

POSTUPCI ZA UKLANJANJE SUMPORNIH I AZOTNIH OKSIDA IZ OTPADNIH GASOVA**PROCEDURES FOR REMOVING SULFUR AND NITROGEN OXIDES FROM WASTE GASES**

Andela Najdanović, Zoran Čepić, *Fakultet tehničkih nauka, Novi Sad*

Oblast – ZAŠTITA ŽIVOTNE SREDINE

Kratak sadržaj – U radu su analizirane i detaljnije predstavljene različite tehnologije za smanjenje emisije sumpornih i azotnih oksida iz otpadnih gasova, sa akcentom na one koje danas imaju najširu primenu.

Gljučne reči: *Otpadni gasovi, Termoenergetska postrojenja, Odsumporavanje dimnih gasova (FGD), Selektivna katalitička redukcija (SCR), Selektivna nekatalitička redukcija (SNCR)*

Abstract – *The paper presents various technologies for reducing the emission of sulfur and nitrogen oxides from waste gases, with an emphasis on those that have the widest application today.*

Keywords: *Waste gases, Thermal power plants, Flue gas desulfurization (FGD), Selective catalytic reduction (SCR), Selective non catalytic reduction (SNCR)*

1. UVOD

Usled činjenice da je kvalitet životne sredine, a pre svega vazduha, značajno narušen poslednjih decenija od presudne je važnosti posvetiti se sagledavanju antropogenog uticaja na isti. Osnova za očuvanje ljudske egzistencije jeste ekonomski i društveni razvoj kao i zdrava životna sredina. Ove segmente savremenog načina života je sve teže uskladiti jer, najčešće jedan umanjuje drugi i obrnuto.

Uz pretpostavku da gotovo sva termoenergetska postrojenja i energetski izvori imaju manji ili veći negativan uticaj na kvalitet vazduha, usled ispuštanja otpadnih (dimnih) gasova u atmosferu, od presudnog je značaja usmeriti se na primenu kako komercijalnih tako i inovativnih postupaka za prečišćavanje, a u skladu sa svim trenutno važećim zakonskim propisima.

Postupci odsumporavanja, u pogledu upotrebe nastalog proizvoda, mogu se podeliti u dve grupe: regenerativni postupci (nastaje proizvod koji se dalje koristi) i neregenerativni postupci (nastali produkt se odlaže kao otpadni materijal). Pored naverenih metoda, postupci odsumporavanja mogu biti: vlažni postupci, suvi postupci i polusuvi postupci.

Pored primarnih mera, znatno širu primenu imaju sekundarne mere. Danas se za smanjenje emisije azotnih

oksida najčešće koristi postupak selektivne katalitičke redukcije (eng. SCR) i, u nešto manjoj meri, proces selektivne nekatalitičke redukcije (eng. SNCR).

U radu će biti prikazane tehnologije za uklanjanje sumpornih i azotnih oksida iz dimnih gasova sa osvrtom na one koje danas imaju najširu primenu poput vlažnog postupka odsumporavanja dimnih gasova (eng. FGD) i procesa selektivne katalitičke redukcije (eng. SCR). Praktična primena dve pomenute tehnologije opisana je kroz primere rada dve termoelektrane (TE Plomin 2 i TE Ugljevik).

2. PRIMARNE MERE – TEHNOLOGIJE ZA SMANJENJE EMISIJE SUMPORNIH (SO_x) I AZOTNIH (NO_x) OKSIDA

Mere za smanjenje emisije sumpornih i azotnih oksida delimo u dve osnovne grupe: primarne i sekundarne mere. U okviru ovih mera postoji značajan broj tehnologija koje su danas u upotrebi.

Promena vrste goriva

Ova mera se postiže prelaskom na npr. prirodni gas, u kojem su koncentracije sumpora i azota zanemarljivo male, a emisije SO_x i NO_x pri sagorevanju neznatne.

Uklanjanje sumpora iz fosilnih goriva

Prilikom upotrebe uglja jedna od primarnih mera za smanjenje emisija SO_x jeste odsumporavanje uglja primenom odgovarajućih postupka oplemenjivanja (postupci pranja, dvostepena flotacija u koloni, gravitacijska koncentracija, elektrostatička separacija i dr.), čime se iz uglja uklanja značajan deo piritita (33 – 92%) [1].

Gorionici sa niskim sadržajem NO_x

Konstrukcija gorionika sa niskim sadržajem NO_x se bazira na principu uvođenja goriva i vazduha za sagorevanje, kojim se reguliše njihovo mešanje, kako bi se ostvarili strujni, koncentracioni i temperaturni uslovi, pri čemu se smanjuje formiranje NO_x.

Modifikacija uslova sagorevanja

Prelazom sa klasičnog načina sagorevanja uglja na sagorevanje u fluidizovanom sloju, uz dodatak krečnjaka kao adsorbensa, zajedničkim spaljivanjem tečnog i gasovitog goriva, kao i drugim promenama ili poboljšanjima tehnologije sa ciljem povećanja učinkovitosti postiže se manja potrošnja goriva i ujedno emisija zagađujućih materija.

NAPOMENA:

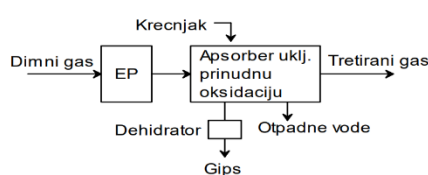
Ovaj rad proistekao je iz master rada čiji mentor je bio doc. dr Zoran Čepić.

3. SEKUNDARNE MERE – TEHNOLOGIJE ZA UKLANJANJE SO_x IZ DIMNIH GASOVA

Trenutno je u svetu poznat veliki broj različitih postupaka uklanjanja SO_x i NO_x iz dimnih gasova. Svi ovi postupci ne predstavljaju tehnološke celine i nalaze se na različitom stepenu razvitka, od laboratorijskih postrojenja, gde se još uvek ispituju osnovne karakteristike tih postupaka, pa do demonstracionih postrojenja i njihove pune komercijalne primene. U daljem tekstu će biti predstavljene tehnologije sa najširoom primenom [3].

3.1 Osnovni princip tehnologije vlažnog postupka odsumporavanja dimnih gasova

Vlažni skruberi su najčešće primenjivana tehnologija kada je reč o smanjenju emisije SO₂ iz dimnih gasova. Na slici 1 prikazana je pojednostavljena tehnološka šema postupka odsumporavanja dimnih gasova vlažnim postupkom.



Slika 1 Tehnološka šema postupka odsumporavanja dimnih gasova mokrim postupkom [2]

Prečišćavanje dimnog gasa vrši se kontaktom između dimnog gasa i suspenzije krečnjaka koji se odvija u apsorberu sistema za odsumporavanje. Gas se uvodi u donjem delu i struji nagore pri čemu dolazi u kontakt sa raspršenom suspenzijom krečnjaka, koja pada naniže sa nekoliko nivoa za raspršivanje. Strujanje dimnog gasa i suspenzije je suprotnosmerno.

3.2 Osnovni princip tehnologije suvog postupka odsumporavanja dimnih gasova

Prečišćavanje dimnih gasova se zasniva na reakciji gasovitih polutanata, kao što su SO₂, SO₃, HCl, HF, sa dodatim sprasanim suvim sorbentom. Nastali produkt se izdvaja kao suva so pomoću uređaja za otprašivanje. Za ovakav vid prečišćavanja najčešće se kao sorbent koriste krečnjak, kreč ili dolomit [3].

Sorbent (najčešće sastavljen od CaCO₃, CaO ili Ca(OH)₂) se zatim dovodi u formi fine granulacije iz silosa i ubrizgava u ložište koje se nalazi iznad gorionika. Na taj način se efikasno distribuira po celom ložištu.

3.3 Osnovni princip tehnologije polusuvog postupka odsumporavanja dimnih gasova

Dimni gasovi se iz kotla dovode u apsorber postrojenja za odsumporavanje dimnog gasa (ODG postrojenje). Suspenzija sorbenta čija je aktivna komponenta Ca(OH)₂ se, preko uređaja za raspršivanje, uvodi u tok dimnog gasa.

Voda iz suspenzije zatim isparava pri čemu se komponente dimnog gasa kao što su SO₂, SO₃, HCl i HF vezuju u vidu soli kalcijuma.

Za raspršivanje apsorbujućeg agensa, u zavisnosti od isporučioaca koriste se ili dvojne mlaznice (za sabijeni vazduh i suspenziju) ili centrifugalni raspršivači.

4. SEKUNDARNE MERE – TEHNOLOGIJE ZA UKLANJANJE NO_x IZ DIMNIH GASOVA

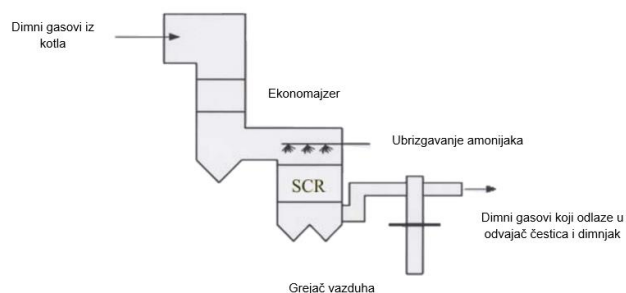
4.1 Selektivna katalitička redukcija (SCR)

Proces selektivne katalitičke redukcije podrazumena upotrebu reagensa za redukciju (tzv. agensa) koji sadrži vezani azot kao što su amonijak NH₃ ili urea CO(NH₂)₂.

Rezultati istraživanja elektroenergetskih preduzeća koja primenjuju SCR proces ukazali su da oko 80% koristi amonijak (anhidrovani i vodeni), dok ostatak od 20% primenjuje ureu [4].

4.1.1 Opis procesa

SCR omogućava redukciju azotnih oksida u uslovima visoke koncentracije kiseonika. Reagens za redukciju na bazi azota ubrizgava se u dimne gasove nakon procesa sagorevanja. U dimnim gasovima dolazi do selektivnih reakcija, što znači da se istovremeno ne odvajaju i ostali gasovi kao što su npr. SO₂ i/ili NH₃ u tačno specificiranom temperaturnom opsegu od 300 – 400°C, u prisustvu kiseonika i katalizatora pri čemu kao produkti reakcije nastaju molekularni azot (N₂) i vodena para (H₂O) [5]. Na slici 2 prikazana je pojednostavljena šema toka procesa za SCR.



Slika 2 Pojednostavljena šema toka procesa za SCR [6]

Brzina reakcije raste usled upotrebe katalizatora što ima za cilj da se proces može odvijati pri temperaturnom intervalu od 280 do 400°C (za razliku od SNCR) [6].

4.1.2 Reakcija redukcije, Agens, Katalizator

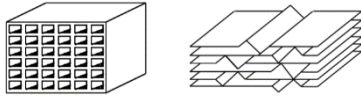
Kao redukciono sredstvo tj. agens u većini SCR sistema se koristi amonijak u gasovitom agregatnom stanju jer na taj način lako prodire u pore katalizatora. Amonijak je potrebno prevesti u gasnu fazu pre procesa ubrizgavanja pomoću isparivača.

Agens – redukciono sredstvo

Određene elektrane se, u cilju smanjenja emisije azotnih oksida, opredeljuju za sistem reagensa tj. kombinaciju urea – amonijak pri čemu se amonijak (vodeni) proizvodi na mestu upotrebe.

Katalizator

Osnovna uloga katalizatora prilikom primene u SCR sistemima jeste ubrzanje reakcije redukcije azotnih oksida (NO_x). Struktura katalizatora je vrlo porozna sa velikim brojem aktivnih mesta. Najčešće se koristi katalizator izrađen od metala ili keramike. Danas se najčešće koriste katalizatori u obliku saća, dok se u nekim slučajevima mogu koristiti i pločasti katalizatori (Slika 3).



Slika 3 Vrste SCR katalizatora: levo – u obliku saća, desno – pločasti katalizator [7]

Svi elementi, odnosno delovi katalizatora smešteni su unutar tzv. katalizatorskog modula. Moduli se zatim slažu u više slojeva. Najčešće korišćen modul je dimenzija 1m x 2m u površini i 1m u visini.

4.2 SELEKTIVNA NEKATALITIČKA REDUKCIJA (SNCR)

Selektivna nekatalitička redukcija (SNCR) predstavlja metod koji se primenjuje na stacionarne izvore i koji ima za cilj smanjenje emisije azotnih oksida ubrizgavanjem jedinjenja oblika $\text{NH}_2 - \text{X}$ u dimne gasove radi redukcije NO_x u molekularni azot (N_2).

Veliki broj postrojenja za selektivnu nekatalitičku redukciju danas se projektuju za stepen smanjenja emisije NO_x od 10 – 50% (sa molarnim odnosom $\text{NH}_3 / \text{NO}_2 = 0,5 - 0,9$) i nivo emisije od 500 – 800 mgNO_x/m^3 , a koji zadovoljavaju zakonske regulative u većini država [8].

4.2.1 Opis procesa

SNCR se zasniva na hemijskoj redukciji molekula NO_x u molekularni azot (N_2) i vodenu paru (H_2O). Nakon procesa sagorevanja redukciono sredstvo na bazi azota, poput amonijaka ili uree, ubrizgava se u dimni gas pri čemu oni moraju biti na temperaturi od 900 – 1100°C [8].

SCR proces je relativno jednostavan hemijski proces koji započinje ubrizgavanjem reagensa koji sadrži vezani azot kao što je amonijak (NH_3) ili urea $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$. Unutar odgovarajućeg temperaturnog intervala, urea u gasnoj fazi ili amonijak se razlažu na slobodne radikale kao što su NH_3 i NH_2 . Nakon niza reakcija, radikali amonijaka dolaze u kontakt sa azotnim oksidima gde dolazi do njihove redukcije na H_2 i H_2O .

Primarni nusprodukt koji nastaje tokom SCNR procesa bilo da se kao reagens koristi amonijak ili urea jeste azotosuboksid (N_2O) [8].

5. PRIMER PRIMENE - UGRADNJA DeNO_x POSTROJENJA U TE PLOMIN 2

Za DeNO_x postrojenje u TE Plomin 2 izabrana je SCR tehnologija (Selective Catalytic Reduction) sa ugrađena tri sloja katalizatora unutar samog kotla, pre kotlovske zagrejača vazduha. Kao maksimalna emisija koju će ostvarivati ugrađeno DeNO_x postrojenje zahtevano je 80 mg/Nm^3 .

5.1 Princip rada SCR tehnologije u TE Plomin 2

Princip tehnološke redukcije NO_x jedinjenja je sledeći: Doziranjem amonijačne vode (NH_4OH) u struju dimnih gasova u kotlu, na površinama katalizatora dolazi do selektivne katalitičke redukcije (SCR), čime se NO_x jedinjenja raspadaju na čisti azot i vodu, koja zatim kao para odlazi s dimnim gasovima u atmosferu (Slika 6). Raspršivanje amonijačne vode i mešanje sa dimnim gasovima pospešuje se posebnim mlaznicama i skretnim limovima ugrađenim u unutrašnjosti kotla [9].

Katalizatori su izrađeni od keramičkog materijala sačinjenih od mešavine metalnih oksida: TiO_2 (75%), WO_3 (5%), SiO_2 9%, CaO (5%), Al_2O_3 (2%), izrađeni tehnologijom sličnom proizvodnji cigle. Elementi katalizatora su sačaste kutije kroz koje struji dimni gas, poslagane u 3 sloja. Trenutno su samo 2 sloja ispunjena katalizatorskim elementima dok je treći prazan. Nakon 3 godine rada u ovom režimu biće dodati treći sloj te će sve zajedno raditi sledećih 6 godina. Nakon toga će biti zamenjen prvi sloj novim katalizatorskim elementima pa će sve zajedno raditi naredne 3 godine. Na slici 4 prikazani su katalizatorski elementi.



Slika 4 Katalizatorski elementi pre i nakon ugradnje [9]

5.2 Zaključak - ostvareni rezultati

Uočen je značajan pad emisije azotnih oksida u odnosu na raniji rad TE Plomin 2, što predstavlja rezultat početka rada DeNO_x postrojenja [9].

6. PRIMER PRIMENE – UGRADNJA DeSO_x POSTROJENJA U TE UGLJEVIK

Značajne emisije sumpor – dioksida (SO_2) čine termoelektranu Ugljevik jednim od najvećih stacionarnih izvora zagađenja u Bosni Hercegovini. Izgradnja sistema za odsumporavanje (ODG) na Termoelektrani Ugljevik sprovedena je u već postojećem krugu TE Ugljevik, neposredno uz dimnjak. Za odsumporavanje dimnih gasova izabran je vlažni postupak.

6.1 Sistemi i objekti postrojenja odsumporavanja

Postrojenje odsumporavanja dimnih gasova po vlažnom postupku (slika 5) sa krečnjakom ima četiri glavna sistema, a to su: sistem dimnih gasova, sistem apsorbera, rukovanje krečnjakom, rukovanje gipsom, uključujući i tretman otpadnih voda ODG.



Slika 5 Objekti odsumporavanja [10]

6.2 Princip rada ODG postrojenja

U dva rezervoara, zapremine 175 m^3 , skladišti se suspenzija krečnjaka. Pomoću ugrađenih mešalica suspenzija se kontinuirano meša. Odatle se suspenzija doprema u apsorber. Dimni gasovi ulaze u donji deo otvorene komore apsorbera. Kao apsorber se koristi krečnjak koji se u obliku suspenzije dodaje u apsorber.

Neophodna suspenzija krečnjaka se priprema u sistemu za mlevenje krečnjaka. Dimni gasovi se ispiraju pomenutom suspenzijom, pri čemu se ona raspršuje kroz malaznice postavljene u 6 odvojenih nivoa prskanja.

Suspenzija gipsa se distribuira u stanicu gde se zatim deli na razređeni i gusto koncentrisani deo.

6.3 Zaključak – ODG sistem u TE Ugljevik

Iako će ODG postrojenje, kao nusprodukt, proizvoditi gips koji se može dalje vrednovati kroz prodaju, nije realno očekivati da Republika Srpska ima značajniju potrebu za ovim nusproduktom. Zbog toga se planira da se proizvedeni gips odloži u okviru površinskog kopa uglja Bogutovo Selo. Puštanjem u rad postrojenja za odsumporavanje dimnih gasova vlažnim postupkom TE Ugljevik je smanjila emisije SO₂ za oko 80 puta i na taj način postala najčistija termoelektrana u regionu [10].

7. ZAKLJUČAK

S obzirom na činjenicu da su mnoga termoeenergetska postrojenja locirana u neposrednoj blizini urbanih sredina, emisije zagađujućih materija su sve češći predmet istraživanja.

U radu su prikazane različite tehnologije koje se danas koriste prilikom uklanjanja sumpornih i azotnih oksida iz dimnih gasova.

Nakon ugradnje DeNO_x postrojenja u TE Plomin 2 emisije azotnih oksida smanjene su sa 750 mg/Nm³ na 200 mg/Nm³. Merenje emisije NO_x jedinjenja u prvoj godini rada pokazale su da su vrednosti ispod GVE te da je traženi rezultat postignut [9].

Izgradnjom sistema za odsumporavanje dimnih gasova vlažnim postupkom, u TE Ugljevik, dolazi do značajnih smanjenja emisije sumpornih oksida za oko 80 puta. Nakon puštanja ODG sistema u rad, TE Ugljevik postaje najčistija termoelektrana u regionu [10].

8. LITERATURA

[1] Salopek, B.: Energija iz ugljena i okoliš. U: Zbornik radova simpozija "Doprinos rudarstva energetici Hrvatske", 3.12.1993., RGN fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 1993., str 235-246

[2] Stojanović C.P. Optimalne varijante snabdevanja termoelektrane apsorcentom. Hemijska industrija. 2015; vol 69, str 443–452

[3] J. Đuković i V. Bojanić, Aerozagadenje : pojam, stanje, izvori, kontrola i tehnološka rješenja / 2000. Postupci odsumporavanja, str 232

[4] Sorrels J. L.: Selective Catalytic Reduction, Chapter 2, 2019

[5] Mussatti D. C.: Selective Catalytic Reduction, Chapter 2, October 2000

[6] Z. Milovanović: Termoeenergetska postrojenja - Tehnološki sistemi, projektovanje i izgradnja, eksploatacija i održavanje, Univerzitet u Banjoj Luci, Mašinski fakultet, Banja Luka, 2011, str 127

[7] Morris D. A. , Bartholomew C.: Heterogeneous Catalyst Deactivation and Regeneration: A Review, 2015

[8] Richards J. R.: Control of Nitrogen Oxides Emissions, Air Pollution Training Institute (APTI) September 2000, str. 13

[9] Vukelić I. : Ugradnja DeNO_x postrojenja u TE Plomin 2, HEP Proizvodnja d.o.o. /TE Plomin, Plomin, 2018

[10] Stajić S.: Primena vlažnog postupka odsumporavanja dimnih gasova na primeru termoelektrane ugljevik, FTN, Master rad, 2020

Kratka biografija:



Andela Najdanović rođena je u Pančevu 1997. god. Master rad na Fakultetu tehničkih nauka iz oblasti Zaštite životne sredine odbranila je 2021.god.

kontakt: andjela.najdanovic1@gmail.com



Zoran Čepić je osnovne i master studije završio 2008. godine, na Fakultetu tehničkih nauka, smer Mašinstvo - Toplotna tehnika. Doktorirao je 2018. godine na Departmanu za inženjerstvo zaštite životne sredine i zaštite na radu, gde je zaposlen kao docent.