawność oczyszczenia gazów z tlenków azotu.

Doświadczenia prowadzono w ten sposób, że kilkanaście, czasami i więcej pomiarów, tworzyło serię. W obrębie jednej serii pomiarowej wielkościami stałymi były rodzaj i wysokość wypełnienia, stężenie tlenków azotu w gazie oczyszczanym (przy stosunku NO_2 : NO równym jedności), stężenie roztworu zraszającego oraz gęstość zraszania, a parametrem zmiennym prędkość gazu. Wykresy sporządzano na podstawie wyników z trzech eksperymentów dla danej prędkości gazu.

5.3.1. Absorpcja tlenków azotu w roztworach wodorotlenków i węglanów

5.3.1.1. Badania porównawcze

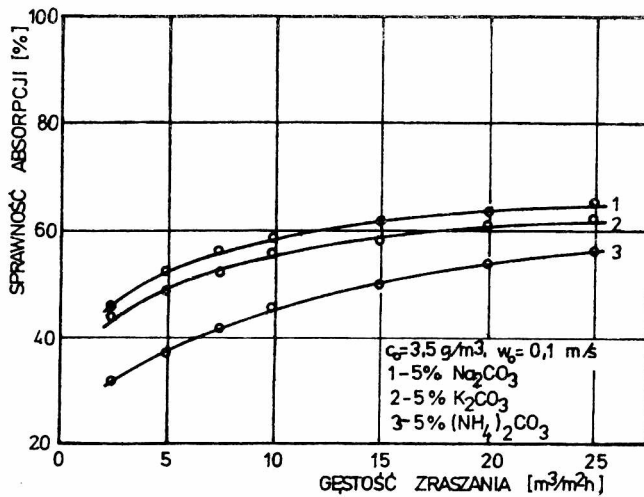
Wyniki badań porównawczych absorpcji tlenków azotu w wybranych roztworach wodorotlenków i węglanów przedstawiono na rys. 24-27. W czasie trwania eksperymentów zmieniano gęstość zraszania w przedziale od 2,5 do 25,0 $\text{m}^3/\text{m}^2\text{h}$ oraz rodzaj roztworu zraszającego, utrzymując na stałym



Rys. 24. Wpływ rodzaju roztworu wodorotlenku na absorpcję tlenków azotu przy stałym stężeniu początkowym NO_2 w gazie równym $3,5 \text{ g}/\text{m}^3$ oraz stałej prędkości gazu dla zmiennych gęstości zraszania

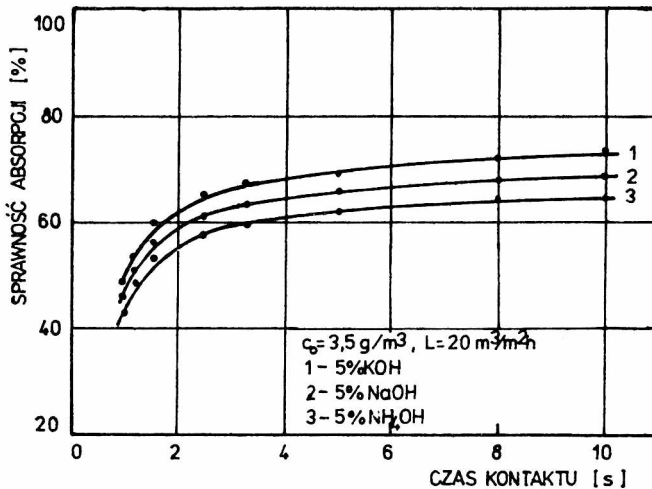
Fig. 24. Efficiency of NO_x absorption as a function of the type of hydroxide solution at a constant initial NO_2 concentration in the gas stream ($3.5 \text{ g}/\text{m}^3$), and a constant gas flow velocity for various spraying rates

poziomie stężenie początkowe NO_2 w gazie na wlocie do kolumny absorpcyjnej $C_0 = 3,5 \text{ g}/\text{m}^3$ oraz prędkość gazu $0,1 \text{ m}/\text{s}$ i stężenie wybranych roztworów absorpcyjnych 5% mas. Z wykresów zależności sprawności absorpcji tlenków azotu od gęstości zraszania, przedstawionych na rys. 24 i 25 widać, że skuteczność oczyszczania gazu z tlenków azotu, zarówno w roztworach wodorotlenków jak i w roztworach węglanów, rośnie ze wzrostem gęstości zraszania do wartości $20 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$, po czym praktycznie nie zależy od gęstości zraszania, przy zachowaniu stałej prędkości gazu oraz pozostałych parametrów procesu. Wpływ czasu kontaktu gazu z roztworem absorpcyjnym w kolumnie z wypełnieniem na kinetykę procesu absorpcji tlenków azotu w roztworach wodorotlenków i w roztworach węglanów pokazano na rys. 26 i 27. Uzyskanie tego typu danych wymagało utrzymania na stałym



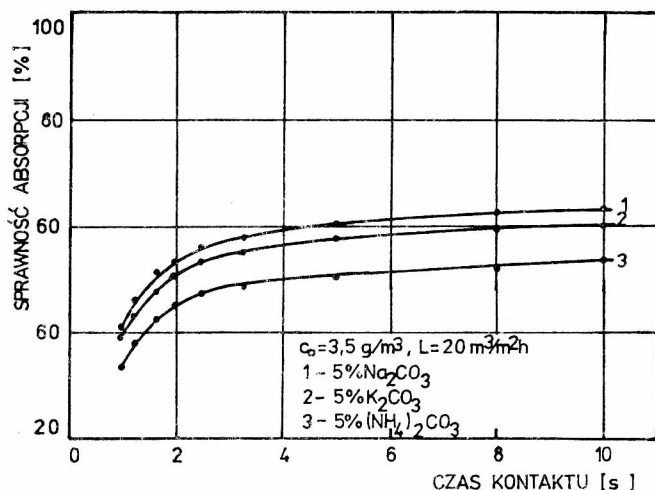
Rys. 25. Wpływ rodzaju roztworu węglanów na absorpcję tlenków azotu przy stałym stężeniu początkowym NO_2 w gazie równym $3,5 \text{ g/m}^3$ oraz stałej prędkości gazu, dla zmiennych gęstości zraszania

Fig. 25. Efficiency of NO_x absorption as a function of the type of carbonate solution at a constant initial NO_2 concentration in the gas stream ($3,5 \text{ g/m}^3$), at a constant gas flow velocity for various spraying rates



Rys. 26. Zależność sprawności absorpcji tlenków azotu od czasu kontaktu gazu z roztworem zraszającym przy stałym stężeniu początkowym NO_2 w gazie równym $3,5 \text{ g/m}^3$ i gęstości zraszania $20 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$, dla różnych rodzajów wodorotlenków

Fig. 26. Efficiency of NO_x absorption versus gas/spraying solution contact time at a constant initial NO_2 concentration in the gas stream ($3,5 \text{ g/m}^3$), and a constant spraying rate ($20 \text{ m}^3/\text{m}^2 \text{ h}$) for various types of hydroxides



Rys. 27. Zależność sprawności absorpcji tlenków azotu od czasu kontaktu gazu z roztworem zraszającym przy stałym stężeniu początkowym NO_2 w gazie równym $3,5 \text{ g/m}^3$ i gęstości zraszania $20 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$, dla różnych rodzajów węglanów

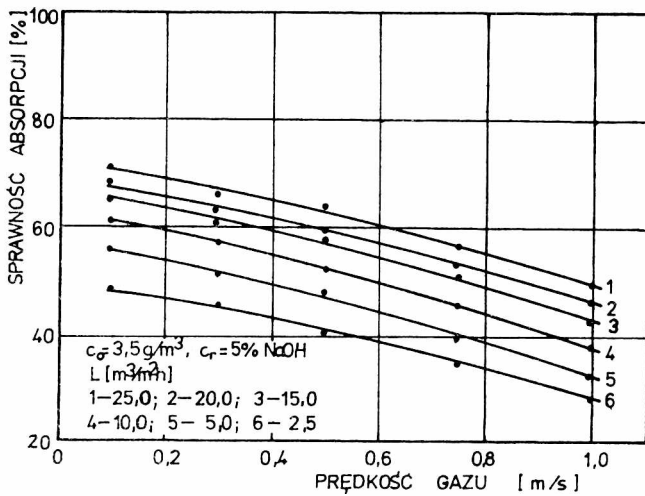
Fig. 27. Efficiency of NO_x absorption versus gas/spraying solution contact time at a constant initial NO_2 concentration in the gas stream (3.5 g/m^3), and a constant spraying rate ($20 \text{ m}^3/\text{m}^2 \text{ h}$), for various types of carbonates

poziomie stężenia NO_2 w gazie oczyszczanym $3,5 \text{ g/m}^3$, gęstości zraszania $20 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$ oraz wysokości wypełnienia 1 m , przy zmiennej prędkości gazu w przedziale od $0,1$ do $1,0 \text{ m/s}$. Z przedstawionych zależności wynika, że w warunkach doświadczeń dla zbadanych roztworów alkalicznych sprawność procesu absorpcji wzrasta gwałtownie (ok. $15\text{--}18\%$) wraz ze wzrostem czasu kontaktu do wartości $3,3 \text{ s}$, powyżej zaś tej wartości rośnie liniowo (ok. $3\text{--}5\%$).

Z analizy zależności przedstawionych na rys. 24-27 wynika, że wśród przebadanych roztworów wodorotlenków i węglanów - w warunkach doświadczeń - najlepsze własności absorpcyjne wykazują roztwory uszeregowane następująco: $\text{KOH} > \text{NaOH} > \text{NH}_4\text{OH} > \text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{K}_2\text{CO}_3 > (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

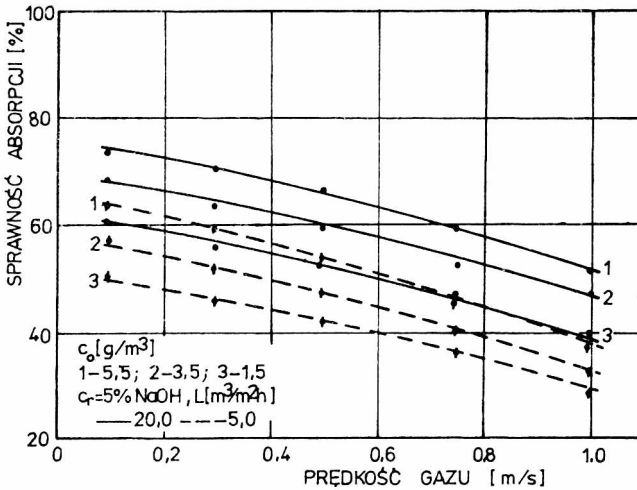
5.3.1.2. Absorpcja w roztworach wodorotlenku sodowego

Doświadczenia tej serii pomiarowej miały wykazać dodatkowo, jak zmiana podstawowych parametrów procesu, a więc prędkość gazu, stężenia początkowego NO_2 w gazie, stężenia i gęstości roztworu zraszającego, rodzaju i wysokości wypełnienia oraz oporu przepływu gazu, wpływa na kinetykę procesu absorpcji tlenków azotu w roztworze wodorotlenku sodowego. Bezpośrednim, graficznym odwzorowaniem uzyskanych z badań wyników, charakteryzujących absorpcję tlenków azotu w roztworze wodorotlenku sodowego, są - pokazane na rys. 28-34 - wykresy zależności sprawności ab-



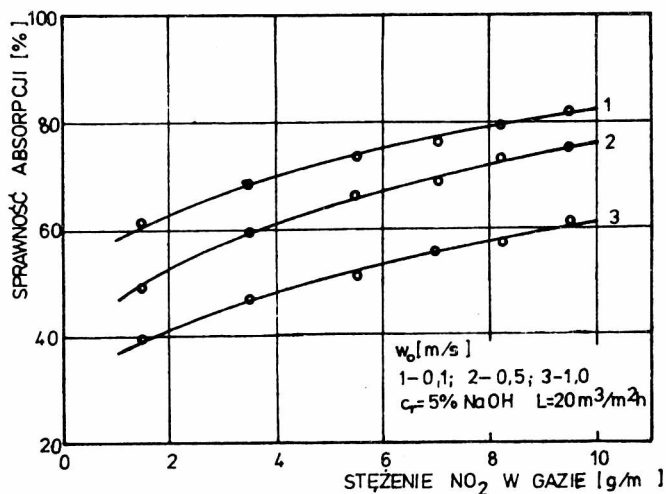
Rys.28. Wpływ prędkości gazu na sprawność absorpcji tlenków azotu przy stężeniu początkowym NO_2 w gazie $c_0 = 3,5 \text{ g/m}^3$, dla różnych gęstości zraszania 5% roztworem wodorotlenku sodowego

Fig. 28. Efficiency of NO_x absorption as a function of gas flow velocity at a constant initial concentration in the gas stream (3.5 g/m^3) for various spraying rates of 5% sodium hydroxide solution



Rys.29. Wpływ stężenia tlenków azotu w gazie na sprawność absorpcji dla gęstości zraszania 5% roztworem wodorotlenku sodowego równych 20 i $5 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$ i różnych stężeń początkowych NO_2 w gazie: 1 - $c_0 = 5,5 \text{ g/m}^3$; 2 - $c_0 = 3,5 \text{ g/m}^3$; 3 - $c_0 = 1,5 \text{ g/m}^3$

Fig. 29. Efficiency of NO_x absorption as a function of their concentration in the gas stream for various initial NO_2 concentrations: 1 - $c_0 = 5.5 \text{ g/m}^3$, 2 - $c_0 = 3.5 \text{ g/m}^3$; 3 - $c_0 = 1.5 \text{ g/m}^3$, and for two spraying rates: 20 and $5 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$

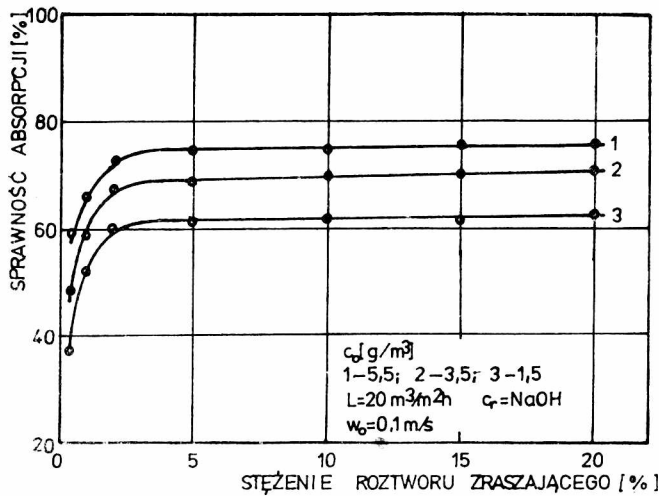


Rys. 30. Zależność sprawności absorpcji od stężenia tlenków azotu w gazie dla różnych prędkości gazu przy stałej gęstości zraszania 5% roztworem wodorotlenku sodowego równej $20 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$

Fig. 30. Absorption efficiency versus NO_x concentration in the gas stream for various gas flow velocities at a constant spraying rate ($20 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$) of 5% sodium hydroxide solution

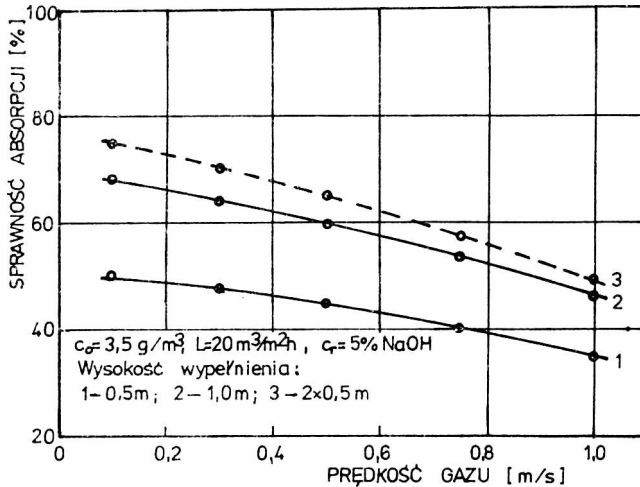
sorpcji od prędkości gazu, stężenia NO_2 w gazie oraz stężenia roztworu zraszającego. Analizując przebieg zależności przedstawionych na rys. 28 i 29 zauważono, że sprawność absorpcji maleje w miarę zwiększania się prędkości gazu dla wszystkich wartości liczbowych gęstości zraszania. Z przebiegu krzywych widać ponadto, że przy stałej prędkości gazu wraz ze wzrostem gęstości zraszania wzrasta sprawność procesu. Wpływ stężenia NO_2 w gazie oczyszczanym na przebieg procesu absorpcji pokazano na rys. 29 i 30. Z zależności przedstawionych na rys. 29 można zaobserwować wzrost sprawności wraz ze zwiększaniem się stężenia początkowego NO_2 w gazie, dla wszystkich wartości prędkości gazu. Z rysunku 30 natomiast widać, że oddziaływanie stężenia NO_2 w gazie na kinetykę absorpcji tlenków azotu w roztworze wodorotlenku sodowego jest wyraźnie zauważalne do wartości $5,5 \text{ g/m}^3$ ($0,27\%$ obj.), powyżej tej wartości zależność jest liniowa, z zachowaniem stałej prędkości gazu.

W celu określenia wpływu stężenia roztworu wodorotlenku sodowego na absorpcję tlenków azotu prowadzono doświadczenia w przedziale od 0,5 do 20% mas. NaOH, przepuszczając gaz przez kolumnę absorpcyjną z prędkością $0,1 \text{ m/s}$, przy stałym natężeniu zraszania roztworem wodorotlenku sodowego i zmiennym stężeniem początkowym NO_2 w gazie. Wyniki badań przedstawiono na wykresie zależności sprawności absorpcji od stężenia roztworu zraszającego (rys. 31). Wpływ stężenia roztworu wodorotlenku sodowe-



Rys. 31. Zależność sprawności absorpcji tlenków azotu od stężenia roztworu wodorotlenku sodowego dla gęstości zraszania równej $20\text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$ i prędkości gazu równej $0,1\text{ m/s}$ oraz różnych stężeń początkowych NO_2 w gazie: 1 - $C_0 = 5,5\text{ g/m}^3$; 2 - $C_0 = 3,5\text{ g/m}^3$; 3 - $C_0 = 1,5\text{ g/m}^3$

Fig. 31. Efficiency of NO_x absorption versus concentration of sodium hydroxide solution for various initial NO_2 concentrations in the gas stream: 1 - $C_0 = 5.5\text{ g/m}^3$, 2 - $C_0 = 3.5\text{ g/m}^3$, 3 - $C_0 = 1.5\text{ g/m}^3$, for a constant spraying rate: $20\text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$, and a constant gas flow velocity: 0.1 m/s

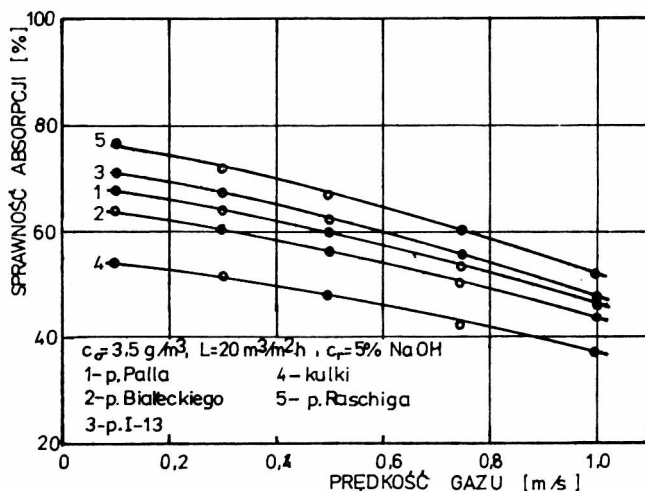


Rys. 32. Zależność sprawności absorpcji tlenków azotu od prędkości gazu dla różnej wysokości warstwy wypełnienia pierścieniami Palla, przy stałym stężeniu początkowym NO_2 w gazie $C_0 = 3,5\text{ g/m}^3$, stężeniu roztworu wodorotlenku sodowego równego 5% i gęstości zraszania równej $20\text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$

Fig. 32. Efficiency of NO_x absorption versus gas flow velocity for various depths of the Pall ring packing, at a constant initial NO_2 concentration in the gas stream (3.5 g/m^3), at 5% sodium hydroxide solution, and a constant spraying rate ($20\text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$)

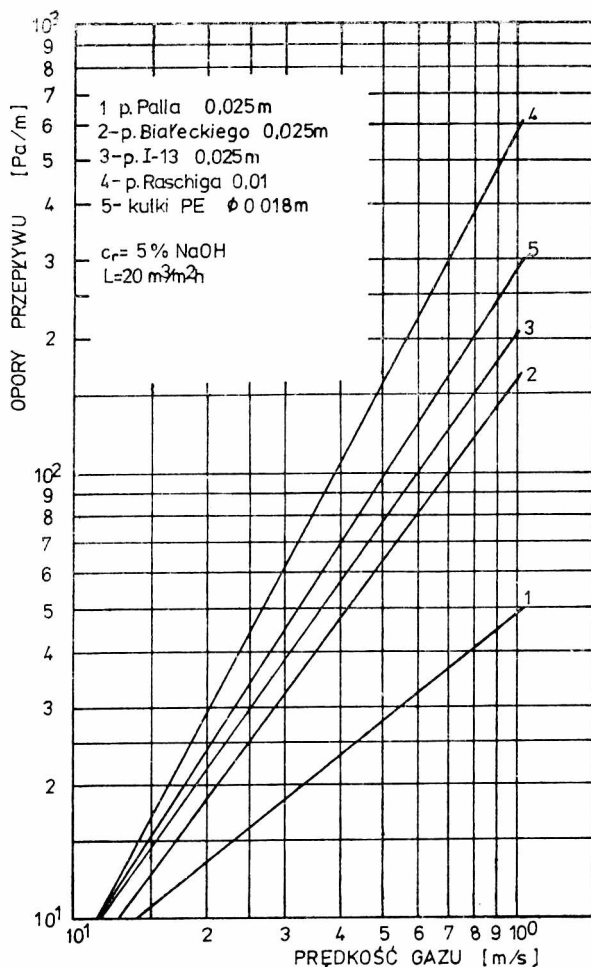
go na absorpcję tlenków azotu jest widoczny najbardziej do wartości 2% mas., powyżej zaś wartości 5% mas. NaOH praktycznie nie obserwowano istotnego oddziaływania wzrostu stężenia roztworu zraszającego na szybkość procesu.

Wpływ wysokości wypełnienia na sprawność absorpcji tlenków azotu w roztworze wodorotlenku sodowego określano w eksperymentach dla różnych prędkości gazu, przy stałym stężeniu początkowym NO_2 w gazie, $C_0 = 3,5 \text{ g/m}^3$ i gęstości zraszania $20 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$ dla 5-proc. roztworu NaOH. Eksperymenty te wykonano dla wysokości warstwy wypełnienia pierścieniami Palla o wysokości 0,5 m, 1 m oraz o wysokości $2 \times 0,5 \text{ m}$, przy czym warstwy te były oddzielnie zraszane taką samą ilością roztworu. Wyniki badań zilustrowano na rys. 32. Charakter krzywych potwierdza zaobserwowane wcześniej zmniejszanie się sprawności procesu ze wzrostem prędkości gazu, jak również wzrost sprawności procesu ze wzrostem czasu kontaktu gazu z roztworem zraszającym. Przykładowo: dla czasu kontaktu równego 10 s, 2-krotny wzrost wysokości wypełnienia pozwolił zwiększyć sprawność absorpcji o 18%. Wprowadzenie zaś zraszania między warstwami wypełnienia, z zachowaniem tej samej gęstości zraszania w kolumnie, pozwoliło dodatkowo poprawić skuteczność oczyszczenia gazu z tlenków azotu o ok. 8%.



Rys. 33. Wpływ rodzaju wypełnienia na sprawność procesu absorpcji tlenków azotu. przy stałym stężeniu początkowym NO_2 w gazie $C_0 = 3,5 \text{ g/m}^3$, dla 5% roztworu wodorotlenku sodowego i gęstości zraszania równej $20 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$

Fig. 33. Absorption efficiency as a function of packing type at a constant initial NO_2 concentration in the gas stream (3.5 g/m^3), for 5% sodium hydroxide solution, and a constant spraying rate ($20 \text{ m}^3/\text{m}^2 \text{ h}$)



Rys. 34. Zależność oporów przepływu od prędkości gazu dla różnych wypełnień, przy stałej gęstości zraszania równej $20 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$

Fig. 34. Flow resistance versus gas flow velocity, for various packings at a constant spraying rate ($20 \text{ m}^3/\text{m}^2 \text{ h}$)

Uzupełnieniem badań określających wpływ wysokości wypełnienia na kinetykę absorpcji tlenków azotu w kolumnie z wypełnieniem były badania zmierzające do określenia zależności sprawności absorpcji od rodzaju wypełnienia. Charakterystykę stosowanych wypełnień przedstawiono w tab. 4.

Badania te prowadzono dla różnych prędkości gazu, przy stałym stężeniu początkowym NO_2 w gazie $3,5 \text{ g}/\text{m}^3$ i gęstości zraszania 5-proc. roztworem wodorotlenku sodowego równej $20 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$. Jednocześnie z określeniem sprawności absorpcji mierzono opory przepływu gazu przez wypełnienie. Uzyskane wyniki przedstawiono na rys. 33 i 34. Z zależności przed-

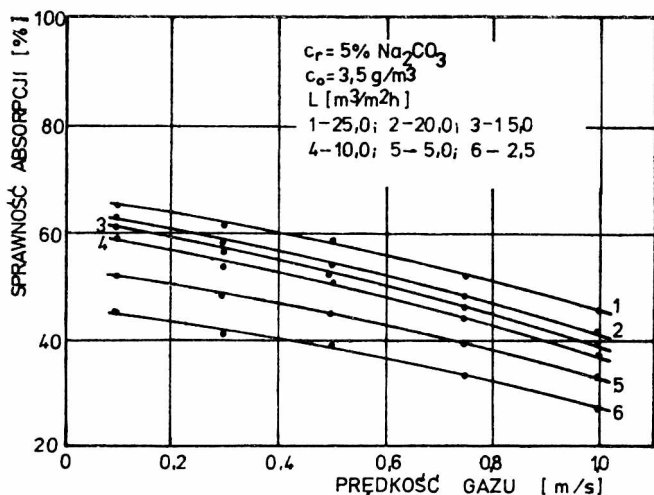
Charakterystyka wypełnień

Rodzaj elementów wypełnienia i materiałów, z jakich zostały wykonane	Wymiary m	Powierzchnia wypełnienia m^2/m^3	Porowatość m^3/m^3
Pierścienie Palla (stal kwasoodporna)	0,025 x 0,025 x x 0,0006	235,0	0,942
Pierścienie Bialeckiego (stal 1H18N9T)	0,025 x 0,025 x x 0,0005	211,0	0,925
Pierścienie I-13 (stal 1H18N9T)	0,025 x 0,025 x x 0,0005	248,7	0,925
Kulki (polietylen)	∅ 0,018	153,6	0,530
Pierścienie Raschiga (ceramiczne)	0,010 x 0,010 x x 0,0015	440,0	0,700

stawionych na rys. 33 widać, że charakter krzywych jest podobny dla wszystkich zastosowanych rodzajów wypełnień, przy czym widoczny jest wzrost absorpcji dla wypełnień charakteryzujących się większą powierzchnią wypełnienia, co potwierdza wcześniejsze zależności, otrzymane dla różnych czasów kontaktu gazu z roztworem absorpcyjnym. Z zależności natomiast pokazanych na rys. 34 wynika, że istotnym ograniczeniem w przemysłowym stosowaniu wypełnień o bardzo rozwiniętej powierzchni są opory przepływu gazu, które rosną ze wzrostem prędkości gazu, z zachowaniem stałej wysokości wypełnienia.

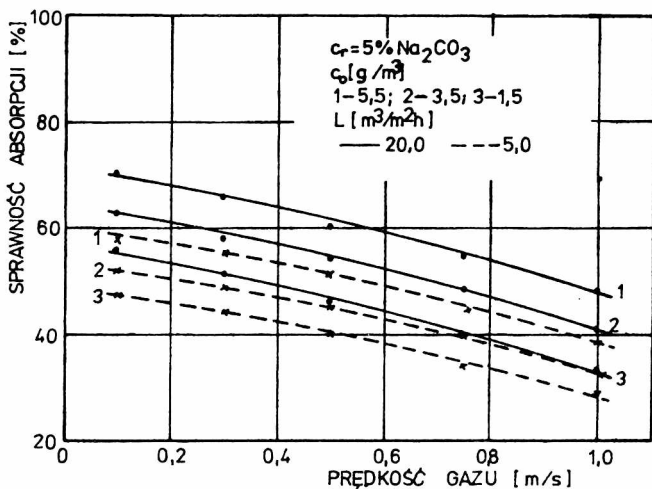
5.3.1.3. Absorpcja w roztworach węgla sodowego

Eksperymenty tej serii badań wykonano dla stężeń roztworu węgla sodowego w przedziale od 0,5 do 20% mas., w zakresie parametrów zmiennych analogicznych do badań w roztworze wodorotlenku sodowego. Graficznym odwzorowaniem uzyskanych z badań wyników są wykresy zależności sprawności absorpcji tlenków azotu w roztworach węgla sodowego od prędkości gazu, stężenia początkowego NO_2 w oczyszczanym gazie, stężenia roztworu węgla sodowego i gęstości zraszania (rys. 35-38). Z analizy przedstawionych zależności widać, że charakter krzywych jest podobny do tych, które obserwowano podczas absorpcji w roztworze wodorotlenku sodowego. W przebadanym zakresie parametrów zmiennych uzyskuje się średnio o 6-8% mniejsze sprawności oczyszczania gazu. Z zależności przedstawionych na rys. 35 i 36 widać, że sprawność procesu absorpcji spada ze wzrostem prędkości gazu, z zachowaniem stałej wartości gęstości zraszania i stałej wartości stężenia początkowego NO_2 w gazie. Wzrost sprawności oczyszczania gazu obserwowano natomiast wraz ze wzrostem gęstości zraszania roztworem węgla sodowego (rys. 35) oraz ze wzros-



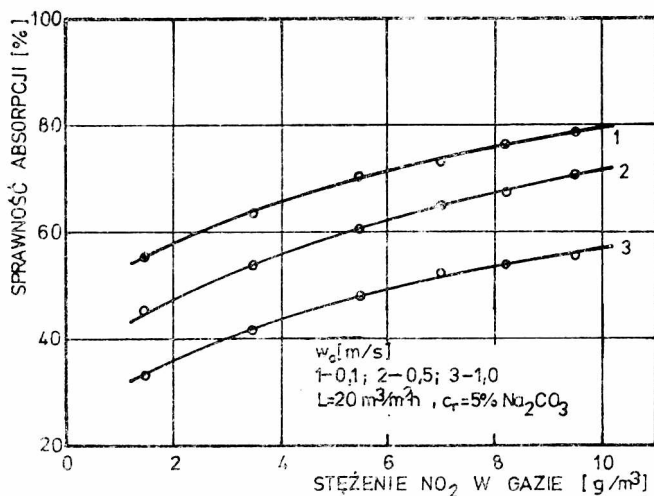
Rys. 35. Wpływ prędkości gazu na sprawność absorpcji tlenków azotu przy stężeniu początkowym NO_2 w gazie $C_0 = 3,5 \text{ g/m}^3$ dla różnych gęstości zraszania 5% roztworem węglanu sodowego

Fig. 35. Absorption efficiency as a function of gas flow velocity at a constant initial NO_2 concentration in the gas stream (3.5 g/m^3) for various spraying rates of 5% sodium carbonate solution



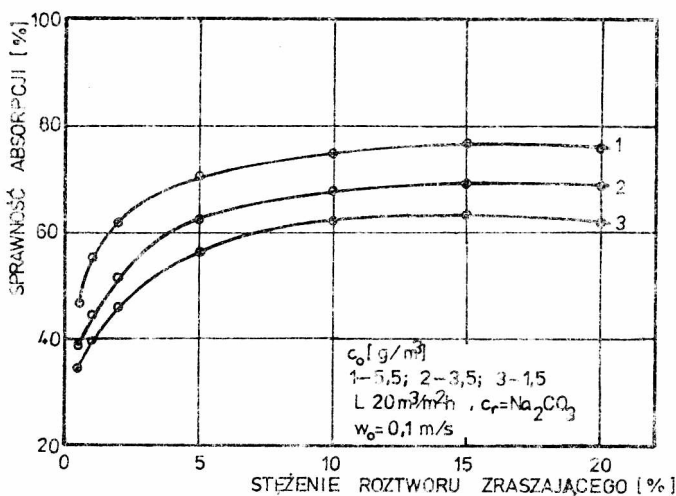
Rys. 36. Wpływ stężenia tlenków azotu w gazie na sprawność absorpcji, dla gęstości zraszania 5% roztworem węglanu sodowego równych 20 i $5 \text{ m}^3/\text{m}^2 \text{ h}$ i dla różnych stężeń początkowych NO_2 w gazie: 1 - $C_0 = 5,5 \text{ g/m}^3$; 2 - $C_0 = 3,5 \text{ g/m}^3$; 3 - $C_0 = 1,5 \text{ g/m}^3$

Fig. 36. Absorption efficiency as a function of NO_x concentration in the gas stream for various initial NO_2 concentrations: 1 - $C_0 = 5.5 \text{ g/m}^3$, 2 - $C_0 = 3.5 \text{ g/m}^3$, 3 - $C_0 = 1.5 \text{ g/m}^3$, and for two spraying rates: 20 and $5 \text{ m}^3/\text{m}^2 \text{ h}$, of 5% sodium carbonate solution



Rys. 37. Zależność sprawności absorpcji od stężenia tlenków azotu w gazie dla różnych prędkości gazu, przy stałej gęstości zraszania 5% roztworem węglanu sodowego równej 20 m³/m²h

Fig. 37. Absorption efficiency versus NO_x concentration in the gas stream for various gas flow velocities at a constant spraying rate (20 m³/m²h) of 5% sodium carbonate solution



Rys. 38. Zależność sprawności absorpcji tlenków azotu od stężenia roztworu węglanu sodowego dla gęstości zraszania równej 20 m³/m² h i prędkości gazu równej 0,1 m/s oraz różnych stężeń początkowych NO₂ w gazie:
1 - C₀ = 5,5 g/m³; 2 - C₀ = 3,5 g/m³; 3 - C₀ = 1,5 g/m³

Fig. 38. Absorption efficiency versus concentration of sodium carbonate solution for various initial NO₂ concentrations in the gas stream:
1 - C₀ = 5.5 g/m³, 2 - C₀ = 3.5 g/m³, 3 - C₀ = 1.5 g/m³, for a constant spraying rate: 20 m³/m²h, and a constant gas flow velocity: 0.1 m/s

tem stężenia początkowego NO_2 w oczyszczanym gazie (rys. 37). Wpływ wartości stężenia roztworu węglanu sodowego na absorpcję tlenków azotu (rys. 38) jest widoczny najbardziej do wartości 10% mas., przy 15% mas. wzrasta o 2-3%, zaś przy większych wartościach spada. Wyniki te potwierdzają obserwowany również przez Ganza [165] wzrost szybkości absorpcji tlenków azotu w roztworze węglanu sodowego do wartości 150 g/dm³.

5.3.2. Absorpcja tlenków azotu w roztworach alkalicznych z substancjami utleniającymi

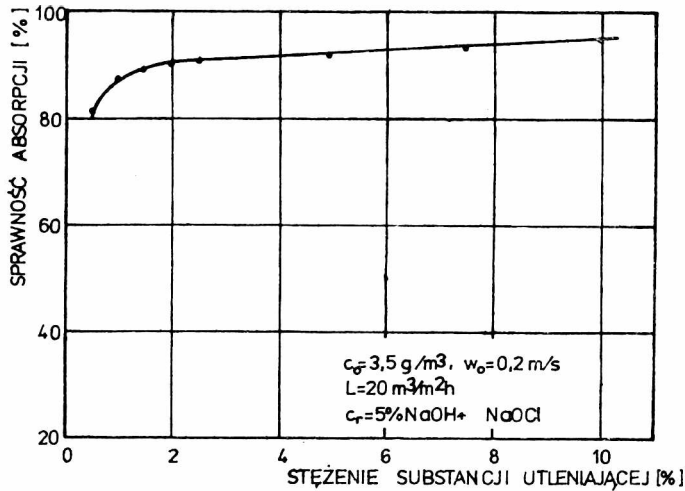
W doświadczeniach tej serii pomiarowej sprawdzano możliwość zwiększenia sprawności absorpcji tlenków azotu w roztworach alkalicznych przez dodatkowe zastosowanie w roztworze zraszającym substancji utleniających. Do badań wybrano (na podstawie danych z literatury i badań własnych przeprowadzonych w płuczce barbotażowej [340]) roztwory, które wykazywały dużą pojemność absorpcyjną w stosunku do tlenków azotu, a więc podchloryn sodowy, nadtlenek wodoru, nadmanganian potasowy i związki kompleksowe żelaza.

Podstawowym roztworem alkalicznym jest roztwór wodorotlenku sodowego o stężeniu 5% mas., co umożliwia bezpośrednio porównanie wpływu wybranych substancji utleniających na kinetykę procesu absorpcji tlenków azotu. Badania te miały ponadto określić wpływ podstawowych parametrów procesu, takich jak prędkość gazu, stężenie początkowe NO_2 w gazie oczyszczanym, stężenie substancji utleniającej w roztworze zraszającym i gęstość zraszania na sprawność absorpcji tlenków azotu w roztworach alkalicznych z substancjami utleniającymi.

5.3.2.1. Absorpcja w roztworze alkalicznym podchlorynu sodowego

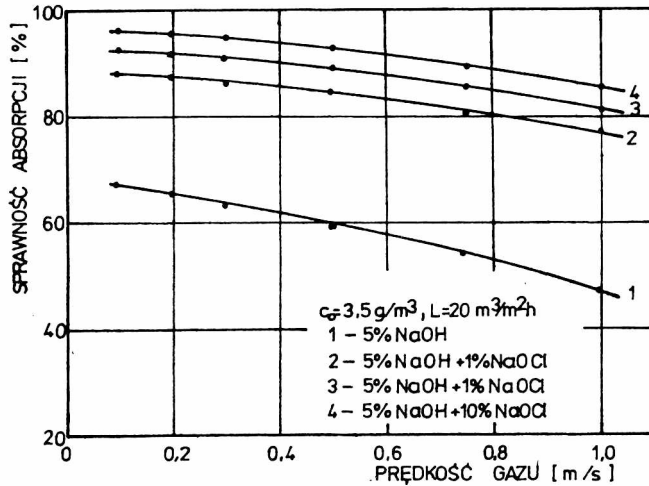
Wpływ dodatku substancji utleniającej do roztworu wodorotlenku sodowego na sprawność absorpcji tlenków azotu pokazano na rys. 39. Stężenie podchlorynu sodowego w 5-proc. roztworze wodorotlenku sodowego zmieniano w przedziale od 0,5 do 10% mas. W czasie trwania zaś eksperymentów dla danego rodzaju roztworu zraszającego utrzymywano na stałym poziomie prędkość gazu 0,2 m/s, gęstość zraszania 20 m³/m²h oraz stężenie początkowe NO_2 w gazie oczyszczanym 3,5 g/m³. Z wykresu widać, że w przebadanym zakresie wpływ stężenia podchlorynu sodowego w roztworze zraszającym na absorpcję tlenków azotu jest widoczny najbardziej do wartości 2% mas., powyżej tej wartości zależność jest liniowa, przy czym wzrost stężenia podchlorynu sodowego powoduje nieznaczny wzrost sprawności procesu. Wpływ prędkości gazu na sprawność absorpcji tlenków azotu w roztworach alkalicznych o różnej zawartości podchlorynu sodowego przedstawiono na rys. 40.

Analizując przedstawione wykresy zauważono, że sprawność procesu maleje w miarę zwiększania się prędkości gazu, a charakter tych krzy-



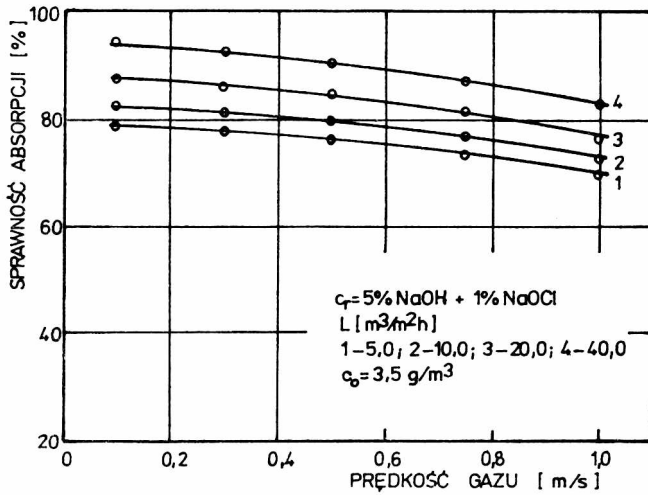
Rys. 39. Wpływ dodatku podchlorynu sodowego w 5% roztworze wodorotlenku sodowego na absorpcję tlenków azotu, przy stałym stężeniu początkowym NO_2 w gazie $C_0 = 3,5 \text{ g/m}^3$, prędkości gazu równej $0,2 \text{ m/s}$ i gęstości zraszania równej $20 \text{ m}^3/\text{m}^2 \text{ h}$

Fig. 39. Effect of sodium hypochlorite addition to 5% sodium hydroxide solution on the NO_x absorption efficiency at a constant initial NO_2 concentration in the gas stream (3.5 g/m^3), a constant gas flow velocity (0.2 m/s) and at a constant spraying rate ($20 \text{ m}^3/\text{m}^2 \text{ h}$)



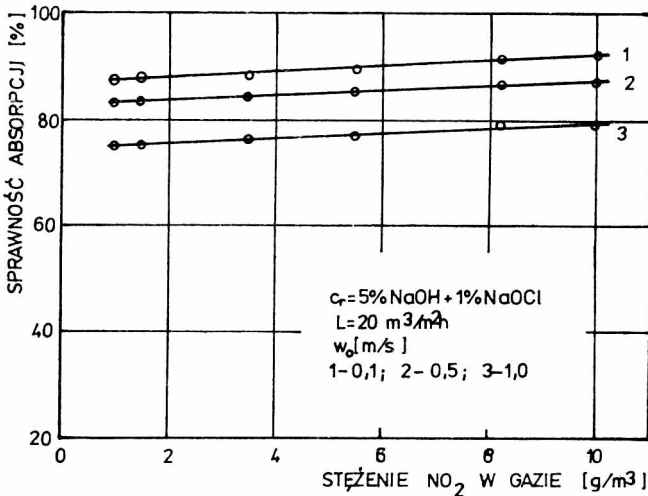
Rys. 40. Zależność sprawności absorpcji tlenków azotu od prędkości gazu dla roztworów absorpcyjnych o różnej zawartości podchlorynu sodowego, przy stałym stężeniu początkowym NO_2 w gazie równym $3,5 \text{ g/m}^3$ oraz gęstości zraszania równej $20 \text{ m}^3/\text{m}^2 \text{ h}$

Fig. 40. Efficiency of NO_x absorption versus gas flow velocity for absorbing solutions of various sodium hypochlorite concentration, at a constant initial NO_2 concentration in the gas stream (3.5 g/m^3) and a constant spraying rate ($20 \text{ m}^3/\text{m}^2 \text{ h}$)



Rys. 41. Zależność sprawności absorpcji tlenków azotu od prędkości gazu dla różnych gęstości zraszania 5% roztworem NaOH z dodatkiem 1% NaOCl, przy stałym stężeniu początkowym NO_2 w gazie równym $3,5 \text{ g/m}^3$

Fig. 41. Efficiency of NO_x absorption versus gas flow velocity for various spraying rates of 5% sodium hydroxide solution enhanced with 1% NaOCl at a constant initial NO_2 concentration in the gas stream ($3,5 \text{ g/m}^3$)



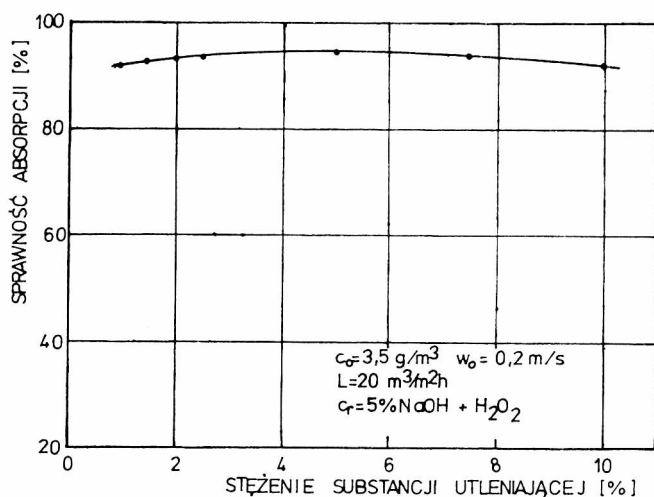
Rys. 42. Zależność sprawności absorpcji od stężenia tlenków azotu w gazie dla różnych prędkości gazu, przy stałej gęstości zraszania 5% roztworem NaOH z dodatkiem 1% NaOCl równej $20 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$

Fig. 42. Absorption efficiency versus NO_x concentration in the gas stream for various gas flow velocities at a constant spraying rate ($20 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$) of 5% sodium hydroxide solution enhanced with 1% NaOCl

wych jest podobny dla wszystkich rodzajów roztworu zraszającego. Z rysunku 40 widać również w jakim stopniu dodatek podchlorynu sodowego do roztworu podstawowego 5-proc. wodorotlenku sodowego wpływa na poprawę skuteczności oczyszczania gazu z tlenków azotu. I tak przykładowo: zastosowanie podchlorynu sodowego o stężeniu 1% mas., przy prędkości gazu 0,2 m/s zwiększa sprawność absorpcji o 21,4%, zaś przy prędkości gazu 0,8 m/s zwiększa sprawność procesu o 27%. Z zależności natomiast przedstawionych na rys. 41 można zaobserwować, że zwiększanie gęstości zraszania poprawia sprawność absorpcji tlenków azotu w alkalicznym roztworze podchlorynu sodowego o 4-6%. Wpływ stężenia NO_2 w oczyszczanym gazie pokazano na rys. 42. Wraz ze wzrostem stężenia NO_2 w gazie wzrasta liniowo sprawność procesu, przy czym wzrost skuteczności oczyszczania jest nieznaczny.

5.3.2.2. Absorpcja w roztworze alkalicznym nadtlenu wodoru

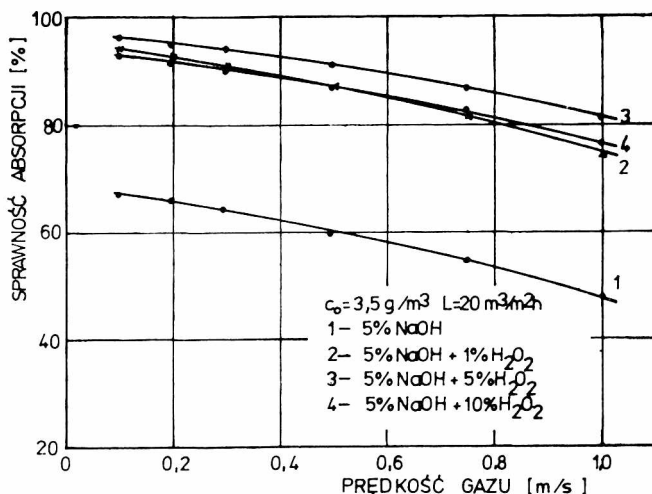
Wyniki badań absorpcji tlenków azotu w 5-proc. roztworze wodorotlenku sodowego z dodatkiem nadtlenu wodoru pokazano na rys. 43-46.



Rys. 43. Wpływ dodatku nadtlenu wodoru w 5% roztworze wodorotlenku sodowego na absorpcję tlenków azotu, przy stałym stężeniu początkowym NO_2 w gazie $c_0 = 3,5 \text{ g/m}^3$, prędkości gazu $w_0 = 0,2 \text{ m/s}$ i gęstości zraszania $L = 20 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$

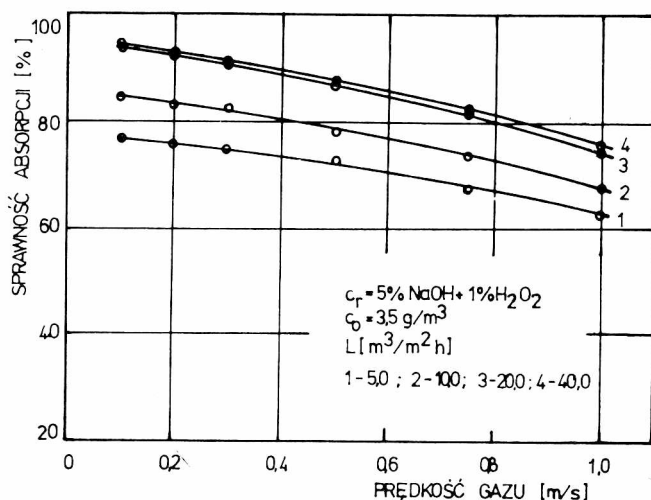
Fig. 43. Efficiency of NO_2 absorption versus hydrogen peroxide concentration in the 5% sodium hydroxide solution at a constant initial NO_2 concentration in the gas stream (3.5 g/m^3), a constant gas flow velocity (0.2 m/s) and a constant spraying rate ($20 \text{ m}^3/\text{m}^2 \text{ h}$)

Stężenie nadtlenu wodoru zmieniano w przedziale od 1,0 do 10% mas. Z wykresu zależności sprawności absorpcji od stężenia substancji utle-



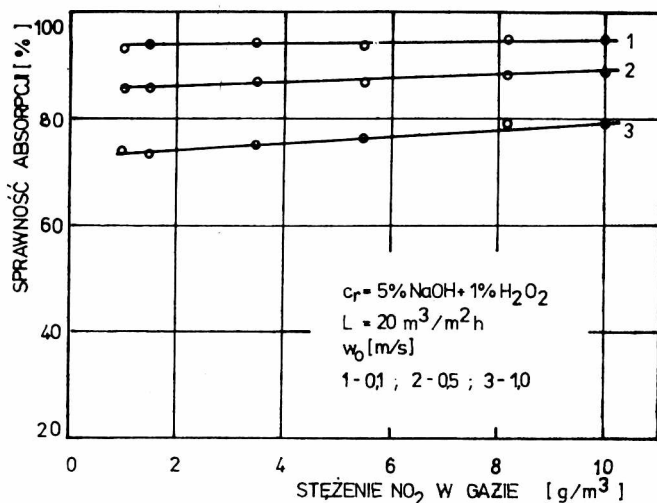
Rys. 44. Zależność sprawności absorpcji tlenków azotu od prędkości gazu dla roztworów absorpcyjnych o różnej zawartości nadtlenku wodoru, przy stałym stężeniu początkowym NO_2 w gazie równym $3,5 \text{ g/m}^3$ oraz gęstości zraszania równej $20 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$

Fig. 44. Efficiency of NO_x absorption versus gas flow velocity for absorbing solutions of various hydrogen hypochlorite concentrations, at a constant initial NO_2 concentration in the gas stream (3.5 g/m^3) and a constant spraying rate ($20 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$)



Rys. 45. Wpływ prędkości gazu na sprawność absorpcji tlenków azotu w 5% roztworze NaOH z dodatkiem 1% H_2O_2 dla różnych gęstości zraszania, przy stałym stężeniu początkowym NO_2 w gazie równym $3,5 \text{ g/m}^3$

Fig. 45. Efficiency of NO_x absorption as a function of gas flow velocity in 5% sodium hydroxide solution enhanced with 1% H_2O_2 for various spraying rates, at a constant initial NO_2 concentration in the gas stream (3.5 g/m^3)



Rys. 46. Zależność sprawności absorpcji od stężenia tlenków azotu w gazie dla różnych prędkości gazu, przy stałej gęstości zraszania 5% roztworem NaOH z dodatkiem 1% H₂O₂ równej 20 m³/m²h

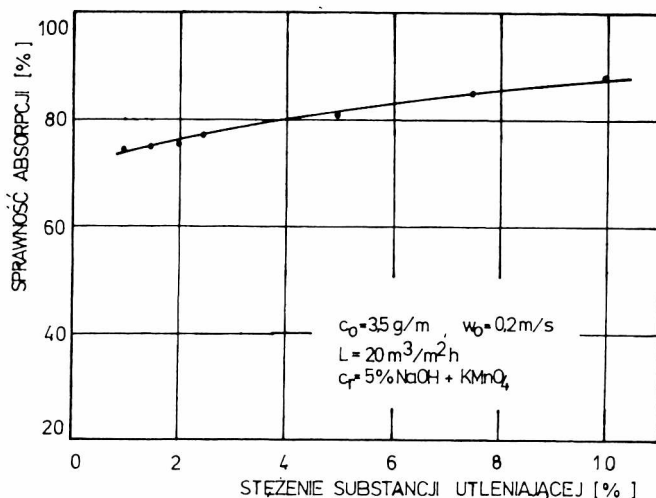
Fig.46. Absorption efficiency versus NO_x concentration in the gas stream for various gas flow velocities at a constant spraying rate (20 m³/m²h) of 5% sodium hydroxide solution enhanced with 1% H₂O₂

niającej w roztworze zraszającym (rys. 43) widać, że w przedziale od 1,0 do 5,0% mas. nadtlenu wodoru sprawność procesu minimalnie wzrasta (o 3%), aby następnie w przedziale od 5,0 do 10% zmniejszyć się do wartości początkowej. Zależność tę można wyraźniej zaobserwować na rys.44, na którym przedstawiono wpływ prędkości gazu na sprawność absorpcji tlenków azotu w roztworach alkalicznych o różnej zawartości nadtlenu wodoru. Z przebiegu krzywych widać ponadto, że ich charakter jest podobny do charakteru krzywych, obserwowanego wcześniej w czasie absorpcji tlenków azotu w roztworach alkalicznych z podchlorynem sodu. Jedynie sprawność procesu jest trochę mniejsza (o 3-6%). Analizując zaś zależności przedstawione na rysunku 45 można zauważyć, że wpływ gęstości zraszania widoczny jest do wartości 20 m³/m²h, powyżej której wzrost gęstości zraszania praktycznie nie ma większego znaczenia.

Z wykresu zależności sprawności absorpcji od stężenia NO₂ w oczyszczonym gazie (rys. 46) można wnioskować, że w alkalicznym roztworze nadtlenu wodoru sprawność procesu przy małych prędkościach gazu praktycznie nie zależy od stężenia początkowego NO₂ w gazie, natomiast przy większych prędkościach gazu obserwowano liniowy wzrost ze wzrostem stężenia NO₂ w gazie.

5.3.2.3. Absorpcja w roztworze alkalicznym nadmanganianu potasu
W analogicznych warunkach doświadczeń sprawdzano możliwość związk-

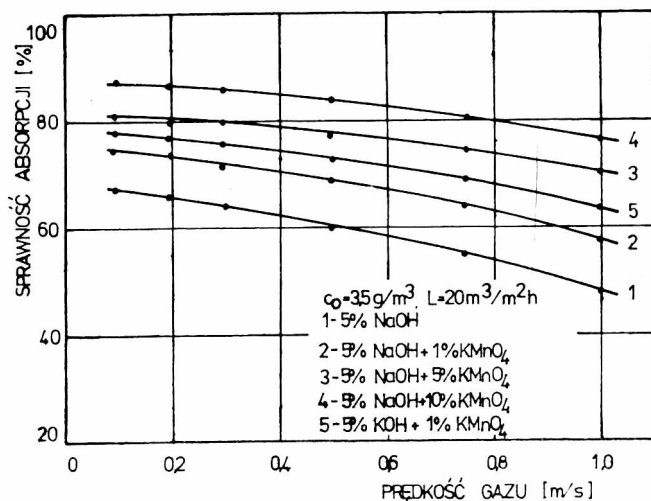
szczenia sprawności absorpcji tlenków azotu w roztworach alkalicznych nadmanganianu potasowego. Wpływ dodatku nadmanganianu potasowego w roztworze alkalicznym na poprawę sprawności oczyszczania gazów z tlenków azotu przedstawiono na rys. 47 i 48. Analizując przebieg tych zależności zauważono, że w przebadanym zakresie parametrów zmiennych sprawność absorpcji wzrastała w miarę zwiększania stężenia nadmanganianu potasowego w roztworze zraszającym (rys. 47). Zmniejszenie sprawności absorpcji



Rys. 47. Wpływ dodatku nadmanganianu potasowego w 5% roztworze wodorotlenku sodowego na absorpcję tlenków azotu przy stałym stężeniu początkowym NO_2 w gazie $C_0 = 3,5 \text{ g/m}^3$, prędkości gazu $w_0 = 0,2 \text{ m/s}$ i gęstości zraszania $L = 20 \text{ m}^3/\text{m}^2 \text{ h}$

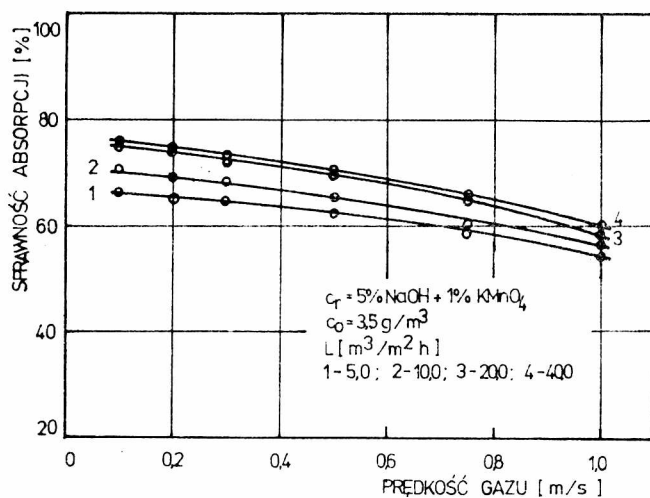
Fig. 47. Efficiency of NO_x absorption as a function versus potassium permanganate concentration in 5% sodium hydroxide solution at a constant initial NO_2 concentration in the gas stream (3.5 g/m^3), a constant gas flow velocity (0.2 m/s) and a constant spraying rate ($20 \text{ m}^3/\text{m}^2 \text{ h}$)

obserwowano natomiast ze wzrostem prędkości gazu i charakter tych zależności jest podobny dla wszystkich rodzajów zastosowanych roztworów zraszających. Stwierdzono również, że zmiana wodorotlenku sodowego na wodorotlenek potasowy w tych samych warunkach poprawia skuteczność usuwania tlenków azotu z gazu średnio o 4-6% (rys. 48). Wpływ gęstości zraszania na sprawność absorpcji tlenków azotu w roztworze alkalicznym nadmanganianu potasowego jest zauważalny do wartości $20 \text{ m}^3/\text{m}^2 \text{ h}$ (rys. 49). Zależności przedstawione na rys. 49 potwierdzają ponadto zaobserwowane wcześniej zmniejszanie się sprawności procesu ze wzrostem prędkości gazu dla wszystkich wartości gęstości zraszania. Oddziaływanie stężenia NO_2 w oczyszczanym gazie na kinetykę absorpcji tlenków azotu w alkalicznym roztworze nadmanganianu potasowego zilustrowano na rys. 50. Widoczny jest



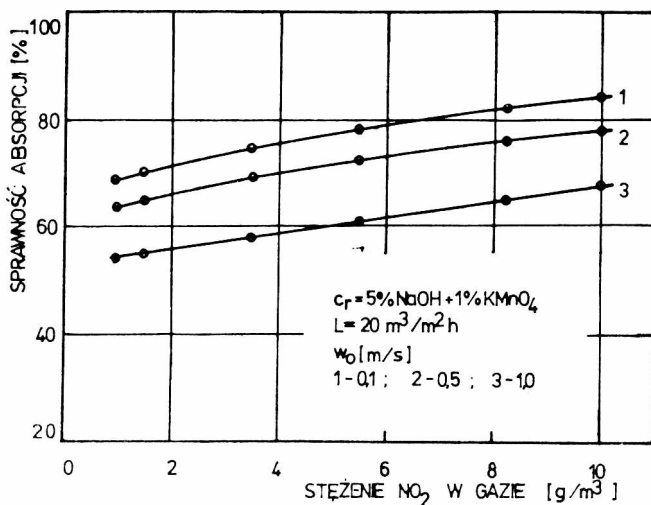
Rys. 48. Zależność sprawności absorpcji tlenków azotu od prędkości gazu dla roztworów absorpcyjnych o różnej zawartości nadmanganianu potasowego, przy stałym stężeniu początkowym NO_2 w gazie równym $3,5 \text{ g/m}^3$ oraz gęstości zraszania równej $20 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$

Fig. 48. Efficiency of NO_x absorption versus gas flow velocity for absorbing solutions of various potassium permanganate concentration, at a constant initial NO_2 concentration in the gas stream (3.5 g/m^3) and a constant spraying rate ($20 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$)



Rys. 49. Wpływ prędkości gazu na sprawność absorpcji tlenków azotu w 5% roztworze NaOH z dodatkiem 1% KMnO_4 dla różnych gęstości zraszania, przy stałym stężeniu początkowym NO_2 w gazie równym $3,5 \text{ g/m}^3$

Fig. 49. Absorption efficiency as a function of gas flow velocity in 5% sodium hydroxide solution enhanced with 1% KMnO_4 for various spraying rates at a constant initial NO_2 concentration in the gas stream (3.5 g/m^3)



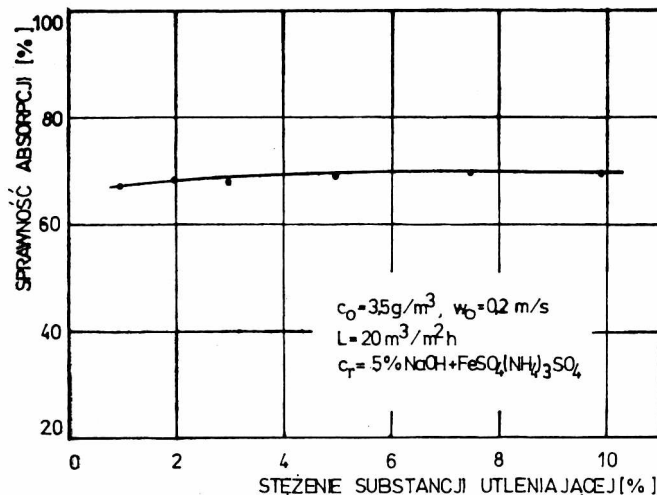
Rys. 50. Zależność sprawności absorpcji od stężenia tlenków azotu w gazie dla różnych prędkości gazu, przy stałej gęstości zraszania 5% roztworem NaOH z dodatkiem 1% NaOCl równej $20 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$

Fig. 50. Absorption efficiency versus NO_x concentration in the gas stream for various gas flow velocities at a constant spraying rate ($20 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$) of 5% sodium hydroxide solution enhanced with 1% NaOCl

wyraźny wzrost sprawności procesu ze wzrostem stężenia początkowego NO_2 w gazie, przy stałej prędkości gazu i gęstości zraszania.

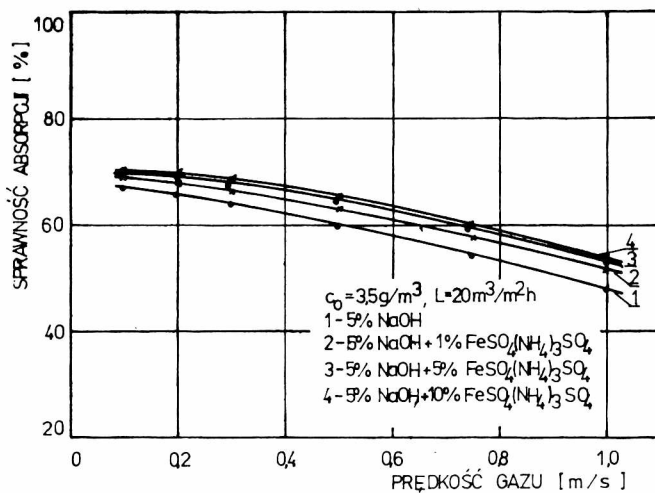
5.3.2.4. Absorpcja w roztworach alkalicznych z dodatkiem związków kompleksowych żelaza

Do badań wykorzystano siarczan żelazawo-amonowy o stężeniach od 1 do 10% mas. Bezpośrednim odwzorowaniem graficznym uzyskanych z badań wyników są - pokazane na rys. 51 i 52 - wykresy zależności sprawności absorpcji od stężenia substancji utleniającej oraz od prędkości gazu, przy stałym stężeniu początkowym NO_2 w oczyszczanym gazie i stałej gęstości zraszania. Z analizy przedstawionych zależności wynika, że w przebadanym zakresie parametrów wzrost stężenia siarczanu żelazawo-amonowego w roztworze zraszającym nie poprawia sprawności procesu. Dodatek tych substancji do roztworu wodorotlenku sodowego w niewielkim stopniu poprawia skuteczność oczyszczania gazu z tlenków azotu. W toku doświadczeń nie zaobserwowano istotnych różnic w charakterze krzywych zależności sprawności absorpcji od podstawowych parametrów procesu.



Rys. 51. Wpływ dodatku siarczanu żelazawo-amonowego w 5% roztworze wodorotlenku sodowego na absorpcję tlenków azotu, przy stałym stężeniu początkowym NO_2 w gazie $C_0 = 3,5 \text{ g/m}^3$, prędkości gazu $w_0 = 2 \text{ m/s}$ i gęstości zraszania $L = 20 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$

Fig. 51. Absorption efficiency as a function of ferrous-ammonium sulphate concentration in 5% sodium hydroxide solution at a constant initial NO_2 concentration in the gas stream (3.5 g/m^3), a constant gas flow velocity (0.2 m/s) and a constant spraying rate ($20 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$)



Rys. 52. Zależność sprawności absorpcji tlenków azotu od prędkości gazu dla roztworów absorpcyjnych o różnej zawartości siarczanu żelazawo-amonowego, przy stałym stężeniu początkowym NO_2 w gazie równym $3,5 \text{ g/m}^3$ oraz gęstości zraszania równej $20 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$

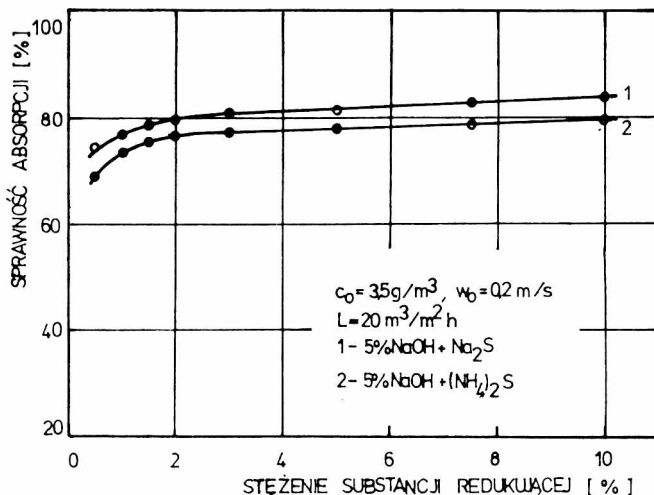
Fig. 52. Absorption efficiency versus gas flow velocity for absorbing solutions of various ferrous-ammonium sulphate concentrations, at a constant initial NO_2 concentration in the gas stream (3.5 g/m^3) and a constant spraying rate ($20 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$)

5.3.3. Absorpcja tlenków azotu w roztworach alkalicznych z substancjami redukującymi

Zastosowanie alkalicznych roztworów siarczków lub siarczynów umożliwia usunięcie tlenków azotu z gazów odlotowych w postaci wolnego azotu. Analiza cytowanej literatury wykazuje, że niektóre z tych metod mają duże znaczenie dla energetycznych gazów odlotowych ze względu na możliwość równoczesnego usuwania głównych zanieczyszczeń - dwutlenku siarki i tlenków azotu. Inne natomiast mogą być uwzględniane podczas usuwania tlenków azotu z gazów odlotowych małych zakładów produkcyjnych. Brak jest jednak niezbędnych informacji do projektowania instalacji do oczyszczania gazów z tlenków azotu. W eksperymentach tej serii pomiarowej określano więc wpływ podstawowych parametrów procesu, a więc prędkości gazu, stężenia NO_2 w oczyszczanym gazie, stężenia substancji redukującej w roztworze zraszającym oraz gęstości zraszania na sprawność absorpcji tlenków azotu w roztworach alkalicznych z substancjami redukującymi. Podstawowym roztworem alkalicznym był roztwór wodorotlenku sodowego o stężeniu 5% mas.; jako substancje redukujące stosowano siarczki sodowy i siarczek amonowy oraz siarczyny sodowy i siarczyny amonowy. Badania te wykonano w analogicznych warunkach jak badania absorpcji tlenków azotu w roztworach alkalicznych z substancjami utleniającymi.

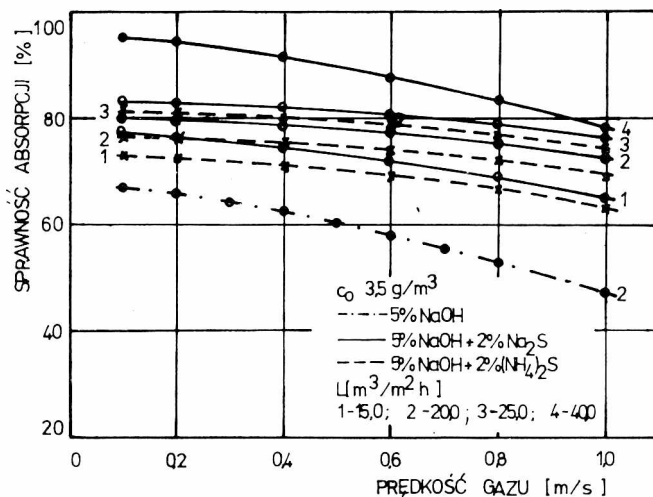
5.3.3.1. Absorpcja w roztworach alkalicznych siarczków

Wpływ dodatku siarczku w roztworze alkalicznym na absorpcję tlenków azotu pokazano na rys. 53. W czasie trwania eksperymentu zmieniano stężenie siarczku sodowego oraz siarczku amonowego w przedziale 0,5 do 10% mas., utrzymując na stałym poziomie stężenie początkowe NO_2 w gazie, prędkość gazu i gęstość zraszania w kolumnie absorpcyjnej. Z wykresu widać, że wraz ze wzrostem stężenia siarczku do wartości 2% mas. sprawność absorpcji wzrasta gwałtownie, powyżej zaś tej wartości widoczny jest nieznaczny liniowy wzrost sprawności procesu ze wzrostem stężenia siarczków w roztworze zraszającym. Podobne zależności obserwowano dla obu rodzajów siarczków, przy czym stosując siarczek sodowy uzyskiwano o ok. 5% lepsze skuteczności oczyszczania gazu z tlenków azotu. Zależność sprawności absorpcji tlenków azotu w badanych roztworach alkalicznych siarczków od prędkości gazu i gęstości zraszania ilustrują wykresy przedstawione na rys. 54 i 55. Z zależności tych widać, że sprawność procesu zmniejsza się w miarę zwiększania prędkości gazu, przy czym wyraźniej zależność ta jest widoczna powyżej gęstości zraszania $25 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$ (rys. 54). Stwierdzono również, że wraz ze wzrostem gęstości zraszania, przy stałym stężeniu początkowym NO_2 w gazie i stałej prędkości gazu, wzrasta sprawność absorpcji tlenków azotu (rys. 55). Analizując nato-



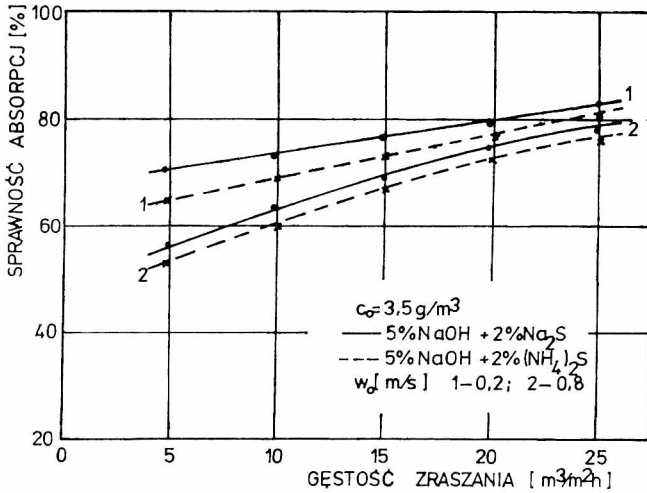
Rys. 53. Wpływ dodatku siarczków w 5% roztworze wodorotlenku sodowego na absorpcję tlenków azotu, przy stałym stężeniu początkowym NO₂ w gazie $C_0 = 3,5 \text{ g/m}^3$, prędkości gazu $w_0 = 0,2 \text{ m/s}$ i gęstości zraszania $L = 20 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$

Fig. 53. Effect of sulphide-enhanced 5% sodium hydroxide solution on absorption efficiency at a constant initial NO₂ concentration in the gas stream (3.5 g/m³), a constant gas flow velocity (0.2 m/s) and a constant spraying rate (20 m³/m² h)



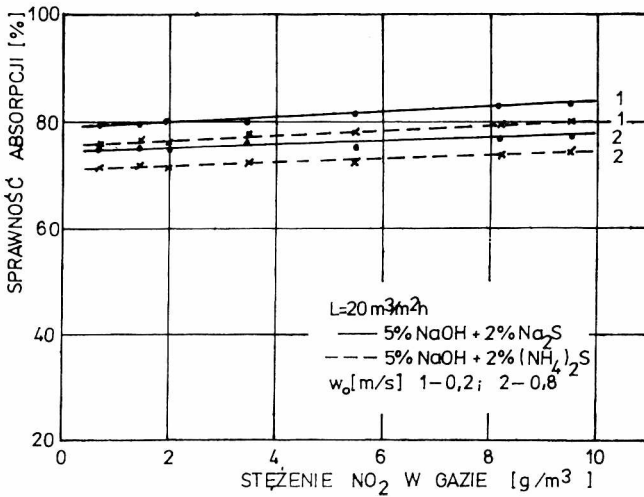
Rys. 54. Zależność sprawności absorpcji tlenków azotu od prędkości gazu dla różnych roztworów z dodatkiem siarczków, przy stałym stężeniu początkowym NO₂ w gazie równym 3,5 g/m³ i dla różnych gęstości zraszania

Fig. 54. Absorption efficiency versus gas flow velocity for various solutions with sulphide enhancement at a constant initial NO₂ concentration in the gas stream (3.5 g/m³) and various spraying rates



Rys. 55. Zależność sprawności absorpcji tlenków azotu od gęstości zraszania dla różnych roztworów z dodatkiem siarczków oraz różnych prędkości gazu, przy stałym stężeniu początkowym NO₂ w gazie

Fig. 55. Absorption efficiency versus spraying rate, for various solutions with sulphide enhancement, for various gas flow velocities and a constant initial NO₂ concentration in the gas stream



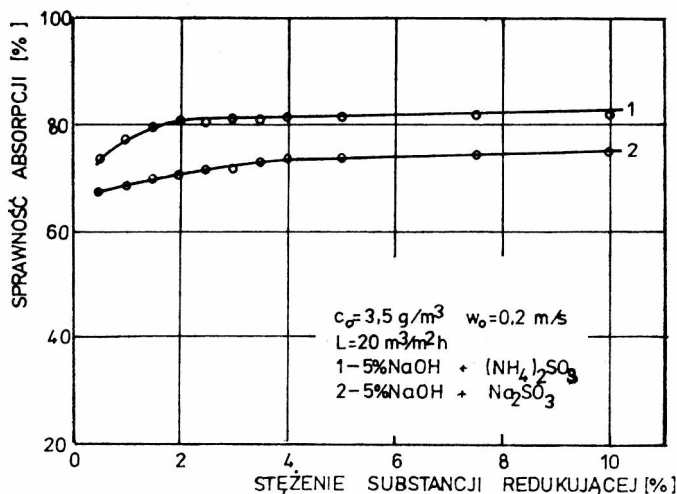
Rys. 56. Zależność sprawności absorpcji od stężenia tlenków azotu w gazie dla różnych prędkości gazu, przy stałej gęstości zraszania dla różnych roztworów z dodatkiem siarczków

Fig. 56. Absorption efficiency versus NO_x concentration in the gas stream for various gas flow velocities, at a constant spraying rate and for various solutions with addition of sulphides enhancement

miast przebieg zależności przedstawionych na rys. 56 widać prostoliniowy wzrost sprawności absorpcji wraz ze wzrostem stężenia NO_2 w gazie oczyszczanym w całym zakresie doświadczeń dla obu rodzajów roztworów, z zachowaniem stałej prędkości gazu i gęstości zraszania w kolumnie absorpcyjnej.

5.3.3.2. Absorpcja w roztworach alkalicznych siarczynów

Zależność sprawności absorpcji tlenków azotu od stężenia siarczynu w roztworze wodorotlenku sodowego zilustrowano graficznie na rys. 57.

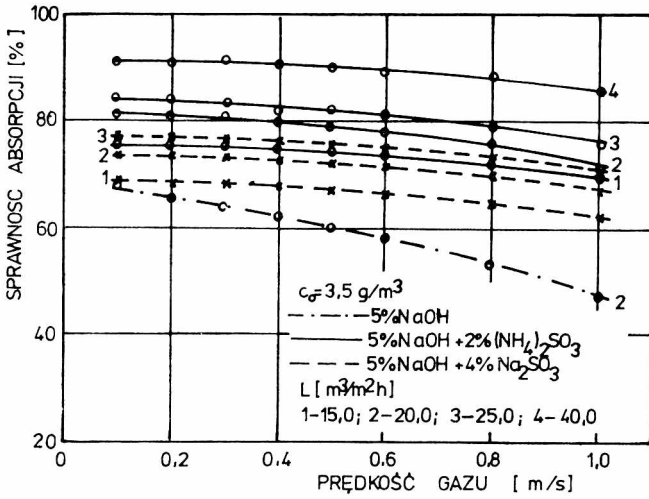


Rys. 57. Wpływ dodatku siarczynów w 5% roztworze wodorotlenku sodowego na absorpcję tlenków azotu, przy stałym stężeniu początkowym NO_2 w gazie równym $3,5 \text{ g/m}^3$ i dla różnych gęstości zraszania

Fig. 57. Absorption efficiency as a function of concentration of sulphites in 5% sodium hydroxide solution, at a constant initial NO_2 concentration in the gas stream (3.5 g/m^3) and for various spraying rates

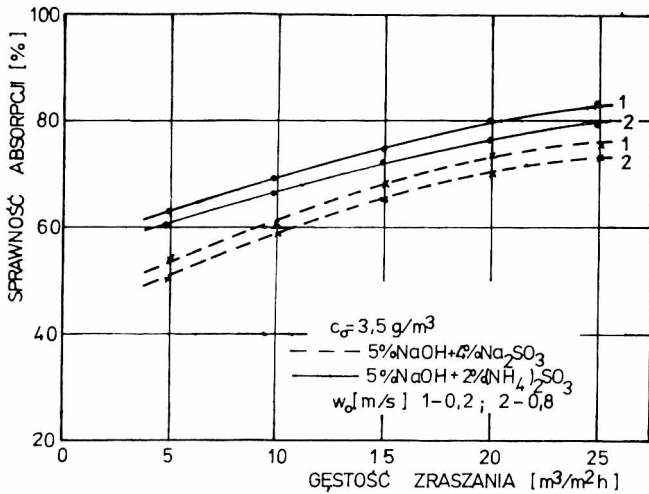
W przebadanym zakresie stężeń od 0,5% mas. do 10% mas. obserwowano różny charakter krzywych dla siarczynu sodowego i siarczynu amonowego. Oddziaływanie siarczynu sodowego wyraźnie wzrasta do wartości 4% mas., siarczynu amonowego natomiast zaznacza się gwałtownie do wartości 2% mas. Powyżej tych wartości obserwowano dla obu substancji redukujących nieznaczny liniowy wzrost ze wzrostem stężenia siarczynów w roztworze absorpcyjnym. Lepsze skuteczności oczyszczenia gazu z tlenków azotu, średnio o 8-10% uzyskano dla roztworów alkalicznych siarczynu amonowego.

W celu określenia wpływu prędkości gazu oraz gęstości zraszania na kinetykę procesu absorpcji tlenków azotu w roztworach alkalicznych siarczynów prowadzono doświadczenia przy stałym stężeniu początkowym NO_2 w gazie, dla zmiennych prędkości gazu oraz gęstości zraszania w szerokim zakresie. Wyniki pokazano na rys. 58 i 59. Analizując przebieg za-



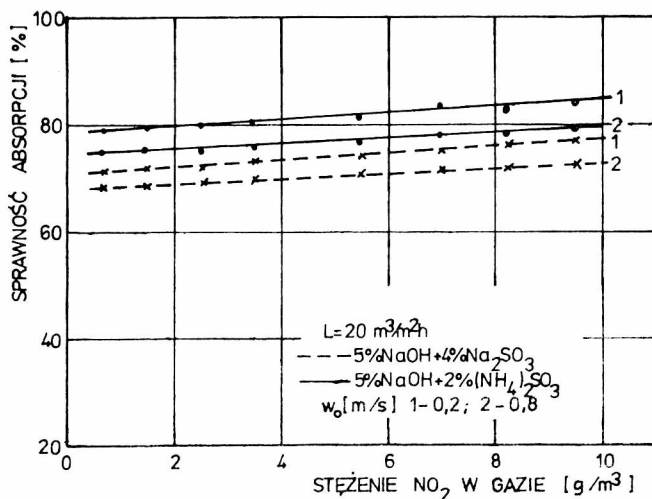
Rys. 58. Zależność sprawności absorpcji tlenków azotu od prędkości gazu dla różnych roztworów z dodatkiem siarczynów i różnej gęstości zraszania, przy stałym stężeniu początkowym NO_2 w gazie

Fig. 58. Absorption efficiency versus gas flow velocity for various sulphite-enhanced solutions and various spraying rates at a constant initial NO_2 concentration in the gas stream



Rys. 59. Wpływ gęstości zraszania na sprawność absorpcji tlenków azotu dla różnych roztworów z dodatkiem siarczynów i różnych prędkości gazu, przy stałym stężeniu początkowym NO_2 w gazie

Fig. 59. Absorption efficiency as a function of spraying rate for various sulphite-enhanced solutions, and various gas flow velocities, at a constant initial NO_2 concentration in the gas stream



Rys. 60. Zależność sprawności absorpcji od stężenia tlenków azotu w gazie dla różnych prędkości gazu, przy stałej gęstości zraszania dla różnych roztworów z dodatkiem siarczynów

Fig. 60. Absorption efficiency versus NO_x concentration in the gas stream for various gas flow velocities, at a constant spraying rate of various sulphite-enhanced solutions

Zależności sprawności absorpcji od prędkości gazu i gęstości zraszania można zauważyć, że charakter tych krzywych jest podobny w przebadanym zakresie parametrów zmiennych dla obu rodzajów roztworów. Zaobserwowano spadek sprawności procesu wraz ze wzrostem prędkości gazu, przy stałej wartości gęstości zraszania, oraz wzrost sprawności procesu wraz ze wzrostem gęstości zraszania, z zachowaniem stałej prędkości gazu.

Wpływ stężenia początkowego NO_2 w gazie oczyszczanym na sprawność absorpcji tlenków azotu w roztworach alkalicznych siarczynów zilustrowano graficznie na rys. 60. Z wykresu tego widać liniowy wzrost sprawności procesu w miarę zwiększania się stężenia NO_2 w oczyszczanym gazie.

5.3.4. Omówienie wyników badań

Zaprezentowane w p. 5.3 wyniki badań absorpcji tlenków azotu w roztworach alkalicznych oraz w roztworach alkalicznych z substancjami utleniającymi, jak i z substancjami redukującymi, pozwalają na podjęcie próby uogólnień dotyczących wpływu podstawowych parametrów procesu, takich jak: prędkość gazu, stężenie tlenków azotu w oczyszczanym gazie, stężenie i rodzaj roztworu oraz gęstość zraszania, rodzaj i wysokość wypełnienia oraz opory przepływu gazu na kinetykę procesu absorpcji tlenków azotu. Zebrany materiał doświadczalny weryfikuje niektóre dane z literatury i dostarcza niezbędne informacje do projektowania instalacji

do oczyszczania gazów z tlenków azotu w szerokim zakresie parametrów zmiennych.

Na podstawie uzyskanych w warunkach doświadczeń wyników badań absorpcji tlenków azotu w roztworach alkalicznych można stwierdzić, że charakter krzywych zależności sprawności absorpcji od prędkości gazu i gęstości zraszania, rodzaju i wysokości wypełnienia, jest podobny dla wszystkich zastosowanych roztworów zraszających. Sprawność procesu absorpcji zmniejsza się ze wzrostem prędkości gazu, z zachowaniem stałej wartości gęstości zraszania, oraz wzrasta wraz ze wzrostem gęstości zraszania, przy stałej prędkości gazu. W większości przebadanych roztworów alkalicznych gęstość zraszania $20 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$ zapewniała optymalne warunki zraszania. Dla roztworów alkalicznych z substancjami redukującymi warunki te zapewniała gęstość zraszania $40 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$.

Wpływ rodzaju roztworu absorpcyjnego na proces oczyszczenia gazu z tlenków azotu jest widoczny w wartościach sprawności procesu. Dane porównawcze absorpcji tlenków azotu w wybranych roztworach alkalicznych - uzyskane w kolumnie z wypełnieniem, przy stałej prędkości gazu $0,1 \text{ m/s}$, stężeniu początkowym NO_2 w gazie $C_0 = 3,5 \text{ g/m}^3$ oraz gęstości zraszania $20 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$ - przedstawiono w tab. 5.

T a b e l a 5

Dane porównawcze absorpcji tlenków azotu w roztworach alkalicznych
(dla $C_0 = 3,5 \text{ g/m}^3$, $w_0 = 0,1 \text{ m/s}$, $L = 20 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$)

Roztwór zraszający	Sprawność absorpcji %
5% KOH	73,1
5% NaOH	68,2
5% NH_4OH	65,0
5% Na_2CO_3	63,4
5% K_2CO_3	60,6
5% $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	53,9
5% NaOH + 1% NaOCl	88,1
5% NaOH + 1% H_2O_2	93,4
5% NaOH + 1% KMnO_4	74,9
5% NaOH + 1% $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_3\text{SO}_4$	69,0
5% NaOH + 2% Na_2S	80,0
5% NaOH + 2% $(\text{NH}_4)_2\text{S}$	76,1
5% NaOH + 2% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$	81,6
5% NaOH + 4% Na_2SO_3	73,4
10% NH_4NO_3	65,8
10% $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	95,1

Wpływ stężenia roztworu absorpcyjnego na kinetykę procesu absorpcji tlenków azotu jest różny dla zbadanych roztworów alkalicznych. I tak: dla roztworu wodorotlenku sodowego obserwowano gwałtowne oddziaływanie stężenia roztworu na absorpcję tlenków azotu do wartości 2% mas., dla roztworu węglanu sodowego - do wartości 10% mas.

Dodatek natomiast substancji utleniającej do roztworu alkalicznego oddziaływał istotnie na poprawę sprawności procesu absorpcji tlenków azotu do wartości następujących stężeń: 2% mas. dla podchlorynu sodowego, 5% mas. dla nadtlenku wodoru oraz wzrastał wraz ze wzrostem stężenia nadmanganianu potasowego. Wpływ dodatku substancji redukującej do roztworu alkalicznego jest widoczny wyraźnie do wartości 2% mas. siarczku sodowego, siarczku amonowego i siarczynu amonowego oraz 4% mas. dla siarczynu sodowego. Zmiana stężenia związków kompleksowych żelaza w roztworze alkalicznym nie powodowała istotnej poprawy sprawności procesu.

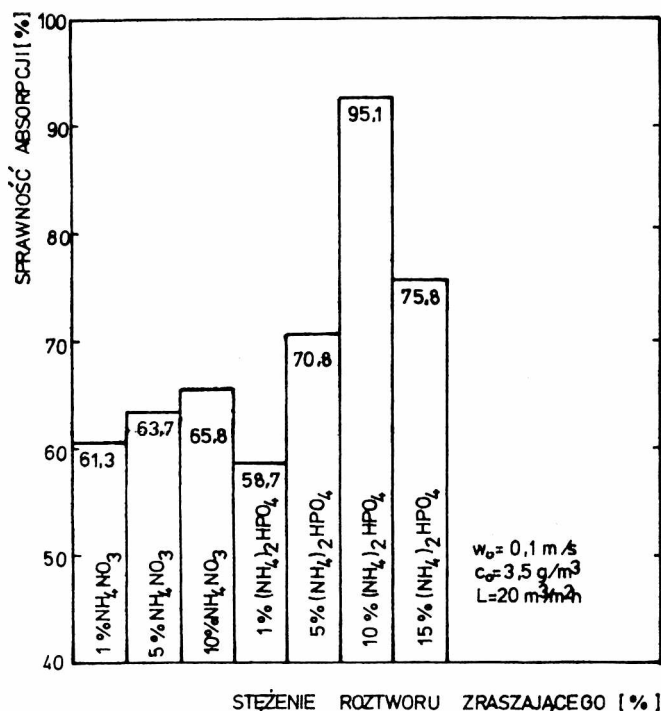
W przebadanym zakresie parametrów zmiennych obserwowano - dla wszystkich zastosowanych roztworów absorpcyjnych - wzrost sprawności procesu wraz ze wzrostem stężenia NO_2 w oczyszczanym gazie, oczywiście z różnym nasileniem w zależności od rodzaju roztworu. Zastosowanie w kolumnie różnych wysokości i rodzajów wypełnień potwierdziło wcześniej obserwowaną zależność, że sprawność procesu absorpcji wzrasta wraz ze wzrostem kontaktu między gazem a roztworem absorpcyjnym. Wprowadzenie zaś zraszania między warstwami wypełnienia oraz wypełnienia o zwiększonej powierzchni właściwej pozwala zwiększyć o kilka procent skuteczność oczyszczania gazu.

Na podstawie uzyskanych wyników badań można stwierdzić, że absorpcja tlenków azotu w roztworach alkalicznych może być stosowana podczas:

- a) absorpcji w wodorotlenku sodowym lub węglanie sodowym do usuwania tlenków azotu z gazów odlotowych po produkcji kwasu siarkowego metodą nitrozową,
- b) absorpcji w roztworze alkalicznym podchlorynu sodowego do oczyszczania gazów odlotowych z małych zakładów (np. galwanizernie),
- c) absorpcji w roztworze siarczku sodowego lub siarczynu amonowego do oczyszczania gazów odlotowych z małych zakładów (np. z procesów syntezy organicznych).

5.4. Absorpcja tlenków azotu w roztworach soli nieorganicznych

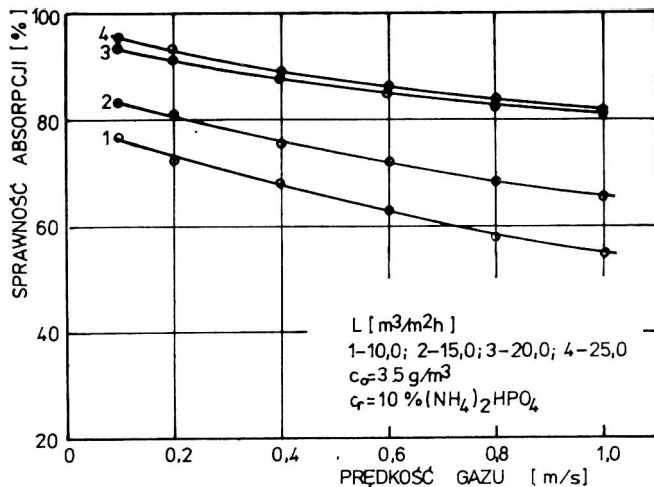
W eksperymentach tej serii pomiarowej sprawdzano możliwość zastosowania roztworów soli nieorganicznych do oczyszczania gazów odlotowych z tlenków azotu w zakładach produkujących nawozy sztuczne. Do badań wytypowano roztwory azotanu amonowego i ortofosforanu dwuamonowego. Wyniki badań o charakterze rozpoznawczo-porównawczym przedstawiono na rys. 61. Uzyskanie tego typu danych wymagało utrzymania na stałym pozio-



Rys. 61. Wpływ rodzaju roztworu soli nieorganicznej na absorpcję tlenków azotu, przy stałej prędkości gazu $w_0 = 0,1 \text{ m/s}$, stężeniu NO_2 w gazie $C_0 = 3,5 \text{ g/m}^3$ i gęstości zraszania $L = 20 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$

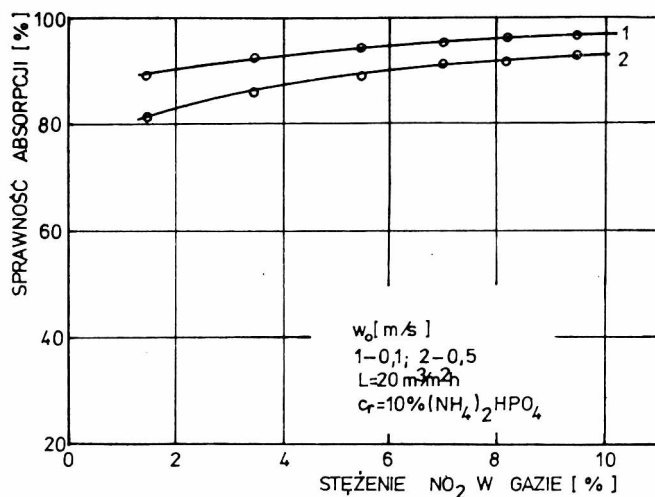
Fig. 61. Absorption efficiency as a function of the type of inorganic salt solution, at a constant gas flow velocity (0.1 m/s), a constant initial NO_2 concentration in the gas stream (3.5 g/m^3) and a constant spraying rate ($20 \text{ m}^3/\text{m}^2 \text{ h}$)

mie stężenia NO_2 w gazie $C_0 = 3,5 \text{ g/m}^3$, prędkości gazu $0,1 \text{ m/s}$ i gęstości zraszania $20 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$. Z wykresu zależności sprawności absorpcji od stężenia roztworu badanych soli nieorganicznych najlepsze wyniki uzyskano stosując roztwór ortofosforanu dwuamonowego o stężeniu 10% mas. Dlatego dalsze badania w celu określenia wpływu stężenia NO_2 w gazie, prędkości gazu i gęstości zraszania na kinetykę procesu absorpcji tlenków azotu wykonano w 10-proc. roztworze ortofosforanu dwuamonowego. Wyniki badań przedstawiono na rys. 62 i 63. Otrzymane zależności potwierdziły dużą skuteczność oczyszczania gazu z tlenków azotu oraz wcześniej zaobserwowane prawidłowości, zmniejszanie się sprawności procesu wraz ze wzrostem prędkości gazu, przy stałych pozostałych parametrach procesu oraz wzrost sprawności procesu wraz ze wzrostem gęstości zraszania i ze wzrostem stężenia NO_2 w gazie oczyszczanym, w szerokim zakresie parametrów procesu.



Rys. 62. Zależność sprawności absorpcji tlenków azotu od prędkości gazu przy stałym stężeniu początkowym NO_2 w gazie $C_0 = 3,5 g/m^3$, dla różnych gęstości zraszania 10% roztworem ortofosforanu dwuammonowego

Fig.-62. Absorption efficiency versus gas flow velocity at a constant initial NO_2 concentration in the gas stream ($3.5 g/m^3$) for various spraying rates of 10% diammonium orthophosphate solution



Rys. 63. Zależność sprawności absorpcji od stężenia tlenków azotu w gazie dla różnych prędkości gazu, przy stałej gęstości zraszania 10% roztworem ortofosforanu dwuammonowego

Fig.63. Absorption efficiency versus NO_x concentration in the gas stream for various gas flow velocities at a constant spraying rate of 10% diammonium orthophosphate solution

Ze względu na dużą sprawność procesu, jak również możliwość utylizacji roztworów poabsorpcyjnych, roztwór ortofosforanu dwuamonowego może być wykorzystany do oczyszczania gazów odlotowych z tlenków azotu do produkcji kwasu siarkowego metodą nitrozową w fabryce nawozów fosforowych [363].

5.5. Oczyszczanie gazów z tlenków azotu na anionitach

Jednym ze źródeł emisji tlenków azotu do atmosfery są między innymi technologie, w wyniku których powstają tlenki azotu w następstwie odpowiednich reakcji chemicznych. Emisja tlenków azotu z tych procesów odznacza się dużą nierównomiernością stężeń i najczęściej przebiega periodycznie. Stwarza to duże zagrożenie dla bezpośredniego otoczenia zakładów przemysłowych, a pośrednio dla całego środowiska naturalnego.

Z licznych więc metod zmierzających do usuwania tlenków azotu z gazów odlotowych, dla wspomnianych technologii proponuje się wykerzystanie anionitów. Przeprowadzone bowiem w Instytucie Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej badania sorpcji gazów kwaśnych na anionitach [56]-[58], [60], [364]-[366] wykazały, że anionity odznaczają się bardzo dużą tolerancją na stężenia kwaśnych zanieczyszczeń w oczyszczanym gazie.

Celem badań tej serii pomiarowej było:

1. Sprawdzenie możliwości wykorzystania różnych rodzajów anionitów (mikro- oraz makroporowatych, słabo zasadowych i silnie zasadowych) w technice oczyszczania gazów odlotowych z tlenków azotu.
2. Wykazanie, w jakim stopniu własności sorpcyjne anionitów są konkurencyjne z własnościami sorpcyjnymi sorbentów tradycyjnych.
3. Ustalenie empirycznych zależności opisujących wpływ podstawowych parametrów, takich jak: stężenie NO_2 w gazie, prędkość gazu, opory przepływu gazu, gęstość zraszania na kinetykę procesu sorpcji tlenków azotu na wybranym anionicie.

Doświadczenia prowadzono według opracowanej przez Gostomczyka techniki [56], która polega na ciągłej regeneracji warstwy anionitu roztworem wodorotlenku sodowego w czasie sorpcji. Takie prowadzenie procesu sorpcji pozwala na zwielokrotnienie pojemności sorpcyjnej anionitu. Na podstawie badań własnych autorów [57], [58], [364]-[366] przyjęto roztwór wodorotlenku sodowego zraszającego anionit o stężeniu 5% mas., wysokość zaś warstwy anionitu 0,03 m.

5.5.1. Badania porównawcze

Celem doświadczeń w tej serii badań było sprawdzenie możliwości wykorzystania własności sorpcyjnych i chemisorpcyjnych wybranych anionitów handlowych oraz anionitów specjalnie syntezowanych w Instytucie

Technologii Organicznej i Tworzyw Sztucznych Politechniki Wrocławskiej, do sorpcji tlenków azotu. Zastosowane anionity handlowe (Wofatyt SBW) oraz specjalne (SHM, SHE) są anionitami typu polimeryzacyjnego o różnym stopniu usieciowania, otrzymanymi z kopolimeru styrenu z dwuwinylobenzenem [367]. Oprócz anionitów o szkielecie styrenowo-dwuwinylobenzenowym stosowano również anionit polikondensacyjny (FFD), syntezowany z formaldehydu i metafenylenodwuaminy w warunkach laboratoryjnych [368]. Stosowane w doświadczeniach anionity odznaczały się następującymi własnościami:

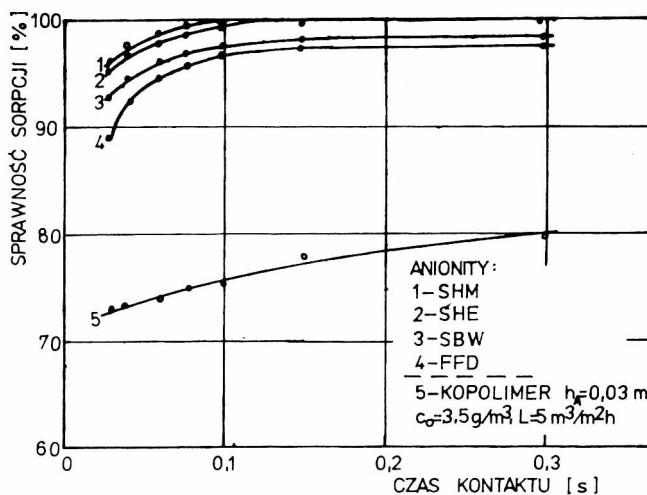
SHE - słabo zasadowy; makroporowaty, 80% por o średnicy około 0,01-0,09 μm , zdolność wymienna 1,8 val/kg, granulacja $(2-3) \cdot 10^{-3}$ m, perełkowy,

SHM - silnie zasadowy, makroporowaty, 80% por o średnicy około 0,01-0,09 μm , zdolność wymienna 1,7 val/kg, granulacja $(2-3) \cdot 10^{-3}$ m, perełkowy,

Wofatyt SBW - silnie zasadowy, mikroporowaty o zdolności wymiennej 3,5 val/kg i granulacji $(0,3-1,2) \cdot 10^{-3}$ m, kształt kulisty,

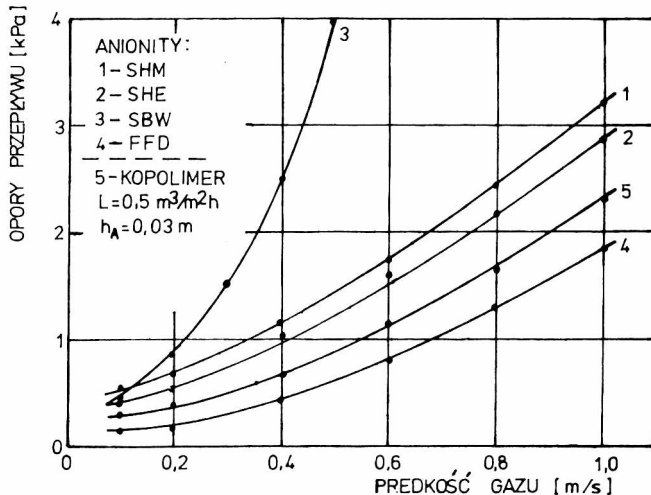
FFD - słabo zasadowy, mikroporowaty, 80% por o średnicy 0,001-0,003 μm , zdolność wymienna 4,2 val/kg, przełom muszlowy, kształt nie-regularny.

Prowadzone eksperymenty miały charakter porównawczy i umożliwiały wytypowanie anionitu (o najlepszych własnościach sorpcyjnych i chemisorpcyjnych w stosunku do tlenków azotu) do dalszych badań, których celem było określenie podstawowych parametrów procesu sorpcji tlenków azotu na anionicie. Uzyskanie tego typu danych wymagało utrzymania na stałym poziomie stężenia NO_2 w gazie oczyszczanym oraz zdolności wymiennej kolumny sorpcyjnej. Bezpośrednim odwzorowaniem graficznym uzyskanych z badań wyników są pokazane na rys. 64 wykresy zależności sprawności sorpcji od czasu kontaktu gazu z badanym anionitem, przy stałym stężeniu początkowym NO_2 w gazie $C_0 = 3,5 \text{ g/m}^3$ i stałej gęstości zraszania $L = 5 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$. Na rysunku 65 natomiast pokazano wykresy zależności oporów przepływu gazu od prędkości gazu, dla poszczególnych anionitów. Z zależności przedstawionej na rys. 64 wynika, że anionity makroporowate wykazują lepsze własności sorpcyjne w stosunku do tlenków azotu w porównaniu z anionitami mikroporowatymi. Wśród anionitów makroporowatych natomiast anionit o charakterze silnie zasadowym wykazuje najlepsze własności. Zaobserwowano także, że charakter krzywych dla przebadanych anionitów jest podobny i sprawność procesu sorpcji rośnie wraz ze wzrostem czasu kontaktu gazu z anionitem. Stwierdzono również dodatni wpływ polielektrolitycznego charakteru anionitów na proces alkalicznej sorpcji tlenków azotu, porównując rezultaty sorpcji z rezultatami uzyskanymi w identycznych warunkach ruchowych, z użyciem tego samego kopolimeru



Rys. 64. Zależność sprawności sorpcji od czasu kontaktu gazu z anionitem dla wybranych anionitów, przy stałym stężeniu początkowym NO_2 w gazie $c_0 = 3,5 \text{ g/m}^3$, gęstości zraszania $L = 5 \text{ m}^3/\text{m}^2 \text{ h}$ i wysokości warstwy anionitu $h_A = 0,03$

Fig. 64. Sorption efficiency versus gas/anion exchanger contact time for selected anion exchangers, at a constant initial NO_2 concentration in the gas stream (3.5 g/m^3), a constant spraying rate ($0.5 \text{ m}^3/\text{m}^2 \text{ h}$) and a constant anion-exchange bed depth ($h_A = 0.03 \text{ m}$)



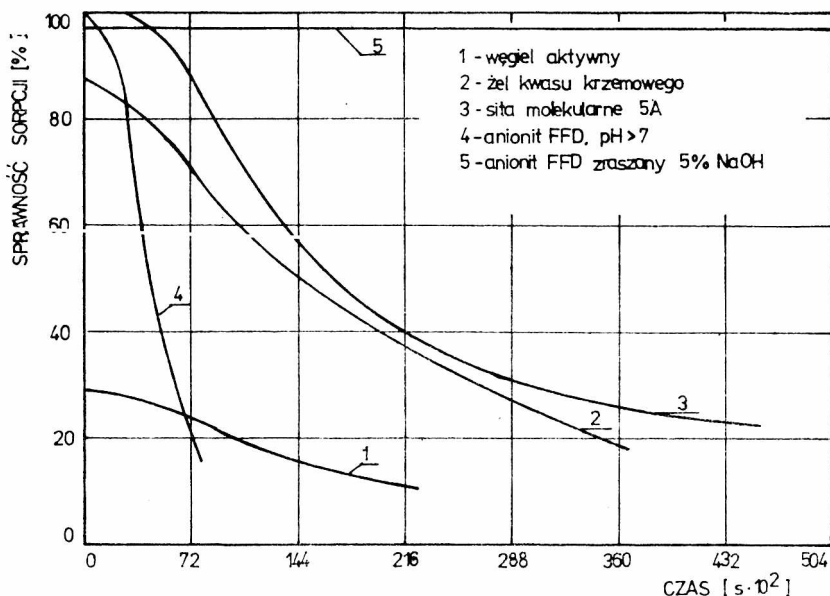
Rys. 65. Zależność oporów przepływu od prędkości gazu, dla wybranych anionitów, przy stałej gęstości zraszania $L = 0,5 \text{ m}^3/\text{m}^2 \text{ h}$ i wysokości warstwy anionitu $h_A = 0,03 \text{ m}$

Fig. 65. Gas flow resistance versus gas flow velocity for selected anion exchangers, at a constant spraying rate ($0.5 \text{ m}^3/\text{m}^2 \text{ h}$) and a constant anion-exchange bed depth (0.03 m)

o tej samej granulacji i porowatości co kopolimer stanowiący bazę stosowanych anionitów, lecz nie zawierających grup jonogennych.

Na podstawie analizy zależności oporów przepływu od prędkości gazu (rys. 65) stwierdzono, że anionit FFD, mimo mniejszych sprawności sorpcji, wykazuje lepsze parametry ruchowe, rzutuujące na ekonomiczność instalacji oczyszczającej gazy odlotowe. Małe opory przepływu gazu oraz łatwość syntezy w warunkach laboratoryjnych dowolnej ilości anionitu FFD o różnej granulacji zdecydowały o wyborze anionitu FFD do dalszych badań, których celem było określenie niektórych parametrów istotnych dla procesów technologicznych.

W celu wykazania w jakim stopniu - w stosunku do tlenków azotu - własności sorpcyjne anionitów są konkurencyjne z własnościami sorpcyjnymi sorbentów tradycyjnych wykonano badania sorpcji metodą wyznaczania krzywych wyjścia, tzn. narastania stężenia NO_2 za warstwą sorbentu. Doświadczenia wykonano w układzie dynamicznym w kolumnie o wysokości sorbentu 0,3 m, przy prędkości gazu 0,2 m/s i stałym stężeniu początkowym NO_2 w gazie $3,5 \text{ g/m}^3$. W eksperymentach zastosowano węgiel aktywny Carbo-



Rys. 66. Zależność sprawności sorpcji tlenków azotu od czasu trwania procesu dla różnych sorbentów

Fig. 66. Sorption efficiency versus duration of the process for various sorbents

sorbit T, żel kwasu krzemowego, sita molekularne typ 5A, anionit FFD wstępnie zregenerowany 5-proc. roztworem NaOH oraz anionit FFD zraszany 5-proc. roztworem NaOH w sposób ciągły podczas trwania procesu sorpcji.

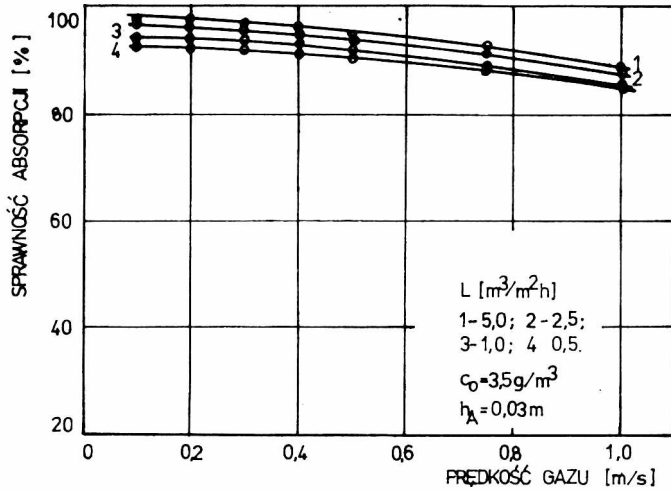
Wyniki badań przedstawiono graficznie na wykresie zależności sprawności sorpcji od czasu trwania procesu (rys. 66).

Z analizy przedstawionych zależności widać, że w tych samych warunkach prowadzenia sorpcji tlenków azotu anionit FFD (wstępnie zregenerowany) wykazuje krótszy czas ochronnego działania w porównaniu z sorbentami tradycyjnymi, ma natomiast w początkowym okresie lepsze własności sorpcyjne niż węgiel aktywny i żel kwasu krzemowego. Wyniki badań wykazały ponadto, że można osiągnąć dużą sprawność sorpcji tlenków azotu na sitach molekularnych 5A. Najlepszymi jednak własnościami sorpcyjnymi w stosunku do tlenków azotu odznacza się anionit FFD, zraszany roztworem wodorotlenku sodowego w sposób ciągły podczas trwania procesu sorpcji. Wówczas jego pojemność sorpcyjna praktycznie pozostaje niezmienna w czasie trwania procesu sorpcji. Proces sorpcji tlenków azotu na sorbentach tradycyjnych zachodzi natomiast do chwili wyczerpania pojemności sorpcyjnej złoża. Posługiwanie się więc sorbentami tradycyjnymi w procesie oczyszczania w przypadku zbyt dużych stężeń tlenków azotu w gazie powodowałoby bardzo szybką dezaktywację sorbentu. Ponowne użycie tego samego sorbentu wymagałoby - po krótkim czasie trwania procesu - jego przerwania oraz regenerowania złoża sorbentu. Szybkiej dezaktywacji można by zapobiec przez stosowanie dużych ilości sorbentu, co prowadziłoby do nadmiernego wzrostu oporów przepływu, a tym samym proces oczyszczania musiałby być prowadzony w nadmiernie rozbudowanych urządzeniach. Stosowanie więc anionitów w przemysłowej technice oczyszczania gazów odlotowych z tlenków azotu, w porównaniu z sorbentami tradycyjnymi, poprawia ekonomikę procesu.

5.5.2. Badania sorpcji tlenków azotu na anionicie FFD

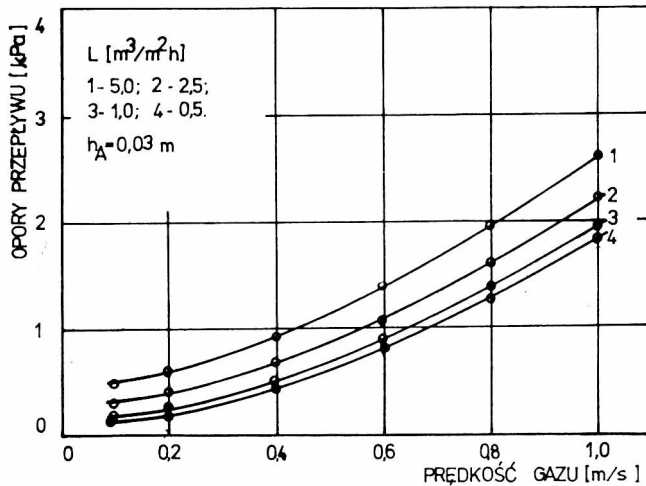
Założeniem tej serii badań było ustalenie wpływu podstawowych parametrów (stężenie NO_2 w gazie, prędkości gazu, oporów przepływu gazu i gęstości zraszania) na sorpcję tlenków azotu na słabo zasadowym anionicie mikroporowatym FFD o przełomie muszlowym, syntezowanym z metafenylenodwuaminy i formaldehydu.

Doświadczenia prowadzono na anionicie FFD o granulacji $(2-4) \cdot 10^{-3}$ m i wysokości warstwy 0,03 m, regenerowanej w sposób ciągły 5-proc. roztworem NaOH, dla gęstości zraszania w przedziale od 0,5 do 5,0 $\text{m}^3/\text{m}^2\text{h}$, stężenia początkowego NO_2 w gazie oczyszczanym w przedziale od 0,5 do 10 g/m^3 (tj. 0,025% obj. do 0,5% obj.) i prędkości gazu w przedziale od 0,1 do 1,0 m/s. Wyniki badań przedstawiono graficznie na rys. 67-70. Wpływ prędkości gazu na proces sorpcji tlenków azotu na anionicie FFD zilustrowano na rys. 67. Przedstawione na rysunku zależności sprawności sorpcji tlenków azotu od prędkości gazu dla różnych gęstości zraszania potwierdzają zaobserwowane w badaniach porównawczych zmniejszanie się



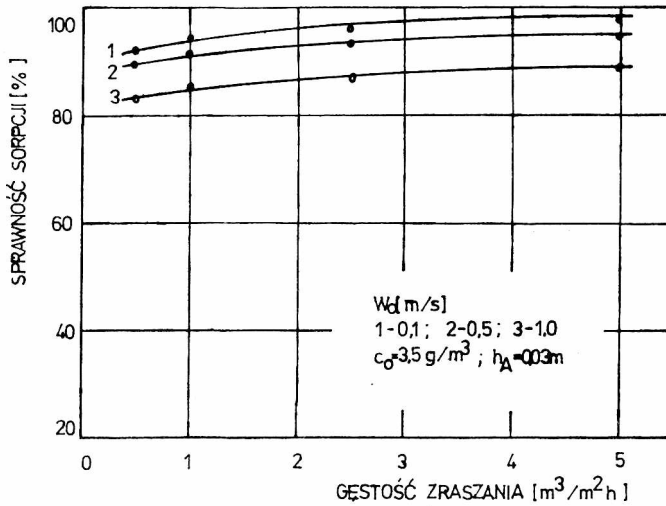
Rys. 67. Zależność sprawności sorpcji tlenków azotu na 0,03 m warstwie anionitu FFD od prędkości gazu dla różnych gęstości zraszania, przy stałym stężeniu początkowym NO_2 w gazie równym $3,5 \text{ g}/\text{m}^3$

Fig. 67. Sorption efficiency on 0.03 m anion exchanger of FFD type versus gas flow velocity for various spraying rates at a constant initial NO_2 concentration in the gas stream ($3.5 \text{ g}/\text{m}^3$)



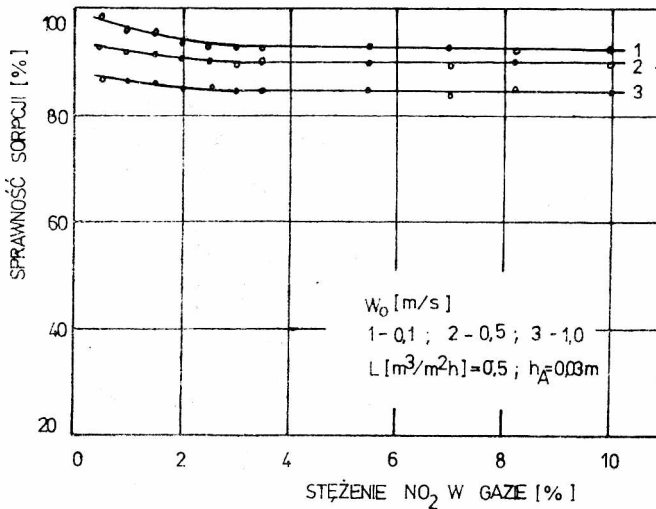
Rys. 68. Zależność oporów przepływu od prędkości gazu na 0,03 m warstwie anionitu FFD, dla różnych gęstości zraszania

Fig. 68. Flow resistance versus gas flow velocity on 0.03 m anion exchanger of FFD type for various spraying rates



Rys. 69. Zależność sprawności sorpcji tlenków azotu na 0,03 m warstwie anionitu FFD od gęstości zraszania, przy stałym stężeniu początkowym NO_2 w gazie równym $3,5 \text{ g/m}^3$.

Fig. 69. Sorption efficiency on 0,03 m anion exchanger of FFD type versus spraying rate at a constant initial NO_2 concentration in the gas stream (3.5 g/m^3)



Rys. 70. Zależność sprawności sorpcji od stężenia NO_2 w gazie dla różnych prędkości gazu, przy stałej gęstości zraszania 5% roztworem NaOH $L = 0,5 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$ i wysokości warstwy anionitu FFD $h_A = 0,03 \text{ m}$

Fig. 70. Sorption efficiency versus initial NO_2 concentration in the gas stream for various gas flow velocities, at a constant spraying rate ($0.5 \text{ m}^3/\text{m}^2 \text{ h}$) of 5% sodium hydroxide solution and a constant depth of the FFD anion exchanger (0.03 m)

sprawności sorpcji w miarę zwiększania prędkości gazu (zmniejszanie się czasu kontaktu gazu z anionitem), przy czym spadek ten jest widoczny powyżej prędkości gazu 0,4 m/s (czas kontaktu 0,075 s). W warunkach prowadzenia doświadczeń obserwowano wzrost oporów przepływu gazu przez złożę anionitu FFD wraz ze wzrostem prędkości gazu i gęstości zraszania (rys. 68). W przebadanym zakresie parametrów zmiennych wartość podstawowego parametru ruchowego nie przekraczała jednak 3 kPa. Założono bowiem, że ta wartość oporów przepływu gazu ze względów technologicznych nie może być przekroczona w instalacjach przemysłowych. Badania mierzące do określenia zależności sprawności sorpcji od gęstości zraszania prowadzono przy stałym stężeniu początkowym NO_2 w gazie $C_0 = 3,5 \text{ g/m}^3$ dla różnych prędkości gazu. Anionit zraszano 5-proc. roztworem NaOH o gęstości zraszania zmiennej w zakresie od 0,5 do $5 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$. Wpływ gęstości zraszania na proces sorpcji tlenków azotu na anionicie FFD pokazano na rys. 69. Z przedstawionych zależności widać, że wraz ze wzrostem gęstości zraszania do wartości $3 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$ sprawność procesu rośnie nieliniowo, powyżej tej wartości sprawność absorpcji utrzymywała się na stałym poziomie.

Wyniki badań określające wpływ stężenia NO_2 w gazie oczyszczanym na sprawność sorpcji tlenków azotu na anionicie FFD pokazano na rys.70. Doświadczenia prowadzono na 0,03-metrowej warstwie anionitu FFD dla różnych prędkości gazu, przy stałej gęstości zraszania 5-proc. roztworem NaOH. W przebadanym zakresie zmian stężenia NO_2 w gazie oczyszczanym od $0,5 \text{ g/m}^3$ do 10 g/m^3 jest widoczny wzrost sprawności sorpcji wraz ze zmniejszaniem się stężenia początkowego NO_2 w gazie. Z analizy przedstawionych zależności widać ponadto, że charakter przebiegu krzywych jest podobny dla wszystkich prędkości gazu, zaś wpływ stężenia NO_2 w gazie powyżej wartości $3,5 \text{ g/m}^3$ jest niezauważalny, co pozwala na usuwanie tlenków azotu z gazów odlotowych o bardzo zmiennej ich zawartości.

5.5.3. Omówienie wyników badań

Zaprezentowane w p. 5.5 badania możliwości wykorzystania anionitów do usuwania tlenków azotu z gazów odlotowych wykazały:

- a) bardzo dobre własności sorpcyjne anionitów, konkurencyjne w porównaniu z takimi tradycyjnymi sorbentami, jak węgiel aktywny, żel kwasu krzemowego, sita molekularne.
- b) możliwość zmniejszenia gabarytów instalacji,
- c) dużą skuteczność oczyszczania,
- d) bardzo dużą tolerancję na stężenia tlenków azotu w oczyszczanym gazie.

Na podstawie uzyskanych wyników badań można stwierdzić, że sorpcja tlenków azotu na anionitach powinna być stosowana do oczyszczania gazów

odlotowych z małych emitatorów o bardzo zmiennej skokowej emisji tlenków azotu.

5.6. Korelacje uogólniające wyniki eksperymentów

Spośród ogólnie przyjętych sposobów ujęcia procesu wymiany masy [353]-[361] zdecydowano się na ilościowy opis procesu wymiany masy z użyciem tzw. sprawności absorpcji, zdefiniowanej zależnością (5.2). Wielkość ta bowiem w bardzo prosty i przejrzysty sposób pozwala ocenić wpływ podstawowych parametrów procesu na skuteczność oczyszczenia gazów odlotowych z zanieczyszczeń gazowych. Przyjęto, że sprawność absorpcji jest funkcją następujących zmiennych:

$$\eta = f(w_{og}, L, C_{og}, C_r), \quad (5.6)$$

gdzie

- η - sprawność absorpcji, %,
- w_{og} - prędkość gazu liczona na pusty przekrój kolumny, m/s,
- L - gęstość zraszania roztworem absorpcyjnym, m^3/m^2h ,
- C_{og} - stężenie początkowe NO_x w gazie, g/m^3 lub % obj.,
- C_r - stężenie roztworu absorpcyjnego, kg/m^3 lub % mas.

Dla badanego zakresu parametrów zmiennych uzyskane wyniki opracowano w formie wykresów jako funkcje:

$$\eta = f(w_{og}), \quad \eta = f(L), \quad \eta = f(C_{og}), \quad \eta = f(C_r). \quad (5.7)$$

Analizując wyniki badań przedstawione w formie wykresów zdecydowano się na ujęcie efektywności wymiany masy w postaci funkcji:

$$\eta = 1 - \exp[-f(\text{zmienna procesu})]. \quad (5.7a)$$

W rozpatrywanym przypadku, po przekształceniu, uzyskuje się zależność:

$$\ln \frac{1}{1-\eta} = f(w_{og}, L, C_{og}, C_r). \quad (5.8)$$

Dla równania (5.8) zaproponowano, jako najodpowiedniejszą, następującą postać funkcyjną:

$$\ln \frac{1}{1-\eta} = B_0(w_{og})^{B_1} (L)^{B_2} (C_{og})^{B_3} (C_r)^{B_4} \quad (5.9)$$

Współczynniki B_1 wyznaczono metodą liniowej regresji wielokrotnej według programu opracowanego na mikrokomputer. Korelacje uogólniające wyniki eksperymentów obliczono dla tych roztworów absorpcyjnych, które mogą być zastosowane w technice oczyszczania gazów odlotowych z tlenków azotu.

5.6.1. Absorpcja kwaśna tlenków azotu

W badanym zakresie parametrów zmiennych dla absorpcji tlenków azotu w rozcieńczonych roztworach kwasu azotowego uzyskano następującą

zależność:

$$\ln \frac{1}{1-\eta} = 0,296 (w_{og})^{-0,375} (L)^{0,195} \times (C_{og})^{0,173} (C_r)^{-0,159} , \quad (5.10)$$

dla której współczynnik korelacji wielokrotnej $R = 0,892$, a błąd średni $\bar{x} = 4,66\%$.

Na podstawie uzyskanego równania można stwierdzić, że w badanym zakresie parametrów zmiennych dodatni wpływ na sprawność absorpcji tlenków azotu w kwasie azotowym mają wielkości L i C_{og} , natomiast w_{og} i C_r w miarę zwiększania powodują spadek sprawności procesu.

5.6.2. Absorpcja alkaliczna tlenków azotu

W przebadanym zakresie parametrów zmiennych dla absorpcji tlenków azotu w roztworach wodorotlenku sodowego uzyskano zależność

$$\ln \frac{1}{1-\eta} = 0,164 (w_{og})^{-0,220} (L)^{0,260} \times (C_{og})^{0,350} (C_r)^{0,145} , \quad (5.11)$$

dla której współczynnik korelacji wielokrotnej $R = 0,95$, a błąd średni $\bar{x} = 5,97\%$, natomiast dla absorpcji tlenków azotu w roztworach węglanu sodowego zależność ta ma postać:

$$\ln \frac{1}{1-\eta} = 0,141 (w_{og})^{-0,218} (L)^{0,222} \times (C_{og})^{0,352} (C_r)^{0,232} , \quad (5.12)$$

dla której współczynnik korelacji wielokrotnej $R = 0,96$, a błąd średni $\bar{x} = 1,97\%$.

Z przedstawionych korelacji widać, że stężenie tlenków azotu w oczyszczanym gazie, stężenie roztworu absorpcyjnego i gęstość zraszania poprawiają istotnie sprawność absorpcji, wzrost prędkości gazu natomiast ogranicza skuteczność oczyszczenia gazu z tlenków azotu. Absorpcję tlenków azotu w alkalicznych roztworach podchlorynu sodowego określa zależność:

$$\ln \frac{1}{1-\eta} = 0,682 (w_{og})^{-0,152} (L)^{0,229} \times (C_{og})^{0,068} (C_r)^{0,033} , \quad (5.13)$$

dla której współczynnik korelacji wielokrotnej $R = 0,88$, a błąd średni $\bar{x} = 4,91\%$.

Wpływ dodatku substancji redukującej w roztworze zraszającym na

sprawność oczyszczania gazu przedstawiono na przykładzie absorpcji tlenków azotu w alkalicznym roztworze siarczynu sodowego, uzyskując w przebadanym zakresie parametrów zmiennych następującą zależność:

$$\ln \frac{1}{1-\eta} = 0,229 (w_{og})^{-0,054} (L)^{0,484} (c_{og})^{0,039} (c_r)^{0,044}, \quad (5.14)$$

dla której współczynnik korelacji wielokrotnej $R = 0,88$, a błąd średni $\bar{x} = 4,91\%$.

Na podstawie uzyskanych równań (5.13) i (5.14) można stwierdzić, że wpływ gęstości zraszania na sprawność procesu jest istotny w obu przypadkach, przy czym większy dla oczyszczania gazu z zastosowaniem substancji redukujących. Oddziaływanie zaś stężenia tlenków azotu i dodatku substancji utleniającej lub redukującej jest podobne. Wpływ prędkości gazu na sprawność procesu jest bardziej widoczny dla absorpcji z substancjami utleniającymi.

5.6.3. Sorpcja tlenków azotu na anionitach

Wyniki badań sorpcji tlenków azotu na anionicie FFD określa następująca zależność:

$$\ln \frac{1}{1-\eta} = 0,073 (w_{og})^{-0,189} (L)^{0,121} (c_{og})^{1,314} (c_r)^{0,434}, \quad (5.15)$$

dla której współczynnik korelacji wielokrotnej $R = 0,935$, a błąd średni $\bar{x} = 1,85\%$.

Na podstawie otrzymanego równania (5.15) można stwierdzić, że anionity wykazują bardzo dużą tolerancję na stężenia tlenków azotu w oczyszczanym gazie. Widoczne jest zmniejszanie się skuteczności oczyszczania gazu ze wzrostem prędkości gazu oraz pozytywny wpływ na sprawność procesu sorpcji ciągłej regeneracji anionitu roztworem wodorotlenku sodowego.

5.7. Koncepcja intensyfikacji procesu oczyszczania gazów odlotowych z tlenków azotu po produkcji kwasu siarkowego metodą nitrozową

Intensyfikacja procesu oczyszczania gazów odlotowych z tlenków azotu po produkcji kwasu siarkowego metodą nitrozową jest możliwa przez:

- a) zmiany technologiczne (w samym procesie wytwarzania kwasu siarkowego metodą nitrozową),
- b) zastosowanie odpowiedniego urządzenia i roztworu sorpcyjnego do oczyszczania gazów odlotowych po produkcji kwasu siarkowego metodą nitrozową.

5.7.1. Zmiany technologiczne w procesie wytwarzania kwasu siarkowego metodą nitrozową

Metoda nitrozowa otrzymywania kwasu siarkowego polega na utlenia-

niu dwutlenku siarki wobec wody na kwas siarkowy za pośrednictwem tlenków azotu [369], [370].

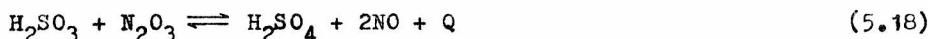
Cechą charakterystyczną tej metody jest to, że gazy zawierające ok. 9% SO_2 i 9-10% O_2 przepuszcza się przez ciąg kilku wież z wypełnieniem. Temperatura gazu przy wejściu do pierwszej wieży (tzn. wieży Glowera) wynosi 623 K. W wieżach przebiegają skomplikowane procesy absorpcyjno-desorpcyjne oraz przemiany chemiczne. Wypełnienie pierwszych wież zrasza się nitrozą, w której rozpuszczone tlenki azotu są chemicznie związane w postaci kwasu nitrozylosiarkowego, (ściślej wodorosiarczamu nitrozyłu) NOHSO_4 . W wysokiej temperaturze kwas nitrozylosiarkowy hydrolizuje:



Woda absorbuje dwutlenek siarki i powstaje kwas siarkawy:



który reaguje w fazie ciekłej z tlenkami azotu:



Dwutlenek siarki może częściowo utlenić się w fazie gazowej:



Woda absorbuje trójtlenek siarki dając również kwas siarkowy:



Tlenek azotu w fazie gazowej utlenia się tlenem powietrza do dwutlenku azotu:



Tlenki azotu $\text{NO} + \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_3$ są absorbowane przez kwas siarkowy w następnych wieżach (tzw. wieżach Gay-Lussaca) według reakcji zachodzącej w przeciwnym kierunku niż reakcja (5.16). W tym celu do wież tych doprowadza się ochłodzony kwas siarkowy z małą zawartością nitrozy odprowadzanej z pierwszych wież. Absorpcja tlenków azotu przez kwas siarkowy prowadzi do powstawania kwasu nitrozylosiarkowego, który bierze udział w procesie. W ten sposób obieg tlenków azotu w procesie produkcji kwasu siarkowego tworzy cykl zamknięty i powinien odbywać się teoretycznie bez strat. Praktycznie jednak skuteczność absorpcji tlenków azotu w wieżach Gay-Lussaca nie jest zadowalająca i powstają straty tlenków azotu. Uzupełnia się je wprowadzając HNO_3 do wieży Glowera. Straty te w przeliczeniu na HNO_3 wynoszą 21 kg na 1 Mg wyprodukowanego kwasu siarkowego.

Ograniczenie strat tlenków azotu w procesie technologicznym, a co za tym idzie, zmniejszenie emisji tlenków azotu do atmosfery, możliwe jest m. in. przez:

1. Dotlenienie gazów produkcyjnych przed wieżami absorpcyjnymi, tzn. prowadzenie procesu absorpcji tlenków azotu w strefie absorpcyjnej w najkorzystniejszych warunkach, gdy stosunek stężeń NO do NO₂ w gazach wchodzących do wież Gay-Lussaca wynosi 1. Niedopuszczalny jest natomiast nadmiar NO₂ w odniesieniu do NO. Nadmiar NO₂ jest niepożądany, ponieważ zwiększa się wówczas prężność par nitrozy wobec obecności w niej kwasu azotowego, a tym samym zmniejsza się szybkość absorpcji tlenków azotu w kwasie siarkowym. W przypadku zaś niedostatecznego utlenienia występuje nadmiar tlenku azotu, praktycznie nierozpuszczalnego w kwasie, który przechodzi z gazami odlotowymi, zwiększając emisję tlenków azotu do atmosfery.

2. Zwiększenie warstwy wypełnienia i natężenia zraszania w takim zakresie, aby nie pogorszyć warunków eksploatacyjnych instalacji. Prawidłowe zraszanie jest możliwe jedynie z zachowaniem odpowiedniego stosunku wysokości kolumny do średnicy wypełnienia i dostatecznej ilości cieczy zraszającej. Zwiększając cyrkulację cieczy można zwiększyć w pewnych granicach ilość zaabsorbowanego składnika przy nie zmienionych wymiarach kolumny. Powoduje to jednak zwiększone zużycie energii.

3. Wykorzystanie w procesie absorpcji tlenków azotu w wieżach absorpcyjnych stężonego kwasu siarkowego, sprowadzanego do fabryki nawozów fosforowych [343] z zastosowaniem następującego cyklu produkcyjnego:

- absorpcja tlenków azotu w stężonym kwasie siarkowym do osiągnięcia stężenia nitrozy ok. 5%
- usunięcie nitrozy z kwasu siarkowego posorpcyjnego i rozcieńczenie go do stężenia ok. 75% w wieżach Glowera
- przetłoczenie zdenitrozowanego kwasu do produkcji superfosfatu.

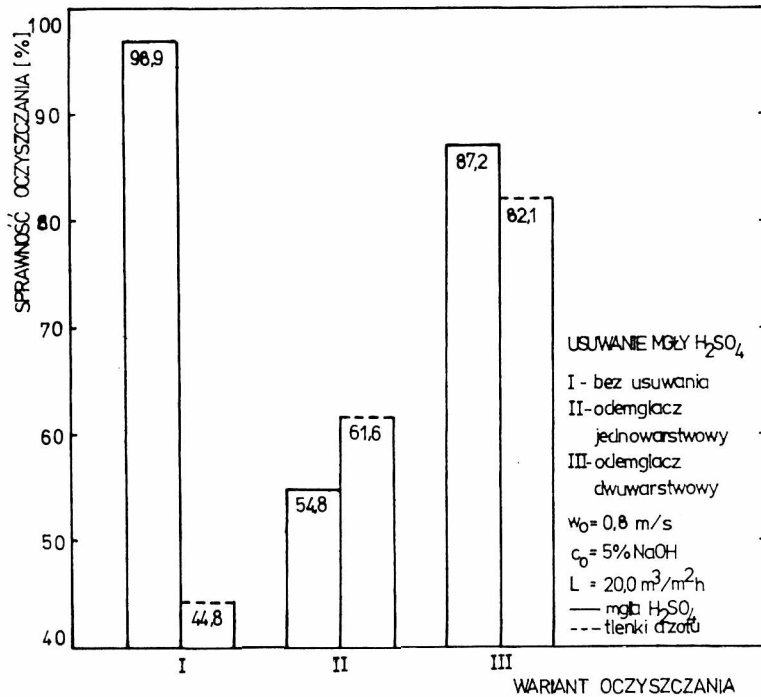
5.7.2. Usuwanie tlenków azotu z gazów poprodukcyjnych

Usuwanie tlenków azotu z gazów po produkcji kwasu siarkowego metodą nitrozową prowadzono na instalacji pilotowej, zainstalowanej na oddziale produkcyjnym superfosfatu w fabryce nawozów fosforowych. Do oczyszczania gazów zastosowano kolumnę z wypełnieniem, która miała prostą konstrukcję oraz pracowała w szerokim zakresie obciążeń fazą ciekłą i gazową. Jako ciecz absorpcyjną zastosowano roztwory alkaliczne, które umożliwiają utylizację produktów absorpcji na terenie zakładu i nie wymagają specjalnych zabezpieczeń antykorozyjnych. Realizacja procesu oczyszczania gazów poprodukcyjnych nie powodowała więc większych trudności.

Gazy poprodukcyjne emitowane do atmosfery zawierały: 1-3 g NO₂/m³, 1-4 g NO/m³, 0,15-0,25 g H₂SO₄/m³, 4-8% O₂. W związku z występowaniem w gazach poprodukcyjnych mgły kwasu siarkowego celem tej serii badań było określenie wpływu obecności mgły kwasu siarkowego w gazie na spraw-

ność absorpcji tlenków azotu w roztworze alkalicznym. W warunkach pracy ciągłej instalacji pilotowej przy natężeniu przepływu gazu $25\ 000\ \text{m}^3/\text{h}$ i gęstości zraszania 5-proc. roztworem wodorotlenku sodowego $20\ \text{m}^3/\text{m}^2\text{h}$, wykonano badania w trzech seriach pomiarowych [348], czyli:

- absorpcję mgły kwasu siarkowego i tlenków azotu w kolumnie z wypełnieniem o wysokości 2 m,
- wstępne usuwanie mgły kwasu siarkowego na odemglaczu z waty szklanej i absorpcję tlenków azotu w kolumnie absorpcyjnej,
- wstępne usuwanie mgły kwasu siarkowego na odemglaczu dwuwarstwowym, w którym pierwszą warstwę wypełniono pierścieniami polietylenowymi, drugą natomiast - watą szklaną, a następnie absorpcję tlenków azotu w kolumnie absorpcyjnej.



Rys. 71. Zależność sprawności usuwania mgły kwasu siarkowego i absorpcji tlenków azotu od wariantu oczyszczania gazów poprodukcyjnych

Fig. 71. Efficiency of sulphuric acid mist removal and absorption efficiency as a function of the process gas treatment variant

Wyniki badań przedstawiono graficznie na rys. 71. Z przedstawionej zależności sprawności usuwania mgły kwasu siarkowego i absorpcji tlenków azotu od zastosowanego wariantu oczyszczania gazów poprodukcyjnych

widać wyraźnie, że zastosowanie wstępnego usuwania mgły kwasu siarkowego poprawia sprawność absorpcji tlenków azotu o ponad 35%, a tym samym pozwala ograniczyć do minimum emisję tlenków azotu z zakładu. Zastosowanie zaś dwuwarstwowego odemglacza pozwoliło dodatkowo odzyskać z gazu poprodukcyjnego ok. 25 m³/h kwasu siarkowego, tj. ok. 1 Mg na dobę 74% kwasu siarkowego o gęstości 1,657 kg/dm³.

5.8. Podsumowanie wyników badań własnych

Rozwiązanie problemu ograniczenia emisji tlenków azotu z technologii przemysłowych jest niezbędne w aspekcie ochrony środowiska naturalnego i nabiera coraz większego znaczenia. Powinno się zatem dążyć do szybkiego rozwiązywania problemów badawczych i wdrażania tych prac w skali technicznej. Naprzeciw tym zadaniom wychodzi prezentowana praca, w której ukazano obecny stan techniki oczyszczania gazów odlotowych z tlenków azotu oraz przedstawiono wyniki badań własnych dotyczących nieszkodliwiania tlenków azotu z gazów emitowanych do atmosfery, zarówno przez duże, jak i małe zakłady przemysłowe.

Z analizy materiału zawartego w literaturze, opisanego w rozdz. 3 wiadomo, że nie ma uniwersalnej metody oczyszczania gazów z tlenków azotu. Dobór zaś najbardziej ekonomicznej metody jest uzależniony od parametrów oczyszczanego gazu, możliwości utylizacji produktów oczyszczania w macierzystym zakładzie oraz możliwości technicznych i ekonomicznych inwestora. Brak jest jednak niezbędnych informacji do projektowania instalacji do oczyszczania gazów z tlenków azotu.

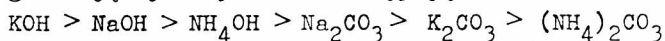
Z tych względów w badaniach własnych przedstawionych i przedyskutowanych w p. 5.2-5.7 skoncentrowano uwagę na określeniu wpływu podstawowych parametrów, takich jak: stężenie tlenków azotu w gazie, prędkość gazu, stężenie i rodzaj roztworu absorpcyjnego, natężenie zraszania, rodzaj i wysokość wypełnienia oraz opory przepływu gazu, na proces absorpcji tlenków azotu.

Badania te prowadzono w szerokim zakresie parametrów zmiennych na gazach sztucznie preparowanych w roztworach kwaśnych (bez dodatku i z dodatkiem substancji utleniających), w roztworach alkalicznych (czystych, z substancjami utleniającymi i redukującymi) oraz w roztworach soli nieorganicznych. Badano również sorpcję tlenków azotu na anionitach oraz na sorbentach tradycyjnych. Zebrany materiał doświadczalny pozwala na dokonanie uogólnień dotyczących kinetyki absorpcji tlenków azotu w roztworach, sprecyzowanie zależności między niektórymi wielkościami występującymi w układzie oraz weryfikację niektórych danych zawartych w literaturze, dotyczących oczyszczania gazów odlotowych z tlenków azotu.

W przebadanym zakresie parametrów zmiennych dla wybranych roztworów kwaśnych stwierdzono nieliniowe zmniejszanie się sprawności absorpcji tlenków azotu ze wzrostem prędkości gazu, przy stałym stężeniu początkowym NO_2 w gazie i przy stałej gęstości zraszania. Wyraźny wpływ stężenia NO_2 w gazie oczyszczanym na sprawność procesu obserwowano do wartości $6,5 \text{ g/m}^3$ (0,31% obj.). Powyżej tej wartości sprawność procesu rośnie nieznacznie liniowo w miarę zwiększania zawartości NO_2 w oczyszczanym gazie. Wzrost sprawności procesu obserwowano również wraz ze wzrostem gęstości zraszania, przy czym gęstość zraszania na poziomie $20 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$ zapewniała całkowite pokrycie powierzchni wypełnienia. Wpływ zaś stężenia roztworu zraszającego na sprawność absorpcji był istotnie dostrzegalny podczas absorpcji tlenków azotu w roztworze kwasu azotowego i w roztworze kwasu siarkowego. Największą sprawność absorpcji tlenków azotu w roztworze kwasu azotowego uzyskano w przedziale od 5 do 20% mas., powyżej tej wartości następował gwałtowny spadek sprawności procesu. Podobny wpływ stężenia kwasu azotowego na absorpcję tlenków azotu zaobserwował Krystev [89]. Wpływ natomiast roztworu kwasu siarkowego na absorpcję tlenków azotu jest widoczny najbardziej w roztworze o stężeniu 95% mas., maleje zaś w miarę zmniejszania się stężenia.

Wśród atestowanych substancji utleniających w wodzie i w 5-proc. roztworze kwasu azotowego najlepsze wyniki oczyszczenia gazu z tlenków azotu uzyskano z dodatkiem azotanu kobaltowego, natomiast w 60-proc. roztworze kwasu siarkowego - z dodatkiem dwuchromianu potasowego.

Uzyskane w warunkach doświadczeń wyniki absorpcji tlenków azotu w roztworach wodorotlenków i węglanów pozwalają uszeregować te roztwory według malejącej aktywności następująco:



Wpływ stężenia roztworu absorpcyjnego na kinetykę procesu absorpcji tlenków azotu jest różny dla zbadanych roztworów alkalicznych. I tak, dla roztworu wodorotlenku sodowego obserwowano gwałtowne oddziaływanie stężenia roztworu na sprawność absorpcji do wartości 2% mas., dla roztworu węglanu sodowego do wartości 10% mas. Podobny wpływ stężenia roztworu na proces absorpcji obserwowali Ozasa [150] - dla roztworów wodorotlenków i Ganz [165] - dla roztworów węglanów. Zastosowanie większych stężeń roztworów absorpcyjnych w procesie oczyszczania gazów może być podyktowane jedynie względami właściwej utylizacji roztworów poabsorpcyjnych. Na podstawie analizy zależności sprawności absorpcji od prędkości gazu, gęstości zraszania, rodzaju i wysokości wypełnienia można stwierdzić, że charakter krzywych jest podobny dla zastosowanych roztworów alkalicznych. Wpływ stężenia początkowego NO_2 w gazie jest widoczny do wartości $5,5 \text{ g/m}^3$ (0,27% obj.), powyżej tej wartości zależność sprawności absorpcji od stężenia NO_2 w gazie oczyszczanym jest liniowa.

Wzrost prędkości gazu, z zachowaniem pozostałych parametrów na stałym poziomie, powoduje zmniejszenie sprawności procesu. Wzrost sprawności oczyszczenia gazu z tlenków azotu obserwowano natomiast wraz ze wzrostem gęstości zraszania, przy czym gęstość zraszania $20 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$ zapewniała optymalne warunki zraszania. Zastosowanie w kolumnie różnych wysokości i rodzajów wypełnień potwierdziło wcześniej obserwowaną zależność, że sprawność procesu absorpcji wzrasta ze wzrostem czasu kontaktu gazu z roztworem absorpcyjnym. Wprowadzenie zaś zraszania między warstwami wypełnienia oraz wypełnienia o zwiększonej powierzchni właściwej poprawia o kilka procent sprawność procesu. Ograniczeniem w stosowaniu wypełnień o zwiększonej powierzchni właściwej są jedynie opory przepływu gazu, rzutujące na ekonomiczność instalacji oczyszczającej gazy odlotowe [353], [354].

Wpływ obecności substancji utleniającej w roztworze alkalicznym na poprawę sprawności procesu absorpcji tlenków azotu jest zauważalny dla podchlorynu sodowego do wartości stężenia 2% mas., dla nadtlenu wodoru do wartości stężenia 5% mas., a dla nadmanganianu potasowego wzrasta nieliniowo ze wzrostem jego stężenia w roztworze wodorotlenków. Uzyskane sprawności procesu absorpcji potwierdziły wyniki Gavorova [190], Bowmana [217], Nakaï [218] i Dimova [127], [239]. W przebadanym zakresie parametrów zmiennych obserwowano również istotny udział dodatku substancji redukujących na poprawę sprawności oczyszczania gazu z tlenków azotu. Wzrost stężenia siarczku sodowego, siarczku amonowego i siarczynu amonowego do wartości 2% mas. powodował gwałtowny wzrost sprawności procesu oczyszczania gazu, powyżej zaś tej wartości zależność ta była liniowa z tendencją do nieznacznego wzrostu.

Dla siarczynu sodowego podobną zależność obserwowano do wartości 4% mas. Otrzymane wyniki badań weryfikują dane zawarte w literaturze, podane przez Dietza [260], [261] i Horiego [288]. Zastosowanie związków kompleksowych żelaza w roztworach alkalicznych do absorpcji tlenków azotu nie potwierdziło oczekiwanych sprawności procesu, jakie prezentowano w patentach niemieckich i japońskich [226]–[231]. Zastosowanie natomiast w badaniach absorpcji tlenków azotu roztworów ortofosforanu dwuamonowego, ze względu na duże sprawności procesu i możliwości utylizacji roztworów poabsorpcyjnych, pozwala na intensyfikację procesu oczyszczania gazów po produkcji kwasu siarkowego metodą nitrozową w fabryce nawozów fosforowych. W tabeli 6 zebrano dane porównawcze skuteczności oczyszczania gazów odlotowych z tlenków azotu w wybranych roztworach.

Zaprezentowane w pracy wyniki badań sorpcji tlenków azotu na sorbentach tradycyjnych i na anionitach wykazały wyższość tych ostatnich m. in. z powodu dużej skuteczności oczyszczania, bardzo dużej tolerancji na stężenia tlenków azotu w gazie oczyszczanym oraz możliwości

Tabela 6

Porównanie parametrów oczyszczania gazów z tlenków azotu w wybranych roztworach
($L = 20 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$)

Roztwór absorpcyjny	Stężenie roztworu % mas.	Dodatkowe substancje w roztworze g/dm^3	Stężenie NO_2 w gazie g/m^3	Czas kontaktu s	Prędkość gazu m/s	Skuteczność oczyszczania %
HNO_3	5,0		3,5	10	0,1	66,7
	5,0		5,5	10	0,1	68,8
	5,0		9,5	10	0,1	73,4
	5,0		5,5	2	0,5	59,1
	20,0		5,5	2	0,5	52,8
	30,0		5,5	2	0,5	30,0
$\text{HNO}_3 + \text{Co}(\text{NO}_3)_2$	5,0	5,0	3,5	10	0,1	70,4
	5,0	5,0	3,5	2	0,5	60,9
H_2SO_4	95,0		3,5	10	0,1	88,7
	75,0		3,5	10	0,1	62,3
	75,0		5,5	10	0,1	67,2
	75,0		3,5	2	0,5	44,9
	75,0		5,5	2	0,5	49,2
	60,0		3,5	10	0,1	36,1
$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	60,0	29,4	3,5	10	0,1	62,9
	60,0	29,4	3,5	2	0,5	47,0
KOH	5,0		3,5	10	0,1	67,5

KOH + KMnO_4	5,0	10,0	3,5	10	0,1	77,9
NaOH	5,0		3,5	10	0,1	71,0
	5,0		3,5	10	0,1	73,8
	5,0		9,5	10	0,1	82,1
	5,0		3,5	2	0,5	63,9
NaOH + KMnO_4	5,0	10,0	3,5	10	0,1	74,8
	5,0	10,0	3,5	2	0,5	69,0
NaOH + H_2O_2	5,0	10,0	3,5	10	0,1	93,1
	5,0	10,0	3,5	2	0,5	87,1
NaOH + NaOCl	5,0	10,0	3,5	10	0,1	88,2
	5,0	10,0	3,5	2	0,5	84,6
NaOH + Na_2S	5,0	20,0	3,5	2	0,5	78,1
	5,0	20,0	3,5	1,25	0,8	75,9
NaOH + Na_2SO_3	5,0	40,0	3,5	2	0,5	72,0
	5,0	40,0	3,5	1,25	0,8	69,9
Na_2CO_3	5,0		3,5	10	0,1	63,3
	5,0		5,5	10	0,1	70,3
	5,0		9,5	10	0,1	78,8
	5,0		3,5	2	0,5	58,4
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	10,0		3,5	10	0,1	95,1
	10,0		3,5	2	0,5	86,0
	10,0		5,5	2	0,5	88,3
	10,0		9,5	2	0,5	93,6

zmniejszenia gabarytów instalacji. Warunkiem powszechnego zastosowania anionitów w technice oczyszczania gazów odlotowych jest produkcja w skali przemysłowej anionitów o granulacji 0,004-0,006 m i odpowiednich własnościach mechanicznych.

Reasumując należy stwierdzić, że przeprowadzone wielowariantowe badania własne dały podstawę do opracowania technologii oczyszczania gazów odlotowych z tlenków azotu, zarówno z dużych, jak i z małych zakładów przemysłowych.

6. OPRACOWANE TECHNOLOGIE OCZYSZCZANIA GAZÓW ODLOTOWYCH Z TLENKÓW AZOTU

W czasie realizacji programu ochrony środowiska w naszym kraju zwraca się przeważnie uwagę na duże zakłady przemysłowe, których działalność gospodarcza powoduje widoczną degradację środowiska naturalnego człowieka. Pomija się niejednokrotnie małe zakłady, które choć w sumarycznym bilansie emitowanych zanieczyszczeń stanowią niewielki procent, to jednak w skali osiedla czy miasta stanowią trudny do rozwiązania problem.

W związku z tym, że w naszym kraju znaczna ilość emisji tlenków azotu pochodzi z emitorów małych (niejednokrotnie o bardzo zmiennej emisji skokowej), problem oczyszczania gazów z tych małych zakładów powinien być w najbliższym okresie rozwiązany najpierw. Między innymi dlatego, że zanieczyszczenia te są wielce szkodliwe dla bezpośredniego otoczenia zakładów, jak również po to, aby uzyskać doświadczenia technologiczne i aparaturowe, z zaangażowaniem niewielkich środków finansowych. Aktualna bowiem sytuacja ekonomiczna kraju determinuje poszukiwanie takich technologii oczyszczania gazów, które umożliwiają ograniczenie emisji tlenków azotu do powietrza atmosferycznego przy minimalnych nakładach.

6.1. Technologia usuwania i utylizacji tlenków azotu z gazów odlotowych po produkcji kwasu siarkowego metodą nitrozową

Technologia ta, opracowana w odniesieniu do oddziały produkcyjnego w fabryce nawozów fosforowych [348]-[351], jest przykładem rozwiązania problemu ograniczenia emisji tlenków azotu do powietrza atmosferycznego przy minimalnych nakładach i wykorzystaniu możliwości technicznych zakładu. Charakteryzuje ją prostota konstrukcji urządzeń i łatwość ich eksploatacji oraz wykorzystanie produktów oczyszczania gazów w podsta-wowym procesie technologicznym zakładu.

Technologia usuwania i utylizacji tlenków azotu z gazów po produk-

cji kwasu siarkowego metodą nitrozową opiera się na następujących procesach, które przebiegają:

a) w preskruberze

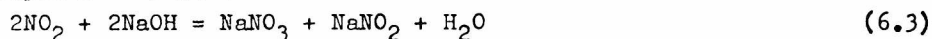
- absorpcja resztkowej zawartości mgły kwasu siarkowego



- utlenianie tlenku azotu

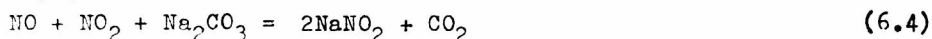


- wstępna absorpcja dwutlenku azotu



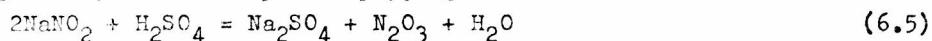
b) w absorberze

- absorpcja tlenków azotu



c) w reaktorze

- regeneracja roztworu poabsorpcyjnego

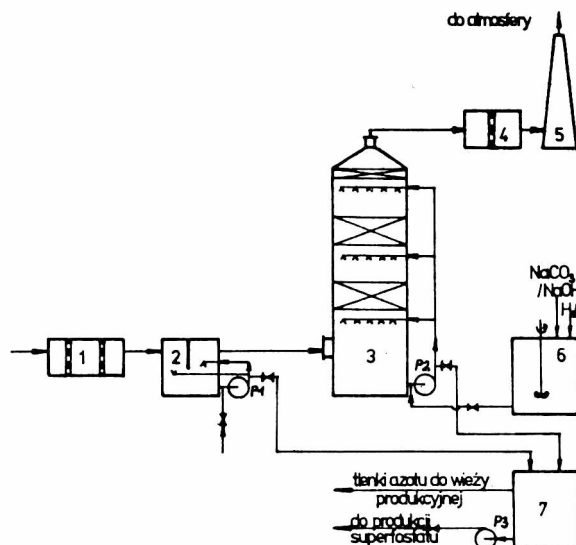


Wydzielające się tlenki azotu przepływają do wieży produkcyjnej, a roztwór z reaktora przetłacza się na oddział superfosfatu, gdzie wykorzystuje się go do rozkładu fosforytów.

Technologia usuwania i utylizacji tlenków azotu z gazów po produkcji kwasu siarkowego metodą nitrozową [349] została opracowana dla następujących danych:

natężenia przepływu gazów	- 25000 m ³ /h
temperatura gazów	- 310 K
stężenie zanieczyszczeń	- $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,2 \text{ g/m}^3$
	- $C_{\text{N}_2\text{O}_3} = 5,55 \text{ g/m}^3$
stężenie roztworu absorpcyjnego w preskruberze	- 1-2% mas. NaOH
stężenie roztworu absorpcyjnego w absorberze	- 10% mas. Na ₂ CO ₃
natężenie zraszania	- 20 m ³ /m ² h
sprawność oczyszczania	- $\eta_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 100\%$
	- $\eta_{\text{N}_2\text{O}_3} = 90\%$

Schemat technologiczny procesu oczyszczania gazów odlotowych z tlenków azotu przedstawiono na rys. 72. Gazy odlotowe z demistera dwuwarstwowego 1 podawane są do preskrubera 2, w którym zachodzi nawilżanie gazu, całkowite usunięcie resztkowej mgły kwasu siarkowego, utlenienie tlenku azotu i wstępna absorpcja tlenków azotu w alkalicznym roztworze wodorotlenku sodowego (1-2% mas.), który cyrkuluje w obiegu zamkniętym: pompa P1, dysze pneumatyczne DP, do uzyskania pH roztworu ok. 7,5,



Rys. 72. Schemat technologiczny instalacji do usuwania i utylizacji tlenków azotu z gazów odlotowych po produkcji kwasu siarkowego metodą nitrozową

Fig. 72. Flow diagram of the system for removal and utilization of NO_x carried in the flue gas from the manufacture of sulphuric acid by the two-acid method

po czym połowa roztworu z preskrubera jest przetłaczana do zbiornika magazynowego 7. Preskruber natomiast jest zasilany świeżym roztworem absorpcyjnym. Wstępnie oczyszczone gazy w preskruberze przepływają następnie przez kolumnę absorpcyjną 3 wypełnioną pierścieniami polipropylenowymi I-15N (dwie warstwy), gdzie w przeciwnym kierunku zraszane są roztworem węglanu sodowego (10% mas.). Oczyszczone gazy przepływają następnie przez odkraplacz jednowarstwowy 4 i przez komin 5 emitowane są do powietrza atmosferycznego. Roztwór węglanu sodowego przygotowuje się w zbiorniku 6, skąd pompą P2 podaje się świeży roztwór do dysz zraszających kolumny absorpcyjnej, gdzie cyrkuluje w obiegu zamkniętym do pH ok. 7,5, po czym podawany jest do zbiornika magazynowego 7. Ze zbiornika 7 (w którym jest magazynowany roztwór poabsorpcyjny z preskrubera i kolumny absorpcyjnej) przetłaczany jest pompą P3 do reaktora ciągu produkcyjnego, gdzie traktuje się go 75-proc. kwasem siarkowym, aż do całkowitego rozkładu azotynów. Wydzielane podczas rozkładu tlenki azotu wprowadza się do wieży produkcyjnej zamiast kwasu azotowego, a roztwór poregeneracyjny do produkcji superfosfatu.

Przedstawiona technologia oczyszczania gazów z tlenków azotu pozwala również wprowadzić nowe roztwory poabsorpcyjne (jeżeli wymagana bę-

dzie poprawa sprawności oczyszczania bez dokonywania jakichkolwiek prze-
róbek w instalacji), które mogą być wykorzystane w zakładzie, np. alka-
liczny roztwór ortofosforanu dwuamonowego [363] jako składnik do produ-
kcji dwufosfatu amonowego. W miejsce odkraplacza jednowarstwowego 4 mo-
że być zastosowana - jako III stopień oczyszczania - sorpcja resztko-
wych tlenków azotu na anionitach, regenerowanych w sposób ciągły roztwo-
rem wodorotlenku sodowego.

Technologia usuwania i utylizacji tlenków azotu z gazów odlotowych
po produkcji kwasu siarkowego metodą nitrozową, opracowana w odniesie-
niu do oddziały produkcyjnego superfosfatu w fabryce nawozów fosforo-
wych, pozwoli całkowicie ograniczyć emisję mgły kwasu siarkowego oraz
obniżyć z 21 do 6,5 kg zużycie kwasu azotowego na wyprodukowanie
1000 kg kwasu siarkowego.

6.2. Technologie unieszkodliwiania tlenków azotu z małych emitorów

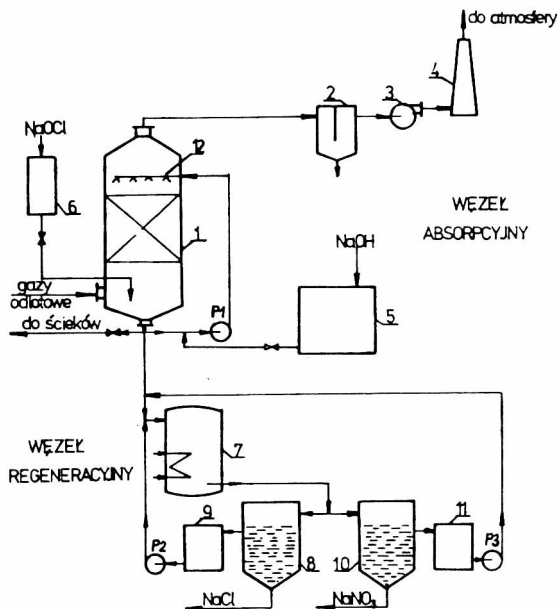
Unieszkodliwianie tlenków azotu z małych zakładów przemysłowych,
w których w wyniku stosowania technologii powstają tlenki azotu w na-
stępstwie odpowiednich reakcji chemicznych (np. w galwanizerniach,
w procesach nitracyjnych, itp.) umożliwia wykorzystanie procesu absorp-
cji w roztworach alkalicznych z substancjami utleniającymi, absorpcji
w roztworach alkalicznych z substancjami redukującymi oraz sorpcji na
anionitach. Na podstawie przeprowadzonych badań własnych opracowano
w Instytucie Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej
technologie unieszkodliwiania tlenków azotu z małych emitorów.

6.2.1. Technologia oczyszczania gazów odlotowych z tlenków azotu w alkalicznym roztworze podchlorynu sodowego

Technologia oczyszczania gazów odlotowych z tlenków azotu w alka-
licznym roztworze podchlorynu sodowego [194]-[198], [338], [341], [352]
ma realną możliwość przemysłowego zastosowania do oczyszczania gazów od-
lotowych, powstających w galwanizerniach podczas trawienia metali kwa-
sem azotowym. Prezentowana technologia obejmuje dwa zasadnicze węzły
technologiczne: absorpcję w alkalicznym roztworze podchlorynu sodowego
oraz zagospodarowanie roztworu poabsorpcyjnego. Schemat technologiczny
instalacji oczyszczającej przedstawiono na rys. 73.

Węzeł absorpcyjny

Wstępnie nawilżone gazy odlotowe o temperaturze od 293 do 303 K
wpływają do dolnej części kolumny absorpcyjnej 1, w której w przeciwprą-
dzie zraszane są alkalicznym roztworem podchlorynu sodowego. Kolumna ab-
sorpcyjna 1 może być wypełniona wysokosprawnymi pierścieniami polipropy-
lenowymi Bialeckiego, I-15 lub Palla w formie luźno usypanej, lub może
zawierać pakiet kolumn rurkowych o wysokości 1 do 2 m i średnicy 0,025m



Rys. 73. Schemat technologiczny instalacji do oczyszczania gazów odlotowych z tlenków azotu w alkalicznym roztworze podchlorynu sodowego

Fig. 73. Flow diagram of the system for NO_x removal from flue gases in an alkaline sodium hypochlorite solution

wypełnionych tymi pierścieniami. Zraszanie roztworem absorpcyjnym następuje przez dystrybutor, który zapewnia równomierny rozdział roztworu na wypełnieniu lub w każdej kolumnie rurkowej. Oczyszczone gazy przechodzą przez odkraplacz 2 i wentylator 3 do komina 4. Roztwór absorpcyjny zawiera 100 g/dm^3 NaOH i 5 g/dm^3 NaOCl i cyrkuluje w obiegu zamkniętym: pompa P1, dystrybutor roztworu 12, wypełnienie (lub kolumny rurkowe), zbiornik w dolnej części kolumny absorpcyjnej 1. Cyrkulacja roztworu absorpcyjnego w obiegu trwa aż do momentu, kiedy pH zmniejszy się do wartości 7-7,2 (stężenie NaOH spada wówczas do ok. 5 g/dm^3).

Węzeł zagospodarowania roztworu poabsorpcyjnego

Zagospodarowanie roztworu poabsorpcyjnego, zawierającego ok. 215 g/dm^3 NaNO_3 i ok. 150 g/dm^3 NaCl , może być realizowane w procesie regeneracji lub przez odprowadzanie go do ścieków.

1. Regeneracja roztworu poabsorpcyjnego.

Po uzyskaniu $\text{pH} = 7-7,2$ roztwór poabsorpcyjny kieruje się do wyparki 7. Poddając go dalszej przeróbce w krystalizatorach 8, 10 odzyskuje się chlorek sodowy i azotan sodowy, natomiast ługi pokryształacyjne 9, 11 są zwracane pompami P2 i P3 do wyparki 7.

2. Odprowadzanie ścieków.

W galwanizerniach istnieje możliwość odprowadzania roztworu poabsorpcyjnego do ścieków galwanicznych o odczynie kwaśnym. Jest to wynikiem obecności w nich wód płucznych i używanych w procesie produkcyjnym kąpeli kwaśnych. Wprowadzenie do kwaśnych ścieków nieznacznych ilości alkalicznego roztworu poabsorpcyjnego jest korzystne ze względu na wstępną ich neutralizację. Należy tutaj zauważyć, że do neutralizacji kwaśnych ścieków galwanicznych macierzysty zakład używa m. in. podchlorynu sodowego, a więc tego samego surowca, który jest wykorzystywany w procesie oczyszczania gazów.

Przedstawiona technologia oczyszczania gazów odlotowych z tlenków azotu w alkalicznym roztworze podchlorynu sodowego pozwala zmniejszyć zawartość tlenków azotu w powietrzu atmosferycznym w okolicy małych zakładów przemysłowych do ustalonych norm sanitarnych oraz umożliwia zagospodarowanie roztworów poabsorpcyjnych.

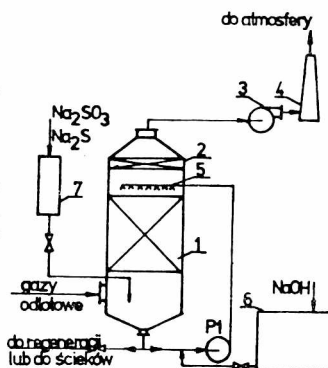
6.2.2. Technologia oczyszczania gazów odlotowych z tlenków azotu w alkalicznym roztworze siarczynów lub siarczków

Technologia oczyszczania gazów odlotowych z tlenków azotu w alkalicznym roztworze siarczynów lub siarczków [262], [339], [341] ma realną możliwość przemysłowego zastosowania w tych zakładach, w których tlenki azotu wydalane są do atmosfery w procesach syntez organicznych i innych reakcji chemicznych. Ze względu na ochronę środowiska, usuwanie tlenków azotu z gazów odlotowych do postaci wolnego azotu stanowi najlepszą formę postępowania.

Schemat technologiczny instalacji przedstawiono na rys. 74. Wstępnie nawilżone gazy odlotowe o temperaturze 298 K wpływają do dolnej części kolumny absorpcyjnej 1, w której

Rys. 74. Schemat technologiczny instalacji do oczyszczania gazów odlotowych z tlenków azotu w alkalicznym roztworze siarczynów lub siarczków

Fig. 74. Flow diagram of the system for NO_x removal from flue gases in an alkaline solution of sulphites or sulphides

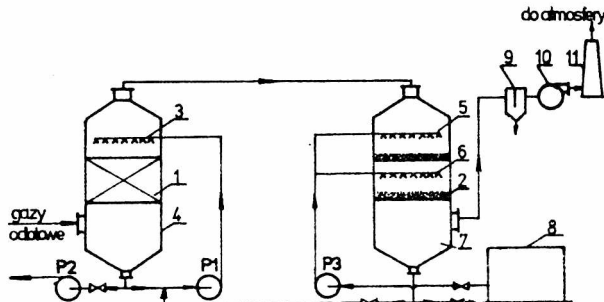


w przeciwnym kierunku zraszane są alkalicznym roztworem siarczynu sodowego. Kolumna absorpcyjna 1 może być wypełniona wysokosprawnymi pierścieniami polipropylenowymi Białeckiego, I-15, Palla w formie luźno usypanej lub może zawierać pakiet kolumn rurkowych o wysokości 1 do 2 m i średnicy 0,025 m wypełnionych tymi pierścieniami. Zraszanie roztworem absorpcyj-

nym następuje przez dystrybutor, który zapewnia równomierny rozdział na wypełnieniu lub w każdej kolumnie rurkowej. Oczyszczone gazy przechodzą przez odkraplacz 2 i wentylator 3 do komina 4. Roztwór absorpcyjny zawiera 5% mas. NaOH i 4% mas. Na_2SO_3 i cyrkuluje w obiegu zamkniętym: pompa P1, dystrybutor roztworu 5, wypełnienie (lub kolumny rurkowe), zbiornik w dolnej części kolumny absorpcyjnej 1. Cyrkulacja roztworu absorpcyjnego w obiegu trwa aż do momentu, kiedy pH obniży się do wartości ok.7. Uzupełnienie obiegu w świeży roztwór wodorotlenku sodowego następuje ze zbiornika 6, zaś ze zbiornika 7 podawany jest roztwór siarczynu sodowego. Roztwór poabsorpcyjny siarczynu sodowego kierowany jest do regeneracji lub odprowadzany do ścieków.

6.2.3. Technologia oczyszczania gazów odlotowych z tlenków azotu na anionitach

Technologia oczyszczania gazów odlotowych z tlenków azotu na anionitach [57], [58], [60], [338], [336] zalecana jest do unieszkodliwiania tlenków azotu z małych emitorów, niejednokrotnie o bardzo zmiennej emisji skokowej. Cechuje ją bowiem bardzo duża tolerancja na stężenia tlenków azotu w gazie oczyszczanym, z zachowaniem dużej skuteczności oczyszczania, oraz prostota konstrukcji urządzeń i łatwość ich eksploatacji. Temperatura oczyszczanych gazów nie powinna być wyższa od 333 K, a gazy powinny być wstępnie odpylone.



Rys. 75. Schemat technologiczny instalacji do oczyszczania gazów odlotowych z tlenków azotu na anionitach

Fig.75. Flow diagram of the system for NO_x removal from flue gases on anion exchange beds

Schemat technologiczny instalacji przedstawiono na rys. 75. Proces oczyszczania gazu zachodzi w dwóch kolumnach sorpcyjnych, z których pierwsza pracuje w przeciwnym kierunku a druga - we wspólnym kierunku. Gazy odlotowe wpływają do dolnej części kolumny sorpcyjnej 1, w której zachodzi wstępna sorpcja, nawilżanie gazu oraz zobojętnianie roztworu wodorotlenku sodowego. Roztwór sorpcyjny cyrkuluje w obiegu: pompa P1, dysze zra-

szające 3, zbiornik kolumny 4. Po zmianie pH roztworu sorpcyjnego do wartości 6-7 pompa P2 przenosi go do zbiornika magazynowego. Kolumna 1 może być kolumną natryskową, z wypełnieniem stacjonarnym lub ruchomym. Wstępnie oczyszczone gazy przepływają do kolumny sorpcyjnej 2, w której w wyniku sorpcji na dwóch warstwach anionitu FFD (o wysokości 0,03 m każda), zraszanych cyrkulującym (przez dysze 5 i 6, pompę P3 oraz zbiornik 7) roztworem wodorotlenku sodowego, następuje całkowite oczyszczenie gazu. Roztwór zraszający kolumnę 2 przetłacza się okresowo do kolumny 1, a zbiornik 7 napełnia się ponownie świeżym roztworem wodorotlenku sodowego ze zbiornika 8. Oczyszczone gazy przechodzą przez odkraplacz 9 i wentylator 10 do komina 11.

Przedstawiona technologia pozwala na elastyczne prowadzenie procesu oczyszczania w zależności od lokalnych warunków. Można wówczas dowolnie zmieniać stężenie i rodzaj wodorotlenku, a także zraszać roztworami węglanów. Roztwory posorpcyjne mogą być wykorzystane bezpośrednio jako płynny nawóz, np. $\text{NH}_4\text{NO}_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3$, lub utylizowane przez elektrodializę [365]. Produktami rozkładu azotynu sodowego (10% mas.) są tlenki azotu oraz wodorotlenek sodowy. Opanowanie tego procesu w skali przemysłowej umożliwiłoby cyrkulację wodorotlenku sodowego oraz wprowadzenie do systemu produkcyjnego tlenków azotu o stężeniu od 20 do 25% obj.

6.3. Warunki i perspektywy wdrożenia opracowanych technologii oczyszczania gazów z tlenków azotu

Opracowane technologie stanowią udokumentowane badaniami modelowymi i próbami przemysłowymi propozycje oczyszczania gazów odlotowych z tlenków azotu w bardzo prostym układzie technologicznym i w sposób spełniający warunek ekonomiczności procesu.

Projekt techniczny instalacji peknoprzemysłowej usuwania i utylizacji tlenków azotu z gazów odlotowych po produkcji kwasu siarkowego metodą nitrozową został wykonany w ramach zlecenia realizowanego w CPER-11.4, Ochrona środowiska, kierunek O1 Ochrona atmosfery. Budowa instalacji jest realizowana w FNF Ubocz koło Gryfowa Śl. Wdrożenie tej technologii pozwoli całkowicie ograniczyć emisję mgły kwasu siarkowego oraz zmniejszyć z 21 kg do 6,5 kg zużycie kwasu azotowego na wyprodukowanie 1000 kg kwasu siarkowego, a tym samym zmniejszyć zawartość tlenków azotu w powietrzu atmosferycznym w okolicy zakładu, do ustalonych norm sanitarnych.

Perspektywa wdrożenia opracowanych technologii unieszkodliwiania tlenków azotu z małych emitorów uzależniona jest w dużej mierze od świadomości ekologicznej kierowników tych małych zakładów i ich przeświadczenia, że instalowanie urządzeń do ograniczania emisji tlenków azotu wymóg czasu, a nie tylko suche przepisy ustawy o ochronie środowiska.

7. WNIOSKI KOŃCOWE

1. Rozwiązanie problemu ograniczenia emisji tlenków azotu z technologii przemysłowych jest niezbędne dla ochrony środowiska.

2. Aktualny stan techniki oczyszczania gazów odlotowych z tlenków azotu - ukazany w pracy - powinien być przydatny podczas podejmowania decyzji rozwiązania tego problemu w naszym kraju.

3. Zebrany materiał doświadczalny pozwala ocenić wpływ podstawowych parametrów procesu na skuteczność oczyszczania gazów odlotowych z tlenków azotu w roztworach.

Zaproponowano korelacje typu:

$$\eta = 1 - \exp \left[-B_o (w_{og})^{B_1} (L)^{B_2} (C_{og})^{B_3} (C_r)^{B_4} \right] \quad (7.1)$$

4. Wielowariantowe badania dały podstawę do opracowania technologii oczyszczania gazów odlotowych z tlenków azotu, zarówno z dużych, jak i z małych zakładów:

a) technologia usuwania i utylizacji tlenków azotu z gazów po produkcji kwasu siarkowego metodą nitrozową,

b) technologia oczyszczania gazów odlotowych z tlenków azotu w alkalicznym roztworze podchlorynu sodowego,

c) technologia oczyszczania gazów odlotowych z tlenków azotu w alkalicznym roztworze lub siarczków,

d) technologia oczyszczania gazów odlotowych z tlenków azotu na anionitach.

5. Opracowane technologie stanowią propozycję oczyszczania gazów odlotowych z tlenków azotu w prostym układzie technologicznym z uwzględnieniem efektywności ekonomicznej inwestycji i eksploatacji.

LITERATURA

- 1 NOWICKI M., Główne źródła emisji zanieczyszczeń atmosfery na obszarze Polski. Mat. konf. Strategia i technika ochrony powietrza atmosferycznego, Zabrze-Kraków 1985, s. 1-10.
- 2 Metody kontrolowania emisji NO_x ze źródeł stacjonarnych. IOŚ, Warszawa 1986.
- 3 GARSZIA E., SADOWSKA-JANUSZ D., Tlenki azotu. Aura 1982, 10, 14-16.
- 4 CHARLAMPOVIČ G., KUDRIASOVA R., Bezotchodnye technologičeskie processy v chimičeskoj promyšlennosti. Moskwa, Izd Chimija, 1978.

- 5 POLLO I., Problemy wzrostu zanieczyszczenia tlenkami azotu i możliwości jego zahamowania. Mat. konf. Prognozowanie a ochrona środowiska, Szklarska Poręba 26-28.11.1981.
- 6 KARCZ H., i in., Wpływ kinetyki spalania węgla na emisję tlenków azotu z kotłów parowych. Gospodarka paliwami i energią 1980, 1, 5-7.
- 7 PALUCH F., Toksykologia przemysłowa. Warszawa, PWT, 1954.
- 8 GOMÓŁKA E., SZAYNOK A., Chemia wody i powietrza. Wrocław, Wyd. PWr., 1982.
- 9 Chimija atmosfery, perenos i osazdenie okislov azota. Dokumenty EKG 1986, Nr EB AIR/WG3/R6.
- 10 KUCOWSKI J. i in., Energetyka a ochrona środowiska. Warszawa, WNT, 1987.
- 11 FAUCETT H. L. i in., Technical assesment of NO_x removal processes for utility application. EPA-600/7-77-127, 1977.
- 12 Special "Anwenderreport Rauchgasreinigung", Staub-Reinhaltung der Luft 1986, Nr 10, s. 1-96.
- 13 RENTZ O. i in., Verfahren zur Abscheidung von Stickoxiden sowie zur Simultanabscheidung von Stickoxiden und Schwefeldioxid aus den Abgasen industrieller Feuerungsanlagen. Forschungsbericht im Auftrag des BMI, Karlsruhe 1978.
- 14 GAJEWSKI A., SZEJKO M., Unieszkodliwianie tlenków azotu w gazach wylotowych z instalacji przemysłowych. Przem. Chem. 1976, 55(5), 236-240.
- 15 BISTRON St., Metody przeciwdziałania emisji tlenków azotu ze źródeł przemysłowych do powietrza atmosferycznego. Wrocław, Ossolineum, 1978.
- 16 ČERNÝŠEV A. K., KARAVAEV M. M., Očistka promyšlennych gazov ot okislov azota. Žurn. Vses. Chim. Obsč. 1979, 24(1), 48-53.
- 17 HACKL A., Stand der Technik des Denoxing. Symposium Stickoxide, TU Wien 1984, maj, s. 99-111.
- 18 SCHROD M., SEMEL J., STEINER R., Verfahren zur Minderung von NO_x - Emissionen in Rauchgasen. Chem.-Ing.-Tech. 1985, 57(9), 717-727.
- 19 GOSTOMCZYK M. A., KUROPKA J., Oczyszczanie gazów odlotowych z tlenków azotu. Sem. "NO_x-86", Warszawa 1986, październik, s. 1-31.
- 20 Special "NO_x-Minderung in Rauchgasen", Staub-Reinhaltung der Luft 1987, No. 10, s. 1-98.
- 21 KLIMEC J., NOSEK J., Katalityczna redukcja odpadowych tlenków azotu. Chemik 1977, 1, 15-20.
- 22 KAFAROV V. i in., Sniženie emissii okislov azota v atmosferu. Prom. Sanit. Očistka Gazov 1975, s. 27-33.
- 23 KAŁUGINA T., KLEVKKE V., Očistka ot okislov azota vychlopnyh ni-

- troznych gazov azotnokiselych proizvodstv. Žurn. Vses. Chim.-Obšč. 1969 (14)4, 410-415.
- 24 ANDO J., Review of Japanese NO_x abatement technology for stationary sources. EPA-600/7-83-027, 1983.
 - 25 GAJEWSKI A., KUPIEC S., ZYGADŁO J., Badanie kinetyki redukcji odlotowych tlenków azotu amoniakiem. Przem. Chem. 1972, 51(1), 44-46.
 - 26 MBLER H., GUT G., Kinetics of the selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia on a platinum catalyst. Chem. Eng. Sci. 1978, 33, 121.
 - 27 LANDSBERG M., PARUS W., STRASZKO J., Katalizatory procesu redukcji tlenków azotu. Ochr. Pow. 1982, 5, 53-59.
 - 28 STRAŠKO J., KALISIAK V., Katalizatory processa vosstanovlenija okislov azota. Inf. Zaščita Atmosfery 1985, 3, s. 113-117.
 - 29 BIFFAR W., Removal of NO_x from flue gases with SCR catalysts. Brennst. Wärme-Kraft 1986, 38(5), 11-16.
 - 30 GLEICH D., Ammonia as reducing agent for reduction of NO_x from flue gases. Brennst. Wärme-Kraft 1987, 39(3), 99-106.
 - 31 ATROŠČENKO A., Selektivnoe katalitičeskoe vosstanovlenie okislov azota. Chim. Prom. 1972, 1, 10-12.
 - 32 GAJEWSKI A., ZYGADŁO J., Sposób usuwania tlenków azotu z gazów wydmuchowych. Pat. PRL nr 69918, 1974.
 - 33 POŻARSKAJA L. A. i in., Očistka otchodjaščich gazov proizvodstva nitrata cinka ot okislov azota. Prom. Sanit. Očistka Gazov 1984, 3, 17.
 - 34 ŠUBRT P., i in., Rezultaty ekspluatacji ustanovki Renox po udaleniju okislov azota v proizvodstve azotnoj kisloty na predpriyatii chemopetrol. Inf. Zaščita Atmosfery 1986, 2, 165-169.
 - 35 HACKL A., Massnahmen zur Minderung von Stickoxiden in Japan. Beiträge 1985 No. 1, s. 1-131.
 - 36 PARUS W., Analiza procesu katalitycznej redukcji tlenków azotu. Praca nie publ., Bibl. Pol., Szczec., 1984.
 - 37 DOMINIĄK H., Sposób oczyszczania gazów odlotowych z tlenków azotu i innych zanieczyszczeń oraz urządzenia do oczyszczania gazów odlotowych z tlenków azotu i innych zanieczyszczeń. Pat. PRL nr 116041, 1984.
 - 38 DOMINIĄK H., JAWORSKI A., Ograniczenie emisji tlenków azotu z produkcji kwasu azotowego metodą selektywnej redukcji amoniakiem w warunkach ZA Puławy. Mat. konf. ogólnopolskiego forum - Zmniejszenie emisji tlenków azotu z przemysłowych gazów odlotowych, Puławy 1988, styczeń, s. 58-64.
 - 39 KOZAKOVA J. A. i in., Adsorbicija okislov azota. Chim. Prom. 1972, 1, 42-46.

- 40 KUZNECOVA A. E. i in., Sposób očištění gazov ot okislov azota. Pat. ZSRR nr 380337, 1973.
- 41 JOITHE W. i in., Removal of nitrogen oxides from flue gases. Ind. Eng. Chem., Proc. Des. Develop. 1972, 11(3), 434-437.
- 42 GANZ S. N., Pogloščenie okislov azota tverdymi sorbentami. Žurn. Prikl. Chim. 1958, 31, 138-140.
- 43 GANZ S. N., Adsorpcija okislov azota alumosilikatnym sorbentom. Žurn. Prikl. Chim. 1958, 31, 360-368.
- 44 FRIDLAND M., O effektivnosti primenenija adsorbentov pri očištke vychlopnyh gazov ot okislov azota. Chim. i Chim. Neft. Mašinostroenie 1968, 2, 19-21.
- 45 AMIROVA S. i in., O adsorbicii NO₂ na poverchnostnoaktivnyh veščestvach. Chim. i Chim. Technol. 1974, 17(7), 1050-1051.
- 46 LEUNG L., GIDASPOW D., Nitrogen oxide-adsorbing. AIChE 1974, 9, 840-841.
- 47 NEKRIČ E. i in., Očištka otchodjaščich martenovskich gazov ot okisi azota kristalličeskimi poglotiteljami. Prom. Sanit. Očištka Gazov 1974, 1, 21-25.
- 48 NEKRIČ E., i in., Adsorbcija okislov azota na ceolitach. Chim. Technol. 1976, 2, 60-61.
- 49 RICHTER E., Mechanizm der NO-Adsorption und Reduktion an Aktivkohle. Chem. Ing. Tech. 1983, 12, 986-987.
- 50 RINGEL H., Separation and recycling gaseous nitrogen oxides by adsorption and desorption on a molecular sieve. Pat. Francja nr 2530156, 1984.
- 51 VULICH A. i in., Sorbcija gazov i parov ionoobmennymi smolami. Sb. Nauč. Tr. Gos. Nauč. Issled. Cvetnyh Metallov 1970, 31, 120-133.
- 52 VULICH A. i in., Primenenie ionoobmennych smol dla pogloščeniya i očištki gazov. Žurn. Vses. Chim. Obsč. 1970, 15(4), 425-429.
- 53 TÜRKÖLMEZ S., Anionenaustauscher. Wasser, Luft und Betrieb 1968, 9, 737.
- 54 PLECHOTKIN V. i in., Dinamika pogloščeniya okislov azota anionitami AV-17 i EDE-10P. Žurn. Prikl. Chim. 1969, 42(7), 1492-1496.
- 55 VAIDYNATHAN A., YOUNGQUIST G., Sorption of Sulphur Dioxide, Hydrogen Sulphide and Nitrogen Dioxide by Ion-Exchange Resins. Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Develop. 1973, 12(4), 288-293.
- 56 GOSTOMCZYK M. A., GŁOWIAK B. J., Sposób oczyszczenia gazów przemysłowych z zanieczyszczeń dysocjujących w środowisku wodnym. Pat. PRL nr 81214, 1975.
- 57 GOSTOMCZYK M. A., Sorpcja gazów kwaśnych na anionitach. Pr. nauk. Inst. Ochr. Środ. PWr., Nr 22, Wrocław 1974.

- 58 GOSTOMCZYK M. A., KUROPKA J., Investigations on sorption of acid gases on anion exchangers. *Env. Prot. Engng.* 1977, 3(1-2), 135-144.
- 59 COLE R., SHULMAN H., Adsorbing Sulphur Dioxide on Dry Ion Exchange Resins. *Ind. Eng. Chem.* 1960, 52, 859-860.
- 60 KUROPKA J., GOSTOMCZYK M. A., Sorpcja dwutlenku azotu na sorbentach stałych. *Ochr. Pow.* 1980, 5, 121-123.
- 61 ROZMARYNOWICZ M., DĘBOWSKI Z., Krajowe sorbenty węglowe do usuwania tlenków azotu z powietrza. *Ochr. Pow.* 1980, 5, 123-126.
- 62 TANAKA M., Wet type flue gas treatment. *Pat. Jap.* nr 1427, 1982.
- 63 AIBE T. i in., Verfahren zur Entfernung von Stickoxiden aus Abgasen. *Pat. RFN* nr 2352790, 1974.
- 64 SEKIMITI O., Verfahren zur trockenen chemisorption von Stickoxiden aus Rauchgasen. *Pat. RFN* nr 2350498, 1974.
- 65 *Technologia związków azotowych. T. II, Warszawa, PWT, 1956.*
- 66 ATROŠČENKO V. J., KARGIN S. J., *Technologija azotnoj kisloty. Moskva, Izd. Goschimizdat, 1962.*
- 67 KARPENKO L. M. i in., Novyj metod rasčeta kibičeskogo uravnenija dla opredelenija ravnovesnogo soderžanija okislov azota v processe ich vodnoj absorbciji. *Sb. Nauč. Tr. Kuzbas. Polit. Inst.* 1970, 26, 83-89.
- 68 ATROŠČENKO V. I. i in., Absorbicija nizek koncentrirovannogo nitroznogo gaza pri povyšennyh davlenijach. *Chim. Prom.* 1977, 53(7), 521.
- 69 ŽIDKOV B. A., SKVORCOV G. A., Vybor ravnovesija reakcii vzaimodejstvija dvoukisi azota s vodoj. *Chim. Prom.* 1971, 47(11), 36-37.
- 70 KARAVAJEV M. M., VISLOGYZOVA V. G., Issledovanie processa pogloščeniya dvoukisi azota azotnoj kisloty povyšennoj koncentracii. *Žurn. Prikl. Chim.* 1974, 47(5), 970-975.
- 71 ATROŠČENKO V. I. i in., Ob effektivnosti absorbcii okislov azota v barbotażnych kolonnach. *Žurn. Prikl. Chim.* 1960, 33, 289-295.
- 72 KAZANCEV B. P., MAMINOV O. V., Massoobmennyj apparat. *Pat. ZSRR* nr 412900, 1974.
- 73 NEWMAN D. J., Apparatus for nitrogen oxides absorption to produce concentrated nitric acid. *Pat. US* nr 3499734, 1970.
- 74 BILLET R., Beitrag zur Absorption von Stickstoffoxiden. *Verfahrenstechnik* 1971, 8, 333-339.
- 75 HENDERSON E., Removal of nitrogen oxides from carbon black pellet dryer purge gas. *Pat. US* nr 3835622, 1974.
- 76 DURYCH A. i in., Zastosowanie póltek z warstwą ruchomego wypeźnienia w absorberach do produkcji kwasu azotowego. *Przem. Chem.* 1979, 58(3), 162-164.
- 77 KOZŁOWSKI K., WILK M., Możliwości poprawy efektywności węzła absor-

- pcji tlenków azotu w instalacji kwasu azotowego w ZA Puławy. Mat. konf. ogólnopolskiego forum Zmniejszenie emisji tlenków azotu z przemysłowych gazów odlotowych. Puławy 1988, styczeń, 65-102.
- 78 STEINER R., Verfahren zum Absorbieren nitroser Gase. Pat. RFN nr 2749550, 1979.
- 79 BAUER U., Absorption nitroser Gase in Bodenkolumnen. Chem. Techn. 1972, 24(8), 464-470.
- 80 WEISWEILER W. i in., Einsatz eines Strahldüsenreaktors für die Absorption von Stickoxiden in Wasser. Chem. Ing. Tech. 1981, 53(2), 124-125.
- 81 WEISWEILER W., DEISS K., Messung der Absorptionsgeschwindigkeit von Stickstoffdioxid in Wasser mit einem Fallfilm Absorber. Chem. Ing. Tech. 1980, 52(8), 670-671.
- 82 COUNCE R. M., PERONA J. J., Scrubbing of gaseous nitrogen oxides in packed towers. AIChE J. 1983, 29(1), 26-32.
- 83 LEFERS J. B., BERG P. J., Absorption of $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$ into diluted and concentrated nitric acid. Chem. Engng. Journal 1982, 23, 211-221.
- 84 KOMIYAMA H., INOUE H., Absorption of nitrogen oxides into water. Chem. Eng. Sci. 1980, 35, 154-161.
- 85 WEISWEILER W., BLUMHOFER R., Absorptionsgeschwindigkeit von Stickstoffdioxid in Wasser, gemessen mit einer Labor-Doppelrührzelle. Chem. Eng. Tech. 1983, 55(5), 400-401.
- 86 WEISWEILER W., RAIBLE L., Untersuchungen zur Entfernung von Stickoxiden mittels eines Strahldüsenreaktors. Verfahrenstechnik 1982, 11, 840-845.
- 87 KARLSSON H., Exact solution to NO_2 absorption. J. Chem. Eng. of Japan 1984, 17(2), 214-215.
- 88 GANZ S. N., K voprosu o intensifikaciji processa okislenija okisi azota v uslovijach vysokoturbulentnogo režima. Žurn. Prikl. Chim. 1957, 30(5), 689-697.
- 89 KRYSTEV I. i in., Absorbicija azotnych okislov iz vychlopných gazov pri proizvodstve azotnoj kisloty. Inf. Zaščita Atmosfery 1975, 5, 8-13
- 90 ATROŠČENKO V. I., LITVINENKO I. I., Kinetika rastvorenija okislov azota v vodnych rastvorach azotnoj kisloty. IVUZ Chim. i Chim. Tech. 1958, 4, 71-76.
- 91 ATROŠČENKO V. I., KANT V. M., Kinetika pogloščeniija okislov azota koncentrirovannoj azotnoj kisloty. Žurn. Prikl. Chim. 1958, 31, 352-360.
- 92 ATROŠČENKO V. I. i in., Metod račeta processov vzaimodejstvija okislov azota s rastvorami azotnoj kisloty. Žurn. Prikl. Chim. 1970, 43(11), 2379-2385.
- 93 ATROŠČENKO V. I. i in., Opređenje k.p.d. sitčatých tarelok

- pri absorpcii okislov azota pod izbytočnym davleniem. Chim. Prom. 1978, 2, 138-140.
- 94 ZASORIN A. P. i in., O kinetike absorpcii koncentrirovannyh okislov azota pod davleniem. Vestnik Charkovskogo Polit. Inst. Technologija nieorganicheskich veščestv, 1970, 40, 15-17.
- 95 GOEL P., VASUDER A., Effect of vapour spac residence-time and oxygen partial pressure on performance of plate absorbers in nitric acid plants. Chem. Age India 1970, 21(2), 158-161.
- 96 TERESČENKO L. i in., O dvizusčej sile processa okislenija okisi azota slaboj azotnoj kislotoj. Žurn. Prikl. Chim. 1972, 45(12), 2631-2633.
- 97 TERESČENKO L. i in., O vlijanii sostava gaza na okislenie okisi azota azotnoj kislotoj. Žurn. Prikl. Chim. 1972, 45(2), 241-245.
- 98 TERESČENKO L. i in., Okislenie okisi azota slaboj azotnoj kislotoj pri pennom režime. Žurn. Prikl. Chim. 1972, 45(11), 2377-2381.
- 99 CEJTLIN A. N., KOROBČANSKAJA N. E., Absorbicija okislov azota iz koncentrirovannyh nitroznyh gazov. IVUZ Chim. i Chim. Technol. 1972, 15(7), 1041-1045.
- 100 CEJTLIN A. N., KOROBČANSKAJA N. E., Absorbicija koncentrirovannyh okislov azota rastvorami azotnoj kisloty. Vestnik Charkovskogo Polit. Inst. Technologija nieorganicheskich veščestv 1968, 32, 15-20.
- 101 CEJTLIN A. N., KOROBČANSKAJA N. E., Absorbicija koncentrirovannyh okislov azota pri atmosfernom davlenii. Sb. Kinetika Absorbcion. Processov 1976, 34-41.
- 102 KUTOVOJ V. V., ZACHAROV E. A., Kinetika absorpcii okislov azota koncentrirovannoj azotnoj kisloty pod davleniem. Sb. Kinetika Absorbcion. Processov 1976, 25-34.
- 103 SATOH S., Method for purification of exhaust gases. Pat. US nr 3961019, 1976.
- 104 KONVISAR V. I., PEČENKO T. I., Issledovanie absorpcii okislov azota rastvorami azotnoj kisloty pri ponižennyh temperaturach. Sb. Kinetika Absorbcion. Processov 1976, 50-61.
- 105 JANICZEK W., Neue Aussichten in der Technologie der Salpetersäureherstellung. Chem. Tech. 1967, 19(5), 278-282.
- 106 DOHNALEK R., Zpusob snižovani obsahu kysličniku dusiku v nitroznych plynech. Pat. CSR nr 159191, 1974.
- 107 KONIYAMA H., INOUE H., Reaction and transport of nitrogen oxides in nitrous acid solutions. J. Chem. Eng. of Jap. 1978, 11(1), 25-32.
- 108 HERBRECHTSMELIER P., Verfahren zur Absorption nitroser Gase. Pat. RFN nr 2939674, 1981.
- 109 LEFERS J. B. i in., The oxidation and absorption of nitrogen oxides

- in nitric acid in relation to the tail gas problem of nitric acid plants. Chem. Engng. Sc. 1980, 35, 145-153.
- 110 TOKAREV J. M., BEREZENKO L. A., Teoretickéskíe pokazateli processa okislitelnoj absorpcii razbavlennych nitroznych gazov rastvorami azotnoj kisloty. Žurn. Prikl. Chim. 1982, 55(1), 122-125.
- 111 JAROŠ S., Zpusob zvýšeni účinnosti absorpcie kysličniku dusiku pri vyrobe kyseliny dusične. Pat. CSR nr 140163, 1970.
- 112 NEJPERT K. V. i in., Sposob očistki gazov ot okislov azota. Pat. ZSRR nr 326844, 1977.
- 113 ŚWINIARSKI A., Mechanizm absorpcji tlenków azotu przez kwas siarkowy. Przem. Chem. 1955, 11, 471-485.
- 114 Kwas siarkowy. Poradnik inżyniera i technika. Warszawa, WNT, 1975.
- 115 RAMM V. M., Rasčet processa absorpcii okislov azota sernoj kislotoj. Tr. Nauč. Issled. Inst. Udobr. Insektofungits. 1970, 214, 34-47.
- 116 ŠVARCŠTEJN J. V., Ulavlivanie okislov sernoj kislotoj v bašne s ploskoparallelnoj nasadkoj. Chim. Prom. 1952, 5, 264-267.
- 117 BYLOV V., Rasčet processa absorpcii okislov azota sernoj kisloty. Žurn. Prikl. Chim. 1962, 35, 1503-1505.
- 118 EPIFANOV V. S. i in., Vlijanie sernokislotnogo tumana na absorpciju okislov azota v proizvodstve sernoj kisloty nitroznym sposobom. Chim. Prom. 1976, 52(3), 39-40.
- 119 MYTAREVA L. K., ŠEVČUK M. S., Vlijanie sernistogo angidruda na so-deržanie okislov azota v obžigovyh gazach proizvodstva H_2SO_4 . Chim. Prom. 1977, 53(7), 550-551.
- 120 MALIN K. M. i in., Vlijanie izbytku dvoukisi azota na absorpciju okislov azota sernoj kislotoj. Chim. Prom. 1978, 2, 124-125.
- 121 HUBERT A. W. i in., Enlevement des oxydes d'azote contenus dans un effluent gazeux. Pat. Francja nr 2222123, 1974.
- 122 HALS F. A., Means for and method of removing pollutants from products of combustion. Pat. US nr 3531664, 1970.
- 123 HAGIWARA N. i in., Removal of nitrogen oxides from exhaust gas. Pat. Jap. nr 15766, 1973.
- 124 DEPOMMIER R., MARTIN E., Removal of nitrogen oxides from waste gases. Pat. RFN nr 2436363, 1975; Pat. RFN nr 2654234, 1977.
- 125 WUESTHOFF F., Verfahren zur Reinigung von Abgasen. Pat. RFN nr 2736797, 1978.
- 126 HOFMANN J. i in., Verfahren und Vorrichtung zur Entfernung von nitrosen Gasen aus Abluft und Abgasen. Pat. RFN nr 2818473, 1979.
- 127 DIMOV V. i in., Intensifikacija absorpcii okislov azota v ščeločnych rastvorach i azotnoj kislote nasledstvom perekisi vodoroda. Inf. Zaščita Atmosfery 1984, 1, 114-120.

- 128 PICCHIERAURI E. i in., Sposob glubokoj očistki nitroznych gazov ot okislov azota. Pat. ZSRR nr 220241, 1976.
- 129 POLLO I., JAROŠYNSKA-VOLIŇSKA J., Obsuždenie laboratornych rabot po primenenii ozona k očistke gazov ot primesej okislov azota. Inf. Zashčita Atmosfery 1986, 1, 41-45.
- 130 POLLO I., JAROŠYNSKA-WOLIŇSKA J., Sposób usuwania tlenków azotu z gazów odlotowych. Pat. PRL nr 115926, 1982.
- 131 POGREBNAJA V. L. i in., Sanitarnaja očistka vychlopnych nitroznych gazov azotnokislotnych proizvodstv kislymi rastvorami pjatio-kisi vanadija. Izv. Technika Nauki 1976, 4, 95-98.
- 132 BURSA S. i in., Absorpcja odpadowych tlenków azotu w roztworach HNO_3 z dodatkiem V_2O_5 . Ochr. Pow. 1983, 5, 130-134.
- 133 BURSA S., SZANIAWSKA D., Próba optymalizacji procesu absorpcji NO_x w roztworach HNO_3 z dodatkiem V_2O_5 . Ochr. Pow. 1987, 4, 89-91.
- 134 FUKUI S., Verfahren zur Behandlung von stickstoffoxidhaltigen Gasen. Pat. RFN nr 2442828, 1975.
- 135 WARSHAW A., Removal of nitrogen oxides from a gas stream. Pat. US nr 3565575, 1971.
- 136 SZCZYPIŇSKI Z. i in., Likwidacja wylotowych tlenków azotu przez absorpcję w roztworach kwasu azotowego z dodatkiem mocznika. Przem. Chem. 1972, 3, 156-159.
- 137 SAITO S. i in., Removal of nitrogen oxides from flue gases. Pat. JP nr 139085, 1975.
- 138 FURUTA I. i in., Removal of nitrogen oxides from waste gases using ferrous chloride. Pat. JP nr 123570, 1975.
- 139 FUJI T., Removal of nitrogen oxides from waste gases. Pat. JP nr 147493, 1975.
- 140 TANABE E. i in., Removal of nitrogen oxides from flue gas with a complex solution. Pat. JP nr 61479, 1976.
- 141 HIKITA H. i in., Kinetics of the absorption of nitric oxide in gaseous acidic solution of ferrous sulfate. J. Chem. Eng. Jpn 1977, 10(2), 120-124.
- 142 GOSTOMCZYK M. A., KUROPKA J., Metody absorpcyjne oczyszczania gazów odlotowych z tlenków azotu. Ochr. Pow. 1978, 5, 113-116.
- 143 SADA E. i in., Absorption of nitric oxide in aqueous ferrous sulfate solutions. Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop. 1978, 17(3), 321-324.
- 144 VARLAMOV M. L. i in., Issledovanie processa pogloščeniija okislov azota sodovymi rastvorami v gazliftnych apparatach. Žurn. Prikl. Chim. 1959, 32(11), 2443-2448.
- 145 BARTLA R. i in., Zpusob vyuziti exhalaci s obsahem kysličniku dusiku. Pat. CSR nr 144328, 1971.

- 146 FIRST M., VILES F., Cleaning of stack gases containing high concentrations of nitrogen oxides. J. Air Pollut. Contr. Ass. 1971, 21(3), 122-127.
- 147 KUZNECOV I. E., LUNJAKA K. V., Kinetika absorpcii okislov azota vodnymi ščeločnymi rastvorami. IVUZ Chim. i Chim. Technologija 1973, 16(7), 1069-1074.
- 148 KONTANI T. i in., Removal of nitrogen oxides from waste gases. Pat. JP nr 52676, 1973.
- 149 TAHARA S. i in., Removal of nitrogen oxides from waste gas with water or alkali solution. Pat. JP nr 20070, 1974.
- 150 OZASA M. i in., Removal of nitrogen oxide using an alkaline absorption method. Natl. Tech. Rep. 1974, 20(5), 580-591.
- 151 JANICZEK W., BOGUSŁAWSKI Z., Sposób prowadzenia absorpcji rozcieńczonych tlenków azotu roztworami. Pat. PRL nr 79052, 1975.
- 152 ISHI T. i in., Nitrogen oxide removal from waste gas by scrubbing with alkali solutions. Pat. JP nr 154172, 1975.
- 153 BOBER B., Kontinualni zarizeni na pripravu absorpcnich roztoku dusitanu a dusicnamu alkalicznych kovu a ziravych zemin. Pat. CSR nr 174330, 1976.
- 154 BISTRON S. i in., Nowy sposób prowadzenia procesów w pianie dynamicznej. Chemik 1978, 3, 81-83.
- 155 BISTRON S. i in., Sposób prowadzenia pianowych procesów wymiany masy. Pat. PRL nr 94179, 1979.
- 156 NAGAOKA T. i in., Removal of nitrogen oxides from waste gas. Pat. JP nr 17370, 1977.
- 157 TAKAMI K. i in., Removal of nitrogen oxide from waste gas. Pat. JP nr 70984, 1977.
- 158 VASKOVSKIJ V. E., LOGINKOVA N. P., Absorbciija okislov azota iz otrabotavšich gazov dizelnych dvigatelej. Izv. Vys. Učeb. Zaved. Gorn. Z. 1979, 10, 35-38.
- 159 AOKI M. i in., Simultaneous absorption of NO and NO₂ into alkaline solutions. J. Chem. Eng. Jpn 1982, 15(5), 362-367.
- 160 CARTA G., Role of HNO₂ in the absorption of nitrogen oxides in alkaline solutions. Ind Eng. Chem. Fundam. 1984, 23, 260-264.
- 161 MILGROM D. i in., Opyt naladki i eksploatacii ustanovok očistki vozducha ot chimičeskich veščestv. Prom. Sanit. Očistka Gazov 1983, 1, 13-14.
- 162 KIND R., Ustanolenie techničeskich parametrov kolonny s klapanno-rešetcatymi tarelkami dla ščeločnoj absorpcii s celju sniženija emissii NO_x v promyšlennych otchodjanich gazach. Inf Zaščita Atmosfery 1984, 1, 130-133.
- 163 KRYSŤEV I., JANKOVA K., Ob absorbcionnoj sposobnosti nekotorych

- adsorbentov okislov azota. Inf. Zaščita Atmosfery 1986, 1, 32-40.
- 164 POZIN M. E. i in., Pogloščenie okislov azota sodovými rastvorami pri pennom režime. IVUZ Chim. i Chim. Technologija 1959, 2, 803-809.
- 165 GANZ S. N., KUZNECOV I. E., Ščeločnaja absorbcija okislov azota v poloj ravnoprotočnoj bašne s centrobežnym objemnym raspylitem. Žurn. Prikl. Chim. 1963, 36(8), 1693-1697.
- 166 BOIŠAKOV A. i in., O sniženii koncentracii okislov azota v otchodjaščich gazach azotnokislotnyh sistem, rabotajuščich pod atmosferynym davljeniem. Chim. Prom. 1968, 44(8), 70.
- 167 SIKORA H., Osiągnięcia ZA im. A. Findera w Chorzowie w zakresie absorpcji alkalicznej przy produkcji HNO_3 . Chemik 1970, 23(1), 10.
- 168 ŠAJMARDANOV V. i in., Osobennosti absorpcii nitroznyh gazov v apparatach s podvižnoj nasadkoj. Chim. Prom. 1983, 12, 749-751.
- 169 ATROŠČENKO V., GUŠČIN B., Kinetika absorpcii okislov azota rastvorami karbonata ammonija. Žurn. Prikl. Chim. 1966, 39(12), 2627-2635.
- 170 DOUWES A. i in., Werkwijze voor het bereiden van nitrieten. Pat. Nederland nr 8018, 1972.
- 171 GOVOROV V. G., Sposob očistki vychlopnyh gazov ot okislov azota. Pat. ZSRR nr 392958, 1973.
- 172 GOVOROV V. G., Ščelocnaja absorbcija okislov azota v nolom absorbere, orošaemon forsunkoj. Prom. Sanit. Očistka Gazov 1974, 5, 20-21.
- 173 MAKSIMOV N. P., Sposob očistki gazov ot okislov azota. Pat. ZSRR nr 259826, 1974.
- 174 RICHTER H. i in., Verfahren zur Herstellung wässriger Ammonium-nitritlösungen. Pat. DDR nr 154166, 1982.
- 175 Firma Mitsubishi, Procédé pour le traitement de gaz contenant du bioxyde d'azote ainsi que les produits conformes à ceux obtenus par le présent procédé ou procédés similaires. Pat. Fr. n° 1578561, 1969.
- 176 GRAUS J., Sposob zachytavania kysličnikov dusika z premyšelných exhalator. Pat. CSR nr 142154, 1971.
- 177 WOLSTEIN F. i in., Verfahren zur Atrennung von NO_x -Gas. Pat. RFN nr 3107117, 1982.
- 178 Firma Goodpasture, Verfahren und Vorrichtung zum Entfernen von Stickstoffoxiden aus einem Gasstrom. Pat. RFN nr 2513619, 1975.
- 179 RUPPRECHT K., Verfahren zur Behandlung eines Stickoxide enthaltenden Gasstroms. Pat. RFN nr 3009724, 1980.
- 180 SZYMONIK S. i in., Usuwanie dwutlenku azotu z rozcieńczonych gazów przez absorpcję w zawieszynie wodorotlenku magnezowego. Ochr. Pow. 1976, 3, 65-68.

- 181 GANZ S., Issledovanie vlijanija gidrodinamičeskich uslovij na skost processa absorpcii okislov azota rastvorom $\text{Ca}(\text{OH})_2$ v mehaničeskom absorbere polyzavodskoj ustanovki. Žurn. Prikl. Chim. 1957, 30, 1311-1320.
- 182 PERETRUTOV A. i in., Absorbpcija koncentrirovannyh okislov azota izvestkovym molokom. IVUZ Chim. i Chim. Technologija 1975, 18(5), 779-783.
- 183 ITO H., Waste gas scrubbing. Pat. JP nr 133175, 1976.
- 184 BEAN S. i in., Manufacture of calcium nitrate solutions with low nitrate content. Pat. US nr 4285923, 1981.
- 185 NEELOV I. P. i in., Promyšlennaja očistka gazovyh vyrasov travilnyh vann ot okislov azota i kislotnyh parov. Prom. Sanit. Očistka Gazov 1976, 5, 19-20.
- 186 OSA T., Removal of nitrogen oxide from waste gas. Pat. JP nr 60272, 1977.
- 187 KANEKO Y. i in., Nitrogen oxide sorption. Pat. JP nr 19187, 1978.
- 188 IDE H. i in., Removal of nitrogen oxides from waste gases. Pat. JP nr 32766, 1973.
- 189 TAKEUCHI T., Removal of nitrogen oxides. Pat. JP nr 152991, 1975.
- 190 GAVOROV V. G., Sposob očistki gazov ot okislov azota. Pat. ZSRR nr 331030, 1972.
- 191 KRÜGER K. H., Verfahren zur Entfernung von Stickoxiden aus Abgasen. Pat. RFN nr 1916271, 1970.
- 192 KRISTESKU E. i in., Sposob i ustanovka očistki vozducha ot okisej azota. Inf. Zaščita Atmosfery 1985, 1, 65-67.
- 193 SCHMITZ P., Emission von Stickstoffoxiden bei der Nitrierung organischer Verbindungen, Staub, Reinhaltung, Luft 1975, 35(4), 136-138.
- 194 KUROPKA J., GOSTOMCZYK M. A., ZADURA W., Absorbpcja tlenków azotu w roztworach utleniających. Gaz, Woda, Technika Sanitarna 1980, 9-10, 272-273.
- 195 KUROPKA J., GOSTOMCZYK M. A., Oczyszczanie gazów odlotowych powstałych w procesie trawienia metali z tlenków azotu. Ochr. Środow., Wrocław, Wyd. PZITS, 1980, nr 346, 40-41.
- 196 GOSTOMCZYK M. A., KUROPKA J., ZADURA W., Absorbpcja tlenków azotu w alkalicznym roztworze podchlorynu sodowego. Ochr. Środow., Wrocław, Wyd. PZITS, 1982, nr 380, 13-15.
- 197 GOSTOMCZYK M. A. i in., Badania technologiczne oczyszczania gazów po produkcji kwasu azotowego. Ochr. Pow. 1981, 3, 63-67.
- 198 GŁOMBA M., GOSTOMCZYK M. A., Sposób oczyszczania gazów odlotowych z tlenków azotu. Pat. PRL nr 123035, 1984.

- 199 TAKASAKI S. i in., Removal of nitrogen oxide from waste gases. Pat. JP nr 5875, 1974
- 200 MATSUDA H. i in., Ultraviolet light for nitrogen oxide removal from waste gases. Pat. JP nr 131680, 1975.
- 201 TEJIMA Y. i in., Treatment of incinerator flue gas containing nitrogen oxides and hydrogen chloride. Pat. JP nr 76164, 1976.
- 202 SADA E. i in., Absorption of NO in aqueous mixed solutions of NaClO_2 and NaOH. Chem. Eng. Sci. 1978, 33, 315-318.
- 203 SADA E. i in., Absorption of lean NO_x in aqueous solutions of NaClO_2 nad NaOH. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 1979, 18(2), 275-278.
- 204 SADA E. i in., Absorption of lean NO in aqueous slurries of Ca(OH)_2 with NaClO_2 or Mg(OH)_2 with NaClO_2 . Chem. Eng. Sci. 1979, 34, 719-724.
- 205 MAKI M. i in., Pellets for removal of nitrogen oxides from waste gases. Pat. JP nr 59085, 1976.
- 206 FURUTA I. i in., The nitrogen oxide removal from waste gas by scrubbing with calcium and magnesium hypochlorites. Pat. JP nr 36372, 1975.
- 207 FURUTA I. i in., Absorption solution for denitration. Pat. JP nr 89889, 1976.
- 208 FURUTA I. i in., Nitrogen oxide removal. Pat. JP nr 42466, 1977.
- 209 FURUTA I. i in., Absorbing sulfur oxides and nitrogen oxides from waste gases. Pat. JP nr 28576, 1976; 27869, 1976.
- 210 NEKRIČ E. M. i in., Sposob očistki otchodjaščich gazov ot okisi azota. Pat. ZSRR nr 835478, 1981.
- 211 SENJO T., KABAYASHI M., Removal of nitrogen oxides from waste gases. Pat. JP nr 136284, 1975.
- 212 SHIRAKAWA N., Removal of nitrogen oxides from waste gases. Pat. JP nr 144669, 1975.
- 213 KUNIBE S. i in., Removal of nitrogen oxides from flue gas. Pat. JP nr 97575, 1976.
- 214 MOCHIZUKI H., Removal of nitrogen oxides from waste gas by wet process. Pat. JP nr 39567, 1976.
- 215 GANZ S., KUZNECOV I., Očistka otchodjaščich gazov ot vrednych veščestv. Mat. konf., Dzierżyńsk 1967, 171-173.
- 216 LUKJANICA A. i in., Reaction of nitric oxide with aqueous solutions of oxidizing agents. Tr. Mis. Chim. Technol. Instituta 1972, 69, 226-267.
- 217 BOWMAN D. i in., Removal of nitrogen oxides from gases. Poll. Engng. 1974, 11, 38-39.
- 218 NAKAI H. i in., Refining nitrous oxide containing nitrogen dioxi-

- de, nitrogen tetroxide and carbon dioxide. Pat. JP nr 13446, 1970.
- 219 KAWASAKI H. i in., Removal of nitrogen oxides from stack gases. Pat. JP nr 72168, 1974; 72170, 1974; 74659, 1974; 62175, 1975; 161459, 1975.
- 220 ULRICH H., HAUBERICH F., Verfahren zum Entfernen der Schadstoffe aus der Abluft von Beizanlagen zur Behandlung metallischen Beizgutes mittels Salpetersäure oder Salpetersäure enthaltenden Säuregemischen. Pat. RFN nr 2614933, 1977.
- 221 POLLO I. i in., Absorbcija okisi azota v rastvorach chromatov pri raznyh znjaznjach pH. Inf. Zaščita Atmosfery 1985, 1, 76-79.
- 222 POLLO I., JAROŠYŇSKA-VOLIŇSKA J., Vstupitelnye eksperimenty po absorbcii azota v rastvorach permanganata kalija v cirkulacionnoj sisteme. Inf. Zaščita Atmosfery 1986, 2, 153.
- 223 SAITO T., Activated ferric hydroxide for absorbing oxidative gases. Pat. JP nr 27897, 1972.
- 224 BRESSAN C., GAFA S., Process for the removal of nitric oxide from industrial gases. Pat. US nr 363657, 1972.
- 225 MRNAK L. i in., Zpusob absorpcie kysličníku dusíku z nitrosnich plynu. Pat. CSR nr 144343, 1971.
- 226 HISHINUMA Y. i in., Verfahren zur Entfernung von Stickoxiden aus Rauchgasen. Pat. RFN nr 2613417, 1976.
- 227 SAITO T. i in., Verfahren zum Entfernen von Stickstoffmonoxid aus einem Stickstoffmonoxid enthaltenden Gas. Pat. RFN nr 2445567, 1975.
- 228 SAITOH S. i in., Verfahren zur Entfernung von Stickoxiden aus stickoxidhaltigen Gasen. Pat. RFN nr 2451274, 1975.
- 229 SHIRAISHI M. i in., Verfahren zur Entfernung von Stickstoffoxiden aus Verbrennungsabgasen. Pat. RFN nr 2456197, 1975.
- 230 MATSUMOTO R. i in., Simultaneous removal of nitrogen oxide and sulfur oxide by scrubbing. Pat. JP nr 136579, 1976.
- 231 YAMAMOTO N., Removal of nitrogen oxides from waste gas by the wet process. Pat. JP nr 151680, 1976.
- 232 HIROSE U., Treating waste gases containing nitrogen oxides with a solutions containing hydrogen peroxide. Pat. JP nr 30272, 1974.
- 233 AZUMA K. i in., Gas scrubber using an alkali solution containing hydrogen peroxide. Pat. JP nr 101378, 1973.
- 234 AZUMA K. i in., Conversion of nitrogen oxides to potassium nitrate in waste gas treatment. Pat. JP nr 33981, 1975.
- 235 HORIIKE H. i in., Removing nitrogen oxides from waste waters. Pat. JP nr 23173, 1974.
- 236 YUDATE K. i in., Absorbing nitrogen oxides from a waste gas with a solution containing hydrogen peroxide, hydroxide and cupric or ferrous ions. Pat. JP nr 8465, 1974.

- 237 KUZNECOV I., Sposob očistki gazov ot okislov azota. Pat. ZSRR nr 312479, 1975.
- 238 MALIKOV V. V. i in., Vnedrenie apparata mokroj očistki gazov ot okislov azota. Cvetn. Met. 1983, 6, 45-46.
- 239 DIMOV V. i in. Absorbciija azotnych okislov iz otchodjaščich gazov pri protavlivanii cvetnych metallov v pilotnoj kolonne s nasadkoj rastvorami gidrookisi natrija i azotnoj kisloty s dobavkoj perekisi vodoroda. Inf. Zaščita Atmosfery 1986, 1, 10-17.
- 240 DIEMER P., Verfahren zum Entfernen von Stickoxiden aus Gasgemischen. Pat. ZSRR nr 2123993, 1972.
- 241 ATSUKAWA M. i in., Verfahren zur Nassaufberetung von Abgasen. Pat. ZSRR nr 2524115, 1975.
- 242 OKABE T., OKUWAKI A., Removal of nitrogen oxide from waste gas with alkali absorbent. Pat. JP nr 67869, 1974; 82576, 1974.
- 243 AZUMA K., Nitrogen oxide removal from gas mixtures. Pat. JP nr 49160, 1975; 49161, 1975.
- 244 SOWA S. i in., Nitrogen oxide removal from a acidic flue gas. Pat. JP nr 39368, 1979.
- 245 DIMOV V., KRYSTEV I., Techniko-ekonomičeskaja ocenka metoda intensifikacii absorbicii azotnych okislov posredstvom ozona. Inf. Zaščita Atmosfery 1986, 2. 131-133.
- 246 KRYSTEV I. i in., Vozmožnosti primenenija ozon dla intensifikacii absorbicii azotnych okislov ponižennoj koncentracii. Inf. Zaščita Atmosfery 1986, 2. 141-148.
- 247 SENJO T. i in., Nitrogen and sulfur oxide removal from waste gas. Pat. JP nr 130361, 1974; 130362, 1974; 131851, 1975; 131852, 1975; 131853, 1975; 151257, 1976.
- 248 UCHIYAMA H. i in., Simultaneous removal of sulfur oxide and nitrogen oxide from flue gases. Pat. JP nr 10778, 1975.
- 249 SENJO T. i in., Verfahren zum Abscheiden von Stickstoffoxiden aus Abgas. Pat. RFN nr 2416980, 1974.
- 250 UCHIYAMA H. i in., Verfahren zur gleichzeitigen Entfernung von Stickstoffoxiden und Schwefeloxiden aus Abgasen. Pat. RFN nr 2737398, 1978.
- 251 HASEGAWA H. i in., Simultaneous desulfurization and denitrification. Pat. JP nr 125469, 1977.
- 252 TAKAHASHI S., Examples of the operation of equipment for removing sulfur and nitrogen oxides from metal heating furnaces. Netsu Kari Kogai 1977, 29(2), 37-43.
- 253 TAKAHASHI S., Simultaneous removal of NO_x and SO_2 from waste gases. Kagaku Kogaku 1974, 18(5), 26-30.
- 254 KAMBOKA Y., PIGFORD R., Absorption of nitrogen dioxide into water,

- sulfuric acid, sodium hydroxide and alkaline sodium sulfite aqueous solutions. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 1977, 16(1), 163-169.
- 255 TAKEUCHI H. i in., Absorption of nitrogen dioxide in sodium sulfite solution from air as a diluent. *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.* 1977, 16(4), 486-490.
- 256 TAKEUCHI H. i in., Absorption of nitrogen oxides in aqueous sodium sulfite and bisulfite solutions. *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.* 1977, 16(3), 303-308.
- 257 TAKEUCHI H., YAMANAKA Y., Simultaneous Absorption of SO_2 and NO_2 in aqueous solutions of NaOH and Na_2SO_3 . *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.* 1978, 16(4), 389-393.
- 258 WEISWEILER W., BLUMHOFER R., Untersuchungen zur Absorption von Stickoxiden in wässrigen Lösungen von Natriumsulfit und -hydrogensulfit sowie zur Simultan-Absorption von Stickoxiden und Schwefeldioxid in Natron lauge mittels einer Doppelrührzelle. *Chem. Ing. Tech.* 1983, 55(10), 810.
- 259 CHAPPELL G. A., Aqueous scrubbing of nitrogen oxides from stack gases. *Poll. Con. and Energy Needs.* 1973, 18, 206-217.
- 260 DIETZ H., CHALUPKA W., Issledovanija po sorbcji okisej azota pri pomošči rastvora sulfita natrija. *Inf. Zaščita Atmosfery* 1975, 5, 108-120.
- 261 CHALUPKA W., DIETZ H., Untersuchungen zur Sorption von Stickstoffoxiden geringer Konzentration mit Natriumsulfitlösung auf Ventilgitterböden ohne Zwangsführung der Phasen. *Inf. Zaščita Atmosfery* 1978, 4, 115-118.
- 262 KUROPKA J., GOSTOMCZYK M. A., Redukcja tlenków azotu alkalicznymi roztworami siarczków i siarczynów. *Ochr. Pow.* 1981, 1, 6-8.
- 263 BISTRON'S., VILKOŠ K., Vosstanovlenie okislov azota rastvorami sulfitov. *Inf. Zaščita Atmosfery* 1984, 1, 79-84.
- 264 SAWAI K., GORAI T., Simultaneous removal of SO_2 and NO_x from stack gas by scrubbing (CEC process). *Ryusan To Kogyo* 1976, 29(9), 187-191.
- 265 KUTEPOVA A. I. i in., Očistka otchodjaščich gazov ot okislov azota i sery. *Chim. Prom.* 1976, 52(2), 130-131.
- 266 KOBAYASHI H. i in., Removal of nitrogen oxides with aqueous solutions of inorganic and organic reagents. *Env. Sci. Tech.* 1977, 11(2), 190-2.
- 267 HIKITA H. i in., Kinetics of absorption of NO into gaseous Na_2SO_3 solutions containing Fe(III)-EDTA-Na and $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. *J. of Chem. Eng. of Japan* 1978, 11(5), 360-365.
- 268 TERAMOTO M. i in., Absorption of dilute nitric monoxide in gaseous solutions of Fe(II)-EDTA and mixed solutions of Fe(II)-EDTA

- and Na_2SO_3 . J. of Chem. Eng. of Japan 1978, 11(6), 450-457.
- 269 TAKASE F. i in., Removal of nitrogen oxides from waste gases with alkali absorbens containing alkali sulfides or organic sulfur compounds. Pat. JP nr 34468, 1974.
- 270 YAMAMOTO T. i in., Removal of nitrogen oxides from waste gas. Pat. JP nr 77880, 1974.
- 271 KUSHIRO J. i in., Removal of nitrogen oxides from flue gas. Pat. JP nr 18990, 1976; 57686, 1976; 35669, 1976.
- 272 ICHIKAWA K. i in., Removal of nitrogen oxides from gas mixtures. Pat. JP nr 17476, 1973.
- 273 FABST T., HACKENJOS E., Verfahren zum Abwaschen von Stickoxiden aus stickoxidhaltigen Abgasen. Pat. RFN nr 2812191, 1979.
- 274 ENTO A. i in., Elimination of nitrogen oxides. Pat. JP nr 11202, 1970.
- 275 WAKI K. i in., Removal of toxic materials from industrial waste gas. Pat. JP nr 27179, 1972.
- 276 ZEININGER H. i in., Verfahren zur Reinigung von nitroshaltigen Abgasen. Pat. RFN nr 2524984, 1976.
- 277 SENJO T., KOBAYASHI M., Verfahren zum Abscheiden von Stickstoffoxiden aus Abgas. Pat. RFN nr 2600034, 1976.
- 278 YAMADA T. i in., Removal of nitrogen dioxide from flue gas with aqueous sulfite adsorbent. Pat. JP nr 3387, 1976; 3388, 1976.
- 279 ATSUKAWA M. i in., Nitrogen oxide removal from waste gases by sulfite scrubbing. Pat. JP nr 152547, 1975.
- 280 TAKAMI K. i in., Removal of nitrogen oxides from waste gases with adsorbents. Pat. JP nr 46571, 1976, 67265, 1976.
- 281 AZUMA K. i in., Denitrification solution for nitrogen dioxide. Pat. JP nr 130691, 1976; 119672, 1976; 0765, 1977; 24981, 1977.
- 282 YOSHIDA H. i in., Removal of nitrogen oxides from flue gas. Pat. JP nr 24153, 1977; 24155, 1977.
- 283 IZUMI J., Verfahren zur Kontrolle von Stickstoffoxiden in Abgasen. Pat. RFN nr 2703882, 1977.
- 284 HARUTA T., AZUMA K., Removal of NO_x from waste gases. Pat. JP nr 32864, 1978.
- 285 KITO S., TAMAKI A., Simultaneous removal of NO_2 and chlorine from flue gases. Pat. JP nr 86680, 1978.
- 286 MATSUOKA K. i in., Ozone removal from waste gases. Pat. JP nr 124872, 1975.
- 287 NISHIMOTO Y. i in., Removal of nitric oxide from flue gas. Pat. JP nr 128676, 1976.
- 288 HORI S. in., Removal of nitrogen oxides waste gas. Pat. JP nr 122878, 1974.

- 289 MORIGUCHI S., ABE H., Medicine-containing plastic film. Pat. JP nr 133273, 1974.
- 290 KANEKO H. i in., Verfahren zur Entfernung von NO_2 aus einem NO_2 -haltigen Abfallgas. Pat. RFN nr 2625005, 1976.
- 291 WELTY A., Verfahren zum Entfernen von Schwefel- und Stickoxiden aus Gasströmen. Pat. RFN nr 2424337, 1975; 2503236, 1976.
- 292 WELTY A., Removal of sulfur and nitrogen oxides with gaseous absorbent. Pat. US nr 4086324, 1978.
- 293 SHINODA N. i in., Verfahren zur Na-wäsche von Abgasen. Pat. RFN nr 2629181, 1977.
- 294 Exxon Research and Engineering Company. Procédé d'extraction des oxydes de soufre et d'azote des gaz en contenant. Pat. Fr. n° 2299070, 1976.
- 295 KUSE T. i in., Removal of nitrogen oxides from flue gas. Pat. JP nr 59066, 1976.
- 296 ATSUKAWA M., Purification of waste gas containing nitrogen oxides and sulfur dioxide. Pat. JP nr 89675, 1974; 83261, 1975.
- 297 RIECK H. i in., Verfahren zur Herstellung von Ammoniumnitrolo-trisulfonat. Pat. RFN nr 3017172, 1981.
- 298 TAKABATAKE M., Removal of nitrogen oxide from waste gas. Pat. JP nr 126569, 1974; 130363, 1974.
- 299 FUKUBA K. i in., Removal of nitrogen oxides from waste gas. Pat. JP nr 18348, 1975.
- 300 MINE K., Treatment of combustion exhaust gas. Pat. JP nr 61374, 1979.
- 301 MORIGUCHI S. i in., Removal of nitrogen oxides from flue gases. Pat. JP nr 1072, 1975; 47877, 1975; 51969, 1975.
- 302 FURUTA I. i in., Removal of nitrogen oxides from waste gases using ferrous chloride. Pat. JP nr 123570, 1975.
- 303 NAKAYAMA T., Nitrogen oxide removal by a wet method. Pat. JP nr 108681, 1976.
- 304 YOKOTA K. i in., Removal of nitrogen oxide from waste gas. Pat. JP nr 43775, 1977; 43790, 1977.
- 305 IMAGO K., NOMOTO Y., Removal of NO_x from waste gases. Pat. JP nr 145376, 1977.
- 306 YOSHIDA H. i in., Verfahren zur Entfernung von Stickstoffoxiden aus einem sie enthaltenden Gasgemisch. Pat. RFN nr 2447202, 1975.
- 307 MORIGUCHI S. i in., Verfahren zur Entfernung von Stickstoffoxiden aus Fabrikabgasen. Pat. RFN nr 2346000, 1974.
- 308 SAITO T. i in., Purification of waste gas. Pat. JP nr 125271, 1974.
- 309 SAITOH S. i in., Verfahren zum Entfernen von Stickoxiden aus stickoxidhaltigen Gasen in Form Ammoniumsulfat. Pat. RFN nr 2502117, 1975; 2502118, 1975.

- 310 SHIBATA T. i in., Stoffe und Verfahren zur Reinigung von nitrosen Gasen. Pat. RFN nr 2449845, 1975.
- 311 NOMOTO K. i in., Removal of nitrogen oxides from air. Pat. JP nr 93886, 1975.
- 312 FUJI T. i in., Purification of waste gases containing nitrogen oxides. Pat. JP nr 147467, 1975; 60671, 1976.
- 313 TANABE E. i in., Removal of nitrogen oxides from flue gas with a complex solution. Pat. JP nr 61479, 1976.
- 314 SAITO S. i in., Nitrogen oxide removal from waste gases. Pat. JP nr 139050, 1975.
- 315 GORSI T., Verfahren zum Entfernen von Stickstoffoxiden aus industriellen Abgasen und dafür geeignete wässrige Behandlungslösungen. Pat. RFN nr 2460231, 1975.
- 316 ADACHI K. i in., Verfahren zum Regenerieren einer Absorptionlösung, die zum Reinigen von Abgas verwendet wurde. Pat. RFN nr 2554584, 1976.
- 317 SAKANO T. i in., Treatment for nitrogen oxide containing waste gas. Pat. JP nr 119393, 1976; 10855, 1977.
- 318 MATSUMOTO T. i in., Nitrogen oxide removal by scrubbing. Pat. JP nr 26363, 1977; 81962, 1977.
- 319 OMINO A., Removal of nitrogen oxides from waste gas by wet process. Pat. JP nr 140871, 1976.
- 320 SADA E., KUMAZAWA H. i in., Absorption of nitric oxide in aqueous solutions of iron (III)-EDTA chelate and aqueous slurries of magnesium sulfite with iron(III)-EDTA chelate. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 1981, 20(1), 46-49.
- 321 SADA E. i in., Individual and simultaneous absorption of dilute NO and SO₂ in aqueous slurries of MgSO₃ with Fe(II)-EDTA. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 1980, 19(3), 377.
- 322 SENJO T. i in., Verfahren zum Abscheiden von Schwefeloxiden und Stickstoffoxiden aus Verbrennungsabgasen. Pat. RFN nr 2432903, 1975; 2532175, 1976; 2619145, 1976; 2559546, 1977.
- 323 HISHIMUMA Y. i in., Verfahren zur Behandlung von in Verbrennungsabgasen enthaltenen Stickstoffoxiden und Schwefeloxiden. Pat. RFN nr 2703157, 1977.
- 324 NOMOTO K. i in., Verfahren zur Behandlung von Stickstoff- und Schwefeloxide enthaltenden Abgas. Pat. RFN nr 2848788, 1979, 2925959, 1980.
- 325 KITAMURA T. i in., Verfahren zur gleichzeitigen Entfernung von Schwefeldioxid und Stickstoffoxiden aus Abgasen und Rauchgasen. Pat. RFN nr 2833440, 1979.
- 326 RENTZ O., HEMPELMANN R., Die Abscheidung von Stickoxiden bzw. die

- Simultanabscheidung von Schwefeldioxid und Stickoxiden aus Rauchgasen. Teil 1. Staub, Reinhaltung der Luft 1980, 40(4), 137-176.
- 327 RENTZ O., HEMPELMANN R., Die Abscheidung von Stickoxiden bzw. die Simultanabscheidung von Schwefeldioxid von Stickoxiden aus Rauchgasen. Teil 2. Staub, Reinhaltung der Luft 1980, 40(7), 299-304.
- 328 RENTZ O. i in., Entwicklungstand und Tendenzen einer NO_x -Abscheidung aus Kraftwerk-Rauchgasen. Gas, Wärme International 1979, 28(4), 173-182.
- 329 GOLJAND S. M. i in., Očistka gazov ot okislov azota i sernistogo angidrida magnezitovym metodom. Prom. Sanit. Očistka Gazov 1974, 5, 20-21.
- 330 AMANO M., TSUGAWA H., Pilot plant for a wet simultaneous SO_x and NO_x removal process using lime and limestone scrubbing. IHI Engineering Review 1977, 10(4), 72-77.
- 331 SADA E. i in., Kinetics of absorption of sulfur dioxide and nitric oxide in gaseous mixed solutions of sodium chlorite and sodium hydroxide. J. of Chem. Eng. of Japan 1978, 11(4), 276-282.
- 332 SADA E. i in., Single and simultaneous absorptions of lean SO_2 and NO_2 into aqueous slurries of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ or $\text{Mg}(\text{OH})_2$ particles. J. of Chem. Eng. of Japan 1979, 12(2), 111-117.
- 333 PASYNKIEWICZ J., Problemy wspólnego usuwania NO_x i SO_x ze spalin. Gaz, Woda i Techn. Sanit. 1987, 41(2), 46-48.
- 334 PEKALA W. i in., Wykorzystanie promieniowania jonizującego do ochrony środowiska naturalnego człowieka na przykładzie usuwania tlenków azotu i dwutlenku siarki z gazów spalinowych. Mat. konf. Wpływ zanieczyszczeń atmosfery na środowisko, NOT, Warszawa 1980, 8, 201-212.
- 335 TRZNADEL B. J. i in., Koncepcja radiacyjnej technologii oczyszczania gazów odlotowych z SO_2 i NO_x . Ochr. Pow. 1987, 4, 85-89.
- 336 BECHTOLD H., Das Walter-Simultanverfahren zur Abscheidung von Schwefel- und Stickstoffoxiden. VDI-Berichte 1984, nr 495, 159-163.
- 337 FELSVANG K., Das neue Trockenabsorptionsverfahren zur gleichzeitigen Entschwefelung und Entstickung von Rauchgas. Symposium Stickoxide, TU Wien, 1984, maj, 186-201.
- 338 GOSTOMCZYK M. A., KUROPKA J., Opracowanie technologii oczyszczania gazów odlotowych powstałych w procesie trawienia metali kwasem azotowym. Cz. I. Raport Inst. Ochr. Środ. Pwr. Nr 295, 1977.
- 339 GOSTOMCZYK M. A., KUROPKA J., Opracowanie technologii oczyszczania gazów z NO_x powstałych w procesach nitracyjnych. Cz. I. Raport Inst. Ochr. Środ. Pwr. Nr 321, 1978.
- 340 KUROPKA J., GŁOMBA M., Opracowanie technologii oczyszczania gazów

- odlotowych powstałych w procesie trawienia metali kwasem azotowym. Cz. II. Raport Inst. Ochr. Środ. PWr. Nr 341, 1978.
- 341 GOSTOMCZYK M. A., KUROPKA J., Opracowanie technologii oczyszczania gazów z NO_x powstałych w procesach nitracyjnych. Cz. II. Raport Inst. Ochr. Środ. PWr. Nr 31, 1979.
- 342 SOSNOWSKI M., GOSTOMCZYK M. A., KUROPKA J., Oczyszczanie gazów przemysłowych z tlenków azotu po produkcji kwasu siarkowego w FNF Ubocz. Ochr. Środ., Wrocław, Wyd. PZITS, 1983, Nr 402, 54-58.
- 343 SOSNOWSKI M., GOSTOMCZYK M. A., KUROPKA J., Usuwanie tlenków azotu z gazów po produkcji kwasu siarkowego metodą nitrozową. Ochr. Pow. 1984, 1, 4-7.
- 344 SOSNOWSKI M., GOSTOMCZYK M. A., KUROPKA J., Udalenie tlenków azotu z gazów po produkcji kwasu siarkowego metodą nitrozową. Inf. Zaščita Atmosfery 1984, 1, 139-146.
- 345 GOSTOMCZYK M. A., KUROPKA J., SOSNOWSKI M., On the removal and reuse of nitric oxides from process gases of sulphuric acid production. Env. Prot. Engng. 1986, 12(2), 91-98.
- 346 GOSTOMCZYK M. A., KUROPKA J., Usuwanie tlenków azotu z gazów odlotowych. Ochr. Środ., Wrocław, Wyd. PZITS, 1986, Nr 488, 15-16.
- 347 GOSTOMCZYK M. A., KUROPKA J., Ekspluatacionnye rezultaty ustanovki dla sorbcii i utilizacji tlenków azotu po produkcji kwasu siarkowego metodą nitrozową. Inf. Zaščita Atmosfery 1986, 2, 127-130.
- 348 KUROPKA J., GOSTOMCZYK M. A., Badania nad intensyfikacją procesu absorpcji tlenków azotu i usuwania mgły kwasu siarkowego w FNF Ubocz. Raport Inst. Ochr. Środ. PWr. Nr 62, 1986.
- 349 KUROPKA J., GOSTOMCZYK M. A., Technologia usuwania i utylizacji tlenków azotu z gazów odlotowych. Raport Inst. Ochr. Środ. PWr. Nr 33, 1987.
- 350 KUROPKA J., GOSTOMCZYK M. A., A new technology for the removal and reuse of nitrogen oxides contained in industrial gases. Env. Prot. Engng. 1988, 14(1), 39-45.
- 351 KUROPKA J., Technologia oczyszczania gazów z tlenków azotu. Mat. konf. ogólnopolskiego forum Zmniejszenie emisji tlenków azotu z przemysłowych gazów odlotowych. Puławy 1988, s. 39-45.
- 352 KUROPKA J., Unieszkodliwianie tlenków azotu z małych emitorów. Mat. konf. ogólnopolskiego forum Zmniejszenie emisji tlenków azotu z przemysłowych gazów odlotowych. Puławy 1988, s. 46-51.
- 353 KUROPKA J., Oczyszczanie gazów odlotowych z zanieczyszczeń gazowych. Procesy podstawowe. Wrocław, Wyd. PWr., 1988
- 354 KUROPKA J., Oczyszczanie gazów odlotowych z zanieczyszczeń gazowych. Obliczenia, tabele, materiały pomocnicze. Wyd. PWr. (w druku).

- 355 ZARZYCKI R. i in., Absorpcja i absorbery. Warszawa, WNT, 1987.
- 356 PIKOŃ J., Aparatura chemiczna. Warszawa, PWN, 1978.
- 357 HOBLER T., Dyfuzyjny ruch masy i absorbery. Warszawa, WNT, 1976.
- 358 BŁASIŃSKI H., MŁODZIŃSKI B., Aparatura przemysłu chemicznego, Warszawa, WNT, 1976.
- 359 PŁANOWSKI A. N. i in., Procesy i aparaty w technologii chemicznej. Warszawa, WNT, 1974.
- 360 RAMM W., Absorpcja gazow. Moskwa, Izd. Chimija, 1966.
- 361 MENIG H., Luftreinhaltung durch Adsorption, Absorption und Oxidation. Wiesbaden 1977.
- 362 GOSTOMCZYK M. A., MINKIEWICZ J., Oznaczenie tlenków azotu metodą MIMAG. Praca nie publ., Bibl. Inst. Ochr. Środ. PWr., Wrocław 1978.
- 363 KUROPKA J., GOSTOMCZYK M. A., Sposób absorpcji i utylizacji tlenków azotu. Zgł. patentowe.
- 364 KUROPKA J., Kinetyka procesu sorpcji dwusiarczku węgla na anionitach. Praca nie publ., Bibl. Inst. Ochr. Środ. PWr. Wrocław 1976.
- 365 GOSTOMCZYK M. A., KUROPKA J., Oczyszczanie przemysłowych gazów odlotowych metodami sorpcyjnymi. Pr. nauk. Inst. Ochr. Środ. PWr. Nr 36, Wrocław 1978.
- 366 KUROPKA J., GOSTOMCZYK M. A., Anionity a ochrona środowiska. Ochr. Pow. 1978, 1, 9-13.
- 367 TROCHIMCZUK W., KOLARZ B., Synteza i własności porowatych anionitów do sorpcji kwaśnych gazów. Raport Inst. Ochr. Środ. PWr. Nr 43, Wrocław 1973.
- 368 Preparatyka tworzyw sztucznych. Warszawa, PWT, 1961.
- 369 MALIN K., Kwas siarkowy. Warszawa, WNT, 1975.
- 370 KĘPIŃSKI J., Technologia chemiczna nieorganiczna. Warszawa, PWN, 1975.

Praca wpłynęła do Redakcji 1988 08. 8

REMOVAL OF NITROGEN OXIDES FROM INDUSTRIAL GASES

The ever increasing contamination with nitrogen oxides is becoming a problem of a serious concern and calls for the adequate control measures. The paper gives a detailed account of the state-of-the-art with the emphasis on the removal of nitrogen oxides from industrial gases. On this basis, an experimental study was initiated with the aim to develop an effective treatment technology. The experiments were performed in a wide range of variable parameters on artificial gases prepared in acidic solutions (with and without catalysts), in alkaline solutions (with and without oxidizers or reductants) and in inorganic salt solutions. Some of the solutions were found to be suitable for the removal

of nitrogen oxides from industrial gases. There was also an indication that the treatment process might be intensified. Empirical formulae were derived to describe the influence of some major parameters on the removal efficiency. These are as follows concentration of nitrogen oxides in the gas stream, gas flow velocity, concentration and type of the absorbing solution, spraying rate, type and depth of the packing, and gas flow resistance. To generalize the experimental results for acidic and alkaline absorption of nitrogen oxides and for the sorption of nitrogen oxides on anion exchangers the correlations have been established in the form of the function

$$\eta = 1 - \exp -[f(\text{process variables})] \quad (1)$$

where η is treatment efficiency.

Four technological variants have been proposed for the removal of nitrogen oxides from the flue gases emitted both by small and large industrial plants:

- (a) technology of removal and utilization of nitrogen oxides carried in the flue gas from the manufacture of sulphuric acid by the two-acid method;
- (b) technology of nitrogen oxides removal from flue gases in alkaline sodium hypochlorite solution;
- (c) technology of nitrogen oxides removal from flue gases in alkaline sulphite solution;
- (d) technology of nitrogen oxides removal from flue gases on anion-exchange beds.

The technology itemized as (a) has been developed for the superphosphate department of a phosphatic fertilizers manufacturing plant. The technology has the following advantages: it yields a complete removal of sulphuric acid mist, abates the quantity of nitric acid required for the production of 1000 kg of sulphuric acid from 21 kg to 6.5 kg, and enables reuse of the products from flue gas treatment in the main technological process.

The technologies itemized as (b), (c) and (d) not only reduce the atmospheric concentrations of nitrogen compounds in the vicinity of small industrial plants to the admissible values, but also enable the utilization of the treatment products.

Each of the proposed technological systems is simple, enabling low-cost construction and operation.

ОЧИСТКА ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ ОТ ОКИСЛОВ АЗОТА

Представлена проблема заражения среды окислами азота и средства, способствующие улучшению и охране естественной среды. Сделан комплексный анализ актуального состояния техники в области методов очистки отходящих газов от окислов азота, а также предприняты собственные исследования разработки технологии очистки отходящих газов от окислов азота. Установлена пригодность избранных абсорбционных растворов для обезвреживания окислов азота, происходящих из отходящих газов, а также возможность интенсификации процесса очистки. Установлены эмпирические зависимости, описывающие влияние основных параметров, как концентрация окислов азота в газе, быстрота газа, концентрация и вид абсорбционного раствора, густота орошения, вид и высота насадки, а также газовое сопротивление, на процесс очистки газов от окислов азота. Разработаны корреляции, обобщающие результаты исследований кислой и щелочной абсорбций окислов азота, а также сорбции окислов азота на анионитах в виде функции $\eta = I - [\exp -f (\text{переменные процесса})]$. Многовариантные исследования дали основу для разработки технологии удаления и утилизации окислов азота из отходящих газов после производства серной кислоты нитрозным методом, а также технологии обезвреживания окислов азота из малых эмитирующих устройств. Разработанные технологии составляют предложение очистки отходящих газов от окислов азота в очень простой технологической системе. Они имеют, затем, обоснование как экономическое, так и из-за охраны естественной среды в широкой полосе вокруг заводов, эмитирующих окислы азота.

SPIS RZECZY

1. Wstęp	3
2. Problem skażenia środowiska tlenkami azotu	5
2.1. Tlenki azotu - emisja, imisja, wartości dopuszczalne	5
2.2. Mechanizm powstawania tlenków azotu	7
2.3. Skutki toksycznego oddziaływania tlenków azotu na czło- wieka i jego środowisko	7
2.4. Możliwości ograniczenia emisji tlenków azotu	9
3. Oczyszczanie gazów odlotowych z tlenków azotu - obecny stan techniki	10
3.1. Redukcja katalityczna	11
3.2. Adsorpcja	14
3.3. Absorpcja	14
3.3.1. Absorpcja kwaśna	14
3.3.2. Absorpcja alkaliczna	18
3.4. Jednoczesne usuwanie tlenków azotu i dwutlenku siarki z gazów odlotowych	29
3.5. Omówienie metod oczyszczania gazów odlotowych z tlenków azotu	32
4. Cel pracy	34
5. Oczyszczanie gazów odlotowych z tlenków azotu - badania włas- ne	34
5.1. Stosowana aparatura i metodyka badań	35
5.1.1. Opis instalacji doświadczalnej	35
5.1.2. Metodyka pomiarów	36
5.1.3. Zasada doboru reagentów	38
5.2. Badania absorpcji tlenków azotu w roztworach kwaśnych.	39
5.2.1. Absorpcja tlenków azotu w wodzie i w roztworach kwasów nieorganicznych	39
5.2.2. Absorpcja tlenków azotu w roztworach kwaśnych z dodatkiem substancji utleniających.	48
5.2.3. Omówienie wyników badań	55

5.3. Badania absorpcji tlenków azotu w roztworach akalicznych	57
5.3.1. Absorpcja tlenków azotu w roztworach wodorotlenków i węglanów	58
5.3.2. Absorpcja tlenków azotu w roztworach alkalicznych z substancjami utleniającymi	69
5.3.3. Absorpcja tlenków azotu w roztworach alkalicznych z substancjami redukującymi	79
5.3.4. Omówienie wyników badań	84
5.4. Absorpcja tlenków azotu w roztworach soli nieorganicznych	86
5.5. Oczyszczanie gazów z tlenków azotu na anionitach	89
5.5.1. Badania porównawcze	89
5.5.2. Badania sorpcji tlenków azotu na anionicie FFD	93
5.5.3. Omówienie wyników badań	96
5.6. Korelacje uogólniające wyniki eksperymentów	97
5.6.1. Absorpcja kwaśna tlenków azotu	97
5.6.2. Absorpcja alkaliczna tlenków azotu	98
5.6.3. Sorpcja tlenków azotu na anionitach	99
5.7. Koncepcja intensyfikacji procesu oczyszczania gazów odlotowych z tlenków azotu po produkcji kwasu siarkowego metodą nitrozową	99
5.7.1. Zmiany technologiczne w procesie wytwarzania kwasu siarkowego metodą nitrozową	99
5.7.2. Usuwanie tlenków azotu z gazów poprodukcyjnych	101
5.8. Podsumowanie wyników badań własnych	103
6. Opracowane technologie oczyszczania gazów odlotowych z tlenkiem azotu	108
6.1. Technologia usuwania i utylizacji tlenków azotu z gazów odlotowych po produkcji kwasu siarkowego metodą nitrozową	108
6.2. Technologie unieszkodliwiania tlenków azotu z małych emitorów	111
6.2.1. Technologia oczyszczania gazów odlotowych z tlenków azotu w alkalicznym roztworze podchlorynu sodowego	111
6.2.2. Technologia oczyszczania gazów odlotowych z tlenków azotu w alkalicznym roztworze siarczynów lub siarczków	113
6.2.3. Technologia oczyszczania gazów odlotowych z tlenków azotu na anionitach	114
6.3. Warunki i perspektywy wdrożenia opracowanych technologii oczyszczania gazów z tlenków azotu	115
7. Wnioski końcowe	116
Literatura	116

CONTENTS

1. Introduction	3
2. Contamination of environmental with nitrogen oxides	5
2.1. Nitrogen oxides - emission, imission and admissible values	5
2.2. Mechanism governing the formation of nitrogen oxides	7
2.3. Health implications and environmental impact due to the toxic influence of nitrogen oxides	7
2.4. Abatement of nitrogen oxides emission	9
3. Removal of nitrogen oxides from industrial gases - State-of-the-art	10
3.1. Catalytic reduction	11
3.2. Adsorption	14
3.3. Absorption	14
3.3.1. Acidic absorption	14
3.3.2. Alkaline absorption	18
3.4. Concurrent removal of nitrogen oxides and sulphur dioxide	29
3.5. Methods of nitrogen oxides removal	32
4. Aim and scope of the investigations.	34
5. Removal of nitrogen oxides - Experimental study	34
5.1. Apparatus and methods	35
5.1.1. Experimental system	35
5.1.2. Measuring methods.	36
5.1.3. Choice of reagents	38
5.2. Absorption of nitrogen oxides in acid solutions	39
5.2.1. Absorption in aqueous solutions and inorganic acids	39
5.2.2. Catalyzed absorption in acid solutions	48
5.2.3. Discussion of results	55
5.3. Absorption of nitrogen oxides in alkaline solutions	57
5.3.1. Absorption in hydroxide and carbonate solutions	58
5.3.2. Absorption in alkaline media containing oxidizers	69
5.3.3. Absorption in alkaline media containing reductants	79
5.3.4. Discussion of results	84
5.4. Absorption of nitrogen oxides in inorganic salt solutions	86
5.5. Removal of nitrogen oxides on anion exchangers	89
5.5.1. Comparative study.	89

	143
5.5.2. Sorption on FFD anion exchangers	93
5.5.3. Discussion of results	96
5.6. Correlations generalizing experimental results	97
5.6.1. Acidic absorption of nitrogen oxides	97
5.6.2. Alkaline absorption of nitrogen oxides	98
5.6.3. Sorption of nitrogen oxides on anion exchangers. .	99
5.7. Intensification of nitrogen oxide removal from flue gases produced during manufacture of sulphuric acid by the two- -acid method	99
5.7.1. Technological modification of the two-acid manufac- ture of sulphuric acid	99
5.7.2. Removal of nitrogen oxides from the process gas .	101
5.8. Discussion of the experimental results	103
6. Proposed technologies of nitrogen oxides removal from indust- rial gases	108
6.1. Removal and utilization of nitrogen oxides from the flue gases produced during manufacture of sulphuric acid by the two-acid method	108
6.2. Removal of nitrogen oxides coming from small emission sources	111
6.2.1. Removal of nitrogen oxides from flue gases in an alkaline solution of sodium hypochlorite	111
6.2.2. Removal of nitrogen oxides from flue gases in al- kaline solutions of sulphites and sulphides . . .	113
6.2.3. Removal of nitrogen oxides from flue gases on ani- on exchangers	114
6.3. Requirements and prospects of implementation	115
7. Summarizing comments and conclusions	116
Literature	116

Cena zł 270,—

Subscription should be sent (at any time of the year) to:

"Ars Polona"

Krakowskie Przedmieście 7, 00-068 Warszawa
or OR PAN, 00-901 Warszawa, PKiN, POLAND

Bank account number: PKO BP XV Oddz. W-wa 1658-201045-139-11

Wydawnictwa Politechniki Wrocławskiej
ma stałe na składzie Księgarnia Wr 49
Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław
oraz Wojewódzka Księgarnia Techniczna
ul. Świdnicka 8, 50-067 Wrocław

ISSN 0084-2869