
PRACE

**Instytutu Ceramiki
i Materiałów Budowlanych**

Scientific Works
of Institute of Ceramics
and Building Materials

Nr 33
(kwiecień–czerwiec)

Prace są indeksowane w BazTech i Index Copernicus

ISSN 1899-3230

Rok XI

Warszawa–Opole 2018

EWA GŁODEK-BUCYK*
FRANCISZEK SŁADECZEK**
WOJCIECH KALINOWSKI***

Wpływ wybranych parametrów gazu i reagenta na efektywność usuwania NO_x z gazów odlotowych przy iniekcji perhydrolu

Słowa kluczowe: oczyszczanie gazów, redukcja stężenia NO_x , perhydrol.

W pracy przedstawiono wyniki wstępnych badań nad efektywnością ograniczenia stężenia tlenków azotu w gazach odlotowych z instalacji wypalania klinkieru metody suchej z długim piecem obrotowym przy wykorzystaniu nadtlenu wodoru o stężeniu 30%. Badania przeprowadzono na doświadczalnej instalacji o przepustowości gazów wynoszącej 5000 m³n/h, przy temperaturze na wejściu do instalacji ok. 170°C i wilgotności gazów na poziomie 3–4%. Podczas badań w sposób ciągły kontrolowano parametry gazu, takie jak: strumień gazów, temperatura, skład gazów.

Efektywność usuwania NO_x z gazów wynosiła od 10 do 60%. Podstawowe czynniki wpływające na tę efektywność to strumień masy dozowanego nadtlenu wodoru oraz skład oczyszczanych gazów.

1. Wprowadzenie

Z punktu widzenia skuteczności ograniczenia stężenia tlenków azotu (NO_x) istotna jest postać, w której występują. W gazach odlotowych podstawowym składnikiem NO_x jest tlenek azotu (NO), który jest praktycznie w całości emitowany wraz z gazami do atmosfery. Udział w gazach odlotowych dwutlenku azotu (NO_2) decyduje o skuteczności obniżenia emisji NO_x do atmosfery, gdyż charakteryzuje się dobrą rozpuszczalnością w roztworach wodnych i wykazuje znaczną podatność na adsorbowanie się na powierzchni pyłów. Dlatego też rozwijane są

* Dr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Inżynierii Materiałowej, Procesowej i Środowiska w Opolu, e.glodek@icimb.pl

** Dr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Inżynierii Materiałowej, Procesowej i Środowiska w Opolu, f.sladeczek@icimb.pl

*** Dr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Inżynierii Materiałowej, Procesowej i Środowiska w Opolu, w.kalinowski@icimb.pl

metody ograniczania emisji NO_x oparte na utlenianiu trudno rozpuszczalnego NO do znacznie lepiej rozpuszczalnych wyższych tlenków azotu. W tym celu stosuje się przykładowo nadtlenek wodoru (H_2O_2), ozon (O_3), nadmanganian potasu itp.

H_2O_2 jest silnym utleniaczem, stosowanym w badaniach nad ograniczeniem NO_x w gazach od lat 90. W pracy [1] osiągnięto maksymalną sprawność konwersji (utleniania) NO (95%) w temperaturze 500°C i molowym stosunku $\text{H}_2\text{O}_2:\text{NO}$ (MR) na poziomie 1,5. W temperaturze 400°C sprawność konwersji jest o ponad połowę niższa i wynosi ok. 40%. Wyniki badań laboratoryjnych [1] zostały potwierdzone na instalacji w skali ćwierć techniki (kocioł o mocy 300 kW opalany gazem) [2]. Wykazały one, że przy molowym stosunku $\text{H}_2\text{O}_2:\text{NO}$ wynoszącym 1,5 i w temperaturze od 480 do 550°C konwersja NO do NO_2 kształtuje się na poziomie 90–96%. Natomiast w pracy [3], gdzie badania prowadzono na gazach modelowych ($\text{N}_2 + \text{NO}$) sprawność utleniania NO wynosiła ok. 38% przy $\text{MR} = 2,5$ i temperaturze 500°C . Maksymalną sprawność utleniania (ok. 53%) osiągnięto przy $\text{MR} = 10$.

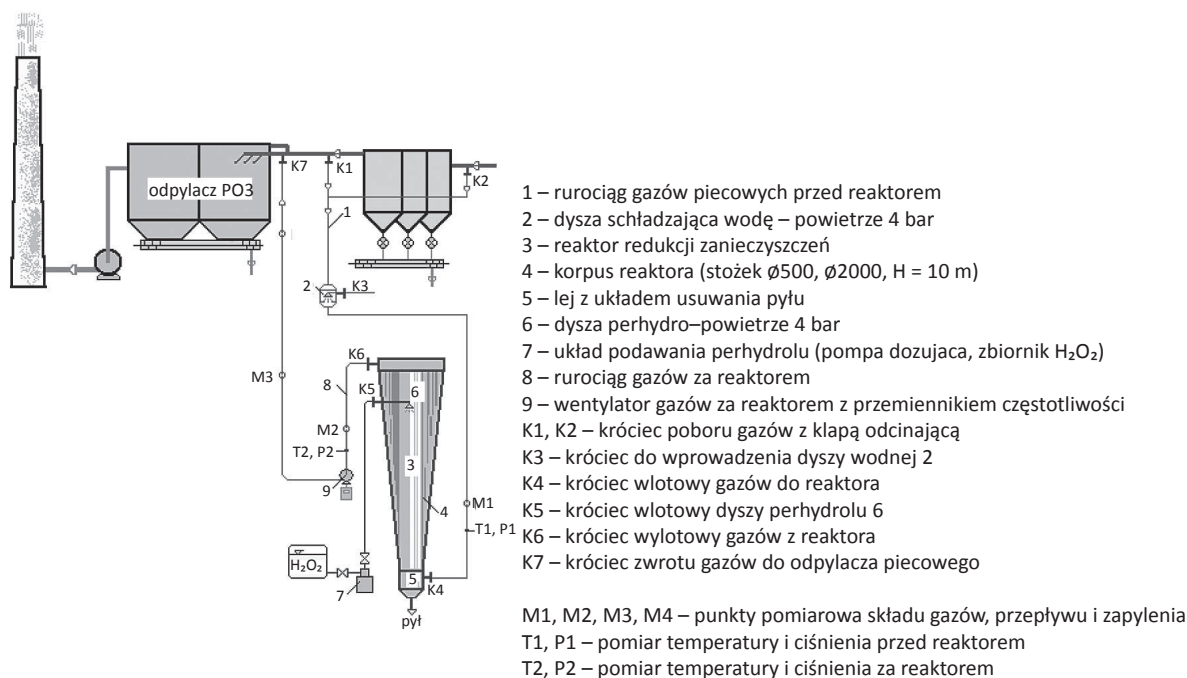
W pracy [4] przedstawiono technologie Phoenix MPCs. Redukcja NO_x odbywa się poprzez wtrysk H_2O_2 do skrubera mokrego odsiarczania spalin. Podczas prowadzonych testów osiągnięto redukcję zanieczyszczeń na poziomie 98,25% dla NO_x , 99,95% dla SO_2 , 95,15% dla Hg.

Prowadzone badania wykazały, że na sprawność utleniania NO do NO_2 ma wpływ wiele czynników, w tym temperatura gazu [1–3], skład gazu [3, 5], strumień masy dozowanego perhydrołu [1–3, 5–6].

2. Opis stanowiska badawczego

Badania redukcji stężenia tlenków azotu przy zastosowaniu nadtlenu wodoru przeprowadzono na instalacji doświadczalnej w skali ćwierć techniki, która została zaprojektowana dla gazów odlotowych z układu wypalania klinkieru w technologii metody suchej z długim piecem. Na rycinie 1 pokazano schemat stanowiska badawczego.

Głównym elementem instalacji jest pionowy reaktor w kształcie stożka. Pobór części gazów odlotowych (ok. $5000 \text{ m}^3/\text{h}$) następuje z rurociągu usytuowanego między baterią cyklonów a odpylaczem tkaninowym. Wtrysk czynnika utleniającego w reaktorze odbywa się w przeciwnym kierunku do przepływu gazów przez dyszę rozpylającą dwustrumieniową, zasilaną sprężonym powietrzem. Redukcja zanieczyszczeń następuje podczas przepływu gazów z dołu do góry pionowego reaktora oraz podczas transportu gazów w rurociągu. Gazy wyprowadzane są z reaktora przez wentylator wyciągowy i wprowadzane do układu odpylania instalacji wypalania klinkieru.



Ź r ó d ł o: Opracowanie własne.

Ryc. 1. Schemat instalacji doświadczalnej redukcji zanieczyszczeń gazowych w cementowni

W trakcie badań prowadzono pomiary ciągłe:

– parametrów gazów na wejściu, jak i wyjściu z reaktora: strumień objętości gazów, temperatura, stopień zapylenia, analiza składu gazów (w szczególności NO_x , SO_x , Hg, H_2O). Ciągły pomiar składu gazów wykonano analizatorami Horiba PG – 250 (NDIR dla CO , CO_2 i SO_2 ; CLD dla NO/NO_x oraz celą paramagnetyczną dla O_2);

– strumienia roztworu nadtlenu wodoru: pomiar wykonano przy wykorzystaniu wbudowanego w instalację rotometru przeznaczonego do pomiarów cieczy agresywnych chemicznie. Zakres pomiarowy: max. 50 l/h H_2O_2 , dokładność: $\pm 3\%$.

3. Badania usuwania NO_x w gazach odlotowych

Badania ograniczania emisji NO_x prowadzono na gazach odlotowych z obiektu rzeczywistego, bez ingerencji w sterowanie procesem technologicznym. Parametry stanu gazów, a zwłaszcza jego temperatura, skład chemiczny, koncentracja pyłów wynikały wprost z warunków prowadzenia procesu produkcyjnego.

Do zmniejszenia koncentracji tlenków azotu w gazach z układu wypalania klinkieru zastosowano metodę iniekcji silnego utleniacza, jakim jest nadtlenek wodoru o koncentracji 30% (nazwa handlowa perhydroflu). Czas kontaktu czynnika utleniającego z gazami wynosił ok. 7 s. Skład gazów odlotowych instalacji wypalania klinkieru przedstawiał się następująco: zawartość tlenu średnio 15% (min. 12%,

max. 16%), dwutlenku węgla średnio 7,5% (min. 6%, max. 11%). Wilgotność gazów kształtowała się na poziomie ok. 3–4%. Temperatura gazów na wejściu do reaktora wynosiła ok. 170–180°C, natomiast zapylenie ok. 20 g/m³n.

Miarą skuteczności zastosowanego czynnika w procesie ograniczanie emisji tlenków azotu jest efektywność usuwania NO_x z gazów. Wyznaczano ją następująco:

$$\eta = \frac{NOx_{wlot} - NOx_{wylot}}{NOx_{wlot}} \cdot 100\%$$

NO_{x wlot} – stężenie NO_x przed reaktorem [mg/m³n] gazy suche, 10% O₂,

NO_{x wylot} – stężenie NO_x za reaktorem [mg/m³n] gazy suche, 10% O₂.

W celu określenia wpływu ilości dozowanego utleniacza na skuteczność redukcji NO_x z gazów odlotowych przeprowadzono badania przy zmiennej dawce utleniacza, których wyniki przedstawiono w tabeli 1 i na rycinie 2. Wraz ze wzrostem strumienia dozowanego perhydroflu z 10 do 30 l/h wzrasta efektywność usuwania NO_x z 10 do 24% (tab. 1, seria pomiarowa 1–5). Stosunek molowy H₂O₂/(NO₂ + SO₂) zawierał się w przedziale 1,8–7,66. Zauważa się również wyraźny wpływ obecności dwutlenku siarki w gazach odlotowych na efektywność usuwania NO_x. Z porównania serii pomiarowych nr 6 i 9 wynika, że przy tym samym strumieniu perhydroflu (30 l/h) w obecności dwutlenku siarki efektywność usuwania NO_x wzrosła o ok. 45%.

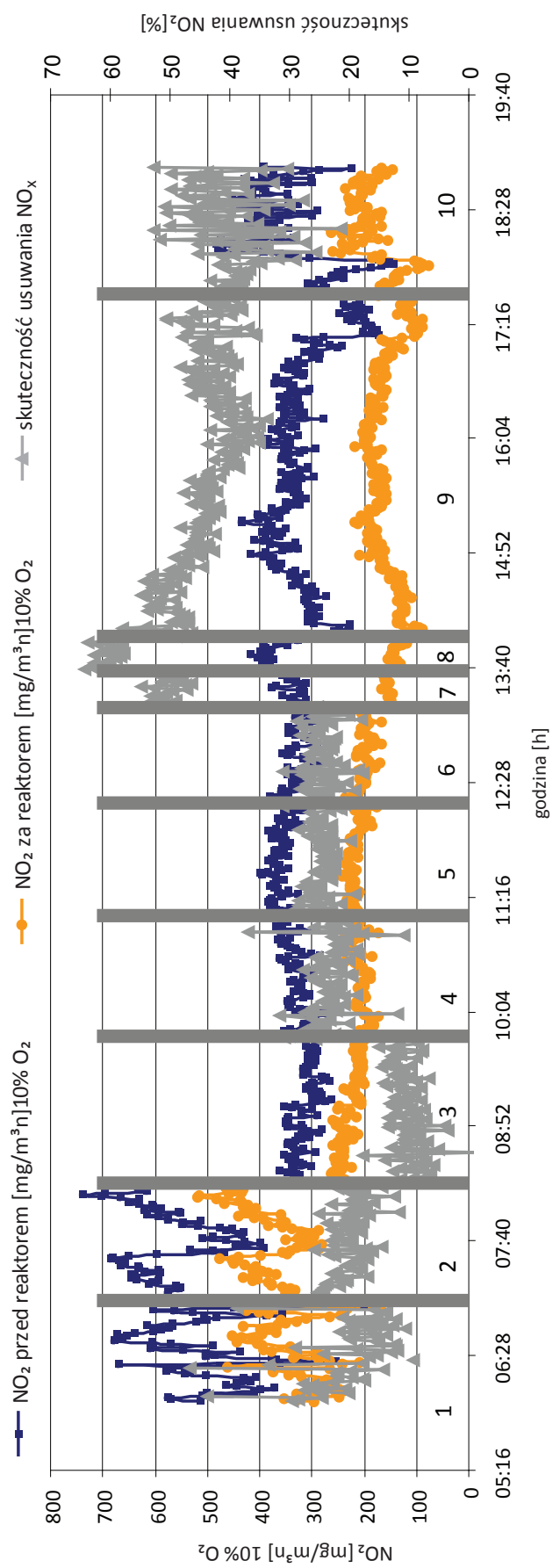
Tabela 1

Efektywność usuwania NO_x z gazu przy wykorzystaniu nadtlenu wodoru o stężeniu 30%

Numer serii pomiarowej	H ₂ O ₂ – stężenie 30%						mol H ₂ O ₂ /mol (NO ₂ +SO ₂)*
	czas trwania pomiaru	średnia efektywność [%]	średnie SO ₂ przed reaktorem [mg/m ³ n, 10% O ₂]	średnie NO _x [mg/m ³ n, 10% O ₂]		nadawa H ₂ O ₂ l/h	
				przed reaktorem	za reaktorem		
1	100 min	20,40	0	744,00	607,00	11	1,83
2	70 min	19,80	0	893,00	715,00	15	2,40
3	85 min	10,12	0	687,00	616,00	10	2,94
4	75 min	23,04	0	776,00	597,00	20	5,80
5	75 min	24,58	0	815,00	615,00	30	7,66
6	60 min	24,30	0	734,00	555,00	30	8,53
7	20 min	50,38	20	610,00	302,00	20	5,32
8	20 min	60,80	5	684,00	272,00	40	9,84
9	210 min	44,26	210	670,00	373,00	30	8,98
10	90 min	39,99	55	718,00	427,00	30	8,68

*(NO₂ + SO₂) na wejściu do reaktora.

Źródło: Opracowanie własne.



Źródło: Opracowanie własne.

Ryc. 2. Efektywność usuwania NO_x z gazu przy wykorzystaniu nadciśnienia wodoru o stężeniu 30%

4. Wnioski

Badania redukcji NO_x prowadzono na gazach odlotowych z obiektu rzeczywistego, dla których parametry stanu wynikały wprost z warunków prowadzenia procesu produkcyjnego. W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że:

- efektywność usuwania NO_x z gazów wynosi od 10 do 60% w zależności od ilości dozowanego utleniacza;
- uzyskanie efektywności obniżenia stężenia NO_x powyżej 20% wymaga, aby stosunek molowy $\text{H}_2\text{O}_2/(\text{NO}_2 + \text{SO}_2)$ wynosił powyżej 5;
- istnieje związek pomiędzy efektywnością redukcji NO_x w gazach odlotowych a obecnością w ich składzie SO_2 ;
- przeprowadzone badania mają charakter analiz wstępnych, podstawowe czynniki wpływające na skuteczność redukcji to nadawa utleniacza oraz skład badanych gazów (udział SO_2), określenie wpływu innych parametrów na proces redukcji wymaga dalszych badań*.

Literatura

- [1] K a s p e r J.M., C l a u s e n III Ch.A., C o o p e r C.D., *Control of Nitrogen Oxide Emissions by Hydrogen Peroxide-Enhanced Gas-Phase Oxidation of Nitric Oxide*, „Journal of the Air and Waste Management Association” 1996, Vol. 46, No. 2, s. 127–133, DOI: 10.1080/10473289.1996.10467444.
- [2] Z a m a n s k y V.M., H o L., M a l y P.M., R a n d a l l S e e k e r W., *Gas phase reactions of hydrogen peroxide and hydrogen peroxide/methanol mixtures with air pollutants*, Symposium (International) on Combustion, 1996, Vol. 26, No. 2, s. 2125–2132.
- [3] Z h a o H.Q., W a n g Z.H., G a o X.C., L i u Ch.H., Q i H.B., *Optimization of NO oxidation by H_2O_2 thermal decomposition at moderate temperatures*, „PLoS One” 2018, Vol. 13, No. 4, DOI: 10.1371/journal.pone.0192324.
- [4] C h u n g L., H u a n g H.S., *Phoenix-NASA Low Temperature Multi-Pollutant (NO_x , SO_x & Mercury) Control System for Fossil Fuel Combustion*, International Conference on Power Engineering-2007, October 23–27, 2007, Hangzhou, http://link.springer.com/content/pdf/10.1007%2F978-3-540-76694-0_133.pdf (20.11.2018).
- [5] F a n g P., C e n Ch.P., W a n g X.M., T a n g Z.J., T a n g Z.X., C h e n D.S., *Simultaneous removal of SO_2 , NO and Hg0 by wet scrubbing using urea + KMnO_4 solution*, „Fuel Processing Technology” 2013, Vol. 106, s. 645–653.
- [6] G o s t o m c z y k M.A., K r z y ż y ń s k a R., *Technologia ograniczania emisji SO_2 , NO_x i rtęci z kotłów spalających węgiel i odpady*, „Archiwum Spalania” 2005, Vol. 5, nr 1/4, s. 1–20.

* Projekt finansowany przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju oraz Narodowy Fundusz Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej w ramach programu GEKON – Generator Koncepcji Ekologicznych (GEKON2/05/266929/16/2015).

*EWA GŁODEK-BUCYK
FRANCISZEK SŁADECZEK
WOJCIECH KALINOWSKI*

THE EFFECT OF SELECTED GAS AND REAGENT PARAMETERS
ON THE EFFICIENCY OF NO_x REMOVAL FROM EXHAUST GASES
WITH PERHYDROL INJECTION

Keywords: gas treatment, NO_x concentration reduction, perhydrol.

This paper presents the results of preliminary research on efficiency of nitrous oxides concentration reduction in exhaust gases from long dry kiln using 30% hydrogen peroxide solution. Research was conducted on an experimental installation with a gas throughput of 5000 nm³/h at the gas inlet temperature of 170°C and gas moisture of 3–4%. During the tests parameters such as: gas flow rate, temperature and gas composition were monitored constantly.

The efficiency of removing NO_x from exhaust gases was from 10 to 60%. Primary factors influencing this efficiency are mass flow rate of hydrogen peroxide and composition of exhaust gas.