

## **Sposób redukcji wysokich stężeń tlenków azotu w gazach odlotowych z wysokoprężnych silników Diesla**

Przedmiotem wynalazku jest hybrydowa metoda redukcji wysokich stężeń tlenków azotu ( $\text{NO}_x$ ) w gazach odlotowych z wysokoprężnych silników Diesla stosowanych w transporcie morskim do napędów statków oraz w stacjonarnych zestawach prądotwórczych na paliwo płynne.

Ze względów ekonomicznych w silnikach wysokoprężnych spalane są przeważnie stosunkowo niedrogie ciężkie oleje opałowe (HFO) z dużą zawartością siarki do 3,5% wag. W gazach odlotowych z takich silników stężenie tlenków azotu dochodzi do 1700 ppmv a stężenia dwutlenku siarki ( $\text{SO}_2$ ) do 700 ppmv [1, 2, 3]. Według obowiązujących ograniczeń wydanych przez Międzynarodową Organizację Morską (IMO) w zakresie tlenków azotu: Tier II - dla statków zawijających do wszystkich portów świata wymagana jest 80% redukcja stężenia  $\text{NO}_x$  zaś według Tier III - dla statków zawijających do portów w rejonie szczególnej ochrony  $\text{NO}_x$  (Morze Bałtyckie, Morze Północne i wschodnie wybrzeże USA) wymagana jest 90% redukcja stężeń  $\text{NO}_x$ . Podobne obostrzenia dotyczą również jednostek stacjonarnych na lądzie. Nie wystarczają już pierwotne metody redukcji stężeń tlenków azotu przez modyfikację procesu spalania zapewniające maksymalnie 40% redukcję stężenia  $\text{NO}_x$ . Konieczne jest usuwanie tlenków azotu w gazach odlotowych emitowanych z silników wysokoprężnych. Komercyjnie dostępne są dwie wtórne metody redukcji stężeń

tlenków azotu: selektywnej katalitycznej redukcji (SCR) oraz selektywnej niekatalitycznej redukcji (SNCR). Równie ostre są wymagania odnośnie redukcji stężeń  $\text{SO}_2$  w gazach odlotowych ze statków. Aby sprostać obu ograniczeniom na statkach instalowane są skrubery mokre wykorzystujące związki wapnia lub wodę morską w dużym nadmiarze względem oczyszczanych gazów (wysokie L/G) do redukcji stężenia  $\text{SO}_2$  połączone z instalacją SCR do redukcji stężenia  $\text{NO}_x$ . Są to dwie niezależne instalacje, w których przedmiotowe usunięcia realizowane są w odmiennych warunkach a mianowicie usuwanie  $\text{SO}_2$  w skruberze zachodzi w temperaturach 20-40°C a usuwanie  $\text{NO}_x$  w metodzie SCR w temperaturach powyżej 300°C. Takie rozwiązania charakteryzują się wysokimi kosztami inwestycyjnymi i eksploatacyjnymi, wysokim zużyciem energii w całym procesie oraz wymagana jest duża przestrzeń do zabudowy obu instalacji.

Redukcja tlenków azotu w gazach odlotowych, dotychczas była przedmiotem trzech patentów:

- W polskim opisie patentowym nr 187980 do usuwania tlenków azotu zaproponowano napromieniowanie gazów odlotowych wiązką elektronów z akceleratora. Przed napromieniowaniem, gazy nawilżano i wzbogacano podstechiometryczną ilością amoniaku. Po napromieniowaniu gazów, w zestawie filtracyjnym odbierano wytworzony produkt końcowy. Dla zwiększenia efektywności usunięć tlenków azotu zaproponowano dodawanie do gazów przed ich wylotem do komory reakcyjnej związków alifatycznych, korzystnie alkoholu etylowego. Takie rozwiązanie można stosować tylko dla obiektów stacjonarnych na lądzie, gdzie można składować amoniak potrzebny do procesu radiacyjnego i gdzie można gromadzić wytworzony produkt końcowy.
- Podobne rozwiązanie przedstawiono w amerykańskim opisie patentowym nr 4.882.000, w którym dodawano amoniak do gazu przed, w trakcie, lub po napromieniowaniu a do odbioru produktu końcowego zastosowano filtr workowy sam lub wraz z elektrofiltrem.
- W amerykańskim US Patent Application Publication No US2009/0188782A1 (Wet-discharge electron beam flue gas scrubbing treatment) przedstawiono metodę redukcji stężeń dwutlenku siarki, tlenków azotu i zapylenia w gazach odlotowych ze statków. W tej metodzie gazy

odlotowe są intensywnie nawilżane w kolumnie nawilżania a następnie napromieniowane w komorze procesowej wiązkami elektronów z kilku akceleratorów. Napromieniowane gazy kierowane są do mokrego elektrofiltru, gdzie wytworzone w komorze procesowej kwasy azotowy i siarkowy są neutralizowane przez składniki alkaliczności wody morskiej rozpylanej w mokrym elektrofiltrze. Produkty usuwania dwutlenku siarki, tlenków azotu i zapylenia odprowadzane w postaci cieczy do morza. Dla uzyskania zakładanych usunięć  $SO_2 = 90\%$ ,  $NO_x = 70\%$  i zapylenia  $= 90\%$  stosowano wysokie dawki napromieniowania w przedziale 50-70 kGy.

Opisane w powyżej wymienionych patentach metody wymagają stosowania amoniaku (wynalazek pierwszy i drugi), lub zastosowania elektrofiltru mokrego zraszanego wodą morską, i nie zapewniają wystarczająco wysokich efektywności usuwania zanieczyszczeń gazowych (wynalazek trzeci).

Nieoczekiwanie, wad tych pozbawiony jest sposób według niniejszego wynalazku. W zgłaszonym rozwiązaniu do redukcji wysokich stężeń tlenków azotu w gazach odlotowych z wysokoprężnych silników Diesla zastosowano dwuetapowy proces: napromieniowania gazów odlotowych dobraną wiązką elektronów z akceleratora, oraz mokrego skrubera z wodą morską wzbogaconą roztworem silnego utleniacza/absorbentu tlenków azotu. Przed napromieniowaniem do gazów nie dodaje się żadnych dodatków i nie wprowadza się nawilżania. Efektywność usuwania tlenków azotu przy użyciu wiązki elektronów z akceleratora silnie zależy od dawki napromieniowania. Przy wysokich dawkach następuje równowaga między usuwaniem a tworzeniem tlenków azotu i dalej duże zmiany dawki wywołują nieznaczne zmiany usunięcia tlenków azotu. Prowadzi to do większego zużycia energii w procesie.

Sposób redukcji wysokich stężeń tlenków azotu w gazach odlotowych z wysokoprężnych silników Diesla, według wynalazku, charakteryzuje się tym, że do redukcji tych stężeń stosuje się najpierw technologię napromieniowania gazów odlotowych wiązką elektronów z akceleratora dawką napromieniowania, rzędu 10-12 kGy, w temperaturze nieprzekraczającej  $90^\circ C$ , a następnie metodę

mokrego skrubera z odpowiednio przygotowaną wodą procesową, wzbogaconą roztworem silnego utleniacza/absorbentu  $\text{NaClO}_2$ .

W prezentowanym wynalazku do napromieniowania gazów odlotowych stosuje się niższe dawki napromieniowania, rzędu 10 - 12 kGy, gazów odlotowych o temperaturze nieprzekraczającej  $90^\circ\text{C}$ , korzystnie z przedziału  $70-90^\circ\text{C}$ , w których procesy usuwania tlenków azotu, przeważają nad procesami ich syntezy. Uzyskuje się częściową redukcję wysokich stężeń tlenków azotu przez utlenienie tlenku azotu w fazie gazowej przez aktywne czynniki wytworzone w napromieniowanych gazach. Dalsza redukcja stężeń tlenków azotu następuje w mokrym skruberze z wodą morską wzbogaconą roztworem silnego utleniacza/absorbentu  $\text{NaClO}_2$ , korzystnie w ilości 8-25  $\text{mM}/\text{dm}^3$ . Pozostałe tlenki azotu w gazach odlotowych są utleniane w fazie ciekłej.

W zgłaszonym wynalazku oba procesy prowadzone są w optymalnych warunkach, aby optymalizować zużycie energii w procesie. Napromieniowanie gazów odlotowych przeprowadza się przy temperaturze gazów nieprzekraczającej  $90^\circ\text{C}$ , korzystnie z przedziału  $70 - 90^\circ\text{C}$ , zapewniającej optymalne usunięcie  $\text{NO}_x$ . Utlenienie  $\text{NO}$  i redukcja wytworzonego  $\text{NO}_2$  w fazie ciekłej zależy od stężenia silnego utleniacza i pH roztworu. Stąd w wynalazku określono stężenia  $\text{NaClO}_2$ , korzystnie w ilości 8-25  $\text{mM}/\text{dm}^3$  a do wody procesowej wprowadzono bufor zapewniający pH roztworu, korzystnie w przedziale 6-7. W rezultacie tych przedsięwzięć zoptymalizowano zużycie energii w procesie redukcji wysokich stężeń  $\text{NO}_x$  i uzyskano wysoką efektywność usunięcia tlenków azotu. W przedstawionym przykładzie uzyskano usunięcia  $\text{NO}_x$  wyższe od 90% dla dawki napromieniowania rzędu 10 - 12 kGy.

Niniejszy wynalazek prezentuje metodę redukcji wysokich stężeń tlenków azotu w gazach odlotowych z silników Diesla charakteryzującą się tym, że do redukcji tych stężeń stosuje się technologię napromieniowania gazów odlotowych wiązką elektronów z akceleratora połączoną z mokrym skruberem z odpowiednio przygotowaną wodą procesową. Na fig. 1 przedstawiono schemat blokowy instalacji do usuwania wysokich stężeń tlenków azotu z gazów odlotowych z wysokoprężnych silników Diesla, według wynalazku. Na wlocie do instalacji 1 określone są parametry wlotowe gazów 2 a szczególnie stężenie wlotowe tlenków azotu ( $\text{NO}_x^p$ ) i tlenu ( $\text{O}_2^p$ ) oraz strumień objętości gazów odlotowych (F1). Temperatura gazów waha się w przedziale  $350 - 400^\circ\text{C}$ . Gazy

odlotowe są schładzane w wymienniku gaz/gaz 3. Schłodzone gazy odlotowe o temperaturze nieprzekraczającej 90°C, korzystnie w przedziale 70 - 90°C, przepływają przez komorę procesową 4, gdzie podlegają napromieniowaniu wiązką elektronów z akceleratora 5, korzystnie wiązkami elektronów z dwóch akceleratorów. W wyniku napromieniowania, w gazach wytwarzane są aktywne czynniki, które utleniają NO do NO<sub>2</sub> (dinitenu azotu). Następuje przekształcenie niereaktywnego i nierozpuszczalnego w wodzie NO w rozpuszczalny i reaktywny NO<sub>2</sub>. Diniten azotu w reakcji z parą wodną, zawartą w gazach odlotowych, tworzy kwas azotowy. Następuje częściowa redukcja wysokich stężeń tlenków azotu. Efektywność usunięcia NO<sub>x</sub> zależy od stężenia wlotowego NO<sub>x</sub> i dawki napromieniowania gazów odlotowych. Wyższe usunięcia uzyskuje się dla niższych stężeń wlotowych NO<sub>x</sub> i większych dawek napromieniowania. Napromieniowane gazy odlotowe są skierowane do mokrego skrubera 7 z odpowiednio przygotowaną wodą procesową w celu dalszej redukcji tlenków azotu. Wodę procesową 10 stanowi świeża woda 15 (woda morska 13 według wariantu drugiego na fig. 2) wzbogacona roztworem silnego utleniacza/absorbentu NaClO<sub>2</sub> 11, korzystnie w ilości 8 – 25 mM/dm<sup>3</sup> i bufora Michelisa (Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> i KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) 12 zapewniającego odpowiednie pH wody, korzystnie w przedziale 6 – 7. Woda procesowa jest wtryskiwana na dwóch poziomach dyszami na górze kolumny skrubera natryskowego. Napromieniowane gazy odlotowe wprowadzane są od dołu kolumny i przepływają przeciwnie do kierunku rozpylanej wody procesowej. Następuje bezpośrednie oddziaływanie gaz-ciecz. Utleniacz utlenia jeszcze nie utlenione NO w gazach odlotowych i przy odpowiednim pH roztworu absorbuje NO<sub>2</sub> wytwarzając kwasy azotowy i solny. Oba te kwasy są neutralizowane przez składniki wysokiej alkaliczności wody procesowej. Poreakcyjna woda spływa w dół kolumny, skąd jest odprowadzana do zestawu jej oczyszczania. W wodzie tej znajdują się liczne zanieczyszczenia pyłowe unoszone z silników Diesla i z wodą morską oraz sole wytworzone w skruberze. W pierwszym etapie wodę poreakcyjną kieruje się do separatora odśrodkowego 16 (lub złoża kamienia wapiennego w wariantcie trzecim na fig. 2), w którym oddzielane są zanieczyszczenia stałe. Zanieczyszczenia te odprowadzane są do zbiornika na szlam 17. Docelowo woda poreakcyjna będzie odprowadzana do morza (w przypadku statków) lub do ścieków (w obiektach stacjonarnych). Woda taka

musi spełniać odpowiednie wymagania ekologiczne na przykład: odpowiednia wartość pH, temperatura, stężenie WWA. Woda poreakcyjna kierowana jest do zbiornika 18, w którym monitorowany jest jej stan 19 a następnie jest oczyszczana przez dozowanie do niej odpowiedniej ilości świeżej wody 15. Doczyszczona woda jest odprowadzana do morza lub do ścieków 20. Oczyszczone gazy odlotowe po wylocie z kolumny natryskowej przepływają przez odkraplacz 8, w którym wyłapywane są porwane krople wody procesowej a następnie analizowany jest skład chemiczny gazów 9, w szczególności stężenia tlenków azotu ( $\text{NO}_x^k$ ) i tlenu ( $\text{O}_2^k$ ) oraz mierzony jest strumień objętości spalin (F2). Dane te będą użyte do wyznaczania efektywności usunięcia  $\text{NO}_x$ . Przy użyciu wentylatora wyciągowego 21 oczyszczone gazy odlotowe kierowane są do wymiennika gaz/gaz 3 w celu ogrzania a następnie uwalniane są do atmosfery poprzez komin 22. Na schemacie są jeszcze dwa oznaczenia o następujących przeznaczeniach: 6 – osłona lokalna akceleratora lub akceleratorów, zależna od typu i parametrów zastosowanego akceleratora lub akceleratorów elektronów, 14 – roztwór NaCl dodawany do wody świeżej, aby wytworzyć wodę morską w przypadku obiektu stacjonarnego na lądzie, według wariantu drugiego, na fig. 2. W wariacie trzecim, na fig. 2, roztwór poreakcyjny po odfiltrowaniu zanieczyszczeń stałych w złożu kamienia wapiennego 16 jest zawracany rurą 23, po uzupełnieniu w nim stężenia utleniacza i bufora, do skrubera jako woda zraszająca, krążąc w obiegu zamkniętym.

Efektywność usunięcia  $\text{NO}_x$  w gazach odlotowych w skruberze zależy od efektywności oddziaływania faz gaz-ciecz w skruberze. Znacznie większe usunięcie  $\text{NO}_x$  można uzyskać w skruberze barbotażowym. Na fig. 2 przedstawiono schemat blokowy instalacji do redukcji wysokich stężeń  $\text{NO}_x$  w gazach odlotowych z silników Diesla z użyciem skrubera barbotażowego według wynalazku. W tej instalacji zamieniono skrubier natryskowy na skrubier barbotażowy a pozostałe elementy instalacji takie same jak na fig. 1. Podstawowe przeszkody w jej użyciu wynikają z zapylenia gazów odlotowych i z dopuszczalnego spadku ciśnienia na skruberze. Przy dużym zapyleniu gazów odlotowych może nastąpić zatkanie sitowego systemu rozprowadzania przepływu gazów na wlocie do skrubera barbotażowego. Aby tego uniknąć należy wstępnie odpylić gazy odlotowe. Dla każdego silnika Diesla jest określony dopuszczalny wzrost ciśnienia na wylocie, który nie wpływa jeszcze

negatywnie na pracę silnika. Wielkość tę należy uwzględnić przy projektowaniu skrubera barbotażowego.

Praktyczną realizację hybrydowej metody redukcji wysokich stężeń tlenków azotu w gazach odlotowych z silników Diesla według wynalazku można ocenić na podstawie następującego przykładu.

**Przykład:** W instalacji o ciągłym przepływie gazów odlotowych z wydatkiem  $5 \text{ m}^3/\text{h}$  i stężeniami wlotowymi  $\text{NO}_x = 1000 \text{ ppmv}$  i  $\text{SO}_2 = 700 \text{ ppmv}$  przeprowadzono testy usuwania  $\text{NO}_x$  w trzech wersjach. W pierwszej wersji gazy odlotowe napromieniowywano w komorze procesowej wiązką elektronów z akceleratora ze zmienną dawką. Temperatura gazów na wlocie komory procesowej wynosiła  $90^\circ\text{C}$ . Na fig. 3 przedstawiono w postaci graficznej wyniki badań. Usunięcia  $\text{NO}_x$  uzyskane w pierwszej wersji badań przedstawia krzywa z kwadratami oznaczona jako EB (napromieniowanie wiązką elektronów). Przy tak wysokim stężeniu wlotowym  $\text{NO}_x$  uzyskano niskie usunięcia. W drugiej wersji testów, napromieniowane gazy odlotowe w komorze procesowej skierowano do skrubera z wodą morską, oznaczonego jako SWS. Modelową wodę morską, w naszym przypadku, stanowiła woda destylowana z dodatkiem 3,5% wag. NaCl. W testach używano skrubier barbotażowy składający się z dwóch płuczek barbotażowych wypełnionych wodą morską, połączonych szeregowo. Uzyskane usunięcia  $\text{NO}_x$  przedstawia krzywa oznaczona EB+SWS. Uzyskane usunięcia  $\text{NO}_x$  przekraczają 50%. W trzeciej wersji testów do wody morskiej dodano 25 mM  $\text{NaClO}_2$  i odpowiednią ilość buforu Michelisa ( $0,2 \text{ M/dm}^3$ ) utrzymującego pH wody na poziomie 6,25. Uzyskane usunięcia  $\text{NO}_x$  przedstawia ostatnia krzywa na fig. 3. W tej wersji testów uzyskano usunięcia  $\text{NO}_x$  powyżej 90% a więc spełniające wymogi Tier III (wymogi IMO odnośnie tlenków azotu w strefach szczególnej ochrony  $\text{NO}_x$ ).

Tak wysoka redukcja stężeń tlenków azotu była możliwa w oparciu o sposób będący przedmiotem wynalazku, w którym połączono dwa specyficzne procesy i zapewniono w sposób niespodziewany optymalne warunki do redukcji wysokich stężeń  $\text{NO}_x$ . W wyniku napromieniowania gazów odlotowych wiązką elektronów z akceleratora nastąpiła częściowa redukcja stężeń tlenków azotu poprzez utlenienie w fazie gazowej NO do  $\text{NO}_2$  i reakcji wytworzonego ditlenku

azotu z parą wodną zawartą w gazach odlotowych z utworzeniem kwasu azotowego. W komorze procesowej napromieniowywano gazy odlotowe o temperaturze 90°C zapewniającej optymalną redukcję tlenków azotu. Napromieniowane gazy odlotowe skierowano do mokrego skrubera z wodą procesową zawierającą silny utleniacz tlenków azotu. Przy przepływie napromieniowanych gazów odlotowych w skruberze następowało utlenienie w fazie ciekłej pozostałych NO i absorpcja wytworzonego ditlenku azotu. Do wody procesowej dodano bufor zapewniający pH wody optymalne dla redukcji tlenków azotu.

#### Literatura

1. H. Winnes, E. Fridell. Emissions of NO<sub>x</sub> and particles from maneuvering ships. *Transportation Research Part D* 15(2010) 204-11.
2. Emission Control Man B&W. Two-stroke Diesel engines, Man B&W Diesel A/S, Copenhagen, 2012, Denmark.
3. D. Cooper. Exhaust emissions from high speed passenger ferries, *Atmospheric Environment* 35(2001) 4189-4200.

**KP/4536/CH5/2016**



RZECZNIK PATENTOWY  
*Iwona Brodowska*