

## СТАТЬИ

УДК 662.61:66.071.9:66.074.3

**ПОВЕДЕНИЕ NO<sub>x</sub> ПРИ ОЧИСТКЕ ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ ТЭС  
КАРБОНАТНЫМ РАСПЛАВОМ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ****Досмухамедов Н.К., Егизеков М.Г., Жолдасбай Е.Е., Курмансеитов М.Б., Аргын А.А.***Казахский национальный исследовательский технический университет им. К.И. Сатпаева,  
Алматы, e-mail: nurdos@bk.ru*

Выбросы азота в виде NO<sub>x</sub> с дымовыми газами ТЭС являются наиболее серьезными загрязнителями, образующимися в процессе сжигания угля. Используемый сегодня процесс очистки газов карбонатом кальция является дорогостоящим, сопровождается большим количеством отходов и оставляет в газе значительное количество SO<sub>2</sub>. Практически отсутствует удаление NO<sub>x</sub>. В настоящей работе рассмотрено поведение оксидов азота при очистке отходящих газов ТЭС карбонатным расплавом щелочных металлов. На основании термодинамического анализа реакций взаимодействия NO<sub>x</sub> с карбонатами щелочных металлов показана возможность снижения их концентраций в отходящих газах. Установлено, что процесс абсорбции NO<sub>x</sub> в температурном интервале 573–823 К сопровождается образованием устойчивого нитрита калия (KNO<sub>2</sub>) в расплаве, о чем свидетельствуют высокие отрицательные значения энергии Гиббса реакций. Показано, что восстановление нитрита калия природным газом высоко. Энергия Гиббса для реакции взаимодействия NO<sub>x</sub> с природным газом с уменьшением температуры повышается и при температуре процесса регенерации карбонатно-сульфатного расплава природным газом составляет,  $\Delta G_{823\text{K}}^{\circ} = -922,6$  кДж/моль. Можно предвидеть, что технология удаления SO<sub>2</sub> и NO<sub>x</sub> из отходящих газов на основе карбонатного расплава щелочных металлов вполне может стать практичным и жизнеспособным методом ограничения выбросов серы и токсичных соединений азота в атмосферу.

**Ключевые слова:** оксид азота, отходящие газы, химическая абсорбция, карбонат калия, нитрит калия, регенерация, природный газ, температура, энергия Гиббса

**BEHAVIOR OF NO<sub>x</sub> DURING PURIFICATION OF EXHAUST GASES  
OF TPP CARBONATE MELT OF ALKALINE METALS****Dosmukhamedov N.K., Egizekov M.G., Zholdasbay E.E., Kurmanseitov M.B., Argyn A.A.***Satbayev University, Almaty, e-mail: nurdos@bk.ru*

Nitrogen emissions in the form of NO<sub>x</sub> in flue gases of Thermal Power Plants are the most serious pollutants generated by coal combustion. The gas purification process by calcium carbonate, which is used today, is expensive and accompanied by big amount of wastes as well as leaves a significant amount of SO<sub>2</sub> in the gas and practically does not remove NO<sub>x</sub>. The behavior of nitrogen oxides during the purification of flue gases of TPPs with a carbonate melt of alkali metals has been studied in this work. The possibility of reducing their concentrations in the flue gases is shown based on the thermodynamic analysis of the reactions of NO<sub>x</sub> interaction with alkali metal carbonates. It was found that the process of NO<sub>x</sub> absorption in the temperature range of 573... 823 K is accompanied by the formation of stable potassium nitrite (KNO<sub>2</sub>) in the melt, which is confirmed by the high negative values of the Gibbs energies of reactions. It is shown that the reduction of potassium nitrite with natural gas is high. The Gibbs energy for the reaction of interaction of NO<sub>x</sub> with natural gas increases with temperature reduction. It is equal to  $\Delta G_{823\text{K}}^{\circ} = -922.6$  kJ/mol at the temperature of the process of regeneration of carbonate-sulfate melt with natural gas. It can be foreseen that the technology for removing SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> from flue gases based on carbonate melt of alkali metals may become a practical and viable method for limiting the emissions of sulfur and toxic nitrogen compounds into the atmosphere.

**Keywords:** nitric oxide, waste gases, chemical absorption, potassium carbonate, potassium nitrite, regeneration, natural gas, temperature, Gibbs energy

Широкое использование угля в качестве дешевого топлива для выработки электроэнергии и тепла привело к росту отходящих газов с высоким содержанием CO<sub>2</sub>. Решение задачи снижения выброса CO<sub>2</sub> сегодня приобрело глобальный характер и усиливается тем, что отходящие газы содержат значительные количества SO<sub>2</sub> и NO<sub>x</sub>.

Известные способы очистки газов неэкономичны и сопровождаются образованием большого объема отвального загрязненного гипса [1–3]. Извлечение серы из газов составляет ~90%, практически

весь спектр соединений азота выбрасывается в атмосферу.

В 1970-е гг. был предложен эффективный способ глубокой очистки отходящих газов от SO<sub>2</sub> с использованием расплавленной эвтектической смеси карбонатов щелочных металлов [4–6]. Данная технология требовала разработки метода дальнейшей регенерации расплава, который не был успешно решен авторами. Предложенная авторами регенерация расплава требовала осуществления многоступенчатого высокотемпературного (~850–900°C) химического процесса,

что приводило к выходу из строя оборудования за счет агрессивности расплава.

В работе [7] авторами было предложено новое решение – низкотемпературная (450–550 °С) регенерация расплава монооксидом углерода. Достигнуто высокое, до 99%, извлечение серы из расплава. Технология была апробирована на котельной К-19 АО «Энерго-Орталык-3» (г. Шымкент) [8]. Полученные результаты полностью подтвердили теоретические основы технологии: достигнуто высокое до 95% улавливание серы и практически полное извлечение ее при регенерации монооксидом углерода. К сожалению, несмотря на положительные результаты, открытыми остались вопросы поведения соединений азота при улавливании серы карбонатным расплавом и регенерации карбонатно-сульфатных расплавов монооксидом углерода. Кроме того, использование в качестве восстановителя СО усложняет аппаратное оформление технологии, ввиду необходимости создания специальной установки для получения СО путем сжигания дополнительного количества угля.

Широкое использование в металлургической практике природного газа представляет большой интерес с точки зрения его применения в качестве восстановителя карбонатно-сульфатного расплава, вместо монооксида углерода. Теоретические аспекты регенерации карбонатно-сульфатного расплава природным газом были рассмотрены в работе [9]. Показана принципиальная возможность использования природного газа в качестве восстановителя карбонатно-сульфатного расплава с получением сероводорода (H<sub>2</sub>S), пригодного для получения серной кислоты и элементной серы [10]. Применение природного газа вместо СО для регенерации имеет значительные преимущества: исключается необходимость дополнительного оборудования и расхода угля для получения СО. В проведенных исследованиях, так же как и в случае использования СО, вопросы поведения соединений азота NO<sub>x</sub> в процессах химической абсорбции отходящих газов и регенерации карбонатно-сульфатного расплава природным газом не были подвергнуты детальному анализу.

Цель настоящей работы: исследование поведения оксидов азота при очистке отходящих газов ТЭС и металлургических предприятий эвтектикой карбонатов щелочных металлов и регенерации расплава монооксидом углерода и природным газом.

#### Методика исследования

Термодинамическая оценка вероятности протекания реакций взаимодействия между

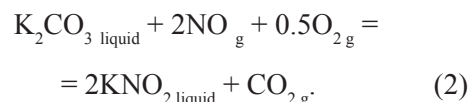
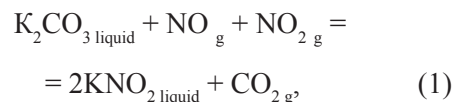
компонентами газового потока (SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>) с эвтектикой расплава состава, % (моль): Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – 43,5, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – 31,5, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – 25, сводилась к определению зависимости свободной энергии Гиббса от температуры. В основу исследований поведения соединений азота положен термодинамический анализ реакций взаимодействия оксидов азота (NO, NO<sub>2</sub>) с карбонатом калия как одного из доминирующих соединений, вступающего во взаимодействие с NO<sub>x</sub> с образованием нитрита калия.

Данные о свободных энергиях исходных веществ и продуктов реакций, а также их энтропиях и теплоемкостях взяты из работы [11]. За стандартное состояние карбоната, сульфата и нитрита калия приняты состояния – чистый жидкий переохлажденный карбонат (K<sub>2</sub>CO<sub>3,ж</sub>), сульфат (K<sub>2</sub>SO<sub>4,ж</sub>) и нитрит калия (KNO<sub>2,ж</sub>).

Механизм регенерации расплава, содержащего нитрит калия, рассматривался с позиций термодинамической возможности его восстановления монооксидом углерода и природным газом.

#### Удаление соединений азота (NO<sub>x</sub>) из дымовых газов с помощью смеси карбонатной эвтектики

Механизм взаимодействия оксидов азота с карбонатом калия можно представить системой следующих реакций:



Согласно результатам термодинамических расчетов вероятность протекания реакций (1), (2) достаточно высока, о чем свидетельствуют отрицательные значения энергии Гиббса во всем исследованном температурном интервале – 573–823 К (рис. 1).

Механизм взаимодействия соединений азота с карбонатом калия характеризуется интенсивным образованием нитрита калия, изучение особенностей которого представляет интерес как с позиций формирования устойчивых соединений азота на стадии абсорбции газов карбонатным расплавом, так и дальнейшего восстановления его монооксидом углерода и природным газом. Видно, что уменьшение температуры смещает протекание реакций (1), (2) в сторону образования нитрита калия.

При комплексной очистке газов от SO<sub>2</sub> и NO<sub>x</sub> в первую очередь следует ожидать активного взаимодействия сернистого анги-

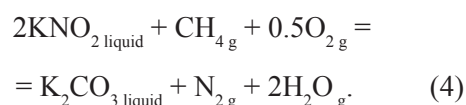
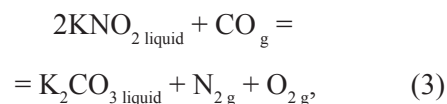
дрида с карбонатом калия. Высокие скорости реакции поглощения серы карбонатным расплавом вызывают образование сульфатов, которые составляют основу расплавов, получаемых после абсорбции газов [7, 12, 13]. Данный факт объясняет относительно небольшое количество расплава, необходимое для удаления  $\text{SO}_2$  из газов. Низкие, по сравнению с серой, концентрации  $\text{NO}_x$  в газах (250–400 мг/нм<sup>3</sup>) не окажут существенного влияния на расход карбонатного расплава. По данному способу достигается высокое, до 95%, удаление серы и  $\text{NO}_x$  из газов. При этом остаточное содержание серы в дымовых газах составляет 0,003%. Это как минимум в 15 раз ниже значения достигаемого самыми эффективными процессами на основе известняка.

Результаты термодинамических расчетов показывают, что протекание реакций (1) и (2) в температурном интервале 523–823 К характеризуется отрицательными значениями свободной энергии Гиббса. По сравнению со значениями энергии Гиббса для реакции взаимодействия сернистого ангидрида с карбонатом калия, низкие значения энергии Гиббса реакций (1), (2) указывают на подчиненный их характер. Тем не менее можно утверждать, что сульфатно-карбонатный расплав, полученный после удаления серы из отходящих газов, будет содержать незначительное количество нитрита калия. Это свидетельствует не только о возможности улавливания  $\text{SO}_2$  и летучей золы из отходящих газов карбонатным расплавом щелочных металлов [8], но и о глубокой очистке газов от токсичных соединений азота  $\text{NO}_x$ .

Карбонатный расплав, содержащий сульфаты и небольшое количество нитрита калия, может быть регенерирован путем извлечения серы, исследование которого представляет большой практический интерес.

#### Низкотемпературное восстановление нитрита калия монооксидом углерода и природным газом

Оценка термодинамической вероятности восстановления нитрита калия  $\text{CO}$  и  $\text{CH}_4$  проведена на основе термодинамического анализа реакций:



Термодинамические расчеты энергии Гиббса реакций (1), (2), проведенные на основе стандартных значений для чистых веществ, указывают, что сокращение нитрита калия в расплаве возможно в широком диапазоне температур, включая интересующий нас низкотемпературный интервал 523–823 К (рис. 2).

Очевидно, что реакция (4) более практична, поскольку позволяет осуществлять восстановление нитрита калия природным газом. Это исключает необходимость использования специального оборудования для получения  $\text{CO}$  путем сжигания дополнительного расхода угля. Расчеты свободной энергии Гиббса для реакций (3) и (4) показывают предпочтительность протекания реакции (4), чем реакции (3). На рис. 2 видно, что значения энергии Гиббса реакции (4) в ~3 раза превышают значения энергии Гиббса реакции (3) во всем исследованном температурном интервале. Полученные результаты хорошо согласуются с данными работы [14], где показано отсутствие растворения метана в ионном карбонатном расплаве ввиду неполярности его молекулы.

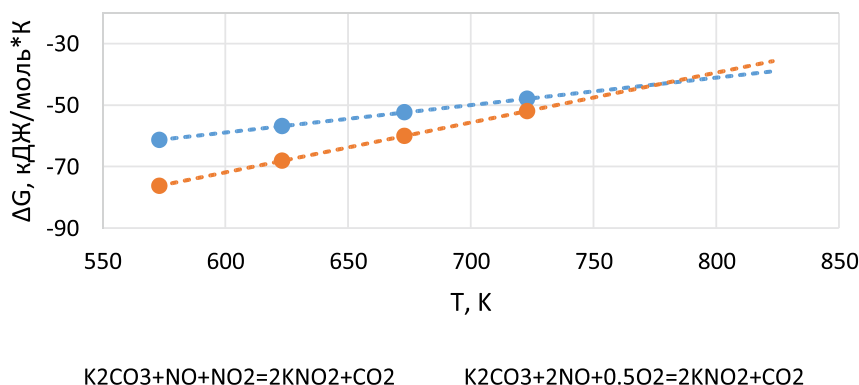


Рис. 1. Расчет свободной энергии Гиббса реакций взаимодействия соединений азота с карбонатом калия в температурном интервале 523–823 К

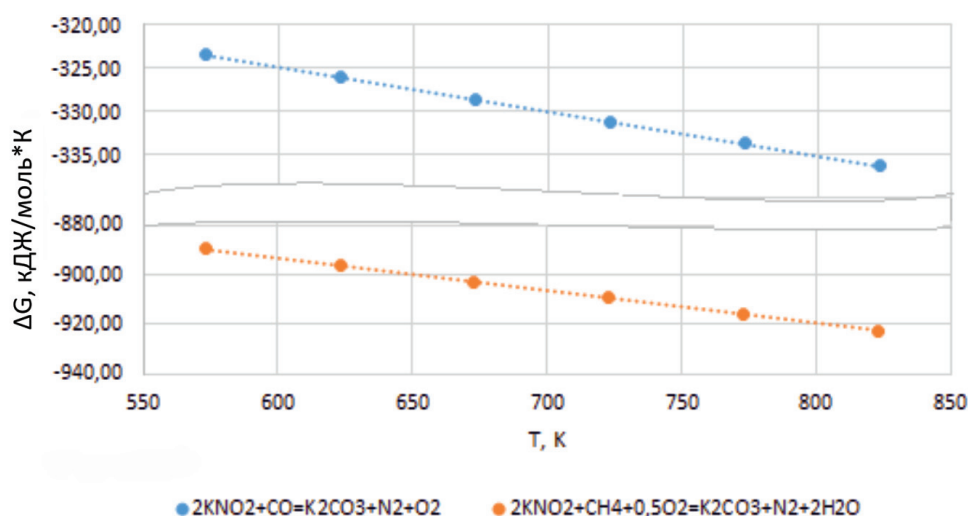


Рис. 2. Расчет свободной энергии Гиббса реакций восстановления нитрита калия CO и CH<sub>4</sub> в температурном интервале 523–823 K

Таким образом, полученные результаты показывают принципиальную возможность низкотемпературного восстановления нитрита калия монооксидом углерода и природным газом. Прямое восстановление нитрита калия до его карбоната при той же температуре 450–500 °С, при которой происходит абсорбция SO<sub>2</sub> и NO<sub>x</sub> в одном аппарате. Такая модификация может потенциально преобразовать технологию глубокой очистки отходящих газов ТЭС и металлургических предприятий от SO<sub>2</sub> и токсичных соединений азота NO<sub>x</sub> на основе карбонатной эвтектики в практичный и жизнеспособный крупномасштабный процесс.

### Выводы

1. На основании термодинамического анализа реакций взаимодействия оксидов азота с карбонатом калия показана принципиальная возможность их улавливания с образованием нитрита калия в расплаве. Результаты термодинамических расчетов показывают, что протекание реакций (1) и (2) в температурном интервале 523–823 K характеризуется отрицательными значениями свободной энергии Гиббса. По сравнению со значениями энергии Гиббса для реакции взаимодействия сернистого ангидрида с карбонатом калия, низкие значения энергии Гиббса реакций (1), (2) указывают на подчиненный их характер.

2. Показано, что взаимодействие соединений азота с карбонатом калия сопровождается образованием нитрита калия в расплаве

и выделением углекислого газа, что повышает концентрацию CO<sub>2</sub> в газах, направляемых на дальнейшее его улавливание.

3. В результате термодинамических расчетов энергии Гиббса реакции взаимодействия нитрита калия с CO и CH<sub>4</sub> установлена высокая вероятность восстановления нитрита калия природным газом. Показано, что энергия Гиббса для реакции взаимодействия NO<sub>x</sub> с природным газом с уменьшением температуры повышается и при температуре процесса регенерации карбонатно-сульфатного расплава природным газом составляет,  $\Delta G^{\circ}_{823\text{ K}} = -922,6$  кДж/моль.

### Список литературы

1. Губонина З.И., Крынкина В.Н., Кунин В.С. Промышленная экология. Защита атмосферного воздуха от вредных выбросов: уч. пособие. М.: Изд-во МГОУ, 2012. 138 с.
2. Калыгин В.Г. Промышленная экология: уч. пособие для вузов. М.: Академия, 2010. 432 с.
3. Пикалов Е.С. Процессы и аппараты защиты окружающей среды. Механические и физические методы очистки промышленных выбросов в атмосферу и гидросферу: уч. пособие. Владимир: Изд-во ВлГУ, 2015. 78 с.
4. Nolan P. Flue Gas Desulfurization Technologies for Coal-Fired Power Plants. Coal-Tech 2000 International Conference. Indonesia, Jakarta. 2000.
5. Алиев Г.М. Техника пылеулавливания и очистки промышленных газов. М.: Металлургия, 2012. 544 с.
6. Махнин А.А., Фролова Е.А. Техника защиты окружающей среды: уч. пособие. Ярославль: Изд-во ЯГТУ, 2013. Ч. 2. Техника защиты атмосферы. 2014. 215 с.
7. Kaplan V., Wachtel E., Lubomirsky I. Carbonate melt regeneration for efficient capture of SO<sub>2</sub> from coal combustion. The Royal Society of Chemistry (RSC) Advances 3. 2013. P. 15842–15849.

8. Досмухамедов Н.К., Симбинов М.Д., Жолдасбай Е.Е., Каплан В.А. Опыт-промышленные испытания технологии глубокой очистки отходящих газов ТЭС карбонатным расплавом щелочных металлов. Горный журнал Казахстана. 2018. № 4. С. 34–40.

9. Dosmukhamedov N., Kaplan V., Zholdasbay Y., Wachtel E., Lubomirsky I. Natural gas regeneration of carbonate melts following SO<sub>2</sub> capture from non-ferrous smelter emissions. The Royal Society of Chemistry (RSC) Advances 7, 2017. P. 21406–21411.

10. Kawase M.O., Otaka M. Removal of H<sub>2</sub>S using molten carbonate at high temperature. Waste Manag. 2013. (33). P. 2706–2712.

11. Turkdogan E.T. Physical Chemistry of High Temperature Technology. Academic Press. 1980. 462 p.

12. Yosim S.J., Grantham L.F., Mckenzie D.E., Stegmann G.C. Advances in Chemistry Series, American Chemical Society, Washington D.C., 1973. Vol. 127. P. 174.

13. Krebs T., Nathanson G.M. Reactive collisions of sulfur dioxide with molten carbonates. Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 2010. Vol. 107(15). P. 6622–6627.

14. Ashar N.G., Golwalkar K.R. A Practical Guide to the Manufacture of Sulfuric Acid, Oleums, and Sulfonating Agents. London Springer, New York, 2013. P. 152.