

Sekundarni postupci smanjenja emisije oksida azota u procesu topljenja stakla

JELENA NIKOLIĆ, Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, ITNMS
MIHAJLO TOŠIĆ, ITNMS, Beograd
VLADIMIR ŽIVANOVIĆ, ITNMS, Beograd
SRĐAN MATIJAŠEVIĆ, ITNMS, Beograd
SNEŽANA ZILDŽOVIĆ, ITNMS, Beograd
SNEŽANA GRUJIĆ, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd
SONJA ŽDRALE, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

Pregledni rad
UDC: 666.033.1:628.512

U ovom radu su prikazani novi postupci smanjenja emisije NO_x iz peći za topljenje stakla. Zbog visokih temperatura do kojih se zagreva vazduh neophodan za sagorevanje dolazi do visoke emisije oksida NO_x iz staklarskih peći. Sekundarne mere usmerene su na razvoj postupaka za uklanjanje azotnih oksida iz dimnih gasova. Dat je prikaz selektivno nekatalitičkog, selektivno katalitičkog redukcionog i 3R postupka kao i njihove prednosti i nedostaci.

Ključne reči: *oksid azota, emisija, proces topljenja stakla*

1. UVOD

Oksidi azota koji se emituju u atmosferu igraju važnu ulogu u stvaranju fotohemijskog smoga, kiselih kiša kao i u uništavanju ozonskog omotača Zemlje, kao i kod efekta staklene bašte. Zbog toga se oni smatraju ključnim sastojcima dimnih gasova kada je reč o zagađenju vazduha.

Prema teoriji Zeldoviča, ovi oksidi se obrazuju iz fronta plamena gde više nema goriva. Azot koji ulazi u sastav goriva oksidiše se u zoni sagorevanja. Od ukupne količine oksida azota u atmosferi, 90 % nastaje u procesima sagorevanja. [1]

Lokalni i ukupni nedostatak kiseonika u gorivoj smeši najčešće je uzrok stvaranja visokih koncentracija ugljenmonoksida u proizvodima sagorevanja. Ovaj se uzrok relativno lako može otkloniti povećanjem količine vazduha u smeši i poboljšanjem procesa mešanja. Međutim, povećanje koeficijenta viška vazduha do vrednosti koja odgovara minimalnim koncentracijama ugljenmonoksida i ugljovodonika istovremeno dovodi do maksimalne koncentracije oksida azota.

Adresa autora: Jelena Nikolić, Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, Beograd, Bulevar Franša d'Eperea 68

Rad primljen: 25.05.2012.

Dalje povećanje koeficijenta viška vazduha dovodi do znatnog sniženja temperature sagorevanja pa istovremeno i do smanjenja emisije azotnih oksida, ali takođe može dovesti do nepotpunog sagorevanja i usled toga do povećanja sadržaja ugljenmonoksida u proizvodima sagorevanja.

Većina fabrika za proizvodnju stakla u razvijenim zemljama imala je ugrađene elektrostatičke filtere sa ćelijama za suhu apsorpciju. Ti sistemi omogućavali su zadovoljenje zakonskih normi. Međutim, zakoni o dozvoljenim emisijama iz ovih fabrika stalno su se pooštravali, pa su proizvođači stakla bili prinuđeni da unapređuju sisteme za smanjenje štetnih emisija. Najveći problem izazivali su oksidi azota čije uklanjanje i smanjivanje nije moglo biti ostvareno primenjenim postupcima (u razvijenim zemljama dozvoljene količine azotnih oksida u otpadnim gasovima su jednocifreni brojevi u ppm po jedinici zapremine). Takođe, i u ostalim delovima sveta smanjivane su dozvoljene količine azotnih oksida u otpadnim gasovima što je uslovlilo ubrzan razvoj tehnologija za kontrolu emisija otpadnih gasova. Načini smanjenja emisije NO_x mogu da se podele na primarne i sekundarne mere. [2,3]

Primarne mere usmerene su na razvoj modifikacija postupka sagorevanja sa ciljem da se u što većoj meri oteža nastajanje NO_x. Primarne mere su predstavljene u ranijem radu. [4]

Sekundarne mere usmerene su na razvoj postupaka za uklanjanje azotnih oksida iz otpadnih gasova.

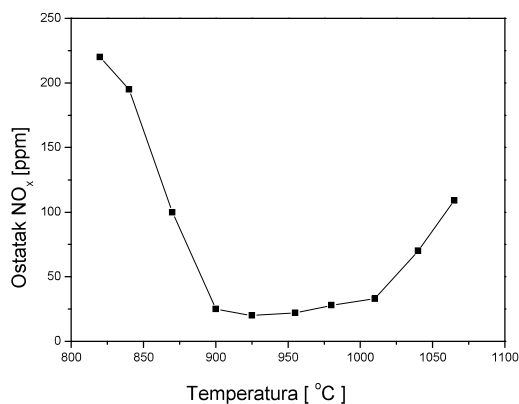
Uprkos uspesima primarnih mera, ima mnogo slučajeva (uglavnom u proizvodnji specijalnog stakla, ali i kod proizvodnje ambalažnog i float stakla) gde su sekundarne mere bile potrebne da bi se ispunila ograničenja emisije štetnih gasova u atmosferi. [2]

U ovom radu predstavljeni su: selektivni nekatalitički postupak (SNCR), selektivni katalitički redukcioni postupak (SCR) i 3R postupak.

2. SEKUNDARNI POSTUPCI SMANJENJA EMISIJE OKSIDA AZOTA

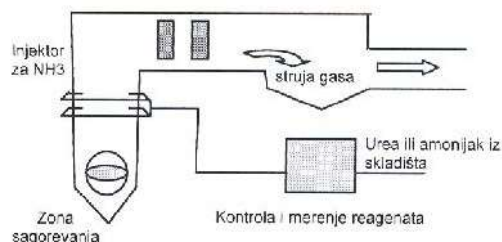
2.1 Selektivni nekatalitički postupak

SNCR potiče od početnih slova reči selective noncatalytic reduction process. Postupak se zasniva na ubacivanju amonijaka (NH_3) u struju otpadnih gasova. Pri temperaturama od 900 – 1100 °C azotni oksidi mogu biti redukovani dodavanjem amonijaka, bez ikakvih katalizatora, u azot i vodenu paru. Raspon temperature koji je pogodan za ovu reakciju može se ostvariti u rekuperativno zagrevanim pećima, dok kod regenerativnih peći otpadni gasovi imaju nižu temperaturu od potrebne. Zato se ova tehnika najčešće koristi kod rekuperativno zagrevanih peći za specijalno staklo. Na slici 1. prikazano je koja količina azotnih oksida zaostaje u gasovima u zavisnosti od radne temperature.[3]



Slika 1 - Raspon temperature kod SNCR procesa pri molaskom odnosu $\text{NH}_3/\text{NO}_x = 1.5$ [3]

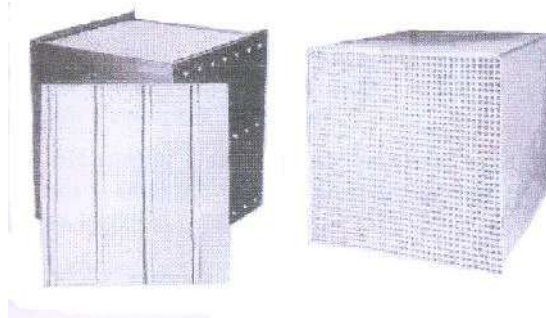
Kao redukcioni agens koristi se amonijak kao gas ili 25 %-tni rastvor. Potrošnja amonijaka je iznad stehiometrijske vrednosti, zato što se paralelno sa redukcijom NO_x odigrava oksidacija amonijaka. Izlaženje amonijaka u atmosferu nije veliko (manje je od 30 mgm^{-3}). Procenat smanjenja emisije NO_x u atmosferu je oko 84 %. Dosadašnje iskustvo pokazuje da SNCR veoma uspešno funkcioniše na pećima za specijalno staklo, gde su uslovi mešanja amonijaka u otpadne gasove naročito dobri. Međutim, kod dve testirane regenerativne peći odlazak amonijaka u atmosferu od 30 mgm^{-3} a procenat smanjenja NO_x iznosi 50-60 %. Na slici 2. prikazana je shema SNCR-a.. [5,6]



Slika 2 - Shema selektivne nekatalitičke redukcije [6]

2.2 Selektivni katalitički redukcioni postupak

SCR potiče od izraza: selective catalytic reduction process. Ovaj postupak se zasniva na oksidaciji oksida azota pomoću amonijaka na katalizatoru. Da bi se reakcija odvijala potrebno je da temperatura bude u rasponu od 300 °C do 400 °C. U ovom temperaturenom opsegu oksidi azota se redukuju amonijakom u prisustvu katalizatora u azot i vodenu paru. Amonijak može biti u gasovitom stanju ili kao 25 %-tni rastvor. Karakteristika ovog postupka je stehiometrijska potreba za amonijakom, a redukcija NO_x je iznad 90 %.

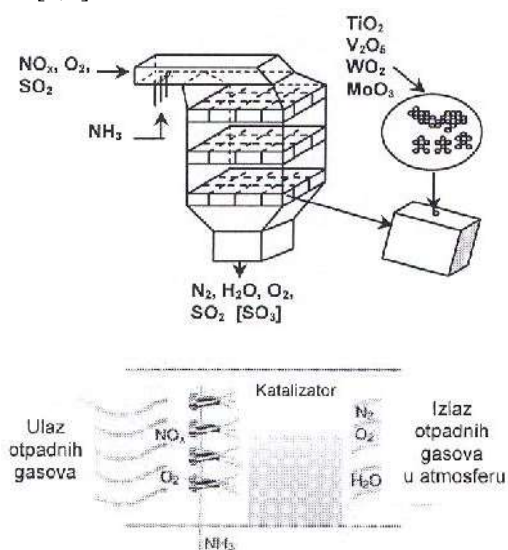


Slika 3 - Katalizatori na bazi $\text{V}_2\text{O}_5 / \text{TiO}_2$ [7]

Kao katalizatori mogu se koristiti zeoliti (molekulska sita) ili katalizatori na bazi $\text{V}_2\text{O}_5 / \text{TiO}_2$ sačaste strukture. Katalizatori na bazi $\text{V}_2\text{O}_5 / \text{TiO}_2$ mogu biti limeni, prevučeni slojem oksida vanadijuma i titana ili presovani (prikazani su na slici 3). Glavni problem ovog postupka je trovanje katalizatora izvesnim alkalijama i teškim metalima. Posledice trovanja su značajno opadanje aktivnosti i kratak život katalizatora. Važan zahtev SCR postupka je nizak rezidualni nivo prašine, koji treba da bude značajno ispod 20 mgm^{-3} . Neophodan je i sistem za čišćenje katalizatora kako bi se izbegla blokada prednjeg dela katalizatora. Izvršene su mnogobrojne promene na prvobitnim konstrukcijama katalizatora u cilju poboljšanja efikasnosti i smanjenja mogućnosti prljanja. Na slici 4. prikazan je princip SCR postupka.

Dobri rezultati sa SCR postupkom postignuti su na pećima za specijalne vrste stakla (borsilikatna i stakla za TV ekrane). Vek trajanja katalizatora u ovim slučajevima je 2,5 do 4 godine, a procenat smanjenja NO_x je između 70-90 %. Količina amonijaka koja odlazi u atmosferu je manja od 3 mgm^{-3} . Na osnovu ovih rezultata očekuje se da će ovaj postupak naći

svoju primenu i u proizvodnji ambalažnog stakla. Preporučuje se da se ispred SCR jedinice postavi jedinica za odsumporavanje da bi se smanjilo prljanje katalizatora. [7,8]



Slika 4 - Shema SCR postupka[7]

U tabeli 1. dato je poređenje SCR i SNCR postupaka.

Tabela 1. Poređenje SCR i SNCR postupka[8]

	SCR	SNCR
Radna temperatura(°C)	200 - 500	800 – 1100
Troškovi rada	Umereni	Umereni
Kapitalni troškovi	Visoki	Niski
NH ₃ slip (ppm)	< 5	5 – 20
NH ₃ /NO molski odnos	0.4 – 1.0	0.8 – 2.5
Efikasnost uklanjanja NO _x (%)	70 - 90	30 – 80

2.3.3. R postupak

3R proces je jeftin način da se postigne maksimalno smanjenje emisije NO_x. 3R postupak koristi ugljovodonična goriva koja se unose u struju otpadnog gasa peći, kao agens za redukciju NO_x na bezopasni azot i vodenu paru. Karakteristika ovog postupka je da je neophodna modifikacija rada regeneratora peći, a da se pri tome ne poremeti primarna uloga regeneratora u rekuperaciji toplote.

3R sadrži procese: reakcija i redukcija u regeneratorima. Prirodni gas se uvodi u otpadne gasove kroz obične cevi gorionika. Instalacija ovog postupka je zato jednostavna i jeftina. On se uspešno koristi u različitim pećima za ambalažno i ravno staklo koje koriste gas ili naftu pri čemu se postiže visok procenat smanjenja emisije NO_x. [9]

Za uspeh 3R postupka neophodna je eliminacija redukcije drugih materija iz otpadnog gasa. U tabeli 2. prikazane su emisione vrednosti iz jedne peći za float postupkom kapaciteta 220 tdan⁻¹.

Tabela 2. Emisione vrednosti iz peći za float staklo [9]

Supstanca	Normalan rad	Rad sa 3R de NO _x
NO _x , mgm ⁻³	1425	410
CO, ppm	610	180
druge redukovane supstance	nisu detektovane	nisu detektovane

3R u poređenju sa drugim postupcima za smanjenje emisije NO_x zahteva mnogo manje investicije. On omogućava sledeće prednosti:

- nema većih promena u dizajnu peći i procesa,
- minimalan uticaj na životnu sredinu,
- minimalne radne troškove,
- minimalne ukupne troškove,
- 3R postupak može biti primenjen, u većini slučajeva, na peći koje rade i nema potrebe za njihovim gašenjem. [10]

3. ZAKLJUČAK

Uspešnost bilo kog postupka za kontrolu zagađenja okoline je njegov celovit uticaj na životnu sredinu. Potrebno je znati energiju potrebnu za rad određenog procesa kao i emisije povezane sa njom. Ako se na primer uporede tehnika goriva obogaćenog kiseonikom (primarne mere/pre-combustion) i 3R postupak dolazi se do zaključka da je tehnika goriva obogaćenog kiseonikom u startu jeftinija ali je zato cena kiseonika visoka; 3R postupak emituje znatno manje CO₂.

SNCR postupkom uklanja se manje NO_x iz otpadnih gasova, troši se veća količina amonijaka ali su ukupni troškovi niži nego kod SCR postupka.

U poređenju sa SCR tehnologijom ukupna emisija CO₂ iz 3R postupka je nešto viša (približno 3 %), ali 3R postupak stvara dodatnu energiju u otpadnim gasovima. Ovu energiju moguće je povratiti ukoliko je postavljen drugi regeneratorski uređaj. Ukoliko se ovo uradi nema dodatnog povećanja emisije CO₂. SCR postupak zahteva industrijsku proizvodnju, transport, skladištenje i rukovanje velikim količinama amonijaka (500 tgod⁻¹ po peći). U 3R postupku ne koriste se takve toksične materije što je dodatni pozitivni uticaj na okolinu.

U fabrikama stakla u našoj zemlji sekundarne metode uklanjanja azotnih oksida iz otpadnih gasova se nikada nisu koristile niti se danas koriste.

ZAHVALNICA

Rad je urađen u toku realizacije projekata TR 34001 i OI 172004, Ministarstva za prosvetu i nauku Republike Srbije.

LITERATURA

- [1] Joksimović Tjapkin, S. Procesi sagorevanja, TMF, Beograd 1987., p. 361-371.
- [2] Larsson, P., Particulate emission control and raw material preheating, Glass Prod. Technol. Inter, 1992., p. 67-71.
- [3] M. Tayyeb Javed, N. Irfan, B.M. Gibbs, Control of combustion-generated nitrogen oxides by selective non-catalytic reduction, J.Environ.Manage,2007, 83, p.251-289.
- [4] Nikolić J.D., Mere i metode za smanjenje emisije oksida azota iz peći za topljenje stakla, Tehnika, 2011,p. 393-398.
- [5] Aleksander J.C., Pollution emission reduction by electrostatic filtration, Glass Prod. Technol. Inter., 1995., p. 79-84.
- [6] Xiangsong H., The Formation of N₂O During the Reduction of NO by NH₃, Fuel, 2008, 87, p. 3271-3277.
- [7] Hyuk Jin Oh, SCR of Nitric Oxide with Ammonia Over Vanadia – Based and Pillared Interlayer Clay-Based Catalysts, Master thesis, Texas A&M University, May 2004.
- [8] Kircher, U., Reduction of NO_x in furnace emissions, Glass Prod. Technol. Inter., 1996, p. 71-86.
- [9] Evans G., New developments in NO_x control - the Pilkington 3R process, Glass Prod. Technol. Inter. 1995, p.74-77.
- [10] Masy C., Gaseous emissions-performances of automated measuring systems, Glass Prod. Technol. Inter, 1995, p. 88-91.

SUMMARY

SECONDARY MEASURES FOR REDUCTION OF NO_x EMISSION IN GLASS MELTING PROCESS

In this paper the new methods for reduction of NO_x emission from glass melting furnaces were presented. The secondary measures are focused on development of different methods for elimination of nitrogen oxide from the smoke gasses. The main characteristics of the selective catalytic reduction process (SCR), selective non catalytic reduction process (SNCR) and 3R process were presented and some advantages and limitations of these processes were analyzed.

Key words: NO_x, emission, glass melting process