

УДК 620.91:504.062

© А. Л. Шкаровский, д-р техн. наук, профессор  
© А. М. Гримитлин, д-р техн. наук, профессор  
© В. Р. Таурит, д-р техн. наук, профессор  
(Санкт-Петербургский государственный  
архитектурно-строительный университет,  
Санкт-Петербург, Россия)  
E-mail: szkarowski@mail.ru, grimitlin@avoknw.ru,  
taurit\_v\_r@mail.ru

DOI 10.23968/1999-5571-2025-22-4-97-107

© A. L. Shkarovskiy, Dr. Sci. Tech., Professor  
© A. M. Gritmitlin, Dr. Sci. Tech., Professor  
© V. R. Taurit, Dr. Sci. Tech., Professor  
(Saint Petersburg State University  
of Architecture and Civil Engineering,  
St. Petersburg, Russia)  
E-mail: szkarowski@mail.ru, grimitlin@avoknw.ru,  
taurit\_v\_r@mail.ru

## СОКРАЩЕНИЕ ВЫБРОСОВ ВРЕДНЫХ ВЕЩЕСТВ С ОТХОДЯЩИМИ ГАЗАМИ ПРОМЫШЛЕННЫХ ПЕЧЕЙ

### REDUCTION OF EMISSIONS OF HARMFUL SUBSTANCES WITH EXHAUST GASES OF INDUSTRIAL KILNS

Представлены результаты исследований, целью которых является снижение выброса вредных веществ, образующихся при сжигании газового топлива в промышленных печах специального назначения. Для этого рассмотрены задачи образования и снижения выброса оксидов азота при сжигании топлива в печи производства радиотехнической керамики. Значительную трудность решения задачи представляет невозможность изменить условия сжигания топлива, определяемые технологическими параметрами печи. В основу методологии работы положено технико-экономическое сравнение различных способов подавления выбросов оксидов азота и выбор оптимального варианта. Выполнено конструктивное проектирование системы азотоподавления, совмещенной с существующей установкой мокрой очистки отходящих газов. Экспериментально исследованы различные варианты ее работы. Определена эффективность каждого варианта и обоснован предпочтительный вариант работы системы с использованием каталитических свойств побочного продукта технологического процесса. Научные и практические результаты дают возможность значительно снизить загрязнение воздуха в прилегающих жилых районах города.

*Ключевые слова:* промышленные печи, продукты сгорания, оксиды азота, каталитическое окисление, охрана атмосферы.

The article presents the results of studies aimed at reducing emissions of harmful substances formed during combustion of gas fuel in special-purpose industrial kilns. For this purpose, the problems of formation and reduction of nitrogen oxide emissions during fuel combustion in a kiln for the production of radio-technical ceramics are considered. A significant difficulty in solving this problem was the impossibility of changing the fuel combustion conditions determined by the technological parameters of the kiln. The methodology of the work is based on a technical and economic comparison of various methods for suppressing nitrogen oxide emissions and selecting the optimal option. There has been performed a structural design of a nitrogen suppression system combined with an existing wet exhaust gas treatment unit. Various options for its operation have been experimentally studied. The efficiency of each option has been determined and the preferred option for the system using the catalytic properties of a by-product of the technological process has been substantiated. The scientific and practical results of the work make it possible to significantly reduce air pollution in the adjacent residential areas of the city.

*Keywords:* industrial kilns, combustion products, nitrogen oxides, catalytic oxidation, atmosphere protection.

#### Введение

Загрязнение атмосферного воздуха вредными компонентами отходящих газов различных топливосжигающих установок является одной из важнейших проблем развития этой отрасли. К ним относятся энергетиче-

ские котлы и котлы систем теплоснабжения, промышленные печи, автомобильный транспорт, а также газовые плиты в квартирах. Отходящие газы органического топлива содержат оксиды серы, углерода и азота, сажу и твердые частицы, а также ароматические по-

лициклические углеводороды, обладающие доказанным канцерогенным действием. Это представляет собой серьезную угрозу здоровью и жизни людей, существованию животного и растительного мира. При сжигании газового топлива оксиды азота ( $\text{NO}_x$ ) являются наиболее опасными для здоровья человека [1–3]. Анализ состояния атмосферного воздуха показывает, что концентрация  $\text{NO}_x$  в атмосферном воздухе, особенно в крупных городах, может существенно превышать допустимые нормы [4, 5].

В связи с этим можно отметить тенденцию перехода автомобильного транспорта на электропривод с нулевым уровнем выбросов. Автопарк электромобилей постоянно растет, что определяется как экологическими соображениями, так и все чаще экономическими аспектами.

Энергетические объекты, несмотря на их преимущественный вклад в загрязнение атмосферы, как правило, оснащены высокими дымовыми трубами, что значительно снижает влияние их выбросов на состояние приземного слоя воздуха, где живет и функционирует человек. В отличие от этого, продукты сгорания промышленных установок чаще всего отводятся в атмосферу через дымовые трубы высотой в несколько метров. Поэтому выбросы попадают в так называемые «аэродинамические тени», а затем в приземный слой атмосферы [1, 6–8].

Следует выделить еще одну негативную особенность промышленных печей. В этом случае недопустимы методы азотоподавления, которые повлияли бы на технологические параметры процесса и качество получаемого продукта. Поэтому здесь крайне ограничены возможности использования широко применяемых в котельных установках методов сокращения выбросов оксидов азота, таких как снижение температуры и содержания свободного кислорода в зонах интенсивного образования  $\text{NO}_x$  [9–11].

В настоящей работе в качестве объекта исследования была выбрана промышленная печь, в которой условия сгорания топлива не могли быть изменены по технологическим требованиям. Это технологическая установка для высокотемпературного спекания радиотехнической керамики. Единственным способом азотоподавления в таких случаях являются методы воздействия на отходящие газы после завершения технологического процесса, направленные на снижение содержания в них оксидов азота. Несколько условно такие методы называют «очисткой» отходящих газов от  $\text{NO}_x$ .

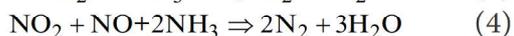
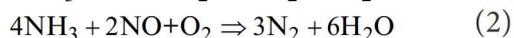
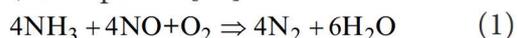
К основным методам такого рода относятся: адсорбция, радиация, озонирование, ионизация, окисление, восстановление в жидкой фазе, каталитическое окисление и восстановление в газовой фазе.

Предварительный анализ показал, что в условиях действующего промышленного предприятия наиболее рациональным является способ каталитического восстановления в газовой среде [12]. В зависимости от свойств газа-восстановителя различают два варианта такого процесса:

- неселективное восстановление  $\text{NO}_x$  с помощью водорода, оксида углерода или природного газа (восстановитель в этом случае вступает в реакцию в первую очередь с кислородом);
- селективное восстановление  $\text{NO}_x$  с помощью аммиака.

Метод неселективного восстановления в рассматриваемом случае считался менее выгодным по нескольким причинам: из-за меньшей эффективности при содержании кислорода в газах более 3 %, требований к более высокой температуре в зоне реакции, высокой термостойкости катализаторов и большого расхода газов-восстановителей. При использовании углеводородов возможно также их неполное окисление и эмиссия другого загрязнителя атмосферы — оксида углерода.

Метод каталитического восстановления оксидов азота аммиаком с образованием азота и водяного пара в настоящее время считается наиболее перспективным. Аммиак, в отличие от других восстановителей, обладает способностью избирательно восстанавливать оксиды азота до молекулярного азота в присутствии кислорода. Основные реакции, происходящие при этом, выглядят следующим образом [13]:



Введение аммиака непосредственно в воздух перед горелками при определенном температурном интервале (950–1050 °С) значительно проще и позволяет достичь высокой степени восстановления даже без использования катализаторов [14]. Однако по указанным выше причинам на рассматриваемой промышленной печи это означало бы недопустимое воздействие на технологический процесс.

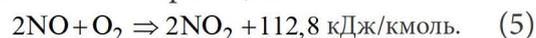
В известных случаях применения метода используются различные катализаторы [9, 15–18]. Наиболее распространенным в промышленности, например при производстве азотной кислоты, является диоксид титана, который очень устойчив к оксидам серы. Однако для катализатора требуется второй компонент, выбираемый среди оксидов ванадия, кобальта, никеля, марганца, хрома или меди. Например, в реакции (1) более активен  $\text{TiO}_2$  в сочетании с оксидами ванадия, марганца и железа, а в реакции (2) — в сочетании с оксидами кобальта и никеля. Нежелательная реакция окисления самого аммиака на катализаторе в присутствии кислорода также имеет значение [19].

Использование аммиака или аммиачной воды для селективного восстановления  $\text{NO}_x$  по реакциям (1) и (2) было принято как наиболее перспективное для проверки в условиях действующего промышленного предпри-

ятия. Реализация метода после завершения технологического процесса позволяет изменять параметры денитрификации в довольно широком диапазоне, и еще ряд особенностей самого технологического процесса способствовал применению метода.

Кроме того, некоторые детали технологии вызвали интерес к методам денитрификации сорбционного характера [20]. Известно, что продукты сгорания содержат в основном оксид азота. Плохая растворимость  $\text{NO}$  в воде затрудняет нейтрализацию этого соединения в жидкой фазе — растворах или суспензиях сорбентов [12, 13]. Напротив, высокая растворимость  $\text{NO}_2$  позволяет эффективно использовать сорбцию [17].

В газовой фазе  $\text{NO}$  окисляется кислородом по известной реакции:



От большинства гомогенных реакций реакция (5) отличается тем, что ее скорость увеличивается с понижением температуры. Например, при температуре 150 °С при атмосферном давлении реакцию можно считать необратимой, а степень окисления  $\text{NO}$  составляет 100 %. Однако время пребывания отходящих газов в дымоходах и дымовых трубах значительно меньше времени достижения равновесных концентраций. Следовательно, окисление  $\text{NO}$  происходит в основном в атмосфере [1, 9, 21].

Ситуацию существенно изменяет применение сильных окислителей. Например, формалин быстро окисляет оксид азота до диоксида, окисляясь при этом сам до муравьиной кислоты  $\text{HCO}_2\text{H}$ . Это является преимуществом, поскольку больше не требуются другие сорбенты [22].

Также возможно применение перманганата калия  $\text{KMnO}_4$ . В этом случае для ускорения сорбции желательнее добавить  $\text{BaCO}_3$  или нелетучий карбамид  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  [19, 23]. Упомянутой выше благоприятной деталью технологии производства является использование в ней именно карбоната бария, кото-

рый неизбежно попадает в поток отходящих газов. А используемый в технологии диоксид титана, также присутствующий в газах, является естественным катализатором для любого окислителя.

«Мокрый» характер существующей технологии очистки газов также имеет большое значение. Несмотря на незначительную растворимость в воде, окисление NO в соответствии с реакцией (5) происходит довольно интенсивно, с побочным образованием азотистой и азотной кислот. В отличие от скорости окисления в газовой фазе, окисление NO в жидкой фазе увеличивается с увеличением температуры, что обусловлено зависимостью константы скорости этой реакции:

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

В свою очередь скорость адсорбции образующегося NO<sub>2</sub> пропорциональна его концентрации и не зависит от характеристик потока газов. Расчеты показывают, что в жидкой фазе можно нейтрализовать около 30 % оксидов азота. В связи с приведенным выше кратким анализом методы сорбции было решено изучить экспериментально.

#### **Объект исследований и постановка задачи**

Объектом исследования была определена роторная печь для производства пористой радиотехнической керамики методом спекания предварительно приготовленного шликера. Она РКФ-30 японского производства имеет производительность 30 т/мес. конечного продукта. Печь оборудована отдельно стоящей топкой оригинальной конструкции, где готовится теплоноситель определенных параметров. Линия оснащена дутьевым вентилятором (3 кВт, 2880 об/мин) и дымососом (4,5 кВт, 3000 об/мин). Подача сырья в печь осуществляется с помощью поршневого питателя производительностью 120 дм<sup>3</sup>/ч. Отходящие газы поступают в атмосферу через дымовую трубу высотой всего 11 м

и таким образом быстро попадают в приземный слой атмосферы. Предварительные исследования показали, что они содержат до 300 мг/м<sup>3</sup> NO<sub>x</sub> (коэффициент избытка воздуха α= 1,0) и поэтому являются серьезным источником загрязнения атмосферы на местном уровне мониторинга (территория завода и прилегающие жилые районы).

Особенность технологии — жесткая технологичность процесса сгорания топлива. Топливом является керосин с теплотой сгорания 40,0–44,4 МДж/кг, его средний расход составляет 42 дм<sup>3</sup>/ч. Это имеет большое значение, так как при сгорании жидкого топлива есть характерные особенности образования оксидов азота [8, 24–26]. Процесс горения регулируется автоматически по условию обеспечения необходимых параметров теплообмена в печи. Это исключало использование методов денитрификации путем воздействия на процесс горения.

Таким образом, работа была направлена на применение методов очистки отходящих газов от NO<sub>x</sub> после завершения технологического процесса. Анализ ситуации выявил положительные для решения поставленной задачи характеристики существующей технологии и оборудования.

Во-первых, печь оснащена двухступенчатой системой очистки продуктов сгорания от пыли технологического сырья, в систему входят мокрый циклон и мокрый скруббер с камерой орошения. Выбранный метод селективного восстановления NO<sub>x</sub> предусматривает впрыск аммиачной воды в отходящие газы, что легко совместить с существующей системой очистки [27]. Кроме того, слишком высокую температуру отходящих газов (480–540 °С) можно легко снизить до оптимального для аммиачного метода уровня (320–350 °С), например путем рециркуляции части газов.

Адсорбционный метод с использованием впрыскиваемых окислителей также легко совмещается с существующей технологией мокрой очистки [22].

Во-вторых, задачей печи является производство титаната бария  $\text{BaTiO}_3$  путем высокотемпературного спекания в соответствии с реакцией



Таким образом, пыль, уносимая с продуктами сгорания, представляет собой комбинацию сырья и конечного продукта. Уникальность ситуации заключалась в том, что именно диоксид титана является одним из основных промышленных катализаторов, характеризующихся устойчивостью к оксидам серы и долговечностью [16, 25, 28]. А для адсорбционной технологии важно присутствие как  $\text{TiO}_2$ , так и карбоната бария в зоне реакции [29].

Немаловажной также была возможность использования дефектного готового продукта, неизбежно образующегося в производстве, в качестве наполнителя в разрабатываемой технологии денитрификации.

Следует подчеркнуть, что все известные авторам технологии денитрификации были разработаны для отличающихся существенным образом предприятий и технологических линий с несравнимыми параметрами, оказывающими существенное влияние на эффективность сокращения выбросов  $\text{NO}_x$ . Поэтому представленные в статье технологии денитрификации с использованием катализаторов, поступающих от самой производственной линии и в сочетании с существующей системой пылеудаления, авторы считают уникальными и не имеющими аналогов.

#### **Технология денитрификации и методика исследований**

С использованием конструктивных элементов производственной линии и описанных деталей разработана универсальная технология денитрификации отходящих газов, позволяющая проводить экспериментальные исследования и подбор оптимальных параметров, что никак не влияет на основной производственный процесс (рис. 1).

Газы из вращающейся печи 1 при температуре 460–500 °С (в зависимости от технологических параметров печи) поступают в мокрый циклон 2. В циклоне происходит предварительная очистка газов от твердых частиц, и их температура падает до 300–340 °С, близкой к оптимальной с точки зрения каталитической технологии азотоплавления [30]. Также происходит окисление некоторой части  $\text{NO}$  до  $\text{NO}_2$ . Технология работы циклона была слегка изменена: увеличен расход воды и предусмотрена возможность использования водного раствора окислителя вместо чистой воды.

Газы из циклона подаются в первую секцию мокрого скруббера 3. В нем была установлена кассета с каталитическим наполнителем 4: перфорированный корпус кассеты заполнен смесью дефектного радиотехнического продукта с керамзитом. На входе в скруббер размещена форсунка 5 для введения раствора катализатора. За кассетой размещался блок аналогичных форсунок для воды.

В этой секции скруббера происходит интенсивный процесс окисления  $\text{NO}$  до  $\text{NO}_2$ , а в каталитической кассете — восстановление  $\text{NO}_2$  до  $\text{N}_2$ . Следует отметить, что использование аммиака (были исследованы и другие реагенты) способствует снижению кислотности сточных вод [20, 21].

Во второй секции скруббера продолжается процесс «мокрой» очистки газов, сопровождающийся снижением температуры до 160–170 °С. Там находится стандартная перфорированная капельная пластина 6, которая улавливает большие капли раствора. Очищенные газы поступают далее в вытяжной вентилятор и при температуре около 150 °С отводятся в дымовую трубу. На рис. 2 показана конструкция основного элемента системы — кассеты с катализатором в первой секции мокрого скруббера. Описанная система денитрификации позволила изучить и сравнить несколько вариантов работы предложенной технологии. Ими являются:

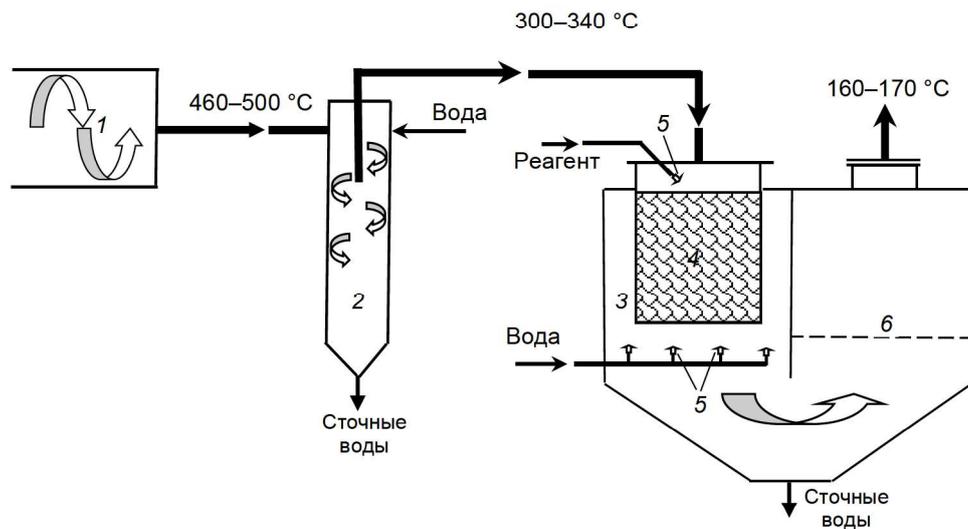


Рис. 1. Технологическая схема системы денитрификации отходящих газов

- базовый вариант селективного каталитического восстановления оксидов азота с применением аммиака или его растворов;
- упрощенные варианты каталитического восстановления без впрыска аммиака, но с интенсивным орошением катализатора кипящей водой (с размещением катализатора в кассете или на перфорированной пластине);
- варианты без твердого катализатора с использованием вместо воды активного окислителя — перманганата калия ( $\text{KMnO}_4$ ) или формалина ( $\text{HCHO}$ ).

Фактическое содержание оксидов азота на выходе из печи, а также их концентрацию после выхода из системы денитрификации определяли методом полного газового анализа отходящих газов с использованием современных сертифицированных анализаторов  $\text{NO}_x$ .

В ходе исследований для определения оптимальных режимов работы и степени подавления выбросов оксидов азота в атмосферу варьировались:

- вид активных реагентов;
- место их введения;
- расход реагентов;
- тип катализатора;
- место установки катализатора.

В конечном итоге были приняты и дополнительно оптимизированы следующие варианты снижения выбросов  $\text{NO}_x$ :

1. Каталитическое селективное восстановление  $\text{NO}_x$  аммиаком.
2. Каталитически-адсорбционный метод с окислителем — формалином.
3. Каталитически-адсорбционный метод с окислителем — перманганатом калия.
4. Каталитический метод без реагента с размещением катализатора в кассете в первой секции скруббера.
5. Каталитический метод без реагента с размещением катализатора на фильтрующей пластине во второй секции скруббера.

#### Результаты и дискуссия

Особенностью процесса производства радиотехнической керамики является его очень высокая технологическая стабильность. Отдельно стоящая топка снабжает вращающуюся печь теплоносителем с постоянной температурой  $1300\text{ }^\circ\text{C}$ . Температура газов на выходе из печи составляет  $460\text{--}500\text{ }^\circ\text{C}$  в зависимости от эффективности, а коэффициент избытка воздуха всегда близок к 1,6.

Эффективность действия системы денитрификации, оптимизированная в каждом изученном варианте работы системы (в виде

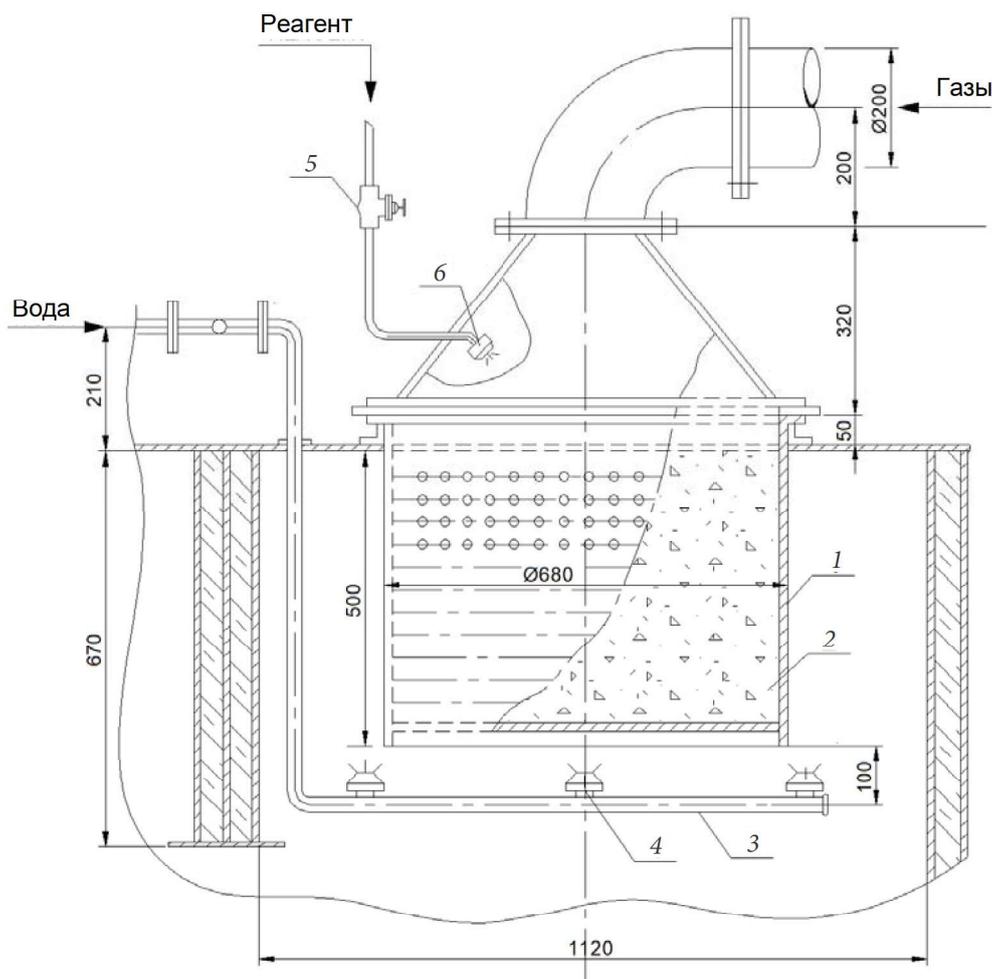


Рис. 2. Технологический блок системы очистки: 1 — корпус насадки; 2 — каталитический наполнитель; 3 — трубопровод подачи воды на орошение; 4 — водяная форсунка; 5 — трубопровод подачи реагента; 6 — форсунка реагента

максимально достигнутых результатов снижения выбросов  $\text{NO}_x$ ), представлена в таблице. Нумерация вариантов указана в соответствии с приведенным выше списком. Для унификации результатов измерений содержание  $\text{NO}_x$  представлено в пересчете на  $\text{NO}_2$  и приведено к коэффициенту избытка воздуха  $\alpha = 1,0$ .

Обращает на себя внимание неожиданно высокая эффективность вариантов 2 и 3. В этих вариантах кассета была заполнена обычным керамзитом, но неслучайно эти варианты названы каталитически-адсорбционными. В ходе исследований выяснилось, что уже в течение двух недель нейтральный

пористый наполнитель кассеты насыщается компонентами исходного сырья, содержащегося в отходящих газах, — карбонатом бария и диоксидом титана, а также конечным продуктом — титанатом бария. Эти соединения, в первую очередь  $\text{TiO}_2$ , являются катализаторами восстановления  $\text{NO}_x$ . Варианты 4 и 5 с использованием катализатора и опрыскиванием его водой показали меньшую эффективность, которая, тем не менее, была удовлетворительной по экологическим требованиям, предъявляемым к предприятию.

#### Выводы

Установлены максимальные фактические уровни выбросов оксидов азота в отходящих

## Сводные данные по эффективности снижения выбросов оксидов азота

Характеристики варианта	Концентрация NO <sub>x</sub> * в отходящих газах, мг/м <sup>3</sup> (α = 1,0)	Массовый выброс NO <sub>x</sub> , г/с	Относительная эффективность метода, %
Фактический максимальный уровень выбросов	240 ± 50	0,047	–
Вариант 1	100 ± 20	0,020	58
Вариант 2	125 ± 25	0,025	48
Вариант 3	120 ± 25	0,024	50
Вариант 4	160 ± 30	0,031	33
Вариант 5	170 ± 35	0,033	29

\* В пересчете на NO<sub>2</sub>.

газах высокотемпературной печи производства пористой радиотехнической керамики. Необходимо сокращение как минимум на 30 % в соответствии с экологическими требованиями.

Разработаны, исследованы и оптимизированы несколько вариантов системы снижения выбросов NO<sub>x</sub> в сочетании с существующей системой мокрой очистки газов.

Наибольшей эффективностью (до 60 %) характеризуется метод селективного каталитического восстановления аммиаком. Однако в эксплуатации требуется дорогостоящий реагент и автоматическая система его дозирования. К тому же не исключается попадание аммиака в атмосферу и производственные помещения.

Эффективность на уровне 50 % обеспечивают адсорбционные методы с различными реагентами, которые также требуют автоматического дозирования.

Простейшим конструктивно в эксплуатации является каталитический метод без применения реагентов с орошением катализатора водой. Он обеспечивает эффективность денитрификации около 30 % при периодической замене или регенерации катализатора, полученного из отходов самого технологического процесса.

По мнению авторов, разработанные методы снижения выбросов NO<sub>x</sub>, в зависимости от возможностей и потребностей, могут эффективно использоваться на различных

технологических линиях с системой мокрой очистки технологических газов.

## Библиографический список

1. Шкаровский А. Л. Охрана окружающей среды. М.: Юрайт, 2024. 84 с. (ISBN 978-5-534-19741-9).
2. Gayen P., Spataro J., Avasarala S., Ali A.-M., Cerrato J. M., Chaplin B. P. Electrocatalytic Reduction of Nitrate Using Magnéli Phase TiO<sub>2</sub> Reactive Electrochemical Membranes Doped with Pd-Based Catalysts // *Environmental Science & Technology*. 2018. Vol. 52 (16). Pp. 9370–9379. DOI 10.1021/acs.est.8b03038.
3. Maliszewska A. M., Shkarovskiy A. Wpływ kuchenek gazowych na jakość powietrza w pomieszczeniach mieszkalnych // *Gaz, Woda i Technika Sanitarna*. 2018. Vol. 92 (9). Pp. 318–321. DOI 10.15199/17.2018.9.1.
4. Maliszewska A., Szkarowski A., Chernykh A. Normative Problems of the Nitrogen Oxides Concentration Limiting in the Human Residence Environment // *Rocznik Ochrona Środowiska*. 2019. Vol. 21 (2). Pp. 1328–1342.
5. Shkarovskiy A., Maliszewska A. Study of air pollution with combustion products of gas stoves in gas-supplied apartments // *Architecture and Engineering*. 2018. Vol. 3 (1). Pp. 38–43. DOI 10.23968/2500-0055-2018-3-1-38-43.
6. Стрелкова А. В., Пыжов А. М., Анисимов А. С. Разработка термического метода обезвреживания оксидов азота с помощью активных углей // *Известия Самарского научного центра РАН*. 2013. Т. 15, № 3–6. С. 1969–1971. DOI <https://sciup.org/148202144>.
7. Cui X., Tang C., Zhang Q. A Review of Electrocatalytic Reduction of Dinitrogen to Ammonia under Ambient Conditions // *Advanced Energy Materials*. 2018. Vol. 8 (22). 1800369. DOI 10.1002/aenm.201800369.
8. Janta-Lipińska S., Shkarovskiy A. Investigations of nitric oxides reduction in industrial-heating boilers with the use of the steam injection method // *Archives of*

Environmental Protection. 2020. Vol. 46 (2). Pp. 100–107. DOI 10.24425/aep.2020.133480.

9. Кузьмин В. А., Заграй И. А., Десятков И. А. Контроль образования оксидов азота в топке парового котла с целью защиты атмосферного воздуха от загрязнения // Теоретическая и прикладная экология. 2021. № 3. С. 126–132. DOI 10.25750/1995-4301-2021-3-126-132.

10. Шкаровский А. Л., Комина Г. П. Газоснабжение. Использование газового топлива. Изд. 2-е, стер. СПб.: Лань, 2024. 140 с. (ISBN 978-5-507-49489-7).

11. Landman M. J., Derksen M. A. F., Kok J. B. W. Effect of Combustion Air Dilution by Water Vapor or Nitrogen on NO<sub>x</sub> Emission in a Premixed Turbulent Natural Gas Flame: an Experimental Study // Combustion Science and Technology. 2006. Vol. 178 (4). Pp. 623–634.

12. Li C.-J., Zhao R., Peng M.-Q., Liu H., Yu G., Xia D.-S. Study on desulfurization and denitrification by modified activated carbon fibers with visible-light photocatalysis // Journal of Fuel Chemistry and Technology. 2015. Vol. 43 (12). Pp. 1516–1522. DOI 10.1016/S1872-5813(16)30004-4.

13. Xu H., Smoot L. D., Hill S. C. Computational model for NO<sub>x</sub> reduction by advanced reburning // Energy & Fuels. 1999. Vol. 13 (2). Pp. 411–420. DOI 10.1021/ef980090h.

14. Kurojka J. Reduction of Nitrogen Oxides from Boiler Flue Gases // Environment Protection Engineering. 2010. Vol. 36 (2). Pp. 111–122.

15. Hwang Y.-H., Kim D.-G., Shin H.-S. Mechanism study of nitrate reduction by nano zero valent iron // Journal of Hazardous Materials. 2011. Vol. 185 (2–3). Pp. 1513–1521. DOI 10.1016/j.jhazmat.2010.10.078.

16. Ji Y., Niu J., Xu D., Wang K., Brejcha J., Jeon S., Warsinger D. M. Efficient electrocatalysis for denitrification by using TiO<sub>2</sub> nanotube arrays cathode and adding chloride ions // Chemosphere. 2021. Vol. 274. 129706. DOI 10.1016/j.chemosphere.2021.129706.

17. Kai G., Zhu Y., Yan Z., Liu A., Du X., Wang X., Tan W., Li L., Sun J., Tong Q., Tang C., Dong L. The Dual Effects of Ammonium Bisulfate on the Selective Catalytic Reduction of NO with NH<sub>3</sub> over Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-WO<sub>3</sub> Catalyst Confined in MCM-41 // Chemical Engineering Journal. 2020. Vol. 389. 124271. DOI 10.1016/j.cej.2020.124271.

18. Krawczyk P. Experimental investigation of N<sub>2</sub>O formation in selective non-catalytic NO<sub>x</sub> reduction processes performed in stoker boiler // Polish Journal of Chemical Technology. 2016. Vol. 18 (4). Pp. 104–109. DOI 10.1515/pjct-2016-0078.

19. Koebel M., Madia G., Elsener M. Selective catalytic reduction of NO and NO<sub>2</sub> at low temperatures // Catalysis Today. 2002. Vol. 73 (3–4). Pp. 239–247.

20. Fan N., Li Z., Zhao L., Wu N., Zhou T. Electrochemical denitrification and kinetics study using

Ti/IrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-RuO<sub>2</sub> as the anode and Cu/Zn as the cathode // Chemical Engineering Journal. 2013. Vol. 214. Pp. 83–90. DOI 10.1016/j.cej.2012.10.026.

21. Man C. K., Gibbins J. R., Witkamp J. G., Zhang J. Coal characterization for NO<sub>x</sub> prediction in air-staged combustion of pulverised coals // Fuel. 2005. Vol. 84 (17). Pp. 2190–2195. DOI 10.1016/j.fuel.2005.06.011.

22. Park H. Y., Baek S. H., Kim Y. J., Kim T. H., Kang D. S., Kim D. W. Numerical and experimental investigations on the gas temperature deviation in a large scale, advanced low NO<sub>x</sub>, tangentially fired pulverised coal boiler // Fuel. 2013. Vol. 104. Pp. 641–646. DOI 10.1016/j.fuel.2012.06.091.

23. Ларионов П. Д., Рязанцева А. В., Усанова О. Ю. Очистка отходящих газов от оксидов азота и серы // Тенденции развития науки и образования. 2022. № 81-1. С. 44–48. DOI 10.18411/trnio-01-2022-14.

24. Туркин В. А., Игнатенко Г. В., Беляев В. В., Зубко С. С., Краевой А. И. Адсорбционная очистка отработавших газов судового энергетического оборудования // Морские интеллектуальные технологии. 2024. № 1 (1). С. 153–158. DOI <https://doi.org/10.37220/MIT.2024.63.1.019>.

25. Bityurin V., Bocharov A., Filimonova E. Simulation of the Physical and Chemical Processes in the Chemical Compression Reactor // Combustion and Atmospheric Pollution. Ed. by G. D. Roy, S. M. Frolov, A. M. Starik. Moscow: Torus Press, 2003. 680 p.

26. Pavlenko A., Szkarowski A., Janta-Lipińska S. Research on Burning of Water Black Oil Emulsions // Rocznik Ochrona Środowiska. 2014. Vol. 16 (1). Pp. 376–385.

27. Shen Z., Wang P., Hu X., Qu W., Liu X., Zhang D. Ultrahighly Alkali-Tolerant NO<sub>x</sub> Reduction over Self-Adaptive CePO<sub>4</sub>/FePO<sub>4</sub> Catalysts // Environmental Science & Technology. 2023. Vol. 57 (38). Pp. 14472–14481. DOI 10.1021/acs.est.3c05112.

28. Dal Secco S., Juan O., Louis-Louisy M., Lucas J.-Y., Plion P., Porcheron L. Using a genetic algorithm and CFD to identify low NO<sub>x</sub> configurations in an industrial boiler // Fuel. 2015. Vol. 158. Pp. 672–683. DOI 10.1016/j.fuel.2015.06.021.

29. Wang X., Xu Y., Zhao Z., Liao J., Chen C., Li Q. Recent progress of metal-exchanged zeolites for selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub> in diesel exhaust // Fuel. 2021. Vol. 305. 121482. DOI 10.1016/j.fuel.2021.121482.

30. Jia R., Wang Y., Wang C., Ling Y., Yu Y., Zhang B. Boosting Selective Nitrate Electroreduction to Ammonium by Constructing Oxygen Vacancies in TiO<sub>2</sub> // ACS Catalysis. 2020. Vol. 10 (6). Pp. 3533–3540. DOI 10.1021/acscatal.9b05260.

## References

1. Shkarovskiy A. L. *Okhrana okruzhayushchey sredy* [environmental protection]. Moscow, Yurayt Publ., 2024, 84 p. (ISBN 978-5-534-19741-9).
2. Gayen P., Spataro J., Avasarala S., Ali A.-M., Cerrato J. M., Chaplin B. P. Electrochemical Reduction of Nitrate Using Magnéli Phase  $\text{TiO}_2$  Reactive Electrochemical Membranes Doped with Pd-Based Catalysts. *Environmental Science & Technology*, 2018, vol. 52 (16), pp. 9370–9379. DOI 10.1021/acs.est.8b03038.
3. Maliszewska A. M., Shkarovskiy A. Wpływ kuchenek gazowych na jakość powietrza w pomieszczeniach mieszkalnych. *Gaz, Woda i Technika Sanitarna*, 2018, vol. 92 (9), pp. 318–321. DOI 10.15199/17.2018.9.1.
4. Maliszewska A., Szkarowski A., Chernykh A. Normative Problems of the Nitrogen Oxides Concentration Limiting in the Human Residence Environment. *Rocznik, Ochrona, Środowiska*, 2019, vol. 21 (2), pp. 1328–1342.
5. Shkarovskiy A., Maliszewska A. Study of air pollution with combustion products of gas stoves in gas-supplied apartments. *Architecture and Engineering*, 2018, vol. 3 (1), pp. 38–43. DOI 10.23968/2500-0055-2018-3-1-38-43.
6. Strelkova A. V., Pyzhov A. M., Anisimov A. S. *Razrabotka termicheskogo metoda obezvrezhivaniya oksidov azota s pomoshch'yu aktivnykh ugley* [Development of a thermal method for neutralization of nitrogen oxides using activated carbons]. *Izvestiya Samarskogo nauchnogo tsentra RAN – Proceedings of the of the Samara Scientific Center of the Russian Academy of Sciences*, 2013, vol. 15, no. 3–6, pp. 1969–1971. Available at: <https://scipub.org/148202144>
7. Cui X., Tang C., Zhang Q. A Review of Electro-catalytic reduction of dinitrogen to ammonia under ambient conditions. *Advanced Energy Materials*, 2018, vol. 8 (22), 1800369. DOI 10.1002/aenm.201800369.
8. Janta-Lipińska S., Shkarovskiy A. Investigations of nitric oxides reduction in industrial-heating boilers with the use of the steam injection method. *Archives of Environmental Protection*, 2020, vol. 46 (2), pp. 100–107. DOI 10.24425/aep.2020.133480.
9. Kuz'min V. A., Zagray I. A., Desyatkov I. A. *Kontrol' obrazovaniya oksidov azota v topke parovogo kotla s tsel'yu zashchity atmosfernogo vozdukha ot zagryazneniya* [Control of the formation of nitrogen oxides in the furnace of a steam boiler in order to protect atmospheric air from pollution]. *Teoreticheskaya i prikladnaya ekologiya – Theoretical and Applied Ecology*, 2021, no. 3, pp. 126–132. DOI 10.25750/1995-4301-2021-3-126-132.
10. Shkarovskiy A. L., Komina G. P. *Gazosnabzhenie. Ispol'zovanie gazovogo topliva* [Gas supply. Use of gas fuel]. 2-nd ed., revised. St. Petersburg, Lan' Publ., 2024, 140 p. (ISBN 978-5-507-49489-7).
11. Landman M. J., Derksen M. A. F., Kok J. B. W. Effect of Combustion Air Dilution by Water Vapor or Nitrogen on  $\text{NO}_x$  Emission in a Premixed Turbulent Natural Gas Flame: an Experimental Study. *Combustion Science and Technology*, 2006, vol. 178 (4), pp. 623–634.
12. Li C.-J., Zhao R., Peng M.-Q., Liu H., Yu G., Xia D.-S. Study on desulfurization and denitrification by modified activated carbon fibers with visible-light photo-catalysis. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2015, vol. 43 (12), pp. 1516–1522. DOI 10.1016/S1872-5813(16)30004-4.
13. Xu H., Smoot L. D., Hill S. C. Computational model for  $\text{NO}_x$  reduction by advanced reburning. *Energy & Fuels*, 1999, vol. 13 (2), pp. 411–420. DOI 10.1021/ef980090h.
14. Kuropka J. Reduction of Nitrogen Oxides from Boiler Flue Gases. *Environment Protection Engineering*, 2010, vol. 36 (2), pp. 111–122.
15. Hwang Y.-H., Kim D.-G., Shin H.-S. Mechanism study of nitrate reduction by nano zero valent iron. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, vol. 185 (2–3), pp. 1513–1521. DOI 10.1016/j.jhazmat.2010.10.078.
16. Ji Y., Niu J., Xu D., Wang K., Brejcha J., Jeon S., Warsinger D. M. Efficient electrocatalysis for denitrification by using  $\text{TiO}_2$  nanotube arrays cathode and adding chloride ions. *Chemosphere*, 2021, vol. 274, 129706. DOI 10.1016/j.chemosphere.2021.129706.
17. Kai G., Zhu Y., Yan Z., Liu A., Du X., Wang X., Tan W., Li L., Sun J., Tong Q., Tang C., Dong L. The Dual Effects of Ammonium Bisulfate on the Selective Catalytic Reduction of NO with  $\text{NH}_3$  over  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{WO}_3$  Catalyst Confined in MCM-41. *Chemical Engineering Journal*, 2020, vol. 389, 124271. DOI 10.1016/j.cej.2020.124271.
18. Krawczyk P. Experimental investigation of  $\text{N}_2\text{O}$  formation in selective non-catalytic  $\text{NO}_x$  reduction processes performed in stoker boiler. *Polish Journal of Chemical Technology*, 2016, vol. 18 (4), pp. 104–109. DOI 10.1515/pjct-2016-0078.
19. Koebel M., Madia G., Elsener M. Selective catalytic reduction of NO and  $\text{NO}_2$  at low temperatures. *Catalysis Today*, 2002, vol. 73 (3–4), pp. 239–247.
20. Fan N., Li Z., Zhao L., Wu N., Zhou T. Electrochemical denitrification and kinetics study using  $\text{Ti}/\text{IrO}_2$ - $\text{TiO}_2$ - $\text{RuO}_2$  as the anode and  $\text{Cu}/\text{Zn}$  as the cathode. *Chemical Engineering Journal*, 2013, vol. 214, pp. 83–90. DOI 10.1016/j.cej.2012.10.026.
21. Man C. K., Gibbins J. R., Witkamp J. G., Zhang J. Coal characterization for  $\text{NO}_x$  prediction in air-staged combustion of pulverized coals. *Fuel*, 2005, vol. 84 (17), pp. 2190–2195. DOI 10.1016/j.fuel.2005.06.011.
22. Park H. Y., Baek S. H., Kim Y. J., Kim T. H., Kang D. S., Kim D. W. Numerical and experimental

investigations on the gas temperature deviation in a large scale, advanced low NO<sub>x</sub> tangentially fired pulverized coal boiler. *Fuel*, 2013, vol. 104, pp. 641–646. DOI 10.1016/j.fuel.2012.06.091.

23. Larionov P. D., Ryazantseva A. V., Usanova O. Yu. *Ochistka otkhodyashchikh gazov ot oksidov azota i sery* [Purification of exhaust gases from nitrogen and sulfur oxides]. *Tendentsii razvitiya nauki i obrazovaniya – Development Trends in Science and Education*, 2022, no. 81-1, pp. 44–48. DOI 10.18411/trnio-01-2022-14.

24. Turkin V. A., Ignatenko G. V., Belyaev V. V., Zubko S. S., Kraevoy A. I. *Adsorbtsionnaya ochistka otrabotavshikh gazov sudovogo energeticheskogo oborudovaniya* [Adsorption purification of waste gases of ship power equipment]. *Morskie intellektual'nye tekhnologii – Marine intelligent technology*, 2024, no. 1 (1), pp. 153–158. Available at: <https://doi.org/10.37220/MIT.2024.63.1.019>

25. Bityurin V., Bocharov A., Filimonova E. Simulation of the Physical and Chemical Processes in the Chemical Compression Reactor. Combustion and Atmospheric Pollution. Ed. by G. D. Roy, S. M. Frolov, A. M. Starik. Moscow, Torus Press Publ., 2003, 680 p.

26. Pavlenko A., Szkarowski A., Janta-Lipińska S. Research on Burning of Water Black Oil Emulsions. *Rocznik, Ochrona, Środowiska*, 2014, vol. 16 (1), pp. 376–385.

27. Shen Z., Wang P., Hu X., Qu W., Liu X., Zhang D. *Ultrahighly Alkali-Tolerant NO<sub>x</sub> Reduction over Self-Adaptive CePO<sub>4</sub>/FePO<sub>4</sub> Catalysts*. *Environmental Science & Technology*, 2023, vol. 57 (38), pp. 14472–14481. DOI 10.1021/acs.est.3c05112.

28. Dal Secco S., Juan O., Louis-Louis M., Lucas J.-Y., Plion P., Porcheron L. Using a genetic algorithm and CFD to identify low NO<sub>x</sub> configurations in an industrial boiler. *Fuel*, 2015, vol. 158, pp. 672–683. DOI 10.1016/j.fuel.2015.06.021.

29. Wang X., Xu Y., Zhao Z., Liao J., Chen C., Li Q. Recent progress of metal-exchanged zeolites for selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub> in diesel exhaust. *Fuel*, 2021, vol. 305, 121482. DOI 10.1016/j.fuel.2021.121482.

30. Jia R., Wang Y., Wang C., Ling Y., Yu Y., Zhang B. Boosting Selective Nitrate Electro-reduction to Ammonium by Constructing Oxygen Vacancies in TiO<sub>2</sub>. *ACS Catalysis*, 2020, vol. 10 (6), pp. 3533–3540. DOI 10.1021/acscatal.9b05260.