

# Redukcja emisji tlenków azotu ze spalin specjalnych urządzeń techniki cieplnej

## Reduction of nitrogen oxide emissions from exhaust gases of special thermal equipment

Alexander Shkarovskiy, Agnieszka Maliszewska<sup>\*</sup>

**Słowa kluczowe:** technika sanitarna, zanieczyszczenie powietrza, tlenki azotu, denitryfikacja, mieszkania gazyfikowane, kuchenki gazowe, piece przemysłowe, spieki ceramiczne, redukcja katalityczna, adsorpcja katalityczna

### Streszczenie

Zanieczyszczenie powietrza w mieszkaniach może być w znacznym stopniu wyznaczone przez stan powietrza atmosferycznego. W mieszkaniach gazyfikowanych dochodzi do interakcji niektórych szkodliwych składników spalin, pochodzących z kuchenek gazowych i z zewnątrz, przede wszystkim tlenków azotu ( $\text{NO}_x$ ). Szczególnie niebezpieczne, z tego punktu widzenia, może być sąsiedztwo obiektów przemysłowych o niewysokich kominach. Artykuł przedstawia wyniki badań nad zmniejszeniem emisji tlenków azotu z pieców przemysłowych, w których warunki spalania nie mogły być zmienione. Badania wykonano dla technologii produkcji spieków ceramicznych w zakładzie wyrobów radiotechnicznych. Przedstawiono wyniki badań efektywności kilku opracowanych technologii denitryfikacji, w tym metody selektywnej katalitycznej redukcji amoniakiem, adsorpcyjnej metody z różnymi odczynnikami, czy też katalitycznej metody, bez zastosowania reagentów. Opracowane metody pozwalają na obniżenie emisji  $\text{NO}_x$  od 30÷60%. Atutem opracowanych technologii jest możliwość ich połączenia z istniejącym układem oczyszczania gazów od pyłów produkcyjnych. Ważnym szczegółem było także występowanie w procesie technologicznym substancji mających właściwości katalityczne. Do dalszych badań i wdrożenia wybrano technologię selektywnej katalitycznej redukcji  $\text{NO}_x$  amoniakiem, połączoną z istniejącym „mokrym” dwustopniowym układem odpylania spalin.

**Keywords:** sanitary engineering, air pollution, nitrogen oxides, denitrification, gasified apartments, gas stove, industrial oven, ceramic sinters, catalytic reduction, catalytic adsorption

### Abstract

Air pollution in homes may be largely determined by the condition of atmospheric air. In gasified apartments, some harmful components of exhaust gases from gas stoves and from outside interact, especially nitrogen oxides ( $\text{NO}_x$ ). From this point of view, the vicinity of industrial facilities with low chimneys may be particularly dangerous. The article presents the results of research on reducing nitrogen oxide emissions from industrial furnaces in which the combustion conditions could not be changed. The research was carried out for the technology of ceramic sinter production in a radiotechnical products plant. The results of research on the effectiveness of several developed denitrification technologies are presented, including the selective catalytic reduction method with ammonia, the adsorption method with various reagents, and the catalytic method without the use of reagents. The developed methods allow for reducing  $\text{NO}_x$  emissions by 30÷60%. The advantage of the developed technologies is the possibility of combining them with the existing gas purification system from production dust. Another important detail was the presence of substances with catalytic properties in the technological process. For further research and implementation, the technology of selective catalytic reduction of  $\text{NO}_x$  with ammonia, combined with the existing “wet” two-stage exhaust gas dust removal system, was selected.

## 1. WSTĘP

Zadaniem techniki sanitarnej jest zapewnienie potrzeb i komfortu człowieka, a także ochrona jego zdrowia i życia. Często się zapomina, że zagrożenia dla naszego zdrowia pochodzą także z zewnątrz, a w mieszkaniach łączą się z emisjami wewnętrznymi, nierzadko z interakcją – wyraźnym nasileniem efektu negatywnego.

Zanieczyszczenie powietrza atmosferycznego szkodliwymi składnikami spalin, emitowanych przez szeroko rozumiane urządzenia techniki cieplnej, stanowi jedno z najważniejszych wezwań rozwoju ludzkości. Zalicza się do nich kotły energetyczne i ciepłownicze, piece przemysłowe, transport samochodowy, jak również kuchenki gazowe w mieszka-

niach. Spaliny paliw organicznych zawierają tlenki siarki, węgla i azotu, sadzę i cząstki stałe, a także aromatyczne węglowodory policykliczne, również o potwierdzonym działaniu rakotwórczym. Stanowi to poważne zagrożenie dla zdrowia i życia ludzi, istnienia świata zwierząt i roślin oraz pod kątem zmian klimatycznych. Za szczególnie niebezpieczne dla zdrowia ludzi uznawane są tlenki azotu ( $\text{NO}_x$ ) [6, 29]. Zespół autorski od dawna zajmuje się zagadnieniem zmniejszenia emisji tlenków azotu z kuchenek gazowych w przestrzeni mieszkań [19, 24-26]. Jednak analiza stanu powietrza atmosferycznego wskazuje na to, że stężenie  $\text{NO}_x$  w powietrzu atmosferycznym, zwłaszcza w większych miastach, może istotnie wpływać na stan powietrza w pomieszczeniach mieszkalnych [4].

<sup>\*</sup> Alexander Shkarovskiy, Koszalin University of Technology, Poland, Saint Petersburg State University of Architecture and Civil Engineering, Russia, <https://orcid.org/0000-0002-2381-6534>, Agnieszka Maliszewska, Koszalin University of Technology, Poland, <https://orcid.org/0000-0001-8785-951X>, e-mail autora korespondencyjnego: [agnieszka.maliszewska@tu.koszalin.pl](mailto:agnieszka.maliszewska@tu.koszalin.pl)

Z tego punktu widzenia należy podkreślić, że drogowy transport przestawia się coraz częściej na zeroemisyjne napędy. Tendencje w tym zakresie są już wyraźnie widoczne – floty elektrycznych pojazdów rosną przede wszystkim w miastach, o czym decydują nie tylko względy środowiskowe, ale także coraz częściej aspekty ekonomiczne.

Obiekty energetyczne, mimo że mają gigantyczny „wkład” w zanieczyszczenie atmosfery, z reguły wyposażone są w bardzo wysokie kominy, co zmniejsza ich wpływ na stan przyziemnej warstwy powietrza, gdzie mieszka i funkcjonuje człowiek. Natomiast obiekty przemysłowej techniki ciepłej, z reguły odprowadzają spaliny przez kilkunastometrowe kominy, więc trafiają one do tzw. „cieni” aerodynamicznych i następnie do przyziemnej warstwy atmosfery [2, 27].

Należy podkreślić kolejną negatywną cechę pieców przemysłowych. Metody ograniczania i redukcji tlenków azotu, powstających ze spalania paliwa gazowego, zawężone są wyłącznie do metod, które nie wpłyną na osiągnięcie technologicznych parametrów produktu. Brakuje więc możliwości wykorzystania szeroko stosowanych w kotłach energetycznych i w energetyce miejskiej metod redukcji emisji tlenków azotu, takich jak obniżenie temperatury i zawartości wolnego tlenu w strefach intensywnej generacji  $\text{NO}_x$  [15, 16, 20, 32, 35, 36].

Dlatego w opisywanym badaniu wybrano jako obiekt badawczy piec przemysłowy, w którym warunki spalania paliwa nie mogły być zmieniane. Jest to piec technologiczny do wysokotemperaturowego spiekania ceramiki radiotechnicznej. Jedynym sposobem redukcji emisji  $\text{NO}_x$  w takich przypadkach są metody oddziaływania na spaliny po zakończeniu procesu technologicznego, skierowane na zmniejszenie zawartości w nich tlenków azotu. Nieco umownie takie metody określane są jako „oczyszczanie” spalin od  $\text{NO}_x$ .

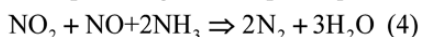
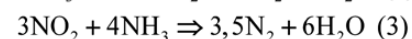
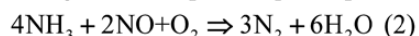
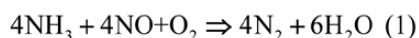
Do głównych metod tego rodzaju zaliczane są: adsorpcja, promieniowanie, ozonowanie, jonizacja, utlenianie i redukcja w fazie ciekłej, katalityczne utlenianie bądź redukcja w fazie gazowej.

Wstępna analiza wykazała, że najbardziej racjonalnym w warunkach funkcjonującego zakładu przemysłowego jest sposób redukcji katalitycznej w fazie gazowej [17]. W zależności od właściwości gazu-reduktora odróżnia się dwa warianty takiego procesu:

- nieselektywna redukcja  $\text{NO}_x$  przy pomocy wodoru, tlenku węgla lub gazu ziemnego;
- selektywna redukcja za pomocą amoniaku.

Metodę nieselektywnej redukcji w rozpatrywanym przypadku uznano za mniej korzystną z kilku powodów: mniejszej efektywności w przypadku zawartości tlenu w spalinach powyżej 3%, wymagania wysokiej temperatury w trefie reakcji i wysokiej odporności termicznej katalizatorów oraz dużego zużycia gazów-reduktorów. Przy zastosowaniu węglowodorów możliwa jest także emisja tlenku węgla.

Metodą katalitycznej redukcji tlenków azotu amoniakiem z powstawaniem azotu i pary wodnej obecnie uznaje się za najbardziej perspektywiczną. Amoniak w odróżnieniu od innych reduktorów ma zdolność selektywnej redukcji tlenków azotu do molekularnego azotu w obecności tlenu. Podstawowe reakcje zachodzące przy tym wyglądają następująco [18, 30]:



Wprowadzenie amoniaku bezpośrednio do powietrza przed palnikami w określonym przedziale temperatury  $950 \div 1050^\circ\text{C}$  pozwala osiągnąć wysoki stopień redukcji nawet bez zastosowania katalizatorów [14]. Jednak z podanych wyżej powodów na rozpatrywanym piecu przemysłowym oznaczałoby to niedopuszczalne oddziaływanie na proces technologiczny.

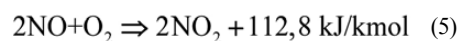
W znanych przypadkach zastosowania metody wykorzystywane są różne katalizatory [10, 11, 13, 18]. Najbardziej rozpowszechnionym w przemyśle, na przykład w produkcji kwasu azotowego, jest dwutlenek tytanu wysoce odporny na tlenki siarki. Katalizator wymaga jednak

drugiego komponentu wybieranego wśród tlenków wanadu, kobaltu, niklu, manganu, chromu lub miedzi. Na przykład w reakcji (1) bardziej aktywny jest  $\text{TiO}_2$  w połączeniu z tlenkami wanadu, manganu i żelaza, natomiast w reakcji (2) – w połączeniu z tlenkami kobaltu i niklu. Ma także znaczenie niepożądana reakcja utleniania samego amoniaku na katalizatorze w obecności tlenu [12].

Zastosowanie amoniaku bądź wody amoniakalnej do selektywnej redukcji  $\text{NO}_x$  wg reakcji (1) i (2) uznano za perspektywiczną do sprawdzenia w warunkach funkcjonującego zakładu przemysłowego. Realizacja metody po zakończeniu procesu technologicznego umożliwiała zmianę parametrów denitryfikacji w dość szerokim zakresie. Poza tym szereg cech samego procesu technologicznego sprzyjał zastosowaniu metody.

Również szczegóły technologii produkcyjnej spowodowały zainteresowanie metodami denitryfikacji o charakterze sorpcyjnym [5]. Wiadomo jednak, że produkty spalania zawierają głównie tlenek azotu. Słaba rozpuszczalność  $\text{NO}$  w wodzie powoduje trudność neutralizacji tego związku w fazie ciekłej – roztworach bądź zawiesinach sorbentów [17, 31]. Natomiast wysoka rozpuszczalność  $\text{NO}_2$  pozwala na efektywne zastosowanie sorpcji [38].

W fazie gazowej  $\text{NO}$  utlenia się tlenem wg znanej reakcji:



Od większości reakcji homogenicznych reakcja (5) różni się tym, że jej szybkość rośnie z obniżeniem temperatury. Przykładowo w temperaturze  $150^\circ\text{C}$  przy ciśnieniu atmosferycznym reakcję można uważać za nieodwracalną, a stopień utleniania  $\text{NO}$  wynosi 100%. Jednak czas przebywania spalin w czopuchach i kominach jest nieporównywalnie mniejszy od czasu osiągnięcia steżeń równowagowych. Dlatego odbywa się utlenianie  $\text{NO}$  już w atmosferze [20, 32, 33].

Sytuację radykalnie zmienia zastosowanie mocnych utleniaczy. Przykładowo formalina  $\text{HCHO}$  szybko utlenia tlenek azotu do dwutlenku utleniając się sama do kwasu mrówkowego,  $\text{HCO}_2\text{H}$ . Jest to zaletą metody, ponieważ nie są potrzebne już żadne inne sorbenty [21, 37].

Możliwe jest także zastosowanie nadmanganianu potasu  $\text{KMnO}_4$ . W tym przypadku w celu przyspieszenia sorpcji pożądane jest dodanie  $\text{BaCO}_3$  lub nielotnego karbamiidu,  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  [12, 16, 18]. Wspomnianym sprzyjającym szczegółem technologii produkcyjnej jest zastosowanie w niej właśnie węglanu baru, który w sposób nieunikniony przedostaje się do strumienia gazów poprocesowych. A stosowany w technologii dwutlenek tytanu, również obecny w gazach, jest naturalnym katalizatorem przy każdym utleniaczu.

Istotne znaczenie ma także „mokry” charakter istniejącej technologii oczyszczania gazów. Mimo nieznaczącej rozpuszczalności w wodzie utlenianie  $\text{NO}$  zgodnie z reakcją (5) odbywa się dość intensywnie z ubocznym powstaniem kwasu azotowego i azotowego. W odróżnieniu od szybkości utleniania w fazie gazowej, utlenianie  $\text{NO}$  w fazie ciekłej rośnie wraz ze zwiększeniem temperatury, co wynika z zależności konstanty szybkości tej reakcji:

$$\ln K = 11,28 \left[ 1,24 \exp \left( \frac{3}{\text{HNO}_3} \right) - \frac{3800}{T} \right] \quad (6)$$

Z kolei szybkość adsorpcji powstającego  $\text{NO}_2$  proporcjonalna jest do jego steżenia i nie zależy od charakterystyk strumienia gazów. Obliczenia wykazują, że w fazie ciekłej neutralizować można około 30% tlenków azotu. W związku z powyższą krótką analizą metody sorpcyjne także postanowiono zbadać doświadczalnie.

## 2. Obiekt badawczy

Obiektem badań był piec obrotowy do produkcji porowatej ceramiki radiotechnicznej (spieków) metodą spiekania wstępnie przygotowanej masy ceramicznej (szlikieru). Piec RKF-30 produkcji japońskiej ma wydajność 30 t/mies. produktu końcowego. Piec wyposażony jest

w osobno stojące palenisko oryginalnej konstrukcji, gdzie przygotowuje się czynnik cieplny o określonych parametrach. Palenisko wyposażone jest w wentylator nadmuchowy (3 kW/2880 min<sup>-1</sup>) i wyciągowy (4,5 kW/3000 min<sup>-1</sup>). Podawanie surowca do pieca odbywa się za pomocą podajnika łokowego o wydajności 120 dm<sup>3</sup>/h. Spaliny poprocesowe odprowadzane są do atmosfery przez komin o wysokości zaledwie 11 m i szybko trafiają do przyziemnej warstwy atmosfery. Wstępne badania wykazały, że zawierają one do 300 mg/m<sup>3</sup> NO<sub>x</sub> (α = 1,0) i dlatego są poważnym źródłem zanieczyszczenia atmosfery na lokalnym poziomie monitoringu (teren zakładu i przylegające tereny mieszkalne).

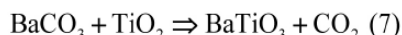
Szczegółem technologii jest sztywna technologiczność procesu spalania paliwa. Jest nim nafta oczyszczona o wartości opałowej 40,0÷44,4 MJ/kg, której średnie zużycie wynosi 42 dm<sup>3</sup>/h. Miało to istotne znaczenie, ponieważ spalanie paliwa ciekłego ma charakterystyczne cechy ze względu na powstawanie tlenków azotu [8, 9, 22, 28]. Proces spalania regulowany jest automatycznie zakładając osiągnięcie wymaganych parametrów wymiany ciepła w piecu. Wykluczało to zastosowanie metod denitryfikacji poprzez oddziaływanie na proces spalania.

W ten sposób praca skierowana została na zastosowanie metod oczyszczania spalin od NO<sub>x</sub> po zakończeniu procesu technologicznego. Analiza sytuacji wykazała „pozytywne” cechy istniejącej technologii i sprzętu z tego punktu widzenia.

Po pierwsze piec wyposażony jest w dwustopniowy system oczyszczania produktów spalania z pyłów surowców technologicznych, składający się z mokrego cyklonu oraz płuczki mokrej (komory zraszającej). Wybrana metoda selektywnej redukcji NO<sub>x</sub> przewiduje wtryskiwanie wody amoniakalnej do spalin i łatwo ją było połączyć z istniejącym systemem oczyszczania spalin [23]. Poza tym zbyt wysoką temperaturę spalin (480÷540°C) łatwo jest obniżyć do optymalnej dla metody amoniakowej (320÷350°C), na przykład poprzez recyrkulację części spalin.

Tak samo metoda adsorpcyjna z zastosowaniem wtryskiwanych utleniaczy łatwo się łączy z istniejącą technologią mokrego oczyszczania gazów poprocesowych [21, 37].

Po drugie zadaniem pieca jest produkcja soli barowej kwasu tytanowego poprzez spiekanie w wysokiej temperaturze zgodnie z reakcją:



Zatem pyły unoszone z produktami spalania stanowią połączenie surowca i produktu końcowego. Unikatowość sytuacji polegała na tym, że właśnie dwutlenek tytanu to jeden z głównych składników katalizatorów przemysłowych, charakteryzujący się odpornością na tlenki siarki i długotrwałością [1, 3, 10]. Dla technologii adsorpcyjnej ważna jest obecność zarówno TiO<sub>2</sub> jak węglanu baru w strefie reakcji [10].

Nie bez znaczenia była także możliwość wykorzystania wadliwego produktu gotowego, co zdarza się w każdej produkcji, jako kruszywa do wsadu w opracowywanej technologii denitryfikacji.

Należy podkreślić, że wszystkie znane autorom technologii denitryfikacji opracowano dla zupełnie innych zakładów bądź linii przemysłowych o nieporównywalnych parametrach, wywierających istotny wpływ na efektywność zmniejszenia emisji NO<sub>x</sub>. Dlatego przedstawione dalej technologie denitryfikacji, z wykorzystaniem katalizatorów pochodzących z samej linii produkcyjnej oraz połączone z istniejącą technologią odpylania, autorzy uważają za unikatowe i nie mające analogów.

### 3. Opis opracowanej technologii denitryfikacji i metodyka badań

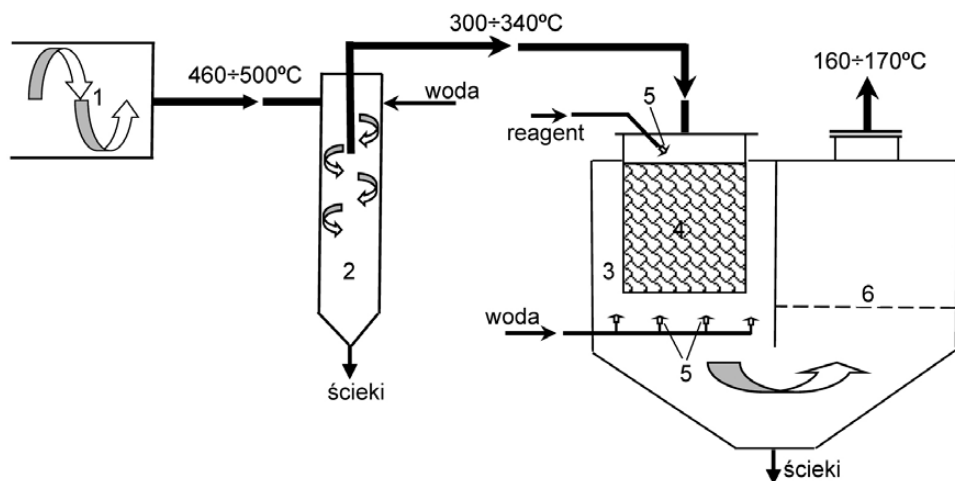
Z wykorzystaniem elementów konstrukcyjnych linii produkcyjnej i opisanych szczegółów, opracowano uniwersalną technologię denitryfikacji spalin, pozwalającą na badania doświadczalne i dobór optymalnych parametrów, która w żaden sposób nie wpływa na podstawowy proces produkcyjny (rys. 1).

Gazy poprocesowe z pieca obrotowego (1) o temperaturze 460÷500°C (w zależności od parametrów technologicznych pieca) postępują do mokrego cyklonu (2). W cyklonie następuje wstępne oczyszczanie gazów z cząstek stałych a ich temperatura spada do 300÷340°, która jest zbliżona do optymalnej pod względem katalitycznej technologii denitryfikacji [30]. Zachodzi także dotlenianie nieznacznej części NO do NO<sub>2</sub>. Technologia pracy cyklonu została delikatnie zmodyfikowana: zwiększony został przepływ wody i przewidziana możliwość wykorzystania wodnego roztworu utleniacza zamiast czystej wody.

Gazy z cyklonu doprowadzane są do pierwszej sekcji mokrej płuczki (3). W niej zainstalowano kasetę z wsadem katalitycznym (4). Perforowany korpus kasy wypelniono kruszywem (5). Perforowany produkt radiotechniczny z keramzytem. Na wejściu do płuczki umieszczono wtryskiwacz (5) do wprowadzenia roztworu czynnika katalitycznego. Za kasetą umieszczono blok podobnych wtryskiwaczy do wody.

W tej sekcji płuczki zachodzi intensywny proces dotleniania NO do NO<sub>2</sub>, a kasecie katalitycznej – redukcja NO<sub>2</sub> do N<sub>2</sub>. Należy zauważyć, że zastosowanie amoniaku (zbadano także inne odczynniki) sprzyja zmniejszeniu kwaśności ścieków [29].

W drugiej sekcji płuczki kontynuowany jest proces ich „mokrego” oczyszczania, któremu towarzyszy zmniejszenie temperatury do 160÷170°C. W drugiej sekcji znajduje się standardowa perforowana płyta ociekowa (6), która wyłapuje duże krople roztworu. Oczyszczone gazy postępują dalej do wentylatora wyciągowego i w temperaturze ok. 150°C odprowadzane są do kominu. Na rys. 2 przedstawiono konstrukcję głównego elementu systemu – umieszczenie kasy z katalizatorem w pierwszej sekcji mokrej płuczki. Opisany system denitryfikacji pozwolił na zbadanie i porównanie kilku wariantów działania zaproponowanej technologii. Są nimi:



Rys. 1. Schemat technologiczny systemu denitryfikacji gazów poprocesowych (oznaczenia w tekście)

Fig. 1. Technological scheme of the post-process gas denitration system (designations in the text)

## 4. Wyniki i dyskusja

Szczegółem technologii produkcji ceramiki radiotechnicznej jest jej bardzo wysoka stabilność technologiczna. Osobno stojące palenisko zaopatruje piec obrotowy czynnikiem cieplnym o stałej temperaturze 1300°C. Temperatura gazów poprocesowych na wyjściu z pieca wynosi 460÷500°C w zależności od wydajności, a współczynnik nadmiaru powietrza zawsze zbliżony jest do 1,6.

Taka stabilność nie wymaga przytoczenia tu krzywych zależności emisji NO<sub>x</sub> od parametrów technologicznych pieca. Co do zależności od parametrów pracy systemu denitryfikacji posiadanych przez autorów, zostały one zoptymalizowane w każdym badanym wariancie pracy systemu. Pozwala to przedstawić wyniki badań w postaci maksymalnie osiągniętych wyników zmniejszenia emisji NO<sub>x</sub> dla każdego wariantu, przedstawionych w tabeli. Numerację wariantów podano zgodnie z przytoczonym wyżej opisem. Dla ujednocnienia wyników pomiarów, jak to przyjęto w światowej praktyce, zawartość NO<sub>x</sub> podano w przeliczeniu na NO<sub>2</sub> i na współczynnik nadmiaru powietrza  $\alpha = 1,0$ .

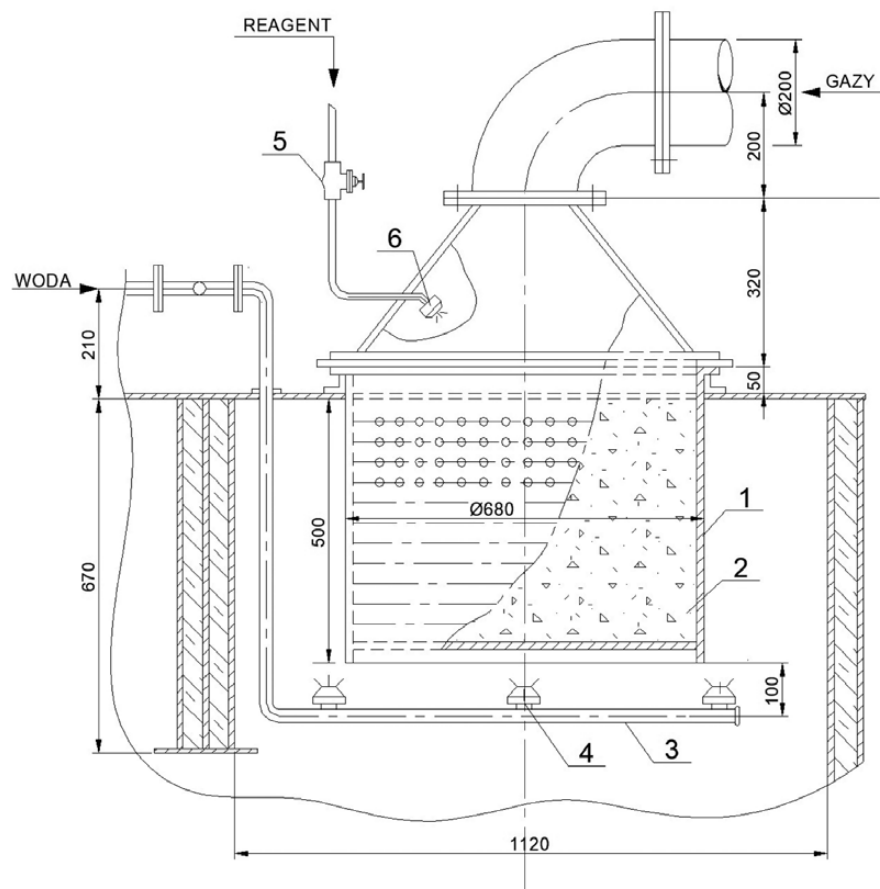
Zwraca uwagę nieoczekiwanie wysoka efektywność wariantów 2 i 3. W tych wariantach kasetka była wypełniona wyłącznie keramzytem, lecz nieprzypadkowo warianty te nazwano mianem katalityczno-adsorpcyjnych. Jak się ujawniło w trakcie badań, w ciągu dwóch tygodni porowaty wypełniacz kasetki nasycy się składnikami surowców wyjściowych wyniesionych z gazami z pieca: węglanem baru i dwutlenkiem tytanu oraz produktem końcowym – solą barową kwasu tytanowego. Te związki, przede wszystkim TiO<sub>2</sub>, są katalizatorami redukcji NO<sub>x</sub>. Warianty 4 i 5 z zastosowaniem katalizatora, lecz ze zraszaniem go wyłącznie wodą, wykazały mniejszą efektywność, która niemniej była zadowalającą ze względów wymagań środowiskowych stawianych zakładowi.

Tabela Zestawienie danych doświadczalnych w zakresie zmniejszenia emisji tlenków azotu od pieca produkcji spieków radiotechnicznych

Table Summary of experimental data on the reduction of nitrogen oxide emissions from a radiotechnical sintered furnace

Charakterystyka wariantu	Stężenie NO <sub>x</sub> * w emitowanych gazach [mg/m <sup>3</sup> ] ( $\alpha=1,0$ )	Masowa emisja NO <sub>x</sub> [g/s]	Względna efektywność metody [%]
Faktyczny maksymalny poziom emisji	240±50	0,047	-
Wariant 1	100±20	0,020	58
Wariant 2	125±25	0,025	48
Wariant 3	120±25	0,024	50
Wariant 4	160±30	0,031	33
Wariant 5	170±35	0,033	29

\*Stężenie NO<sub>x</sub> podano w przeliczeniu na NO<sub>2</sub>



Rys. 2. Blok technologiczny systemu oczyszczania spalin: 1 – korpus kasety; 2 – wsad katalityczny; 3 – przewód wody do zraszania; 4 – wtryskiwacze wody; 5 – przewód doprowadzania reagenta; 6 – wtryskiwacz reagenta

Fig. 2. Technological unit of the exhaust gas treatment system: 1 – cassette housing; 2 – catalytic input; 3 – water line for sprinkling; 4 – water nozzles; 5 – reagent supply line; 6 – reagent nozzle

- bazowy wariant selektywnej katalitycznej redukcji tlenków azotu, z zastosowaniem amoniaku bądź jego roztworów,
- uproszczone warianty katalitycznej redukcji bez wtryskiwania amoniaku, lecz z intensywnym zraszaniem katalizatora wrzącą wodą (z umieszczeniem katalizatora w kasecie bądź na płycie perforowanej),
- warianty bez stałego katalizatora, z zastosowaniem zamiast wody aktywnego utleniacza – nadmanganianu potasu (KMnO<sub>4</sub>) lub formaliny (HCHO).

Faktyczną zawartość tlenów azotu na wyjściu z pieca, a także ich stężenie po opuszczeniu systemu denitryfikacji, określano metodą pełnej analizy gazowej spalin z zastosowaniem nowoczesnych certyfikowanych analizatorów NO<sub>x</sub>.

W trakcie badań, w celu określenia optymalnych trybów pracy i stopnia ograniczenia emisji tlenków azotu do atmosfery, były zmieniane:

- rodzaj aktywnych odczynników,
- miejsce ich wprowadzenia,
- przepływ reagentów,
- rodzaj katalizatora,
- miejsce umieszczenia katalizatora.

Ostatecznie zostały przyjęte i dalej optymalizowane następujące warianty zmniejszenia emisji NO<sub>x</sub>:

1. Katalityczna selektywna redukcja NO<sub>x</sub> amoniakiem.
2. Katalityczno-adsorpcyjna metoda z utleniaczem – formaliną.
3. Katalityczno-adsorpcyjna metoda z utleniaczem – nadmanganianem potasu.
4. Katalityczna metoda bez odczynnika z umieszczeniem katalizatora w kasecie w pierwszej sekcji płuczki.
5. Katalityczna metoda bez odczynnika z umieszczeniem katalizatora na płycie odciekowej w drugiej sekcji płuczki.

## 5. Posumowanie

1. Ustalono zostały maksymalne faktyczne poziomy emisji tlenków azotu w gazach poprocesowych pieca wysokotemperaturowego, do produkcji porowatej ceramiki radiotechnicznej. Wymagały one zmniejszenia o co najmniej 30%, zgodnie z wymaganiami środowiskowymi, a w szczególności Dyrektywą Parlamentu Europejskiego i Rady 2010/75/UE w sprawie emisji przemysłowych (IED).
2. Opracowano, zbadano i zoptymalizowano kilka wariantów pracy systemu zmniejszenia emisji NO<sub>x</sub>, połączonego z istniejącym układem mokrego oczyszczania gazów.
3. Największą efektywnością (do 60%) charakteryzuje się metoda selektywnej katalitycznej redukcji amoniakiem. Wymaga jednak w eksploatacji drogiego odczynnika i automatycznego układu jego dozowania. Nie wyklucza przekakiwania amoniaku do atmosfery i pomieszczeń produkcyjnych.
4. Efektywność na poziomie 50% zapewniają adsorpcyjne metody z różnymi odczynnikami, które także wymagają automatycznego dozowania reagentów.
5. Najprostszą konstrukcyjnie i w eksploatacji jest metoda katalityczna, bez zastosowania reagentów ze zraszaniem katalizatora wodą. Zapewnia ona około 30% efektywności denitryfikacji, przy okresowej wymianie lub regeneracji katalizatora, pochodzącego z odpadów samego procesu technologicznego.
6. Zdaniem autorów opracowane metody zmniejszenia emisji NO<sub>x</sub>, w zależności od możliwości i potrzeb, mogą być skutecznie wykorzystywane na różnego rodzaju liniach technologicznych z układem mokrego oczyszczania gazów procesowych.

### Uwaga specjalna

Specjalny charakter produkcji zakładu oraz występowanie elementów know-how w opracowanej technologii denitryfikacji spowodowały, że w artykule, na prośbę zakładu nie ujawniono jego nazwy ani lokalizacji. Nie stanowi to merytorycznie konfliktu interesów.

## LITERATURA

- [1] Bityurin V., Bocharov A., Filimonova E. 2003. „Simulation of the Physical and Chemical Processes in the Chemical Compression Reactor”. *Combustion and Atmospheric Pollution*. Ed. Roy G., Frolov S., Starik A. Torus Press Ltd., Moscow. P. 188.
- [2] Cui X., Tang C., Zhang Q. 2018. “A Review of Electrocatalytic Reduction of Dinitrogen to Ammonia under Ambient Conditions”. *Adv. Energy Mater.* 8, pp. 1-25. DOI: 10.1002/aenm.201800369.
- [3] Dal Secco, S. et al. 2015. “Using a genetic algorithm and CFD to identify low NO<sub>x</sub> configurations in an industrial boiler”. *Fuel* 158, pp. 672–683. DOI: 10.1016/j.fuel.2015.06.021.
- [4] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2010/75/UE z dnia 24 listopada 2010 r. w sprawie emisji przemysłowych (zintegrowane zapobieganie zanieczyszczeniom i ich kontrola) (wersja przekształcona) [dostęp 2013-11-17].
- [5] Fan N. et al. 2013. “Electrochemical denitrification and kinetics study using Ti/IrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-RuO<sub>2</sub> as the anode and Cu/Zn as the cathode. *Chem. Eng. J.* 214, pp. 83–90. DOI: 10.1016/j.cej.2012.10.026.
- [6] Gayen P. et al. 2018. “Electrocatalytic Reduction of Nitrate Using Magnéli Phase TiO<sub>2</sub> Reactive Electrochemical Membranes Doped with Pd-Based Catalysts”. *Environ. Sci. Technol.* 52, pp. 9370–9379. DOI: 10.1021/acs.est.8b03038.
- [7] Hwang Y., Kim D., Shin H. 2011. Mechanism study of nitrate reduction by nano zero valent iron. *J. Hazard. Mater.* 185, 1513–1521. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.10.078.
- [8] Janta-Lipińska S., Shkarovskiy A. 2020. „Investigations of nitric oxides reduction in industrial-heating boilers with the use of the steam injection method”. *Archives of Environmental Protection* V. 46, No 2. P. 100-107. DOI:10.24425/aep.2020.133480.
- [9] Jia, R. et al. 2020. “Boosting Selective Nitrate Electroreduction to Ammonium by Constructing Oxygen Vacancies in TiO<sub>2</sub>”. *ACS Catal.* 10, 3533–3540. DOI: 10.1021/acscatal.9b05260
- [10] Ji, Ya. et al. 2021. „Efficient electrocatalysis for denitrification by using TiO<sub>2</sub> nanotube arrays cathode and adding chloride ions”. *Chemosphere. Elsevier* BV. 274: 129706. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.129706.
- [11] Kai, G. et al. 2020. “The Dual Effects of Ammonium Bisulfate on the Selective Catalytic Reduction of NO with NH<sub>3</sub> over Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-WO<sub>3</sub> Catalyst Confined in MCM-41”. *Chem. Eng. J.* 389, 124271. DOI: 10.1016/j.cej.2020.124271.
- [12] Koebel, M., Madia, G., Elsner, M. 2002. “Selective catalytic reduction of NO and NO<sub>2</sub> at low temperatures”. *Catalysis Today* 73 (3/4), 239-247
- [13] Krawczyk, P. 2016. “Experimental investigation of N<sub>2</sub>O formation in selective non-catalytic NO<sub>x</sub> reduction processes performed in stoker boiler”. *Polish Journal of Chemical Technology* 18, 4, pp. 104–109., DOI: 10.1515/pjct-2016-0078.
- [14] Kuroпка, J. 2010. “Reduction of Nitrogen Oxides from Boiler Flue Gases”. *Environment Protection Engineering* 36, 2, pp. 111–122.
- [15] Landman M., Derksen M., Kok J. 2006. „Effect of Combustion Air Dilution by Water Vapor on Nitrogen on NO<sub>x</sub> Emission in a Premixed Turbulent Natural Gas flame: an Experimental Study”. *Combust. Sci. Technol.* V. 178. P. 623.
- [16] Larionov P. et al. 2022. “Oczyszczanie gazów spalinowych z tlenków azotu i siarki”. *Tendencje Rozwoju Nauki i Oświaty* 1, pp. 44-48 (in Russian). DOI: 10.18411/trnio-01-2022-14.
- [17] Li C.J. et al. 2015. “Study on desulfurization and denitrification by modified activated carbon fibers with visible-light photocatalysis”. *J. Fuel Chem. Technol.* 43(12), pp. 1516-1522. DOI: 10.1016/S1872-5813(16)30004-4.
- [18] Mahmood A. et al. 2008. „Assessment and Identification of Some Novel NO<sub>x</sub> Reducing Reagents for SNCR Process”. 18th International Congress of Chemical and Process Engineering, Prague, pp. 4835–4837.
- [19] Maliszewska A., Szkarowski A., Chemykh A. 2019. „Normative Problems of the Nitrogen Oxides Concentration Limiting in the Human Residence Environment”. *Rocznik Ochrona Środowiska* V. 21, No 2, pp. 1328-1342.
- [20] Man, C. et al. 2005. “Coal characterization for NO<sub>x</sub> prediction in air-staged combustion of pulverised coals”. *Fuel* 84, 17, pp. 2190–2195. DOI: 10.1016/j.fuel.2005.06.011.
- [21] Park, H. et al. 2013. “Numerical and experimental investigations on the gas temperature deviation in a large scale, advanced low NO<sub>x</sub>, tangentially fired pulverized coal boiler”. *Fuel* 104, pp. 641–646. DOI: 10.1016/j.fuel.2012.06.091.
- [22] Pavlenko, A., Szkarowski, A. & Janta-Lipińska, S. 2014. „Research on Burning of Water Black Oil Emulsions”. *Rocznik Ochrona Środowiska* 16, pp. 376–385 (in Polish).
- [23] Shen Zh. et al. 2023. “Ultraprecisely Alkali-Tolerant NO<sub>x</sub> Reduction over Self-Adaptive CePO<sub>4</sub>/FePO<sub>4</sub> Catalysts”. *Environ. Sci. Technol.* 57(38), pp. 14472–14481. DOI: 10.1021/acs.est.3c05112
- [24] Shkarovskiy A., Maliszewska A. 2018. “Wpływ kuchenek gazowych na jakość powietrza w pomieszczeniach mieszkalnych”. *Gaz, Woda i Technika Sanitarna* No 9(92), pp. 318-321 (in Polish). DOI: 10.15199/17.2018.9.1.
- [25] Shkarovskiy A., Maliszewska A. 2018. “Study of air pollution with combustion products of gas stoves in gas-supplied apartments”. *Architecture and Engineering* Vol. 3, issue 1, pp. 38-43. DOI: 10.23968/2500-0055-2018-3-1-38-43.
- [26] Shkarovskiy A., Maliszewska A. 2018. „The influence of gas cookers on the concentration of hazardous substances in individual kitchens and in living rooms, including ventilation for the final air quality”. E3S Web of Conferences **Volume 44**. 10<sup>th</sup> Conference on Interdisciplinary Problems in Environmental Protection and Engineering. EKO-DOK 2018. DOI: 10.1051/e3sconf/20184400160.
- [27] Strelkova A. et al. 2013. „Opracowanie termicznej metody unieszkodliwiania tlenków azotu przy pomocy węgla aktywnych”. *Wiadomości Samarskiego Centrum Naukowego Rosyjskiej Akademii Nauk*. V. 15. 3(6), pp. 1969–1971 (in Russian).
- [28] Turkin A. 2013. “The exhaust Gas Purifying maring Engines Adsorption of Solids In tze Presence of Ozon”. *Transport business in Russia* 6, pp. 129–130 (in Russian).
- [29] Walery, M. 2014. “Medical Waste Management Planning System in the Context of the Model Studies Duration”. *Rocznik Ochrona Środowiska* 16, pp. 260–278 (in Polish).
- [30] Wang X. et al. 2021. “Recent progress of metal-exchanged zeolites for selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub> in diesel exhaust”. *Fuel* 305, 121482. DOI : 10.1016/j.fuel.2021.121482.
- [31] Xu, H., Smoot, L.D. & Hill, S.C. 1999. “Computational model for NO<sub>x</sub> reduction by advanced reburning”. *Energy & Fuels* 13, 2, pp. 411–420. DOI: 10.1021/ef980090h.
- [32] Xue, S. et al. 2009. “Experimental investigation on NO<sub>x</sub> emission and carbon burnout from a radially biased pulverized coal whirl burner”. *Fuel Processing Technology* 90, 9, pp. 1142–1147, DOI: 10.1016/j.fuproc.2009.05.011.
- [33] Zagray, I., Kuzmin, V., Desiatkov, I. 2021. “Monitoring the formation of nitrogen oxides in the furnace of a steam boiler for protection of atmospheric air from pollution”. *Theoretical Ecology* No 3. 126-132. DOI: 10.25750/1995-4301-2021-3-126-132.
- [34] Zając, G. et al. 2017. „Emission Characteristics of Biomass Combustion in a Domestic Heating Boiler Fed with Wood and Virginia Mallow Pellets”. *Fresenius Environmental Bulletin* 26, 7, pp. 4663–4670.
- [35] Zandeckis, A. et al. 2010. “Methods of Nitrogen Oxide Reduction in Pellet Boilers”. *Scientific Journal of RTU. Environmental and Climate Technologies* 4, pp. 123–129. DOI:10.2478/v10145-010-0027-2
- [36] Zhang, X. et al. 2015. “Numerical investigation of low NO<sub>x</sub> combustion strategies in tangentially-fired coal boilers”. *Fuel* 142, pp. 215–221. DOI: 10.1016/j.fuel.2014.11.026.
- [37] Zhao D. et al. 2002. „Behavior and Effect on NO<sub>x</sub> Formation of OH Radical In Methane-Air Diffusion Flame with Steam Addition”. *Combust. & Flame* V. 130. p. 352.