

## Охрана окружающей среды

УДК 628.5:519.6

DOI: <https://doi.org/10.33070/etars.1.2019.05>

**Коломієць О.М.**, канд. техн. наук

**Інститут вугільних енерготехнологій НАН України, Київ**

*вул. Андріївська, 19, 04070 Київ, Україна; e-mail: ceti@i.kiev.ua*

### Огляд технологій зменшення викидів оксидів азоту на вугільних теплових електростанціях

Розглянуто технології зменшення концентрації оксидів азоту у відхідних димових газах при спалюванні вугілля у котельних агрегатах енергоустановок, що виробляють теплову та електричну енергію. За результатами аналізу виявлено вплив способу окислення газоподібних оксидів азоту на ефективність очисної установки. Встановлено, що при реконструкції системи газоочищення перевагу має технологія, в якій на першому етапі у газовий потік додається газоподібний окиснювач задля перетворення оксиду азоту на більш важкі водорозчинні сполуки. На другому етапі у газову суміш впорскується водний розчин сполуки лужного металу або амоніаку для хімічного зв'язування продуктів реакцій окислення. Ця технологія дає можливість зменшувати концентрацію оксидів азоту у димових газах на 90–95 % та виконувати вимоги нормативних документів на викиди забруднюючих речовин у навколишнє середовище. *Бібл. 11, рис. 4, табл. 5.*

**Ключові слова:** оксиди азоту, зменшення викидів, кисень, озон, амоніак.

Теплові електричні станції (ТЕС) та теплоелектроцентралі (ТЕЦ) України належать до найбільших джерел забруднення атмосферного повітря значними викидами забруднюючих речовин внаслідок щорічного спалювання близько 30 млн т вугілля, що містить сполуки сірки, азоту, важких металів та інших хімічних елементів. На ТЕС й ТЕЦ працює багато енергоблоків електричною потужністю понад 50 МВт. Законодавство Європейського Союзу з охорони навколишнього природного середовища вимагає суттєвого скорочення викидів діоксидів вуглецю й сірки та оксидів азоту, які є найбільшими за об'ємом серед усіх викидів забруднюючих речовин [1]. В угоді про Асоціацію з ЄС Україна зобов'язалася поступово впроваджувати вимоги Директиви 2010/75/EU у національне

екологічне законодавство [2], зокрема, починаючи з 01.01.2018 для ТЕС. У даній роботі основна увага приділяється зменшенню концентрації оксидів азоту у димових газах, що утворюються після спалювання вугілля та викидаються у навколишнє середовище. Нормативним документом України [3] встановлено, що для існуючих котлоагрегатів, теплової потужності яких не перевищує 500 МВт, концентрація оксидів азоту (у перерахунку на діоксид азоту) не має бути більше 600 мг/нм<sup>3</sup>, а при перевищенні цієї потужності — більше 200 мг/нм<sup>3</sup>.

Молекулярний азот — відносно інертний газ, енергія міжатомного зв'язку якого становить приблизно 950 кДж/моль. Азот складає близько 80 % повітря. Проте атомарний азот може бути реактивним та мати рівні іонізації,

Таблиця 1. Оксиди азоту

Назва	Формула	Рівень	Властивості
Закис азоту	$N_2O$	+1	безбарвний газ, розчинний у воді
Оксид азоту (димер оксиду азоту)	$NO (N_2O_2)$	+2	безбарвний газ, слабо розчинний у воді
Триоксид діазоту	$N_2O_3$	+3	темна рідина, легко розчинна у воді
Діоксид азоту (димер діоксиду азоту)	$NO_2 (N_2O_4)$	+4	червоно-бурий газ, легко розчинний у воді
Пентаоксид діазоту	$N_2O_5$	+5	безбарвний або білий кристал, легко розчинний у воді

відомі як валентні стани, від +1 до +5. Отже азот може утворювати кілька різних оксидів, що складають сімейство оксидів азоту. Деякі їх властивості наведено у табл.1.

Існують дві групи технологій для зменшення викидів оксидів азоту на ТЕС й ТЕЦ. Перша група спрямована на зниження кількості оксидів азоту у димових газах, які утворюються під час горіння викопного палива у топці котельного агрегату. Друга група технологій спрямована на видалення оксидів азоту з димових газів після повного або неповного згорання палива.

При спалюванні вугілля переважно утворюються оксид азоту та діоксид азоту, які умовно називаються оксидами азоту та позначаються  $NO_x$ . Більшість з цих речовин припадає на  $NO$  (до 95 % по масі у перерахунку на  $NO_2$ ). Інші сполуки азоту утворюються у менших кількостях.

У процесі горіння існують три механізми формування оксидів азоту. Відповідно до механізму утворюються такі оксиди азоту:

1) термічні  $NO_x$  – концентрація «термічних  $NO_x$ » регулюється молярними концентраціями азоту й кисню у факелі та температурою горіння. Згорання палива при температурі значно нижче 1300 °C утворює набагато меншу кількість термічних  $NO_x$ ;

2) паливні  $NO_x$  – згорання палива, що містить азот (наприклад, вугілля), створює «паливні  $NO_x$ », які є результатом окислення вже іонізованого азоту, що знаходиться у складі палива. Утворення паливних  $NO_x$  слабо залежить від температури, і вони легко формуються з паливного азоту навіть при вельми низьких температурах;

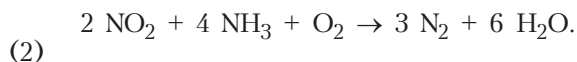
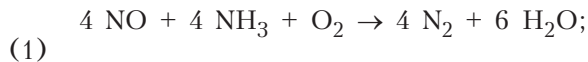
3) швидкі  $NO_x$  – утворюються з молекулярного азоту повітря, що поєднується з паливним азотом у багатих на паливо зонах, які у деякій мірі існують на всьому протязі процесу горіння. Цей азот потім окислюється разом з паливним та стає  $NO_x$  під час згорання палива так само, як паливні  $NO_x$ . Процес утворення швидких  $NO_x$  відбувається через ланцюг хімічних реакцій за участю радикалу  $CH$  як проміжного компонента.

Під час горіння палива процесом утворення «термічних  $NO_x$ » можна керувати, використовуючи пальники з низьким виходом оксидів азоту (low  $NO_x$  burner), або при застосуванні технології зі стадійною подачею повітря для горіння (over-fire air) та технології зі стадійною подачею палива й повітря (fuel reburning). У даній роботі ці технології не розглядаються, але згадуються задля більшого уявлення про методи боротьби з викидами оксидів азоту.

Для зменшення у димових газах концентрації оксидів азоту, що утворились після згорання палива, існують такі технології: селективне каталітичне та некаталітичне відновлення азоту до молекулярного; низькотемпературне окислення оксидів азоту; нетермічна плазмова обробка потоку димових газів; електронно-променеве опромінення газового потоку та різноманітні комбінації цих технологій.

### Селективне каталітичне відновлення (СКВ)

Після згорання палива оксиди азоту можуть бути оброблені за СКВ-методом [4]. Ця технологія розроблена для прискорення реакцій зі зменшення  $NO_x$  у димових газах при використанні сполук металів як каталізаторів (наприклад, ванадію або титану). Вона називається «селективною», оскільки знижує рівень  $NO_x$  всередині каталітичної системи, використовуючи амоніак ( $NH_3$ ) як відновник. Відновлювальний агент реагує з  $NO_x$  для їх перетворення на молекулярний азот та воду за такими хімічними реакціями:



СКВ-технологія ефективна для зниження викидів  $NO_x$  у потоках «чистих» димових газів. Проте при обробці «брудних» газових потоків у промислових процесах таких, як технологічні печі, топки для спалювання вугілля або масла, існує ризик, що каталізатор буде виведений з ладу хімічними отрутами, присутніми у димо-

вих газах, або запошований пилом та твердими частинками, що також присутні у газовому потоці.

Ефективна робоча температура для зниження  $\text{NO}_x$  у залежності від каталізатора, що використовується, знаходиться у діапазоні від 200 до 500 °С. Ефективність видалення оксидів азоту з димових газів становить 90–95 %. Молярне співвідношення  $\text{NH}_3 : \text{NO}_x$  має бути не більше 1,1. СКВ-метод має бути інтегрований у високотемпературну область процесу тому, що він не входить до оригінальної конструкції котлоагрегату. Метод застосовується, наприклад, перед підігрівачем повітря. Використання СКВ вимагає значної перебудови технологічного процесу та конструкції газового тракту котельного агрегату.

### Селективне некаталітичне відновлення (СНКВ)

Технологія селективного некаталітичного відновлення [5] як проміжна також застосовується у зонах газового тракту. СНКВ-технологія не використовує каталізатор, але вимагає високої температури у зоні проходження реакцій (1) та (2) для забезпечення високої швидкості реагування оксидів азоту з амоніаком.

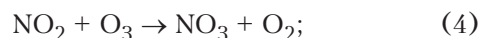
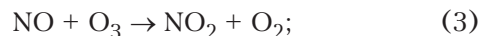
Ця технологія здатна досягти 60–65 % видалення  $\text{NO}_x$ . Ефективне використання СНКВ-метода при впорскуванні амоніаку у димові гази відбувається у зоні з температурою від 800 до 1100 °С. Час перебування газів у зоні реагування має бути 200–500 мс. Метод застосовується за ширмами або далі по потоку димових газів перед конвективною шахтою котельного агрегату. Використання СНКВ також вимагає значної перебудови конструкції газового тракту котлоагрегату.

Впровадження таких рішень, як СКВ або СНКВ для зменшення концентрації  $\text{NO}_x$  у димових газах, часто може порушувати виробничий процес, мати негативні наслідки для роботи та призводити до значних капітальних витрат. Амоніак є дуже агресивною речовиною, тому потрібно пильно слідкувати за процесом, щоб запобігти його викидам у атмосферне повітря.

### Низькотемпературне окислення (НТО)

У теплових енергетичних установках для видалення оксидів азоту може застосовуватися технологія низькотемпературного окислення, яка була спеціально розроблена фірмою Linde Group (Німеччина) для контролю викидів  $\text{NO}_x$  [6]. Технологія НТО працює у потоках «бруд-

них» відхідних газів. Термін «брудний» газ означає газ, в якому присутні такі забруднюючі речовини, як тверді частинки, діоксид сірки та інші кислі гази. НТО є селективною технологією, що використовує озон для окислення  $\text{NO}_x$  у водорозчинний та дуже реактивний пентаоксид діазоту. Процес НТО застосовується у зоні контрольованої температури димових газів у системі очищення. На етапі окислення у газовому середовищі відбувається ланцюг таких реакцій:



Усі реакції відносно швидкі, але самою повільною з них є реакція (4) окислення діоксиду азоту до триоксиду, яка визначає загальну швидкість утворення  $\text{N}_2\text{O}_5$ . При температурі газів 25 °С константа швидкості для реакцій становить, л/(моль·с): (3) —  $1,10 \times 10^7$ , (4) —  $2,12 \times 10^4$ , (5) —  $7,85 \times 10^8$  [7].

Незалежно від видалення оксидів азоту для видалення інших забруднювачів необхідні очисні пристрої, наприклад, мокрі або напівсухі скрубери. Технологія НТО не вимагає додаткових скрубєрів та може використовувати вже встановлені. Інтеграція процесу НТО в такі пристрої є відносно простою справою та по-справжньому призводить до створення комплексної системи видалення багатьох забруднювачів атмосферного повітря.

У середині мокрого або напівсухого скрубєра пентаоксид діазоту утворює азотну кислоту при поєднанні з молекулою води за реакцією  $\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{HNO}_3$ . Потім кислота нейтралізується у розчині лужного реагенту, який впорскується у газовий потік. У скрубєрі процес перетворення вищих оксидів азоту в водну фазу є швидким та незворотним, що дає можливість видаляти  $\text{NO}_x$  з димових газів з ефективністю 90–95 % та навіть до 98 %. Низька робоча температура, менше 200 °С, забезпечує стабільний та послідовний контроль, незалежно від зміни потоку, витрати відхідних газів або вмісту  $\text{NO}_x$  у них. Кислотні гази та тверді частинки не впливають на продуктивність процесу НТО.

Низькотемпературне окислення є універсальним процесом видалення оксидів азоту та ідеально підходить, коли потрібна ефективність їх видалення більша за 80 % або якщо викиди оксидів азоту з димової труби не мають перевищу-

вати  $20 \text{ млн}^{-1}$ . Процесу НТО властива гнучкість при видаленні  $\text{NO}_x$ . Кількість озону, що подається у потік димових газів, регулюється у залежності тільки від вмісту оксидів азоту та нормативів на їх викиди.

Переваги цієї технології мають збільшену потужність, більшу гнучкість у виборі каналів живлення реагентами, збільшену швидкість конверсії та зменшення викидів. Оскільки технологія НТО застосовується після спалювання, тобто коли димові гази обробляються наприкінці технологічного процесу, то вона ніяк не впливає на загальний тепловий процес енергетичної установки. Технологія не використовує фіксований шар каталізатора та не впливає на гідравліку газового тракту, що робить її стійкою, надійною та здатною працювати без технічного обслуговування протягом 2–3 років. Вона також дає можливість обслуговувати пошкоджені пристрої, не впливаючи на загальну надійність та механічну доступність. У технології НТО відсутній негативний вплив на ефективність видалення  $\text{NO}_x$  наявності у димових газах  $\text{SO}_2$  та  $\text{HCl}$ .

Необхідний озон виробляється з кисню (або повітря) на місці у відповідності до кількості оксидів азоту, присутніх у димових газах, що генеруються у процесі згоряння палива, та заданого кінцевого викиду  $\text{NO}_x$ . Коли озон подається безпосередньо у скруббер, то відбувається хімічна корозія його робочих поверхонь. Щоб запобігти цьому, озон можна подавати в окремий реактор, більш захищений від впливу агресивного газового середовища. Цей реактор встановлюється перед скруббером як частина газового тракту.

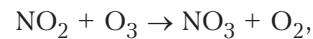
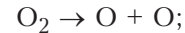
### Нетермічна плазмова обробка (НТПО)

Одним з найперспективніших класів нових технологій для видалення оксидів азоту з димових газів є використання нетермічної плазми [8] для подолання деяких труднощів, пов'язаних із сучасними технологіями. Для обробки димових газів використовується пристрій з діелектричним бар'єрним розрядом (ДБР).

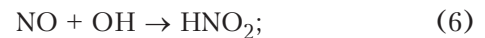
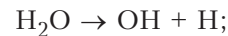
ДБР — це один з електричних розрядів, який можна класифікувати як нерівноважний розряд, що також називається нетермічною плазмою. Електричний розряд — це явище, в якому утворюються та прискорюються вільні електрони під впливом електричного поля. Через зіткнення з молекулами газу електрони спричиняють їх збудження, іонізацію, розмноження електронів та утворення атомів й нестабільних сполук. Саме утворення атомів й

сполук дає можливість електричному розряду створити унікальне хімічне середовище та робить ДБР корисним для хімічної обробки димових газів. Установка з ДБР живиться від джерела змінного струму високої електричної напруги, отже потребує застосування особливих заходів безпеки.

За присутності молекул кисню й водяної пари у газовому середовищі відбуваються реакції дисоціації молекулярного кисню, утворення озону й окислення оксидів азоту озоном:



а також дисоціації молекул водяної пари й окислення оксидів азоту гідроксильною групою  $\text{OH}$ :



Ефективність видалення оксидів азоту за даною технологією може доходити до 70–85 %. Для підвищення ефективності газовий потік може оброблятися ультрафіолетовим опромінюванням. Недоліком технології є велике споживання електричної енергії установкою з ДБР.

### Електронно-променеве опромінення (ЕПО)

Для очищення димових газів від оксидів азоту може використовуватися технологія ЕПО [9]. Однією з переваг застосування електронного променя для очищення димових газів є одночасне видалення  $\text{NO}_x$  та  $\text{SO}_x$  з високою ефективністю видалення. Ефективність видалення оксидів азоту за ЕПО-технологією сягає 90 %. Крім того, ЕПО — це чистий процес без необхідності будь-якого каталізатора або викиду будь-яких відходів. Метод ЕПО є сухим способом видалення  $\text{NO}_x$  та  $\text{SO}_x$  з димових газів без скидання стічних вод. У зоні опромінювання димових газів відбуваються такі самі реакції, як при технології НТПО. Для поліпшення процесу у газовий потік додається амоніак. При цьому головними побічними продуктами є нітрат амонію ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) та сульфат амонію ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ), які можуть використовуватися як мінеральні добрива.

Дослідження продемонстрували, що застосування ЕПО для очищення димових газів є



привабливим поряд зі звичайними процесами такими, як вапнякова десульфуризація та селективне каталітичне або некаталітичне відновлення. Хоча кілька способів очищення димових газів, окрім ЕПО, і були розроблені, але процесів з одночасним видаленням  $\text{NO}_x$  й  $\text{SO}_x$  у комерційному використанні немає. Найпоширеніший звичайний спосіб очищення димових газів поєднує в собі систему мокрої десульфуризації димових газів із СКВ для видалення  $\text{NO}_x$ . Проте ЕПО поки що не широко застосовується на промислових підприємствах у порівнянні зі звичайними процесами. Це відбувається, головним чином, через те, що ЕПО вимагає великого споживання енергії для видалення  $\text{NO}_x$ , незважаючи на мале енергоспоживання для видалення  $\text{SO}_2$ . Велике споживання енергії спричинено використанням декількох електронно-променевих прискорювачів, що призводить, у свою чергу, до складного функціонування послідовних прискорювачів та збільшення загальної вартості інвестицій.

Для підвищення ефективності очищення димових газів можуть застосовуватися гібридні технології, в яких комбінуються описані вище принципи та методи. Ці технології мало досліджені, тому у даній роботі не розглядаються.

У табл.2 для порівняння наведено основні характеристики технологій зменшення концентрації оксидів азоту у димових газах після спалювання вугільного палива.

За даними [10] про термічні константи речовин (ентальпію утворення  $\Delta H_f^\circ$ , енергію Гіббса  $\Delta G_f^\circ$ , ентропію  $S^\circ$  та теплоємність  $C_p^\circ$ , які наведені у табл.3), для реакцій (1)–(7) при стандартній (25 °C) та більших температурах газової системи розраховано зміну ентальпії (тепловий ефект)  $\Delta H$  та зміну енергії Гіббса (вільну енергію)  $\Delta G$ , а також константу рівноваги  $K$ .

Найбільші за модулем значення теплового ефекту  $\Delta H$  мають реакції (1) й (2) оксидів азоту з амоніаком (рис.1). Менші по модулю значення мають реакція (3) окислення оксиду азоту озonom та реакції (6) й (7) оксидів азоту з гідроксильною групою. Найменші за модулем

**Таблиця 2. Основні характеристики технологій**

Показник	СКВ	СНКВ	НТО	НТПО	ЕПО
Реагент(и)	$\text{NH}_3, \text{O}_2$	$\text{NH}_3, \text{O}_2$	$\text{O}_3$	$\text{O}, \text{O}_3, \text{OH}$	$\text{O}, \text{O}_3, \text{OH}$
Робоча температура, °C	200–500	800–1100	60–160	60–200	60–200
Ефективність, %	90–95	60–65	90–95	70–85	До 90
Споживання енергії	мале	мале	середнє	велике	велике
Реконструкція	значна	значна	незначна	середня	середня
Комерційне застосування	так	так	так	ні	ні

**Таблиця 3. Термічні константи речовин**

Сполука	$\Delta H_f^\circ, \text{кДж/моль}$	$\Delta G_f^\circ, \text{кДж/моль}$	$S^\circ, \text{Дж/(моль}\cdot\text{K)}$	$C_p^\circ, \text{Дж/(моль}\cdot\text{K)}$
H	217,978	203,267	114,603	20,786
$\text{H}_2\text{O}$	-241,818	-228,605	188,723	33,576
OH	38,957	34,229	183,635	29,886
O	249,182	231,764	160,945	21,911
$\text{O}_2$	0,000	0,000	205,036	29,350
$\text{O}_3$	142,256	162,749	238,822	39,245
$\text{N}_2$	0,000	0,000	191,497	29,124
$\text{NH}_3$	-46,191	-16,706	192,631	35,564
NO	90,248	86,579	210,580	29,873
$\text{NO}_2$	33,472	51,546	240,161	37,488
$\text{NO}_3$	71,128	116,026	252,713	46,860
$\text{N}_2\text{O}_5$	11,715	115,603	355,640	94

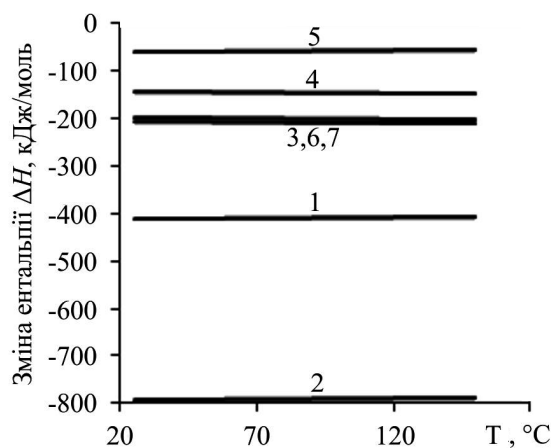


Рис.1. Залежність зміни ентальпії системи у реакціях (1)–(7) від температури. Номера кривих відповідають номерам реакцій.

значення мають реакція (4) діоксида азоту з озonom та реакція (5) утворення пентаоксида діазоту. Вплив температури газової системи незначний. Він негативний (зменшується модуль значення  $\Delta H$ ) у реакціях з амоніаком та у реакції утворення пентаоксида діазоту. В інших реакціях, навпаки, вплив позитивний.

Розрахунки зміни енергії Гіббса  $\Delta G$  у системі показали, що в реакціях (1)–(7) збільшення температури газового середовища слабо впливає на зміну вільної енергії (рис.2). Як і для теплового ефекту, найбільші за модулем значення припадають на реакції (1), (2), та вони зростають. Для інших реакцій модулі значення зміни енергії Гіббса у декілька разів менші.

За результатами розрахунків спостерігається зменшення константи рівноваги  $K$  зі

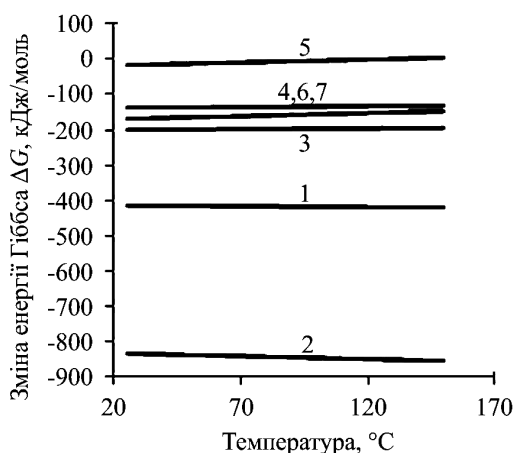


Рис.2. Залежність зміни енергії Гіббса системи у реакціях (1)–(7) від температури. Номера кривих відповідають номерам реакцій.

зростанням температури газової системи, що відбувається через відповідну поведінку вільної енергії  $\Delta G$ . Значення  $K$  найбільші для реакцій (1) й (2) та коливаються у діапазоні  $10^{51}$ – $10^{146}$ . Для реакцій (3)–(7) вони коливаються від  $10^{16}$  до  $10^{34}$ . Для реакцій з гідроксильною групою константа рівноваги на п'ять порядків менша, ніж для реакцій з озоном.

Значення термодинамічних параметрів реакцій свідчать про таке:

- сума ентальпій утворення реагентів (вихідних речовин прямих реакцій) більша за суму ентальпій утворення продуктів прямих реакцій ( $\Delta H < 0$ ), тобто реакції екзотермічні;

- реакції можуть відбуватися у прямому напрямку тому, що вільна енергія  $\Delta G < 0$ ; вони самодовільні, отже можуть протікати без підведення додаткової енергії;

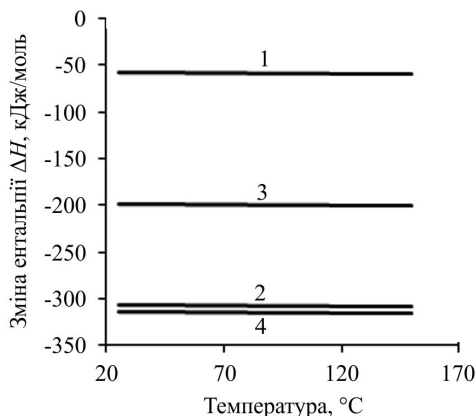
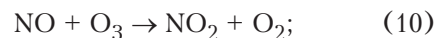
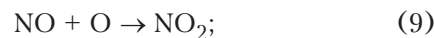


Рис.3. Залежність зміни ентальпії системи у реакціях (8)–(11) від температури: 1 – реакція з  $O_2$ ; 2 – реакція з  $O$ ; 3 – реакція з  $O_3$ ; 4 – реакція з  $OH$ .

- у газових системах переважають продукти прямих хімічних реакцій; на це вказує той факт, що константа рівноваги  $K > 1$ .

У табл.1 показано, що оксид азоту слабо розчиняється у воді. Трохи краще у воді розчиняється діоксид азоту. Дуже легко розчиняється у воді пентаоксид діазоту. Потрібно звернути увагу на це тому, що хімічні реакції у рідині відбуваються набагато швидше, ніж у газовому середовищі. Отже ефективність перетворення забруднюючої речовини у рідині буде більша. Видалення  $NO$  та  $NO_2$  може виконуватися у два етапи. На першому етапі у газовому середовищі оксиди азоту окислюються та утворюють  $NO_2$  й  $N_2O_5$ . На другому етапі з продуктів попередніх реакцій можна отримати азотну кислоту та зв'язати її з іншими реагентами, наприклад, у водному розчині сполук лужних металів чи амоніаку.

Взагалі процес окислення газоподібних оксидів азоту може відбуватися завдяки молекулярному кисню ( $O_2$ ), атомарному кисню ( $O$ ), озону ( $O_3$ ) та гідроксильній групі (радикалу  $OH$ ). Наступні хімічні реакції розглядаються для оцінювання принципової можливості їх здійснення з точки зору хімічної термодинаміки:



Озон утворюється за реакцією  $O_2 + O \rightarrow O_3$ . Ентальпія утворення озону становить 142,256 кДж/моль (див. табл.3). Атомарний кисень, необхідний для утворення озону, можна отримати в результаті дисоціації молекули кисню за реакцією  $O_2 \rightarrow O + O$  під впливом тихого, бар'єрного, дугового або коронного розряду, а також під впливом ультрафіолетового випромінювання. Енергія дисоціації молекули кисню становить 498,34 кДж/моль [11]. Гідроксильну групу можна отримати в результаті дисоціації молекули водяної пари за реакцією  $H_2O \rightarrow OH + H$ . Енергія дисоціації становить 498,70 кДж/моль [11]. Енергії дисоціації  $O_2$  й  $H_2O$  майже однакові.

За даними табл.3, для реакцій (8)–(11) при стандартній (25 °C) та більших температурах газової системи розраховано зміну ентальпії  $\Delta H$  (рис.3) та зміну енергії Гіббса  $\Delta G$  (рис.4), а також константу рівноваги  $K$ . Ці па-

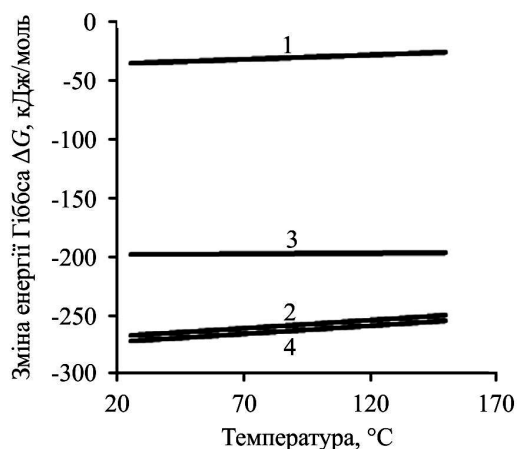


Рис.4. Залежність зміни енергії Гіббса системи у реакціях (8)–(11) від температури: 1 – реакція з  $O_2$ ; 2 – реакція з  $O$ ; 3 – реакція з  $O_3$ ; 4 – реакція з  $OH$ .

раметри необхідні для термодинамічної оцінки хімічних реакцій окислення оксиду азоту.

Найбільше по модулю значення теплового ефекту  $\Delta H$  має реакція з гідроксильною групою. Трохи менше значення має реакція з атомарним киснем, ще менше значення у реакції з озonom та найменше – з молекулярним киснем. Вплив температури газової системи позитивний, про що свідчить зростання значення по модулю. На рис.3 мало помітно, але при розгляді вихідних табличних даних видно, що тепловий ефект реакції з озonom менше залежить від температури у порівнянні з іншими реакціями. Можливо, це відбувається тому, що молярна теплоємність озону найбільша з окиснювачів (див. табл.3), що розглядаються.

Розрахунки показали, що в усіх реакціях збільшення температури призводить до збільшення зміни енергії Гіббса  $\Delta G$  у системі через зменшення зміни ентропії  $\Delta S$ . У той же час

Таблиця 4. Константа рівноваги  $K$

t, °C	Окиснювач			
	$O_2$	$O$	$O_3$	$OH$
25	$1,37 \times 10^6$	$5,50 \times 10^{46}$	$4,46 \times 10^{34}$	$5,55 \times 10^{47}$
50	$2,32 \times 10^5$	$3,90 \times 10^{42}$	$8,94 \times 10^{31}$	$3,09 \times 10^{43}$
60	$1,23 \times 10^5$	$1,27 \times 10^{41}$	$9,67 \times 10^{30}$	$9,25 \times 10^{41}$
70	$6,75 \times 10^4$	$5,06 \times 10^{39}$	$1,19 \times 10^{30}$	$3,39 \times 10^{40}$
80	$3,83 \times 10^4$	$2,41 \times 10^{38}$	$1,65 \times 10^{29}$	$1,50 \times 10^{39}$
90	$2,24 \times 10^4$	$1,36 \times 10^{37}$	$2,55 \times 10^{28}$	$7,83 \times 10^{37}$
100	$1,35 \times 10^4$	$8,90 \times 10^{35}$	$4,35 \times 10^{27}$	$4,79 \times 10^{36}$
110	$8,31 \times 10^3$	$6,72 \times 10^{34}$	$8,14 \times 10^{26}$	$3,39 \times 10^{35}$
120	$5,26 \times 10^3$	$5,78 \times 10^{33}$	$1,66 \times 10^{26}$	$2,74 \times 10^{34}$
130	$3,40 \times 10^3$	$5,61 \times 10^{32}$	$3,66 \times 10^{25}$	$2,51 \times 10^{33}$
140	$2,24 \times 10^3$	$6,09 \times 10^{31}$	$8,67 \times 10^{24}$	$2,58 \times 10^{32}$
150	$1,51 \times 10^3$	$7,33 \times 10^{30}$	$2,20 \times 10^{24}$	$2,94 \times 10^{31}$

вільна енергія у реакції з озonom слабо залежить від температури.

Значення константи рівноваги  $K$  для реакцій (8)–(11) наведені у табл.4. Зменшення константи зі зростанням температури газової системи відбувається через відповідну поведінку зміни енергії Гіббса  $\Delta G$ .

За результатами розрахунків спостерігається показова відмінність між реакцією з молекулярним киснем (крива 1) та реакцією з атомарним киснем (крива 2). Значення термодинамічних параметрів реакції з  $O_2$  на порядок менші, константа рівноваги менша на 30–40 порядків.

З розрахунків видно наступне. По-перше, сума ентальпій утворення реагентів (вихідних речовин прямих реакцій) більша за суму ентальпій утворення продуктів прямих реакцій ( $\Delta H < 0$ ). Негативні значення вказують на те, що хімічні реакції (8)–(11) екзотермічні. По-друге, ці реакції можуть відбуватися у прямому напрямку ( $\Delta G < 0$ ), вони самодовільні, отже можуть протікати без притока енергії ззовні. По-третє, константи рівноваги набагато більші одиниці ( $K > 1$ ), а це є показником того, що в усіх газових системах переважають продукти прямих хімічних реакцій.

Таблиця 5. Енергія дисоціації зв'язку

Речовина	Зв'язок	$\Delta H^0$ , кДж/моль
Молекула азоту	N–N	945,330
Окис азоту	N–O	630,570
Молекула води	H–OH	498,700
Молекула кисню	O–O	498,340
Молекула водню	H–H	436,002
Радикал OH	H–O	428,000
Діоксид азоту	ON–O	305,000

Таким чином, найбільшу принципову можливість здійснення мають реакція (9) з атомарним киснем та реакція (11) з гідроксильною групою  $OH$ . Остаточний висновок переваги тієї або іншої реакції має бути зроблений після визначення константи швидкості відповідної хімічної реакції, яка залежить від температури газової системи та природи реагуючих речовин. За даними [7], при температурі 25 °C константа швидкості реакції оксиду азоту з молекулярним киснем становить  $7,09 \times 10^3$  л/(моль·с), з атомарним киснем –  $2,71 \times 10^{10}$  л/(моль·с), з озonom –  $1,10 \times 10^7$  л/(моль·с), з гідроксильною групою –  $5,28 \times 10^{11}$  л/(моль·с). Константа швидкості реакції утворення озону  $O_2 + O \rightarrow O_3$  становить  $2,26 \times 10^8$  л/(моль·с).

У табл.5 наведено дані [11] про енергію дисоціації зв'язку між атомами сполук, які вхо-

дять або можуть входити до складу газового середовища при застосуванні перелічених вище технологій зі зменшення концентрації оксидів азоту у димових газах.

Потрібно звернути увагу на те, що енергії дисоціації молекул води та кисню майже однакові, але з молекули води утворюється одна гідроксильна група як активний компонент реакції окислення, а з молекули кисню — два атоми, які витрачаються на утворення молекули діоксиду азоту та (або) молекули озону.

### Висновки

При реконструкції енергетичної установки з метою зменшення викидів оксидів азоту впровадження технології СКВ або СНКВ вимагає значної перебудови конструкції газового тракту котлоагрегату, що потребує чималих капітальних витрат. Крім того, поверхня каталізатора при СКВ чутлива до «брудного» газового потоку, а СНКВ-технологія працює тільки при високих температурах відхідних газів. Очисні установки з технологією НТПО або ЕПО споживають багато енергії та мало досліджені, тому не мають комерційного застосування. Використання гібридних технологій підвищує ефективність видалення оксидів азоту, проте ці технології ще проходять лабораторні дослідження.

Найбільш прийнятною при реконструкції енергоустановки є технологія низькотемпературного окислення, в якій з урахуванням основних термодинамічних характеристик для початкового окислення оксиду азоту можуть використовуватися атомарний кисень, озон або гідроксильний радикал. При окиснюванні оксиду азоту гідроксильним радикалом витрачається удвічі більше енергії. Це відбувається тому, що при дисоціації молекули води утворюється один активний компонент реакції окислення (радикал), а при дисоціації молекули кисню — два атома кисню, отже потрібно розкласти удвічі більше молекул води. Таким чином, перевагу мають атомарний кисень й озон, хоча швидкості реакцій окислення з ними дещо менші, ніж з гідроксильним радикалом. Втім при застосуванні озонатора як окремого пристрою увесь отриманий атомарний кисень витрачається на утворення озону. Озон є агресивною речовиною, тому при його використанні як окиснювача потрібно не допускати проскакування  $O_3$  на виході з очисної установки. З цією метою необхідно пильно слідкувати за співвідношенням  $O_3 : NO_x$  при зміні режиму роботи котельного агрегату.

### Список літератури

1. Directive 2010/75/EU of the European Parliament and of the Council of 24 November 2010 on industrial emissions (integrated pollution prevention and control) (Recast). *Official Journal L334*. 2010. P. 17–119.
2. Розпорядження Кабінету Міністрів України «Про імплементацію Угоди про Асоціацію між Україною, з однієї сторони, та Європейським Союзом, Європейським співтовариством з атомної енергії і їхніми державами-членами, з іншої сторони» від 17 вересня 2014 р. № 847-р. *Урядовий кур'єр*. 08.10.2014. № 185.
3. Наказ Міністерства екології та природних ресурсів України від 22.10.2008 р. № 541 «Про Затвердження технологічних нормативів допустимих викидів забруднюючих речовин із теплосилових установок, номінальна теплова потужність яких перевищує 50 МВт». — <http://zakon2.rada.gov.ua/laws/show/z1110-08>
4. EPA Air Pollution Control Cost Manual. EPA/452/B-02-001: Section 4 —  $NO_x$  Controls. Chapter 2 — Selective Catalytic Reduction. *Official site*. 2016. pp. 2–108. — [https://www3.epa.gov/ttn/ecas/docs/SCRCostManualchapter7thEdition\\_2016.pdf](https://www3.epa.gov/ttn/ecas/docs/SCRCostManualchapter7thEdition_2016.pdf)
5. EPA Air Pollution Control Cost Manual. EPA/452/B-02-001: Section 4 —  $NO_x$  Controls. Chapter 1 — Selective Noncatalytic Reduction. *Official site*. 2016. pp. 1–70. — <https://www3.epa.gov/ttn/ecas/docs/SNCRCostManualchapter7thEdition2016.pdf>
6. Harrison S.  $NO_x$  reduction: Latest trends and thinking. *Power Engineering International*. 2016. Vol. 24. Iss. 3.
7. NIST Chemical Kinetics Database, NIST Standard Reference Database 17, Version 7.0 (Web Version), Release 1.6.8, Data version 2015.09 / J.A.Manion, R.E.Huie, R.D.Levin and etc. — National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, Maryland, 20899-8320. — <http://kinetics.nist.gov/>
8. Chen Z., Mathur V.K. Nonthermal Plasma for Gaseous Pollution Control. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2012. 41 (9). pp. 2082–2089.
9. Kwon Y.K., Han D.H. Microwave Effect in the Simultaneous Removal of  $NO_x$  and  $SO_2$  under Electron Beam Irradiation and Kinetic Investigation of  $NO_x$  Removal Rate. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2010. 49 (17). pp. 8147–8156.
10. Гурвич Л.В., Веїн І.В., Медведєв В.А. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ : Справочное издание. М. : Наука, 1978–1982.
11. Dean J.A. Lange's Handbook of Chemistry. McGraw-Hill, 1999. 1291 p.

Надійшла до редакції 12.12.18



**Коломиец А.М., канд. техн. наук**  
**Институт угольных энерготехнологий НАН Украины, Киев**  
ул. Андреевская, 19, 04070 Киев, Украина; e-mail: ceti@i.kiev.ua

## **Обзор технологий уменьшения выбросов оксидов азота на угольных тепловых электростанциях**

Рассмотрены технологии уменьшения концентрации оксидов азота в отходящих дымовых газах при сжигании угля в котельных агрегатах энергоустановок, вырабатывающих тепловую и электрическую энергию. По результатам анализа выявлено влияние способа окисления газообразных оксидов азота на эффективность очистной установки. Установлено, что при реконструкции системы газоочистки преимущество имеет технология, в которой на первом этапе в газовый поток добавляется газообразный окислитель для преобразования оксида азота в более тяжелые водорастворимые соединения. На втором этапе в газовую смесь впрыскивается водный раствор соединений щелочных металлов или аммиака для химического связывания продуктов реакций окисления. Эта технология позволяет уменьшать концентрацию оксидов азота в дымовых газах на 90–95 % и выполнять требования нормативных документов на выбросы загрязняющих веществ в окружающую среду. *Библ. 11, рис. 4, табл. 5.*

**Ключевые слова:** оксиды азота, уменьшение выбросов, кислород, озон, аммиак.

**Kolomiets O.M., Candidate of Technical Sciences**  
**Coal Energy Technology Institute of National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv**  
19, Andriivska Str., 04070 Kyiv, Ukraine; e-mail: ceti@i.kiev.ua

## **Review of Technologies for Reducing of Nitrogen Oxides Emissions on Coal-Fired Power Plants**

The paper discusses the technologies of reducing the concentration of nitrogen oxides in the exhaust flue gases during the combustion of coal in the boiler units of power plants that produce heat and electrical energy. According to the results of the analysis, the influence of the method of oxidizing gaseous nitrogen oxides on the efficiency of the treatment plant was revealed. It has been established that during the reconstruction of the gas cleaning system, the advantage is in the technology in which, at the first stage, a gaseous oxidizer is added to the gas flow to convert nitric oxide into heavier water-soluble compounds. At the second stage, an aqueous solution of alkali metal compounds or ammonia is injected into the gas mixture for chemical bonding of the products of oxidation reactions. Thus, this technology allows reducing the concentration of nitrogen oxides in flue gases by 90–95% and meeting the requirements of regulatory documents on emissions of pollutants into the environment. *Bibl. 11, Fig. 4, Tab. 5.*

**Key words:** nitrogen oxides, reducing, oxygen, ozone, ammoniak.

### **References**

1. Directive 2010/75/EU of the European Parliament and of the Council of 24 November 2010 on industrial emissions (integrated pollution prevention and control) (Recast). Official Journal L334. 2010. pp. 117–119.
2. [Order of the Cabinet of Ministers of Ukraine «On the Implementation of the Association Agreement between Ukraine, on the One Hand, and the European Union, the European Atomic Energy Community and their Member States, on the Other Hand» from 09/17/2014 No.847-r.]. Urjadovyj kur'jer from 10/08/2014. No.185. (Ukr.)

3. [Ministry of Ecology and Natural Resources of Ukraine from 10/22/2008 No. 541. «On Approving the Technological Norms for Permitted Emissions of Pollutants from Heat-Power Installations, the Rated Thermal Power of which Exceeds 50 MW». — <http://zakon2.rada.gov.ua/laws/show/z1110-08/>. (Ukr.)
4. EPA Air Pollution Control Cost Manual. EPA/452/B-02-001: Section 4 — NO<sub>x</sub> Controls. Chapter 2 — Selective Catalytic Reduction. Official site. 2016. pp. 2–108.] — [https://www3.epa.gov/ttn/ecas/docs/SCRCostManualchapter7thEdition\\_2016.pdf](https://www3.epa.gov/ttn/ecas/docs/SCRCostManualchapter7thEdition_2016.pdf)
5. EPA Air Pollution Control Cost Manual. EPA/452/B-02-001: Section 4 — NO<sub>x</sub> Controls. Chapter 1 — Selective Noncatalytic Reduction. Official site. 2016. pp. 1–70. — <https://www3.epa.gov/ttn/ecas/docs/SNCRCostManualchapter7thEdition2016.pdf>
6. Harrison S. NO<sub>x</sub> reduction: Latest trends and thinking. Power Engineering International. 2016. Vol. 24. Iss. 3.
7. NIST Chemical Kinetics Database, NIST Standard Reference Database 17, Version 7.0 (Web Version), Release 1.6.8, Data version 2015.09 / J.A.Manion, R.E.Huie, R.D.Levin and etc. — National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, Maryland, 20899-8320. — <http://www.kinetics.nist.gov/>
8. Chen Z., Mathur V.K. Nonthermal Plasma for Gaseous Pollution Control. Industrial & Engineering Chemistry Research. 2020. 41 (9). pp. 2082–2089.
9. Kwon Y.K., Han D.H. Microwave Effect in the Simultaneous Removal of NO<sub>x</sub> and SO<sub>2</sub> under Electron Beam Irradiation and Kinetic Investigation of NO<sub>x</sub> Removal Rate. Industrial & Engineering Chemistry Research. 2010. 49 (17). pp. 8147–8156.
10. Gurvich L.V., Vejc I.V., Medvedev V.A. i dr. Thermodynamic properties of individual substances : Reference edition in four volumes. Moscow : Nauka, 1978–1982. (Rus.)
11. Dean J.A. Lange's Handbook of Chemistry. McGraw-Hill, 1999. 1291 p.

Received December 12, 2018