

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **234890**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **404905**

(51) Int.Cl.

**B01D 53/60 (2006.01)**

**C05C 5/02 (2006.01)**

(22) Data zgłoszenia: **30.07.2013**

---

(54) **Sposób i układ do usuwania tlenków azotu (NO<sub>x</sub>) i dwutlenku siarki (SO<sub>2</sub>)  
ze spalin z wytwarzaniem nawozu azotowego**

---

(43) Zgłoszenie ogłoszono:  
**01.09.2014 BUP 18/14**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:  
**30.04.2020 WUP 04/20**

(73) Uprawniony z patentu:

**POLITECHNIKA WROCŁAWSKA, Wrocław, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**WŁODZIMIERZ KORDYLEWSKI, Mirków, PL**  
**ADAM GOSTOMCZYK, Wrocław, PL**

(74) Pełnomocnik:

**rzec. pat. Katarzyna Paprzycka**

---

**PL 234890 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób i układ do usuwania tlenków azotu ( $\text{NO}_x$ ) i dwutlenku siarki ( $\text{SO}_2$ ) ze spalin kotłowych z wytwarzaniem nawozu azotowego, znajdujący zastosowanie w szczególności w węglowych blokach energetycznych.

Z polskiego zgłoszenia patentowego nr PL389565 znany jest sposób i urządzenie do jednoczesnego usuwania tlenków azotu i dwutlenku siarki ze spalin z wytwarzaniem siarczanu i azotanu amonu. Metoda polega na tym, że odpowiednio przygotowane spaliny poddane są działaniu wysokoenergetycznych elektronów powodujący powstanie reaktywnych rodników O, OH,  $\text{HO}_2$  i ozonu działających utleniająco na NO i  $\text{SO}_2$ , dzięki czemu w wyniku kontaktu z wprowadzonym do spalin amoniakiem powstają sole amonu.

Znany jest z opisu patentowego US6641638 sposób konwersji związków azotowych rozpuszczonych w wodzie otrzymanych, na przykład, w wyniku przepływu gazów przemysłowych zawierających tlenki azotu przez natryskowe absorbery, do nawozów potasowych. Metoda polega na tym, że na roztwór wodny zawierający zaabsorbowane tlenki azotu, kwasy azotawy i azotowy działa się nadtlenkiem wodoru, który jest silnym utleniaczem, a następnie podaje się wodorotlenek potasu który reaguje z  $\text{HNO}_3$ . W rezultacie otrzymuje się azotan potasu. Wadą metody w odniesieniu do spalin kotłowych jest mała rozpuszczalność NO, który stanowi około 95%  $\text{NO}_x$ , oraz mała skuteczność utleniania tlenku azotu nadtlenkiem wodoru w zakresie temperatury spalin na wylocie z kotła energetycznego (120–180°C).

Znany jest z amerykańskiego opisu patentowego US6936231 sposób usuwania tlenków azotu, rtęci oraz dwutlenku siarki ze spalin polegający na wywołaniu w nich wyładowań barierowych, w wyniku których w spalinach pojawiają się rodniki O, H, OH utleniające tlenek azotu do wyższych tlenków, a także rtęć metaliczną i częściowo  $\text{SO}_2$  do  $\text{SO}_3$ . W wyniku kontaktu z wodą tych utlenionych związków azot w spalinach występuje głównie, jako  $\text{HNO}_3$ , a siarka częściowo jako  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Spaliny następnie kierowane są do absorbera natryskowego, w którym w wyniku reakcji z amoniakiem rozpuszczonym w wodzie jest uwalniany azot molekularny ( $\text{N}_2$ ) oraz powstaje siarczan amonu.

Istota sposobu usuwania tlenków azotu ( $\text{NO}_x$ ) i dwutlenku siarki ( $\text{SO}_2$ ) ze spalin z wytwarzaniem nawozu azotowego według wynalazku, polega na tym, że w pierwszej fazie tlenek azotu w spalinach jest utleniany ozonem ( $\text{O}_3$ ) do ditlenku azotu ( $\text{NO}_2$ ).



i dalej do pentatlenku diazotu ( $\text{N}_2\text{O}_5$ )



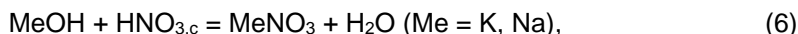
przy czym  $\text{N}_2\text{O}_5$  w reakcji z parą wodną tworzy gazowy  $\text{HNO}_{3,g}$ ,



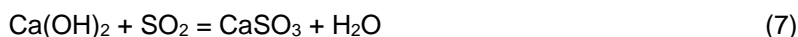
który następnie jest absorbowany w wodzie



Kwas azotowy jest neutralizowany wodorotlenkiem potasu lub sodu w wyniku, czego powstaje azotan potasu zgodnie z reakcją sumaryczną:



W drugiej fazie spaliny przepływają w przeciwnym kierunku przez rozpyloną zawiesinę roztworu wodorotlenku wapnia lub węglanu wapnia, w której jest absorbowany znajdujący się w spalinach dwutlenek siarki  $\text{SO}_2$  wchodzący z nimi w reakcje chemiczne, w wyniku których powstaje siarczyn wapnia zgodnie z reakcjami sumarycznymi:



lub:



Słabo rozpuszczalny siarczyn wapnia strącany jest w roztworze wodnym, gdzie jest utleniany do siarczanu wapnia tlenem, przy czym proces ten jest wspomagany katalitycznym oddziaływaniem ditlenku azotu (NO<sub>2</sub>) zgodnie z reakcją sumaryczną:



Ponadto w spalinach występuje nadmiar ozonu, który reaguje w absorberze z jonami siarczynowymi przyczyniając się do powstania pożądanego siarczanu wapnia:



W rezultacie usuwania NO<sub>x</sub> i SO<sub>2</sub> ze spalin z zastosowaniem ozonowania i absorpcji otrzymuje się rozdzielnie: azotan potasu lub sodu (KNO<sub>3</sub> lub NaNO<sub>3</sub>) i uwodniony siarczan wapnia (CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O), natomiast ditlenek azotu został zredukowany, a wydzielony azot został uwolniony w postaci molekularnej N<sub>2</sub> do atmosfery.

Korzystnie, spaliny zawierają 4–6% tlenu.

Korzystnie, spaliny przed komorą utleniającą są schłodzone poniżej temperatury 50°C.

Korzystnie, spaliny przed komorą utleniającą zawierają 10–20% mas wody.

Istota układu do usuwania tlenków azotu (NO<sub>x</sub>) i dwutlenku siarki (SO<sub>2</sub>) ze spalin z wytwarzaniem nawozu azotowego, według wynalazku, polega na tym, że zawiera generator ozonu i układ podawania ozonu, który połączony jest bezpośrednio z komorą utleniającą połączoną dalej z absorberem natryskowym.

Korzystnie komora utleniająca jest reaktorem z doskonałym wymieszaniem z czasem przebywania 2–6 s.

Korzystnie spód komory utleniającej połączony jest przewodem przelewowym z systemem zobojętniania kwasu azotowego, który połączony jest ze znajdującym się pod nim zbiornikiem, do którego wpięty jest układ przygotowania KOH i pompa KOH.

Podstawową zaletą metody jednoczesnego usuwania tlenków azotu i dwutlenku siarki ze spalin kotłowych według wynalazku jest jej bezodpadowy charakter oraz rozdzielność usuwania produktów odazotowania w komorze utleniającej i odsiarczania spalin w absorberze natryskowym. Dodatkową zaletą metody jest efektywny sposób utleniania siarczynów do siarczanów bez konieczności dodatkowego wężła napowietrzania.

Przedmiot wynalazku w przykładzie realizacji jest odtworzony na rysunku, który przedstawia schemat blokowy układu do usuwania tlenków azotu (NO<sub>x</sub>) i dwutlenku siarki (SO<sub>2</sub>) ze spalin z wytwarzaniem nawozu azotowego.

P r z y k ł a d

Spaliny z kotła 1 przepływają przez obrotowy podgrzewacz powietrza 2, gdzie schładzają się do temperatury 120–160°C. Odpylanie spalin następuje w elektrofiltrze 3, za którym stężenie pyłu w spalinach jest 20–60 mg/m<sup>3</sup>, a temperatura 115–150°C. Odpylone spaliny przepływają do chłodnicy spalin 4, w której ich temperaturę obniża się do 40–60°C. Do przepływających kanałem łączącym chłodnicę spalin 4 z komorą utleniającą 11 schłodzonych spalin wprowadza się układem podawania ozonu 10 odpowiedni do stężenia NO strumień objętości ozonu wytworzony w generatorze ozonu 9. Ozon szybko utlenia NO do NO<sub>2</sub> zgodnie z reakcją (1) zanim spaliny wpłyną do komory utleniającej 11, w której czas przebywania jest w zakresie 2–6 s potrzebny do dalszego przereagowania NO<sub>2</sub> do pentatlenku diaazotu i powstania gazowego HNO<sub>3</sub>. Temperatura spalin w komorze utleniającej 11 ulega dalszemu obniżeniu do 30–50°C, co sprzyja kondensacji pary wodnej z HNO<sub>3</sub>. Kondensat zbiera się na dnie reaktora, skąd przepływa przelewem do reaktora zobojętniania HNO<sub>3</sub> 8 przy pomocy KOH zgodnie z reakcją (6), skąd roztwór azotanu potasu przedostaje się do zbiornika 7. Pozbawione ok. 80% tlenków azotu spaliny wpływają do absorbera SO<sub>2</sub> 12, gdzie są zraszane zawiesiną Ca(OH)<sub>2</sub> lub CaCO. Niska temperatura spalin (30–50°C) sprzyja usuwaniu SO<sub>2</sub> ze spalin oraz redukcji NO<sub>2</sub> zgodnie z reakcją (9). Oczyszczone spaliny wtłaczane są do chłodni kominowej 14 wentylatorem 13.

## Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób usuwania tlenków azotu ( $\text{NO}_x$ ) i dwutlenku siarki ( $\text{SO}_2$ ) ze spalin z wytwarzaniem nawozu azotowego **znamienny tym**, że tlenek azotu jest utleniany w spalinach ozonem, a powstały pentatlenek diazotu w reakcji z parą wodną tworzy kwas azotowy, który jest neutralizowany wodorotlenkiem potasu lub sodu do azotanu potasu lub sodu, przy czym powstały także w wyniku utleniania ditlenek azotu jest absorbowany wraz z ditlenkiem siarki i tlenem w przepływającym przeciwnie do spalin strumieniu zawiesiny wodorotlenku wapnia lub węglanu wapnia, z którym ditlenek siarki tworzy siarczyn wapnia, następnie utleniany tlenem do siarczanu przy katalitycznym oddziaływaniu ditlenku azotu, przy czym ditlenek azotu ulega redukcji do azotu molekularnego  $\text{N}_2$ .
2. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że spaliny zawierają 4–6% tlenu.
3. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że stosunek molowy ozonu i tlenku azotu w spalinach jest w zakresie od 1,5 do 2,5.
4. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że spaliny przed wprowadzeniem do nich ozonu zawierają od 10 do 20% wody.
5. Układ do usuwania tlenków azotu ( $\text{NO}_x$ ) i dwutlenku siarki ( $\text{SO}_2$ ) ze spalin z wytwarzaniem nawozu azotowego wyposażony w kocioł, obrotowy podgrzewacz powietrza, elektrofiltr, chłodnicę spalin, wentylator spalin oraz chłodnię kominową **znamienny tym**, że zawiera generator ozonu (9) i układ podawania ozonu (10), który połączony jest bezpośrednio z komorą utleniającą (11), połączoną dalej z absorberem natryskowym (12).
6. Układ według zastrz. 5 **znamienny tym**, że komora utleniająca (11) jest reaktorem z doskonałym wymieszaniem z czasem przebywania 2–6 s.
7. Układ według zastrz. 5 **znamienny tym**, że spód komory utleniającej (11) połączony jest przewodem przelewowym z systemem zubożniania kwasu azotowego (8) zawierający układ przygotowania KOH (5) i pompę KOH (6), który połączony jest ze znajdującym się pod nim zbiornikiem (7).

Rysunek

