

Sposób regeneracji katalizatorów SCR w pełni lub w części zdeaktywowanych oraz sposób utylizacji zużytych w trakcie regeneracji roztworów oczyszczających

Przedmiotem wynalazku jest sposób regeneracji katalizatorów SCR (selektywna redukcja katalityczna - ang. selective catalytic reduction) w pełni lub w części zdeaktywowanych, stosowanych przede wszystkim w elektrowniach i zakładach przemysłowych opalanych paliwami o wysokiej zawartości popiołów (> 25%) oraz sposób utylizacji zużytych w trakcie regeneracji roztworów oczyszczających.

Źródłem emisji tlenków azotu do atmosfery jest spalanie paliw kopalnych, głównie w sektorze transportowym, produkcyjnym i energetycznym. Zanieczyszczenie powietrza może stanowić kompozycja w różnych stosunkach ilościowych i jakościowych sześciu związków zawierających w swoim składzie azot i tlen. Dwa tlenki azotu są szkodliwymi składnikami smogu, pozostałe natomiast nie występują w stanie wolnym bądź nie posiadają właściwości toksycznych. Przyjmuje się, iż szkodliwa mieszanina NO_x składa się głównie z tlenku azotu (NO) i dwutlenku azotu (NO₂) w stosunku objętościowym odpowiednio 95% : 5%. Szkodliwość tlenków azotu można zilustrować porównując je z innymi gazami, na przykład NO_x : SO_x : CO_x : CH_x = 100 : 32 : 10 : 0,1. Tlenki azotu są zatem kilkukrotnie bardziej szkodliwe od tlenków siarki (SO₂) oraz dziesięciokrotnie bardziej szkodliwe od tlenków węgla (CO). Przykładowo NDS dla NO₂ wynosi 5 mg/m³, kilkuminutowa ekspozycja na stężenie w zakresie 7,5 - 9,4 mg/m³ powoduje wzrost oporów oddechowych utrzymujący się przez kilka minut, natomiast krótkotrwała ekspozycja na stężenia 94 - 7500 mg/m³ skutkuje obrzękiem płuc i zgonem [R. H. Dreisbach, W. D. Robertson "Vademecum zatruc", Wyd. III PZWL Warszawa 1995 oraz „Tlenki azotu” Kryteria Zdrowotne Środowiska. Tom 4 PZWL 1983 MZiOS Departament Inspekcji Sanitarnej]. Obecne regulacje prawne w zakresie ochrony środowiska, to jest Dyrektywa 2010/75/UE z 01.01.2016 zakładają redukcję emisji NO_x o 35% w 2020 r. w odniesieniu do roku 2013. Obecnie realizowane procesy ograniczania emisji i/lub utylizacji NO_x można podzielić na trzy grupy:

- uszlachetnianie paliw poprzez przeróbkę surowca i usunięcie związków azotu,
- poprawę warunków i technologii procesów spalania w celu ograniczenia tworzenia się NO_x,
- oczyszczanie gazów odlotowych poprzez chemiczny rozkład NO_x.

Metody rozkładu NO_x realizowane przez zakłady przemysłowe i elektrownie można podzielić na pierwotne i wtórne. Pierwotne bazują na ograniczaniu procesu utleniania azotu a w konsekwencji zmniejszeniu tworzenia NO_x w komorze paleniska. Wadą technologii pierwotnych jest znaczny stopień komplikacji sterowania i kontroli procesów spalania oraz podwyższone ryzyko uwolnienia do atmosfery produktów niecałkowitego spalania węglowodorów lub sadzy, zasadniczą zaletą jest niski koszt wraz z korzystnym stosunkiem odazotowania gazów odlotowych. Metody wtórne dzielą się na dwie konkurencyjne technologie: SNCR i SCR. Selektywna redukcja niekatalityczna (SNCR) realizowana jest w zakresie 850-1050°C, zapewnia redukcję do 60% emisji NO_x w kotłach energetycznych. Najczęściej sprzęga się ją z metodami pierwotnymi uzyskując optymalizację redukcji NO_x do teraźniejszych norm wynikających z Dyrektywy 2010/75/UE. Wadą tej metody jest konieczność utrzymania wąskiego zakresu temperatury prowadzenia rozkładu NO_x, natomiast zaletą niższy koszt w porównaniu z konkurencyjną technologią selektywnej redukcji katalitycznej (SCR). Ostatnia z wyżej wymienionych metod sklasyfikowana jako BAT (ang. Best Available Technology) jest najlepszą metodą dekompozycji NO_x realizowaną w procesach katalitycznych w temperaturach w zakresie 150-550°C z udziałem reduktora (amoniak lub mocznik). Obecnie dostępne na rynku

rozwiązania technologiczne w obszarze rozkładu NO_x umożliwiają teoretycznie 100%-ową wydajność procesu, jednak w praktyce ograniczają się do poziomu ustawowych norm środowiskowych, to jest około 90%. Tradycyjnie proces SCR może być realizowany w technologii low-dust i high-dust. System high-dust zapewnia wysoką temperaturę niezbędną do aktywacji katalizatora bez konieczności podgrzewania gazów spalinowych, kosztem skrócenia żywotności katalizatora i tym samym ponoszenia dużych nakładów finansowych na jego wymianę. System low-dust zabezpiecza przed szkodliwym działaniem pyłów i tlenków siarki jednak wymaga dodatkowego podgrzewania gazów spalinowych w celu aktywacji katalizatora. Konieczność częstszej wymiany katalizatora w technologii high-dust oraz rekompensaty straty ciepła w systemie low-dust związane są ze znaczącymi nakładami finansowymi dla elektrowni bądź zakładów produkcyjnych.

Stale rosnące zapotrzebowanie na energię elektryczną oraz ostatnie regulacje prawne w zakresie norm emisji NO_x wymuszają na producentach podnoszenie standardu technologicznego przestarzałych instalacji rozkładu tlenków azotu. Szczególnie perspektywiczne jest wprowadzenie do użytku w zakładach przemysłowych i elektrowniach węzłów SCR. Koszty użytkowania takich katalizatorów są jednak wysokie, dlatego dąży się do regeneracji zużytych katalizatorów w celu obniżenia kosztów stosowania technologii SCR. Obecnie liderami w zakresie regeneracji katalizatorów SCR są firmy niemieckie (Envirothem GmbH, BASF oraz Ebinger KatalysatSERVICE), amerykańskie (STEAG SCR-Tech), japońskie (Cormetech) i chińskie (Suzhou Huale, Longking, Chongqing Yuanda, Tianhe, Zhejiang Tuna, Jiangsu Country Catalyst Generation, Shengxin Qianyuan), oferujące kompleksowe usługi w zakresie sprzedaży i serwisu pogwarancyjnego katalizatorów. Przeciętna żywotność katalizatora SCR w instalacji opalanej węglem to 3 – 4 lata, natomiast w instalacji opalanej biomasą dezaktywacja następuje czterokrotnie szybciej niż w instalacjach tradycyjnych opartych o węgiel. Koszt wymiany katalizatora w zależności od wielkości instalacji to rząd kilku milionów euro.

Dotychczas uniwersalną metodą regeneracji katalizatorów SCR stosowaną w przemyśle są kąpiele w wodnym roztworze kwasu siarkowego. Zasadniczą wadą tej metody jest korozyjne oddziaływanie kwasu na elementy konstrukcyjne katalizatora, w tym na siatkę ze stali nierdzewnej stanowiącą rusztowanie, na którym osadzono katalizator. Według danych literaturowych katalizatory SCR mogą być regenerowane od 4 do 7 razy. Współczesna oferta usługowa wymienionych wyżej branżowych koncernów zagranicznych w obszarze regeneracji zdeaktywowanych katalizatorów DeNO_x charakteryzuje kompleksowe podejście w zakresie ich oczyszczania. Kolejne etapy regeneracji katalizatorów można opisać w punktach:

- (I) podciśnieniowe czyszczenie na sucho i mokro w celu usunięcia warstwy pyłu z powierzchni katalizatora lub odblokowania jego kanałów,
- (II) wodne kąpiele z dodatkiem surfaktantów, substancji dyspergujących i jonowymiennych, emulsyfikatorów, kwasów, zasad, wymywające z powierzchni katalizatora pierwiastki dezaktywujące i złogi blokujące warstwę aktywną,
- (III) naprzemienne płukania w dejonizowanej wodzie i oczyszczanie z zastosowaniem ultradźwięków w celu finalnego usunięcia resztek zanieczyszczeń,
- (IV) impregnacja powierzchni oczyszczonego katalizatora solami metali aktywnych katalitycznie (V, Mo, W),
- (V) suszenie i wysokotemperaturowa kalcynacja w celu redukcji soli aktywnych katalitycznie metali do tlenków metali.

Mechanizm dezaktywacji katalizatorów SCR (struktura plastra miodu bądź talerzowy) w elektrowniach różni się w zależności od stosowanego materiału opałowego. W elektrowniach opalanych biomasą główną przyczyną dezaktywacji katalizatora stanowią pierwiastki alkaliczne natomiast w elektrowniach opalanych węglem, za główną przyczynę dezaktywacji uznano siarczany

osadzone na powierzchni katalizatora, z wyraźnym zmniejszeniem powierzchni właściwej katalizatora. Zanieczyszczenia powierzchni katalizatorów SCR wymieniane w literaturze to głównie: Ca, K, Mg, Zn, P, B, Mo [O. Kröcher, M. Elsener, *Appl. Catal.*, B. 77 (2008) 215-227], [Y. Zheng, A. D. Jensen, J. E. Johnsson, J. R. Thøgersenb, *Appl. Catal.*, B. 83 (2008) 186-194].

W literaturze wielokrotnie w różnych konfiguracjach opisano metodę polegającą na zastosowaniu roztworu kwasu siarkowego do przemywania zdeaktywowanych katalizatorów SCR o strukturze plastra miodu jako skuteczną metodę odzyskiwania aktywności katalizatora SCR stosowanego w elektrowniach zasilanych węglem i biomasą. Przykładowo regeneracja katalizatora tą metodą składa się z trzech etapów: (1) mycie wodą dejonizowaną; (2) zakwaszenie kwasem siarkowym ($\text{pH} = 2$), a następnie splukiwanie wodą dejonizowaną; (3) suszenie w temperaturze 60°C przez 10 godzin. Regeneracja katalizatora tą metodą pozwala uzyskać konwersję tlenków azotu na poziomie 94 – 98% w zakresie temperatur 300 – 350°C [X. Shang, G. Hu, C. He, J. Zhao, F. Zhang, Y. Xu, Y. Zhang, J. Li, J. Chen, *J. Ind. Eng. Chem.* 18 (2012) 513–519].

Podobne wyniki stopnia konwersji tlenków azotu (92%) dla regenerowanych katalizatorów SCR pozyskanych z elektrowni opalanych biokomponentami uzyskano przemywając katalizator kolejno wodą, 0,5M H_2SO_4 oraz rozcieńczonym kwasem siarkowym z dodatkiem soli metali aktywnych katalizatora, to jest siarczanu wanadylu lub parawolframianu amonu. Ostatni zabieg powodował odtworzenie struktury aktywnej oczyszczonego katalizatora oraz regenerację kwasowych centrów aktywnych na jego powierzchni [R. Khodayari, C.U. Ingemar Odenbrand, *Appl. Catal.*, B. 30 (2001) 87-99].

Opisano również alkaliczny roztwór czyszczący, który może być również skuteczny w rozpuszczaniu siarczanów z powierzchni katalizatorów SCR, a także może opóźnić proces korozji siatek stanowiących rusztowanie katalizatora. Procedura oczyszczania katalizatora SCR ostatnią metodą polegała na umieszczeniu płyt SCR w rozcieńczonym roztworze alkalicznym (0,2 M NaOH) w 30°C przez 40 minut, przedmuchiwaniu i mieszaniu powietrzem roztworu z zdeaktywowanym katalizatorem (10 mL/min, 0,05 MPa). Następnie zregenerowaną próbkę suszono odpowiednio w sekwencji 60°C przez 2 h i 120°C przez 2 h. W efekcie uzyskano dla zregenerowanej próbki konwersję tlenków azotu na poziomie 74 – 80% w zakresie temperatur 300 – 380°C . Eksperyment przeprowadzono w reaktorze ze stałym złożem wykonanym z rury ze stali nierdzewnej o wymiarze $\Phi 62 \text{ mm} \times 700 \text{ mm}$. Strumień gazu wlotowego składał się z NO (500 ppm), NH_3 (500 ppm) i O_2 (3%) w N_2 . Stężenie O_2 i NO mierzono za pomocą wieloskładnikowego analizatora spalin (T-350, Testo Company, Niemcy). Objętościowe natężenie przepływu gazu (GHSV) w eksperymencie ustalono na 7500 h^{-1} [Y. Yu, C. He, J. Chen, L. Yin, T. Qiu, X. Meng, *Catal. Commun.*, 39 (2013) 78-81].

W literaturze opisano również sposób regeneracji katalizatorów SCR oparty o zastosowanie cieczy oczyszczającej o składzie: 0,01-2% wag. bifluorku amonu (NH_4HF_2 or $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$), 0,1-10 %wag. kwasu fosforowego, 0,01-2%wag. kwasu etylenodiaminatetraoctowego (EDTA), 0,1-10%wag. kwasu cytrynowego (konserwant E330), 0,01-2% emulsyfikatora OP-10 oraz równoważną ilość wody. Po procesie oczyszczania katalizatora SCR stosowano ciecz impregnującą regenerującą warstwę metali aktywnych 0,1-10%wag. siarczanu(IV) wanadylu, 0,1-10%wag. metawolframianu amonu, 0,1-5%wag. molibdenianu amonu, 0,1-10%wag. siarczanu(VI) amonu oraz równoważną ilość wody. Oczyszczony katalizator testowano w temperaturze 350°C wobec mieszaniny gazów o składzie: N_2 , O_2 , CO_2 , $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, 5% NO + N_2 5% SO_2 + N_2 ustalając objętościowe natężenie przepływu gazu GHSV 4725 h^{-1} . W efekcie katalizator SCR zregenerowano i przywrócono do aktywności rzędu 93,2 - 95% [L. Chunqi, M. Changsong, C. Xuming i inni wsp. CN105396626 (A)].

Ujawniono również sposób wytwarzania środka czyszczącego w opracowanym do tego celu urządzeniu do oczyszczania katalizatora SCR $V_2O_5/WO_3/TiO_2$ o strukturze plastra miodu. Dezaktywowany katalizator SCR w urządzeniu regeneruje się poprzez etapy natryskiwania wodą pod ciśnieniem, mycia ultradźwiękowego, wtórnego natryskiwania wodą pod ciśnieniem, mycia kwasem, suszenia wymuszonym powietrzem, ponownej implementacji składników aktywnych, wtórnego suszenia wymuszonym obiegiem powietrzem oraz kalcynacji. Środkiem aktywnym o charakterze kwasowym jest $(NH_4)_2SO_4$ stanowiący główny składnik roztworu oraz substancje pomocnicze w kolejnych etapach EDTA (kwas etylenodiaminotetraoctowy). Zaletą metody jest wydajność ekonomiczna i bezpieczeństwo stosowania reagentów, redukcja korozyjnego działania kwasu siarkowego(VI) oraz eliminacja części jonów metali ciężkich poprzez chelatowanie przez EDTA. Zaletą urządzenia jest również możliwość jego łatwego transportu i generowania roztworu czyszczącego w miejscu składowania katalizatora SCR. Oczyszczony katalizator testowano na spektrometrze z czujnikiem podczerwieni Gasmet FTIR DX4000 wobec mieszanki NO i NH_3 800 ppm, O_2 3%, N_2 balans podawanej z szybkością 100mL/min $3 \times 10^5 h^{-1}$ w temperaturze 375°C uzyskując konwersję tlenków azotu w zakresie 94 – 96% [G. Tongzhu, CN103736527 (A)].

W literaturze patentowej opisano również rozwiązanie regeneracji aktywności katalizatora SCR wobec zastosowania kompozycji płynu czyszczącego zawierającego w swoim składzie 10-40 %wag. eteru polioksyetylenowego alkoholu tłuszczowego, 10-40 %wag. glicerolu, 5-30 %wag. środka dyspergującego i 5-50 %wag. penetrantu anionowego. Zaletą wynalazku jest zmniejszona elucja metali aktywnych z powierzchni katalizatora SCR oraz łatwy sposób usunięcia pozostałości płynu czyszczącego poprzez zmycie wodą. Regenerację centrów kwasowych katalizatora SCR przeprowadzono zanurzając katalizator w 2,5% roztworze wodnym HNO_3 przez 20 minut a następnie płukanie w wodzie, suszenie w temp. 120°C przez 0,5 godziny a następnie kalcynację przez 3 godziny w temp. 450°C. Oczyszczony katalizator testowano wobec mieszanki (GSHV 98750h⁻¹) o składzie, 820 ppm NO / 3.2% O_2 / 10.5% CO_2 / 6.7% H_2O / 850 ppm N_2 w zakresie temperatur 280 – 360°C uzyskując konwersję tlenków azotu w zakresie 15,8 – 99,2% [W. Baodong, S. Qi, L. Bin i inni wsp. CN105413760 (A)].

Opisano również metodę regeneracji kwasem organicznym katalizatora SCR inaktywowanego alkaliom głównie K, Ca, Na. Sposób obejmuje następujące etapy: (1) przeprowadzanie nadmuchu pod wysokim ciśnieniem i czyszczenie ultradźwiękowe na dezaktywowanym alkaliom katalizatorze denitracji SCR, (2) zanurzenie poddanego obróbce unieczynnionego alkaliom katalizatora denitracji SCR w roztworze kwasu octowego o stężeniu objętościowym 25-35% i wartość pH 2-2,3 przez 1 godzinę; (3) suszenie katalizatora w suszarce z powietrzem o stałej temperaturze 120°C przez 5 godzin, w celu uzyskania zregenerowanego katalizatora denitracji SCR. W efekcie aktywność katalityczna redukcji tlenków azotu zostaje przywrócona w 93,9 – 98,9%. Metoda regeneracji kwasem organicznym może usuwać tlenki alkaliczne przylegające do katalizatora, praktycznie nie ma wpływu na zawartość składników aktywnych na powierzchni katalizatora SCR, pomija aktywujący proces zanurzania cieczy w tradycyjnych technologiach, pozwalając na zadawalający efekt regeneracji [Q. Liqiang, J. Yan, P. Yanbo i inni wps. CN105944770 (A)].

Ujawniono również sposób regeneracji i optymalizacji wydajności katalizatora denitracji SCR zatrutego siarką, arsenem i fosforem. Sposób regeneracji aktywności i optymalizacji wydajności obejmuje 3 główne etapy: (1) usunięcie popiołów z powierzchni dezaktywowanego katalizatora SCR, (2) poddanie katalizatora czyszczeniu ultradźwiękowemu a następnie splukanie pozostałości pyłów dejonizowaną wodą i impregnacja cieczą regeneracyjną, (3) suszenie katalizatora SCR w temperaturze 100-150°C, i kalcynację w temperaturze 350-450°C. W kolejnych etapach katalizator rozdrabnia się, przesiewa, przemywa i trawi. Pastę katalizatora uzyskuje się przez

rozdrażnianie na mokro i mielenie. W ostatnim z etapów tak przygotowaną pastę katalizatora miesza się z płynem zawierającym: kwas metatytanowy, wodę i trójwalentny reduktor tytanu, który dodaje się w celu przeprowadzenia bielenia po filtracji, następnie dodaje się parawolframan amonu i białą sadzę. Po przeprowadzeniu kolejnych procesów mieszania, filtrowania, odwadniania, kalcynowania i rozbijania otrzymuje się złożony proszek $\text{WO}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$. Sposób regeneracji aktywności i optymalizacji wydajności pracy katalizatora ma takie zalety, że aktywność katalizatora jest zwiększona, a wszystkie właściwości katalizatora, takie jak objętość porów, szybkość formowania wytłoczonego i szybkość krakowania w suszarce są skutecznie poprawione. Stopień redukcji tlenków azotu na zregenerowanym katalizatorze SCR mieści się w przedziale 53 - 88% [H. Xiaoyu, L. Hongbing, S. Yucai i inni wsp. CN106607106 (A)].

Zgłoszono również metodę obejmującą sposób czyszczenia i ponownego zastosowania zużytego katalizatora SCR bazującą na zastosowaniu roztworu alkalicznego w obecności gazu utleniającego. W konsekwencji otrzymuje się wydzielenie w roztworze alkalicznym ciała stałego w postaci odpadów zawierających również dużą ilość tytanu, które następnie przemywa się wodą. Metoda polega na zawróceniu materiału bogatego w tytan wraz z roztworem myjącym do reakcji, gdy stężenia Na_3VO_4 i Na_2WO_4 lub Na_2MoO_4 w płynie trawiącym są mniejsze niż odpowiadające im z góry określone progi. Następnie płyn trawiący jest zawracany do procesu reakcji, aż do momentu otrzymania koncentratu ługu trawiącego o wysokiej zawartości Na_3VO_4 , Na_2WO_4 lub Na_2MoO_4 . Wysycony alkaliczny roztwór trawiący poddaje się krystalizacji i zawraca się do kolejnego cyklu reakcji. Metoda realizuje równoczesną ekstrakcję wanadu i wolframu (lub molibdenu) w zużytym katalizatorze, ze stopniem ekstrakcji większym lub równym 90%, efektywnie oszczędzając zużycie alkaliów, energii i wody, poprawiając szybkość odzyskiwania metali, redukując koszty produkcji i chroniąc środowisko [C. Donghui, C. Qizahao, CN107185554 (A)].

W literaturze patentowej opisano również procedurę czyszczenia katalizatora SCR stosowanego w elektrowniach. Metoda ta obejmuje następujące etapy: (1) wykonanie analizy fizycznej i chemicznej na zdezaktywowanych katalizatorach w celu oceny, czy katalizator nadaje się do regeneracji; (2) mechaniczne usuwanie popiołu i pyłu z katalizatora, który może być poddany regeneracji; (3) wstępne oczyszczanie katalizatora w czystej wodzie (20-60 minut) w celu usunięcia pyłu, który nadal pozostaje w porach katalizatora; (4) czyszczenie katalizatora (2-3 godz.) w ultradźwiękowym zbiorniku (30-50 kHz) z cieczą o charakterze kwasowym (0,1-1 mol/L H_2SO_4) w celu całkowitego usunięcia zasadowych substancji w kanałach porów katalizatora; (5) uzupełnienie substancji czynnych na powierzchni oczyszczonego katalizatora w celu odzyskania aktywności modułu katalizatora poprzez dodanie czynnych środków uzupełniających w celu spełnienia wymagań systemu DeNOx; (6) suszenie i kalcynacja zregenerowanego katalizatora (2-4 godz., 50-120°C) w celu wzmocnienia jego wytrzymałości mechanicznej; (7) oraz wykonywanie czynności i badanie właściwości mechanicznych na zregenerowanym katalizatorze [H. Li, J. Xueqin, CN107297226 (A)].

Ujawniono również metodę regeneracji katalizatora SCR obejmującą zastosowanie dwóch płynów czyszczących A i B. W pierwszym etapie (1) zużyty katalizator poddaje się mechanicznemu i fizycznemu oczyszczaniu dejonizowaną wodą o temperaturze 50-80°C przez 30 minut do usunięcia zanieczyszczeń w mikroporach katalizatora SCR; (2) w kolejnym etapie katalizator oczyszcza się w roztworze czyszczącym A zawierającym EDTA, Na_2CO_3 , wodę dejonizowaną oraz kompozycję detergentów w temperaturze 50-80°C przez 20 - 40 minut; (3) katalizator poddany obróbce w etapie 2 zanurza się w środku czyszczącym B zawierającym w składzie kwas adypinowy, penetranty (dodecylobenzenosulfonian sodu, lauretosiarcezan sodu, PEG, glikol polietylenowy -300 lub -200) i dejonizowaną wodę w temperaturze 50-80°C, przez 40 minut; (4) katalizator po obróbce w etapie 3

zanurza się w dejonizowanej wodzie na okres 20-40 minut w celu pozbycia się resztek roztworu czyszczącego B; (5) po oczyszczeniu katalizator impregnuje się cieczą z metalami aktywnymi zawierającą 0,5-5% wag. metawanadanu amonu, 3-5% wag. parawolframianu amonu lub 0-4% wag. paramolibdenianu amonu i 3-7% wag. kwasu szczawowego oraz niezbędnych ilości wody dejonizowanej przez 10 - 50 minut. W efekcie aktywność oczyszczanego katalizatora SCR wynosi 95-98%.

W literaturze patentowej opisano również metodę oczyszczania powierzchni katalizatora SCR pochodzącego z elektrowni węglowych. Sposób regeneracji zatrutego fosforem katalizatora SCR obejmuje traktowanie katalizatora SCR wodorotlenkiem metalu alkalicznego o pH powyżej 8,5 z dodatkiem środka powierzchniowo czynnego. Ponadto czyszczenie katalizatora po zanurzeniu w płynie oczyszczającym jest wspomagane ultradźwiękami w temp. 16-60°C [H. U. Hartenstein, T. Hoffmann, US7741239B2].

Podsumowując przegląd dotychczasowego stanu techniki, wadą większości proponowanych rozwiązań było stosowanie stężonych mocnych kwasów powodujących korozję elementów konstrukcyjnych stanowiących szkielet katalizatora (siatki ze stali nierdzewnej). Ponadto przed przeprowadzeniem procesów regeneracji powierzchni katalizatorów SCR musi zostać poddana obróbce mechanicznej i/lub splukiwaniu wodą destylowaną pod ciśnieniem i/lub również zastosowaniem ultradźwięków powodując znaczne osłabienie struktury zdezaktywowanego katalizatora. W konsekwencji zabiegi te prowadzą do usuwania również dużej ilości aktywnego materiału katalizatora, to jest TiO_2 , WO_3 i/lub MoO_3 , pociągając za sobą konieczność odtwarzania częściowego lub całkowitego jego powierzchni aktywnej. Kolejnym mankamentem proponowanych rozwiązań opartych wyłącznie na stężonych nieorganicznych płynach kwasowych bądź zasadowych jest również wymywanie kosztownych i toksycznych pierwiastków metali aktywnych z powierzchni katalizatora, co skutkuje koniecznością odzyskiwania tych związków z części odpadów poprodukcyjnych. Rozwiązania oparte na zastosowaniu związków powierzchniowo czynnych, związków kompleksujących i emulsyfikatorów z punktu widzenia procesu regeneracji katalizatora SCR są korzystne jedynie w początkowej fazie, gdyż nie powodują znaczącej elucji pierwiastków metali aktywnych z powierzchni oczyszczanych materiałów. W perspektywie dalszej obróbki cieplnej katalizatorów (suszenie, kalcynacja) źle bądź słabo odmyte związki organiczne mogą polimeryzować i powodować osadzanie depozytu węglowego utrudniając dostęp do centrów aktywnych katalizatora a tym samym powodując jego szybsze zużycie. Abstrahując od powyższych czynników zastosowanie technologii bazującej na środkach powierzchniowo czynnych, związkach kompleksowych i emulsyfikatorach oprócz operacji wstępnych wymaga również całkowitego sproszkowania struktury katalizatora, wypłukania go w roztworach myjących i odtworzenia jego struktury na siatkach, co z perspektywy ekonomicznej jest nieuzasadnione. Dodatkowo w wielu z opisanych rozwiązań stosuje się etap obejmujący kąpiele impregnacyjne oczyszczonych płyt katalizatorów w mieszaninie z soli metali aktywnych, głównie V, W i/lub Mo i późniejszą ich wysokotemperaturową kalcynację w temperaturze 350-450°C. Rozwiązanie to jest jednak kosztowne surowcowo i energetycznie oraz wymaga wysokiej jakości sprzętu do ścisłej kontroli warunków procesu. Wadą większości rozwiązań jest również szkodliwe oddziaływanie cieczy myjących na personel pracujący przy oczyszczaniu katalizatorów SCR i brak możliwości ograniczenia negatywnego wpływu powstających odpadów na środowisko naturalne.

Celem twórców niniejszego wynalazku było opracowanie skutecznej, bezpiecznej i ekologicznej metody oczyszczania katalizatorów DeNO_x pracujących głównie w elektrowniach opalanych węglem kamiennym i/lub brunatnym, w oparciu o zastosowanie płynów oczyszczających, pojedynczo lub w określonej sekwencji oraz neutralizacji powstających odpadów.

Sposób regeneracji katalizatora SCR w pełni lub w części zdeaktywowanego, zwłaszcza mającego postać płyty z siatki ze stali nierdzewnej lub plastra miodu, zawierającego w składzie anatazową formę dwutlenku tytanu (TiO_2), domieszkowanego tlenkami metali aktywnych: tlenkiem wanadu V_2O_5 , tlenkiem wolframu WO_3 lub tlenkiem molibdenu MoO_3 i kalcynowanego, polega według wynalazku na tym, że regenerowany katalizator SCR zanurza się, korzystnie całkowicie, w jednym lub osobno i w dowolnej kolejności w dwóch lub trzech lub czterech wieloskładnikowych roztworach oczyszczających o następujących składach:

- roztwór I zawierający: 0,1 – 99,7% wag. CH_3COOH i/lub 0,1 – 99,7% wag. gliceryny i/lub 0,1 – 99,7% acetonu i/lub 0,1 – 99,7% wag. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$,
- roztwór II zawierający: 0,1 – 99,7% wag. CH_3COOH i/lub 0,1 – 99,7% wag. H_2SO_4 i/lub 0,1 – 99,7% wag. H_3PO_4 i/lub 0,1 – 99,7% wag. $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,
- roztwór III zawierający: 0,1 – 99% wag. NaOH i 1 – 99,9% wag. H_2O_2 ,
- roztwór IV zawierający: 0,1 – 99,9% wag. CH_3COOH i 0,1 – 99,9 % wag. H_2O ,

przy czym czas zanurzenia wynosi co najmniej 30 minut dla każdego z roztworów I-IV, po każdym etapie zanurzania w danym roztworze katalizator zanurza się w wodzie, korzystnie destylowanej, na okres co najmniej 5 minut, a po zakończeniu ostatniego etapu zanurzania katalizatora w wodzie suszy się go w temperaturze od 0 do 600°C w czasie co najmniej 5 minut, a zużyte w trakcie regeneracji roztwory oczyszczające korzystnie poddaje się utylizacji.

Korzystnie, roztwór I zawiera w 110,15 mL poszczególne komponenty w ilościach: 100 mL 50% CH_3COOH ; 5 mL gliceryna 85%; 5 mL aceton 99%; 0,15g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Korzystnie, roztwór II zawiera w 50,5 mL poszczególne komponenty w ilościach: 25 mL 50% CH_3COOH ; 16 mL 10% H_2SO_4 ; 8 mL 10% H_3PO_4 ; 1,5 g $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Korzystnie, roztwór III zawiera w 60 mL poszczególne komponenty w ilościach: 50 mL 15% NaOH ; 10 mL 30% H_2O_2 .

Korzystnie, roztwór IV stanowi 25% wodny roztwór CH_3COOH .

Korzystnie, katalizator SCR w roztworze oczyszczającym I zanurza się na okres 24 godzin, następnie zanurza się w świeżo destylowanej wodzie na 2 godziny i suszy się w temperaturze 250°C przez 1 godzinę.

Korzystnie, katalizator SCR w roztworze oczyszczającym II lub III zanurza się na okres 3 godzin, następnie zanurza się w świeżo destylowanej wodzie na 2 godziny i suszy się w temperaturze 160°C przez 1 godzinę.

Korzystnie, katalizator SCR w roztworze oczyszczającym IV zanurza się na okres 1 godziny, następnie zanurza się w świeżo destylowanej wodzie na 10 minut i suszy się w temperaturze 120°C przez 2,5 godziny.

Korzystnie, roztwór I i III przygotowuje się 1 – 72 godzin, najkorzystniej 2 godziny przed zastosowaniem w procesie regeneracji katalizatora SCR, z uwagi na ograniczoną trwałość $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ w roztworze I oraz ograniczoną trwałość H_2O_2 w roztworze III.

Korzystnie, katalizator zanurza się tylko w jednym roztworze, najkorzystniej w roztworze I albo II albo III, lub w sekwencjach następujących osobno po sobie, najkorzystniej: I, II albo II, III albo II, III, IV albo I, II, III, IV albo IV, III, IV.

Korzystnie, zużyty w trakcie regeneracji katalizatora SCR roztwór I utylizuje się w taki sposób, że filtruje się go od stałych zanieczyszczeń, po czym spala się pozostałości przefiltrowanego roztworu organicznego. Natomiast zużyty w trakcie regeneracji katalizatora SCR roztwór II lub III

lub IV utylizuje się w taki sposób, że doprowadza się każdy z nich osobno lub ich mieszaninę do pH w zakresie 7 – 14, korzystnie pH = 11,3-11,7 do wytrącenia osadów metali, a następnie filtruje się przez złożę węgla aktywnego, bada się na zawartość jonów metali ciężkich i w razie ich braku najczęściej uwalnia się do środowiska (w przypadku gdy w trakcie filtracji nie zostaną wylapane wszystkie szkodliwe jony metali ciężkich np. As, Tl itp. należy powtórzyć sączenie przez złożę węgla aktywnego). Z osadów pozostałych po filtracji z roztworu I lub II lub III lub IV, z każdego osobno lub z ich mieszaniny, znanymi metodami hydrometalurgicznymi odzyskuje się wartościowe pierwiastki śladowe.

Zaletami rozwiązania według wynalazku jest zastosowanie kilku prostych mieszanin roztworów oczyszczających (kwasowych i/lub zasadowych i/lub utleniających) powierzchni katalizatora SCR z pierwiastków stanowiących zanieczyszczenia takich jak: S, Al, Si, K, Ca, P, Fe, Ni, Cu, Mn, Nb, Zr, Cr, As, Tl, pojedynczo lub w sekwencji, przywracając jego sprawność do porównywalnych lub lepszych wartości niż umożliwiają to technologie opisane dotychczas w literaturze. Rozwiązanie umożliwia wielokrotne zastosowanie tych roztworów do oczyszczania kolejnych partii zdezaktywowanych katalizatorów. Znaczącą innowacją jest obniżenie stężeń kwasowych komponentów roztworów, ograniczające do minimum ryzyko wystąpienia korozji stalowych elementów katalizatora. Ponadto dobrano skład roztworów oczyszczających zawierających zasady, kwasy organiczne i nieorganiczne do synergistycznego współdziałania i jednoczesnego oczyszczania powierzchni katalizatora z siarki oraz przygotowania do elucji innych zanieczyszczeń w kolejnych etapach oczyszczania. W zależności od stopnia dezaktywacji i zabrudzenia powierzchni katalizatora istnieje możliwość wyłącznie jednokrotnego oczyszczania płyt SCR z zastosowaniem jednego z roztworów oczyszczających (jeśli jest niewielkie zabrudzenie i dezaktywacja) lub wielokrotnego w kilku roztworach (przy większym zabrudzeniu i dezaktywacji).

Do pozostałych zalet wynalazku wyróżniających go od innych rozwiązań należą:

- redukcja kosztów oczyszczania katalizatorów SCR poprzez ograniczenie konieczności stosowania skomplikowanych urządzeń wymuszających obieg płynu oczyszczającego, każdorazowo bez dodatkowych operacji przedwstępnych,
- optymalizacja procesów oczyszczania katalizatora SCR z toksycznych pierwiastków metali ciężkich (As, Tl),
- ograniczenie konieczności stosowania soli metali aktywnych V i/lub W i/lub Mo do impregnacji katalizatora SCR, umożliwiające przeprowadzenie oczyszczania zdezaktywowanych katalizatorów SCR do kilku razy bez konieczności nanoszenia prekursorów metali,
- redukcja elucji pierwiastków metali aktywnych takich jak V, W, Mo, Ti do roztworów oczyszczających oraz opracowanie metody neutralizacji powstających odpadów,
- zmniejszenie negatywnego wpływu stosowanych roztworów oczyszczających na personel pracujący przy regeneracji katalizatorów SCR.

Wymienione zalety czynią niniejszy wynalazek rozwiązaniem umożliwiającym skuteczną, tanią i ekologiczną metodę regeneracji katalizatorów DeNO_x. Należy jednak pamiętać, iż skład zanieczyszczeń pochodzących z materiału opałowego może być odmienny w zależności od źródła surowca [I. Bojakowska, D. Lech, *Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego* 465 (2015) 37–44. DOI: 10.5604/08676143.1201725]. Różnice w aktywności zregenerowanych katalizatorów oczyszczanych sposobem według wynalazku mogą wynikać z metodyki przeprowadzenia pomiarów ich aktywności. Analizy przedstawione w poniższych przykładach dotyczą katalizatorów SCR pochodzących z elektrowni pracujących w oparciu o układy V₂O₅-WO₃/TiO₂ lub V₂O₅-MoO₃/TiO₂. Poniżej przedstawiono przykłady sposobu oczyszczania i regeneracji katalizatorów DeNO_x.

Ponadto:

- w Tabeli 1 przedstawiono wyniki analizy EDXRF płytek o wymiarach 2,5 x 2,5 cm przed i po regeneracji katalizatora SCR w roztworach nr I i II;
- w tabeli 2 przedstawiono wyniki analizy ICP-MS/ICP-OES zużytych roztworów czyszczących nr I, II i III. II* - roztwór zmodyfikowanej zawartości ilościowej poszczególnych komponentów w stosunku do roztworu nr II;
- w tabeli 3 przedstawiono wyniki badania aktywności katalizatorów SCR przed i po regeneracji roztworami nr I-IV. **Z** – próbka referencyjna katalizatora zdezaktywowanego, **FN** – próbka fabrycznie nowego katalizatora. **II (1* – 5*)** – próbki po kolejnych seriach oczyszczania w tej samej objętości roztworu nr II. **II*** - roztwór o zmodyfikowanej zawartości ilościowej poszczególnych komponentów w stosunku do roztworu nr II;
- w tabeli 4 przedstawiono wyniki analizy EDXRF węgla aktywnego oraz osadu powstałego po neutralizacji próbki nr II* i III zawierającej roztwór czyszczący nr II* o zmodyfikowanej zawartości ilościowej poszczególnych komponentów w stosunku do roztworu nr II;
- na fig. 1 pokazano schemat reaktora przepływowego stosowanego do badania katalizatorów SCR w postaci proszków lub płytek, gdzie: 1 - butla z mieszką gazów; 2 - przepływomierz; 3 - czujnik temperatury; 4 - piec reaktora; 5 - złoże katalizatora; 6 - reaktor przepływowy; 7 - chromatograf gazowy SRI Instruments 310.

Przykład 1

Sposób regeneracji katalizatora płytowego lub o strukturze plastra miodu zawierającego tlenki metali aktywnych zwłaszcza V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 z zastosowaniem roztworu I.

W prostokątnym naczyniu szklanym o pojemności 250 mL ułożono obok siebie, w odstępie co 1 cm, 10 płytek zdezaktywowanego z katalizatora SCR o wymiarach 2,5 x 2,5 cm. Płytki zanurzone na 24 godziny w 110,15 mL świeżo przygotowanego roztworu oczyszczającego I o składzie: 100 mL 50% CH_3COOH ; 5 mL gliceryna 85%; 5 mL aceton 99%; 0,15g $Na_2S_2O_3$. Po upływie czasu przeznaczanego na działanie rozpuszczalników (24 godziny), wszystkie płytki zanurzone na 2 godziny w 100 cm³ wody destylowanej. Następnie płytki suszono ułożone obok siebie w odległości co 1 cm w temperaturze 250°C przez 1 godzinę. Zawartość pierwiastków na wybranej płytce przed i po oczyszczaniu roztworem I określono techniką EDXRF (Tabela 1). Zawartość pierwiastków w ślepych próbach i zużytym roztworze czyszczącym określono techniką ICP-MS (Tabela 2). Aktywność sproszkowanej płytki katalizatora po oczyszczeniu w porównaniu ze ślepą próbą (fabrycznie nowy katalizator) i zanieczyszczoną próbką (zdezaktywowany katalizator) zbadano w reaktorze przepływowym w warunkach stosowanych w zakładzie przemysłowym (Tabela 3 poz. 1-3). Przeprowadzone badania wykazały poprawę stopnia konwersji tlenków azotu katalizatora po regeneracji (89,3%) w stosunku do próbki katalizatora zanieczyszczonego (17,1%) i porównywalną konwersję tlenków azotu dla katalizatora fabrycznie nowego (89,9%).

Zregenerowany katalizator (200 mg) w postaci proszku testowano w kwarcowym reaktorze przepływowym pod ciśnieniem atmosferycznym w temperaturze 400°C wobec mieszkanki gazów reakcyjnych: 0,2% NO_2 + 5% O_2 + 94,8% He oraz 0,2% NH_3 + 5% O_2 + 94,8% He, z szybkością natężenia przepływu gazów 3 dm³/h. W rezultacie oczyszczony tą metodą katalizator umożliwił konwersję tlenków azotu na poziomie 89,3%. Stopień konwersji wyznaczono metodą GC-FID (kolumna kapilarna 60 m x 0,25 mm DB-Wax, objętość próbki gazowej 1,0 mL, gaz nośny He, przepływ gazu 10 dm³ h⁻¹, temperatura kolumny 80°C, temperatura detektora 275°C). Schemat reaktora przepływowego, w którym przeprowadzano badania katalizatorów SCR pokazano na fig. 1.

Przykład 2

Sposób regeneracji katalizatora płytowego lub o strukturze plastra miodu zawierającego tlenki metali aktywnych zwłaszcza V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 z wielokrotną możliwością zastosowania roztworu II.

W prostokątnym naczyniu szklanym o pojemności 250 mL ułożono obok siebie, w odstępie co 1 cm, 5 płytek zdezaktywowanego katalizatora SCR o wymiarach 2,5 x 2,5 cm. Płytki zanurzono na 24 godziny w 50,5 mL roztworu oczyszczającego II o składzie: 25 mL 50% CH_3COOH ; 16 mL 10% H_2SO_4 ; 8 mL 10% H_3PO_4 ; 1,5 g $(COOH)_2 \cdot 2H_2O$. Po upływie czasu przeznaczonego na działanie rozpuszczalników (24 godziny), wszystkie płytki zanurzono na 2 godziny w 50 cm³ wody destylowanej. Następnie płytki suszono ułożone obok siebie w odległości co 1 cm w temperaturze 160°C przez 1 godzinę. Czynności te powtórzono pięciokrotnie dla kolejnych 4 serii po 5 płytek o wymiarach 2,5 x 2,5 cm osiągając w ostatniej turze najwyższe możliwe stężenie zanieczyszczeń w roztworze. Zawartość pierwiastków na wybranej płytce przed i po oczyszczaniu roztworem II określono techniką EDXRF (Tabela 1). Zawartość pierwiastków w ślepych próbach i zużytym roztworze czyszczącym określono techniką ICP-MS (Tabela 2). Aktywność kolejnych sproszkowanych płytek katalizatora po oczyszczeniu w porównaniu ze ślepą próbą (fabrycznie nowy katalizator) i zanieczyszczoną próbką (zdezaktywowany katalizator) zbadano w reaktorze przepływowym w warunkach stosowanych w zakładzie przemysłowym (Tabela 3 poz. 1 i 2 vs 6-10). Przeprowadzone badania wykazały znaczącą poprawę stopnia konwersji tlenków azotu katalizatora po regeneracji (93,0-97,9%) w stosunku do próbki katalizatora zanieczyszczonego (17,1%) i fabrycznie nowego (89,9%).

Zregenerowany katalizator (200 mg) w postaci proszku testowano w kwarcowym reaktorze przepływowym pod ciśnieniem atmosferycznym w temperaturze 400°C wobec mieszanki gazów reakcyjnych: 0,2% NO_2 + 5% O_2 + 94,8% He oraz 0,2% NH_3 + 5% O_2 + 94,8% He, z szybkością natężenia przepływu gazów 3 dm³/h. W rezultacie oczyszczony tą metodą katalizator umożliwił konwersję tlenków azotu na poziomie 93,0-97,9%. Stopień konwersji wyznaczono metodą GC-FID (kolumna kapilarna 60 m x 0,25 mm DB-Wax, objętość próbki gazowej 1,0 mL, gaz nośny He, przepływ gazu 10 dm³ h⁻¹, temperatura kolumny 80°C, temperatura detektora 275°C). Schemat reaktora przepływowego, w którym przeprowadzano badania katalizatorów SCR pokazano na fig. 1.

Przykład 3

Sposób regeneracji katalizatora płytowego lub o strukturze plastra miodu zawierającego tlenki metali aktywnych zwłaszcza V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 z możliwością zastosowania roztworu II o zmodyfikowanym stosunku ilościowym poszczególnych komponentów i roztworu III, wraz ze sposobem wzajemnej utylizacji powstających roztworów odpadowych.

W prostokątnym naczyniu szklanym o pojemności 250 mL, ułożono obok siebie, w odstępie co 1 cm, 5 płytek zdezaktywowanego katalizatora SCR o wymiarach 2,5 x 2,5 cm. Płytki zanurzono na 24 godziny w 49,5 mL roztworu oczyszczającego II o zmodyfikowanym składzie ilościowym poszczególnych komponentów: 25 mL 50% CH_3COOH ; 15 mL 30% H_2SO_4 ; 8 mL 10% H_3PO_4 ; 1,5 g $(COOH)_2 \cdot 2H_2O$. Zmodyfikowany roztwór opisano następnie jako II*. Po upływie czasu przeznaczonego na działanie rozpuszczalników (24 godziny), wszystkie płytki zanurzono na 2 godziny w 50 cm³ wody destylowanej. Następnie płytki zanurzono w 60 mL roztworu oczyszczającego III o składzie: 50 mL 15% NaOH; 10 mL 30% H_2O_2 na okres 3 godzin, a następnie w świeżo destylowanej wodzie na 2 godziny, po zakończeniu cyklu płytki wysuszono w temperaturze 160°C przez 1 godzinę. Zużyte roztwory II i III stanowiące odpady zawierające szkodliwe metale połączono ze sobą, stale mieszając dodano stały NaOH w obecności pH-metru do ustalenia się wartości pH $11,5 \pm 0,2$. Osad zdekantowano, a jasnobrązową ciecz znad osadu

przesączono przez złożę węgla aktywnego. Następnie osad wraz z węglem aktywnym połączono i zabezpieczono w szczelnym pojemniku. Skoncentrowane tą metodą duże ilości osadów pozwalają na odzyskiwanie z nich w przyszłości śladowych ilości pierwiastków (V, W, Mo, Ti) metodami hydrometalurgicznymi, między innymi metodami elektrorafinacji. Zawartość pierwiastków w ślepej próbce roztworu II* i zużytym roztworze czyszczącym otrzymanym po połączeniu roztworów II* i III określono techniką ICP-MS (Tabela 2). Aktywność kolejnych sproszkowanych płytek katalizatora po oczyszczeniu w porównaniu ze ślepą próbą (fabrycznie nowy katalizator) i zanieczyszczoną próbką (zdezaktywowany katalizator) zbadano w reaktorze przepływowym w warunkach stosowanych w zakładzie przemysłowym (Tabela 3, poz. 1 i 2 vs 4). Technika EDXRF określiła kompleksowy skład zawartości pierwiastków w osadzie oraz węgla aktywnym po zakończonych zabiegach neutralizacji płynów oczyszczających II* i III (Tabela 4). Przeprowadzone badania wykazały znaczącą poprawę stopnia konwersji tlenków azotu katalizatora po regeneracji (84,1%) w stosunku do próbki katalizatora zanieczyszczonego (17,1%) i porównywalną konwersję tlenków azotu dla katalizatora fabrycznie nowego (89,9%).

Zregenerowany katalizator (200 mg) w postaci proszku testowano w kwarcowym reaktorze przepływowym pod ciśnieniem atmosferycznym w temperaturze 400°C wobec mieszanki gazów reakcyjnych: 0,2% NO₂ + 5% O₂ + 94,8% He oraz 0,2% NH₃ + 5% O₂ + 94,8% He, z szybkością natężenia przepływu gazów 3 dm³/h. W rezultacie oczyszczony tą metodą katalizator umożliwił konwersję tlenków azotu na poziomie 89,3%. Stopień konwersji wyznaczono metodą GC-FID (kolumna kapilarna 60 m x 0.25 mm DB-Wax, objętość próbki gazowej 1,0 mL, gaz nośny He, przepływ gazu 10 dm³ h⁻¹, temperatura kolumny 80°C, temperatura detektora 275°C). Schemat reaktora przepływowego, w którym przeprowadzano badania katalizatorów SCR pokazano na fig. 1.

Przykład 4

Sposób regeneracji katalizatora płytowego lub o strukturze plastra miodu zawierającego tlenki metali aktywnych zwłaszcza V₂O₅-WO₃/TiO₂ z możliwością zastosowania roztworów II-IV, skróceniem czasu oczyszczania oraz inną metodą oceny efektów oczyszczania katalizatora.

W prostokątnym naczyniu szklanym o pojemności 250 mL ułożono obok siebie, w odstępie co 1 cm, 5 płytek zdezaktywowanego katalizatora SCR o wymiarach 3 x 12 cm. Płytki zanurzone na 3 godziny w 600 mL roztworu oczyszczającego II o składzie: 297 mL 50% CH₃COOH; 190 mL 10% H₂SO₄; 95 mL 10% H₃PO₄; 18 g (COOH)₂·2H₂O. Po upływie czasu przeznaczonego na działanie rozpuszczalników (3 godziny), wszystkie płytki zanurzone na 2 godziny w 500 cm³ wody destylowanej. Następnie płytki zanurzone w 600 mL roztworu oczyszczającego III o składzie: 500 mL 15% NaOH; 100 mL 30% H₂O₂ na okres 30 minut a następnie w 500 mL świeżo destylowanej wody na 2 godziny, po zakończeniu cyklu płytki wysuszono w temperaturze 160°C przez 1 godzinę. W ostatnim etapie po wysuszeniu płytki zanurzone na 1 godzinę w 600 mL roztworu IV zawierającego 25% roztwór CH₃COOH, a następnie odmyto 600 mL wody destylowanej i suszono przez 2,5 godziny w temperaturze 120°C. W efekcie ostatniego procesu następuje wymycie resztek zasadowego NaOH z powierzchni katalizatora SCR oraz regeneracja kwasowych centrów aktywnych katalizatora. Stopień konwersji tlenków azotu po oczyszczeniu katalizatora porównano ze ślepą próbą (fabrycznie nowy katalizator - FN) i zanieczyszczoną próbką (zdezaktywowany katalizator - Z).

Aktywność zregenerowanego katalizatora (5 płytek o wymiarach 3 x 12 cm) testowano w reaktorze przepływowym w warunkach 400°C z szybkością przepływu 2 dm³/h (Tabela 3 poz. 11-13). Przeprowadzone badania wykazały znaczącą poprawę stopnia konwersji tlenków azotu katalizatora po regeneracji roztworami II-IV (67,7%) w stosunku do próbki katalizatora zanieczyszczonego (12,3%) i fabrycznie nowego (59,1%). Stopień konwersji wyznaczono metodą

GC-FID (kolumna kapilarna 60 m x 0.25 mm DB-Wax, objętość próbki gazowej 1,0 mL, gaz nośny He, przepływ gazu $10 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$, temperatura kolumny 80°C , temperatura detektora 275°C). Schemat reaktora przepływowego, w którym przeprowadzono badania płytek katalizatorów SCR pokazano na fig. 1.

Wyniki przeprowadzonych badań (Tabele 1-4) potwierdzają wysoką użyteczność proponowanych roztworów oczyszczających - pojedynczo lub w kombinacji - w oczyszczaniu katalizatorów SCR o strukturze talerzowej lub plastra miodu na bazie układów tlenkowych $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ lub $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$. Przykładowo w ocenie aktywności katalizatorów SCR przed i po oczyszczaniu płynami II-IV zastosowano dwie metody, a otrzymane wyniki porównano z katalizatorami zanieczyszczonymi i fabrycznie nowymi, uzyskując w każdym przypadku pozytywne wyniki aktywności katalizatorów (Tabela 3, poz. 5 vs 13). Katalizatory po oczyszczeniu i zainstalowaniu w elektrowni mogą ponownie spełniać normę środowiskową 2010/75/UE z 01.01.2016 w zakresie redukcji tlenków azotu. Zaletą rozwiązania według wynalazku jest niskoenergetyczny sposób oczyszczania katalizatorów SCR bez wymuszania obiegu płynów oczyszczających, utylizacja powstających odpadów poprodukcyjnych oraz obniżenie kosztów regeneracji katalizatorów z naciskiem na ograniczenie szkodliwości stosowanych roztworów na zdrowie personelu pracującego przy oczyszczaniu katalizatorów. Znaczącą innowacją jest również zastosowanie pojedynczo lub w kombinacji kilku płynów oczyszczających zawierających w składzie synergistycznie oddziałujące składniki stanowiące substancje kompleksujące, utleniające, kwasy organiczne i nieorganiczne oraz zasady. Ponadto dobrane kompozycje oczyszczające zapobiegają lutowaniu do roztworów pierwiastków metali aktywnych umożliwiając pominięcie etapu nakładania kosztownej, dodatkowej warstwy metali aktywnych po oczyszczeniu powierzchni katalizatora.