

## فناوری‌های کاهش انتشار اکسیدهای نیتروژن در گازهای دودکش

سمانه کمیلی<sup>۱\*</sup>، عبدالله مصطفایی<sup>۲</sup>، مرتضی جلالی لیچایی<sup>۲</sup>

\*<sup>۱</sup>- گروه مهندسی حرفه‌ای صنایع شیمیایی، دانشگاه فنی و حرفه‌ای، تهران، ایران

<sup>۲</sup>- گروه محیط زیست، پژوهشگاه نیرو، تهران، ایران

نوع مقاله: مروری تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۰۱/۲۵ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۴/۰۹

### چکیده

اکسیدهای نیتروژن یکی از آلاینده‌های مهم هوا هستند که انتشار آن‌ها در اتمسفر باعث تولید آلاینده‌های ثانویه خطرناکی می‌شود. شناسایی انواع روش‌های کاهش این آلاینده در دودکش، راهنمای مهمی برای انتخاب روش اثرگذار برای دستیابی به حدمطلوب این آلاینده با توجه به نوع صنعت برای متخصصین است. در این مقاله بر روی روش‌های کاهش اکسیدهای نیتروژن در جریان گازهای دودکش مروری انجام شده است. این روش‌ها شامل فرآیندهای شیمیایی مثل اکسیداسیون پلاسمایی و غیرپلاسمایی به کمک یک عامل اکسنده، احیاء کاتالیستی و غیرکاتالیستی، پرتودهی الکترونی، فرآیند بیولوژیکی و فرآیندهای جذب فیزیکی روی جاذب جامد و مایع است. این روش‌ها اکسید نیتروژن را از یک جریان گازی جدا و آنرا به مواد بی‌اثر تبدیل می‌کند. این روش‌ها برای صنایعی که از تکنولوژی‌های قدیمی استفاده می‌کنند و آلاینده‌های بالایی دارد بسیار مؤثر است. عمده فناوری‌های معرفی شده در این مقاله جزو چهار روش اصلی با تکنولوژی توسعه یافته یا نزدیک به توسعه یافتگی هستند و قابلیت استفاده در صنایع ایران را دارند.

**واژه‌های کلیدی:** اکسیدهای نیتروژن، احیاء، اکسیداسیون، جذب

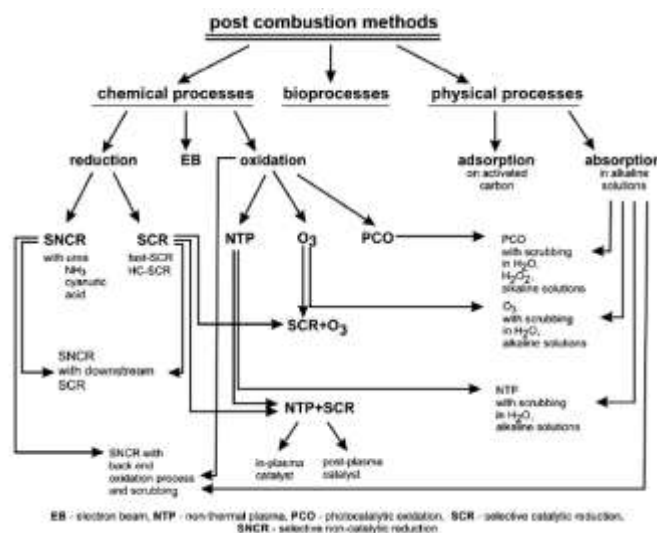
## مقدمه

دیگری از همین نویسندگان به‌طور مشروح معرفی شده‌اند (کیمی و همکاران، ۱۳۹۷). روش‌های حین احتراق تا ۵۰ درصد میزان تشکیل  $\text{NO}_x$  را کاهش می‌دهند این روش‌ها به‌کمک طراحی نوین مشعل‌ها، کنترل دما، زمان ماند و احتراق مرحله‌ای به‌کمک تنظیم نسبت سوخت و هوا تشکیل اکسیدهای نیتروژن در حین احتراق را محدود می‌کنند (Gholami *et al.*, 2020).

روش‌های پس‌از احتراق بسیار توسعه‌یافته و موردتوجه هستند، چون مقدار بسیار زیادی از حجم  $\text{NO}_x$  تولیدی را کم می‌کنند. مزیت عمده این روش‌ها درمقایسه با روش‌های حین احتراق، راندمان بالاتر حذف اکسیدهای نیتروژن و نیاز به تغییرات کمتر در سیستم احتراقی است. در حال حاضر راندمان کاهش اکسیدهای نیتروژن در این روش‌ها به بیش از ۸۰ درصد رسیده است (Gholami *et al.*, 2020). دو مسیر اصلی برای کاهش اکسیدهای نیتروژن در گازهای ارسالی به اتمسفر وجود دارد؛ مسیر اول حذف  $\text{NO}_x$  از گازهای دودکش و انتقال آن به محیطی دیگر (جذب فیزیکی) و مسیر دوم تجزیه اکسیدهای نیتروژن به ترکیبات بی‌اثر (جذب شیمیایی است (Skalska *et al.*, 2010). این روش‌ها در قالب تکنولوژی‌های مختلف ارائه شده‌اند که در شکل ۱ به‌طور خلاصه نشان داده شده است.

آلودگی‌های مهم هوا منوکسیدکربن، اکسیدهای نیتروژن، دی‌اکسیدگوگرد، ذرات معلق، ترکیبات آلی فرار، ازن و سرب هستند. این آلاینده‌ها از صنایع و منابع احتراقی متحرک و ساکن منتشر می‌شوند (Crippa *et al.*, 2016). اکسیدهای نیتروژن یک مجموعه معروف و مهم در بین ترکیبات شیمیایی آلاینده هوا هستند. این ترکیبات نه‌تنها آلاینده هوا هستند، بلکه می‌توانند با هوا واکنش داده و ازن تولید کنند، یا با مولکول‌های آب واکنش دهند و باران‌های اسیدی تولید شود و از این‌رو می‌توانند منبعی برای ایجاد آلاینده‌های ثانویه هم باشند (Bruce *et al.*, 2005).

اکسیدهای نیتروژن علاوه‌بر منابع احتراقی، از صنایع شیمیایی نیز به اتمسفر وارد می‌شوند که در این میان سیستم‌های احتراقی نقش زیادی در انتشار اکسیدهای نیتروژن به اتمسفر دارند. معمولاً روش‌های کاهش انتشار اکسیدهای نیتروژن به دو دسته تقسیم می‌شوند. اول روش‌های کاهش اکسیدهای نیتروژن در حین احتراق که عمدتاً از تشکیل اکسیدهای نیتروژن ممانعت می‌کنند و دوم روش‌های تصفیه گازها از اکسیدهای نیتروژن که به روش‌های بعد از احتراق معروف هستند. روش‌های کاهش اکسیدهای نیتروژن در حین احتراق، در مقاله مروری



شکل ۱- انواع روش‌های کاهش اکسیدهای نیتروژن بعد از احتراق (Skalska *et al.*, 2010)

## مواد و روش‌ها

برای تهیه مطالب این مقاله از بررسی منابع معتبر بین‌المللی شامل مقالات، گزارش‌های معتبر انجمن‌های علمی جهانی، اختراعات منتشر شده بین‌المللی و مطالعات داخلی استفاده شده است. این مطالب باهدف شناسایی انواع روش‌های کاهش اکسیدهای نیتروژن در گازهای دودکش دسته‌بندی و ارائه شدند و اساس و بنیان تعیین استراتژی‌های لازم برای کاهش این آلاینده هستند.

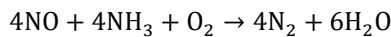
## نتایج

**جذب فیزیکی:** با تزریق یک جاذب (مثل: آمونیاک، پودر آهک، آلومینا یا کربن) و  $\text{NO}_x$  دیگر آلاینده‌ها (مثل گوگرد) حذف می‌شوند. این جاذب‌ها به شکل محلول یا دوغاب در یک سیستم اسکرابر یا به شکل جامد به کمک جذب سطحی اکسیدهای نیتروژن را کاهش می‌دهند (Gholami et al., 2020). تلاش‌های متعددی شده است که به کمک این روش‌ها، محصولاتی ناشی از جذب ایجاد شود که قابلیت فروش داشته باشند. جاذب‌های جامد مثل کربن فعال، زئولیت‌ها، اکسیدهای فلزی، سیلیکاژل و ساختارهای آلی-فلزی (MOF) در این روش استفاده می‌شوند. کربن فعال قدرت جذب بالایی دارد اما دیگر آلاینده‌های هوا مثل اکسید گوگرد یک سم برای آن محسوب می‌شود که باعث می‌شود افت جذب در اکسید نیتروژن مشاهده گردد. اگر از کربن استفاده شود، نمی‌توان محصول قابل فروشی تولید کرد. در حالی که زئولیت‌ها یک جاذب قوی، ارزان و غیرسمی هستند. مخصوصاً HZSM-5 که در محدوده‌ی گسترده‌ی دما بین ۳۰ تا ۳۵۰ درجه سلسیوس قدرت جذب بالایی دارد در حلال‌های مایع معمولاً از مواد قلیایی مثل اوره، آهک، پرمنگنات پتاسیم، آمونیاک و نظایر آن استفاده می‌شود چون pH یک پارامتر مهم در این فرآیند است (Gholami et al., 2020). می‌توان با اسپری دوغاب آهک و محلول آبی آمونیاک را در مسیر گاز دودکش تزریق کرد. آهک

واکنش‌پذیری بهتری نسبت به  $\text{SO}_2$  و آمونیاک واکنش‌پذیری بهتری با  $\text{NO}_x$  دارد (Li et al., 2019). فرآیندهای بازیابی جاذب اعم از فیلتراسیون، رسوبگذاری الکترواستاتیک و نظایر آن برای جدا کردن جاذب مورد استفاده قرار می‌گیرد (Anonymous, 1999). اشکال اصلی این روش منتقل کردن  $\text{NO}_x$  از یک محیط به محیط دیگر است. بنابراین ممکن است پسماندی ایجاد شود که دوباره نیاز به عمل‌آوری داشته باشد (Skalska et al., 2010). **جذب شیمیایی:** این روش  $\text{NO}_x$  را به مواد مطلوب یا بی‌اثر تبدیل می‌کند و به دو شکل احیاء یا اکسیداسیون  $\text{NO}_x$  قابل انجام است.

**اکسیداسیون:** در این روش، چون  $\text{NO}_x$  با والانس بالاتر، حلالیت بیشتری در آب دارد، والانس یون نیتروژن بالا می‌رود تا اجازه دهد آب را جذب کند. این روش با استفاده از کاتالیست امکان‌پذیر است و همچنین استفاده از یک عامل اکسند مثل تزریق پروکسید هیدروژن با جریان هوا انجام‌پذیر است در این واکنش ازن به‌عنوان عامل اکسند در واکنش شرکت می‌کند (Anonymous, 1999). با تزریق یک اکسید کننده<sup>۱</sup> و اکسیداسیون نیتروژن به والانس‌های بالاتر،  $\text{NO}_x$  قابل حل در آب تولید می‌شود. اگر این اتفاق به‌همراه یک جاذب‌گاز انجام شود، مؤثر خواهد بود. ماده اکسید کننده (ازن، اکسیژن یونیزه، پروکساید هیدروژن، یون‌های هیپوکلریت و کلراتو دیگر مواد اکسند) در جریان هوا تزریق می‌شود. همچنین دستگاه‌های تولیدکننده یون‌های اکسیژن پلاسما ی غیردمایی به‌همراه جریان هوا هم می‌توانند این ترکیب اکسیدکننده را ایجاد کنند. مواد دیگر هم می‌توانند به این جریان تزریق و مخلوط شوند که سرعت اکسیداسیون را بالا ببرند استفاده از کاتالیست‌های اکسند در کنار عامل اکسیدانت هم مطرح است اسیدنیتریک می‌تواند در آب جذب شود هم‌چنین پروکساید هیدروژن یا یک سیال‌بازی مثل کلسیم یا آمونیاک هم در آب حل می‌شوند و یک سیال‌بازی را می‌سازند که با اسیدنیتریک و یا

<sup>۱</sup>. Injection of oxidant



واکنش توسط کاتالیست‌هایی انجام می‌شود که می‌توانند در دمای پایین کار کنند. انواع مختلف کاتالیست‌های SCR استفاده شده‌اند. همچنین نمونه‌های جدید آن در حال توسعه یافتن هستند. به‌طور کلی سه گروه اصلی از کاتالیست‌ها وجود دارند، کاتالیست‌های پایه‌دار فلزات نجیب مثل Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>، اکسیدهای فلزی کاتالیستی مثل اکسید وانادیوم، اکسید تیتانیوم، زئولیت‌ها یا سیلیکات‌هایی که با یون فلزی تبادل‌یونی کرده‌اند. این مواد حفرات داخلی منظمی در ابعاد مولکولی دارند و شبکه‌ای از حفرات و کانال‌ها در آن‌ها وجود دارد. مثل Cu-ZSM-5 (Gholami *et al.*, 2020). براساس نوع کاتالیست استفاده شده، محدوده دمای بهینه برای واکنش‌ها مشخص می‌شود و معمولاً در محدوده ۳۰۰-۸۰۰ K است. اخیراً کاتالیست‌های زئولیتی جایگزین کاتالیست‌های بر پایه اکسیدهای فلزی شده‌اند. توجه ویژه بر روی Fe-ZSM-5 است که در NH<sub>3</sub>-SCR و HC-SCR استفاده می‌شود. دلیل آن فعالیت بالا، مقاومت بالا به حضور SO<sub>2</sub> و آب در شرایط SCR است. سودمندی SCR ناشی از فاکتورهای متفاوتی مثل نوع کاتالیست، محل قرارگیری آن، توزیع آمونیاک و موارد دیگر دارد. بسیار مهم است که آمونیاک به‌طور کامل توزیع شود تا نسبت NH<sub>3</sub>/NO<sub>x</sub> در حدودی باشد که نشت آمونیاک از گازهای دودکش اتفاق نیفتد. اگر به‌ازای یک مول NO<sub>x</sub>، ۰/۶ تا ۰/۹ مول آمونیاک استفاده شود، ۱-۵ ppm آمونیاک واکنش نداده از سیستم خارج می‌شود. از آنجا که انتشار آمونیاک بسیار مخرب‌تر از NO<sub>x</sub> است و حدمجاز آن کمتر از NO<sub>x</sub> است لذا نشت آن موضوع مهمی است. اگرچه روش SCR خیلی متداول است اما این روش ارزان نیست و استفاده از یک کاتالیست به معنی آن است که این کاتالیست محدودیت طول عمر دارد و ممکن است توسط گازهای دودکش مسموم شود و یا توسط غبارها تخریب شود (Skalska *et al.*, 2010).

از اصلاحات انجام‌شده بر روی SCR، فرآیند SCR سریع<sup>۳</sup>

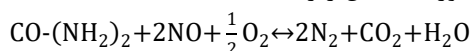
اسیدسولفوریک واکنش می‌دهد و نمک‌های سولفات و نیترات حاصل، بازیابی می‌شوند. استفاده از آب یا هیدروژن پروکساید می‌تواند NO<sub>x</sub> را جذب کند و اسیدنیتریک تولید کند که به‌عنوان یک محصول جانبی فروش رسد (Anonymous, 2016, Si *et al.*, 2021).

**احیاء:** در این روش یک احیاگر شیمیایی، اکسیژن را از اکسیدنیتروژن می‌گیرد. استفاده از احیاء انتخابی کاتالیستی (SCR<sup>۱</sup>)، احیاء انتخابی غیر کاتالیستی با استفاده از آمونیاک یا اوره (SNCR<sup>۲</sup>)، پلاسماهای غیرحرارتی اگر همراه با یک ماده کاهنده شیمیایی باشد، NO<sub>x</sub> را احیاء می‌کند. در تمامی این روش‌ها تلاش بر این است که سطح والانس نیتروژن به صفر برسد. این فرآیندها در محدوده وسیعی از منابع و سوخت‌ها کاربرد دارند (Anonymous, 2016).

امروزه رایج‌ترین این روش‌های شیمیایی، SCR است. در این روش از کاتالیست‌ها استفاده می‌شود. ماده احیاگر به مخلوط تزریق می‌شود، NO<sub>x</sub> احیاء می‌شود. که از مؤثرترین روش‌های کاهش NO<sub>x</sub> در گازهای دودکش است. اگرچه این تکنولوژی هزینه اولیه بالایی دارد و کاتالیست‌های آن زمان عمر معینی دارند و همچنین امکان نشت آمونیاک وجود دارد (Wang *et al.*, 2018). در اواسط دهه ۱۹۸۰، SCR اولین‌بار برای توربین‌های گازی در آمریکا استفاده شد که توانست میزان NO<sub>x</sub> را به ۱۰ ppm برساند. کاتالیست‌های قدیمی این روش از فلزات گران‌بها تهیه می‌شدند اما امروزه از کاتالیست‌های فلزی بر پایه زئولیت استفاده می‌شود. دمای عملکردی کاتالیست‌ها با توجه به فلز به کار رفته در آن متفاوت است. در بویلرها، SCR همراه با LNB می‌تواند NO<sub>x</sub> را به ۵-۱۰ ppm برساند. اولین سیستم تجاری SCR در ژاپن در ۱۹۷۵ شروع به کار کرد. در ۱۹۸۵ اولین پایلوت آزمون SCR در یک واحد ذغال‌سنگ سوز در ایالات متحده راه‌اندازی شد (Skalska *et al.*, 2010). عموماً SCR در حضور آمونیاک و اکسیژن انجام می‌شود و واکنش استوکیومتری آن به صورت زیر است:

کاهش شدید سرعت واکنش احیاء، اتفاق می‌افتد. از طرفی ترکیبات گوگرد موجود در سوخت، سمی پایدار برای کاتالیست هستند یا می‌توانند با آمونیاک واکنش دهند و ترکیبات آمینی گوگردی خورنده ایجاد کنند. سولفات آمونیوم انتشار ذرات معلق را افزایش می‌دهد. همچنین دفع کاتالیست‌های مصرف شده هم یک مشکل محیط‌زیستی SCR است (Richards, 2003).

یکی دیگر از روش‌های کنترل آلایندگی  $\text{NO}_x$ ، احیاء انتخابی غیر کاتالیستی SNCR است که از آمونیاک، اوره یا اسید سیانوریک به عنوان احیاگر استفاده می‌کند. واکنش با اوره به شکل زیر است:



این فرآیند داخل بویلر یا کانالی که دما در محدوده ۹۰۰ تا ۱۱۰۰ درجه سلسیوس است، کار می‌کند. این فرآیند به دلیل دمای بالا، آمونیاک یا اوره را یونیزه می‌کند و به خاطر دمای بالا دیگر به کاتالیست و محیط پلاسمای غیرحرارتی نیازی ندارد. این محدوده دمایی آنقدر بالا است که نشت آمونیاک اتفاق نمی‌افتد و آمونیاک واکنش نداده اکسید می‌شود و  $\text{NO}_x$  تولید می‌شود. محدوده دمایی برای اوره و آمونیاک متفاوت است. در قیاس با SCR، SNCR دمای بالاتری نیاز دارد اما مشکل اصلی SNCR راندمان پایین، ۳۰ تا ۷۵٪ است. این روش اولین بار در دهه ۱۹۷۰ رونمایی شد و در ۱۹۷۴ با تزریق آمونیاک در گازهای شعله احیاء  $\text{NO}_x$  مشاهده شد. SNCR یک استراتژی جذاب است چون بسیار ساده است و یک سیستم بدون کاتالیست است و هزینه‌های سرمایه‌گذاری و عملیاتی کمتری نیاز دارد و به راحتی در اکثر سیستم‌های موجود قابل نصب است. به دلیل راندمان پایین آن حتماً باید با یک روش کنترلی دیگر یا روش‌های بهبود احتراق استفاده شود. عیب اصلی آن این است که خود فرآیند SNCR هم منبعی برای تولید  $\text{N}_2\text{O}$  بالا (۷۰-۲۰۰ ppm) و انتشار منوکسیدکربن (در مواقعی که تزریق اوره انجام می‌شود) می‌باشد (Pronobies et al., 2017).

است که راندمان حذف  $\text{NO}_x$  را بالاتر می‌برد در این روش در بالادست واحد SCR یک کاتالیست اکسیداسیون نصب می‌گردد و تقریباً ۵۰٪  $\text{NO}$  به  $\text{NO}_2$  اکسید می‌شود. با این روش بهبود، حجم کاتالیست مصرفی در SCR کاهش یابد. تعدادی از کاتالیست‌های اکسیداسیون عبارتند از کاتالیست‌های بر پایه Pt، اکسیدهای فلزی بدون پایه مثل:  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ ،  $\text{CuO}_x$ ،  $\text{MnO}_x$ . کاتالیست‌های تجاری مثل  $\text{WO}_3$  یا  $\text{MoO}_2$  ارتقاء یافته‌اند. یکی از مؤثرترین آنها  $\text{CoO}_4$  است که بسیار در فرآیند اکسیداسیون مؤثر است و در دمای ۵۷۳K می‌تواند حدود ۷۶٪  $\text{NO}$  را اکسید کند. به جای کاتالیست‌های اکسیداسیون می‌توان از یک عامل اکسنده مثل ازن هم استفاده کرد تا راندمان حذف  $\text{NO}_x$  بالا رود. در گزارشی آمده است که تزریق ازن توانسته است راندمان حذف  $\text{NO}_x$  را از ۵۱٪، ۶۷٪، ۷۶٪، ۹۳٪ در دمای ۴۲۳K، ۴۴۳، ۴۷۳، ۵۰۳ به ترتیب به ۸۰٪، ۸۶٪، ۹۰٪ و ۹۷٪ برساند. همانطور که در قبل اشاره شد استفاده از آمونیاک دو مشکل اصلی؛ نشت و سختی در حمل و نقل و نگهداری را دارد. این موانع با جایگزینی آمونیاک توسط هیدروکربن‌ها برطرف می‌شود. (HC-SCR) در سال ۱۹۹۲ استفاده از متان بر روی کاتالیست Co-ZSM-5 در SCR گزارش شده است. هیدروکربن‌های دیگر هم در HC-SCR مطالعه شده‌اند مثل: متان، اتیلن، پروپان و هیدروکربن‌های سنگین‌تر (Yeh et al., 2005)؛ در مقایسه مواد کاهنده بر روی کاتالیست Co-HZSM-5 در یک راکتور پلاسمای غیرحرارتی، بهترین میزان تبدیل  $\text{NO}_x$ ، ۹۵٪ بدست آمد که مربوط به اضافه کردن ۵۰۰ ppm، استیلن در ۵۷۳K بود در حالی که برای ۵۰۰ ppm اتیلن و ۱۰۰۰ ppm متان، میزان تبدیل ۷۰٪ و ۲۹٪ بود (Skalska et al., 2010). استفاده از SCR، افت فشار را بیشتر می‌کند پس مصرف سوخت هم بیشتر می‌شود و می‌تواند کمی آلودگی را تشدید کند. از مشکلات مهم SCR، نشت آمونیاک و وابستگی به دما است به طوری که در دمای بالاتر از ۵۳۰ درجه سلسیوس، آمونیاک هم اکسید می‌شود و در دمای کمتر از ۱۷۰ درجه سلسیوس نشت آمونیاک به دلیل

خشک است، مناسب می‌باشد. اکثر محققان در تمام دنیا در حال بررسی این فناوری هستند. استفاده از پلاسمای غیرحرارتی به‌همراه کاتالیست می‌تواند با دو جانمایی کار کند، قراردادن کاتالیست در منطقه تخلیه، درواقع کاتالیزگری در محیط پلازما و یا پایین‌دست منطقه تخلیه و کاتالیزگری در بعداز پلازما. اثرات اضافه شدن فناوری پلاسمای غیرحرارتی به فرآیند کاتالیستی حذف  $\text{NO}_x$  برای کاتالیست‌های  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ ،  $80\%$  و برای  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ ،  $40\%$  گزارش شده است. در حالی که بدون استفاده از پلازما میزان تبدیل  $50\%$  و  $10\%$  است. در گزارش دیگری راکتور پلاسمایی که با ذرات دی‌الکتریک که از آلومینای پوشش داده شده با  $\text{Pd}$  و  $\text{BaTiO}_3$  درست شده‌اند پر شده است،  $99\%$  حذف  $\text{NO}$  را در غلظت اولیه  $265 \text{ ppm}$  گزارش کرده‌اند (Anonymous, 1999).

علاوه‌بر استفاده از کاتالیست در NTP تزریق ماده افزودنی راندمان این فرآیند را بسیار بالا برده است. اضافه کردن هیدروکربن‌ها به گاز دودکش اکسیداسیون  $\text{NO}$  را بیشتر می‌کند و می‌تواند راندمان حذف  $\text{NO}_x$  را بهبود بخشد. اگرچه NTP یک فناوری بسیار مؤثر است و هزینه عملیاتی و سرمایه‌گذاری متوسطی می‌خواهد اما استفاده از این روش ریسک انتشار ازن و تشکیل محصولات جانبی مثل دی‌اکسید کربن را افزایش می‌دهد. البته یکی از پارامترهای مهم که روی تشکیل ازن اثر دارد، دما است. مقدار این ماده اکسید کننده با افزایش دما در فرآیند پلاسمای غیرحرارتی کاهش می‌یابد. NTP یک فرآیند مؤثر است که می‌تواند نه تنها  $\text{NO}_x$  را کنترل کند بلکه می‌تواند  $\text{SO}_x$  و هیدروکربن‌های سبک تر (VOC) را هم کنترل کند (Skalska et al., 2010). متان و هگزان هم به‌عنوان احیاگر در روش پلاسمای غیرحرارتی می‌توانند  $\text{NO}_x$  را حذف کنند. کاهنده توسط ولتاژ بالای گذرا یونیزه می‌شود و پلاسمای غیرحرارتی ایجاد می‌شود. این کاهنده یونی شده با  $\text{NO}_x$  واکنش می‌دهد. در یک مورد تجاری شده از آمونیاک به‌عنوان احیاگر استفاده شده است. راکتور پلاسمای غیرحرارتی می‌تواند بدون یک عامل

احیاء کاتالیستی غیرانتخابی ( $\text{NSCR}^1$ ) مشابه روشی است که در اتومبیل‌ها استفاده می‌شود و می‌تواند در موتورهای احتراق داخلی استفاده شود. کاتالیست‌های سه‌منظوره به‌کار رفته در این روش نیازی به ماده احیاگر ندارند چون از هیدروکربن‌های نسوخته به‌عنوان عامل احیاگر استفاده می‌کنند. کاتالیست نیاز دارد که میزان اکسیژن در گازهای دودکش بیشتر از  $5/0\%$  نباشد. این فناوری از مخلوط غنی از سوخت استفاده می‌کند و به‌کمک فشار پشت دودکش از بین کاتالیست عبور می‌کند و باعث می‌شود که مصرف سوخت در موتور مخصوصا در موقع ترمز افزایش یابد. اگرچه که می‌تواند میزان  $\text{NO}_x$  را  $90\%$  تا  $98\%$  کنترل کند (Ando, 1989).

یکی دیگر از روش‌های احیاء شیمیایی، پلاسمای غیرحرارتی ( $\text{NTP}^2$ ) است. این فرآیند در یک مخزن تخلیه دی‌الکتریک<sup>3</sup> یا مخزن تخلیه پالسی<sup>4</sup> در محیط پلاسمای غیرحرارتی، واکنش احیاء برای  $\text{NO}_x$  اتفاق می‌افتد که می‌تواند مستقیم آن‌را به نیتروژن تبدیل کند و یا رادیکال‌های نیتروژن یا اکسیدهای نیتروژن با اتم اکسیژن بیشتر و ازن تولید کند (آناقیزی و همکاران 1392). فرآیند پلاسمای غیرحرارتی نمی‌تواند به‌تنهایی  $\text{NO}_x$  را به میزان زیاد، کم کند چون در گازهای دودکش اکسیژن وجود دارد و همچنین خود فرآیند پلاسمای غیرحرارتی یون‌های اکسیژن و ازن ایجاد می‌کند که البته این مواد نقش مهمی در اکسیداسیون  $\text{NO}$  به  $\text{NO}_2$  دارند. فرآیند پلاسمای غیرحرارتی می‌تواند با یک جاذب همراه باشد و  $\text{NO}_2$ ‌ها را جذب کند چون این ترکیب بهتر از  $\text{NO}$  حل می‌شود. آب، پراکسید هیدروژن یا سیالات بازی می‌توانند به‌عنوان جاذب استفاده شوند انتخاب جاذب بستگی به محصول بدست آمده دارد. استفاده از یک اسکرابر با محلول  $\text{N}_2\text{SO}_3$  توانسته است نیتروژن را از  $\text{NO}_x$  تولید کند این اسکرابر می‌تواند بعد از پلاسمای غیرحرارتی قرار گیرد. بهبود این فرآیند با اضافه کردن یک عامل احیاگر به پلاسمای غیرحرارتی همراه با یک کاتالیست است. از لحاظ کاربردی این ایده هم در این روش که یک فرآیند

3. Dielectric barrier discharge  
4. pulsed corona discharge

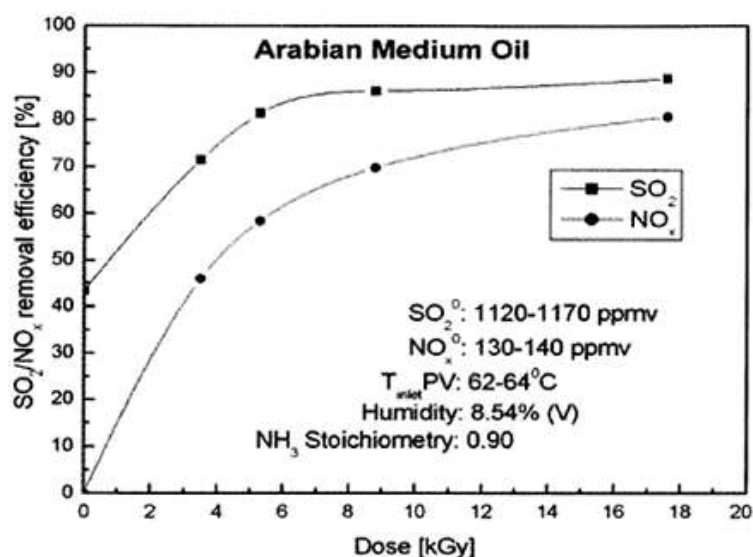
1. Non selective catalytic reduction  
2. Non thermal plasma

مزیت نسبی این فناوری را آشکار کرد. در حال حاضر در این واحدها از اسکرابر آمونیاک استفاده می‌شود و توانسته است در شرایط رطوبت بالا در گازهای دودکش  $SO_2$  ۹۵٪ و  $NO_x$  ۷۰٪ تا ۸۰٪ را حذف کند. مواد جانبی به‌عنوان کود به‌فروش می‌رسند. این فناوری امیدبخش ترین تکنولوژی پیشرفته برای کاهش آلودگی هوا است. این روش مواد زائد ندارد و مواد حاصله محصول جانبی است و قابل فروش می‌باشند. شکل ۲ اثر میزان تشعشع بر میزان حذف  $NO_x$  را برای نفت حاوی ۲/۸۱ wt% گوگرد نشان می‌دهد. این روش حتی در کوره‌های ذوب مس که مقدار گوگرد بالای ۱۵wt% یا واحدهای تولید اسید سولفوریک، بسیار کارا است. تجهیزات اصلی این فرآیند، اسپری خنک‌کن، سیستم تزریق آمونیاک، مخزن فرآیندی همراه با شتاب دهنده، غبارگیر ESP و سیستم کنترل کامپیوتری است (Basfar *et al.*, 2010).

هم یکی از گزینه‌های کاهش  $NO_x$  بعد از احتراق است اما هنوز محدودیت تجاری دارد. این یک فناوری جدید است که در دو مرحله اکسیدهای نیتروژن را احیاء می‌کند کاتالیست آن با پتاسیم نیترات تلقیح شده است. در مرحله اول کاتالیست  $NO$  را به  $NO_2$  و  $CO$  را به  $CO_2$  تبدیل می‌کند. سپس  $NO_2$  جذب کاتالیست  $SCONOX$  می‌شود.  $NO_2$  جذب شده توسط هیدروژن رقیق شده از سیستم دفع می‌شود و درحین دفع احیاء می‌شود و نیتروژن و بخار آب تولید می‌کند. سازنده‌ها میزان انتشار  $NO_x$  را ۲ppm و  $CO$  را ۱ppm تضمین می‌کنند. از آنجا که آمونیاک استفاده نمی‌شود خیلی از مشکلات  $SCR$  را ندارد اما هزینه و افت فشار این سیستم به‌طور چشمگیری بیشتر از  $SCR$  است. این فرآیند در واحدهایی که گوگرد دارند مناسب نیست. این روش از لحاظ تکنیکی و تجاری یک تکنولوژی مطلوب در کاهش آلاینده‌های هوا است. این تنها روشی است که کمترین میزان  $NO_x$  یعنی ۲ ppm را در حضور ۱۵٪ اکسیژن ایجاد می‌کند (Richards, 2003).

کاهنده استفاده شود و از ازن برای بالا بردن والانس نیتروژن استفاده کند و با جذب آن اسیدنیتریک تولید کند استفاده از  $NTPR$  و تزریق اکسیژن و استفاده از جاذب می‌تواند راندمان ۶۰٪ تا ۸۰٪ را برای بویلرهای مشعل-دیواره‌ای داشته باشد (Anonymous, 1999).

یکی از فناوری‌های امیدبخش در جهت کاهش آلودگی هوا، استفاده از فناوری پرتوهای الکترونی گازهای دودکش است. این فناوری در دسته فناوری‌هایی است که می‌تواند چند آلاینده را همزمان حذف و کنترل کند. این فناوری توانایی دارد که به‌طور همزمان  $NO_x$  و  $SO_x$  را حذف کند. این فناوری اولین بار در ۱۹۸۰ در ژاپن توسعه یافت. از آن زمان این فناوری ارزشمند به‌طور گسترده در تمام دنیا مطالعه شده است. به‌سرعت بعد از انجام مطالعات آزمایشگاهی در دهه ۱۹۸۰ اولین پایلوت در نیروگاه ساخته شد و اولین واحد صنعتی در نیروگاهی در شمال هلند افتتاح شد و دو مورد دیگر در چین ساخته شد. فرآیند پرتوهای الکترونی، گازهای دودکش را در معرض جریانی معادل ۳۰۰-۸۰۰ Kev قرار می‌دهد. این جریان، رادیکال‌های فعالی ایجاد می‌کند که می‌تواند از  $NO_x$  و  $SO_x$  اسید نیتریک و اسید سولفوریک درست کند. در حضور آمونیاک این اسیدها به سولفات آمونیوم و سولفات نیترات آلومینیوم تبدیل می‌شود و می‌توانند به‌عنوان محصول جانبی فیلتر شوند و به‌عنوان کود شیمیایی استفاده شوند و اخیراً گزارش شده است که راندمان حذف این روش برای  $SO_2$  تا ۹۵٪ و برای  $NO_x$  بالاتر از ۸۵٪ است. از عمده مزایای این فناوری پسماند کم، سادگی نصب تجهیزات و فضای مورد نیاز کم است. کل هزینه حذف همزمان  $NO_x$  و  $SO_2$  در این فرآیند بیشتر از یک فرآیند سولفورزدایی معمولی نیست (Skalska *et al.*, 2010).<sup>۱</sup>  $EBFGT$  در مقیاس صنعتی تا سال ۲۰۱۰ در دو نیروگاه در چین و هلند نصب شده است. در چین هدف اصلی کاهش  $SO_2$  بود اما در هلند حذف همزمان  $SO_2$  و  $NO_x$  از گازهای دودکش بود. راندمان موفق این واحدها در شرایط مختلف عملیاتی برای حذف این آلاینده‌ها



شکل ۲- اثر میزان تشعشع در میزان کاهش SO<sub>2</sub> و NO<sub>x</sub> (Basfar et al., 2010)

مختلفی از میکروارگانیسم‌ها شناخته شده‌اند که چنین توانایی دارند. حدود ۴۸٪ NO<sub>x</sub> توسط فرآیندهای بیولوژیکی حذف می‌شوند. این نتایج برای یک بستر خالی با زمان ماند ۶ دقیقه بدست آمده است. اگرچه بیوفیلتراسیون یک فناوری مناسب از لحاظ هزینه است. این فناوری هنوز در حال توسعه است و به دلایل فنی برای بلوغ نیاز به زمان دارد (Stratos & Jozewicz, 2005).

## بحث

کاهش انتشار اکسیدهای نیتروژن در گازهای ارسالی به اتمسفر با چهار روش اصلی جذب فیزیکی، اکسیداسیون شیمیایی، احیاء شیمیایی و فرآیندهای بیولوژیکی انجام می‌شود. در فناوری‌های مختلف، هر روش نوع جاذب، عامل اکسیداسیون یا احیاگر و نوع عامل بیولوژیکی متغیر است و شرایط فرآیندی که می‌خواهد از این روش‌ها بهره‌بردار شود با توجه به راندمان، هزینه و دیگر موارد سنجیده می‌گردد. در بین فرآیندهای شیمیایی فرآیند اصلاح شده SCR بیشترین توسعه را پیدا کرده است اما رقبای آن فرآیندهای پرتودهی الکترونی و بیولوژیکی هستند که هنوز در مرحله توسعه فناوری هستند و نسبت به SCR مزایای توسعه بیشتری دارند. در جدول ۱ انواع این روش‌ها مقایسه شدند.

**فرآیندهای بیولوژیک:** یکی از روش‌های جدید در فناوری‌های کاهش اکسیدهای نیتروژن، استفاده از سیستم‌های بیولوژیکی است. بیوفیلتراسیون به‌طور مؤثری برای ترکیبات هیدروکربنی سبک استفاده شده است. در این روش، فرآیند خالص‌سازی بر مبنای ارگانیسم نیتروژن‌زدایی انجام می‌شود. خاک و کمپوست می‌توانند مواد فعال باشند و مواد موجود در گازها با مواد بیولوژیکی فعال حذف شوند. بررسی امکان استفاده از یک بیوفیلتر در حذف NO<sub>x</sub> توسط باکتری با کمک پسماند چوب بررسی شده است که راندمان بالای ۹۰٪ حذف NO را دارد. در ۱۹۹۷ در گزارشی از جلبک *Dunaliella tertiolecta* برای حذف NO<sub>x</sub> استفاده شد. برای مقدار NO<sub>x</sub> بین ۲۵-۵۰۰ ppm با دبی گازی ۱۵۰ ml/min حدود ۶۵٪ NO<sub>x</sub> حذف می‌شود. در گزارشی حذف حدود ۹۶٪ با استفاده از این جلبک در راکتور جریان متقابل آمده است. بیوفیلتراسیون که با چپس‌های چوبی و کمپوست پر شده است حدود ۹۹٪ NO<sub>x</sub> را حذف می‌کند. نتایج نشان می‌دهد که در فرآیند نیتروژن زدایی بیولوژیکی، مقدار اکسیژن محدودکننده است. غلظت‌های بالاتر NO<sub>x</sub> با اضافه کردن گلوکز به بیوفیلترهای چوبی بهتر حذف می‌شوند. انواع



جدول ۱- مقایسه فناوری‌های کاهش اکسیدهای نیتروژن بعد از احتراق

راندمان (%)	معایب	مزایا	وضعیت	دما (کلوین)	فناوری
۵۵-۹۸	مصرف انرژی بالا	محصولات بی‌خطر، مؤثرتر از SCR در دمای پایین‌تر	تجاری شده	۵۰۳-۴۴۳	O <sub>3</sub> +SCR Fast SCR
۴۰-۹۵	ریسک انتشار O <sub>3</sub> و CO	مؤثرتر از SCR در دمای پایین‌تر	درحال توسعه	۴۷۳	NTP+SCR
۳۰-۷۵	راندمان کم	ساده و کم‌هزینه	تجاری شده	۱۲۰۰	SNCR
(۸۵) NO <sub>x</sub> (۹۵) SO <sub>2</sub>	مصرف انرژی بالا، خالص‌سازی گازهای دودکش از ذرات معلق	پسماند ندارد، محصولات جانبی مناسب، کنترل راحت عملیات، حذف چند آلاینده	تجاری شده در ۲۰۱۰	۸۱۳-۶۷۳	EBFGT
۶۵-۹۹	نیاز به سیستم خنک کن گازهای دودکش، حساس به مقدار آلاینده و تغییرات دما، مشکل دفع بیومس تولیدی	هزینه عملیاتی کم، قابل کاربرد در غلظت‌های کم NO <sub>x</sub> و دبی حجمی بالای گازهای دودکش	درحال توسعه		بیوفیلتراسیون
۶۸-۸۲	در غلظت‌های کم NO <sub>x</sub> آزمایش شده، کاتالیست‌های اضافی می‌خواهد	عملکرد در نورمرئی			PCO
۶۰	راندمان پایین	حذف چند آلاینده، کنترل راحت	تجاری شده و درحال بهبود	۳۱۸	جذب فیزیکی
۹۷	مصرف انرژی بالا، تولید H <sub>2</sub> S	حذف چند آلاینده، احیاء مستقیم NO <sub>x</sub>		۶۷۳-۳۷۳	جذب فیزیکی همراه با ازن

## تشکر و قدردانی

نویسندگان از پژوهشگاه نیرو و همچنین انجمن احتراق ایران سپاسگزاری می‌نمایند.

## منابع

- آناقیزی، ج، طالبی زاده، پ، میرپور ش، رحیم زاده ج، قمی ح، ۱۳۹۲. طیف سنجی نوری راکتور پلاسمای سرد کاهنده غلظت گازهای آلاینده سمی NO<sub>x</sub>، بیستمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران، شیراز.
- کمیلی، س، مصطفایی ع، جلالی لیچایی م، ۱۳۹۷. روش‌های کاهش اکسیدهای نیتروژن در محفظه احتراق، فصلنامه علمی محیط زیست و توسعه فرابخشی، دوره ۳، شماره ۶۱، صفحه ۱۱ تا ۲۴.
- Ando, J., 1989. Review of Japanese NO<sub>x</sub> control technology for stationary sources, T. Schneider and L. Grant (Editors), Air Pollution by Nitrogen Oxide, Elsevier Scientific Publishing Company. Vol. 21, pp: 699-714.
- Anonymous, 2016. Energy and air pollution, www.iea.org.
- Anonymous, 1999. EPA technical report, Nitrogen Oxides (NO<sub>x</sub>), Why and How They Are Controlled, EPA-456/F-99-006R.
- Basfar, A.; Osama, I.F.; Kunnummal, N.; Chmielewski, A.G.; Licki, J.; Pawelec, A.; Zimek, Z. and Warych, J., 2010. A review on electron beam flue gastreatment (EBFGT) as a multicomponent air pollution control technology. Nukleonika. Vol.55, No. 3, pp: 271-277.
- Bruce, W.L., Feeley, T., Murphy, J. and Green, L., 2005. A Review of DOE/NETL's Advanced NO<sub>x</sub> Control Technology R&D Program for Coal-Fired Power Plants, Project

- by oxidation methods. *Journal of Environmental Sciences*. Vol. 101, pp: 49–71.
13. **Skalska, K.; Miller, J.S. and Ledakowicz, S., 2010.** Trends in NO<sub>x</sub> abatement: A review. *Science of the Total Environment*. Vol. 408, pp: 3976–3989.
  14. **Stratos, T.E. and Jozewicz, W., 2005.** Multipollutant Emission Control Technology Options for Coal-fired Power Plants, EPA-600/R-05/03.
  15. **Wang, Y.; Chen, B.; Zhu, Y.; Fu, L.; Wu, Y. and van Ree, T., 2018.** Metal Oxides in Energy Technologies. Elsevier. pp: 341–360.
  16. **Yeh, S.; Rubin, E.S.; Taylor, M.R. and Hounshell, D.A., 2005.** Technology Innovations and Experience Curves for Nitrogen Oxides Control Technologies. *Journal of the Air & Waste Management Association*. Vol. 55, pp: 1827-1838.
  8. **Crippa, M.; Maenhout, G.; Dentener, F.D.; Guizzardi, D.; Sindelarova, K.; Muntean, M.; Van Dingenen, R. and Granier, C., 2016.** Forty years of improvements in European air quality: regional policy-industry interactions with global impacts, *Atmos. Chemical Physics*. Vol. 16, pp: 3825–3841.
  9. **Gholami, F.; Tomas, M.; Gholami, Z. and Vakili, M., 2020.** Technologies for the nitrogen oxides reduction from flue gas: A review, *Science of the Total Environment*. vol. 714, 136712.
  10. **Li, G.; Wang, B.; Xu, W.Q.; Li, Y.; Han, Y. and Sun, Q., 2019.** Simultaneous removal of SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> from flue gas by wet scrubbing using a urea solution. *Environmental Technology*. Vol. 40, No. 20, pp: 2620-2632.
  11. **Richards, J.R., 2000.** Control of Nitrogen Oxides Emissions, EPA Contract No. 68D99022.
  12. **Si, M.; Shen, B.; Adwek, G.; Xiong, L.; Liu, L.; Yuan, P.; Gao, H.; Liang, C. and Guo, O., 2021.** Review on the NO removal from flue gas report, DOE/NETL NO<sub>x</sub> R&D Program Review.

## Technologies to Reduce the Emission of Nitrogen Oxides in Flue Gases

Samane Komeili<sup>\*1</sup>, Abdollah Mostafaei<sup>2</sup>, Morteza Jalali Lichei<sup>2</sup>

1\* Department of Chemical Industry, Technical and Vocational University (TVU), Tehran, Iran

2- Department of Environment, Niroo Research Institute (NRI), Tehran, Iran

### Abstract

Nitrogen oxides are one of the most important pollutants in the air, which releasing into the atmosphere causes to produce of dangerous secondary pollutants. Identifying the various methods of reducing this pollutant in the chimney is an important guide for choosing an effective method to achieve the desired level of this pollutant according to the type of industry for experts. In this paper, methods for reducing nitrogen oxides in flue gas flow are reviewed. These methods include chemical processes such as plasma and non-plasma oxidation by an oxidizing agent, catalytic and non-catalytic reduction, electron irradiation, biological process, and physical adsorption processes on the surface. These methods separate nitrogen oxide from a gaseous stream and convert it into inert materials. These methods are very effective for industries that use old technologies and are highly polluting. The main technologies introduced in this article are among the four main methods with developed technology or they are close to development and can be used in Iranian industries.

**Keywords:** Nitrogen Oxides, Oxidation, Reduction, Adsorption