

ZROVNOMĚRNĚNÍ EMISÍ OXIDU DUSNATÉHO

Ivana Potyková, Lucie Obalová, Karel Obroučka

VŠB-TU Ostrava, Centrum environmentálních technologií – 750, 17. listopadu 15/2172, 708 33 Ostrava - Poruba, ivana.potykova@vsb.cz, lucie.obalova@vsb.cz, karel.obroucka@vsb.cz

Abstrakt: V předložené práci jsou zkoumány adsorpčně-desorpční procesy NO na aktivním uhlí. Účelem prováděných experimentů bylo najít podmínky, při kterých je vrstva aktivního uhlí schopna utlumit koncentrační fluktuační NO (1 % mol. nebo 0 % mol.) v plynu vstupujícím do vrstvy. Bylo zjištěno, že s rostoucí průměrnou koncentrací NO roste minimální doba zdržení nutná ke zrovnomenění vstupních koncentračních výchylek NO. Pro zrovnomenění průměrných koncentrací NO v rozmezí 357 - 1428 ppm byla zjištěna minimální doba zdržení v rozmezí 3 - 9 min.

Klíčová slova: oxid dusnatý, aktivní uhlí, adsorpce, emise NO_x, zrovnomenění.

Došlo 31. 5. 10, přijato 31. 8. 10

1. Úvod

Oxidy dusíku NO_x (NO a NO₂) jsou zdrojem závažných problémů v životním prostředí. Jedná se zejména o kyselou dešť, fotochemický smog a ochuzování ozónové vrstvy. Za hlavní zdroje emisí oxidů dusíku jsou všeobecně považovány spalovací procesy. Jedná se v největší míře o spalování uhlí, ropy a zemního plynu. Kromě stacionárních zdrojů hrají v celkovém měřítku emisí oxidů dusíku nemalou roli také motory automobilů a letadel. Tyto emise jsou podstatně snižovány použitím třicestných katalyzátorů. Dalšími zdroji emisí NO_x jsou chemické výroby (např. výroba HNO₃) a výroby, ve kterých se používá koncentrovaná kyselina dusičná (např. nitrace organických látek).

V současné době je známa řada postupů ke snížení emisí NO_x z průmyslových zdrojů. Problematika snižování nepřilíš se měnící koncentrace emisí NO_x v odpadních plynech z kontinuálních procesů je úspěšně vyřešena. Komerční aplikace a výzkum v této oblasti je orientován na zlepšení stávajících technologií. Snížení emisí v odpadních plynech, kde koncentrace není stálá a kolísá i v rozsahu několika řádů, jak je tomu např. v šaržových (periodických) procesech, je velmi problematické. Časově proměnné koncentrace NO_x s velkými výchylkami jsou např. v odpadních plynech z technologie výroby katalyzátorů, rozpouštění molybdenových jader při výrobě žárovek, nebo leštění hliníku či bižuterie ponořením do lázně s HNO₃. Vysoký obsah oxidů dusíku je také v odpadním plynu, který vzniká při diskontinuálním odstraňování organických přísad v aparátech chemického průmyslu. Pokud by se podařilo zrovnomenit výchylky koncentrace NO_x v těchto odpadních plynech, bylo by možné pro snížení emisí využít běžné metody.

Problematika zrovnomenění kolísající koncentrace je předmětem patentu PV 2005-434 „Způsob zrovnomenění kolísající koncentrace složky nebo složek v proudícím plynu“ [1]. Zde bylo zjištěno, že vrstva vhodného sorbentu nasycená parami těkavých organic-

kých látek je za určitých podmínek schopna účinně tlumit periodicky se opakující změny koncentrací v plynu na vstupu do vrstvy. Podmínkou pro zrovnomenění koncentrace na výstupu z vrstvy sorbentu je dostatečně dlouhá doba zdržení proudícího plynu ve vrstvě sorbentu, kterou je nutné určit experimentálně na laboratorním modelu.

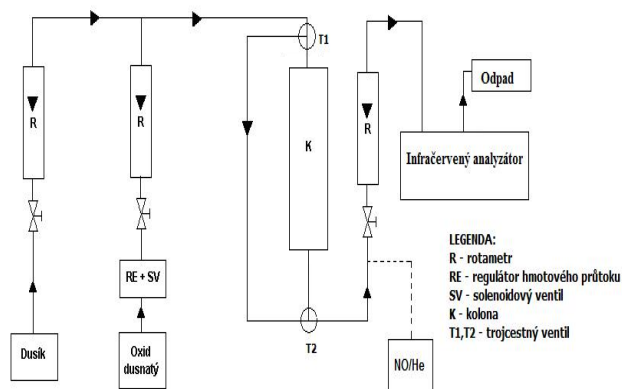
Cílem předloženého článku je ověření použitelnosti této metody pro zrovnomenění kolísající koncentrace NO_x v odpadním plynu. První otázkou je výběr vhodného adsorbentu, který by měl mít dostatečnou adsorpční kapacitu pro NO_x a adsorpce na něm by měla být vratná.

Pro adsorpci NO_x byly v poslední době zkoumány adsorbenty připravené z různých odpadních organických materiálů, např. ze slunečnicových slupek [2], kukuřičných klasů [3], březového dřeva [4], pilin [5] nebo kokosových skořápek [6-8]. Mezi další adsorbenty, které byly testovány pro adsorpci NO_x, patří oxidy kovů [9; 10], směsné oxidy, zejména spinely a perovskity [11], uhlíkové materiály [12, 13], zeolity [14] a organokovové sloučeniny [15]. Z těchto materiálů mají nejvyšší adsorpční kapacitu materiály modifikované Fe₂O₃ [16] a uhlíkové materiály, zejména vlákna a nanotrubičky, které vykazovaly i překvapivě vysokou selektivitu vzhledem k NO_x v přítomnosti dalších složek O₂, SO₂, H₂O a CO₂. Mechanismus adsorpce NO_x je složitý. V závislosti na typu adsorbentu může docházet jak k fyzikální adsorpci NO i NO₂, tak k chemisorpci obou oxidů dusíku vedoucí např. k redukci NO₂, oxidaci NO a dalším reakcím [17]. Přes značné množství publikovaných prací týkajících se laboratorních výzkumů adsorbentů NO_x, je vzhledem ke svým adsorpčním vlastnostem, dostupnosti a ceně stále nejvhodnější aktivní uhlí, které bylo jako adsorbent vybráno i pro tuto práci.

Předmětem příspěvku je experimentální stanovení minimální doby zdržení plynu ve vrstvě aktivního uhlí nutné pro zrovnomenění zvoleného režimu fluktuací vstupní koncentrace NO.

2. Experimentální část

Jako modelová látka byl zvolen oxid dusnatý a jako nosný plyn čistý dusík, aby se vyloučila oxidace NO vzdušným kyslíkem na NO₂ a bylo možno pozorovat pouze adsorpci NO. Experimentální laboratorní aparatura pro studium adsorpčně-desorpčních procesů NO sestává ze tří sekcí (viz obr. 1): systém dávkování, míchání a simulace koncentračních výchylek NO v nosném plynu, adsorpční kolona s adsorbentem a analytická část.



Obr. 1: Schéma modelového laboratorního zařízení

Průtok čistého NO byl řízen regulátorem hmotového průtoku (Aalborg) a kontrolován rotametrem. Průtok dusíku byl regulován jehlovým ventilem a rovněž kontrolován rotametrem. Pro simulaci koncentračních výchylek NO byl regulátor průtoku NO napojen na programovatelný časový spínač. Adsorpční kolona byla tvořena trubicou DN50 o průměru 50 mm a délce 1510 mm. Jako adsorbent bylo použito granulované aktivní uhlí MA C6 D40 CZ (RESORBENT, s.r.o.), vyrobené z černého uhlí vysokoteplotní parní aktivací. Vlastnosti jsou uvedeny v tabulce 1. Do kolony bylo nasypano 1430 g tohoto uhlí, výška vrstvy byla 145 cm. Všechna měření byla prováděna na téže navázce aktivního uhlí, s kterou nebylo během všech provedených pokusů nijak manipulováno.

Pro analýzu NO na výstupu z adsorpční kolony byl použit infračervený analyzátor NO Ultramat 6 (Siemens) s katalytickým konvertorem NO₂/NO. Koncentrace NO na vstupu do adsorpční kolony byla určena výpočtem z průtoků NO a N₂.

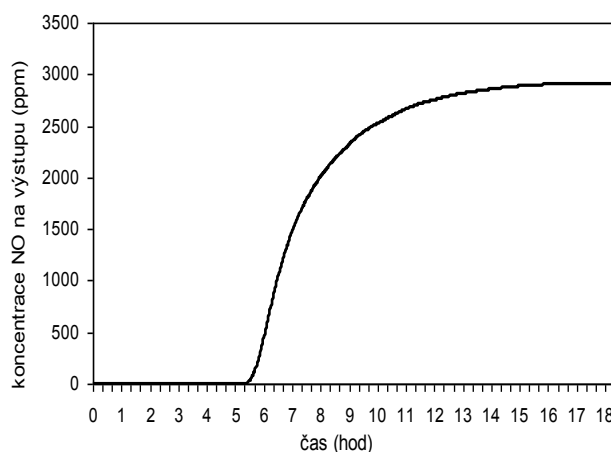
Tabulka 1 Vlastnosti aktivního uhlí [18]

Průměr [mm]	Jodové číslo [mg/g min.]	Sypná hmotnost [kg/m ³]	Měrný povrch [m ² /g min.]
4,00	1000	450 - 550	1000
Adsorpce CCl ₄	Popel	Vlhkost	Tvrdost
60% min.	12% max.	3% max.	95% min.

Měření adsorpčně-desorpčních procesů NO byla provedena pro koncentrační výchylky 1 % mol. NO (13,4 g/m³) (viz tab. 2). Doba zdržení plynu v koloně byla 5 - 10 min. při mimo vrstevové rychlosti 15,4 - 61,8 cm/min., což odpovídá průtoku plynu 18 dm³/h - 72 dm³/h. Objemové průtoky plynu jsou uváděny při podmínkách laboratoře.

3. Výsledky a diskuse

Bylo provedeno experimentální zjištění sorpční kapacity aktivního uhlí pro NO. V počátcích experimentu s čerstvě nasypaným aktivním uhlím byl pozorován vznik NO₂, ke kterému docházelo oxidací NO kyslíkem přítomným v pórech aktivního uhlí. Po spotřebě veškerého kyslíku vývoj NO₂ ustal. Nasycení vrstvy aktivního uhlí za daných podmínek trvalo 17 hod. 10 min. (obr. 2). Sorpční kapacita byla zjištěna integrací z průřezové křivky: 0,0005 g NO/g aktivního uhlí.



Obr. 2: Adsorpce NO na aktivním uhlí

Legenda: 3000 ppm NO, 500 ml/min. N₂, 1,4 ml/min. NO, laboratorní teplota, 1430 g aktivního uhlí MA C6 D40 CZ

Dále byly provedeny experimenty, kdy v plynu na vstupu do adsorpční kolony byl po určitou dobu přítomen oxid dusnatý (1 % mol.) a po určitou dobu pouze čistý dusík. Tento režim koncentračních výchylek NO byl opakován v pravidelných cyklech trvajících 7 hod. a simulujících periodický provoz. Účelem těchto experimentů bylo najít podmínky, při kterých je vrstva aktivního uhlí schopna utlumit koncentrační fluktuace NO v dusíku vstupujícím do vrstvy a pokud možno dosáhnout toho, aby v rámci zvoleného cyklu byla koncentrace NO ve výstupním plynu rovnoměrná.

Pro každý experiment byla vypočítána průměrná koncentrace NO na vstupu do kolony v době cyklu podle vztahu (1):

$$C_{NO} = C_{NO}^o \cdot \frac{\tau}{\tau_{cyklus}} \quad (1)$$

kde C_{NO} je průměrná koncentrace NO na vstupu do kolony za dobu cyklu, C_{NO}^o naměřená koncentrace NO

na vstupu do kolony, τ_{cyklus} doba trvání jednoho cyklu, τ část cyklu, kdy kolonou proudí N_2 s NO .

Mimovrstvová rychlost plynu podle vztahu (2):

$$v = \frac{Q_v}{S} \quad (2)$$

kde v je mimovrstvová rychlost plynu v koloně, Q_v objemový průtok plynu kolonou a S volný průřez kolony.

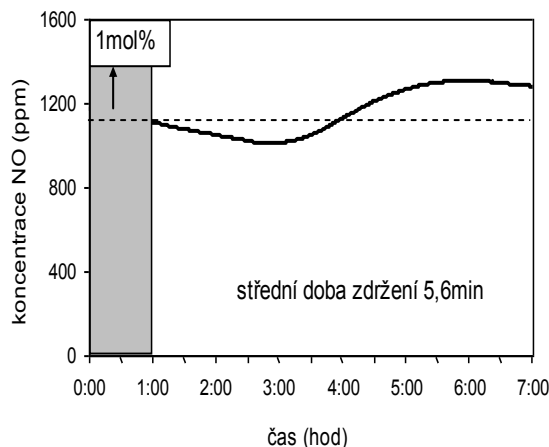
Střední doba zdržení plynu v koloně podle vztahu (3):

$$\tau_{zd} = \frac{V}{Q_v} = \frac{h}{v} \quad (3)$$

kde τ_{zd} je doba zdržení plynu v koloně, V objem vrstvy adsorbentu a h výška vrstvy aktivního uhlí.

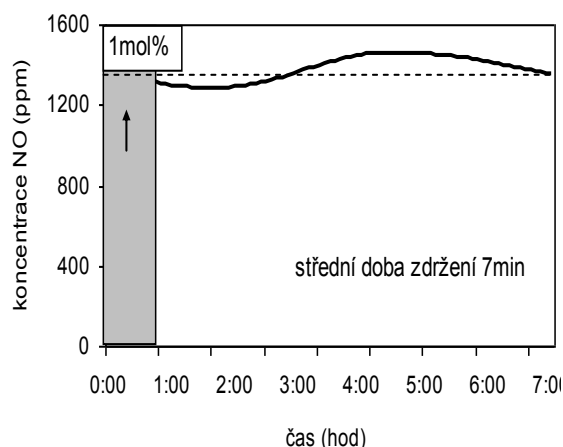
Předpokládalo se, že pro určitou hodnotu průměrné vstupní koncentrace je možno najít minimální hodnotu doby zdržení plynu, při které bude zrovnoměrnění dosaženo. Podmínkou pro to, aby střední doba zdržení při pokusu byla považována za větší nebo rovnou minimální mimovrstvové rychlosti, bylo, že v průběhu výstupní koncentrace ve zvoleném cyklu měření se neobjevilo maximum odpovídající skokové změně vstupní koncentrace.

Pokusy byly prováděny tak, že se zjišťovalo, jaká je minimální doba zdržení plynu nutná k zrovnoměrnění při vstupu veškerého NO (1 % mol.) v průběhu 60 minut ze sedmihodinového cyklu (tj. při průměrné sedmihodinové koncentraci 1428 ppm NO). Za zrovnoměrněnou byla koncentrace NO na výstupu z kolony považována, pokud nevykazovala lokální maximum s odchylkou větší než 10 % z průměrné naměřené koncentrace NO . Výsledky jsou uvedeny v obrázku 3 a tabulce 2 (měření 1A-1C). Z obrázku je zřejmé, že ke zrovnoměrnění koncentrace NO došlo pouze při době zdržení 9,4 min. U doby zdržení 7 min. se již na výstupních koncentracích NO projevuje zřetelné lokální maximum odpovídající časovému bloku přítomnosti NO v plynu na vstupu do kolony. Relativní výška lokálního maxima klesá se zvyšováním doby zdržení. Na úrovni (nebo nad úrovní) doby zdržení 9,4 min. lokální maximum prakticky vymizí. Doba zdržení plynu ve vrstvě aktivního uhlí 9,4 min. lze tedy považovat za minimální dobu zdržení, při které dojde k utlumení koncentračních výchylek NO na vstupu při průměrné sedmihodinové koncentraci 1428 ppm NO .



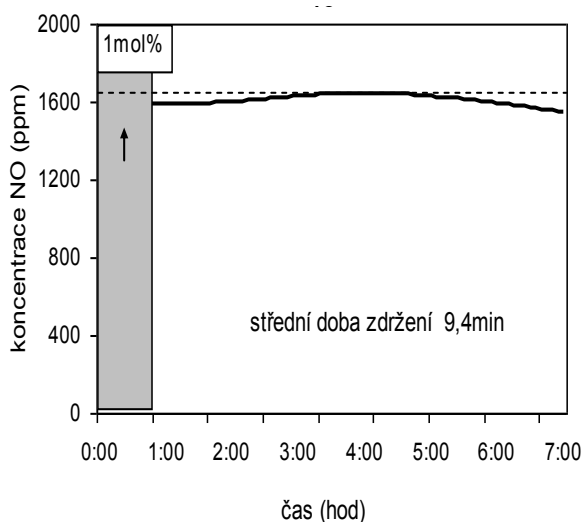
Obr. 3a: Časová závislost koncentrace NO na výstupu z adsorpční kolony

Legenda: Šedě je vyznačena doba přítomnosti NO na vstupu do adsorpční kolony, čárkovaně průměrná naměřená koncentrace NO na výstupu, černě naměřená koncentrace NO na výstupu



Obr. 3b: Časová závislost koncentrace NO na výstupu z adsorpční kolony

Legenda: Šedě je vyznačena doba přítomnosti NO na vstupu do adsorpční kolony, čárkovaně průměrná naměřená koncentrace NO na výstupu, černě naměřená koncentrace NO na výstupu



Obr. 3c: Časová závislost koncentrace NO na výstupu z adsorpční kolony

Legenda: Šedě je vyznačena doba přítomnosti NO na vstupu do adsorpční kolony, čárkovaně průměrná naměřená koncentrace NO na výstupu, černě naměřená koncentrace NO na výstupu

Tabulka 2 Souhrn výsledků zrovnoměření koncentračních výchylek NO

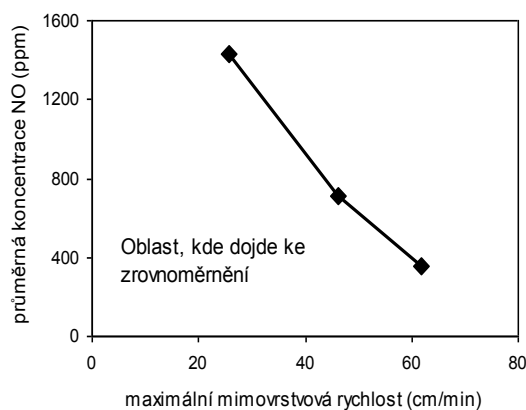
Vz.	NO_v [ppm]	$C_{(NO)}$ [ppm]	τ_{zd} [min.]	v [ml/min.]	V [cm/min.]	τ [min.]	Vý- stup
1A	1428	1155	5,6	500	25,7	60	ne
1B	1428	1375	7,0	400	20,6	60	ne
1C	1428	1608	9,4	300	15,4	60	ano
2A	714	612	3,1	900	46,3	30	ne
2B	714	633	5,6	500	25,7	30	ano
2C	714	712	7,0	400	20,6	30	ano
3A	357	240	2,3	1200	61,8	15	ne
3B	357	373	3,1	900	46,3	15	ano
3C	357	441	5,6	500	25,7	15	ano

Dalšími pokusy se testoval vliv délky časového bloku (30 min., 15 min.), ve kterém je NO (1 % mol.) přítomen ve vstupujícím plynu v průběhu sedmihodinového cyklu. Výsledky pokusů s 30-ti minutovým časovým blokem odpovídající průměrné sedmihodinové koncentraci 714 ppm NO jsou uvedeny v tabulce 2 (měření 2A-2C). Výsledky s 15-ti minutovým časovým blokem odpovídající průměrné sedmihodinové koncentraci 357 ppm NO jsou uvedeny v tabulce 2 (měření 3A-3D). Vyplývá z nich, že pokud do kolony vstupuje 30 min., resp. 15 min. plyn obsahující 1 % mol. NO, ke zrovnoměření je nutná minimální doba zdržení 5,6 min., resp. 3,1 min.

Měření je třeba považovat za semikvantitativní vzhledem k omezené přesnosti měření průtoků dusíku rotametrem a ke kolísání teploty v laboratoři, která měla

vliv na adsorpčně-desorpční rovnováhu. Přes uvedené nepřesnosti lze pokládat bilanční porovnání NO na výstupu (z měření výstupních koncentrací) s vypočítanou průměrnou koncentrací NO_v na vstupu do kolony za uspokojivé.

Ze získaných výsledků byl vytvořen orientační graf (obr. 4) závislosti průměrné koncentrace NO, kterou lze při uvedených mezích mimovrstvovým rychlostem zrovnoměnit. Graf umožňuje odhad mimovrstvových rychlostí nutných ke zrovnoměření průměrných koncentrací NO 300-1500 ppm (např. v provozu). Závislost platí pro použité experimentální podmínky, tedy opakující se sedmihodinový cyklus přítomnosti NO ve vstupním plynu v jednom časovém bloku trvajícím 15 - 60 minut. Maximální mimovrstvová rychlost s rostoucí průměrnou koncentrací NO klesá, pro návrh zařízení na zrovnoměření koncentrací má význam oblast pod proloženou čarou.



Obr. 4: Závislost průměrné vstupní koncentrace NO na maximální mimovrstvové rychlosti, při které dojde ke zrovnoměření koncentračních výchylek NO na vstupu

4. Seznam použitých symbolů

C_{NO} - průměrná koncentrace NO na vstupu do kolony za dobu cyklu (ppm)

C_{NO}^o - naměřená koncentrace NO na vstupu do kolony (ppm)

$C_{(NO)}$ - průměrná naměřená koncentrace NO na výstupu (ppm)

h - výška vrstvy aktivního uhlí (cm)

NO_v - průměrná vypočtená koncentrace (ppm)

S - volný průřez kolony (cm)

Q_v - objemový průtok plynu kolonou (ml/min.)

τ - část cyklu, kdy kolonou proudí N_2 s NO (min.)

τ_{cyklus} - doba trvání jednoho cyklu (min.)

τ_{zd} - střední doba zdržení plynu v koloně (min.)

v - mimovrstvová rychlost plynu v koloně (cm/min.)

v - průtok N_2 (ml/min.)

5. Závěr

Experimenty potvrdily možnost zrovnomenění koncentračních výchylek oxidu dusnatého při toku plynu znečištěného touto složkou vrstvou aktivního uhlí. Aplikace vrstvy aktivního uhlí vhodných parametrů je schopna utlumit koncentrační výchylky a usnadnit tak následné vyčištění odpadního plynu.

Pravděpodobné vysvětlení dějů probíhajících ve vrstvě je následující:

Ve vrstvě nasyceného sorbentu dochází střídavě k adsorpci a desorpci NO. V době, kdy je periodicky kolísající koncentrace NO na vstupu do vrstvy nízká, je v důsledku desorpce koncentrace na výstupu vyšší. Přitom se uvolňuje část sorpční kapacity vrstvy. Uvolněná sorpční kapacita se využije k adsorpci NO v době, kdy je koncentrace na vstupu vysoká. Aby došlo k prakticky úplnému zrovnomenění výstupní koncentrace, musí být sorpční kapacita uvolněná v době nízkých vstupních koncentrací dostatečně velká. V opačném případě se vysoká vstupní koncentrace projeví zvýšením výstupní koncentrace, byť s časovým požděním a s jinou absolutní hodnotou.

U fyzikální adsorpce a desorpce se uplatňuje stejná rovnováha, oba děje ale probíhají odlišnou rychlostí. Adsorpce je rychlá, desorpce pomalá. Pro pomalou desorpci je důležitá doba zdržení odplynu ve vrstvě sorbentu. Při delší době zdržení se do odplynu desorbují větší množství NO. Tím se zvyšuje koncentrace NO v odplynu na výstupu z vrstvy v době nízkých koncentrací. Aby došlo ke zrovnomenění cyklicky se měnících vstupních koncentrací, musí být doba zdržení ve vrstvě nasyceného sorbentu taková, aby výstupní koncentrace složky způsobena desorpcí odpovídala průměrné koncentraci NO v odplynu vstupujícím do vrstvy.

Pro využití v praxi budou realizovány pokusy se vzduchem, ale již dnes lze předpokládat, že experimenty budou fungovat podle zákonitostí uvedených výše.

Poděkování

Práce je řešena za finanční podpory MPO, programový projekt č. 2A-2TP1/061 „Zrovnomenění emisí prekurzoru ozónu (VOC a NO_x) z průmyslových zdrojů umožňující jejich efektivnější zneškodnění“.

Literatura

- Červenka J., Obalová L.: Způsob zrovnomenění kolísající koncentrace složky nebo složek v proudícím plynu. PV 2005-434 (2005).
- Haykiri-Acma H., Yaman S., Kucukbayrak S.: Gasification of biomass chars in steam-nitrogen mixture, *Energy Conversion and Management*, 47 (2006) 1004-1013.
- Tsai W.T., Wang C.Y., Wang S.Y., Chang C.F., Choen S.F., Sun H.F.: Cleaner production of carbon adsorbents by utilizing agricultural waste corn cob, *Resources, Conservation and Recycling* 32 (2001) 43-53.
- Cetin E., Moghtaderi B., Gupta R., Wall T.F.: Influence of pyrolysis conditions on the structure and gasification reactivity of biomass chars, *Fuel*, 83 (2004) 2139-2150.
- Pietrzak R.: Sawdust pellets from coniferous species as adsorbents for NO₂ removal, *Bioresource Technology*, 101 (2010) 907-913.
- Li W., Yang K., Peng J., Zhang L., Guo S., Xia H.: Effects of carbonization temperatures on characteristics of porosity in coconut shell chars and activated carbons derived from carbonized coconut shell chars, *Industrial Corps and Products* (2008) 190-198.
- Afrane G., Achaw O.W.: Effect of the concentration of inherent mineral elements on the adsorption capacity of coconut shell-based activated carbons, *Biore-source Technology* (2008) 6678-6682.
- Achaw O.W., Afrane G.: The evolution of the pore structure of coconut shells during the preparation of coconut shell-based activated carbons, *Microporous and Mesoporous Materials*, 1 (2008) 284-290.
- Garin F.: Mechanism of NO_x decomposition. *Applied Catalysis A Chemical*, 222 (2001) 183-219.
- Prades J.D., Cirera A., Morante J.R., Pruneda J.M., Ordejón P.: Ab initio study of NO_x compounds adsorption on SnO₂ surface, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 126 (2007) 62-67.
- Yan L., Ren T., Wang X., Ji D., Suo J.: Catalytic decomposition of N₂O over M_xCo_{1-x}Co₂O₄ (M=Ni, Mg) spinel oxides, *Applied Catalysis B Environmental*, 45 (2003) 85-90.
- Okubo M., Tanioka G., Kuroki T., Yamamoto T.: NO_x concentration using adsorption and nonthermal plasma desorption, *IEEE Transactions on Industry Applications*, 38 (2002) 1196-2002.
- Zhang W. J., Rabiei S., Bagreev A., Zhuang M.S., Rasouli E.: Study of NO adsorption on activated carbons, *Applied Catalysis B-Environmental*, 1 (2008) 63-71.
- Rejmak P., Broclawik E., Gora-Marek K., Radon M., Datka J.: Nitrogen Monoxide Interaction with Cu(I) Sites in Zeolites X and Y: Quantum Chemical Calculations and IR Studies, *Journal of Physical Chemistry C*, 20 (2008) 17998-18010.
- McKinlay A.C., Xiao B., Wragg D.S., Wheatley P.S., Megson I.L., Morris R.E.: Exceptional behavior over the whole adsorption-storage-delivery cycle for NO in porous metal organic frameworks, *Journal of the American Chemical Society*, 6 (2008) 10440-10444.
- Irokawa K., Tanaka R., Miki H.: Adsorption state of NO on Mo(100) surface studied by ESDIAD, *Surface Science*, 1 (2008) 3438-3444.

17. Xu X.L., Chen Z.H., Chen W.K., Li J.Q.: Theoretical study of NO dimer adsorption and dissociation on the CuCr₂O₄(100) surface, Chinese Journal of Structural Chemistry (2008) 927-932.
18. Resorbent s.r.o.: Aktivní uhlí MA C6 D40 CZ. [citováno 2008-2-5]. Dostupné z: <http://www.resorbent.cz/katalogy/ativni%20uhli.pdf>.

Summary

*Ivana Potyková, Lucie Obalová, Karel Obroučka
VŠB - Technical University of Ostrava,
17. listopadu 15, 708 33 Ostrava-Poruba,
Czech Republic*

Stabilisation of nitrogen monoxide emissions

The reduction problems of not very variable NO_x emission concentration in the waste gases from continual processes are successfully solved, commercially applied and the research in this section is mostly oriented to improvement of current technologies. But the reduction of emissions in waste gases, where the concentration is not at the stable equilibrium and balances in a range of several orders, (as it is for example in periodic processes), that used to be problematic topic. Contribution summarizes measuring adsorption NO_x by active coal. In first part was select nitrogen oxide and supporting gas as clear nitrogen, to eliminated oxidation NO. In the first planning stage we can see only adsorption NO. Experiment was carried out so that for to selective concentration NO (1 mol%) was searched input time NO, when the balancing did happened.