

Sylwia WITMAN, Andrzej PAWELEC, Andrzej G. CHMIELEWSKI*

TECHNOLOGIE PLAZMOWE W OCHRONIE ŚRODOWISKA

Intensywny rozwój przemysłu i żywiołowy postęp cywilizacji stanowią poważne zagrożenie dla środowiska naturalnego. Podczas wielu procesów technologicznych związanych ze spalaniem, do atmosfery emitowane są różnego rodzaju zanieczyszczenia. Wśród nich najważniejszymi są tlenki siarki i azotu, emitowane zwłaszcza podczas spalania paliw kopalnych w energetyce i hutnictwie. Metody oczyszczania gazów spalinowych z wykorzystaniem zimnej plazmy, pomimo że znajdują się jeszcze na wczesnym etapie rozwoju, wydają się być bardzo konkurencyjne w porównaniu do metod tradycyjnych. Stanowią one jedno z najbardziej obiecujących technologii nowej generacji [1].

1. METODY GENEROWANIA PLAZMY

Plazma jest podstawowym stanem skupienia materii wszechświata (99,9%). Ze względu na odmienne od fazy stałej, ciekłej i gazowej właściwości, powstaje w temperaturach, w których średnia energia kinetyczna cząstek przekracza wartość potencjału jonizacyjnego.

Podstawową klasyfikacją plazmy w zastosowaniach technologicznych jest podział na:

- plazmę niskotemperaturową, nietermiczną, zwaną potocznie „zimną” lub plazmą wyładowań elektrycznych,
- wysokotemperaturową, „gorącą” [2].

Plazma niskotemperaturowa jest najczęściej gazem zjonizowanym w niewielkim stopniu, o dużej zawartości cząstek neutralnych. W plazmie nietermicznej, energia plazmy jest kierowana na dysocjacje wywołaną zderzeniami z elektronami i jonizację gazu w celu wyprodukowania rodników, które rozkładają toksyczne cząsteczki gazu.

* Instytut Chemii i Techniki Jądrowej, ul. Dorodna 16, 03-195 Warszawa.

Wszystkie metody wytwarzania wolnych rodników, elektronów, jonów oraz wszelkich skrajnie reaktywnych cząstek można podzielić na dwie podstawowe metody:

- wyładowania elektrycznego – metoda ta polega na jonizacji gazu bezpośrednio w obszarze międzyelektrodowym po przekroczeniu pewnego krytycznego potencjału jonizacji.
- wiązki elektronów – metoda opiera się na wprowadzeniu wysokoenergetycznej wiązki elektronów do środowiska reakcyjnego [3, 4].

1.1. RODZAJE WYŁADOWAŃ

Do celów technicznych plazma wytwarzana jest „sztucznie”, za pomocą szerokiej gamy urządzeń przeznaczonych do tego celu. Nietermiczna plazma w strumieniu gazu pod ciśnieniem atmosferycznym może być generowana na kilka sposobów:

- z wniesieniem wysokiej energii wiązki elektronów (EBFGT – electron beam flue gas treatment),
- generacji wyładowczych poprzez odpowiednie zastosowane wysokiego napięcia do dwóch elektrod (wyładowania gazu),
- generacja plazmy za pomocą mikrofal [3, 4].

Istota procesu wytwarzania plazmy przy użyciu wiązki elektronów jest oparta na jonizacji. Powoduje ona przyspieszenie elektronów w akceleratorze o energii keV nawet do MeV. Akcelerator przeznaczony jest do rozproszenia strumienia plazmy do znacznych prędkości. Wolne rodniki nie reagują w środowisku gazowym, więc jest możliwe usunięcie niepożądanych składników. Przemiana energii wiązki w energię promieniowania jonizującego cząstek jest bardzo skuteczna i osiąga 70%. Istnieje również możliwość uzyskania wysoce zjonizowanego gazu pod niskim ciśnieniem, co znacznie obniża koszty procesu. Kolejną ważną kwestią jest penetracji całego obszaru strumienia przepływającego gazu.

W zależności od przyłożonego napięcia można uzyskać różne rodzaje wyładowań (m.in.: wyładowania koronowe, wyładowania jarzeniowe, wyładowania łukowe).

Wyładowanie barierowe (z angielskiego dielectric barrier discharge DBD) jest jedną z najczęściej wykorzystywanych w technologii zimnej plazmy, która często jest przeprowadzana przy ciśnieniu atmosferycznym. Aby mogło dojść do wyładowania barierowego niezbędna jest obecność bariery dielektrycznej, umieszczonej na elektrodzie wysokonapięciowej, rzadziej na obu elektrodach lub pomiędzy nimi tworząc w ten sposób jedną lub kilka przestrzeni wyładowczych [5].

2. ZASTOSOWANIE PLAZMY W OCHRONIE ŚRODOWISKA

Nietermiczna plazma, generowana w wyładowaniach barierowych, jest stosowana w procesach sterylizacji i dezynfekcji mediów stałych, ciekłych i gazowych. Ma również liczne zalety, z których najważniejsze to brak ubocznych, szkodliwych dla środowiska, produktów odpadowych, możliwość prowadzenia obróbki plazmowej przy ciśnieniu atmosferycznym i w temperaturze otoczenia.

Wśród zastosowań środowiskowych, najbardziej technologicznie zaawansowaną i stosowaną w praktyce jest technologia obróbki wody pitnej. Inne środowiskowe zastosowania ozonu generowanego w wyładowaniach barierowych w powietrzu bądź tlenie obejmują:

- sterylizację powietrza, wody, gleby, powierzchni i opakowań,
- redukcję tlenków azotu (NO_x), dwutlenku siarki (SO_2) i lotnych związków organicznych (VOCs) w szeroko rozumianych procesach spalania,
- usuwanie tlenków azotu (NO_x), dwutlenek siarki (SO_2), metali ciężkich i lotnych związków organicznych (VOCs) powstających w procesie malowania, lakierowania, spalania odpadów szpitalnych i innych procesów chemicznych.
- recykling i usuwanie zanieczyszczeń - rozkład i spalanie odpadów organicznych, lotnych i stałych spalin z silników.

Konwencjonalne metody ograniczające ilość emitowanych do atmosfery zanieczyszczeń wykorzystały już swój maksymalny potencjał. Dalsze ich udoskonalanie nie implikuje redukcji kosztów oczyszczania gazów odlotowych. Dodatkowym czynnikiem przyspieszającym rozwój technologii oczyszczania gazów są zaostrzające się przepisy prawne dotyczące limitów stężeń zanieczyszczeń w strumieniu gazu uwalnianym do atmosfery. Technologie nowej generacji ma różnić od tradycyjnych efektywne usunięcie zanieczyszczeń z przekształceniem ich na użyteczne gospodarczo produkty przy utrzymaniu korzystnych warunków ekonomicznych [6].

Podczas wielu procesów technologicznych związanych ze spalaniem do atmosfery emitowane są różnego rodzaju zanieczyszczenia. Wśród nich najważniejszymi są tlenki siarki i azotu, zwłaszcza podczas spalania paliw kopalnych w energetyce i hutnictwie. Usunięcie tych zanieczyszczeń metodami konwencjonalnymi wymaga stosowania skomplikowanych instalacji łączących różne metody usuwania zanieczyszczeń. Wszystkie te technologie są skomplikowanymi procesami chemicznymi związanymi z powstawaniem odpadów (gipsu, ścieków, zużytego katalizatora), jak również kosztownymi (koszt surowców, energii, obsługi i miejsca). Technologia radiacyjna pozwalająca na jednoczesne usuwanie SO_2 , NO_x w tym samym procesie umożliwia obniżenie kosztów inwestycyjnych i eksploatacyjnych przy porównywalnym stopniu oczyszczenia spalin, a dzięki rolniczemu zastosowaniu produktu ubocznego procesu rozwiązuje problem odpadów. Dodatkową zaletą jest to że zostają również usunięte inne zanieczyszczenia, takie jak lotne związki organiczne, dioksyyny, zanieczyszczenia kwaśne (HCl , HF , SO_3) i inne [6].

W dalszej części niniejszego rozdziału zostaną podane kluczowe parametry instalacji przemysłowej oczyszczania gazów odlotowych za pomocą wiązki elektronów zlokalizowanej w Elektrociepłowni Pomorzany w Polsce (rok powstania instalacji 1999).

2.1. INSTALACJA PRZEMYSŁOWA W ELEKTROCIEPŁOWNI POMORZANY

Pierwsza w Polsce instalacji oczyszczania spalin wiązką elektronów przy jednoczesnym usunięciu SO_2 i NO_x , została skonstruowana w EPS Pomorzany w Szczecinie. Plazma jest wytwarzana przez cztery akceleratory elektronowe z 1,04 MW całkowitej mocy wiązki. Zakład oczyszcza spaliny emitowane z dwóch kotłów Bensona o mocy elektrycznej 65 MW_e oraz termicznej 100 MW_{th} każdy, z maksymalnym przepływem 270 000 Nm³/h. Skuteczność usuwania osiąga stopień 70% dla NO_x i 95% dla SO_2 . Technologia jest bezodpadowa - jedyny produkt uboczny (mieszanka soli amonowych) sprzedawany jest jako cenny składnik nawozów [7].

Kluczowym parametrem procesowym determinującym efektywność odsiarczania gazu jest temperatura. Wzrost temperatury znacząco determinuje spadek efektywności odsiarczania gazu, lecz ma nieznaczny pozytywny wpływ na usuwanie NO_x . W związku z powyższym konieczne jest utrzymanie optymalnej temperatury prowadzenia procesu, zapewniającej maksymalne efektywności eliminacji obu zanieczyszczeń jednocześnie. Z reguły jest to zakres temperatur 60-70 °C. Znacznie mniejszy wpływ mają natomiast: dawka promieniowania, wilgotność, stechiometria amoniaku, początkowa koncentracja zanieczyszczeń.

Dodatkowym parametrem, którego wpływ badano podczas pracy instalacji przemysłowej był rodzaj dystrybucji amoniaku do strumienia spalin. Testy prowadzone na instalacji przemysłowej dowiodły silnego wpływu sposobu dystrybucji amoniaku na efektywność eliminacji zanieczyszczeń z gazu, w szczególności SO_2 . Już 50% rozpylonego w chłodnicy amoniaku zwiększa efektywność odsiarczania o połowę.

Na podstawie danych zawartych w powyższych opisach instalacji oraz danych dodatkowych sporządzono tabelaryczne zestawienie kluczowych parametrów. Tabela 1 zawiera parametry jednej z pierwszych na świecie w pełni przemysłowych instalacji oczyszczania gazów spalinowych z wykorzystaniem wiązki elektronów [8].

Ze względu na stosunkowo krótką historię badań nad zastosowaniem plazmy nierównowagowej w oczyszczaniu strumienia gazów znajdują się one jeszcze na dość wczesnym etapie rozwoju. Doświadczenia przeprowadzone podczas pracy całej instalacji napromieniowania wiązką elektronów strumienia spalin odlotowych z kotłów Bensona doświadczenia wykazują bardzo dużą zbieżność z badaniami na skalę półprzemysłową oraz obliczeniami teoretycznymi. Potwierdziły one bardzo silny wpływ parametrów procesu na jego efektywność [8].

Tabela 1. Zestawienie kluczowych parametrów technologii przemysłowych napromieniowania gazu wiązką elektronów [9, 10, 11, 12]

Instalacja	Pomorzany, Polska
Przepływ objętościowy spalin [Nm^3/h]	270 000
Moc kotła [MW]	130
Stężenie wlotowe SO_2 [ppm]	525
Stężenie wlotowe NO_x [ppm]	292
Koncentracja pyłu na wylocie [mg/Nm^3]	<200
Skuteczność usuwania SO_2 [%]	90
Skuteczność usuwania NO_x [%]	70
Temperatura gazu na wlocie [$^\circ\text{C}$]	130-150
Liczba komór reakcyjnych	2 (pracujące równolegle)
Kształt komór reakcyjnych	cyliner usytuowany poziomo
Wymiar komory reakcyjnej [mm]	Średnica = 2 600 Długość = 11 000
Liczba akceleratorów	4
Charakterystyka akceleratorów (kV/mA)	800/300
Dawka promieniowania [kGy]	8-12
Całkowita moc akceleratorów [kW]	1 040
Całkowita zużywana moc [kW]	1 200
Ilość produktu ubocznego (nawozu) [t/h]	0,3
Całkowite koszty inwestycyjne [M\$]	21
Koszt operacji jednostkowej [\$/ton SO_2]	1061

3. ZALETY TECHNOLOGII PLAZMOWYCH

Podczas wielu procesów technologicznych związanych ze spalaniem do atmosfery emitowane są różnego rodzaju zanieczyszczenia. Wśród nich najważniejszymi są tlenki siarki i azotu, zwłaszcza podczas spalania paliw kopalnych w energetyce i hutnictwie. Usunięcie tych zanieczyszczeń metodami konwencjonalnymi wymaga stosowania skomplikowanych instalacji łączących różne metody usuwania zanieczyszczeń. Wszystkie te technologie są skomplikowanymi procesami chemicznymi związanymi z powstawaniem odpadów (gipsu, ścieków, zużytego katalizatora), jak również kosztownymi (koszt surowców, energii, obsługi i miejsca). Technologia radiacyjna pozwalająca na jednoczesne usuwanie SO_2 , NO_x w tym samym procesie umożliwia obniżenie kosztów inwestycyjnych i eksploatacyjnych przy porównywalnym stopniu oczyszczenia spalin, a dzięki rolniczemu zastosowaniu produktu ubocznego procesu rozwiązuje problem odpadów. Dodatkową zaletą jest to że zostają również usunięte inne zanieczyszczenia, takie jak lotne związki organiczne, dioksyny, zanieczyszczenia kwaśne (HCl , HF , SO_3) i inne [6].

LITERATURA

- [1] WARYCH J., *Oczyszczanie gazów. Procesy i aparatura*, WNT Warszawa, 1998.
- [2] KOGELSCHATZ U., *Dielectric-barrier Discharges: Their History, Discharge Physics, and Industrial Application, Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 2003, Vol. 23, No. 1.
- [3] JAWOREK A., CZECH T., KRUPA A. i in., *Kierunki rozwoju elektrostatycznych urządzeń do oczyszczania gazów odlotowych, V Konferencja Naukowo-Techniczna*, 2000.
- [4] MULLER S., ZAHN R., *Air Pollution Control by Non-Thermal Plasma, Contributed Plasma Physics*, 2007, Vol. 47, No.7.
- [5] DORS M., *Oczyszczanie gazów odlotowych z tlenu azotu za pomocą plazmy nietermicznej z reakcjami heterogenicznymi*, Wydawnictwo IMP PAN, 2008.
- [6] CHMIELEWSKI A.G., PAWELEC A., WITMAN S., *Plasma for environment, Guideline on plasma technologies in environmental protection*, 2011.
- [7] JOSHI S.S., *The decomposition of Nitrous Oxide in the Silent Electric Discharge, Transactions of the Faraday Society*, 1927, Vol. 23.
- [8] CHMIELEWSKI A.G., i in., *Operational experience of the industrial plant for electron beam flue gas treatment, Radiation Physics and Chemistry*, 2004, Vol.71, 439-442.
- [9] IAEA we współpracy z CHMIELEWSKI A.G., HAN B., SABHARWAL S., *Radiation Processing: Environmental Application, International Atomic Energy Agency, Vienna*, 2007, 65-67.
- [10] CHMIELEWSKI A.G., LICKI J., *Application of electron beam from accelerator to purification of exhaust gases from combustion of high-sulphur fossil fuel*, *Environment Protection Engineering*, 2008, Vol. 34, No. 4.
- [11] CHANG J.-S., *Physics and chemistry of plasma pollution control technology*, *Plasma Sources Science Technology*, 2008, Vol. 17.
- [12] KIM S.J., CHANG J.-S., *SUENTP code simulations of scale-up and economic evaluation of non-thermal plasma technology for exhaust gas emission control of coal fired plants*, *Proceedings*, 1998, ICESP VII.

PLASMA TECHNOLOGY IN ENVIRONMENTAL PROTECTION

Human activities are important source of emission of pollutants. Among the others, combustion processes of both fossil fuels and solid wastes are major source of emission. Due to global character of the problem, the most important is the emission of sulfur and nitrogen oxides. Beside them the other harmful pollutants such as volatile organic compounds (VOCs), acidic compounds (HCl SO₃, HF etc.), dioxins and furans, and others should be mentioned. Traditionally removal processes of these contaminants require application of different technological processes operating in different conditions, therefore the research on gas treatment processes allowing for simultaneous removal of many pollutants (so called multipollutant control technologies) is carried in many laboratories all over the world. Among them, plasma technologies including EBFGT (electron beam flue gas treatment) technology are the most promising. In this case plasma is generated by a beam of high energy electrons. The EBFGT method has been implemented in the industrial scale in Pomorzany Power Plant (Poland) for purification of flue gas from coal fired boilers. Operational experiences show its usefulness in industrial application as well as high removal efficiency against SO₂ and NO_x. The promising results encourage for looking for other applications of the technology.