

## TEHNOLOGII MODERNE DE REDUCERE A EMISIILOR DE OXIZI DE AZOT ȘI SULF DIN GAZELE DE ARDERE

*Alexandru CRACIUN, Gheorghe DUCA, Tudor SAJIN\**

*CCȘ „Chimia aplicată și ecologică”*

*\*Institutul de Fizică Aplicată al AȘM*

Modern technologies for diminishing of the content of  $\text{NO}_x$  and  $\text{SO}_x$  in combusted gases based on the application of selective, low temperature, njectalytic reducer, as well as with application of electric corona discharges combined with alternative electric field that influence the stream of burned gases, along with injection of ammonia are presented in the paper. A new catalyst combined with a nitrogen trap is presented in the work as well.

Oxizii de sulf ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ) rezultă de pe urma arderii sulfului conținut în combustibil, cauzând fenomenul coroziunii de temperatură joasă a elementelor cazanelor de abur.

În carburanții lichizi sulful se conține în cantități de la 0,05 până la 0,15% (în gazul lampant și carburanții pentru cazane) și până la 3,5% (în păcură). În gazele de ardere  $\text{SO}_2$  are fracția de masă de 98-99%, restul (1-2%) revenindu-i  $\text{SO}_3$ .

Creșterea emisiilor de oxizi ai sulfului ( $\text{SO}_x$ ) și ai azotului ( $\text{NO}_x$ ) conduce la acidularea precipitațiilor, la generarea de aerosoli și de ozon în atmosferă.

În Tabelul 1 sunt prezentate date despre gradul de poluare cu substanțe nocive a localităților din Republica Moldova. Aceste date sunt furnizate de către Serviciul Hidrometeorologic de Stat din Moldova.

**Tabelul 1**

### Gradul de poluare cu substanțe nocive în localitățile din Republica Moldova

Poluantul	Concentrații anuale medii, $\text{mg}/\text{m}^3$			
	Anul 2005			
	Chișinău	Bălți	Tiraspol	Bender
Suspensii solide	0,08	0,3	0,07	0,04
Dioxid de sulf, $\text{SO}_2$	0,01	0,03	0,0003	0,002
Monoxid de carbon, CO	2,2	1,2	1,8	1,7
Dioxid de azot, $\text{NO}_2$	0,04	0,03	0,02	0,012
Fenol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	0,002	-	0,006	-
Formaldehidă, $\text{CH}_2\text{O}$	0,004	0,07	0,003	0,007

În Tabelul 2 sunt prezentate date privind concentrația limită admisibilă (CLA) și indicele de toxicitate, care este raportul de diluare cu aer a unui șir de substanțe toxice prezente în gazele de ardere [1].

**Tabelul 2**

### Concentrația limită admisibilă (CLA)

Poluantul	CLA, $\text{mg}/\text{m}^3$	Indicele de toxicitate, K
CO	1,000000	1,0
$\text{NO}_x$	0,085000	11,8
$\text{CH}_x$	1,500000	0,67
C	0,500000	20,00
Pb	0,000700	$1,43 \cdot 10^3$
$\text{O}_3$	0,1000	-
Hydrocarburi aromatice policiclice (HAP)	0,000001	$1 \cdot 10^6$

Din acest Tabel rezultă că atingerea CLA prin diluare cu aer practic este imposibilă pentru majoritatea substanțelor toxice. De aceea, este necesară elaborarea și utilizarea unor metode de ardere completă a combustibilului.

Valorile concentrațiilor sunt mult mai inferioare decât valorile pentru concentrațiile limită admisibilă (CLA). Doar concentrația oxidului CO depășește de 1,2-2,2 ori valoarea CLA, însă emisiile de  $\text{NO}_x$  și  $\text{SO}_x$  cresc anual odată cu mărirea numărului de automobile și a capacităților energetice ale generatoarelor de energie (Stația termoelectrică din Cuciurgan).

Soluționarea problemei privind diminuarea emisiilor de  $\text{SO}_x$  și  $\text{NO}_x$  impune optimizarea tehnologiilor vechi și elaborarea unor tehnologii noi de diminuare a acestor emisii în atmosferă. La arderea gazului rolul principal în formarea oxizilor de azot revine mecanismului termic: în zona temperaturilor maxime de circa 2100K (1827°C) decurg următoarele reacții:



Există și o altă explicație a procesului de formare a oxizilor de azot la arderea diferitelor tipuri de carburanți.

Datorită temperaturii înalte a flăcării, azotul din aer devine activ, se combină cu excesul de oxigen și formează oxizii:  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ . Monoxidul de azot constituie aproximativ 95% din suma tuturor oxizilor de azot [2] și rezultă de pe urma reacției:



În [3] se evidențiază faptul că la temperaturi mai joase de 1730°C formarea  $\text{NO}$  poate avea loc în prezența altor elemente active conform schemei:



Dacă metanul este impurificat cu adaosuri ce conțin azot [5], atunci monoxidul de azot se formează conform schemei:



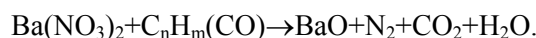
Deci, micșorarea cantității de oxizi formați poate fi obținută prin micșorarea temperaturii procesului, iar aceasta nu poate fi realizată întotdeauna, deoarece se micșorează randamentul agregatului de căldură. Prin elaborarea motorului Diesel cu ardere curată constructorii văd soluționarea problemei ce ține de diminuarea emisiilor de  $\text{NO}_x$ . Se propune de a menține temperatura locală la valoarea mai joasă decât pragul critic de formare a acestor oxizi, care este egală cu 1827°C, ceea ce ar preveni formarea  $\text{NO}_x$  în cilindrul motorului.

După anul 2010, aplicarea standardului EURO-6 în majoritatea statelor UE va conduce la soluționarea aproape completă a problemei de neutralizare a emisiilor nocive eliminate de motoarele cu ardere internă (MAI) cu utilizarea catalizatorilor moderni.

Acești catalizatori prezintă o activitate înaltă pentru amestecurile stoichiometrice, care sunt caracteristice gazelor de eșapament de la motoarele cu aprindere prin scânteie, dar utilizarea lor este redusă în cazul gazelor de eșapament de la motoarele Diesel, deoarece în aceste gaze se conține un exces de oxigen. Astfel, se conturează încă o direcție de cercetare – elaborarea unor catalizatori care ar fi mai puțin sensibili față de variația compoziției gazului supus epurării. De aceea, de perspectivă este elaborarea sistemelor catalitice, care au în compoziția lor în calitate de componenți activi metalele de tranziție ce posedă diferite grade de oxidare și, în afară de aceasta, „acumulează” oxigenul, cum este, de exemplu,  $\text{CeO}_2$ , care poate ceda/căpăta  $\text{O}_2$  funcție de compoziția amestecului de gaze. Aceasta lărgeste mult domeniul de utilizare.

Problemele apar în legătură cu necesitatea de a spori eficacitatea epurării gazelor de eșapament provenite de la motoarele Diesel, deoarece catalizatorii trebuie să conțină suplimentar un component, care va servi drept volum („rezervor”) pentru  $\text{NO}_x$ . În mediul oxidant oxidul de azot (II)  $\text{NO}$  se oxidează pe catalizator până la  $\text{NO}_2$ , care ulterior este absorbit de oxidul de bariu ( $\text{BaO}$ ), iar  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  rezultat este redus în mediul reducător

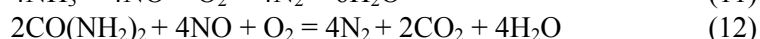
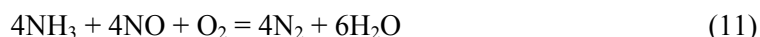
până la azot elementar ( $N_2$ ) și oxid de bariu ( $BaO$ ):  $BaO + 3NO \xrightarrow{t-ra, cat} Ba(NO_3)_2 + NO$ , apoi în mediul reductor procesul trece în conformitate cu schema:



Până în prezent, problema epurării gazelor de eșapament provenite de la motoarele Diesel de oxizii  $NO_x$  nu este soluționată, deoarece, pe de o parte, procesul de ardere în motoare decurge cu exces de  $O_2$  față de cel stoichiometric, iar, pe de altă parte, și în gazele de eșapament se conține exces de  $O_2$  și, astfel, în condițiile date oxizii de azot nu se vor reduce, ci se vor oxida.

În prezent, pentru epurarea gazelor de ardere, care se formează în instalațiile generatoare de căldură, de către oxizii de  $NO_x$  este utilizată reducerea catalitică selectivă (RCS) sau reducerea necatalitică selectivă (RNCS).

Ambele tehnologii se bazează pe reducerea  $NO_x$ , cu amoniac sau carbamidă (uree), până la azot molecular:



Gradul de epurare constituie 80-90%, ceea ce asigură respectarea normativelor contemporane (CLA) pentru emisiile de  $NO_x$ .

Potrivit diferitelor estimări, costul sistemului RNCS poate fi de 5-10 ori mai redus decât a sistemului RCS.

Deosebirea principală dintre RCS și RNCS este domeniul de temperatură a procesului de reducere a  $NO_x$ : pentru RCS – 200-400°C, iar pentru RNCS – 850-1050°C. Totodată, eficacitatea ambelor tehnologii depinde de menținerea temperaturii în zona de introducere a reductorului.

Trebuie luat în considerație și faptul că instalațiile generatoare de căldură funcționează cu sarcină variabilă, ceea ce duce la schimbarea temperaturii pe toată lungimea traseului de deplasare a gazelor, inclusiv în locul de introducere a reductorului, precum și micșorează eficacitatea procesului de epurare a gazelor arse. În afară de aceasta, într-un șir de generatoare de căldură introducerea reductorului în zona cu temperaturi înalte este dificil sau chiar imposibil de realizat. Totodată, introducerea reductorului este posibilă doar în zona unde temperatura gazelor este de circa 350-500°C. Din aceste agregate fac parte un șir de instalații de cazane de abur, cuptoare de încălzire tehnologice, motoare cu gaz și turbinele cu gaz.

Este stabilit [2] că, la utilizarea tehnologiei RNCS reductorul – carbura poate fi introdusă și la temperaturi de 300-500°C, dar concomitent cu ea trebuie introduse și adaosurile ce conțin oxigen. Funcție de condițiile de obținere a amestecului reductor, gradul de epurare a gazelor de oxizii  $NO_x$  poate atinge valori de la 50 până la 90%. Adică, reducerea necatalitică la temperatură joasă a oxizilor de azot poate fi realizată.

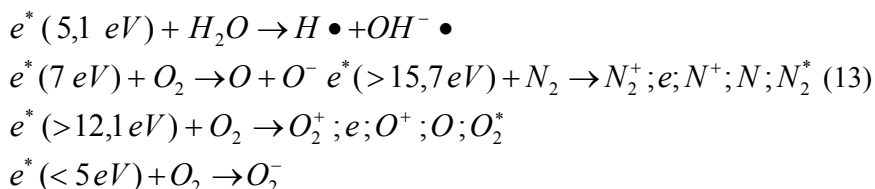
Procesul de diminuare simultană a emisiilor de  $NO_x$  și  $SO_x$  este prezentat mai jos.

Schema conceptuală pe care se bazează tehnologiile de reducere simultană a  $NO_x$  și  $SO_2$  din gazele de ardere este următoarea: gazele de ardere obțin energia necesară ionizării și formării de radicali O, OH,  $HO_2$ , care să oxideze moleculele de  $NO_x$  și  $SO_2$ , fiind apoi transformați în acizi azotic, respectiv, sulfuric prin reacții de hidroliză și neutralizare la introducerea amoniacului în gaze, obținându-se sulfat și nitrat de amoniu sub formă de particule fine ce sunt reținute într-un electrofiltru. Aceste tehnologii diferă între ele prin modul în care gazele de ardere obțin energia necesară ionizării.

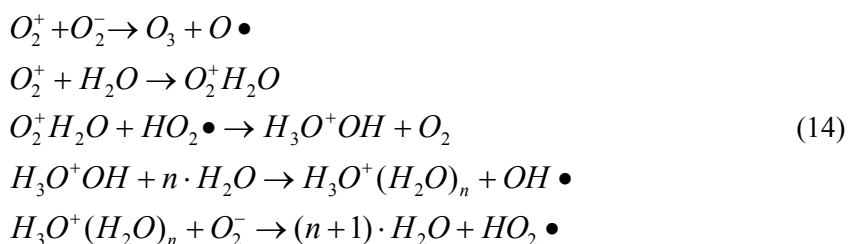
Tehnologiile vechi în care gazele de ardere erau tratate cu fascicule de electroni accelerați au fost înlocuite cu cele bazate pe tratarea gazelor de ardere în câmp de descărcări corona pulsatorii. În acest caz, energia pentru ionizarea gazelor este obținută aplicând o tensiune pulsatorie pozitivă unei structuri de electrozi constituite din mai mulți electrozi filiformi, dispuși în centrul unui canal de gaze format din două plăci metalice paralele, conectate la pământ. Dacă intensitatea câmpului electric este suficient de ridicată pentru ca între electronii accelerați de câmp și moleculele gazelor de ardere să existe posibilitatea de ionizare prin șoc, prezența electronilor liberi în această regiune este suficientă să conducă la descărcarea corona și la formarea de alți electroni, ioni negativi și pozitivi, radicali activați (atomi și molecule excitate), indispensabili procesului. În aceste condiții, descărcarea corona are loc prin gazele de ardere, plecând de la electrozii filiformi și ajungând la plăcile legate la pământ, într-un timp de 20...40 ns. Pentru ca descărcarea corona să fie completă, trebuie ca durata totală a impulsului de curent să fie de cca 1  $\mu s$ .

Reacțiile chimice principale, ce conduc la transformarea oxizilor de sulf și de azot în acizii respectivi, pot fi grupate în următoarea schemă [6]:

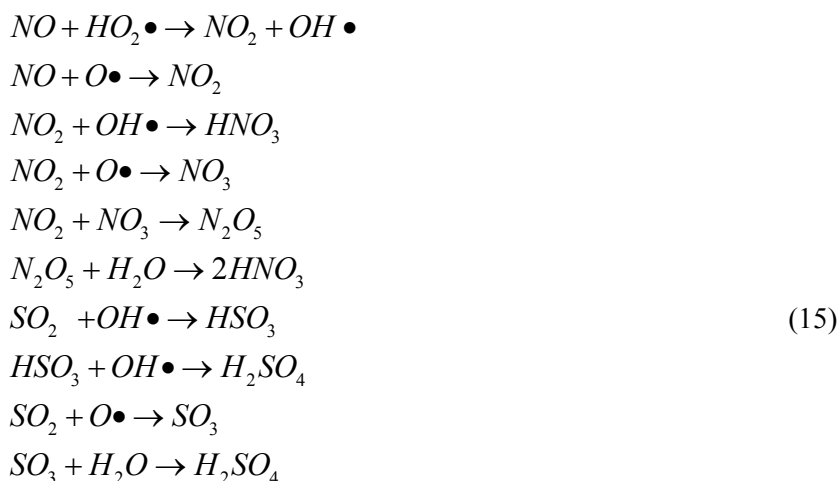
- ✓ formarea primară de radicali ( $O\bullet, OH\bullet, HO_2\bullet$ ) și de alte specii activate prin ciocnirea moleculelor cu electroni ce au o energie între 5 și 20 eV:



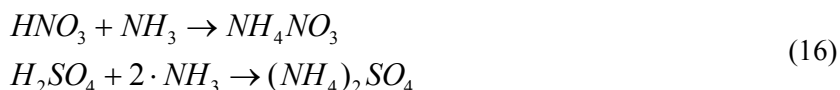
- ✓ formarea secundară de noi radicali ( $O\bullet, OH\bullet, HO_2\bullet$ ) prin efectul de neutralizare și transferare de sarcină, produs în urma ciocnirilor dintre molecule, ioni și electroni:



- ✓ transformarea a  $NO_x$  și  $SO_x$  în acizii respectivi:



- ✓ neutralizarea acizilor formați cu ajutorul compușilor bazici (prin injecție de amoniac ( $NH_3$ )):



Firma ENEL (Italia) a realizat o instalație DeNO<sub>x</sub>-DeSO<sub>x</sub> pe care a făcut încercări experimentale cu trei reactori (Fig.1) [7,8]. Doi dintre aceștia (TR 1000/1 și TR 1000/2) erau cu plăci, iar unul (TR 1000/3) – tubular. Caracteristicile constructive ale celor trei reactori sunt prezentate în Tabelul 3.

Încercările au fost efectuate în următoarele condiții: temperatura de intrare a gazelor de ardere cuprinsă între 80 și 100°C; debitul de gaze de 500...600 m<sup>3</sup>/h; compoziția medie a gazelor: N<sub>2</sub> = 73%; O<sub>2</sub> = 8%; H<sub>2</sub>O = 6%; NO<sub>x</sub> = 500...550 ppm; SO<sub>2</sub> = 350...400 ppm; cantitatea de amoniac injectată în gazele de ardere a fost corespunzătoare raportului molar NH<sub>3</sub> / (NO<sub>x</sub>+SO<sub>2</sub>) = 0,7...0,8.

Pentru alimentarea electrozilor cu curenți s-a folosit un generator de tensiune în regim de impulsuri cu valoarea maximă de cca 80 kV, ceea ce corespunde unei valori medii a densității de curent, la electrodul legat la pământ, de cca 30 A/m<sup>2</sup>. Durata impulsului a fost variată – între 1 și 2 μs cu o pantă de creștere de 20 ns. Frecvența de repetare a impulsurilor constituia până la 300 impulsuri/s.

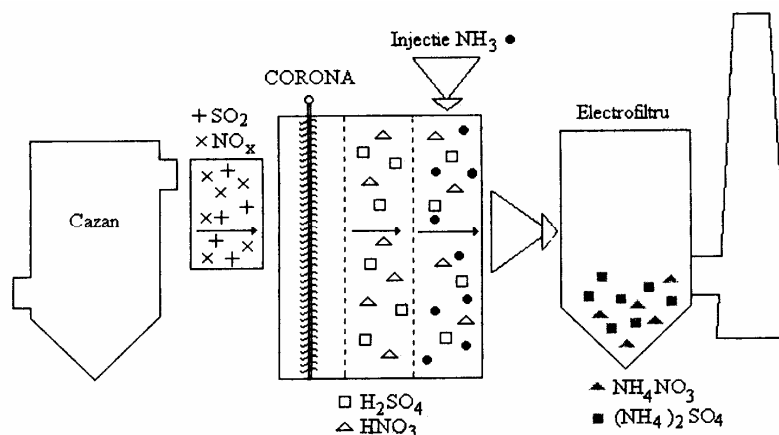


Fig.1. Schema instalației de realizare a procesului DeNO<sub>x</sub> și DeSO<sub>x</sub> în câmpul electric.

S-a stabilit că geometria reactorului joacă un rol important în procesul transferării de energie înspre gaze. La reactorul TR 1000/2 pragul de saturație a procesului de reducere a NO<sub>x</sub> este mai ridicat decât la TR 1000/1, datorită volumului mai mare. Aceeași eficiență de reducere NO<sub>x</sub> poate fi obținută cu un volum al reactorului mai redus, însă complet activ din punctul de vedere al procesului (cazul reactorului TR 1000/3).

Oxizii de sulf pot fi reduși într-o măsură mai mare decât oxizii de azot datorită unei reacții termochimice cu amoniacul chiar în absența energizării.

Energizarea influențează procesul ducând la creșterea vitezei de reacție și a cantității de particule de sulfat de amoniu. Randamentul reducerii oxizilor de sulf este de cca 75% – la temperatura gazelor de ardere de 100°C și de 90% – la temperatura de 70°C. În absența amoniacului, eficiența de reducere variază între 12 și 20%, funcție de energia transferată gazelor. Eficiența reducerii oxizilor de azot este de 50%, cu consumuri energetice de 12...15 Wh/Nm<sup>3</sup>. Aceasta este influențată de concentrația inițială de NO<sub>x</sub>, în gazele de ardere, fiind mai ridicată la concentrații inițiale mici.

Randamentul reducerii emisiilor de NO<sub>x</sub> și SO<sub>2</sub> poate fi ridicat prin aplicarea asupra gazelor de ardere ionizate și a unui câmp electric alternativ [9] cu intensitatea efectivă de 5-30 kV/cm și frecvența determinată de condiția [Hz]:

$$f = (1,10...1,25) \frac{k_{max} \cdot \bar{E}}{l}, \quad (17)$$

în care  $k_{max}$  este valoarea maximă a mobilităților ionilor care participă la formarea radicalilor activați, conform reacțiilor (8), (14), [m<sup>2</sup>/(V·s)];  $\bar{E}$  – intensitatea efectivă a câmpului electric alternativ, [V/m];  $l$  – distanța dintre electrozii care creează câmpul alternativ, [m].

Tabelul 3

Caracteristicile constructive ale reactorului

Tipul reactorului	TR1000/1	TR1000/2	TR1000/3
Geometria reactorului	cu plăci	cu plăci	tubular
Număr de canale	3	2	16
Viteză gaze, m/s	0,36	0,27	0,43
Tipul de rezidență, S	3,9	5,6	3,5
Lungimea canalului, m	1,4	1,5	1,5
Lățimea canalului, mm	200	200	200
Volumul total, m <sup>3</sup>	0,84	1,2	0,75
Suprafața totală a plăcilor, m <sup>2</sup>	8,4	12	15,1
Numărul de electrozi emițători	14	20	16
Distanța electrozi filiformi, mm	200	150	200
Lungimea electrozi filiformi, m	1,5	2	1,5
Diametru electrozi filiformi, mm	3	3	3

În câmp alternativ particulele ionizate sunt antrenate în mișcare oscilatorie care mărește probabilitatea ciocnirilor dintre ionii pozitivi și negativi și dintre aceștia și moleculele neutre, intensificând reacțiile de reducere a emisiilor de  $\text{NO}_x$  și  $\text{SO}_2$ .

Testările efectuate prin realizarea noului procedeu [8] au confirmat posibilitatea ameliorării randamentului de reducere a oxizilor de azot până la 90% și a oxizilor de sulf până la 95...98% (Tab.4,5).

Tabelul 4

**Influența intensității efective ( $\bar{E}$ ) a câmpului electric alternativ asupra eficienței procedurii de reducere a emisiilor de oxizi de azot și sulf din gazele de ardere**

$\bar{E}, kV/cm$	0	4	5	10	20	30	35
$f, kHz$	0	0,79	1,0	2,0	4,0	6,0	7,0
Reducere $\text{NO}_x, \%$	50	52	59	81	86	90	Străpungerea gazelor de ardere
Reducere $\text{SO}_x, \%$	75	76	80	90	93	95	

Tabelul 5

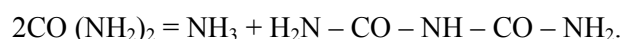
**Influența frecvenței (f) a câmpului electric alternativ asupra eficienței procedurii de reducere a emisiilor de oxizi de azot și sulf din gazele de ardere**

$\bar{E}, kV/cm$	2,0	3,0	3,6	4,0	6,0	8,0
$f, kHz$	20	20	20	20	20	20
Reducere $\text{NO}_x, \%$	23	35	48	86	64	57
Reducere $\text{SO}_x, \%$	31	56	70	93	86	81

Din Tabelele 4 și 5 observăm că pentru valori ale intensității câmpului electric alternativ în intervalul 5...30  $kV/cm$  eficiența procesului de reducere a emisiilor de oxizi de azot și sulf din gazele de ardere este mai mare decât cea asigurată de tehnologia  $\text{DeNO}_x$ - $\text{DeSO}_x$  (Tab.4, coloana  $\bar{E}=0, f=0$ ), iar variația frecvenței câmpului la valori mai mici, respectiv, mai mari față de valoarea de referință  $f=4 kHz$  determinată cu relația (17) conduce la diminuarea eficienței procedurii de reducere a acestor emisii. Pentru  $f < 4 kHz$  această diminuare a eficienței se explică prin faptul că o parte din ioni sunt neutralizați pe pereții tubului legat la pământ și nu participă la reacțiile (14) și (15). În cazul când  $f > 4 kHz$ , mișcarea oscilatorie a ionilor sub acțiunea câmpului electric alternativ are loc într-un spațiu mai restrâns, ceea ce micșorează probabilitatea ciocnirilor ionilor între ei și între aceștia și moleculele neutre, implicit, și eficiența procedurii de reducere a oxizilor de azot și sulf.

Tehnologiile de reducere a emisiilor de oxizi de azot și sulf în câmpuri electrice au avantajele consumului redus de amoniac, pierderilor mici de presiune prin instalație și obținerii unor produse ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$  și  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ) care pot fi eventual utilizate ca îngrășămintă [6].

O tehnologie mai inofensivă poate fi tehnologia unde pentru neutralizarea oxizilor de azot și sulf este utilizată soluția de carbamidă (tiouree), care este injectată în gazele arse în zona unde temperatura lor nu este mai mică decât 150-180°C, adică care depășește temperatura de topire a carbamidei. La topirea carbamidei rezultă amoniac și biuret sub formă de particule solide conform reacției:



Apoi, amoniacul interacționează cu acizii azotici și sulfurici conform reacției (16).

Această tehnologie este utilizată în țările CE pentru neutralizarea oxizilor  $\text{NO}_x$  și  $\text{SO}_x$  în gazele de eșapament provenite de la motoarele Diesel ale unităților de transport.

**Concluzii**

1. Reducerea catalitică de temperatură joasă ( $t = 300-500^{\circ}\text{C}$ ) pentru epurarea gazelor de oxizii  $\text{NO}_x$  poate fi realizată și atinge grade de epurare de la 50 până la 90%, cu condiția ca carbura să fie introdusă simultan cu adaosuri ce conțin oxigen.
2. În motoarele Diesel „curate” elaborate cu scopul de diminuare a emisiilor de oxizi de azot poate fi realizată temperatura maximală a ciclului sub 2100K, prag peste care începe formarea oxizilor de azot, fără a prejudicia eficacitatea funcționării lui.
3. Dotarea motoarelor Diesel cu catalizatori „capcane” pentru azot.
4. Tehnologiile de reducere a emisiilor de oxizi de sulf și de azot cu aplicarea câmpurilor electrice asigură un grad de epurare de până la 90-95%, consum redus de amoniac, mai puține pierderi de presiune în instalație și obținerea unor produse care pot fi utilizate în calitate de îngrășăminte.

**Referințe:**

1. Попова Н.М. Катализаторы очистки выхлопных газов автотранспорта. - Алма-Ата: Наука, 1987. - 224 с.
2. Кулиш О.Н., Кужеватов С.А., Орлова М.Н., Ребров А.И. Низкотемпературная некаталитическая очистка дымовых газов от оксидов азота. - Сборник докладов Пятого международного конгресса по управлению отходами и природоохранным технологиям «ВэйстТэк – 2007». - Москва, 2007, с.318.
3. Сигал И.Я. Защита воздушного бассейна при сжигании топлива. - Ленинград: Недра, 1967. - 294 с.
4. Лавров Н.В., Фёдоров Н.А. Некоторые особенности высокотемпературного горения газа // Газовая промышленность. - 1973. - №3. - С.35-38.
5. Lavoie G.A., Heywood H.B., Keck I.C. Experimental and theoretical study of nitric oxide formation, Inter. Combustion Engines // Combustion science and technology. - 1970. - Vol.1. - №4. - P.313-326.
6. Merryman E., Levy A. Nitrogen oxid formation in flames: the roles of  $\text{NO}_2$  and fuel nitrogen, 15<sup>th</sup> Internat. Sympos. in Combustion. - Tokyo-Pittsburgh, 1974, p.1073-1083.
7. Civitano L., Dinelli G., Sani E. Rimozione di inquinanti gassosi dai gas di combustione mediante campi elettrici // La Termotecnica. - 1990. - №11. - P.31-37.
8. Ricerche ENEL su tecnologie elettrostatiche per il controllo delle emissioni inquinanti – risultate e perspective. - Padova, 1991.
9. Sajin T.M., Crăciun A.T., Duca Gh., Botez C. N., Craciun S., Dmitriev S. Procedeu de reducere a emisiilor de oxizi de azot și sulf din gazele de ardere / Brevet de invenție nr.1939 // BOPI. - 2002. - Nr.5. - P.23.

Prezentat la 29.01.2008