



**AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE**  
**WYDZIAŁ ENERGETYKI I PALIW**

KATEDRA CHEMII WĘGLA I NAUK O ŚRODOWISKU

## Praca dyplomowa inżynierska

*Testy laboratoryjnego układu do badania katalizatorów przeznaczonych do redukcji emisji tlenków azotu.*

*Tests of laboratory system for testing catalysts designed to reduce nitrogen oxide emissions.*

Autorzy: *Mateusz Zenon Chwistek, Maciej Wojciech Dąbrowski*  
Kierunek studiów: *Technologia Chemiczna*  
Opiekun pracy: *dr hab. inż. Jerzy Górecki, prof. AGH*

Kraków, 2023/2024

Serdecznie dziękujemy naszemu Promotorowi dr hab. inż. Jerzemu Góreckiemu, za cierpliwość, cenne wskazówki oraz poświęcony nam czas w trakcie realizacji tej pracy.

# Spis treści

Streszczenie .....	6
Summary .....	6
Cel pracy.....	6
Część teoretyczna.....	7
1. Struktura produkcji energii w Polsce.....	8
1.1 Konwencjonalne źródła energii.....	8
1.1.1 Konwencjonalne nieodnawialne źródła energii .....	9
1.1.2 Konwencjonalne odnawialne źródła energii .....	9
1.2 Niekonwencjonalne źródła energii.....	9
2. Spaliny pochodzące ze spalania węgla .....	10
2.1 Substancje toksyczne w spalinach .....	10
2.2 Wpływ wybranych substancji toksycznych na zdrowie i środowisko .....	11
3. Regulacje prawne dot. emisji tlenków azotu.....	13
4. Metody obniżania emisji tlenków azotu .....	15
4.1 Recykulacja gazów spalinowych .....	16
4.2 Stopniowanie powietrza i paliwa (reburning) .....	16
4.3 Palniki niskoemisyjne (LNB).....	17
4.4 Selektowna redukcja niekatalityczna (SNCR).....	17
5. Katalityczne metody obniżania emisji tlenków azotu.....	19
6. Złoże fluidalne .....	20
7. Układy do testów katalizatorów .....	22
Część praktyczna.....	24
8. Aparatura .....	25
8.1 Prototypy układu do badań katalizatorów.....	25
8.2 Układ do badań katalizatorów z komorą opadową.....	26
8.3 Układ do badań katalizatorów ze złożem fluidalnym.....	29

8.4	Laboratoryjny generator spalin .....	31
9.	Materiały .....	32
10.	Procedury.....	36
10.1	Przygotowanie paliwa do generatora spalin .....	36
10.2	Przygotowanie katalizatora do testu .....	36
10.3	Procedura naniesienia katalizatora 1 na nośnik zeolitowy.....	36
10.4	Końcowa procedura testowa .....	36
11.	Wyniki badań.....	38
11.1	Testy aparatury .....	38
11.1.1	Kontrola poprawności pracy detektora .....	38
11.1.2	Test szybkości reakcji detektora na zmiany stężenia NO <sub>x</sub> .....	40
11.1.3	Kontrola wpływu amoniaku na stężenie NO <sub>x</sub> w mieszance laboratoryjnej.....	41
11.1.4	Test selektywności detektora.....	43
11.1.5	Kontrola układu podawania NO <sub>x</sub> .....	44
11.2	Opracowanie procedury testowej.....	46
11.2.1	Wpływ zmiany stężenia amoniaku na skuteczność katalizatora 1, przeznaczonego do redukcji emisji tlenków azotu w gazie testowym .....	46
11.2.2	Wpływ ilości katalizatora 1 wprowadzanego do komory reakcyjnej na skuteczność redukcji emisji tlenków azotu w gazie testowym .....	49
11.2.3	Testy układu 3b .....	50
11.2.4	Kontrola katalitycznego działania warstwy katalizatora osadzonej na filtrze pyłowym .....	53
11.2.5	Test powtarzalności redukcji emisji tlenków azotu w gazie testowym z wykorzystaniem katalizatora 1 .....	54
11.2.6	Test powtarzalności redukcji emisji tlenków azotu w gazie testowym z wykorzystaniem katalizatora 2 .....	56
11.3	Testy końcowe katalizatorów do redukcji emisji tlenków azotu w spalinach i gazie testowym .....	59

11.3.1 Test powtarzalności pomiarów skuteczności redukcji emisji tlenków azotu w spalinach z wykorzystaniem katalizatora 2.....	59
11.3.2 Test powtarzalności pomiarów skuteczności redukcji emisji tlenków azotu w spalinach z wykorzystaniem katalizatora 1.....	61
11.3.3 Wpływ stężenia amoniaku na skuteczność i powtarzalność redukcji emisji tlenków azotu w gazie testowym z wykorzystaniem katalizatora 1 naniesionego na zeolit.....	62
11.3.4 Wpływ częstotliwości drgań komory reakcyjnej na skuteczność redukcji emisji tlenków azotu w gazie testowym z wykorzystaniem katalizatora 1 naniesionego na zeolit.....	66
11.3.5 Wpływ temperatury komory reakcyjnej na skuteczność redukcji emisji tlenków azotu w gazie testowym z wykorzystaniem katalizatora 1 naniesionego na zeolit.....	69
11.3.6 Wpływ temperatury komory reakcyjnej na skuteczność redukcji emisji tlenków azotu w gazie testowym z wykorzystaniem zeolitu .....	71
11.3.7 Wpływ czasu przebywania katalizatora 1 naniesionego na zeolit w stanie fluidalnym na skuteczność redukcji emisji tlenków azotu w spalinach	74
12. Wnioski.....	77
Literatura .....	78

## **Streszczenie**

Praca przedstawia zagadnienia dotyczące testów laboratoryjnego układu do badania katalizatorów przeznaczonych do redukcji emisji tlenków azotu. Celem przeglądu literatury i procesu badawczego było przedstawienie aktualnego stanu wiedzy na temat emisji tlenków azotu oraz weryfikacja skuteczności wychwytu tlenków azotu za pomocą katalizatorów, które mogą stanowić alternatywę dla produktów ogólnodostępnych stosowanych w przemyśle. W wyniku przeprowadzonych testów i pomiarów wykonanych z wykorzystaniem wibracyjnego modułu do testów katalizatorów, opracowano procedurę pomiarową oraz przetestowano wybrane katalizatory do usuwania NO<sub>x</sub>. Eksperymenty prowadzone w gazie laboratoryjnym i spalinach pozwoliły na porównanie skuteczności usuwania tlenków azotu przez katalizatory.

## **Summary**

The thesis presents issues concerning the testing of a laboratory system for catalysts designed to reduce nitrogen oxide emissions. The purpose of the literature review and the research process was to present the current state of knowledge on nitrogen oxide emissions and to verify the effectiveness of nitrogen oxide capture with catalysts that can provide an alternative to commercially available products. As a result of tests and measurements performed using a vibrating catalyst test module, a measurement procedure was developed and selected catalysts were tested for NO<sub>x</sub> removal. Experiments conducted in laboratory gas and flue gas allowed comparison of the catalysts' nitrogen oxide removal efficiency.

## **Cel pracy**

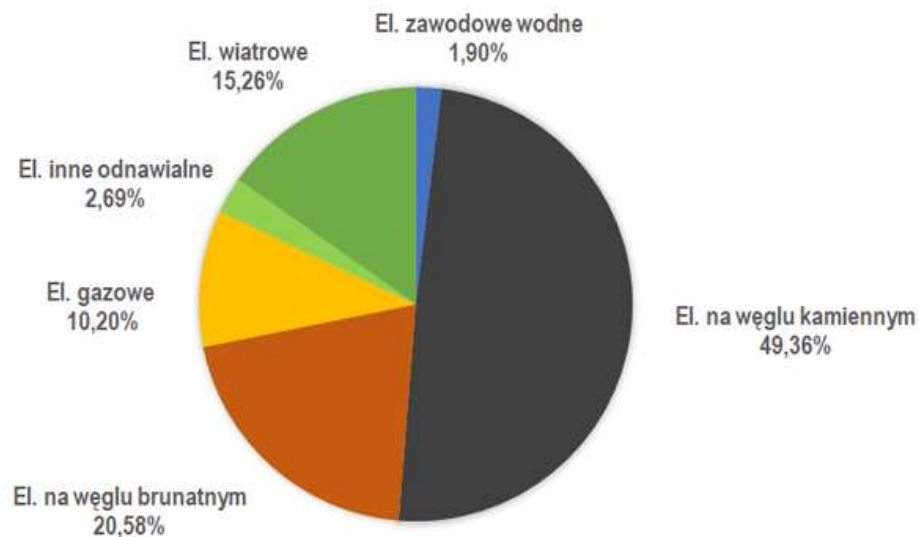
Niniejsza praca inżynierska miała dwa podstawowe cele:

1. Testy układu do testowania katalizatorów do usuwania tlenków azotu ze spalin, wykonał Maciej Dąbrowski
2. Opracowanie procedury testowej i przetestowanie wybranego katalizatora do usuwania tlenków azotu, wykonał Mateusz Chwistek

## **Część teoretyczna**

# 1. Struktura produkcji energii w Polsce

Polska struktura produkcji energii charakteryzuje się różnorodnością źródeł, obejmując głównie energię pochodzącą z: węgla, gazu, odnawialnych źródeł energii OZE oraz energii jądrowej. W Polsce najwięcej energii elektrycznej pochodzi z elektrowni opartych na węglu kamiennym i brunatnym [1]. Strukturę produkcji energii elektrycznej przedstawiono na Rys. 1.



Rys. 1. Struktura produkcji energii elektrycznej w listopadzie 2023 r. [1]

W chwili obecnej struktura produkcji energii w Polsce opiera się głównie na tradycyjnych, konwencjonalnych źródłach, z węglem jako głównym paliwem. Jednakże od wielu lat obserwuje się również stały, dynamiczny rozwój niekonwencjonalnych źródeł energii, które systematycznie zyskują na znaczeniu.

## 1.1 Konwencjonalne źródła energii

Konwencjonalne źródła energii są kluczowym elementem, które zaspokajają zapotrzebowania na energię. W Polsce wytwarzają one większość energii elektrycznej i cieplnej, która jest wykorzystywana do zasilania gospodarstw domowych, przemysłu czy też transportu. Konwencjonalne źródła energii opierają się na surowcach, które są ograniczone i nie regenerują się w krótkim czasie lub na surowcach, które są odnawialne i regenerowane. Konwencjonalne źródła energii możemy podzielić na nieodnawialne i odnawialne.



### **1.1.1 Konwencjonalne nieodnawialne źródła energii**

Konwencjonalne nieodnawialne źródła energii to główny element wykorzystywany w produkcji energii elektrycznej i ciepłej. Wśród nich wyróżniamy węgiel, który jest jednym z najważniejszych paliw kopalnych wykorzystywanych do wytwarzania energii elektrycznej. Jednak jego spalanie generuje duże ilości zanieczyszczeń. Ropę naftową, która w niektórych przypadkach stosowana jest jako surowiec do produkcji energii elektrycznej, lecz w trakcie spalania, podobnie jak węgiel generuje duże ilości zanieczyszczeń. Gaz ziemny, który jest coraz częściej wykorzystywany do produkcji energii elektrycznej i ogrzewania ze względu na niższą emisję zanieczyszczeń w porównaniu do węgla i ropy naftowej.

### **1.1.2 Konwencjonalne odnawialne źródła energii**

Konwencjonalne odnawialne źródła energii to jeden z kluczowych elementów wykorzystywany w produkcji energii elektrycznej i ciepłej. Charakteryzują się odnawialnością i samoregeneracją. Wśród nich wyróżniamy biopaliwa pochodzenia roślinnego lub zwierzęcego, wykorzystywane jako alternatywa dla tradycyjnych paliw kopalnych. Biogazy wykorzystywane w produkcji energii elektrycznej w elektrowniach biogazowych i paliwa z odpadów komunalnych, które poddawane procesom termicznym lub chemicznym pozwalają na uzyskanie energii elektrycznej.

## **1.2 Niekonwencjonalne źródła energii**

W odróżnieniu od konwencjonalnych metod pozyskiwania energii, niekonwencjonalne źródła, takie jak energia wiatru, słoneczna, geotermalna, jądrowa czy z pływów morskich, oferują szereg unikalnych korzyści, w tym zmniejszenie emisji zanieczyszczeń [2]. Przykładowo, energia wiatru wykorzystuje turbiny wiatrowe do konwersji energii kinetycznej wiatru na energię elektryczną, podczas gdy energia słoneczna wykorzystuje panele fotowoltaiczne do przemiany promieniowania słonecznego na elektryczność. Te technologie nie tylko pozwalają na redukcję emisji zanieczyszczeń, ale także mogą być bardziej ekonomiczne w dłuższej perspektywie, a także przyczyniając się do zwiększenia niezależności energetycznej.

## 2. Spaliny pochodzące ze spalania węgla

Jakość powietrza ma bezpośredni wpływ na stan zdrowia i komfort życia ludzi. Świadomość społeczeństwa na temat wpływu zanieczyszczenia powietrza na stan zdrowia systematycznie wzrasta [3]. Zanieczyszczenia powietrza, takie jak dwutlenek siarki (SO<sub>2</sub>), tlenki azotu (NO<sub>x</sub>), aerozole czy związki organiczne, wpływają negatywnie na układ oddechowy, sercowo-naczyniowy oraz zdolność organizmu do obrony przed infekcjami.

### 2.1 Substancje toksyczne w spalinach

Procesy spalania paliwa są jednym z głównych źródeł zanieczyszczeń emitowanych do atmosfery. Wszystkie składniki spalin z wyjątkiem pary wodnej, tlenu i azotu są uważane za zanieczyszczenia. Główne zanieczyszczenia znajdujące się w spalinach to: dwutlenek węgla (CO<sub>2</sub>), tlenek węgla (CO), tlenki siarki (SO<sub>x</sub>), tlenki azotu (NO<sub>x</sub>) oraz pyły. Ponadto, w wyniku spalania paliw stałych, dochodzi do emisji substancji śladowych takich jak: substancje organiczne (TOC), wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA), lotne związki organiczne (LZO), dioksyny i furany (PCDDs i PCDFs), fenol i jego homologii, niemetale i metale ciężkie (ołów, rtęć) [4]. Spis substancji toksycznych wynikających z wykorzystania nieodnawialnych źródeł energii umieszczono w tabeli 1.

Tabela 1. Spis substancji toksycznych wynikających z wykorzystania nieodnawialnych źródeł energii [5].

Surowce energetyczne	Szkodliwe związki
Węgiel kamienny	CO <sub>2</sub> , NO <sub>x</sub> , SO <sub>2</sub> , pyły, popiół
Węgiel brunatny	CO <sub>2</sub> , NO <sub>x</sub> , SO <sub>2</sub> , pyły
Gaz ziemny	CO <sub>2</sub> , NO <sub>x</sub> , SO <sub>2</sub> (śladowe ilości), NMVOC (lotne niemetanowe związki organiczne)
Ropa naftowa i paliwa ropopochodne	CO <sub>2</sub> , NO <sub>x</sub> , SO <sub>2</sub> , odpady stałe

## **2.2 Wpływ wybranych substancji toksycznych na zdrowie i środowisko**

Wyróżniamy trzy mechanizmy, z których powstają tlenki azotu podczas spalania: szybki, paliwowy i termiczny. Ostatni z powyższych, termiczny NO jest głównym źródłem emisji  $\text{NO}_x$  [6]. Powstały z  $\text{NO}_x$  kwas azotowy wchodzi w skład kwaśnych deszczy, a ponadto  $\text{NO}_x$  jest kluczowym czynnikiem przyczyniającym się do powstania smogu fotochemicznego. Z kolei podtlenek azotu  $\text{N}_2\text{O}$  powstający najczęściej podczas utleniania rodników aminowych NH, pochodzących z rozkładu amoniaku  $\text{NH}_3$ , zaliczany jest do gazów cieplarnianych i przyczynia się do niszczenia warstwy ozonowej, co stanowi poważne zagrożenia dla środowiska naturalnego [7].

Innym istotnym zanieczyszczeniem pojawiającym się podczas spalania węgla są tlenki siarki, które powstają w wyniku rozkładu organicznych i nieorganicznych związków siarki w wysokich temperaturach. Siarka paliwowa w ilości od 70 do 90% trafia do gazów spalinowych w postaci tlenków siarki, głównie  $\text{SO}_2$ . Dwutlenek siarki jest jednym z najbardziej niebezpiecznych zanieczyszczeń powietrza atmosferycznego, ponieważ wywołuje między innymi, uszkodzenie dróg oddechowych u ludzi i zwierząt, a u roślin powoduje obumieranie liści. Tlenki siarki są też przyczyną kwaśnych deszczy odpowiedzialnych za wypłukiwanie metali ciężkich trafiających do wody i płodów rolnych oraz są głównym składnikiem smogu typu londyńskiego, który przyczynia się do rozwoju chorób układu oddechowego i odpornościowego u ludzi i zwierząt [7].

Kolejnymi substancjami toksycznymi emitowanymi podczas spalania paliw stałych są tlenki węgla. Głównym źródłem powstania tlenku węgla jest niezupełne spalanie węgla zawartego w paliwach kopalnych. Tlenek węgla jest trwałym związkiem i łatwo rozprzestrzenia się w powietrzu atmosferycznym [7]. Jest gazem silnie toksycznym, powodującym ciężkie zatrucia (zaczadzenia), które prowadzą do niedotlenienia mózgu i naczyń krwionośnych co skutkuje utratą przytomności, a nawet zgonem.

W procesie spalania paliw stałych powstaje również dwutlenek węgla. Pomimo tego, że dwutlenek węgla jest związkiem o mniejszej toksyczności niż CO, należy do gazów cieplarnianych. Wzrost stężenia CO<sub>2</sub> w atmosferze jest przyczyną nasilania się efektu cieplarnianego, a co za tym idzie globalnego ocieplenia klimatu [7].

Do najbardziej toksycznych zanieczyszczeń organicznych, emitowanych podczas spalania paliw stałych zaliczane są wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (w tym bezno(a)piren), dioksyny i furany (PCDDs I PCDFs), metale ciężkie oraz pyły. Do szczególnie niebezpiecznych zaliczane są pyły PM<sub>10</sub> i PM<sub>2,5</sub>, które występują w postaci aerozolu (smogu) i zawierają metale ciężkie. Powodują one choroby układu oddechowego i krążeniowego, oraz wywołują różnego rodzaju alergię [8].

### 3. Regulacje prawne dot. emisji tlenków azotu

Jak to wykazano w rozdziale 2. tlenki azotu są jednym z istotnych, ze środowiskowego punktu widzenia, toksycznych składników spalin. Emisje tlenków azotu są obiektem rygorystycznych regulacji prawnych mających na celu kontrolę i ograniczenie emisji tych substancji przez różne sektory gospodarki. Regulacje prawne ograniczające emisję tlenków azotu są kierowane do zakładów przemysłowych, produkcyjnych i do sektora transportu. Normy są opracowywane w oparciu o badania naukowe nad wpływem tlenków azotu na środowisko i zdrowie ludzi.

Dopuszczalne wielkości emisji tlenków azotu dla obiektów spalających węgiel kamienny lub brunatny określone w dyrektywie IED [9] oraz w dokumencie referencyjnym BAT [10] przedstawiono kolejno w tabelach 2 oraz 3.

Tabela 2. Dopuszczalne wielkości emisji NO<sub>x</sub> [mg/m<sup>3</sup><sub>N</sub>] wg dyrektywy IED dla obiektów spalających węgiel kamienny lub brunatny [9].

Nominalna moc cieplna źródła [MW]	Standardy emisyjne tlenków azotu [mg/m <sup>3</sup> <sub>N</sub> ]
50 – 100	300 450 dla spalania węgla brunatnego
100 – 300	200
>300	200

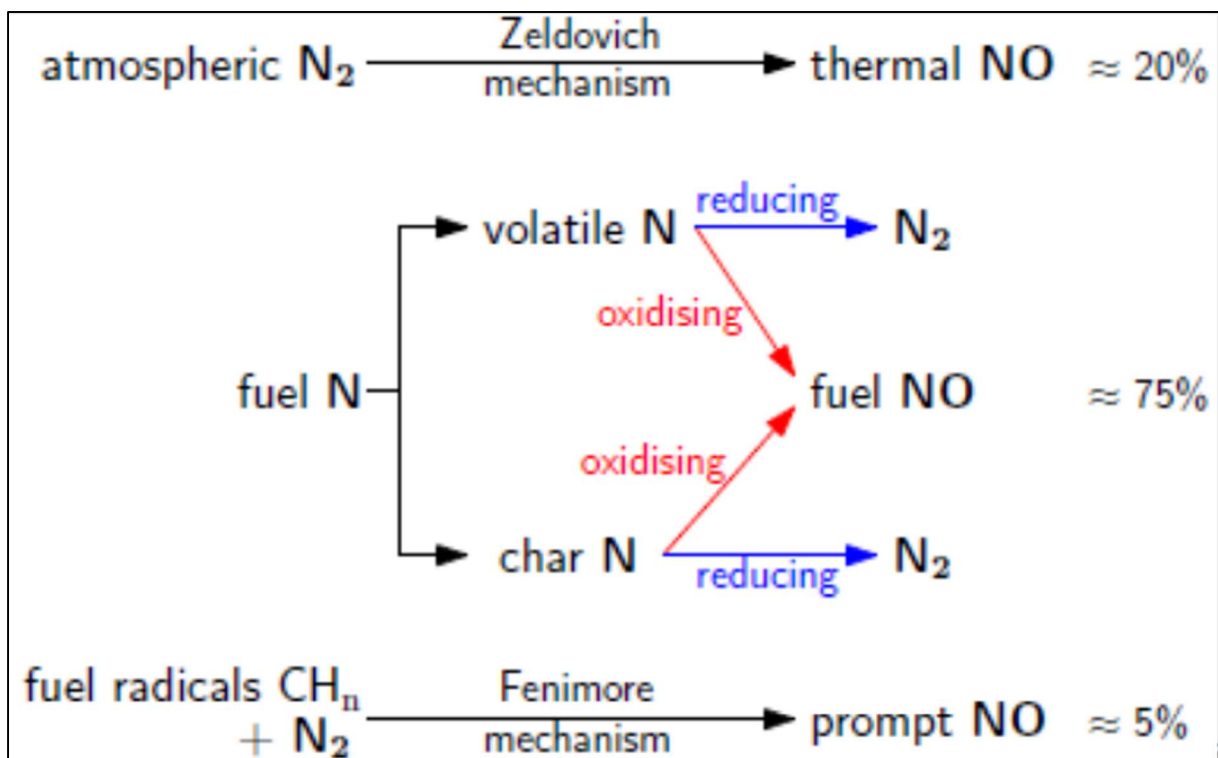
Tabela 3. Dopuszczalne wielkości emisji NO<sub>x</sub> [mg/m<sup>3</sup><sub>N</sub>] wg dokumentu BAT dla obiektów spalających węgiel kamienny lub brunatny [10]

Nominalna moc cieplna źródła [MW]	Średnioroczna emisja [mg/m <sup>3</sup> <sub>N</sub> ]		Średnia dobową emisja [mg/m <sup>3</sup> <sub>N</sub> ]	
	Nowy	Istniejący	Nowy	Istniejący
Obiekt <100	100-150	100-270	155-200	165-330
100 – 300	50-100	100-180	80-130	155-210
≥300 przy spalaniu węgla w złożu fluidalnym lub węgla brunatnego	50-85	<85-150	80-125	140-165
≥300 przy spalaniu węgla kamiennego	65-85	65-150	80-125	<85-165

Głównym zadaniem dyrektywy IED jest określenie zasad, których celem jest dążenie do osiągnięcia wysokiego poziomu ochrony środowiska poprzez zapobieganie zanieczyszczeniom przemysłowym. Punktem odniesienia wartości standardów emisyjnych jest dokument referencyjny BAT, opisujący najlepsze dostępne techniki dla dużych obiektów energetycznego spalania [11].

## 4. Metody obniżania emisji tlenków azotu

W procesie spalania paliw kopalnych część produktów spalania jest identyfikowanych jako poważne źródło szkód w środowisku. Powstawanie tlenków azotu, podczas spalania paliwa, następuje zarówno w wyniku utleniania azotu zawartego w powietrzu, jak i w paliwie. Obecnie znane są trzy mechanizmy powstawania tlenków azotu: termiczny, szybki i paliwowy [12]. Rodzaje mechanizmów powstawania tlenków azotu przedstawiono na Rys. 2.



Rys. 2. Rodzaje mechanizmów powstawania tlenków azotu [13].

Źródłem azotu do tworzenia tlenków termicznych i szybkich, jest powietrze. W przypadku paliwowych tlenków azotu, źródłem azotu jest azot zawarty w paliwie. Jednym z najczęściej występujących mechanizmów powstawania tlenków azotu jest mechanizm termiczny. Szybkość powstawania termicznych  $NO_x$  jest funkcją temperatury, a także czasu przebywania w kotle. Reakcje termicznego wytwarzania  $NO_x$  charakteryzują się aktywacją wysokoenergetyczną. Powstawanie termicznych tlenków azotu zachodzi w obszarze pieca o wysokich temperaturach przekraczających 1800K.

Czas potrzebny do osiągnięcia stężenia równowagi dla tlenków azotu w zakresie temperatur od 1800 do 1900K, wynosi w przybliżeniu od 4 do 20 s. W paleniskach kotłowych czas przebywania produktów spalania jest krótszy. W związku z tym stężenie równowagi  $\text{NO}_x$  nie jest osiągane podczas pracy kotłów [12].

Metody stosowane w celu ograniczenia emisji  $\text{NO}_x$  można podzielić, ze względu na miejsce w procesie technologicznym na pierwotne i wtórne. Pierwotne metody redukcji tlenków azotu obejmują technologie stosowane bezpośrednio w procesach spalania zmierzające do ograniczenia emisji  $\text{NO}_x$  już na etapie powstawania. W metodach pierwotnych ograniczanie powstawania tlenków azotu sprowadza się przede wszystkim do recyrkulacji gazów spalinowych, zmniejszania współczynnika nadmiaru powietrza i skracania czasu przebywania reagentów w obszarze wysokich temperatur (reburning) oraz redukcji temperatury w obszarze spalania (palniki niskoemisyjne LNB). Metody wtórne koncentrują się na redukcji emisji już wytworzonych tlenków azotu. W metodach wtórnych tlenki azotu redukuje się najczęściej stosując selektywną redukcję niekatalityczną (SNCR) oraz selektywną redukcję katalityczną (SCR) [11].

#### **4.1 Recyrkulacja gazów spalinowych**

Recyrkulacja spalin jest to generalnie rozwiązanie, które umożliwia odzysk energii cieplnej ze spalin towarzyszących procesowi spalania. Ale recyrkulacja spalin jest również wykorzystywana do obniżenia emisji  $\text{NO}_x$  przez zmniejszenie stężenia  $\text{O}_2$  w strefie spalania oraz obniżenie temperatury spalania. Recyrkulacja spalin pozwala na ograniczenie otrzymywanych kompleksów paliwowych  $\text{NO}_x$ , jak również termicznych  $\text{NO}_x$ . Obniżenie stężenia  $\text{NO}_x$  w spalinach można osiągnąć, doprowadzając chłodne spaliny bezpośrednio do palnika albo też w postaci mieszaniny spalin z powietrzem podmuchowym. Wprowadzenie recyrkulacji daje wyraźny efekt dopiero wówczas, gdy zawartość tlenu w zawracanych do paleniska spalinach jest mniejsza od ok. 5%. Przy wyższym stężeniu tlenu w recyrkulowanych spalinach ich nawrót do paleniska nie powoduje powstania odpowiednio redukcyjnych warunków, które to sprzyjałoby obniżeniu powstających tlenków azotu [14].

#### **4.2 Stopniowanie powietrza i paliwa (reburning)**

Celem metody ograniczenia emisji  $\text{NO}_x$ , ze stopniowym doprowadzaniem powietrza jest zahamowanie powstawania  $\text{NO}_x$  przez podzielenie pieca na dwie strefy. Strefę



podstawową, gdzie część reduktora jest wprowadzona w postaci paliwa pierwotnego do strefy spalania ubogiej w tlen. Pozostała część utleniacza jako powietrze dopalające jest podawana powyżej palników w strefę wtórnego spalania, aby zakończyć wypalenie paliwa [14].

Stopniowanie paliwa, czyli tzw. reburning, to sposób na redukcję cząsteczek  $\text{NO}_x$  do  $\text{N}_2$  poprzez reakcję z resztami węglowodorowymi. Redukcja jest przeprowadzana poprzez wprowadzenie paliwa dolnym strumieniem głównej strefy spalania. Nie dodaje się dodatkowego utleniacza w strefie reburningu, a płomień jest częściowo podstechiometryczny z wykorzystaniem reszt węglowodorowych. Powodują one redukcję  $\text{NO}_x$  w podstawowej strefie spalania do lotnego azotu. W dolnym strumieniu w strefie reburningu dodawany jest utleniacz do pieca, w celu zapewnienia spalania paliwa, aby skonwertować lotne tlenki azotu do  $\text{N}_2$ . Jest to możliwe do realizacji, dzięki stworzeniu podstechiometrycznej strefy w czasie stopniowego doprowadzania paliwa. Z reguły jako stopniowane paliwo stosuje się naturalny gaz (metan), jednak każdy typ paliwa węglowodorowego może być stosowany w tej metodzie [14].

### **4.3 Palniki niskoemisyjne (LNB)**

Zadaniem palników LNB jest redukcja maksymalnych temperatur w procesie spalania przy minimalnej ilości doprowadzanego powietrza wtórnego [11]. Główną techniką stosowaną w palnikach o niskiej emisji  $\text{NO}_x$  jest stopniowanie utleniacza. Strefy spalania tworzone są przez podzielenie przepływu utleniacza w środkowym i wysokim strumieniu wokół głównej strefy spalania. Palniki o niskiej emisji  $\text{NO}_x$  są łatwo łączone ze stopniowaniem powietrza i paliwa oraz dodatkowymi środkami w celu osiągnięcia dalszej redukcji  $\text{NO}_x$  [14].

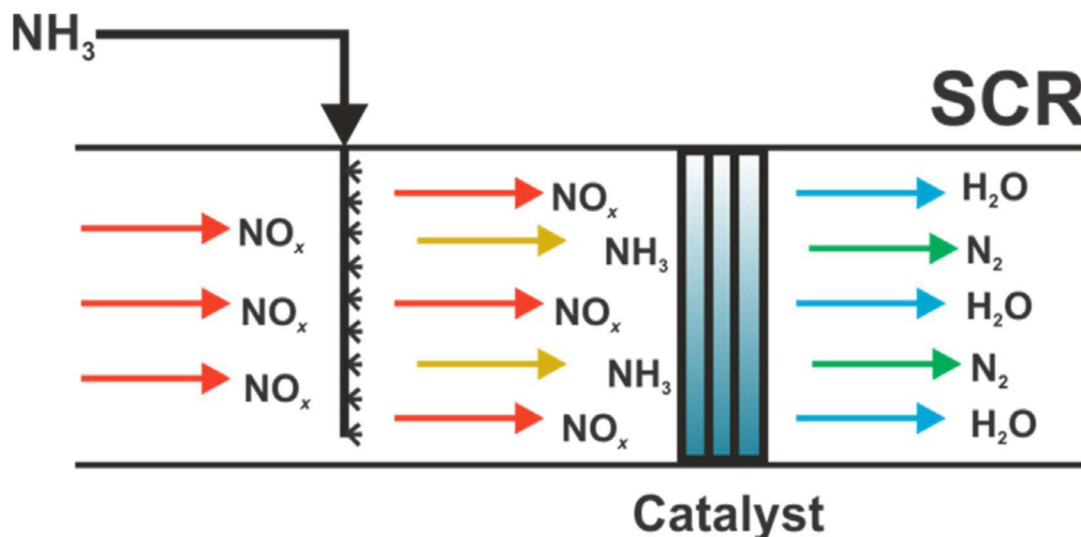
### **4.4 Selektowna redukcja niekatalityczna (SNCR)**

Selektywna redukcja niekatalityczna (SNCR) to technologia kontroli emisji stosowana do redukcji emisji tlenków azotu  $\text{NO}_x$  ze źródeł takich jak elektrownie, zakłady przemysłowe i spalarnie odpadów. SNCR polega na wprowadzeniu amoniaku lub mocznika do komory spalania lub kanału spalin. W metodzie SNCR nie stosuje się katalizatorów, a tlenki azotu redukowane są do azotu  $\text{N}_2$  i wody  $\text{H}_2\text{O}$  podczas wtryskiwania odczynnika w zakresie temperatur 900 – 1000°C [15]. Skuteczność metody zależy od różnych czynników, takich jak temperatura, w której wtryskiwany jest odczynnik, ilość i dystrybucja wprowadzanego odczynnika,

czas przebywania odczynnika w gazach spalinowych oraz skład chemiczny gazów spalinowych. Metoda selektywnej redukcji niekatalitycznej umożliwia obniżenie emisji tlenków azotu o 40 – 60% [16]. Ponadto SNCR może napotkać problemy związane z osiągnięciem wysokiego poziomu redukcji tlenków azotu bez powodowania wzrostu poślizgu amoniaku, czyli nieprzereagowanego amoniaku uwalnianego do atmosfery, co może mieć własne konsekwencje dla środowiska.

## 5. Katalityczne metody obniżania emisji tlenków azotu

Metoda selektywnej redukcji katalitycznej (SCR) z amoniakiem jest najbardziej skuteczną metodą katalitycznej redukcji emisji  $\text{NO}_x$  i jest szeroko stosowana w UE, USA i Japonii. Ze względu na bardziej zaawansowaną technologię, SCR ma lepszą skuteczność i osiąga wyższą wydajność usuwania  $\text{NO}_x$  w odróżnieniu od SNCR. Najczęściej jako katalizator stosuje się  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ . Jednakże optymalna temperatura dla tego katalizatora to 300 - 400°C [17]. Metoda SCR, podobnie jak metoda SNCR, polega na użyciu amoniaku jako gazu redukującego, różnicą jest obecność katalizatora. W metodzie SCR, tlenki azotu ulegają przemianom na azot i wodę, proces wymaga temperatury gazów w niższym zakresie temperatur od 150 do 400°C. W obszarze stosowanych temperatur amoniak jest skutecznym reduktorem, który zapewnia przebieg reakcji w obecności tlenu, a nawet tlen zwiększa szybkość procesu. Katalizatory stosowane do selektywnej redukcji katalitycznej  $\text{NO}_x$  są oferowane jako granulki, pastylki lub uformowane jako płyty płaskie i faliste, kasety lub kratownice, czy też plaster miodu (honeycomb) [16]. Schemat procesu SCR przedstawiono na Rys. 3.

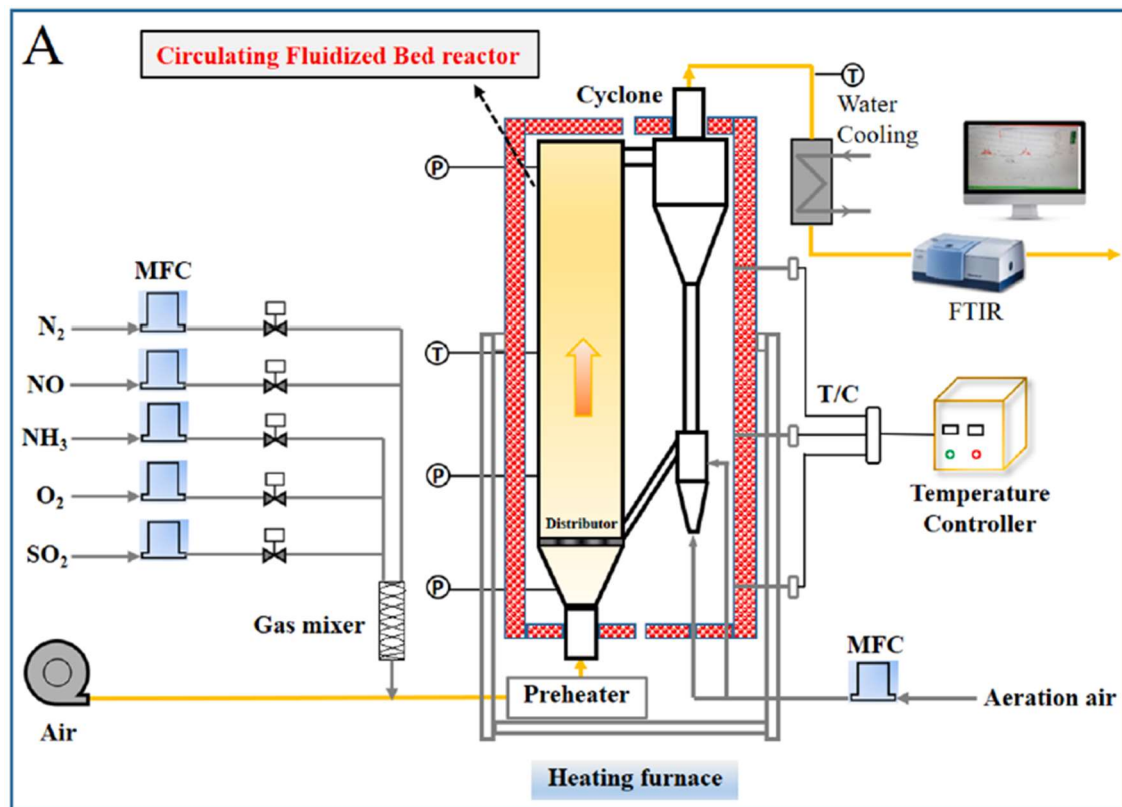


Rys. 3. Schemat typowego procesu SCR [18].

Zazwyczaj skuteczność usuwania  $\text{NO}_x$  w metodzie SCR wynosi od 70 do 90%, jednak wydajność SCR różni się znacznie w zależności od wielu czynników. Zaliczamy do nich skład węgla, skład gazów spalinowych, temperatura reakcji, skład i aktywność katalizatora oraz charakterystyka odczynnika. Dodatkowo wpływ może mieć zapobieganie poślizgowi  $\text{NH}_3$  i tworzenie się  $\text{SO}_3$  [18].

## 6. Złoże fluidalne

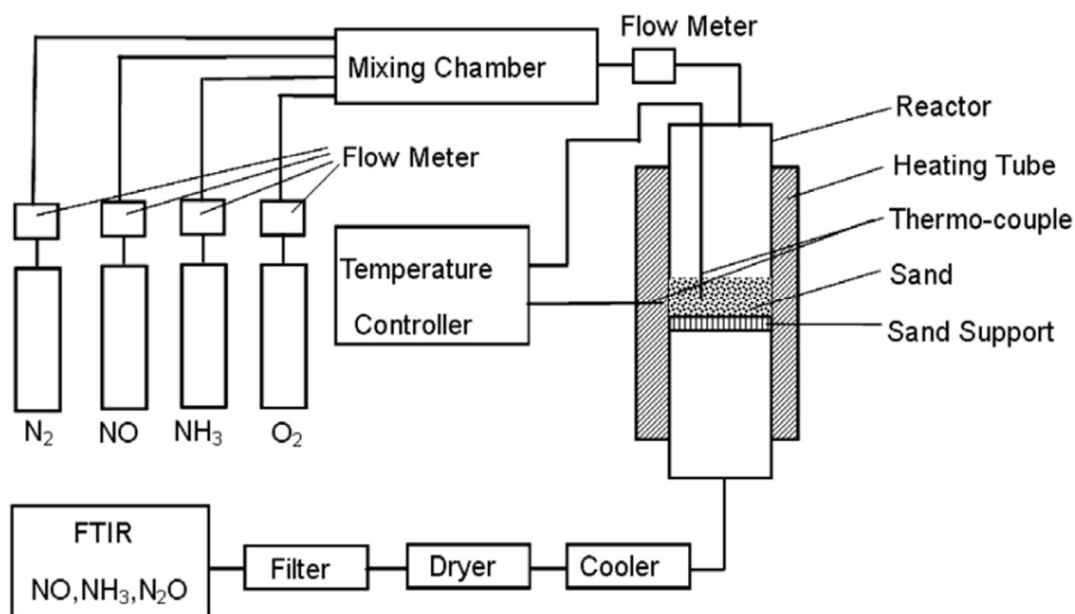
Ostatnio coraz większym zainteresowaniem cieszą się kotły z cyrkulacyjnym złożem fluidalnym (CFB), w celu opracowania czystych technologii spalania węgla. Ponieważ temperatura robocza w piecu CFB jest zgodna z optymalnym przedziałem temperatury SNCR (700-900°C), dlatego zastosowanie SNCR w połączeniu z CFB zapewnia odpowiednie środowisko reakcji do skutecznego usuwania NO<sub>x</sub> [22]. Schemat układu doświadczalnego przedstawiono na Rys. 4.



Rys. 4. Schemat układu doświadczalnego: reaktor z obiegowym złożem fluidalnym w skali laboratoryjnej [22].

Innym przykładem zastosowania kotła z cyrkulacyjnym złożem fluidalnym są podjęte badania w związku z powstawaniem produktu ubocznego N<sub>2</sub>O oraz wpływu składników popiołów CFB na proces SNCR. Temperatura robocza w piecu CFB sprzyja większej redukcji NO do N<sub>2</sub>O, co jest spowodowane większą ilością NH<sub>3</sub> w stosunku do NO. W badaniach rolę nośnika popiołu przyjmował piasek kwarcowy. Założono, że jest on obojętny i nie będzie miał wpływu na redukcję NO<sub>x</sub>. Pomiary

wykazały, że piasek kwarcowy pomógł polepszyć wydajność procesu, zwiększając redukcję NO [23]. Schemat układu eksperymentalnego przedstawiono na Rys. 5.



Rys. 5. Schemat układu eksperymentalnego [23].

Powyższe badania wykazały, że kotły CFB mogą mieć przyszłościowe zastosowanie do redukcji emisji tlenków azotu przy niższych temperaturach procesu SNCR. Na lepszą wydajność ich pracy może również wpływać odpowiednio dobrany zeolit.

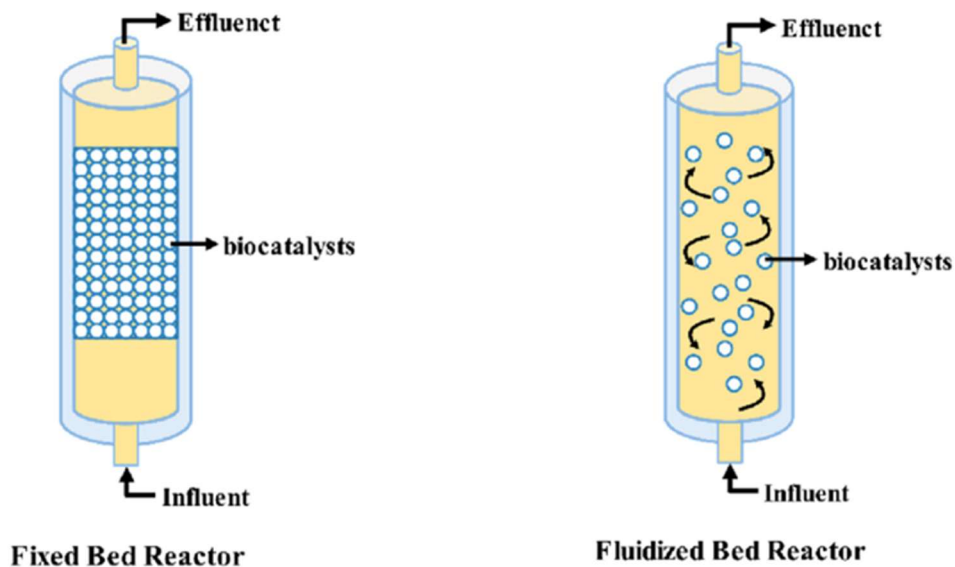
## 7. Układy do testów katalizatorów

Katalizatory przed ich zastosowaniem w przemyśle przechodzą przez szereg badań, mających na celu potwierdzenia ich skuteczności, trwałości oraz nietoksyczności. W związku z tym konstruowane są zestawy narzędzi, przyrządów laboratoryjnych oraz projektowane są układy w celu symulacji warunków, w jakich katalizator będzie analizowany i używany. Każdy system testowania katalizatorów ma swoje zalety i ograniczenia. Dobór odpowiedniego stanowiska do testów, zależy od konkretnych wymagań i morfologii testowanego katalizatora (wielkość i kształt ziaren, porowatość), warunków i rodzajów reakcji oraz parametrów wyjściowych. Układ najczęściej składa się z reaktora, który może różnić się w budowie i działaniu. Najczęściej stosowanymi reaktorami są:

Reaktory ze stałym złożem (Fixed Bed Reactors), to systemy, których działanie polega na przemieszczaniu się reagentów przez stałe złożo katalizatora (duże ziarna) w kontrolowanych warunkach w celu oceny aktywności i selektywności katalizatora.

Reaktory ze złożem fluidalnym (Fluidized Bed Reactors), gdzie cząsteczki katalizatora (małe ziarna) są zawieszane w stanie fluidalnym, co pozwala na lepszy kontakt między katalizatorem a reagentami. System ten jest przydatny do badania reakcji wymagających dużej powierzchni kontaktu.

Schemat ideowy reaktora ze złożem stałym i reaktora ze złożem fluidalnym przedstawiono na Rys. 6.



Rys. 6. Schemat ideowy reaktora ze złożem stałym i reaktora ze złożem fluidalnym [19].

Reaktory wsadowe, są to niewielkie zbiorniki, w których reakcje zachodzą w zamkniętym środowisku. Cykl pracy takiego urządzenia to dopływ-reakcja-odpływ. Wpływa to na obniżenie efektywności pracy, ze względu na czas trwania procesu poszczególnych etapów [20]. Wydajność katalizatora można ocenić, analizując produkt na różnych etapach reakcji.

Reaktory zbiornikowe z ciągłym mieszaniem (Continuously stirred tank reactors), reaktory te umożliwiają ciągły przepływ reagentów przez katalizator, naśladując procesy przemysłowe w czasie rzeczywistym. Reaktory CSTR mają wyjątkową zdolność do pracy z wyższymi stężeniami reagentów, a także bardziej energetycznymi reakcjami ze względu na ich doskonałe właściwości wymiany ciepła w porównaniu z reaktorami wsadowymi [21].

Reaktory HTS (High-Throughput Screening), systemy te umożliwiają badanie przesiewowe wielu katalizatorów w różnych warunkach jednocześnie, przyspieszając proces odkrywania katalizatora.

## **Część praktyczna**

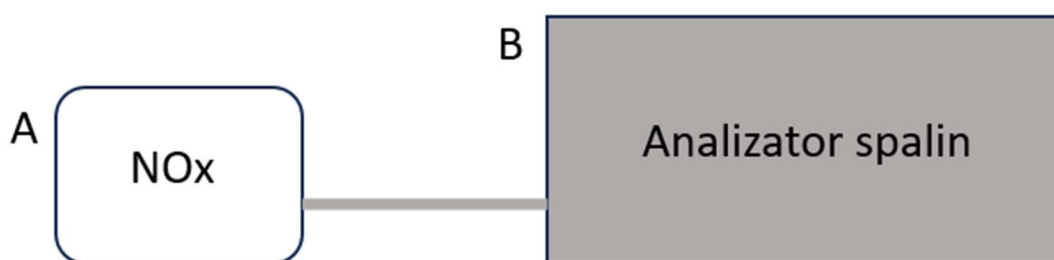


## 8. Aparatura

Na kolejnych etapach badań wykorzystano różne wersje i modyfikacje układu do testów katalizatorów. Począwszy od wersji skonstruowanej, w celu przeprowadzenia testów detektora, w tym jego selektywności, po wersję końcową, której zadaniem było badanie wpływu katalizatorów na obniżenie emisji tlenków azotu. W trakcie badań skonstruowano i przetestowano 6 wersji układu.

### 8.1 Prototypy układu do badań katalizatorów

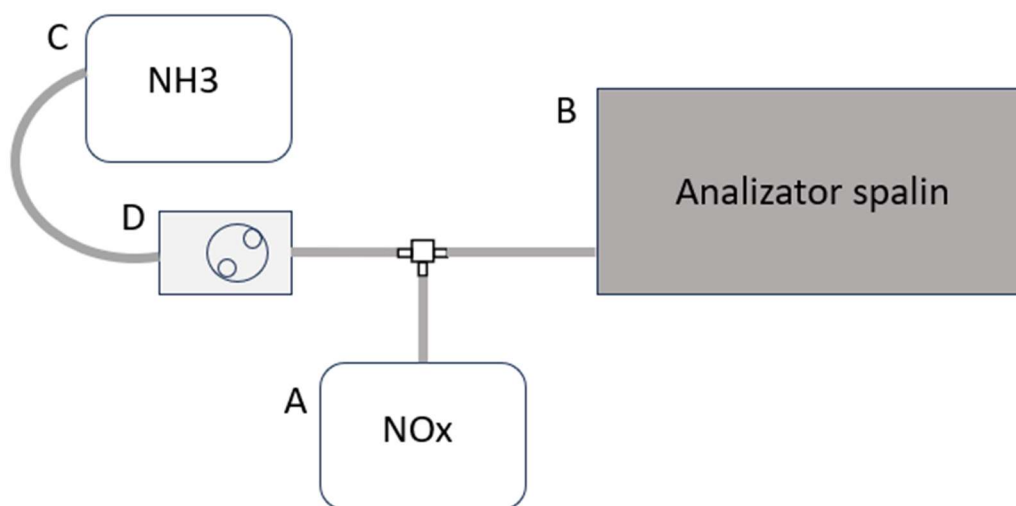
Wersja 1 układu (przedstawiona na rysunku 7) składała się z worka Tedlar, podłączonego za pomocą rurki PTFE do analizatora spalin VARIOplus-Industrial firmy MRU. W worku znajdowały się tlenki azotu, których stężenie początkowe określone było za pomocą analizatora. W typowej wersji analizator spalin VARIOplus-Industrial jest wyposażony w system kondycjonowania próbki gazu z wydajną chłodnicą gazu, podgrzewaną sondą i podgrzewaną linią próbkowania. Analizator spalin służy do analizy 9 składników gazów spalinowych ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$ ) przy użyciu do 6 ogniw elektrochemicznych i precyzyjnej 3-gazowej kuwety na podczerwień. Układ (wersja 1) wykorzystujący elementy systemu VARIOplus-Industrial został skonstruowany w celu skontrolowania poprawności pracy detektora i określenia szybkości jego reakcji na zmianę stężenia tlenków azotu.



Rys. 7. Schemat układu pomiarowego (wersja 1)

Wersja 2 układu (przedstawiona na rysunku 8) składała się z worka Tedlar z tlenkami azotu, z analizatora spalin oraz z worka Tedlar z gazowym amoniakiem podłączonego do pompy perystaltycznej. Pompa perystaltyczna firmy Nippon

pobierała z worka określoną ilość amoniaku, który mógł reagować z tlenkami azotu przed dostaniem się do analizatora. Układ (wersja 2) został wykorzystany podczas testu selektywności detektora, czyli skontrolowania, czy analizator reaguje, zmiana sygnału analitycznego, na amoniak.



Rys. 8. Schemat układu pomiarowego (wersja 2)

Główne elementy układu, przedstawionego na Rys. 7. i Rys. 8., opisano w tabeli 4.

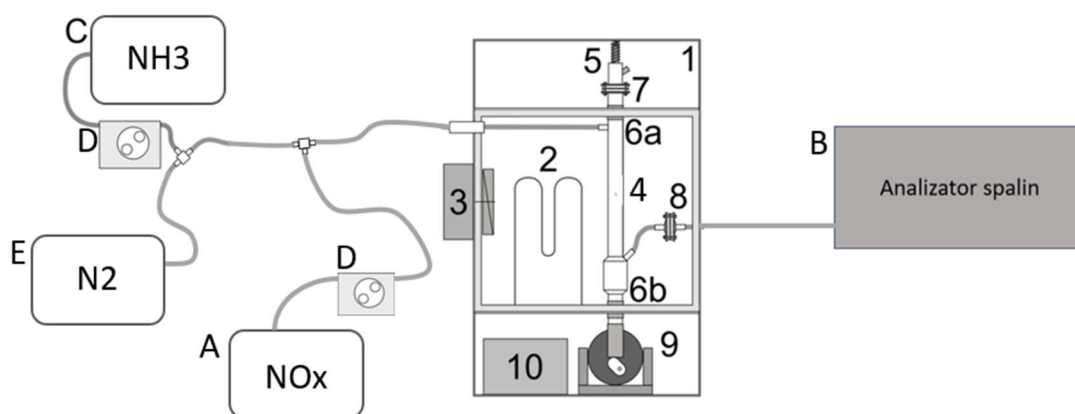
Tabela 4. Główne elementy dla poszczególnych wersji układu

Symbol	Elementy układu
A	Źródło tlenków azotu (rozcieńczone w He i N <sub>2</sub> )
B	Analizator spalin
C	Źródło amoniaku
D	Pompa perystaltyczna

## 8.2 Układ do badań katalizatorów z komorą opadową

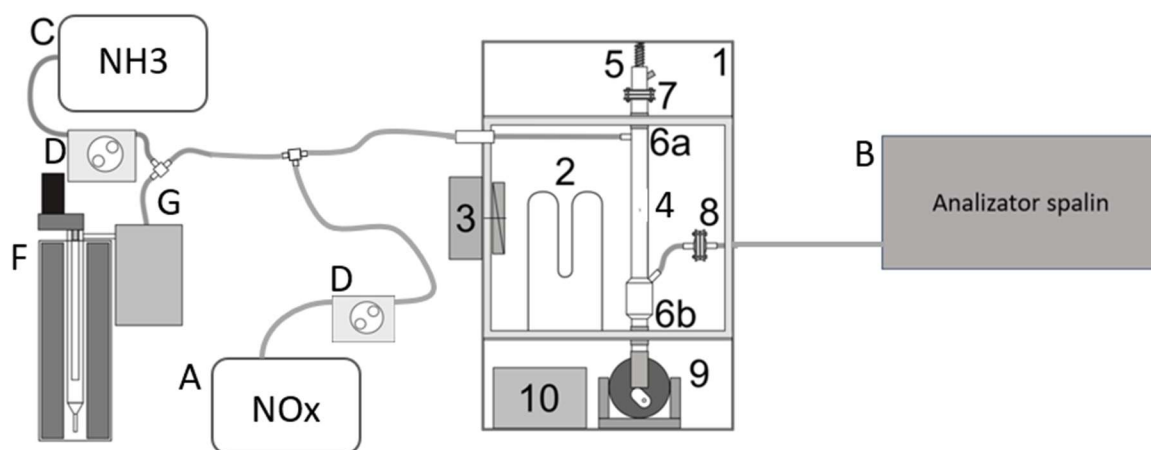
Wersja 3 układu (przedstawiona na Rys. 9.) była wyposażona w komorę opadową, nad którą znajdował się zasobnik na katalizator. Kolumnę wprowadzano w ruch wibracyjny, dzięki czemu katalizator, poprzez zestaw sit, sypał się przez komorę do odbieralnika. Pompami perystaltycznymi przesyłano określone ilości tlenków

azotu i amoniaku z worków Tedlar, które łączyły się z azotem podłączonym do worka za pomocą rurki PTFE. Całość mieszanki dostarczano do komory opadowej. W badaniach wykorzystano dwie wersje układu (warianty a i b) różniące się sitem. Wariant a wykorzystywał sito wykonane z blachy aluminiowej z 13 otworami, a wariant b sito z siatki stalowej, kolejno o średnicy otworów 0,6 mm i 0,5 mm. Wersję 3 układu wykorzystano w celu zbadania skuteczności katalizatorów 1 i 2 w gazie testowym.



Rys. 9. Schemat układu pomiarowego (wersja 3, wariant a i b)

W celu przetestowania komory opadowej w spalinach zmodyfikowano wersję 3 układu do wersji 4 (Rys. 10.), dodając generator spalin. Zasada działania układu była następująca: spaliny wytworzone w generatorze spalin przepływały przez filtr pyłowy, gdzie zostawały oczyszczone z cząstek stałych, a następnie łącząc się z dodatkowymi tlenkami azotu i amoniakiem trafiały do komory reakcyjnej, gdzie zostały oczyszczone z  $\text{NO}_x$  za pomocą katalizatora. Układ (wersja 4) został wykorzystany do zbadania powtarzalności skuteczności usuwania  $\text{NO}_x$  z wykorzystaniem katalizatorów 1 i 2 w spalinach.



Rys. 10. Schemat układu pomiarowego (wersja 4)

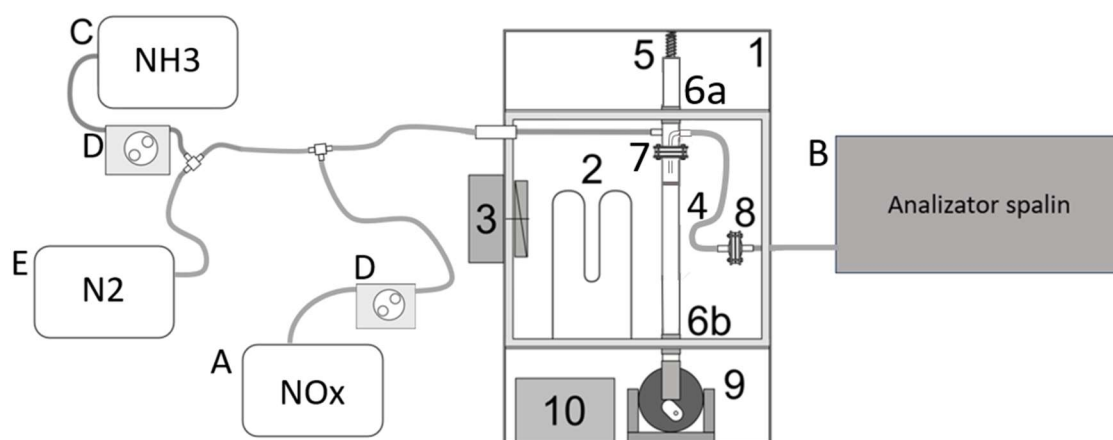
Główne elementy układu, przedstawionego na Rys. 9. i Rys. 10. opisano w tabeli 5.

Tabela 5. Główne elementy dla poszczególnych wersji układu

Symbol	Elementy układu
A	Źródło tlenków azotu (rozcieńczone w He i N <sub>2</sub> )
B	Analizator spalin
C	Źródło amoniaku
D	Pompa perystaltyczna
E	Źródło azotu
F	Laboratoryjny generator spalin
G	Filtr pyłowy
1	Wibracyjny moduł do testów katalizatorów
2	Grzałka
3	Wentylator
4	Szklana kolumna
5	Sprężyna
6a i 6b	Łożyska
7	Sito
8	Filtr pyłowy komory reakcyjnej
9	Silnik z mimośrodem
10	Kontroler temperatury

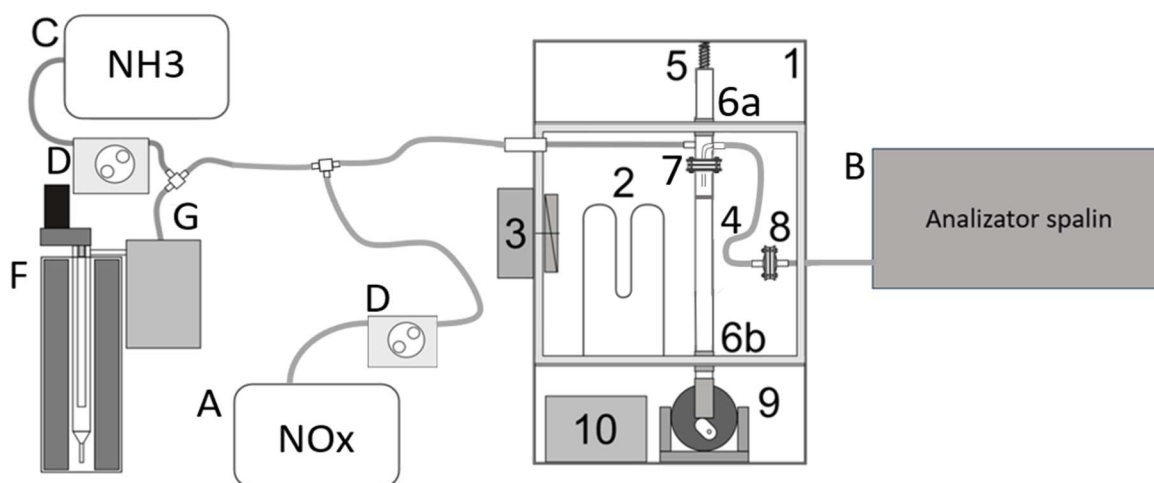
### 8.3 Układ do badań katalizatorów ze złożem fluidalnym

W 5 wersji układu przedstawionej na Rys. 11. jest komora opadowa została zastąpiona komorą fluidalną. Wprowadzany do komory gaz testowy przechodzi przez złożo fluidalne (katalizator), w którym gaz jest oczyszczany z tlenków azotu. Po przejściu przez złożo fluidalne gaz jest oczyszczany za pomocą filtra pyłowego i kierowany do analizatora spalin. 5 wersja układu została wykorzystana do testowania skuteczności redukcji poziomu tlenków azotu, za pomocą złoża fluidalnego.



Rys. 11. Schemat układu pomiarowego (wersja 5)

W celu przetestowania komory fluidalnej w spalinach zmodyfikowano wersję 5 układu do wersji 6 (schemat przedstawiony na Rys. 12.), dodając do układu generator spalin. Zasada działania układu jest następująca: spaliny wytworzone w generatorze spalin przepływają przez filtr pyłowy, gdzie zostają oczyszczone z cząstek stałych, a następnie łącząc się z dodatkowymi tlenkami azotu i amoniakiem trafiają do komory reakcyjnej, gdzie w złożu fluidalnym zostają oczyszczone z tlenków azotu. Układ (wersja 6) dzięki zastosowaniu komory fluidalnej ma wyższą skuteczność redukcji emisji tlenków azotu.



Rys. 12. Schemat układu pomiarowego (wersja 6)

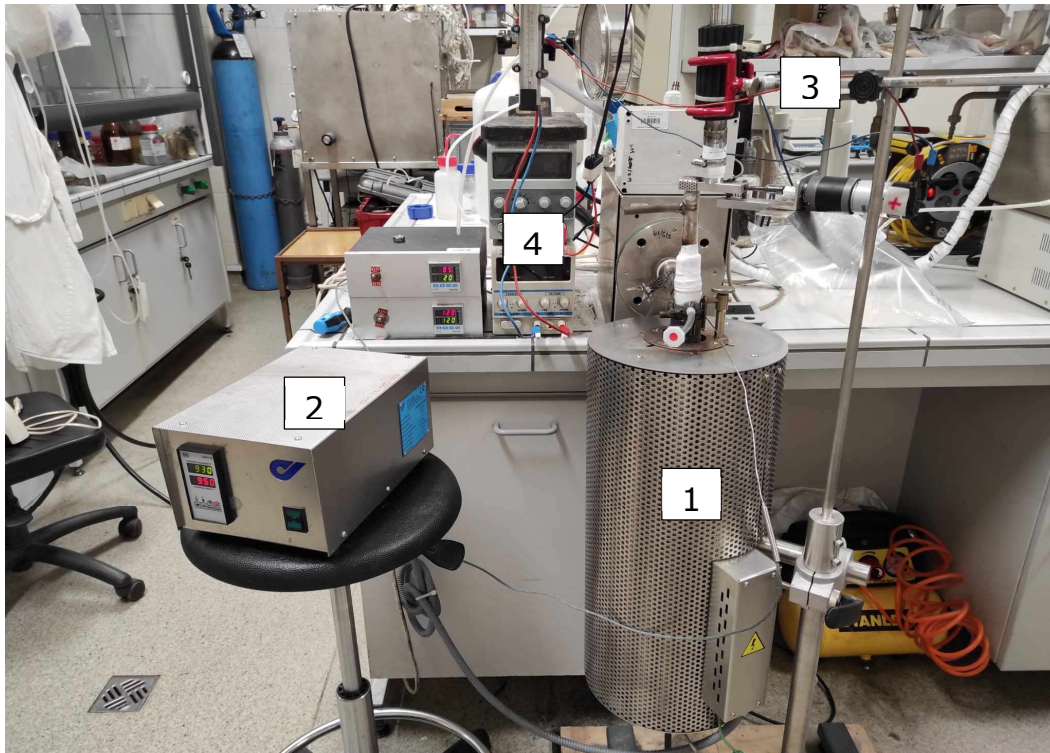
Główne elementy układu, przedstawionego na Rys. 11. i Rys. 12. opisano w tabeli 6.

Tabela 6. Główne elementy dla poszczególnych wersji układu

Symbol	Elementy układu
A	Źródło tlenków azotu (rozcieńczone w He i N <sub>2</sub> )
B	Analizator spalin
C	Źródło amoniaku
D	Pompa perystaltyczna
E	Źródło azotu
F	Laboratoryjny generator spalin
G	Filtr pyłowy
1	Wibracyjny moduł do testów katalizatorów
2	Grzałka
3	Wentylator
4	Szklana kolumna
5	Sprężyna
6a i 6b	Łożyska
7	Uchwyt łączący dwie części szklanej kolumny
8	Filtr pyłowy komory reakcyjnej
9	Silnik z mimośrodem
10	Kontroler temperatury

## 8.4 Laboratoryjny generator spalin

Laboratoryjny generator spalin to urządzenie wytwarzające spaliny o składzie zbliżonym do gazów odlotowych generowanych przemysłowo w elektrowniach. Generator spalin (konstrukcja AGH), przedstawiony na rys. 13.



Rys. 13. Piec rurowy z podajnikiem węgla

Istotnym elementem generatora spalin jest komora spalania (oznaczona numerem 1 na Rys. 13.), składająca się z dwóch koncentrycznie ułożonych rur wykonanych ze szkła kwarcowego. Temperatura pracy pieca to 950°C. Za kontrolę temperatury wewnątrz pieca odpowiada sterownik wyposażony w termoparę (oznaczony numerem 2). Podajnik węgla (oznaczony numerem 3) odpowiada za dostarczanie paliwa do komory spalania. Podajnik składa się z cylindrycznego zasobnika paliwa, gdzie znajdują się węgiel o uziarnieniu 50 – 200  $\mu\text{m}$  i podajnika ślimakowego, który transportuje węgiel z zasobnika do komory spalania. Stosowanie węgla o odpowiedniej frakcji jest niezbędne, ponieważ uziarnienie mniejsze niż 50  $\mu\text{m}$  powoduje zbrzylenie się paliwa, a większe niż 200  $\mu\text{m}$ , powoduje, że węgiel ulega niecałkowitemu spalaniu. Szybkość podawania węgla może być zmieniana za pomocą napięcia podawanego na silnik podajnika i mieszadła (oznaczonych numerem 4).

## 9. Materiały

Materiały wykorzystane podczas testów laboratoryjnego układu do badania katalizatorów przeznaczonych do redukcji emisji tlenków azotu zestawiono w tabeli 7.

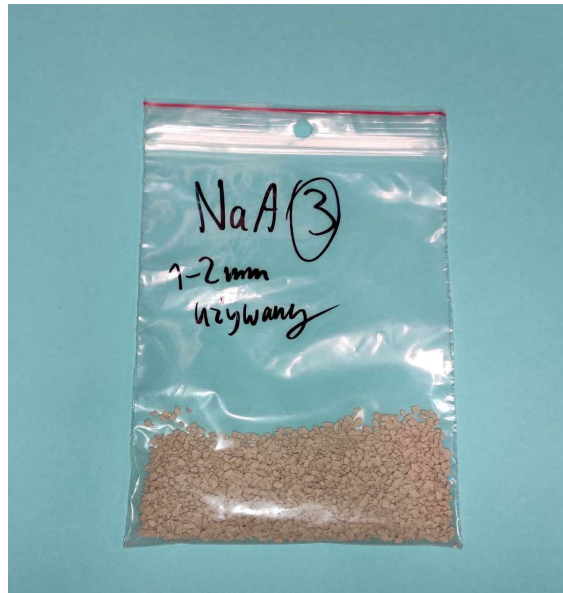
Tabela 7. Materiały wykorzystane podczas testów laboratoryjnego układu do badania katalizatorów przeznaczonych do redukcji emisji tlenków azotu.

<b>Materiały</b>	<b>Opis</b>
Węgiel brunatny	Rozdrobniony i przesiany, kraj pochodzenia: Czechy
Katalizator 1 (Rys. 14.)	Czerwona barwa, na bazie węgla aktywnego, sporządzony przez AGH
Katalizator 2 (Rys. 14.)	Kremowa barwa, na bazie węgla aktywnego, sporządzony przez AGH
Zeolit NaA (Rys. 15.)	Zeolit o uziarnieniu 1 – 2 mm, sporządzony przez AGH



Rys 14. Na górze: Katalizator 1 (czerwony), na dole: Katalizator 2 (kremowy)



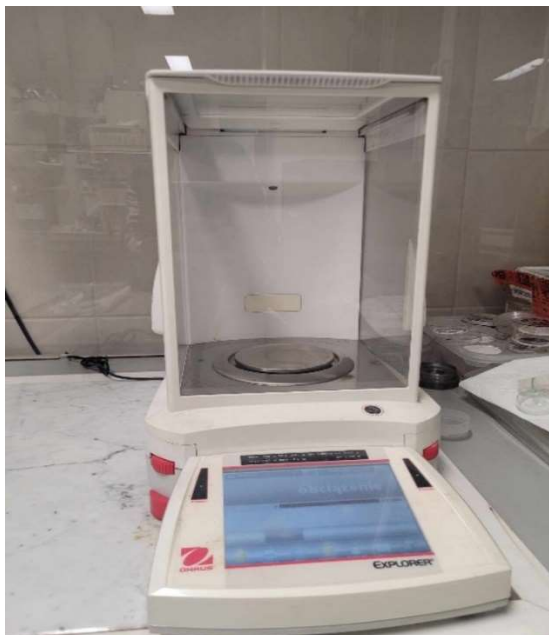


Rys. 15. Zeolit NaA - nośnik katalizatora w komorze fluidalnej

W badaniach wykorzystano również: amoniak, azot 5.0 oraz gaz kalibracyjny NO rozcieńczony w helu (3000 ppm NO), które posłużyły do stworzenia mieszanki laboratoryjnej i do wzbogacenia spalin w  $\text{NO}_x$ .

W badaniach wykorzystano również następujące urządzenia:

- Wagę analityczną EX224M firmy OHAUS (przedstawioną na Rys. 16.), użytą do odważenia węgla brunatnego, katalizatorów i zeolitu,



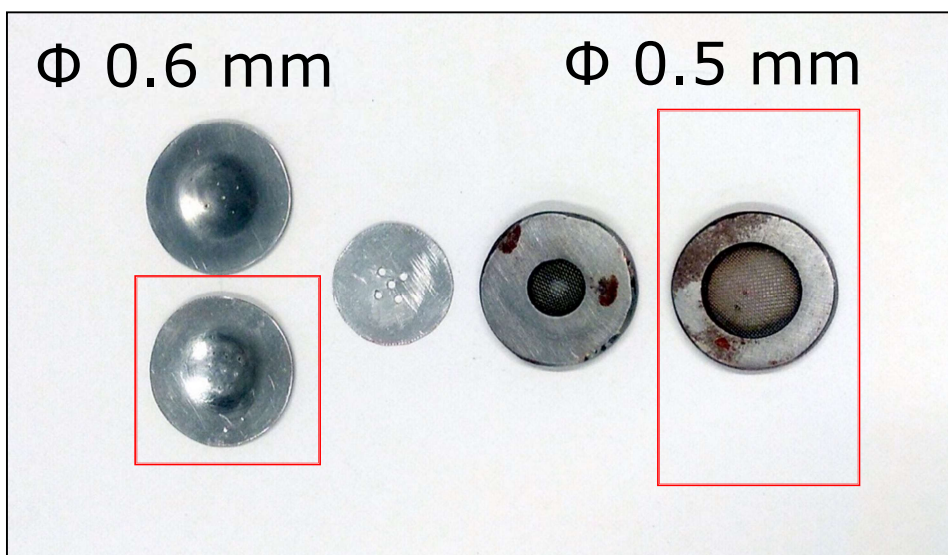
Rys. 16. Waga analityczna EX224M firmy OHAUS

- Wytrząsarkę z układem sit (przedstawioną na Rys. 17.), wykorzystaną do przesiewania węgla brunatnego,



Rys. 17. Sita używane do przesiewania węgla brunatnego

- Worki Tedlar o pojemności 10, 25 i 50 litrów, wykorzystywane do przygotowania oraz przechowywania gazów testowych,
- Moździerz agatowy z tłuczkiem, wykorzystany do rozdrobnienia katalizatorów,
- Pojemniki polipropylenowe z zakrętkami o pojemności 100 cm<sup>3</sup>, w których przechowywano rozdrobniony i przesiany węgiel brunatny oraz katalizatory,
- Łódeczka wagowa szklana, użyta do wprowadzenia katalizatora do zasobnika w komorze opadowej,
- Sito z blachy aluminiowej z 13 otworami i sito z siatki stalowej odpowiednio o średnicy otworów 0,6 mm i 0,5 mm (przedstawione na Rys. 18.),



Rys. 18. Sita użyte do przesiewania katalizatora

- Mieszadło planetarne (przedstawione na Rys. 19.), które służyło do uzyskiwania próbki katalizatora 1 naniesionego na powierzchnię zeolitu



Rys. 19. Mieszadło planetarne – konstrukcja AGH

## **10. Procedury**

Poniżej omówiono procedury stosowane podczas testów układu i katalizatorów. Opracowanie procedur umożliwiło uzyskanie powtarzalnych wyników.

### **10.1 Przygotowanie paliwa do generatora spalin**

W celu przygotowania paliwa do generatora spalin wykorzystano węgiel brunatny dostarczony przez Centrum Energetyki w Ostrawie. Rozdrobniony i wysuszony węgiel przesiewano za pomocą układu sit o wielkości oczek 250 i 50  $\mu\text{m}$  widocznych na Rys. 17. Podczas przesiewania były one wprowadzane w ruch wibracyjny za pomocą wytrząsarki elektrycznej. Po przesianiu węgiel był umieszczany w pojemniku polipropylenowym z zakrętką.

### **10.2 Przygotowanie katalizatora do testu**

Pierwszą czynnością podczas przygotowywania katalizatora do testów układu było jego rozdrobnienie w młynku agatowym. Następnie katalizator suszono przez 2h w temperaturze 110°C w suszarce laboratoryjnej. Kolejną czynnością było przesianie katalizatora za pomocą sita o średnicy oczek 0,55 mm. Tak przygotowany katalizator był przechowywany w pojemniku polipropylenowym z zakrętką.

### **10.3 Procedura naniesienia katalizatora 1 na nośnik zeolitowy**

W celu przygotowania próbki odmierzono 2 g zeolitu NaA i 0,1 g katalizatora 1 przygotowanego według procedury opisanej w podrozdziale 10.2., próbkę wsypano do pojemnika polipropylenowego o pojemności 100  $\text{cm}^3$ . Następnie pojemnik polipropylenowy umieszczono w mieszadle planetarnym widocznym na Rys. 19., które obracało pojemnik z próbką w dwóch płaszczyznach ze stałą prędkością przez 30 minut.

### **10.4 Końcowa procedura testowa**

W celu przeprowadzenia testu katalizatora dla 4 wersji układu wykonywano następujące czynności:

- 1) umieszczenie szklanego reaktora i filtra pyłowego w obudowie modułu wibracyjnego do badania katalizatora,

- 2) wprowadzenie do zasobnika reaktora 3 g analizowanego katalizatora oraz połączenie wszystkich elementów systemu rurkami PTFE,
- 3) uruchomienie detektora MRU AIR i przeprowadzenie kontroli przepływu oraz uruchomienie laboratoryjnego generatora spalin,
- 4) uruchomienie pompy perystaltycznej dozującej NO<sub>2</sub> z worka Tedlar i uzyskanie stabilnego stężenia NO<sub>x</sub>
- 5) włączenie silnika układu wibracyjnego na 60 sekund (7.5 obrotów/min), dwukrotne powtórzenie punktów 2-6.

W celu przeprowadzenia testu katalizatora dla 6 wersji układu wykonywano następujące czynności:

- 1) umieszczenie szklanego reaktora i filtra pyłowego w obudowie modułu wibracyjnego do badania katalizatora,
- 2) wprowadzenie do zasobnika reaktora 0,1 g analizowanego katalizatora naniesionego na 2 g zeolitu oraz połączenie wszystkich elementów systemu rurkami PTFE,
- 3) uruchomienie detektora MRU AIR i przeprowadzenie kontroli przepływu oraz uruchomienie laboratoryjnego generatora spalin,
- 4) uruchomienie pompy perystaltycznej dozującej NO<sub>2</sub> z worka Tedlar i uzyskanie stabilnego stężenia NO<sub>x</sub>
- 5) włączenie silnika układu wibracyjnego na 6 min (7.5 obrotów/min).

## **11. Wyniki badań**

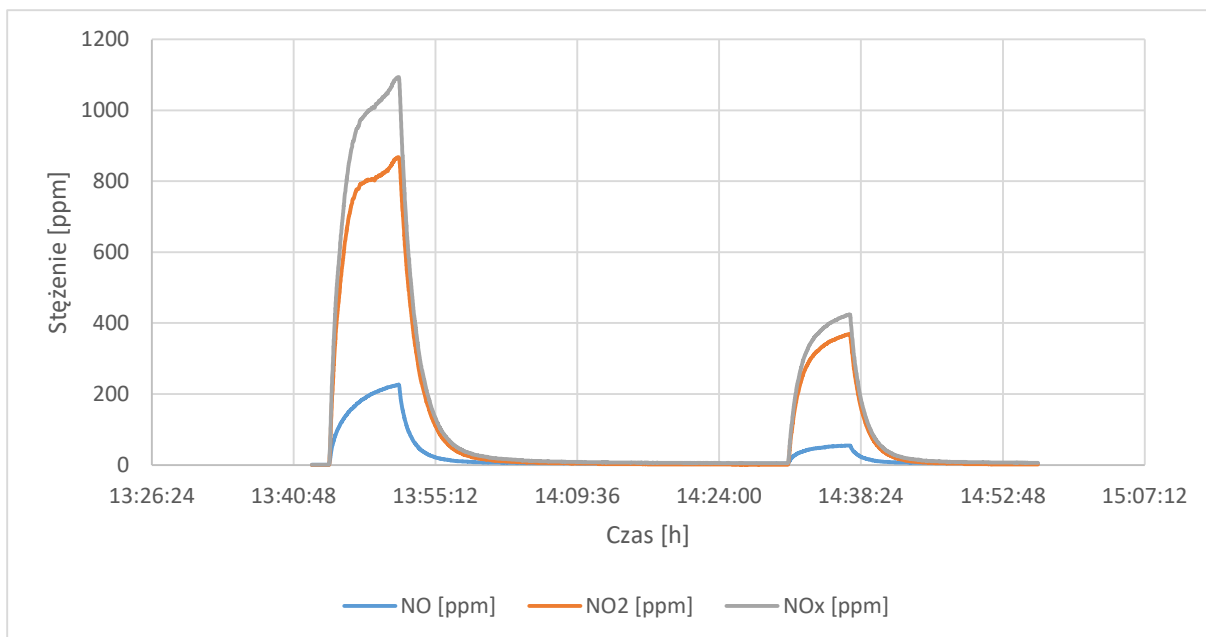
W ramach prowadzonych eksperymentów przeprowadzono wstępne testy 6 wersji układu, katalizatorów 1 i 2 oraz zeolitu bez i z naniesionym katalizatorem 1, w wyniku czego zdecydowano się na modyfikację układu oraz procedury pomiarowej. Celem modyfikacji układu i procedury testowej było poprawienie powtarzalności wyników i zwiększenie skuteczności redukcji emisji tlenków azotu w gazie testowym i spalinach.

### **11.1 Testy aparatury**

Poniższe badania wykonano z wykorzystaniem 1 i 2 wersji układu (podrozdział 8.1.). Celem badań była kontrola poprawności pracy detektora, test selektywności detektora i szybkości reakcji na zmianę stężenia  $\text{NO}_x$ . Zbadano również wpływ amoniaku na stężenie tlenków azotu w mieszance laboratoryjnej oraz skontrolowano układ do podawania  $\text{NO}_x$ .

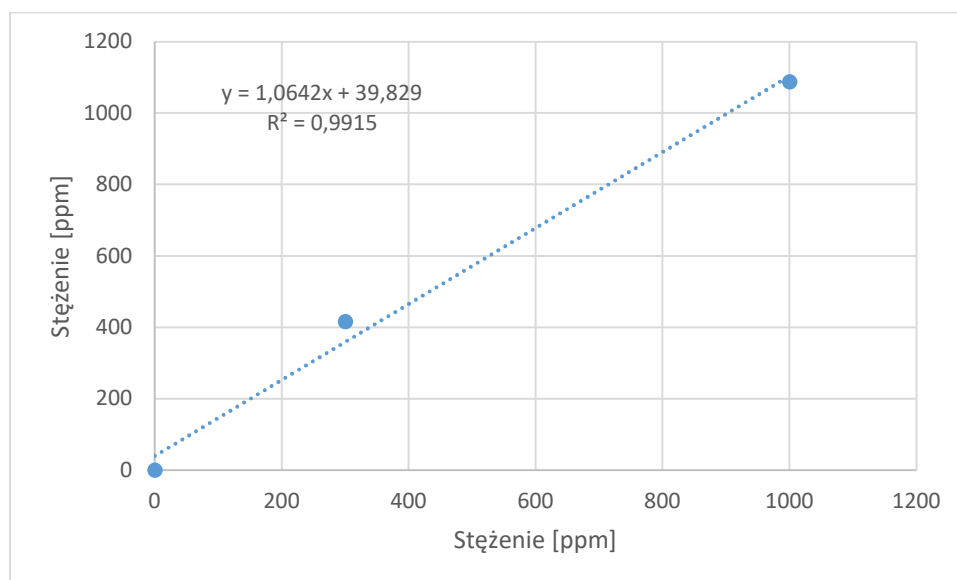
#### **11.1.1 Kontrola poprawności pracy detektora**

Celem eksperymentu było sprawdzenie reakcji detektora MRU na zmiany stężenia  $\text{NO}_x$ . Badania przeprowadzono z wykorzystaniem pierwszej wersji układu (podrozdział 8.1.). Parametry pracy układu podczas badań były następujące: temperatura otoczenia  $23^\circ\text{C}$ , przepływ gazu przez detektor wynosił 68 l/h. Początkowe stężenie tlenków azotu w worku Tedlar o pojemności 10 litrów wynosiło ok. 3000 ppm. Pierwsza mieszanka składała się z  $\text{N}_2$  i  $\text{NO}_x + \text{He}$  w stosunku 2:1 (ok. 1000 ppm  $\text{NO}_x$ ), a druga w stosunku 9:1 (ok. 300 ppm  $\text{NO}_x$ ). Wykres otrzymany w wyniku eksperymentu przedstawiono na Rys. 20.



Rys. 20. Wykres kalibracji detektora

Z wykresu przedstawionego na rysunku 20. wynika, że detektor reaguje wzrostem sygnału analitycznego na wzrost stężenia NO<sub>x</sub> w gazie. Na rys. 21. przedstawiono zależność sygnału analitycznego detektora od stężenia.

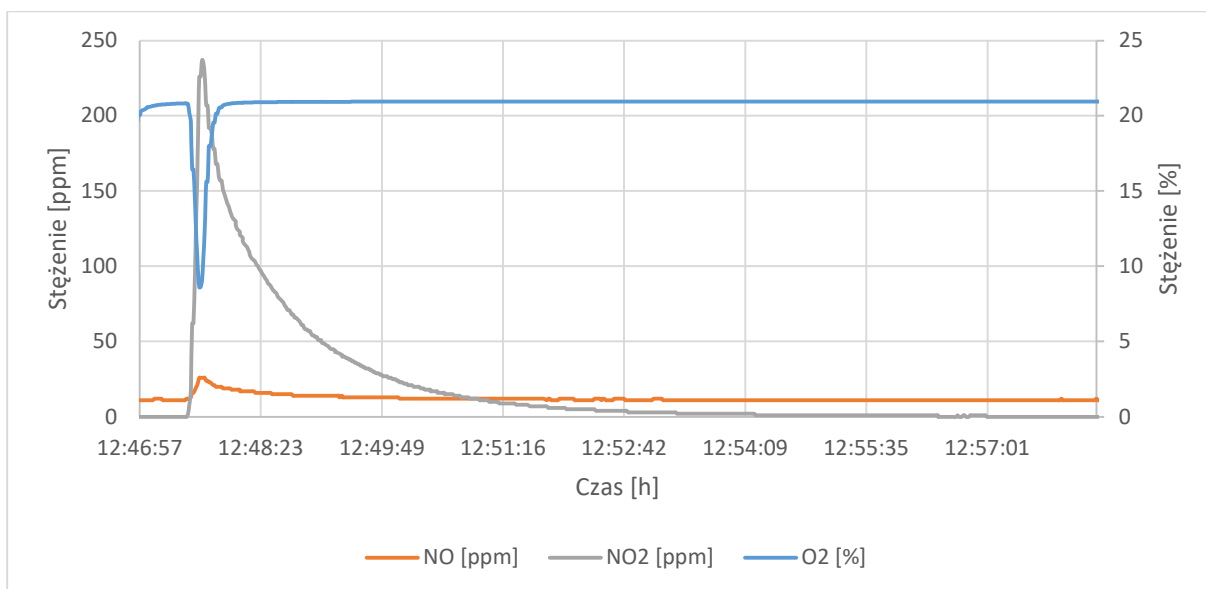


Rys. 21. Wykres sygnału analitycznego od stężenia

Jak wynika z wykresu (współczynnik korelacji prostej 0,9915), w celu jednoznacznego stwierdzenia poprawności wskazań detektora należy dopracować procedurę kontrolną.

### 11.1.2 Test szybkości reakcji detektora na zmiany stężenia NO<sub>x</sub>

Celem eksperymentu było sprawdzenie czasu reakcji detektora na zmiany stężenia NO<sub>x</sub>, ponieważ w przypadku wykorzystywania do badań układu z komorą opadową szybkość reakcji detektora na zmiany stężenia NO<sub>x</sub> w gazie jest kluczowym parametrem. Badania przeprowadzono z wykorzystaniem pierwszej wersji układu (podrozdział 8.1.). Parametry pracy układu podczas badań były następujące: temperatura otoczenia 23 °C, przepływ gazu przez detektor wynosił 68 l/h. Przed rozpoczęciem eksperymentu przez detektor przepływało powietrze laboratoryjne. Stężenie O<sub>2</sub> wynosiło 20,84%, a stężenie tlenków azotu: NO – 11 ppm, NO<sub>2</sub> – 0 ppm. Mieszkanką testową był gaz składający się z helu i NO<sub>x</sub> o stężeniu ok. 3000 ppm, znajdujący się w worku Tedlar, który podłączono do detektora na 10 sekund. Wykres otrzymany w wyniku eksperymentu przedstawiono na Rys. 22.



Rys. 22. Wykres szybkości reakcji detektora

Po podłączeniu do detektora worka z tlenkami azotu (Rys. 22.) zauważalny jest nagły spadek stężenia tlenu o ok. 12,22% (ok. 12:47). Po odłączeniu worka powrót stężenia tlenu do wartości początkowej był szybki i trwał ok. 20 sekund. W przypadku stężeń tlenków azotu możemy zaobserwować nagły ich wzrost, jednak powrót do początkowej wartości w przypadku NO trwał ok. 6 minut, a w przypadku NO<sub>2</sub> ok. 10 minut. Świadczy to o tym, że detektor dynamicznie reaguje na zmianę zawartości tlenu w układzie, a jeśli chodzi o zmianę stężenia NO<sub>x</sub>, to potrzebuje więcej czasu, żeby wrócić do stężenia początkowego.

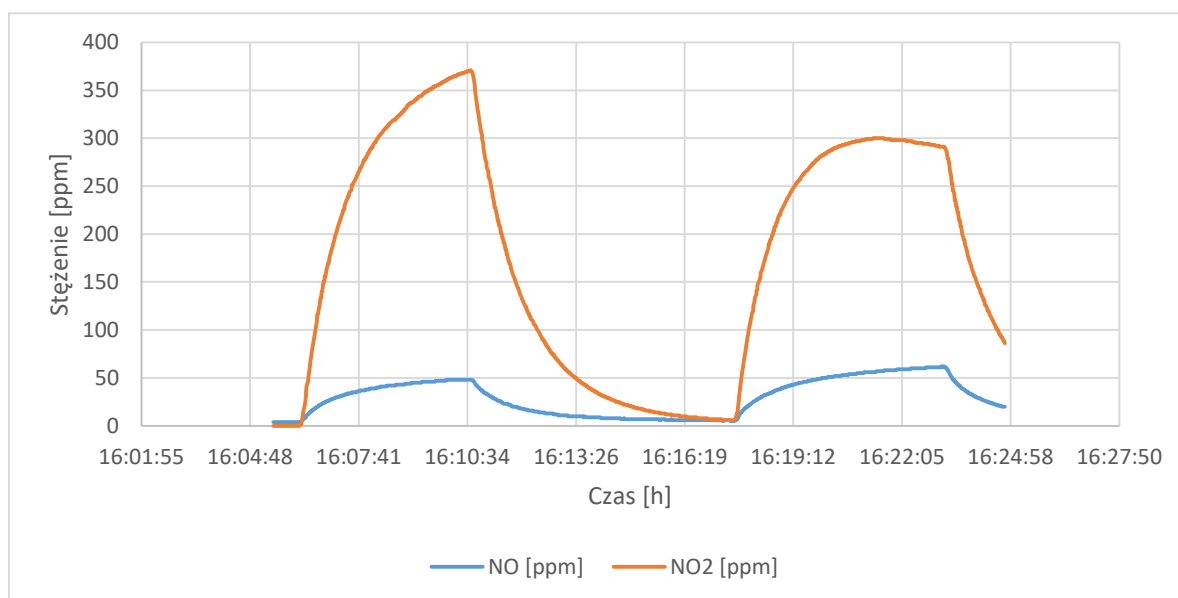


### 11.1.3 Kontrola wpływu amoniaku na stężenie NO<sub>x</sub> w mieszance laboratoryjnej

Celem eksperymentu było zbadanie wpływu amoniaku na zmianę stężenia NO<sub>x</sub> w mieszankach laboratoryjnych (bez udziału katalizatora w niskiej temperaturze). Wykonano 2 testy, które różniły się ilością i metodą podawania amoniaku.

#### Test 1

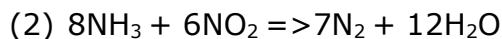
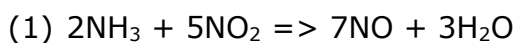
Badania przeprowadzono z wykorzystaniem pierwszej wersji układu (podrozdział 8.1.). Parametry pracy układu podczas badań były następujące: temperatura otoczenia 23°C, przepływ gazu przez detektor wynosił 69 l/h. Wyjściowy gaz laboratoryjny został przygotowany w worku Tedlar o pojemności 10 litrów i składał się z 1 litra NO<sub>x</sub> + He (ok. 3000 ppm), który rozcieńczono ok. 10-krotnie 9 litrami N<sub>2</sub>. Po rozcieńczeniu mieszanki NO<sub>x</sub> + He azotem do worka dodano, poprzez septę, 10 ml NH<sub>3</sub> za pomocą strzykawki. Po zakończeniu pierwszego pomiaru dodano kolejne 10 ml NH<sub>3</sub> i ponownie wykonano pomiar. Wykres otrzymany w wyniku eksperymentu przedstawiono na Rys. 23.



Rys. 23. Wykres wpływu amoniaku na stężenie NO<sub>x</sub>

Po podłączeniu worka z 10 ml NH<sub>3</sub> do detektora stężenie tlenków azotu wynosiło dla NO i NO<sub>2</sub> kolejno 48 i 371 ppm (pierwsze 2 piki). Po łącznym dodaniu 20 ml

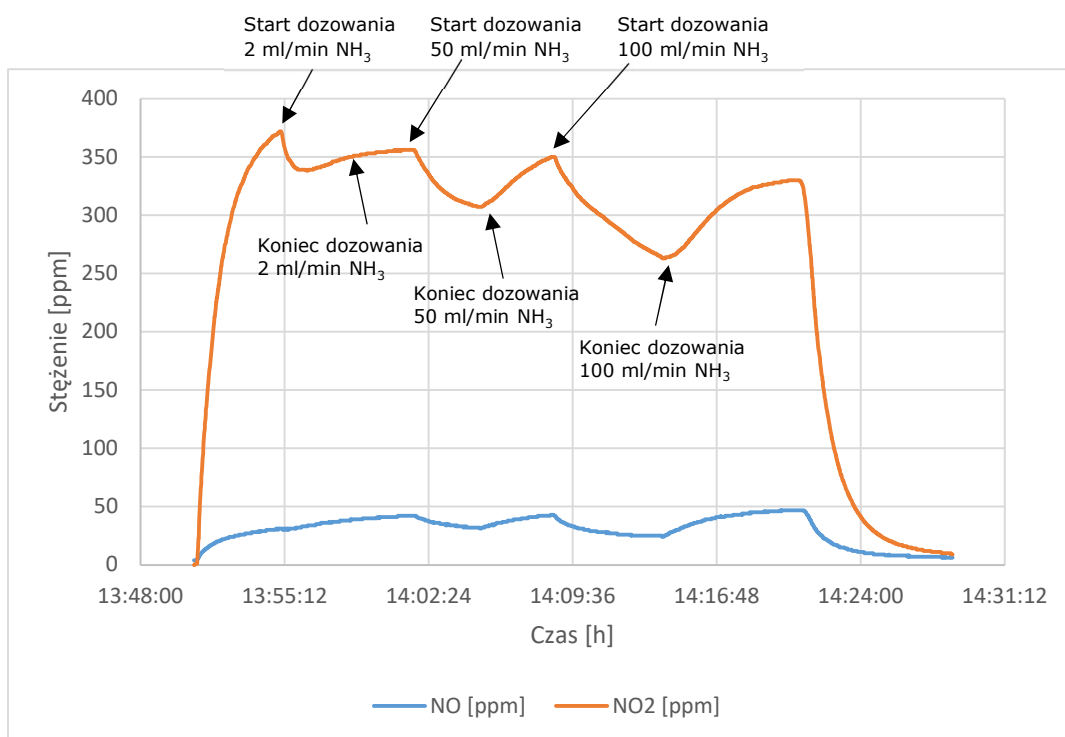
NH<sub>3</sub> zauważalny jest wzrost stężenia NO do 61 ppm i spadek stężenia NO<sub>2</sub> do 293 ppm. Może być to spowodowane redukcją NO<sub>2</sub> do NO lub N<sub>2</sub> pod wpływem amoniaku. Zależności te opisują poniższe równania reakcji:



Po dodaniu 20 ml NH<sub>3</sub> całkowita suma stężeń tlenków azotu zmalała o 65 ppm, co może sugerować, że amoniak w większym stopniu redukuje NO<sub>2</sub> do N<sub>2</sub>.

## Test 2

Badania przeprowadzono z wykorzystaniem drugiej wersji układu (podrozdział 8.1.). Parametry pracy układu podczas badań były następujące: temperatura otoczenia 23°C, przepływ gazu przez detektor wynosił 69 l/h. Eksperyment wykonano, dozując pompą perystaltyczną kolejno 2, 50 i 100 ml/min NH<sub>3</sub> przez okres 4 min. Po każdym dozowaniu amoniaku czekano do momentu stabilizacji stężenia NO<sub>x</sub>. Wykres otrzymany w wyniku eksperymentu przedstawiono na Rys. 24.



Rys. 24. Wykres wpływu ilości dozowanego amoniaku na stężenie NO<sub>x</sub>

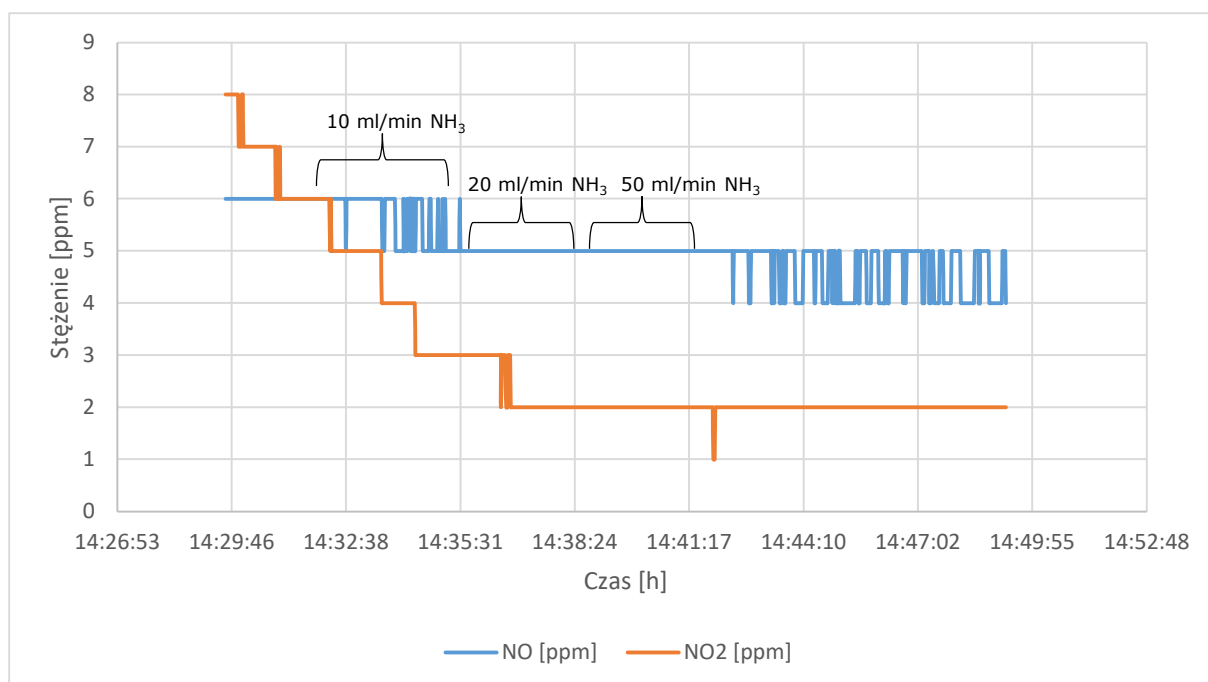
Początkowe stężenie mieszanki laboratoryjnej dla  $\text{NO}_2$  i  $\text{NO}$  wynosiło odpowiednio 372 i 31 ppm. Po zadozowaniu 2 ml/min  $\text{NH}_3$  i stabilizacji stężeń, stężenie  $\text{NO}_2$  zmalało do 356 ppm, a stężenie  $\text{NO}$  wzrosło do 42 ppm (spadek stężenia  $\text{NO}_x$  o 5 ppm). W przypadku dozowania 50 ml/min  $\text{NH}_3$ , stężenie  $\text{NO}_2$  zmalało do 350 ppm, a stężenie  $\text{NO}$  wzrosło do 43 ppm (spadek stężenia  $\text{NO}_x$  o 10 ppm). Po dozowaniu 100 ml/min  $\text{NH}_3$ , stężenie  $\text{NO}_2$  zmalało do 330 ppm, a stężenie  $\text{NO}$  wzrosło do 47 ppm (spadek stężenia  $\text{NO}_x$  o 26 ppm).

W odniesieniu do zmiany stężenia  $\text{NO}_x$ , podczas dozowania amoniaku przez 4 min, dla 2 ml/min stężenie  $\text{NO}_2$  spadło o 34 ppm, stężenie  $\text{NO}$  wzrosło o 3 ppm (spadek stężenia  $\text{NO}_x$  o 31 ppm), dla 50 ml/min stężenie  $\text{NO}_2$  spadło o 49 ppm, stężenie  $\text{NO}$  spadło o 11 ppm (spadek stężenia  $\text{NO}_x$  o 60 ppm), a dla 100 ml/min stężenie  $\text{NO}_2$  spadło o 87 ppm, stężenie  $\text{NO}$  spadło o 19 ppm (spadek stężenia  $\text{NO}_x$  o 106 ppm).

Wyniki te pokazują, że wraz ze wzrostem ilości dozowanego amoniaku, początkowe stężenie  $\text{NO}_x$  ulega znacznemu spadkowi, a po ustabilizowaniu się nie wraca do swojej początkowej wartości. Powyższe wstępne pomiary potwierdziły wyniki uzyskane w teście 1. Analizując powyższe wyniki, należy jednak brać pod uwagę fakt, że stężenia amoniaku były znaczne wyższe niż stężenie stechiometryczne.

#### **11.1.4 Test selektywności detektora**

Celem eksperymentu było zbadanie czy amoniak wpływa na pracę detektora MRU. Badania przeprowadzono z wykorzystaniem drugiej wersji układu (podrozdział 8.1.). Parametry pracy układu podczas badań były następujące: temperatura otoczenia  $23^\circ\text{C}$ , przepływ gazu przez detektor wynosił 68 l/h. Podczas eksperymentu amoniak z worka Tedlar był wprowadzany do układu za pomocą pompy perystaltycznej. Kolejno wprowadzano amoniak w ilości: 10 ml/min, 20 ml/min, 50 ml/min każdorazowo przez 3 minuty. Gazem nośnym w tym przypadku był azot. Wykres otrzymany w wyniku eksperymentu przedstawiono na Rys. 25.

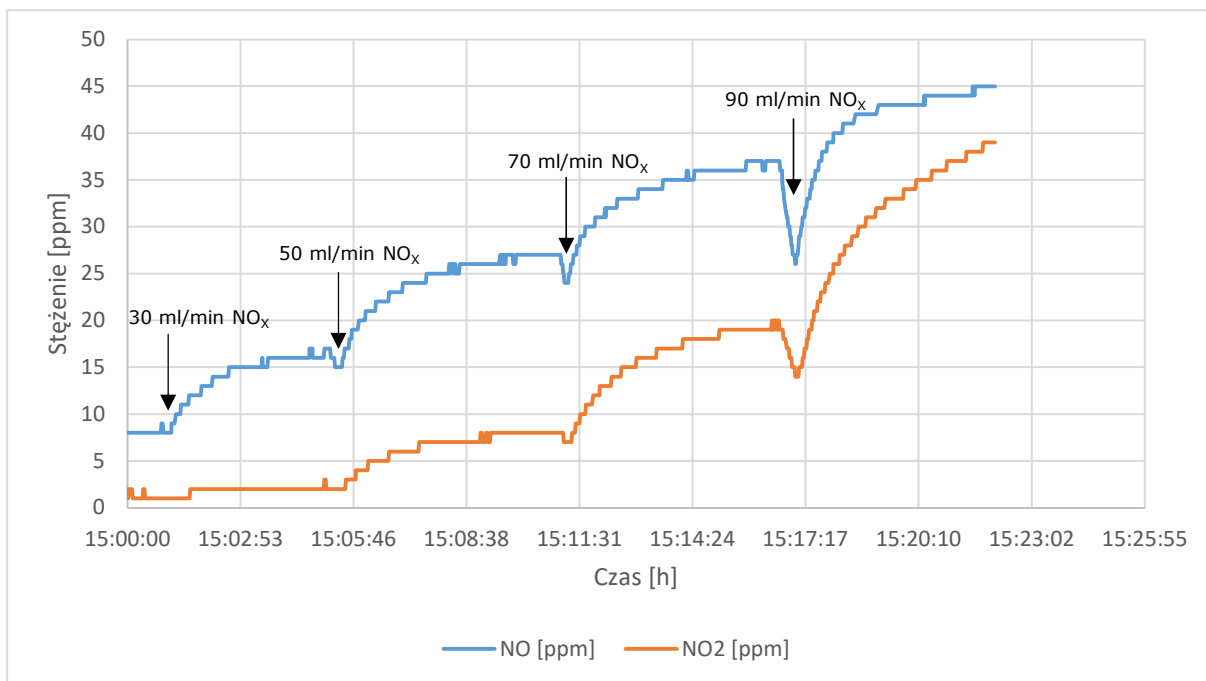


Rys. 25. Wykres interferencji NH<sub>3</sub>

Jak wynika z wykresu, amoniak nie wpływa na pracę detektora (nie jest interferentem). Powstałe wahania NO<sub>x</sub> (spadek stężenia NO i NO<sub>2</sub>) są spowodowane naturalnym spadkiem poziomu szumów (poziomu tła detektora) i były również obserwowane, po włączeniu detektora, również bez wprowadzania do układu amoniaku.

### 11.1.5 Kontrola układu podawania NO<sub>x</sub>

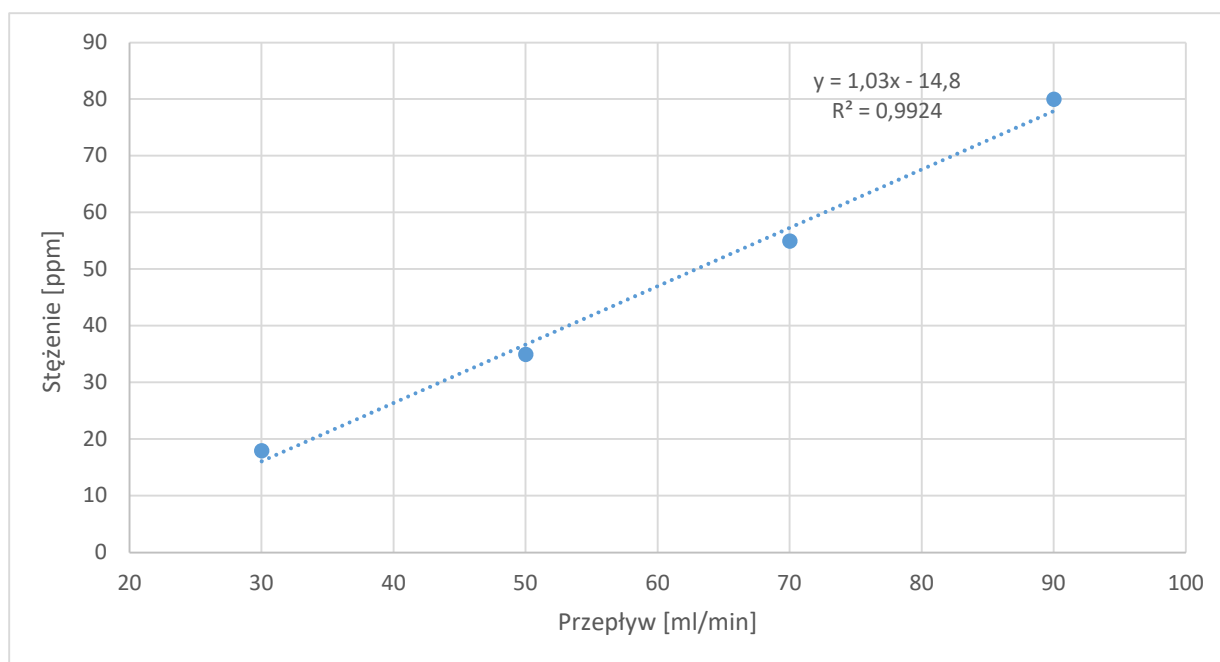
Celem eksperymentu było zbadanie reakcji układu na zmianę przepływu NO<sub>x</sub>. Badania przeprowadzono z wykorzystaniem drugiej wersji układu (podrozdział 8.1.). Parametry pracy układu podczas badań były następujące: temperatura otoczenia 23°C, przepływ gazu przez detektor wynosił 70 l/h. Pompą perystaltyczną dozowano mieszanekę NO<sub>x</sub> + He (ok. 3000 ppm NO<sub>x</sub>), ustawiając następujące przepływy: 30 ml/min, 50 ml/min, 70 ml/min, 90 ml/min. Wyjściowym gazem laboratoryjnym był N<sub>2</sub>. Wykres otrzymany w wyniku eksperymentu przedstawiono na Rys. 26.



Rys. 26. Wykres zmiany stężenia NO<sub>x</sub> w zależności od przepływu pompy

Spadki stężenia tlenków azotu widoczne na wykresie spowodowane były wyłączeniem pompy w celu zmiany przepływu strumienia NO<sub>x</sub>. Zwiększając przepływ pompy, wartości stężeń tlenków azotu wzrastały. Otrzymano stabilizację stężeń tlenków azotu dla każdego z przepływów: 30 ml/min (18 ppm), 50 ml/min (35 ppm), 70 ml/min (55 ppm), 90 ml/min (80 ppm).

Z danych utworzono wykres zależności stabilizacji stężeń od wartości przepływu. Wykres otrzymany w wyniku eksperymentu przedstawiono na Rys. 27.



Rys. 27. Zależność stabilizacji stężeń od wartości przepływu

Wyznaczona linia trendu charakteryzuje się stosunkowo wysokim współczynnikiem determinacji  $R^2 = 0,9924$ , co wskazuje na liniową zależność zmiany stężenia od przepływu gazu kalibracyjnego.

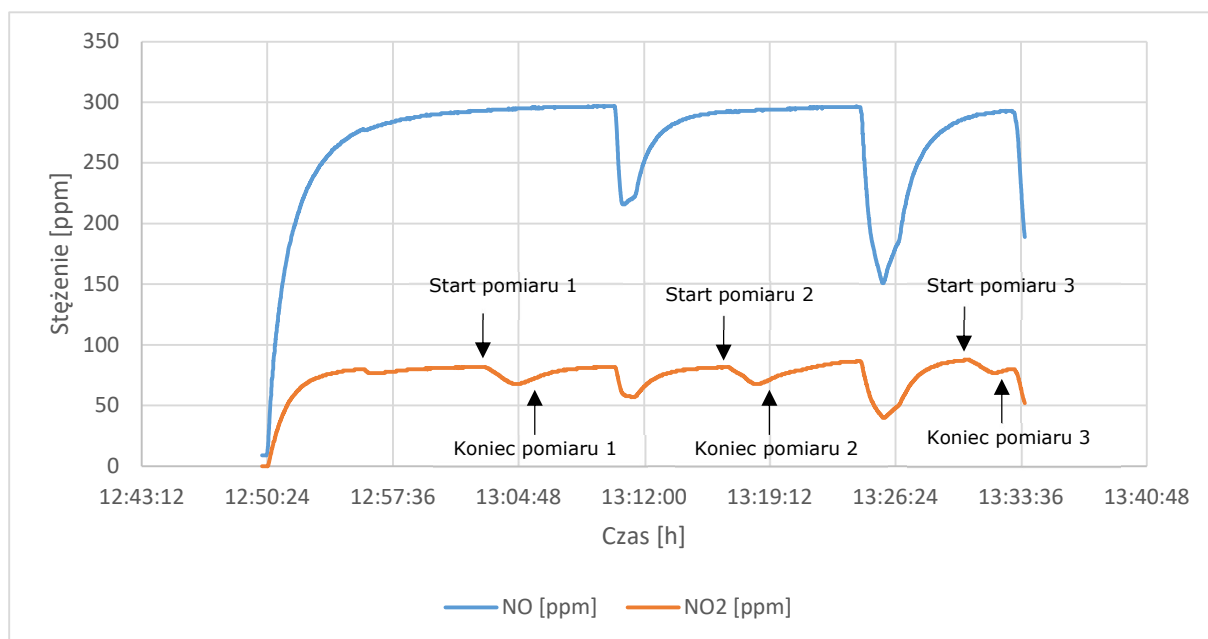
## 11.2 Opracowanie procedury testowej

Poniższe badania wykonano z wykorzystaniem 3 wersji układu (warianty a i b, podrozdział 8.2.). Celem eksperymentów było zbadanie wpływu ilości amoniaku i katalizatorów 1 i 2 na redukcję emisji tlenków azotu. Przeprowadzono również kontrolę katalizacyjnego działania warstwy katalizatora osadzonego na filtrze pyłowym oraz wykonano testy powtarzalności redukcji emisji tlenków azotu z wykorzystaniem katalizatorów 1 i 2.

### 11.2.1 Wpływ zmiany stężenia amoniaku na skuteczność katalizatora 1, przeznaczonego do redukcji emisji tlenków azotu w gazie testowym

Celem eksperymentu było zbadanie wpływu stężenia amoniaku w układzie na skuteczność katalizatora. Badania przeprowadzono z wykorzystaniem 3 wersji układu (wariant a, podrozdział 8.2.). Parametry pracy układu podczas badań były następujące: temperatura komory reakcyjnej wynosiła  $180^{\circ}\text{C}$ , przepływ gazu przez detektor wynosił 68 l/h, napięcie na silniku układu wibracyjnego wynosiło

24V (7,5 obr./min). W badaniu wykonano 3 pomiary, każdorazowo wprowadzając (przez 2 minuty) 2 g katalizatora 1 do komory reakcyjnej. Podczas eksperymentu amoniak z worka Tedlar był wprowadzany do układu za pomocą pompy perystaltycznej. Amoniak wprowadzano w ilości: 2 ml/min w przypadku 1 pomiaru, 4 ml/min w przypadku 2 pomiaru i 0 ml/min w przypadku 3 pomiaru. Wykres otrzymany w wyniku eksperymentu przedstawiono na Rys. 28.



Rys. 28. Zależność zmiany stężenia NO<sub>x</sub> od stężenia amoniaku przy użyciu katalizatora 1

Początkowe stężenie NO<sub>x</sub> w 1 pomiarze wynosiło 375 ppm, po czym zmalało do 362 ppm (spadek o 13 ppm), a po całkowitym przesypaniu katalizatora powrót do stężenia początkowego trwał ok. 2,5 min.

W przypadku 2 pomiaru, początkowe stężenie NO<sub>x</sub> wynosiło 373 ppm, po czym zmalało do 362 ppm (spadek o 11 ppm), a powrót do stężenia początkowego trwał ok. 2,5 min. W przypadku 3 pomiaru bez amoniaku początkowe stężenie NO<sub>x</sub> wynosiło 373 ppm, a w trakcie wprowadzania katalizatora stężenie NO<sub>x</sub> zmalało do 369 ppm (spadek o 4 ppm). Powrót do stężenia początkowego wyniósł ok. 50 sekund.

Po wykonaniu 3 pomiarów, pozostałość katalizatora 1 na filtrze wynosiła 0,022 g (0,37%)

W celu obliczenia skuteczności katalizatora w przypadku wykorzystywania komory opadowej posługiwano się zmodyfikowanym wzorem (1) [24]

$$\Delta c_{\text{śr}} = \frac{\sum_{i=1}^n c_0 - c_i}{n} \cdot 100\% \quad (1)$$

gdzie:

$n$  – liczba odczytów detektora w czasie trwania procesu sypania,

$c_0$  – początkowe stężenie (NO, NO<sub>2</sub> lub NO<sub>x</sub>)

$c_i$  – stężenie (NO, NO<sub>2</sub> lub NO<sub>x</sub>) w momencie odczytu przez detektor.

Wartość średniego spadku stężenia (NO, NO<sub>2</sub> lub NO<sub>x</sub>) w spalinach podczas trwania procesu sypania katalizatora  $\Delta c_{\text{śr}}$  jest proporcjonalna do skuteczności badanego katalizatora.

Otrzymane wyniki skuteczności katalizatora 1 zestawiono w tabeli 8.

Tabela 8. Wyniki skuteczności usuwania NO<sub>x</sub> z gazu testowego z wykorzystaniem katalizatora 1

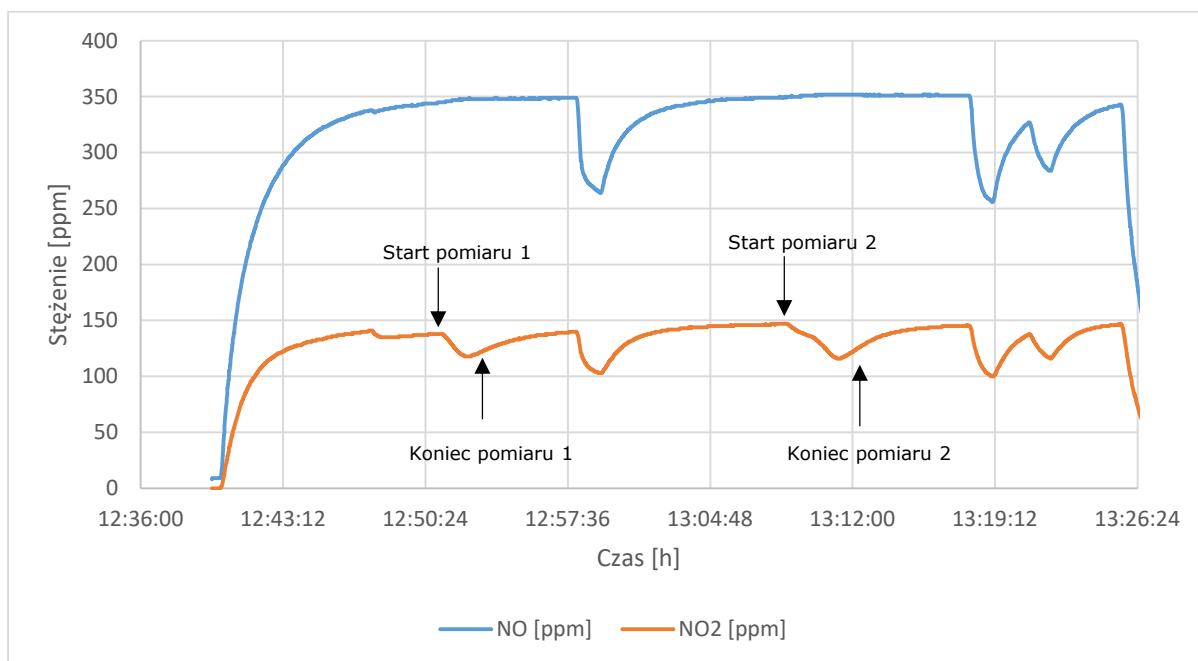
Katalizator 1	Skuteczność usuwania tlenków azotu [%]		
	1 pomiar	2 pomiar	3 pomiar
NO <sub>x</sub>	1,0	1,0	0,1

Powyższe wyniki wykazały, że w przypadku stosowania katalizatora 1, aby uzyskać wyższy spadek stężenia NO<sub>x</sub>, dozowanie amoniaku jest konieczne. W przypadku dozowania amoniaku w ilości 2 i 4 ml/min skuteczność katalizatora 1 była podobna (ok. 1%). Analizując powyższe wyniki, należy jednak brać pod uwagę fakt, że stężenia amoniaku były znacznie wyższe niż stężenie stechiometryczne. W celu jednoznacznego stwierdzenia wpływu amoniaku na skuteczność katalizatora 1 należy dodatkowo wykonać szereg pomiarów w przedziale od wartości stechiometrycznej (wyznaczonej) amoniaku do 2 ml/min amoniaku.



### 11.2.2 Wpływ ilości katalizatora 1 wprowadzanego do komory reakcyjnej na skuteczność redukcji emisji tlenków azotu w gazie testowym

Celem eksperymentu było zbadanie wpływu ilości katalizatora 1, wprowadzanego do komory reakcyjnej na skuteczność redukcji NO<sub>x</sub>. Badania przeprowadzono z wykorzystaniem 3 wersji układu (wariant a, podrozdział 8.2.). Parametry pracy układu podczas badań były następujące: temperatura komory reakcyjnej wynosiła 230°C, przepływ gazu przez detektor wynosił 67 l/h, napięcie na silniku układu wibracyjnego wynosiło 24V (7,5 obr./min). Podczas eksperymentu wykonano 2 pomiary, wprowadzając do komory kolejno 2 i 3 g katalizatora 1. Podczas eksperymentu amoniak z worka Tedlar był wprowadzany do układu za pomocą pompy perystaltycznej w ilości 2 ml/min. Wykres otrzymany w wyniku eksperymentu przedstawiono na Rys. 29.



Rys. 29. Wpływ ilości wytrząsanego katalizatora 1 na stężenie NO<sub>x</sub>

Wykonując 1 pomiar, wytrząsanie 2 g katalizatora trwało 2 min. Początkowe stężenie NO<sub>x</sub> wynosiło 483 ppm. Po zadozowaniu 2 ml/min NH<sub>3</sub> i wprowadzeniu katalizatora 1 do komory reakcyjnej, stężenie NO<sub>x</sub> zmalało do 466 ppm (spadek o 17 ppm).

W przypadku 2 pomiaru (wprowadzenie 3 g katalizatora 1) w ciągu 4 min., stwierdzono, że sitko zostało zablokowane przez katalizator, co było spowodowane zbyt dużą ilością katalizatora w stosunku do liczby otworów sita. Początkowe stężenie NO<sub>x</sub> podczas tego eksperymentu wynosiło 497 ppm. Po wprowadzeniu do układu 2 ml/min NH<sub>3</sub> i katalizatora 1, stężenie NO<sub>x</sub> zmalało do 468 ppm (spadek o 31 ppm).

Otrzymane wyniki skuteczności katalizatora 1 dla poszczególnych pomiarów zestawiono w tabeli 9.

Tabela 9. Wyniki skuteczności usuwania NO<sub>x</sub> z gazu testowego z wykorzystaniem katalizatora 1

Katalizator 1	Skuteczność usuwania tlenków azotu [%]	
	1 pomiar	2 pomiar
NO <sub>x</sub>	1,2	1,5

Pomimo problemów z przesypywaniem katalizatora w eksperymencie 2, powyższe wyniki wykazały, że wraz ze wzrostem wprowadzanej ilości katalizatora do komory z 2 do 3 g, zwiększa się redukcja emisji NO<sub>x</sub>. Porównując pomiar 1 do pomiaru 1 opisanego w podpunkcie 11.2.1. wzrost temperatury komory reakcyjnej ze 180 do 230°C zwiększył skuteczność usuwania tlenków azotu o 0,2 punktu procentowego.

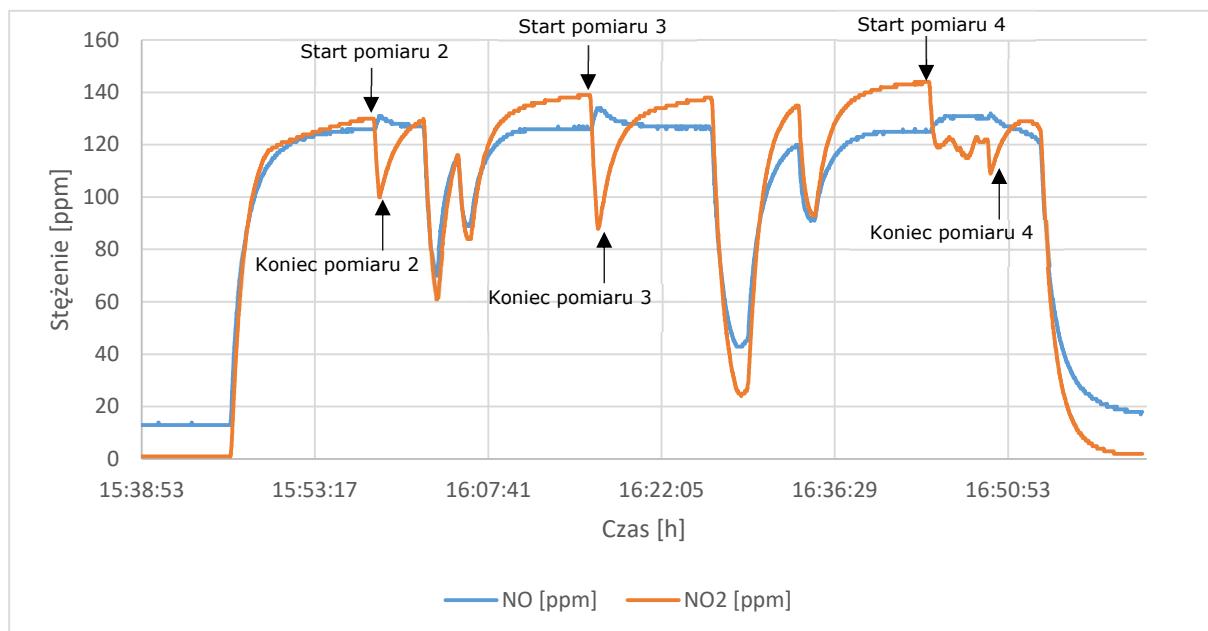
Głównym wnioskiem z powyższego eksperymentu była konieczność modyfikacji układu 3a do wersji 3b polegająca na wymianie poprzedniego sitka (13 otworów o średnicy 0,6 mm) na sitko wykonane z siatki stalowej o średnicy otworów 0,5 mm.

### 11.2.3 Testy układu 3b

Celem eksperymentu był dobór częstotliwości drgań układu wibracyjnego, w celu uzyskania jak największej skuteczności redukcji emisji tlenków azotu. Badania przeprowadzono z wykorzystaniem 3 wersji układu (wariant b, podrozdział 8.2.). Parametry pracy układu podczas badań były następujące: temperatura komory reakcyjnej wynosiła 230°C, przepływ gazu przez detektor wynosił 67 l/h.

Podczas eksperymentu amoniak z worka Tedlar był wprowadzany do układu za pomocą pompy perystaltycznej w ilości 2 ml/min. Podczas eksperymentu wykonano 4 pomiary. W pomiarze 1 wprowadzono do komory reakcyjnej 3 g

katalizatora 1 (napięcie na silniku układu wibracyjnego 24V), w pomiarze 2 wprowadzono 3 g katalizatora (napięcie 22V), w pomiarze 3 i 4 wprowadzono 6 g katalizatora i zastosowano odpowiednio 20V i 18V. Wykres otrzymany w wyniku eksperymentu przedstawiono na Rys. 30.



Rys. 30. Wpływ napięcia silnika układu wibracyjnego na stężenie NO<sub>x</sub>

Pierwszy pomiar miał na celu jedynie zbadanie szybkości wprowadzania katalizatora 1 do komory reakcyjnej przez nowe sito, dlatego nie rejestrowano wyników pomiarów za pomocą analizatora spalin. Czas przesypywania się 3g katalizatora 1 przez nowe sito wyniósł 10 sekund, co uznano za zbyt krótki czas do uzyskania wiarygodnych i powtarzalnych wyników pomiarów. W związku z powyższym zdecydowano się zmniejszyć częstotliwość drgań komory wibracyjnej. W przypadku 2 pomiaru wprowadzono do komory reakcyjnej 3 g katalizatora 1 w przeciągu 1 min. Początkowe stężenia NO<sub>2</sub> i NO wynosiły 130 ppm i 126 ppm. Po wprowadzeniu do układu 2 ml/min NH<sub>3</sub> i katalizatora 1, stężenie NO<sub>2</sub> zmalało do 100 ppm, a stężenie NO wzrosło do 129 ppm (spadek stężenia NO<sub>x</sub> o 27 ppm).

W przypadku 3 pomiaru wprowadzono do komory reakcyjnej 6 g katalizatora 1 w przeciągu 1 min. Początkowe stężenia NO<sub>2</sub> i NO wynosiły 139 ppm i 126 ppm. Po wprowadzeniu do układu 2 ml/min NH<sub>3</sub> i katalizatora 1, stężenie NO<sub>2</sub> zmalało do 88 ppm, a stężenie NO wzrosło do 134 ppm (spadek stężenia NO<sub>x</sub> o 43 ppm).

W przypadku 4 pomiaru wprowadzono do komory reakcyjnej 6 g katalizatora 1 w przeciągu 5 min. Początkowe stężenia NO<sub>2</sub> i NO wynosiły 144 ppm i 125 ppm. Po wprowadzeniu do układu 2 ml/min NH<sub>3</sub> i katalizatora 1, stężenie NO<sub>2</sub> zmalało do 109 ppm, a stężenie NO wzrosło do 132 ppm (spadek stężenia NO<sub>x</sub> o 28 ppm).

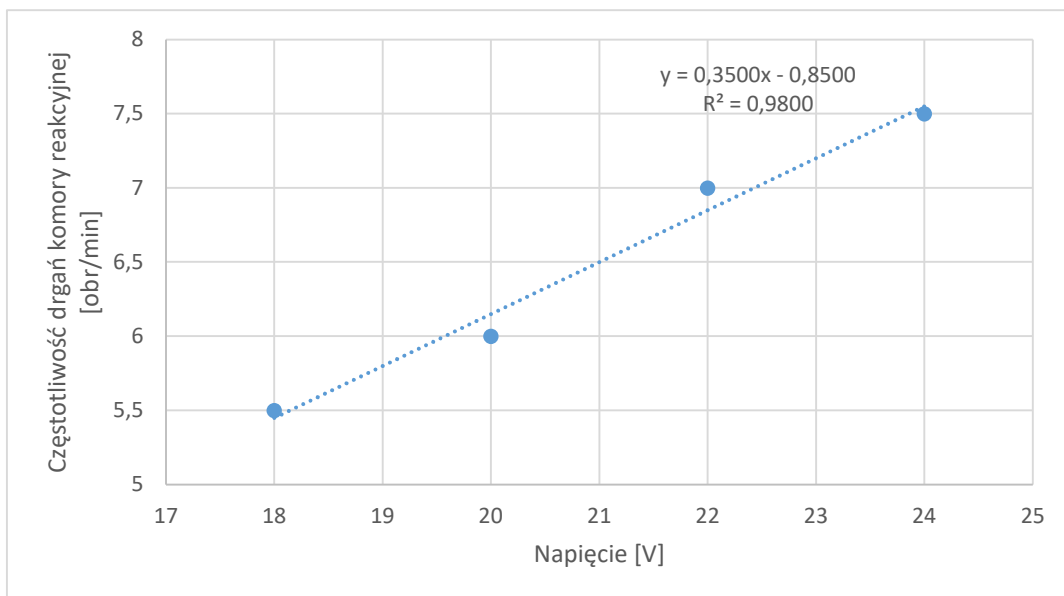
Otrzymane wyniki skuteczności katalizatora 1 zestawiono w tabeli 10.

Tabela 10. Wyniki skuteczności usuwania NO<sub>x</sub> z gazu testowego z wykorzystaniem katalizatora 1

Katalizator 1	Skuteczność usuwania tlenków azotu [%]		
	2 pomiar	3 pomiar	4 pomiar
NO <sub>x</sub>	3,3	7,3	0,6

W każdym pomiarze zaobserwowano spadek stężenia NO<sub>2</sub> i wzrost stężenia NO, co może być spowodowane redukcją NO<sub>2</sub> do NO lub N<sub>2</sub> pod wpływem amoniaku, jak opisano w podpunkcie 11.1.3. Największy spadek stężenia NO<sub>x</sub>, a tym samym najlepszą skuteczność usuwania tlenków azotu zaobserwowano przy pomiarze 3. Wywnioskowano, że najkorzystniejsze napięcie silnika układu wibracyjnego dla 3 wersji układu (wariant b, podrozdział 8.2.) to 20V. W przypadku pomiaru 4 długi czas wytrząsania i przesiewania katalizatora przez sito był spowodowany zbyt niskim napięciem silnika układu wibracyjnego, co wpłynęło na niską skuteczność redukcji emisji tlenków azotu. W wyniku zwiększenia ilości otworów na sicie nie zaobserwowano blokowania się sita, mimo dwukrotnego zwiększenia ilości wprowadzonego katalizatora 1 do zasobnika reaktora.

Na Rys. 31. przedstawiono częstotliwość drgań komory reakcyjnej, w zależności od napięcia na silniku układu wibracyjnego.



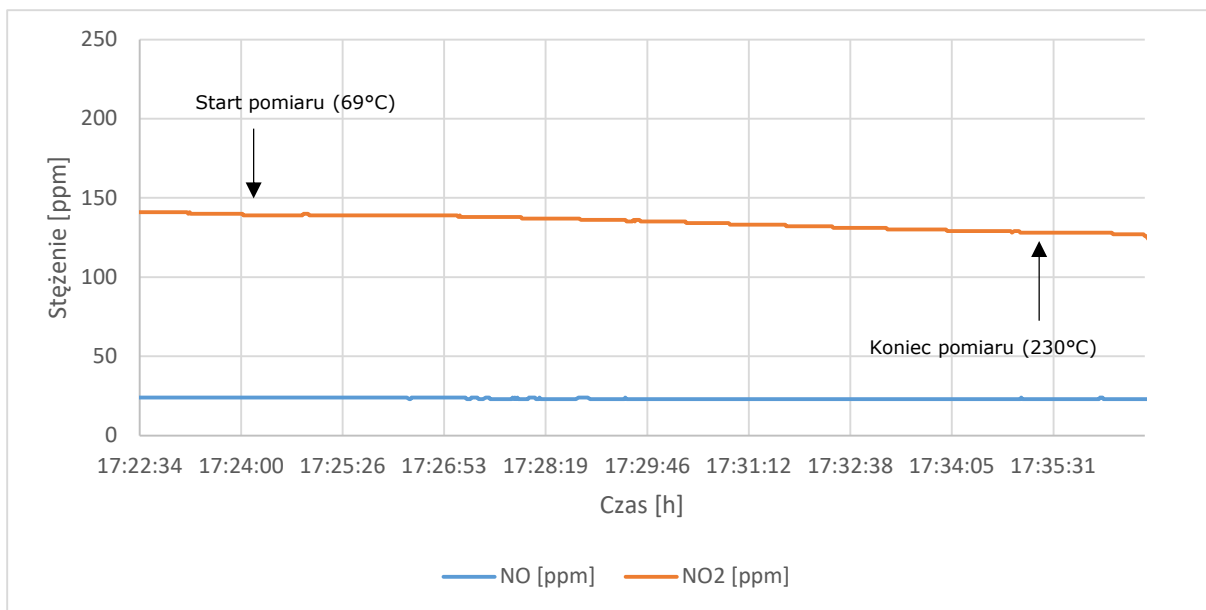
Rys. 31. Wykres częstotliwości drgań komory reakcyjnej w zależności od napięcia silnika układu wibracyjnego

Wyznaczona linia trendu charakteryzuje się stosunkowo wysokim współczynnikiem determinacji  $R^2 = 0,9800$ , co wskazuje na liniową zależność częstotliwości drgań komory reakcyjnej od napięcia silnika układu wibracyjnego.

#### 11.2.4 Kontrola katalitycznego działania warstwy katalizatora osadzonej na filtrze pyłowym

Podczas wprowadzania katalizatora do komory reakcyjnej część katalizatora opada do odbieralnika, a część jest zatrzymywana na filtrze pyłowym, zabezpieczającym analizator spalin.

Celem eksperymentu było zbadanie katalitycznego działania warstwy katalizatora znajdującej się na filtrze pyłowym. Badanie przeprowadzono z wykorzystaniem 3 wersji układu (wariant 3b, podrozdział 8.2.). Parametry pracy układu podczas badań były następujące: temperatura komory reakcyjnej wynosiła na początku pomiaru  $69^{\circ}\text{C}$  i wzrastała stopniowo do  $230^{\circ}\text{C}$ , przepływ gazu przez detektor wynosił 65 l/h. Podczas eksperymentu amoniak z worka Tedlar był wprowadzany do układu za pomocą pompy perystaltycznej w ilości 2 ml/min. Wykres otrzymany w wyniku eksperymentu przedstawiono na Rys. 32.

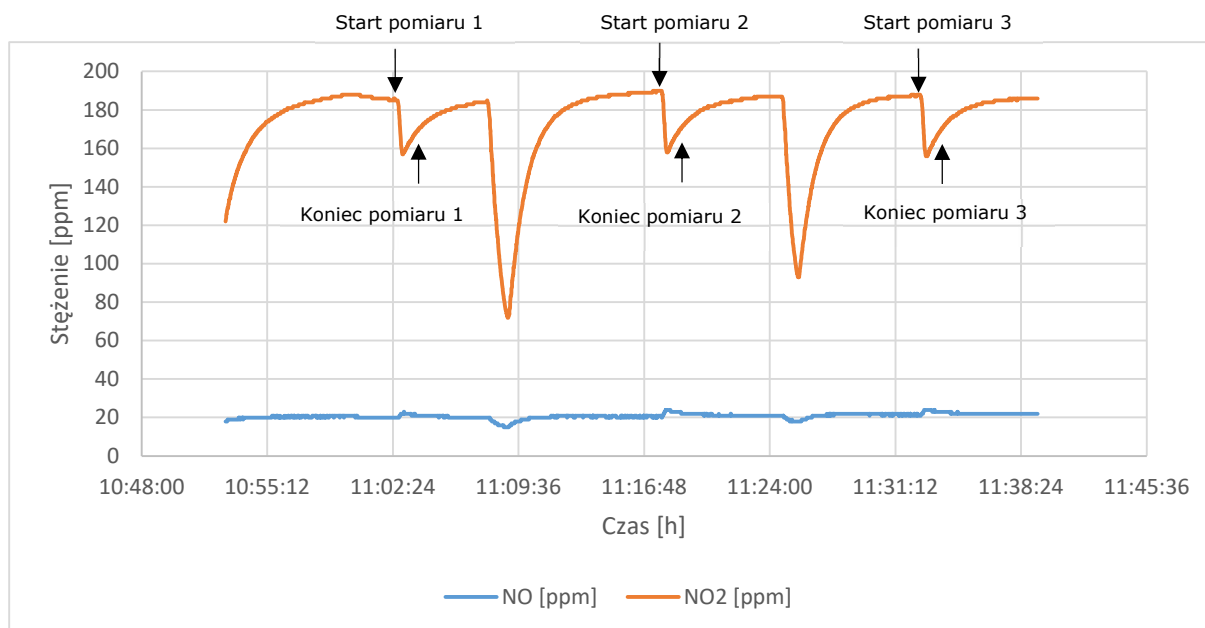


Rys. 32. Wykres katalizacyjnego działania warstwy katalizatora na filtrze pyłowym

Po wykonaniu pomiarów z podpunktu 11.2.3. na filtrze znajdowało się 0,181 g katalizatora 1. W trakcie 11 - minutowego pomiaru, początkowe stężenie NO<sub>2</sub> wyniosło 139 ppm i zmalało do 128 ppm (spadek stężenia NO<sub>2</sub> o 11 ppm). Wynika z tego, że wraz ze wzrostem temperatury komory reakcyjnej, katalizator 1 znajdujący się na powierzchni filtra w nieznacznym stopniu redukuje NO<sub>2</sub> do N<sub>2</sub>, przy czym skuteczność wzrasta wraz ze wzrostem temperatury.

### 11.2.5 Test powtarzalności redukcji emisji tlenków azotu w gazie testowym z wykorzystaniem katalizatora 1

Celem eksperymentu było zbadanie powtarzalności katalizatora 1. Badania przeprowadzono z wykorzystaniem 3 wersji układu (wariant b, podrozdział 8.2.). Parametry pracy układu podczas badań były następujące: temperatura komory reakcyjnej wynosiła 230°C, przepływ gazu przez detektor wynosił 69 l/h, napięcie na silniku układu wibracyjnego wynosiło 20V (6 obr./min). Podczas eksperymentu wykonano 3 pomiary, każdorazowo wprowadzając do komory reakcyjnej 3 g katalizatora 1 przez 1 min. Podczas eksperymentu amoniak z worka Tedlar był wprowadzany do układu za pomocą pompy perystaltycznej w ilości 2 ml/min. Wykres otrzymany w wyniku eksperymentu przedstawiono na Rys. 33.



Rys. 33. Wykres zmiany stężenia NO<sub>x</sub>

W przypadku 1 pomiaru początkowe stężenia NO<sub>2</sub> i NO wynosiły odpowiednio 185 ppm i 20 ppm. Podczas pomiaru stężenie NO<sub>2</sub> zmalało do 157 ppm, a NO wzrosło do 22 ppm (spadek stężenia NO<sub>x</sub> o 26 ppm).

W przypadku 2 pomiaru początkowe stężenia NO<sub>2</sub> i NO wynosiły odpowiednio 190 ppm i 21 ppm. Podczas pomiaru stężenie NO<sub>2</sub> zmalało do 158 ppm, a NO wzrosło do 24 ppm (spadek stężenia NO<sub>x</sub> o 29 ppm).

W przypadku 3 pomiaru początkowe stężenia NO<sub>2</sub> i NO wynosiły odpowiednio 188 ppm i 21 ppm. Podczas pomiaru stężenie NO<sub>2</sub> zmalało do 156 ppm, a NO wzrosło do 24 ppm (spadek stężenia NO<sub>x</sub> o 29 ppm).

Otrzymane wyniki skuteczności katalizatora 1 zestawiono w tabeli 11.

Tabela 11. Wyniki skuteczności usuwania NO<sub>x</sub> z gazu testowego z wykorzystaniem katalizatora 1

Katalizator 1	Skuteczność usuwania tlenków azotu [%]				
	1 pomiar	2 pomiar	3 pomiar	Średnia	RSD%
NO <sub>x</sub>	5,0	5,4	5,3	5,23	1,2

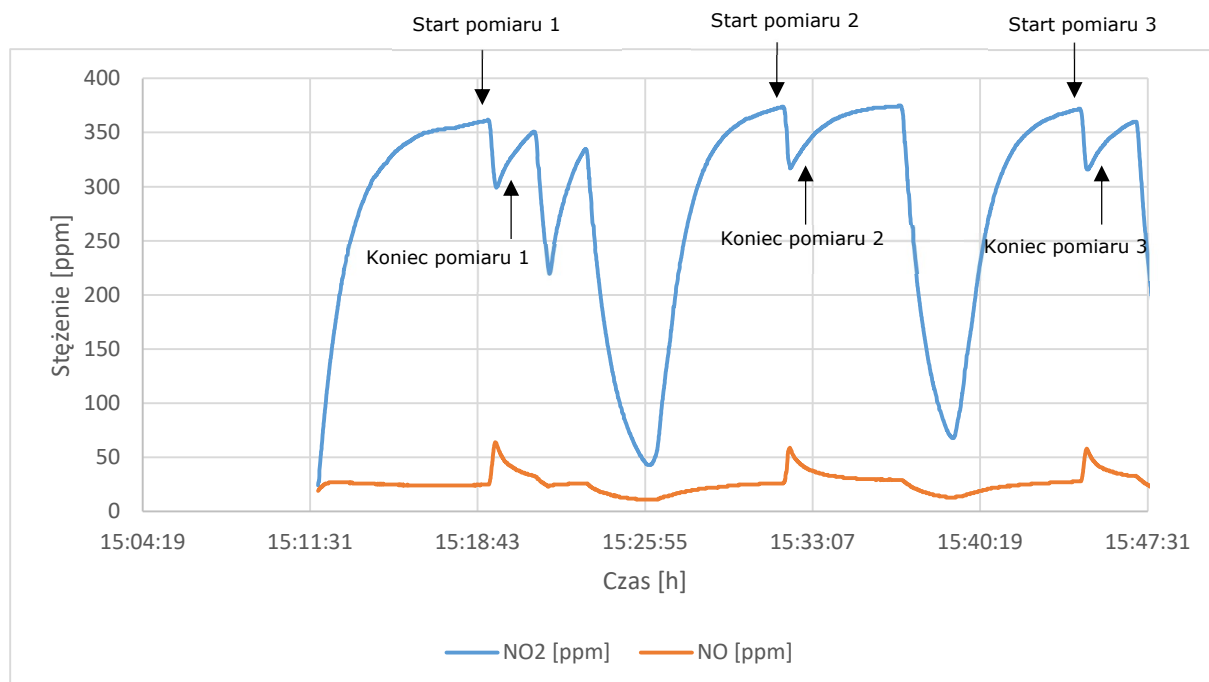
W każdym pomiarze zaobserwowano spadek stężenia  $\text{NO}_2$  i wzrost stężenia  $\text{NO}$ , co może być spowodowane redukcją  $\text{NO}_2$  do  $\text{NO}$  lub  $\text{N}_2$  pod wpływem amoniaku, jak to opisano w podpunkcie 11.1.3. W każdym z pomiarów uzyskano zbliżone do siebie wartości skuteczności i niski poziom RSD%.

### 11.2.6 Test powtarzalności redukcji emisji tlenków azotu w gazie testowym z wykorzystaniem katalizatora 2

Celem eksperymentu było zbadanie rozrzutów wyników redukcji  $\text{NO}_x$  z wykorzystaniem katalizatora 2. Wykonano 2 testy, które różniły się ilością katalizatora 2 wprowadzanego do komory reakcyjnej.

#### Test 1

Badania przeprowadzono z wykorzystaniem 3 wersji układu (wariant b, podrozdział 8.2.). Parametry pracy układu podczas badań były następujące: temperatura komory reakcyjnej wynosiła  $230^\circ\text{C}$ , przepływ gazu przez detektor wynosił 70 l/h, napięcie na silniku układu wibracyjnego wynosiło 21V (6,5 obr./min). Podczas eksperymentu wykonano 3 pomiary, każdorazowo wprowadzając do komory reakcyjnej 3 g katalizatora 2 przez 1 min. Podczas eksperymentu amoniak z worka Tedlar był wprowadzany do układu za pomocą pompy perystaltycznej w ilości 2 ml/min. Wykres otrzymany w wyniku eksperymentu przedstawiono na Rys. 34.



Rys. 34. Wykres zmiany stężenia  $\text{NO}_x$



W przypadku 1 pomiaru początkowe stężenia NO<sub>2</sub> i NO wynosiły odpowiednio 362 ppm i 25 ppm. Podczas pomiaru stężenie NO<sub>2</sub> zmalało do 299 ppm, a NO wzrosło do 64 ppm (spadek stężenia NO<sub>x</sub> o 24 ppm).

W przypadku 2 pomiaru początkowe stężenia NO<sub>2</sub> i NO wynosiły odpowiednio 374 ppm i 26 ppm. Podczas pomiaru stężenie NO<sub>2</sub> zmalało do 317 ppm, a NO wzrosło do 59 ppm (spadek stężenia NO<sub>x</sub> o 24 ppm).

W przypadku 3 pomiaru początkowe stężenia NO<sub>2</sub> i NO wynosiły odpowiednio 372 ppm i 28 ppm. Podczas pomiaru stężenie NO<sub>2</sub> zmalało do 316 ppm, a NO wzrosło do 58 ppm (spadek stężenia NO<sub>x</sub> 26 ppm).

Otrzymane wyniki skuteczności katalizatora 2 zestawiono w tabeli 12.

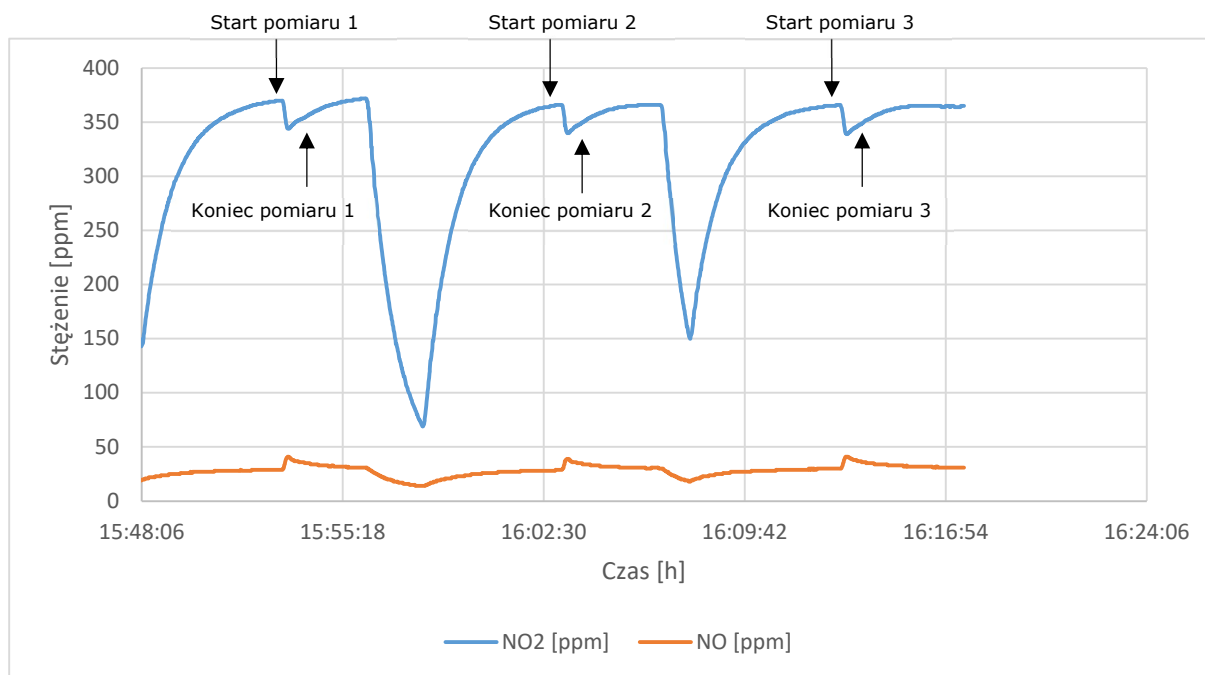
Tabela 12. Wyniki skuteczności usuwania NO<sub>x</sub> z gazu testowego wykorzystaniem katalizatora 2

Katalizator 2	Skuteczność usuwania tlenków azotu [%]				
	1 pomiar	2 pomiar	3 pomiar	Średnia	RSD%
NO <sub>x</sub>	1,7	2,2	2,0	1,97	1,9

W każdym pomiarze zaobserwowano spadek stężenia NO<sub>2</sub> i wzrost stężenia NO, co może być spowodowane redukcją NO<sub>2</sub> do NO lub N<sub>2</sub> pod wpływem amoniaku, jak to opisano w podpunkcie 11.1.3. W każdym z pomiarów uzyskano zbliżone do siebie wartości skuteczności i niski poziom RSD%.

## Test 2

Badania przeprowadzono z wykorzystaniem 3 wersji układu (wariant b, podrozdział 8.2.). Parametry pracy układu podczas badań były następujące: temperatura komory reakcyjnej wynosiła 230°C, przepływ gazu przez detektor wynosił 70 l/h, napięcie na silniku układu wibracyjnego wynosiło 21V (6,5 obr./min). Podczas eksperymentu wykonano 3 pomiary, każdorazowo wprowadzając do komory reakcyjnej 1 g katalizatora 2 przez 1 min. Podczas eksperymentu amoniak z worka Tedlar był wprowadzany do układu za pomocą pompy perystaltycznej w ilości 2 ml/min. Wykres otrzymany w wyniku eksperymentu przedstawiono na Rys. 35.



Rys. 35. Wykres zmiany stężenia NO<sub>x</sub>

W przypadku 1 pomiaru początkowe stężenia NO<sub>2</sub> i NO wynosiły odpowiednio 370 ppm i 29 ppm. Podczas pomiaru stężenie NO<sub>2</sub> zmalało do 344 ppm, a NO wzrosło do 41 ppm (spadek stężenia NO<sub>x</sub> o 14 ppm).

W przypadku 2 pomiaru początkowe stężenia NO<sub>2</sub> i NO wynosiły odpowiednio 366 ppm i 29 ppm. Podczas pomiaru stężenie NO<sub>2</sub> zmalało do 340 ppm, a NO wzrosło do 39 ppm (spadek stężenia NO<sub>x</sub> o 16 ppm).

W przypadku 3 pomiaru początkowe stężenia NO<sub>2</sub> i NO wynosiły odpowiednio 366 ppm i 30 ppm. Podczas pomiaru stężenie NO<sub>2</sub> zmalało do 339 ppm, a NO wzrosło do 41 ppm (spadek stężenia NO<sub>x</sub> 16 ppm).

Otrzymane wyniki skuteczności katalizatora 2 zestawiono w tabeli 13.

Tabela 13. Wyniki skuteczności usuwania NO<sub>x</sub> z gazu testowego z wykorzystaniem katalizatora 2

Katalizator 2	Skuteczność usuwania tlenków azotu [%]				
	1 pomiar	2 pomiar	3 pomiar	Średnia	RSD%
NO <sub>x</sub>	1,3	1,5	1,5	1,43	0,6

W każdym pomiarze zaobserwowano spadek stężenia  $\text{NO}_2$  i wzrost stężenia  $\text{NO}$ , co może być spowodowane redukcją  $\text{NO}_2$  do  $\text{NO}$  lub  $\text{N}_2$  pod wpływem amoniaku, jak to opisano w podpunkcie 11.1.3. W każdym z pomiarów uzyskano zbliżone do siebie wartości skuteczności i niski poziom RSD%.

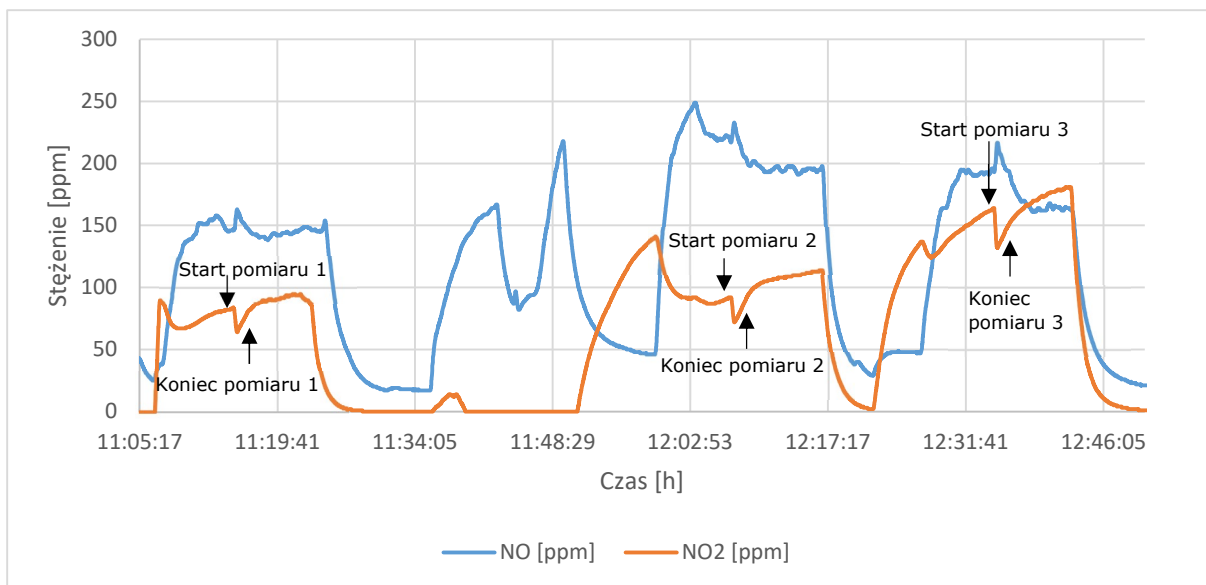
W teście 1 i 2 zwiększono napięcie na silniku układu wibracyjnego z 20 do 21 V, ponieważ zaobserwowano problemy przy przesiewaniu, spowodowane sklejeniem się katalizatora 2. Wyniki testów 1 i 2 wykazały, że wraz z obniżeniem wprowadzanej ilości katalizatora 2 do komory reakcyjnej z 3 do 1 g zmniejsza się redukcja emisji  $\text{NO}_x$ , co potwierdza zmniejszenie średniej skuteczności z 1,97 do 1,43%.

### **11.3 Testy końcowe katalizatorów do redukcji emisji tlenków azotu w spalinach i gazie testowym**

Poniższe badania wykonano z wykorzystaniem 4, 5 i 6 (podrozdziały 8.2., 8.3.) wersji układu. Celem eksperymentów było zbadanie powtarzalności pomiarów skuteczności redukcji emisji tlenków azotu z wykorzystaniem katalizatora 1 i 2 w spalinach. Ponadto zbadano wpływ stężenia amoniaku i wybranych parametrów na skuteczność usuwania tlenków azotu z wykorzystaniem zeolitu i próbki katalizatora 1 naniesionego na zeolit w gazie testowym i spalinach.

#### **11.3.1 Test powtarzalności pomiarów skuteczności redukcji emisji tlenków azotu w spalinach z wykorzystaniem katalizatora 2**

Celem eksperymentu było zbadanie powtarzalności pomiarów skuteczności usuwania  $\text{NO}_x$  z wykorzystaniem katalizatora 2. Badania przeprowadzono z wykorzystaniem 4 wersji układu (podrozdział 8.2.). Parametry pracy układu podczas badań były następujące: temperatura komory reakcyjnej wynosiła  $230^\circ\text{C}$ , temperatura pieca w generatorze spalin wyniosła  $950^\circ\text{C}$ , przepływ gazu przez detektor wynosił 69 l/h, napięcie silnika układu wibracyjnego wynosiło 21V (6,5 obr./min), napięcie na podajniku węgla wynosiło 5V. Podczas eksperymentu wykonano 3 pomiary, każdorazowo wprowadzając do komory reakcyjnej 3 g katalizatora 2 przez 1 min. Podczas eksperymentu amoniak z worka Tedlar był wprowadzany do układu za pomocą pierwszej pompy perystaltycznej w ilości 2 ml/min. Drugą pompą perystaltyczną dozowano  $\text{NO}_x$  w ilości 100 ml/min. Wykres otrzymany w wyniku eksperymentu przedstawiono na Rys. 36.



Rys. 36. Wykres zmiany stężenia NO<sub>x</sub> w w spalinach

W przypadku 1 pomiaru początkowe stężenia NO<sub>2</sub> i NO wynosiły odpowiednio 84 ppm i 146 ppm. Podczas pomiaru stężenie NO<sub>2</sub> zmalało do 64 ppm, a NO wzrosło do 163 ppm (spadek stężenia NO<sub>x</sub> o 3 ppm).

W przypadku 2 pomiaru początkowe stężenia NO<sub>2</sub> i NO wynosiły odpowiednio 92 ppm i 218 ppm. Podczas pomiaru stężenie NO<sub>2</sub> zmalało do 72 ppm, a NO wzrosło do 233 ppm (spadek stężenia NO<sub>x</sub> o 5 ppm).

W przypadku 3 pomiaru początkowe stężenia NO<sub>2</sub> i NO wynosiły odpowiednio 164 ppm i 193 ppm. Podczas pomiaru stężenie NO<sub>2</sub> zmalało do 132 ppm, a NO wzrosło do 217 ppm (spadek stężenia NO<sub>x</sub> 8 ppm). Otrzymane wyniki skuteczności katalizatora 2 w wygenerowanych spalinach zestawiono w tabeli 14.

Tabela 14. Wyniki skuteczności usuwania NO<sub>x</sub> ze spalin z wykorzystaniem katalizatora 2

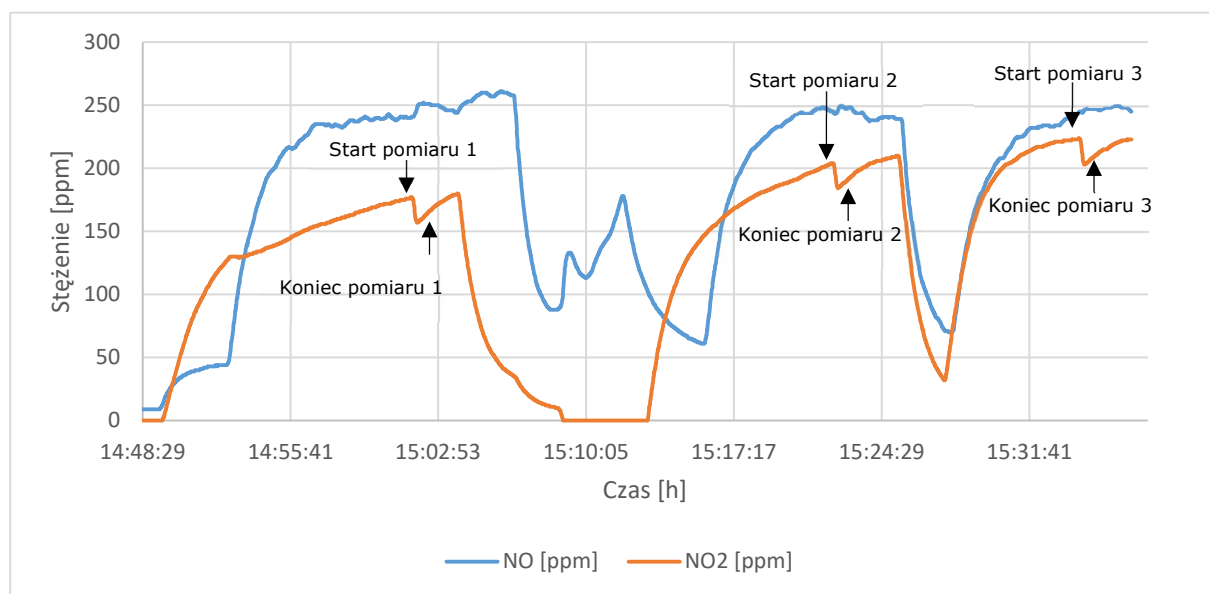
Katalizator 2	Skuteczność usuwania tlenków azotu [%]				
	1 pomiar	2 pomiar	3 pomiar	Średnia	RSD%
NO <sub>2</sub>	9,2	10,9	9,3	9,8	38,9
NO	-4,3	-4,2	-9,1	-5,9	17,9
NO <sub>x</sub>	0,4	0,3	-0,6	0,03	20,3

W każdym pomiarze zaobserwowano spadek stężenia  $\text{NO}_2$  i wzrost stężenia  $\text{NO}$ , co może być spowodowane redukcją  $\text{NO}_2$  do  $\text{NO}$  lub  $\text{N}_2$  pod wpływem amoniaku, jak to opisano w podpunkcie 11.1.3.

Jak wynika z powyższych danych skuteczność usuwania  $\text{NO}_x$  ze spalin za pomocą katalizatora 2 nie jest duża (w pomiarach 1 i 2 odpowiednio 0,4 i 0,3), a w pomiarze 3 stężenie  $\text{NO}_x$  wzrosło, co w rezultacie dało rozrzut wyników na poziomie  $\text{RSD}\% = 20,3\%$ .

### 11.3.2 Test powtarzalności pomiarów skuteczności redukcji emisji tlenków azotu w spalinach z wykorzystaniem katalizatora 1

Celem eksperymentu było zbadanie powtarzalności katalizatora 1. Badania przeprowadzono z wykorzystaniem 4 wersji układu (podrozdział 8.2.). Parametry pracy układu podczas badań były następujące: temperatura komory reakcyjnej wynosiła  $230^\circ\text{C}$ , temperatura pieca w generatorze spalin wyniosła  $950^\circ\text{C}$ , przepływ gazu przez detektor wynosił 69 l/h, napięcie silnika układu wibracyjnego wynosiło 21V (6,5 obr./min), napięcie na podajniku węgla wynosiło 5V. Podczas eksperymentu wykonano 3 pomiary, każdorazowo wprowadzając do komory reakcyjnej 3 g katalizatora 1 przez 1 min. Podczas eksperymentu amoniak z worka Tedlar był wprowadzany do układu za pomocą pierwszej pompy perystaltycznej w ilości 2 ml/min. Drugą pompą perystaltyczną dozowano  $\text{NO}_x$  w ilości 100 ml/min. Wykres otrzymany w wyniku eksperymentu przedstawiono na Rys. 37.



Rys. 37. Wykres zmiany stężenia  $\text{NO}_x$  w wygenerowanych spalinach

W przypadku 1 pomiaru początkowe stężenia NO<sub>2</sub> i NO wynosiły odpowiednio 177 ppm i 240 ppm. Podczas pomiaru stężenie NO<sub>2</sub> zmalało do 157 ppm, a NO wzrosło do 252 ppm (spadek stężenia NO<sub>x</sub> o 8 ppm).

W przypadku 2 pomiaru początkowe stężenia NO<sub>2</sub> i NO wynosiły odpowiednio 204 ppm i 246 ppm. Podczas pomiaru stężenie NO<sub>2</sub> zmalało do 184 ppm, a NO wzrosło do 250 ppm (spadek stężenia NO<sub>x</sub> o 16 ppm).

W przypadku 3 pomiaru początkowe stężenia NO<sub>2</sub> i NO wynosiły odpowiednio 223 ppm i 243 ppm. Podczas pomiaru stężenie NO<sub>2</sub> zmalało do 203 ppm, a NO wzrosło do 248 ppm (spadek stężenia NO<sub>x</sub> 15 ppm). Otrzymane wyniki skuteczności katalizatora 2 w wygenerowanych spalinach zestawiono w tabeli 15.

Tabela 15. Wyniki skuteczności usuwania NO<sub>x</sub> ze spalin z wykorzystaniem katalizatora 1

Katalizator 1	Skuteczność usuwania tlenków azotu [%]				
	1 pomiar	2 pomiar	3 pomiar	Średnia	RSD%
NO <sub>x</sub>	1,3	1,0	1,5	1,27	5,1

W każdym pomiarze zaobserwowano spadek stężenia NO<sub>2</sub> i wzrost stężenia NO, co może być spowodowane redukcją NO<sub>2</sub> do NO lub N<sub>2</sub> pod wpływem amoniaku, jak to opisano w podpunkcie 11.1.3. W każdym z pomiarów uzyskano zbliżone do siebie wartości skuteczności i niski poziom RSD%. Jak wynika z pomiarów katalizator 1 skuteczniej niż katalizator 2 redukuje stężenie tlenków azotu w spalinach.

W celu łatwiejszej interpretacji wyników, dzięki uzyskaniu wyższej skuteczności redukcji emisji tlenków azotu, w dalszych badaniach wykorzystywano 5 wersję układu.

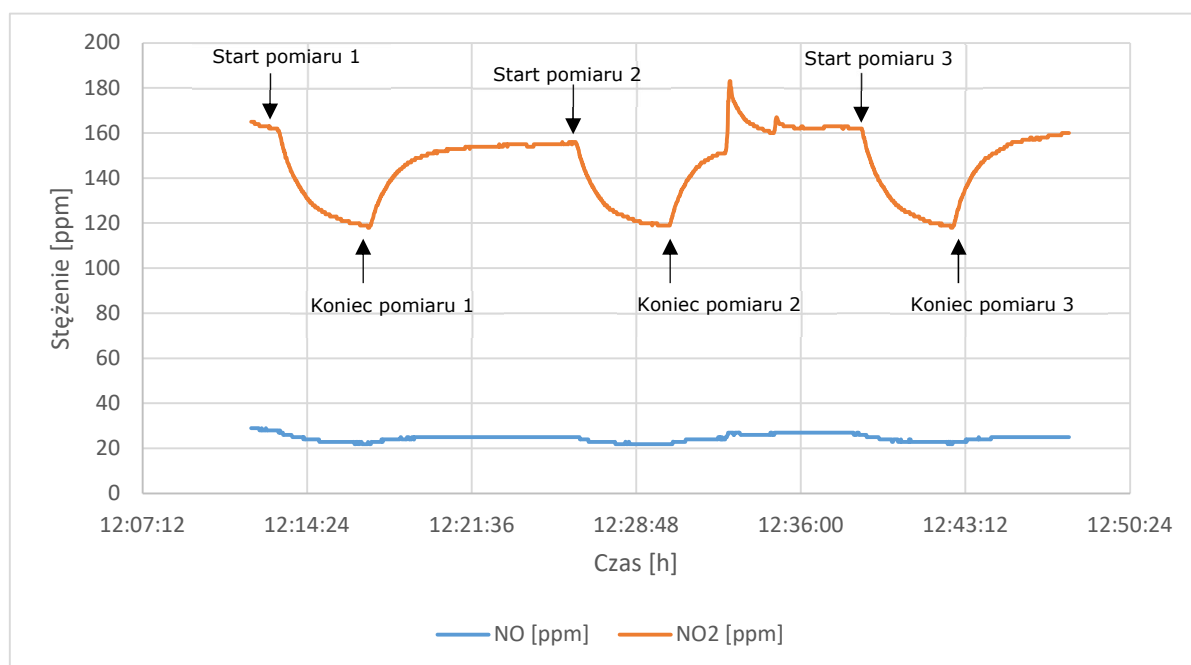
### **11.3.3 Wpływ stężenia amoniaku na skuteczność i powtarzalność redukcji emisji tlenków azotu w gazie testowym z wykorzystaniem katalizatora 1 naniesionego na zeolit**

Celem eksperymentu było zbadanie wpływu stężenia amoniaku na zmianę stężenia tlenków azotu oraz zbadanie powtarzalności otrzymanych wyników z wykorzystaniem 2 g zeolitu i 0,1 g katalizatora 1. Badania przeprowadzono z wykorzystaniem 5 wersji układu (podrozdział 8.3.). Parametry pracy układu

podczas badań były następujące: temperatura komory reakcyjnej wynosiła 260°C, przepływ gazu przez detektor wynosił 69 l/h, napięcie silnika układu wibracyjnego wynosiło 24V (7,5 obr./min).

### Test 1

Podczas eksperymentu wykonano 3 pomiary, każdorazowo wprowadzając próbkę katalizatora 1 naniesionego na zeolit przygotowaną według procedury opisanej w podrozdziale 10.3. w stan fluidalny przez 4 min. Podczas eksperymentu amoniak z worka Tedlar był wprowadzany do układu za pomocą pierwszej pompy perystaltycznej w ilości 1,5 ml/min. Drugą pompą perystaltyczną dozowano NO<sub>x</sub> w ilości 100 ml/min. Wykres otrzymany w wyniku eksperymentu przedstawiono na Rys. 38.



Rys. 38. Wykres zmiany stężenia NO<sub>x</sub> przy dozowaniu 1,5 ml/min amoniaku

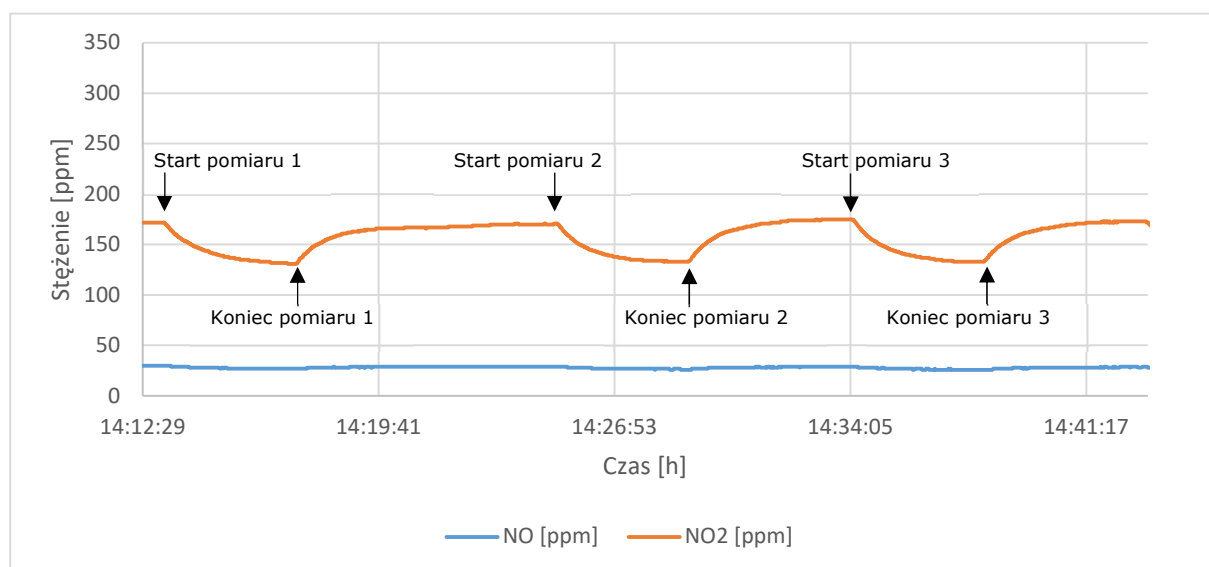
W przypadku 1 pomiaru początkowe stężenia NO<sub>2</sub> i NO wynosiły odpowiednio 162 ppm i 28 ppm. Podczas pomiaru stężenia NO<sub>2</sub> i NO zmalały odpowiednio do 119 ppm i 22 ppm (spadek stężenia NO<sub>x</sub> o 49 ppm).

W przypadku 2 pomiaru początkowe stężenia NO<sub>2</sub> i NO wynosiły odpowiednio 156 ppm i 25 ppm. Podczas pomiaru stężenia NO<sub>2</sub> i NO zmalały odpowiednio do 119 ppm i 22 ppm (spadek stężenia NO<sub>x</sub> o 40 ppm).

W przypadku 3 pomiaru początkowe stężenia  $\text{NO}_2$  i  $\text{NO}$  wynosiły odpowiednio 162 ppm i 27 ppm. Podczas pomiaru stężenia  $\text{NO}_2$  i  $\text{NO}$  zmalały odpowiednio do 118 ppm i 22 ppm (spadek stężenia  $\text{NO}_x$  o 49 ppm).

## Test 2

Podczas eksperymentu wykonano 3 pomiary, każdorazowo wprowadzając próbkę (katalizator 1 naniesiony na powierzchnię zeolitu) przygotowaną według procedury opisanej w podrozdziale 10.3. w stan fluidalny przez 4 min. Podczas eksperymentu amoniak z worka Tedlar był wprowadzany do układu za pomocą pierwszej pompy perystaltycznej w ilości 1,0 ml/min. Drugą pompą perystaltyczną dozowano  $\text{NO}_x$  w ilości 100 ml/min. Wykres otrzymany w wyniku eksperymentu przedstawiono na Rys. 39.



Rys. 39. Wykres zmiany stężenia  $\text{NO}_x$  przy dozowaniu 1,0 ml/min amoniaku

W przypadku 1 pomiaru początkowe stężenia  $\text{NO}_2$  i  $\text{NO}$  wynosiły odpowiednio 172 ppm i 30 ppm. Podczas pomiaru stężenia  $\text{NO}_2$  i  $\text{NO}$  zmalały odpowiednio do 131 ppm i 27 ppm (spadek stężenia  $\text{NO}_x$  o 44 ppm).

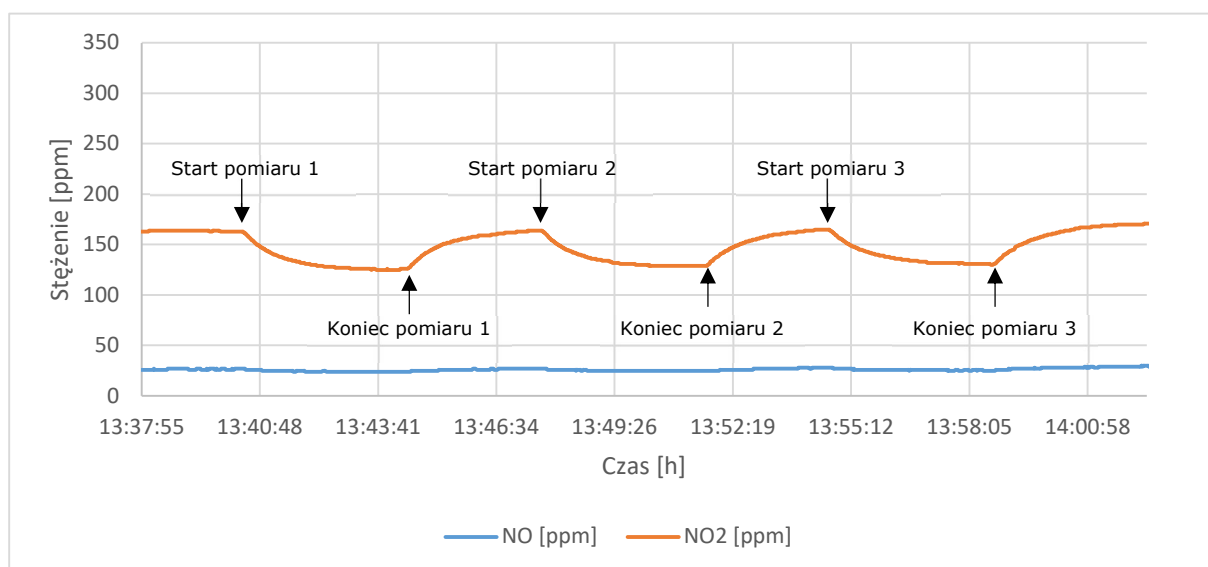
W przypadku 2 pomiaru początkowe stężenia  $\text{NO}_2$  i  $\text{NO}$  wynosiły odpowiednio 171 ppm i 29 ppm. Podczas pomiaru stężenia  $\text{NO}_2$  i  $\text{NO}$  zmalały odpowiednio do 133 ppm i 26 ppm (spadek stężenia  $\text{NO}_x$  o 41 ppm).



W przypadku 3 pomiaru początkowe stężenia  $\text{NO}_2$  i  $\text{NO}$  wynosiły odpowiednio 175 ppm i 29 ppm. Podczas pomiaru stężenia  $\text{NO}_2$  i  $\text{NO}$  zmalały odpowiednio do 133 ppm i 26 ppm (spadek stężenia  $\text{NO}_x$  o 45 ppm).

### Test 3

Podczas eksperymentu wykonano 3 pomiary, każdorazowo wprowadzając próbkę katalizatora 1 naniesionego na zeolit przygotowaną według procedury opisanej w podrozdziale 10.3. w stan fluidalny przez 4 min. Podczas eksperymentu amoniak z worka Tedlar był wprowadzany do układu za pomocą pierwszej pompy perystaltycznej w ilości 0,5 ml/min. Drugą pompą perystaltyczną dozowano  $\text{NO}_x$  w ilości 100 ml/min. Wykres otrzymany w wyniku eksperymentu przedstawiono na Rys. 40.



Rys. 40. Wykres zmiany stężenia  $\text{NO}_x$  przy dozowaniu 0,5 ml/min amoniaku

W przypadku 1 pomiaru początkowe stężenia  $\text{NO}_2$  i  $\text{NO}$  wynosiły odpowiednio 163 ppm i 27 ppm. Podczas pomiaru stężenia  $\text{NO}_2$  i  $\text{NO}$  zmalały odpowiednio do 126 ppm i 24 ppm (spadek stężenia  $\text{NO}_x$  o 40 ppm).

W przypadku 2 pomiaru początkowe stężenia  $\text{NO}_2$  i  $\text{NO}$  wynosiły odpowiednio 164 ppm i 27 ppm. Podczas pomiaru stężenia  $\text{NO}_2$  i  $\text{NO}$  zmalały odpowiednio do 129 ppm i 25 ppm (spadek stężenia  $\text{NO}_x$  o 37 ppm).

W przypadku 3 pomiaru początkowe stężenia NO<sub>2</sub> i NO wynosiły odpowiednio 165 ppm i 28 ppm. Podczas pomiaru stężenia NO<sub>2</sub> i NO zmalały odpowiednio do 131 ppm i 25 ppm (spadek stężenia NO<sub>x</sub> o 37 ppm).

Otrzymane wyniki średnich skuteczności testów 1, 2 i 3 zestawiono w tabeli 16.

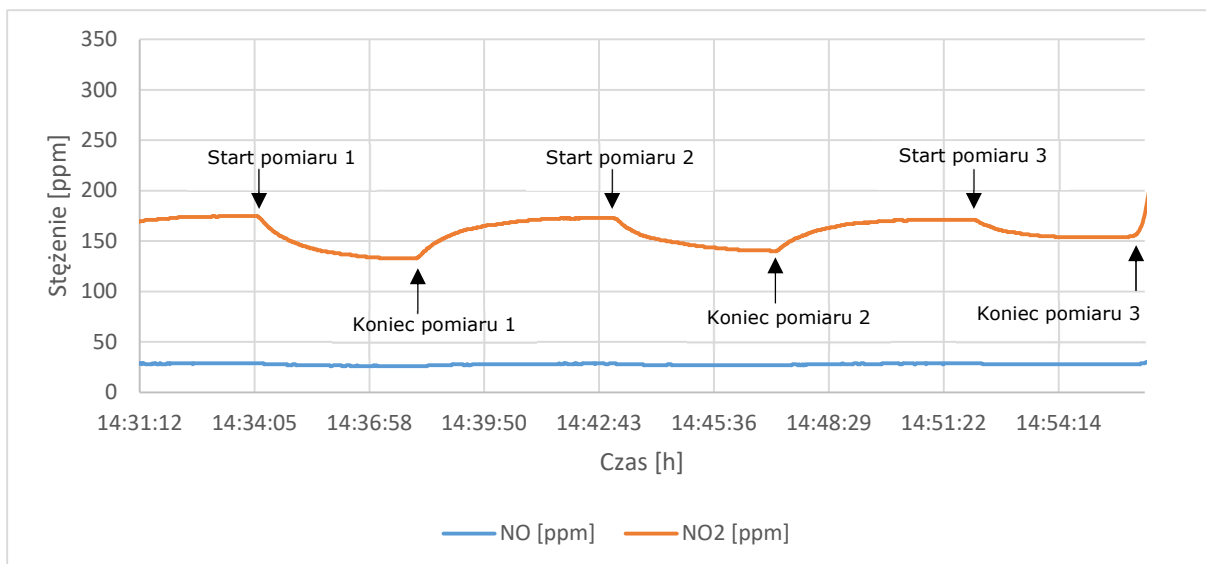
Tabela 16. Wyniki średnich skuteczności usuwania NO i NO<sub>2</sub> z gazu testowego z wykorzystaniem katalizatora 1 naniesionego na zeolit

	Średnia skuteczność katalizator 1 + zeolit	
	NO [%]	NO <sub>2</sub> [%]
Test 1	17,3	25,8
Test 2	10,2	23,3
Test 3	9,6	21,7

Test 1 wykazał, że przy dozowaniu 1,5 ml/min amoniaku uzyskano najwyższą średnią skuteczność redukcji emisji NO i NO<sub>2</sub>. W związku z brakiem możliwości kontroli poślizgu amoniaku (brak analizatora NH<sub>3</sub>) do dalszych eksperymentów mających głównie na celu testy aparatury z nową komorą, zdecydowano się wprowadzić pośrednią ilość NH<sub>3</sub> (1 ml/min).

#### **11.3.4 Wpływ częstotliwości drgań komory reakcyjnej na skuteczność redukcji emisji tlenków azotu w gazie testowym z wykorzystaniem katalizatora 1 naniesionego na zeolit**

Celem eksperymentu było zbadanie wpływu częstotliwości drgań komory reakcyjnej na redukcję emisji tlenków azotu z wykorzystaniem katalizatora 1 naniesionego na zeolit. Opis przygotowania próbki znajduje się podrozdziale 10.3. Badania przeprowadzono z wykorzystaniem 5 wersji układu (podrozdział 8.3.). Parametry pracy układu podczas badań były następujące: temperatura komory reakcyjnej wynosiła 260°C, przepływ gazu przez detektor wynosił 69 l/h. Podczas eksperymentu wykonano 3 pomiary, zmieniając napięcie na silniku układu wibracyjnego kolejno stosując: 24, 22 i 20V. Próbkę (katalizator 1 naniesiony na powierzchnię zeolitu) wprowadzano w stan fluidalny każdorazowo przez 4 min. Podczas eksperymentu amoniak z worka Tedlar był wprowadzany do układu za pomocą pierwszej pompy perystaltycznej w ilości 1,0 ml/min. Drugą pompą perystaltyczną dozowano NO<sub>x</sub> w ilości 100 ml/min. Wykres otrzymany przedstawiono na Rys. 41.



Rys. 41. Wykres zmiany stężenia NO<sub>x</sub> w zależności od napięcia silnika układu wibracyjnego

W przypadku 1 pomiaru (napięcie na silniku układu wibracyjnego 24V) początkowe stężenia NO<sub>2</sub> i NO wynosiły odpowiednio 175 ppm i 29 ppm. Podczas pomiaru stężenia NO<sub>2</sub> i NO zmalały odpowiednio do 133 ppm i 26 ppm (spadek stężenia NO<sub>x</sub> o 45 ppm).

W przypadku 2 pomiaru (napięcie 22V) początkowe stężenia NO<sub>2</sub> i NO wynosiły odpowiednio 173 ppm i 29 ppm. Podczas pomiaru stężenia NO<sub>2</sub> i NO zmalały odpowiednio do 140 ppm i 27 ppm (spadek stężenia NO<sub>x</sub> o 35 ppm).

W przypadku 3 pomiaru (napięcie 20V) początkowe stężenia NO<sub>2</sub> i NO wynosiły odpowiednio 171 ppm i 29 ppm. Podczas pomiaru stężenia NO<sub>2</sub> i NO zmalały odpowiednio do 154 ppm i 28 ppm (spadek stężenia NO<sub>x</sub> o 18 ppm).

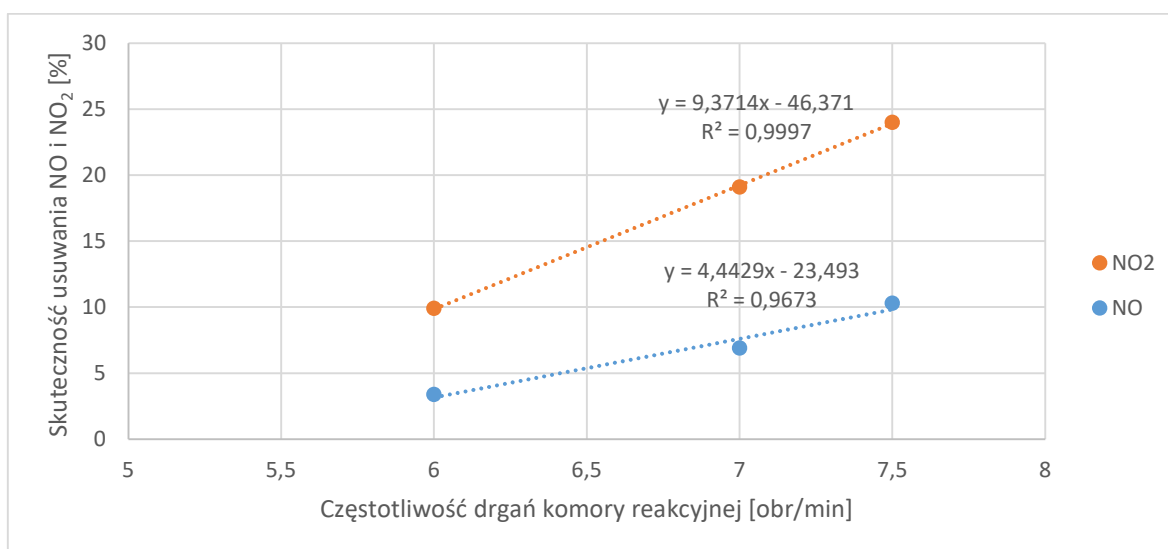
Otrzymane wyniki skuteczności pomiarów 1, 2 i 3 zestawiono w tabeli 17.

Tabela 17. Wyniki skuteczności usuwania NO i NO<sub>2</sub> z gazu testowego z wykorzystaniem katalizatora 1 naniesionego na zeolit

	Skuteczność katalizator 1 + zeolit	
	NO [%]	NO <sub>2</sub> [%]
Pomiar 1	10,3	24,0
Pomiar 2	6,9	19,1
Pomiar 3	3,4	9,9

Analizując powyższe dane, można stwierdzić, że skuteczność usuwania NO i NO<sub>2</sub> w przypadku użycia katalizatora 1 naniesionego na zeolit maleje wraz ze zmniejszeniem napięcia silnika układu wibracyjnego, z czego wynika, że katalizator 1 naniesiony na zeolit wykazał najlepszą skuteczność w przypadku zastosowania napięcia wynoszącego 24V. W związku z tym dalsze testy aparatury przeprowadzono stosując napięcie 24V.

Na Rys. 42. przedstawiono skuteczność usuwania NO i NO<sub>2</sub> z gazu testowego, w zależności od częstotliwości drgań komory reakcyjnej.

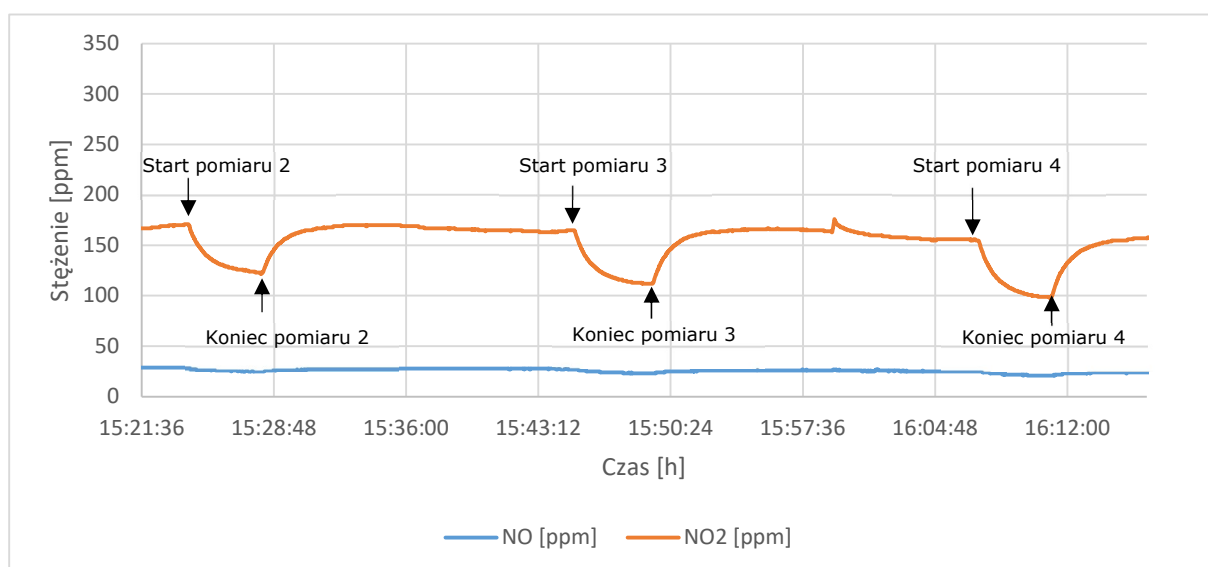


Rys. 42. Wykres skuteczności usuwania NO i NO<sub>2</sub> z gazu testowego, w zależności od częstotliwości drgań komory reakcyjnej,

Wyznaczone linie trendu charakteryzują się stosunkowo wysokim współczynnikiem determinacji, w przypadku NO,  $R^2 = 0,9673$ , a w przypadku NO<sub>2</sub>,  $R^2 = 0,9997$ , co wskazuje na liniową zależność skuteczności usuwania NO i NO<sub>2</sub> od częstotliwości drgań komory reakcyjnej. Powyższą liniową zależność można wykorzystać w przypadkach, gdy skuteczność badanego katalizatora wyniesie 100% (co uniemożliwia uzyskanie wiarygodnych danych na temat katalizatora). Obniżenie napięcia na silniku, pozwoli w takim przypadku, obniżyć skuteczność do wartości poniżej 100%.

### 11.3.5 Wpływ temperatury komory reakcyjnej na skuteczność redukcji emisji tlenków azotu w gazie testowym z wykorzystaniem katalizatora 1 naniesionego na zeolit

Celem eksperymentu było zbadanie wpływu temperatury w komorze reakcyjnej na zmianę stężenia tlenków azotu z wykorzystaniem próbki katalizatora 1 naniesionego na zeolit przygotowanej według procedury opisanej w podrozdziale 10.3. Badania przeprowadzono z wykorzystaniem 5 wersji układu (podrozdział 8.3.). Parametry pracy układu podczas badań były następujące: przepływ gazu przez detektor wynosił 69 l/h, napięcie silnika układu wibracyjnego wynosiło 24V (7,5 obr./min). Podczas eksperymentu wykonano 4 pomiary, zmieniając temperaturę komory reakcyjnej kolejno 260, 230, 200, 170°C. Próbkę katalizatora 1 naniesionego na zeolit wprowadzano w stan fluidalny każdorazowo przez 4 min. Podczas eksperymentu amoniak z worka Tedlar był wprowadzany do układu za pomocą pierwszej pompy perystaltycznej w ilości 1,0 ml/min. Drugą pompą perystaltyczną dozowano NO<sub>x</sub> w ilości 100 ml/min. Wykres otrzymany w wyniku eksperymentu przedstawiono na Rys. 43.



Rys. 43. Wykres zmiany stężenia NO<sub>x</sub> w zależności od temperatury komory reakcyjnej

W przypadku 1 pomiaru (temperatura komory reakcyjnej 260°C) wyniki zaczerpnięto z pomiaru 1 podpunktu 11.3.4.

W przypadku 2 pomiaru (temperatura 230°C) początkowe stężenia NO<sub>2</sub> i NO wynosiły odpowiednio 171 ppm i 29 ppm. Podczas pomiaru stężenia NO<sub>2</sub> i NO zmalały odpowiednio do 123 ppm i 25 ppm (spadek stężenia NO<sub>x</sub> o 52 ppm).

W przypadku 3 pomiaru (temperatura 200°C) początkowe stężenia NO<sub>2</sub> i NO wynosiły odpowiednio 165 ppm i 27 ppm. Podczas pomiaru stężenia NO<sub>2</sub> i NO zmalały odpowiednio do 112 ppm i 23 ppm (spadek stężenia NO<sub>x</sub> o 47 ppm).

W przypadku 4 pomiaru (temperatura 170°C) początkowe stężenia NO<sub>2</sub> i NO wynosiły odpowiednio 155 ppm i 25 ppm. Podczas pomiaru stężenia NO<sub>2</sub> i NO zmalały odpowiednio do 99 ppm i 21 ppm (spadek stężenia NO<sub>x</sub> o 60 ppm).

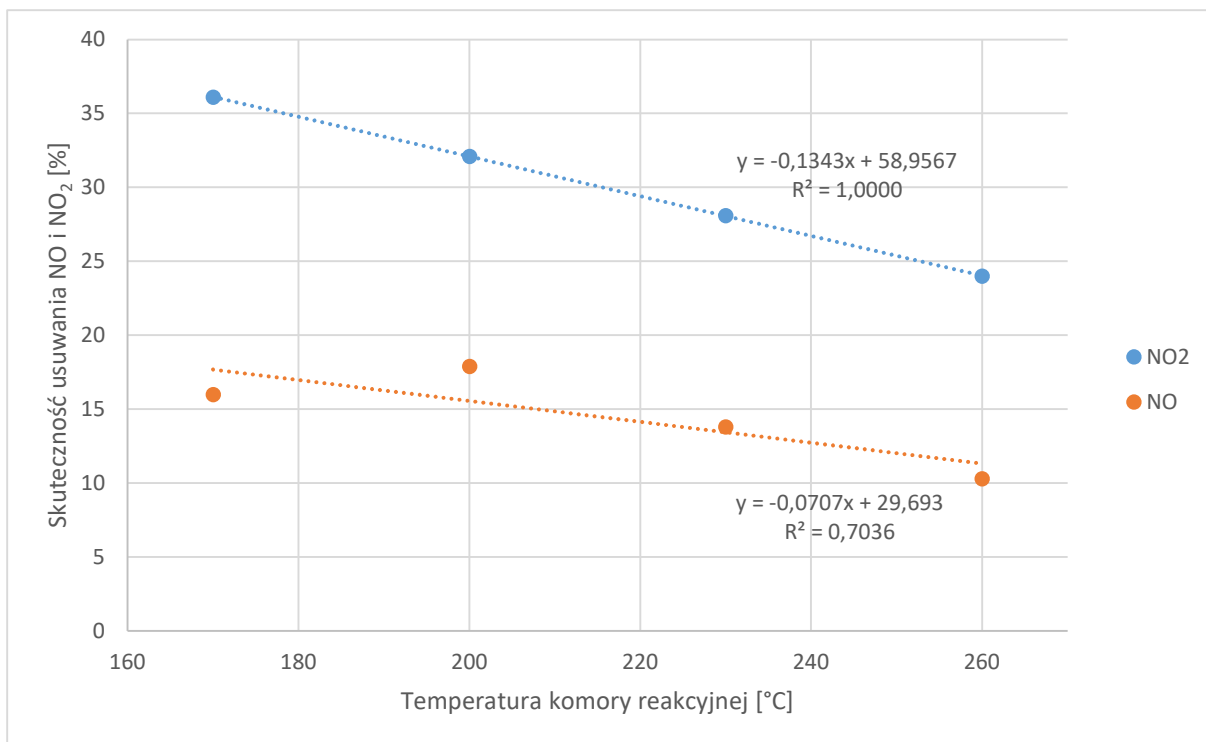
Otrzymane wyniki skuteczności pomiarów 1, 2, 3 i 4 zestawiono w tabeli 18.

Tabela 18. Wyniki skuteczności usuwania NO i NO<sub>2</sub> z gazu testowego z wykorzystaniem katalizatora 1 naniesionego na zeolit

	Skuteczność katalizator 1 + zeolit	
	NO [%]	NO <sub>2</sub> [%]
260°C	10,3	24,0
230°C	13,8	28,1
200°C	17,9	32,1
170°C	16,0	36,1

Analizując powyższe dane można stwierdzić, że skuteczność usuwania NO<sub>2</sub> z wykorzystaniem katalizatora 1 naniesionego na zeolit wzrasta wraz ze zmniejszeniem się temperatury komory reakcyjnej. W przypadku NO, w celu sprawdzenia zgodności tej tezy należałoby powtórzyć pomiar 4.

Na Rys. 44. przedstawiono skuteczność usuwania NO i NO<sub>2</sub> z gazu testowego, w zależności od temperatury komory reakcyjnej.



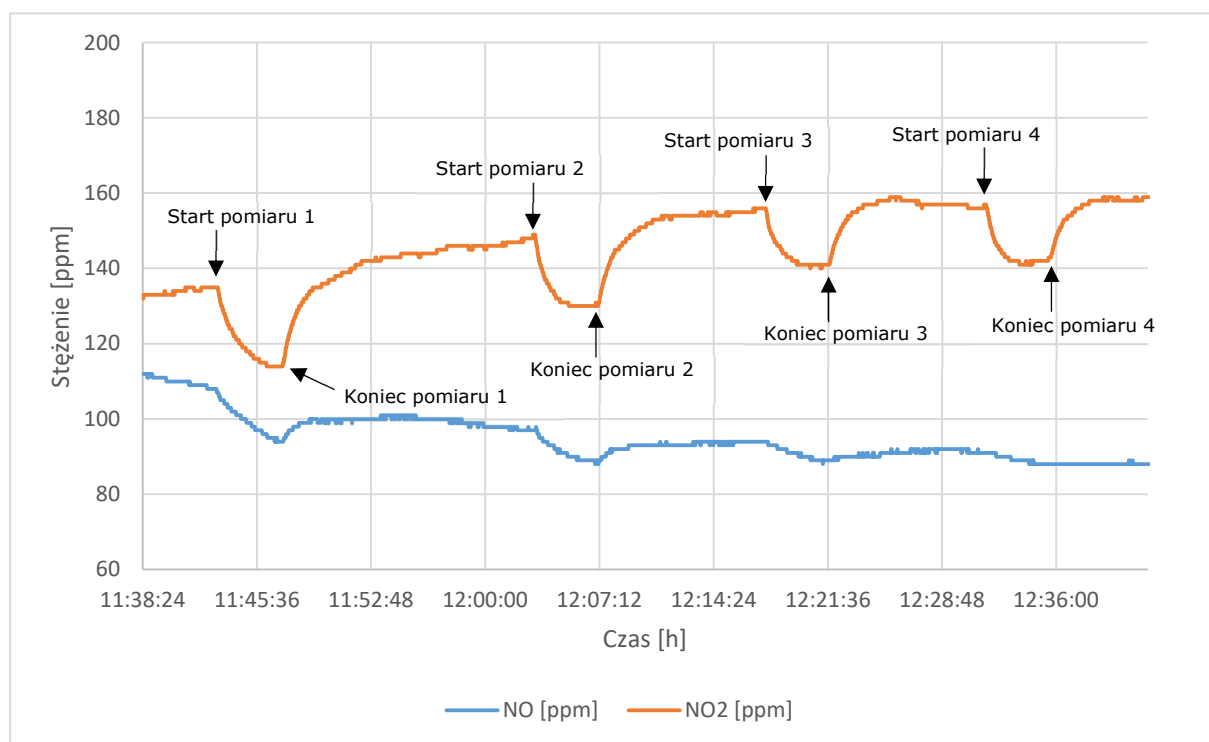
Rys. 44. Wykres skuteczności usuwania NO i NO<sub>2</sub> z gazu testowego, w zależności od temperatury komory reakcyjnej

Wyznaczona linia trendu w przypadku NO<sub>2</sub> charakteryzuje się wysokim współczynnikiem determinacji,  $R^2 = 1,0000$ , co wskazuje na liniową zależność skuteczności usuwania NO<sub>2</sub> od temperatury komory reakcyjnej. W przypadku NO linia trendu charakteryzuje się stosunkowo niskim współczynnikiem determinacji,  $R^2 = 0,7036$ , co może być spowodowane większym rozrzutem wyników wynikającym z kilkukrotnie mniejszego stężenia NO w stosunku do stężenia NO<sub>2</sub> w tym eksperymencie.

### 11.3.6 Wpływ temperatury komory reakcyjnej na skuteczność redukcji emisji tlenków azotu w gazie testowym z wykorzystaniem zeolitu

Celem eksperymentu było zbadanie wpływu temperatury w komorze reakcyjnej na zmianę stężenia tlenków azotu z wykorzystaniem 2 g zeolitu - nośnik (bez katalizatora 1). Badania przeprowadzono z wykorzystaniem 5 wersji układu (podrozdział 8.3.). Parametry pracy układu podczas badań były następujące: przepływ gazu przez detektor wynosił 70 l/h, napięcie silnika układu wibracyjnego wynosiło 24V (7,5 obr./min). Podczas eksperymentu wykonano 4 pomiary,

zmieniając temperaturę komory reakcyjnej kolejno 170, 200, 230, 260°C. Zeolit wprowadzano w stan fluidalny każdorazowo przez 4 min. Podczas eksperymentu amoniak z worka Tedlar był wprowadzany do układu za pomocą pierwszej pompy perystaltycznej w ilości 1,0 ml/min. Drugą pompą perystaltyczną dozowano NO<sub>x</sub> w ilości 100 ml/min. Wykres otrzymany w wyniku eksperymentu przedstawiono na Rys. 45.



Rys. 45 Wykres zmiany stężenia NO<sub>x</sub> w zależności od temperatury komory reakcyjnej

W przypadku 1 pomiaru (temperatura komory reakcyjnej 170°C) początkowe stężenia NO<sub>2</sub> i NO wynosiły odpowiednio 135 ppm i 108 ppm. Podczas pomiaru stężenia NO<sub>2</sub> i NO zmalały odpowiednio do 114 ppm i 94 ppm (spadek stężenia NO<sub>x</sub> o 35 ppm).

W przypadku 2 pomiaru (temperatura 200°C) początkowe stężenia NO<sub>2</sub> i NO wynosiły odpowiednio 149 ppm i 97 ppm. Podczas pomiaru stężenia NO<sub>2</sub> i NO zmalały odpowiednio do 130 ppm i 89 ppm (spadek stężenia NO<sub>x</sub> o 27 ppm).

W przypadku 3 pomiaru (temperatura 230°C) początkowe stężenia NO<sub>2</sub> i NO wynosiły odpowiednio 156 ppm i 94 ppm. Podczas pomiaru stężenia NO<sub>2</sub> i NO zmalały odpowiednio do 141 ppm i 89 ppm (spadek stężenia NO<sub>x</sub> o 20 ppm).



W przypadku 4 pomiaru (temperatura 260°C) początkowe stężenia NO<sub>2</sub> i NO wynosiły odpowiednio 157 ppm i 91 ppm. Podczas pomiaru stężenia NO<sub>2</sub> i NO zmalały odpowiednio do 142 ppm i 88 ppm (spadek stężenia NO<sub>x</sub> o 18 ppm).

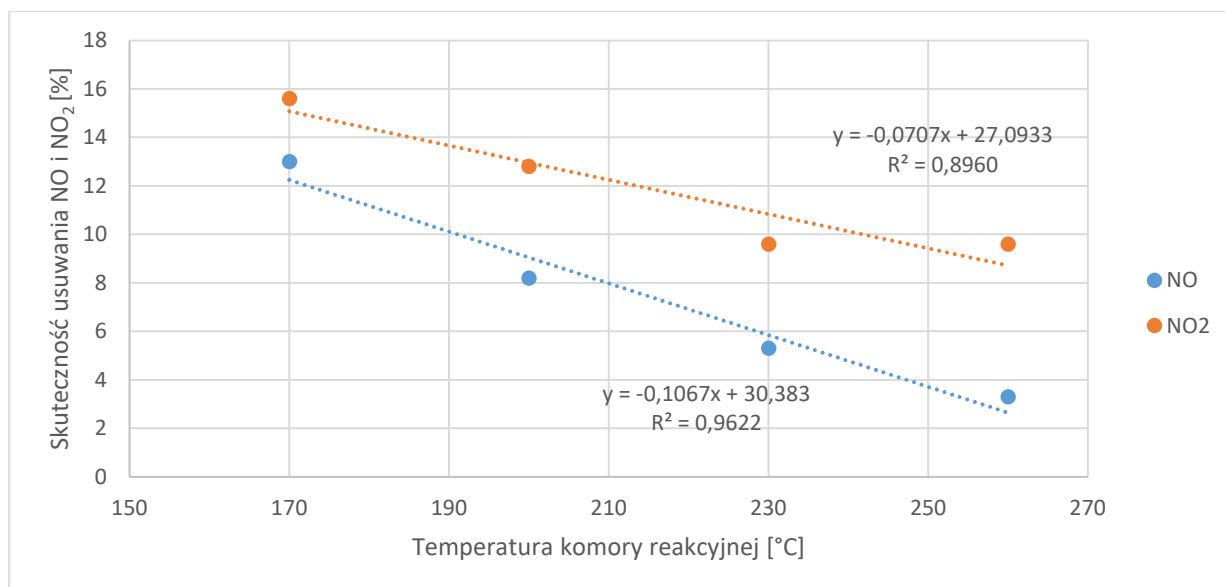
Otrzymane wyniki skuteczności pomiarów 1, 2, 3 i 4 zestawiono w tabeli 19.

Tabela 19. Wyniki skuteczności usuwania NO i NO<sub>2</sub> z gazu testowego z wykorzystaniem zeolitu (bez katalizatora 1)

	Skuteczność zeolitu	
	NO [%]	NO <sub>2</sub> [%]
Pomiar 1	13,0	15,6
Pomiar 2	8,2	12,8
Pomiar 3	5,3	9,6
Pomiar 4	3,3	9,6

Analizując powyższe dane można stwierdzić, że skuteczność usuwania NO i NO<sub>2</sub> z wykorzystaniem zeolitu maleje wraz ze wzrostem temperatury komory reakcyjnej.

Na Rys. 46. przedstawiono skuteczność usuwania NO i NO<sub>2</sub> z gazu testowego, w zależności od temperatury komory reakcyjnej.



Rys. 46. Wykres skuteczności usuwania NO i NO<sub>2</sub> z gazu testowego, w zależności od temperatury komory reakcyjnej

Porównanie skuteczności usuwania NO i NO<sub>2</sub> z wykorzystaniem katalizatora 1 naniesionego na zeolit i zeolitu (bez katalizatora 1) z podpunktu 11.3.5. w zależności od temperatury w komorze reakcyjnej zestawiono w tabeli 20.

Tabela 20. Wyniki skuteczności usuwania NO i NO<sub>2</sub> z gazu testowego z wykorzystaniem zeolitu (bez katalizatora 1)

	Skuteczność katalizator 1 + zeolit		Skuteczność zeolit	
	NO [%]	NO <sub>2</sub> [%]	NO [%]	NO <sub>2</sub> [%]
260 [°C]	10,3	24	3,3	9,6
230 [°C]	13,8	28,1	5,3	9,6
200 [°C]	17,9	32,1	8,2	12,8
170 [°C]	16	36,1	13	15,6

Analizując dane przedstawione w tabeli 20. można stwierdzić, że stosując zeolit bez katalizatora dla temperatury 170°C jesteśmy w stanie usunąć podobną ilość NO, jak w przypadku katalizatora 1 naniesionego na zeolit. W przypadku usuwania NO<sub>2</sub> nanosząc katalizator 1 na zeolit jesteśmy w stanie usunąć od około 2,3 – 2,5 razy więcej NO<sub>2</sub> niezależnie od temperatury.

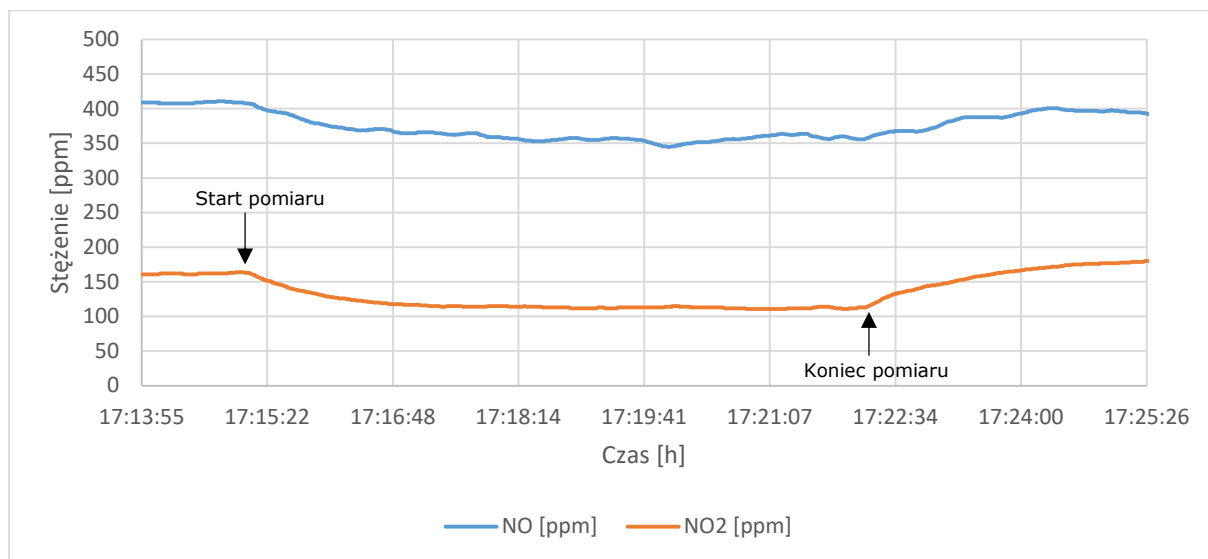
Jak wynika z pomiarów, czysty zeolit posiada pewną zdolność do redukcji NO<sub>x</sub>. Zdolność ta jest niższa niż w przypadku zeolitu z naniesionym katalizatorem (tabela 20.). Jednak powyższego testu nie można traktować jako ślepej próby odczynnikowej, ponieważ po pokryciu zeolitu katalizatorem, wolna powierzchnia zeolitu, na której mogłoby dochodzić do katalitycznej redukcji NO<sub>x</sub> jest prawdopodobnie bardzo niewielka.

### **11.3.7 Wpływ czasu przebywania katalizatora 1 naniesionego na zeolit w stanie fluidalnym na skuteczność redukcji emisji tlenków azotu w spalinach**

Celem eksperymentu było zbadanie wpływu czasu na poziom stężenia NO<sub>x</sub>. Próbkę do badań przygotowano według procedury opisanej w podrozdziale 10.3. Badania przeprowadzono z wykorzystaniem 6 wersji układu (podrozdział 8.3.). Parametry pracy układu podczas badań były następujące: temperatura komory reakcyjnej wynosiła 260°C, temperatura pieca w generatorze spalin wyniosła 950°C, przepływ gazu przez detektor wynosił 70 l/h, napięcie silnika układu wibracyjnego wynosiło

24V (7,5 obr./min), napięcie na podajniku węgla wynosiło 7V. Podczas eksperymentu wykonano 1 pomiar wprowadzając próbkę katalizatora 1 naniesionego na zeolit w stan fluidalny przez 7 min.

Podczas eksperymentu amoniak z worka Tedlar był wprowadzany do układu za pomocą pierwszej pompy perystaltycznej w ilości 1,0 ml/min. Drugą pompą perystaltyczną dozowano NO<sub>x</sub> w ilości 100 ml/min. Wykres otrzymany w wyniku eksperymentu przedstawiono na Rys. 47.



Rys. 47. Wykres zmiany stężenia NO<sub>x</sub>

Otrzymane stężenia NO<sub>x</sub> i wyniki skuteczności redukcji emisji tlenków azotu w zależności od czasu przebywania próbki katalizatora 1 naniesionego na zeolit w stanie fluidalnym zestawiono w tabeli 21.

Tabela 21. Wyniki skuteczności usuwania NO<sub>x</sub> ze spalin z wykorzystaniem katalizatora 1 naniesionego na zeolit

	Stężenie			Skuteczność katalizator 1 + zeolit		
	NO [ppm]	NO <sub>2</sub> [ppm]	NO <sub>x</sub> [ppm]	NO [%]	NO <sub>2</sub> [%]	NO <sub>x</sub> [%]
0 minuta	409	164	573	-	-	-
1 minuta	378	130	508	7,6	20,7	11,3
2 minuta	365	117	482	10,8	28,7	15,9
3 minuta	359	115	474	12,2	29,9	17,3
4 minuta	356	112	468	13,0	31,7	18,3
5 minuta	346	114	460	15,4	30,5	19,7
6 minuta	360	111	471	12,0	32,3	17,8
7 minuta	360	111	471	12,0	32,3	17,8

Analizując dane w tabeli 21. można stwierdzić, że optymalny czas testowania próbki katalizatora 1 naniesionego na zeolit wynosi około 6 minut, ponieważ po tym czasie skuteczność redukcji emisji NO<sub>x</sub> utrzymywała się na stabilnym poziomie.

## 12. Wnioski

W ramach przeprowadzonych badań stwierdzono możliwość testowania, w warunkach laboratoryjnych, katalizatorów do redukcji stężenia tlenków azotu w spalinach. Poza przeprowadzeniem testów wstępnych charakteryzujących analizator i środowisko eksperymentów, przetestowano dwa układy do testów katalizatorów do redukcji stężenia NO<sub>x</sub> w spalinach: układ z komorą opadową oraz układ z komorą fluidalną. W wyniku wykorzystania do testów katalizatora 1 stwierdzono, że średnia skuteczność katalizatora w przypadku użycia komory opadowej wynosi 1,27% a w przypadku użycia komory fluidalnej 17,8%. Z przeprowadzonych testów wynika, że dalsze prace badawcze powinny być prowadzone z wykorzystaniem ostatniej wersji układu z komorą fluidalną, w przypadku której uzyskuje się wyższe wartości parametru skuteczność katalizatora. Dodatkowo wykorzystanie układu z komorą fluidalną umożliwia:

- uzyskania stabilnego sygnału analitycznego w trakcie testu (plateau),
- eksperymenty są mniej pracochłonne (katalizator nie jest zużywany/przesypywany w trakcie eksperymentu) dzięki czemu można wykonywać kolejne eksperymenty, różniące się parametrami, bez konieczności schładzania pieca i uzupełniania katalizatora w zasobniku,
- sumaryczny czas testów katalizatora jest znacznie krótszy niż w przypadku wykorzystywania układu z komorą opadową.

## Literatura

1. Portal rynek elektryczny, Struktura produkcji energii elektrycznej AKTUALIZACJA listopad 2023, <https://www.rynekelektryczny.pl/produkcja-energii-elektrycznej-w-polsce/>, data dostępu: 22.12.2023.
2. Zintegrowana Platforma Edukacyjna Ministerstwa Edukacji i Nauki, Źródła energii w Polsce, <https://zpe.gov.pl/a/zrodla-energii-w-polsce/DZ9m3Dvd0>, data dostępu: 22.12.2023.
3. Aktualizacja Krajowego Programu Ochrony Powietrza. Ministerstwo Klimatu i Środowiska Warszawa, grudzień 2021 r., s. 7.
4. Akademia Górniczo-Hutnicza, Czerski G. Ocena jakości spalania w urządzeniach gazowych oraz emisji składników szkodliwych, [https://home.agh.edu.pl/~kepw/student/plik/jakosc\\_spalania.pdf](https://home.agh.edu.pl/~kepw/student/plik/jakosc_spalania.pdf), data dostępu: 22.12.2023.
5. Maziarz P., Harasim E. Wpływ konwencjonalnych i niekonwencjonalnych źródeł energii na środowisko naturalne. *Економічні інновації* Випуск № 58, 2014, s. 192-198.
6. Wang i in. The application of FLOX/COSTAIR technologies to reduce NOx emissions from coal/biomass fired power plant: A technical assessment based on computational simulation. *Fuel*, 2007, 86(14), 2101-2108.
7. Kowalik M., Zajemska M. Spalanie węgla kamiennego w powietrzu wzbogaconym tlenem a zanieczyszczenia. *Polityka energetyczna*, 2013, 16(2), s. 85-101.
8. Misja: Emisja walczmy razem <https://misja-emisja.pl/knowledgebase/wdychamy-gdy-spalamy-wegiel-biomase/>, data dostępu 23.12.2023.
9. Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2010/75/UE z dnia 24.11.2010r. w sprawie emisji przemysłowych (zintegrowane zapobieganie zanieczyszczeniom i ich kontrola) (wersja przekształcona).
10. Lecomte i in. Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Large Combustion Plants - Industrial Emissions Directive 2010/75/EU (Integrated Pollution Prevention and Control), 2017.

11. Radsak D. Redukcja emisji tlenków azotu w kotłach energetycznych jako konieczność spełnienia europejskich standardów emisyjnych. *Poznan University of Technology Academic Journals: Electrical Engineering*, 2017, vol. 90, s. 333-345.
12. Jarquin G. i in. Analytical and Experimental Research for Decreasing nitrogen oxides Emissions, 2009, *Applied Thermal Engineering*, vol. 29, s. 1614-1621.
13. [https://wme-z1.pwr.edu.pl/wp-content/uploads/2016/10/NOx\\_ze\\_spalania\\_paliw.pdf](https://wme-z1.pwr.edu.pl/wp-content/uploads/2016/10/NOx_ze_spalania_paliw.pdf), data dostępu 25.12.2023.
14. Jankowska S. Powstawanie i redukcja NO<sub>x</sub> w cyrkulacyjnej warstwie fluidalnej. *Politechnika Częstochowska*, s. 7-9
15. Kuropka J., Gostomczyk M. A. Badania selektywnej redukcji niekatalitycznej tlenków azotu. *Ochrona Środowiska*, 1996, 4(63), s. 17-20.
16. Kuropka J. Możliwości ograniczenia emisji tlenków azotu z procesów spalania paliw, 1992. *Ochrona Środowiska*, 1996, 1(45), s. 9-12.
17. Samojeden B. Grzybek T. The influence of the promotion of N-modified activated carbon with iron on NO removal by NH<sub>3</sub>-SCR (Selective catalytic reduction). *Energy*, 2016, vol. 116, s. 1484-1491.
18. Carlos E. Romero, Xingchao Wang Key technologies for ultra-low emissions from coal-fired power plants. *Woodhead Publishing Series in Energy*, 2019, s. 39-79.
19. Liu i in. Immobilization of Biomass Materials for Removal of Refractory Organic Pollutants from Wastewater. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2022, 19(21), s. 1-23.
20. Pasternak G. Bioreaktory oraz ich zastosowanie w inżynierii i ochronie środowiska. *J.Ecol.Health*, 2011, vol. 15, s. 121-125.
21. Mettler Toledo, Reaktory zbiornikowe z mieszadłem ciągłym (CSTR), [https://www.mt.com/pl/pl/home/applications/L1\\_AutoChem\\_Applications/L2\\_ReactionAnalysis/continuous-stirred-tank-reactor-cstr.html](https://www.mt.com/pl/pl/home/applications/L1_AutoChem_Applications/L2_ReactionAnalysis/continuous-stirred-tank-reactor-cstr.html), data dostępu 26.12.2023.
22. Liu H. i in. Performance of Fe-Ni-W exchanged zeolite for NO<sub>x</sub> reduction with NH<sub>3</sub> in a lab-scale circulating fluidized bed. *Fuel*, 2022, vol. 307.

23. Xiangsong H. i in. The formation of  $N_2O$  during the reduction of NO by  $NH_3$ . Fuel, 2008, vol. 87, s. 3271-3277.
24. M. Kasprzycki, Praca magisterska: Testy materiałów do usuwania rtęci ze spalin, AGH, WEiP, 2022, Kraków.